

MONOGRAFIE DI GEOLOGIA AMBIENTALE

Le bonifiche ambientali nell'ambito della transizione ecologica

A cura di
Daniele Baldi
Vito Felice Uricchio



Consiglio Nazionale
delle Ricerche

CON IL PATROCINIO DI



SIGEA • Monografie di Geologia Ambientale

Monografie di Geologia Ambientale



Le bonifiche ambientali nell'ambito della transizione ecologica

A cura di
Daniele Baldi
Vito Felice Uricchio



CON IL PATROCINIO DI



MONOGRAFIE DI GEOLOGIA AMBIENTALE

Comitato scientifico

Stefano Albanese, Valeria Ancona, Anna Barra Caracciolo, Eleonora Beccaloni, Vincenzo Belgiorno, Piero Bellotti, Mario Bentivenga, Giovanni Beretta, Aldino Bondesan, Francesca Bozzano, Alessandro Bratti, Giovanni Bruno, Vito Bruno, Nicola Casagli, Sergio Castenetto, Rachele Castro, Giorgio Cesari, Vera Corbelli, Erasmo D'Angelis, Donatella De Rita, Rosa Maria Di Maggio, Massimiliano Fazzini, Dolores Fidelibus, Fabio Garbin, Francesco De Pascale, Giuseppe Gisotti, Fabrizio Gizzi, Maurizio Guerra, Massimiliano Lega, Fabio Luino, Sergio Madonna, Carlo Manzo, Luciano Masciocco, Davide Mastroianni, Giuseppe Mastronuzzi, Federica Paglietti, Mario Parise, Fabio Pascarella, Cinzia Pasquale, Laura Passatore, Raffaele Persico, Marco Petitta, Marco Petrangeli Papini, Gianluca Pirani, Francesco Pirozzi, Sabina Porfido, Enzo Pranzini, Elisabetta Preziosi, Antonio Rusconi, Fabio Sabetta, Gabriele Scarascia Mugnozza, Andrea Sconocchia, Paolo Sconocchia, Gianluca Selicato, Silvia Serranti, Rajanandrea Sethi, Andrea Sonnino, Giuseppe Spilotro, Fabio Trincardi, Maria Cristina Tullio, Vito Felice Uricchio, Giuseppe Vadala, Gianluca Valensise, Igor Villani, Patrizio Zucca

Comitato editoriale

Silvano Agostini, Gigliola Alessandrini, Daniele Baldi, Andro Barabesi, Francesco Cancellieri, Lella Checchi, Eugenio Di Loreto, Maria Di Nezza, Daria Durante, Iliana Falconi, Cesare Feroni, Adele Garzarella, Enrico Gennari, Giammarco Guidetti, Alessio Iacobini, Gianluca Lattanzi, Michele Macaluso, Carlo Malgarotto, Endro Martini, Fabio Oliva, Michele Orifici, Gaetano Osso, Vincent Ottaviani, Guido Pagliaga, Silvia Paparella, Aldo Papotto, Edoardo Robertella Stacul, Orietta Sala, Gaetano Sammartino, Paolo Sassone, Stefano Sorvino, Nino Tarantino, Salvatore Valletta, Pietro Zangheri

Direttore scientifico

Vito Felice Uricchio

Direttore editoriale

Antonello Fiore

Progetto grafico e impaginazione

Pino Zarbo - Fralerighe Book Farm
www.fralerighe.it

ISBN 979-12-80811-00-4

© copyright 2022 Edizioni SIGEA

E-mail: monografie@sigeweb.it

Sito web: www.sigeweb.it

Finito di stampare nel mese di febbraio 2022 dalla Industria grafica Sagraf Srl, Capurso (BA)

Tutti i diritti sono riservati a norma di legge e a norma delle convenzioni internazionali.

Indice

<i>Prefazione</i>	
ILARIA FONTANA	9
<i>Premessa</i>	
VITO FELICE URICCHIO	10
<i>Presentazione</i>	
ANTONELLO FIORE	11
<i>Introduzione</i>	
DANIELE BALDI	12
1. CARATTERIZZAZIONE E DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO	
L'uso dei valori di fondo geochimico naturale per la definizione di linee guida ambientali locali: il caso studio della pianura vesuviana STEFANO ALBANESE, ANNALISE GUARINO, ANTONIO PIZZOLANTE, FEDERICO NICODEMO, GIANLUCA RAGONE, AMEDEO D'ANTONIO, ANGELO FERRARO, RITA IORIO.....	15
Definizione dei valori di fondo antropico da solventi clorurati nelle acque sotterranee. Risultati di uno studio propedeutico effettuato nella regione Piemonte CHIARA ARIOTTI, CARLO MANZO, STEFANO BURATTO, GIACOMO DE PETRINI, LUCA MALLEN, CLAUDIA MIGNELLI, TOMMASO NICCOLI, GABRIELE NICOLÒ, GABRIELLA PORTA.....	26
Valutazione dello stato di qualità ambientale delle aree agricole ai sensi del D.M. 46/2019 ANNAMARIA BASILE, VALERIA ANCONA, CIRO GALEONE, ANGELA GATTO, ANTONIO P. LEONE, NATALIA LEONE, GIOVANNI SCANNICCHIO, VITO FELICE URICCHIO.....	43
Il monitoraggio dei gas interstiziali in Lombardia: analisi dei risultati dopo due anni di applicazione delle LG SNPA 15/2018 e 17/2018 LAURA BELLARIA, PAOLA CANEPA, MASSIMILIANO CONFALONIERI, MARCO LUCCHINI, SARA PURICELLI	51
Indagine a induzione elettromagnetica (EMI) per investigare il corpo di discariche mpermeabilizzate MARIA CLEMENTINA CAPUTO, LORENZO DE CARLO, VINCENZO CAMPANARO, GIORGIO CASSIANI, GIAN PIERO DEIDDA, MINA LACARBONARA, ANTONIETTA CELESTE TURTURRO	63
Applicazione di un nuovo metodo di monitoraggio alla bonifica di un sito contaminato da 1,2-Dicloroetano GIOVANNA CARPANI, LUCA ALBERTI, MASSIMILIANO BARIC, MASSIMO MARCHESI, ILARIA PIETRINI, LUCIA POPPA, LUCIANO MASSIMO ZANINETTA	74
Utilizzo della spettroscopia vis-NIR per la caratterizzazione di suoli potenzialmente contaminati da metalli pesanti CIRO GALEONE, NATALIA LEONE, VALERIA ANCONA, ANTONIO P. LEONE, VITO FELICE URICCHIO	83

Mercurio volatile nei suoli: determinazione e problematiche connesse all'Analisi di Rischio sito-specifica LISA GHEZZI, ENRICO BALDINI, SIMONE ARRIGHI, FABRIZIO FRANCESCHINI, RICCARDO PETRINI.....	95
Definizione dei valori di fondo di metalli e metalloidi nei suoli del Veneto PAOLO GIANDON, ADRIANO GARLATO, FRANCESCA RAGAZZI.....	104
Concentrazioni significative di metalli/metalloidi nelle matrici ambientali delle formazioni sedimentarie appenniniche e sub-appenniniche GIANLUCA PIRANI.....	116

2. BIORISANAMENTO

Biorimedio fito-assistito e nanomateriali per la bonifica di suoli inquinati GIORGIA AIMOLA, IDA RASCIO, MARIA LUCIA CURRI, ROBERTO COMPARELLI, ANGELA GATTO, VITO LOCAPUTO, VITO FELICE URICCHIO, VALERIA ANCONA.....	133
Celle a combustibile microbiche terrestri: uno strumento efficace nel recupero di suoli contaminati e nella produzione di energia VALERIA ANCONA, DOMENICO BORELLO, VINCENZO FERRARA, PAOLA GRENNI, GABRIELE GAGLIARDI, GIORGIA AIMOLA, ANDREA PIETRELLI, ANNA BARRA CARACCILO	144
Applicazioni di biorisanamento in contesto agricolo (fitodegradazione e biopile) PAOLO ANGELINI, MARCELLO MANCINI, MARCELLO PIANU, ANDREA FRANZETTI, SANDRA CITTERIO, ENRICO CASATI, TATIANA STELLA, ALBERTO FRANCIOLI, GABRIELE CERUTTI	152
Dehalogenimonas: un nuovo gruppo di batteri capace di degradare composti clorurati come PCE e TCE ad etene FEDERICA BROGIOLI, MARC VAN BEMMEL.....	163
Studio degli effetti degli idrocarburi residui nel terreno in aree agricole sulla crescita delle piante coltivate e dell'assorbimento degli idrocarburi da parte dei vegetali MARTINA GRIFONI, IRENE ROSELLINI, GIANNIANTONIO PETRUZZELLI, BEATRICE PEZZAROSSA, PAOLO ANGELINI, MARCELLO MANCINI, MARCELLO PIANU, GABRIELE CERUTTI, ALBERTO FRANCIOLI, EMANUELE AGOSTONI.....	168
Nature Based Solution per la bonifica in ambito urbano: un esempio di percorso interdisciplinare condiviso tra arte e scienza LAURA PASSATORE, ANDREA CONTE	181
Biorisanamento in situ di sorgenti storiche da DNAPL: pozzi a ricircolazione per la ottimale distribuzione di donatori di elettroni e mobilitazione di contaminanti da zone a bassa permeabilità MARCO PETRANGELI PAPINI, MAURO MAJONE, PAOLO CIAMPI, EDUARD JOHANN ALESÌ, ERNST BARTSCH, SIMONA ROSSETTI, BRUNA MATTURRO	192
Tecniche di biorisanamento per il recupero di falde contaminate da cromo esavalente MARINA TUMOLO, CLAUDIA CAMPANALE, DOMENICO DE PAOLA, DANIELA LOSACCO, VITO FELICE URICCHIO, ANGELA VOLPE, VALERIA ANCONA	201

3. BONIFICHE

Disarmo ferroviario e gestione del pietrisco contenente amianto. Il caso dello scalo Greco-Breda, Milano MAURIZIO BERETTA, CLAUDIA BITETTO	213
---	-----

I procedimenti di bonifica in Lombardia: criticità e proposte di intervento ANTONIO DAL BIANCO, SERENA GHIRLANDI, MARIANO TENUTA	217
Gestione sostenibile di un plume di contaminazione da solventi clorurati combinando interventi in situ fisici, chimici e biologici CHRISTIAN NIELSEN, LAURA LEDDA, PAOLO CIAMPI, MARCO PETRANGELI PAPINI, PAOLA GORIA, MARCELLO CARBONI, EDUARD JOHANN ALES, ERNST BARTSCH.....	223
Il manuale IRSA-ISPRA-ARPAV “Sviluppo e valutazione di modelli di flusso in acquiferi porosi”: uno strumento condiviso per favorirne la rappresentatività e l’utilità EMANUELE ROMANO, CHIARA FIORI, MASSIMO MAZZOLA, ELISABETTA PREZIOSI, MAURIZIO GUERRA.....	233
Progettazione di una evapotranspiration cover (ET cover) su una vecchia discarica di rifiuti solidi urbani, il caso di Joppolo (VV) PAOLO SCONOCCHIA, ANDREA SCONOCCHIA, NINO TARANTINO	237
Applicazione della norma ISO 18504 “Soil Quality – Sustainable Remediation” ad un intervento di bonifica su scala industriale mediante tecnologie di trattamento chimico-fisiche e biologiche EDOARDO ROBORETTA STACUL, LORENZO MORRA, DAVIDE GRESIA, CARMEN FIORE	244

4. SITI DI INTERESSE NAZIONALE (SIN)

SIN di Gela e Priolo. Lo stato dell’arte dei procedimenti di bonifica e il ruolo del SNPA MARCELLO FARINA, ROBERTO MAZZITELLI.....	253
WEB GIS per l’organizzazione, l’elaborazione e la condivisione dei dati ambientali: l’esempio del SRIN di Bagnoli - Coroglio ALESSIO IACOBINI, DANIELE BALDI, STEFANO VINCI, ROBERTO MANGOLIN, CARMEN FIORE, EDOARDO ROBORETTA STACUL	267
L’esperienza del SNPA nel SIN di Porto Torres: stato dell’arte, criticità e prospettive MARCELLO MANGONE, CHIARA FIORI, LUIGI MARANGIO, GIANPIERO CHERCHI	273
Sito di interesse nazionale “Napoli Orientale”: stato delle procedure di bonifica GIANLUCA RAGONE, VALENTINA SAMMARTINO CALABRESE, LUIGI MONTANINO.....	287
Definizione delle caratteristiche geomorfodinamiche dei SIN: aspetti metodologici per la messa a punto di un protocollo di indagini ANGELA RIZZO, GENNARO CAPASSO, VERA CORBELLI, FRANCESCO DE GIOSA, STEFANIA LISCO, GIUSEPPE MASTRONUZZI, MASSIMO MORETTI, GIOVANNI SCARDINO, GIOVANNI SCICCHITANO, ELIANA VALENZANO, RAFFAELE VELARDO.....	294
Portoscuso – Valutazione ambientale e gestione di un’area vasta contaminata ANTONELLA VECCHIO, ELISA MARIANI, MARIA GABRIELLA ANDRISANI, MAURIZIO GUERRA, GIANFRANCO MULAS	309

5. ASPETTI NORMATIVI/GEOLOGIA FORENSE

Riflessioni e prospettive per un approccio traslazionale nei SIN RACHELE CASTRO, FRANCESCO CANCELLIERI, FABIO CIBELLA, FRANCESCO LAGANI, SIMONE MODUGNO, VINCENZO PICCIONE, ANDREA DE GAETANO	331
---	-----

Geologia forense e illeciti ambientali. Focus sulla Legge n. 68 del 22 maggio 2015 ROSA MARIA DI MAGGIO	340
Azioni di bonifica tra frammentazione normativa e visione strategica (com)unitaria ELISABETTA MARIA FRISARI	345
Iter di scelta tecnica e amministrativa nei siti da bonificare NINO TARANTINO	350
 6. AMIANTO	
Amianto e ambiente, in attesa della revisione delle CSC per i suoli e dell’emanazione di metodi analitici ufficiali: proposte per la loro determinazione LELLA CHECCHI, ORIETTA SALA	359
La gestione della sicurezza nei siti contaminati da amianto FEDERICA PAGLIETTI, SERGIO MALINCONICO, CRESCENZO MASSARO, GIUSEPPE BONIFAZI, SILVIA SERRANTI.....	366
Bandi del MiTE per l’accesso ai finanziamenti del fondo per la progettazione preliminare e definitiva degli interventi di bonifica di beni pubblici contaminati da amianto. Valutazioni e proposte operative GIANLUCA PIRANI, MARCO GIANGRASSO	378
 POSTFAZIONE	
L’Italia possiede ampie risorse di conoscenza di expertise e di contenuti valoriali per poter contribuire, con i paesi dell’Unione Europea, a mettere a punto nuovi modelli di sviluppo sostenibile che possano essere di indirizzo a livello mondiale <i>Green Deal</i> <i>Agenda 2030 per lo Sviluppo Sostenibile</i> <i>Next Generation EU</i> SILVIA PAPARELLA, GIUSEPPE VADALÀ, CINZIA PASQUALE, VITO FELICE URICCHIO.....	387
 INDICE DEGLI AUTORI	399

Prefazione

Il tema delle bonifiche nell'era della transizione ecologica assume un carattere simbolico perché punta alla rimozione degli effetti negativi del passato per fornire impulsi di rinascita, di restituzione dei valori della naturalità, cogliendo e valorizzando le buone pratiche e le innovazioni, per offrire inedite prospettive e potenzialità ai territori degradati.

Ora più che mai occorre costruire il futuro del nostro Paese sulla base della competenza, della scienza e della cultura, affinché sia possibile, attraverso le nuove tecnologie, promuovere e incentivare sia comportamenti virtuosi che iniziative pubbliche o private orientate al recupero di siti contaminati portandoli verso una reale sostenibilità a lungo termine.

La comprensione dei processi che guidano la bonifica delle matrici ambientali passa attraverso la conoscenza e l'approfondimento scientifico degli articolati micromondi che compongono i nostri ecosistemi. Una conoscenza che si alimenta dalla interazione di scienziati, di ricercatori, di tecnici che collaborano in maniera intensa, aperta, integrata, scambiando esperienze, scoperte scientifiche, dati e informazioni per giungere a soluzioni che consentano di restituire intere aree alla comunità in tutta sicurezza.

Una piena collaborazione che si riscontra anche nel presente volume e nel costante lavoro dell'Hub Tecnologica per la Transizione Ecologica (HuTTE) che comprende una comunità scientifica multidisciplinare fortemente convinta delle ragioni dell'integrazione, del colloquio, del dialogo e della collaborazione.

Nella pubblicazione di un volume e nel susseguirsi di eventi tecnico-scientifici, si conferma il ruolo trainante, centrale, decisivo della cultura e della scienza. Tale percorso ci fornisce approcci, metodologie, tecnologie di caratterizzazione, di messa in sicurezza e di bonifica, in una prospettiva positiva di collaborazione, di crescita, di tutela della salute e dell'ambiente.

In considerazione dei numerosi danni perpetrati contro l'ambiente nel passato, per atti illeciti, per inconsapevoli utilizzi di sostanze tossiche, per incidenti ambientali e tanto altro, occorre ammettere che gli sforzi messi in campo, per quanto frutto di un generoso lavoro, rendono evidente la necessità di un impegno ancora più ampio e intenso, che sappia

garantire sostenibilità unendo conoscenza scientifica, iniziativa imprenditoriale, animazione culturale e formazione.

Uno sforzo corale può aprire nuovi sviluppi, nella consapevolezza che le prospettive della conoscenza scientifica in continua evoluzione, possano suggerire spunti e offrire alle nostre aziende importanti margini di competitività internazionale.

Anche le consapevolezze maturano dalla lettura di volumi come il presente, dalla partecipazione ad eventi, dal confronto e dello scambio.

In questo momento storico l'elaborazione dei percorsi di approfondimento scientifico assume rilievo particolare e HuTTE rappresenta uno dei luoghi privilegiati per percorsi idonei a favorire lo scambio di idee e il consolidamento della preparazione professionale: elemento vitale per un corretto svolgimento della funzione progettuale e interventuale.

Accanto allo scopo di approfondimento professionale, non sfugge a nessuno come più temi si affianchino in maniera non eludibile nei percorsi di bonifica: il principio di equità intergenerazionale, le questioni della sostenibilità ambientale degli interventi, della sostenibilità economica, che consente di massimizzare l'efficacia con il minimo investimento e della sostenibilità temporale ed etica.

Al confronto tecnico e scientifico compete, in questa congiuntura di attuazione del PNRR con tempistiche ben definite da rispettare, imprimere impulso alla consapevolezza e alla operatività, in un periodo in cui non sono ammesse esitazioni o incertezze.

Come emerge dal presente lavoro, anche la "funzione della ricerca" è chiamata a concorrere per sostenere la ripresa del Paese, per realizzare gli obiettivi indicati nel Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza, con spirito di innovazione e di concretezza.

Con la certezza che i risultati già conseguiti e illustrati nel presente volume, saranno ulteriormente sviluppati per il bene del Paese, delle future generazioni, dell'ambiente e della nostra economia, ringraziando gli autori per i pregevoli contributi scientifici, auguro buona lettura e buon lavoro.

On. Ilaria Fontana

Sottosegretario di Stato per la Transizione ecologica

Premessa

Negli ultimi due anni abbiamo rafforzato la convinzione della centralità della scienza per affrontare sfide complesse e minacce composite: il tema delle bonifiche ambientali che il presente volume affronta, delinea e ci fa comprendere gli elementi di complessità e la necessità di ricorrere a conoscenze multidisciplinari, ai più evoluti progressi della scienza, alle migliori esperienze maturate sui territori, per realizzare le più vincenti convergenze che coniughino vantaggi ambientali, economici e sanitari con l'efficienza degli approcci. Sono proprio le complessità che si manifestano sui territori e in contesti reali che stimolano risposte efficaci, qualità inesprese e che determinano impulsi e accelerazioni di processi innovativi.

La crisi pandemica e le opportunità derivanti dal Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza, consentono di fornire risposte nuove a problemi spesso trascurati e che hanno assunto caratteristiche inedite e, nel settore delle bonifiche, la scienza potrà continuare ad esprimere il meglio di sé, anche attraverso un percorso di transizione che punti all'efficienza, alla centralità della persona e alla qualità ambientale.

Nel Paese e in ogni settore, sono emerse risorse, capacità, energie positive che occorre alimentare, e sostenere anche attraverso il mutuo scambio di conoscenze e di esperienze: e il presente volume va esattamente in questa direzione. L'esperienza di questi anni ha fatto emergere come la collaborazione nazionale e internazionale e la risposta corale del mondo scientifico, possa accorciare di molto i tempi per le conquiste scientifiche. Anche il ripristino della qualità ambientale nelle aree degradate merita eguale impegno per assicurare la salute dell'ambiente e dei cittadini, cogliendo le opportunità storiche di innovazione e di crescita.

Abbiamo appreso in maniera chiara e inequivocabile il tema dell'interdipendenza sia in ambito sociale che ambientale, comprendendo come tutto è interconnesso: il tema delle bonifiche delle aree degradate la rappresenta appieno manifestando legami diretti e indiretti con la riduzione della diffusione degli inquinanti nell'ambiente e negli alimenti, la riqualificazione dei centri urbani e delle periferie, il ciclo dei rifiuti, il riuso e l'economia circolare, l'energia verde e con essa la mobilità e i trasporti. In definitiva appare chiaro come la gestione delle bonifiche sostenibili possa contribuire significativamente al perseguimento di buona parte degli obiettivi inderogabili dell'Agenda 2030 delle Nazioni Unite. Solo tenendo insieme crescita culturale e progresso scientifico, scelte politiche e burocratiche coerenti e una visione ampia e olistica, riusciremo a realizzare una reale e duratura transizione ecologica.

Il volume rappresenta una raccolta di risultati della ricerca e delle applicazioni tecnologie in scala reale in ambiti quali la caratterizzazione e determinazione dei valori di

fondo, le bonifiche con un focus sul biorisanamento, sull'amianto e sulle applicazioni in area SIN oltre che su aspetti normativi e di geologia forense. Le conoscenze espresse possono essere sempre più valorizzate, rafforzando il nucleo forte e vincente dell'industria e dei servizi italiani che utilizzano l'innovazione per generare impulsi per lo sviluppo dell'economia del Paese, fondando il rinnovamento su criteri di sostenibilità, competitività ed economicità.

L'osmosi tra conoscenza scientifica e applicazione in scala reale, tra mondo della ricerca e delle imprese, attribuisce maggiori consapevolezze sull'efficacia delle innovazioni che si concretizzano attraverso il raggiungimento dei mercati nazionali e internazionali, offrendo interessanti spunti competitivi alle imprese italiane. In tale direzione il presente volume intende promuovere l'apertura dei risultati delle reti scientifiche coinvolte nelle attività di ricerca, sia di frontiera che applicata, verso le imprese che possano intravedere opportunità di sfruttamento economico e di collocazione di nuovi prodotti e servizi collegati al tema delle bonifiche. Si tratta di un interessante percorso di valorizzazione delle attività scientifiche e dei finanziamenti pubblici per la ricerca, attraverso un efficiente accesso, una libera circolazione e un ampio utilizzo dei risultati, sia da parte dello stesso sistema della ricerca pubblica e privata, sia da parte del sistema produttivo.

Tra le righe del volume si riconoscono tracce della nostra identità italiana, i nostri valori, la nostra inventiva e ingegnosità che compongono una grande tradizione anche di intelligenza scientifica, di capacità di ricerca e d'innovazione: elementi che consentono di competere nell'arduo confronto competitivo che ogni giorno si consuma sia sul piano scientifico che con il mondo produttivo di grandi aree economiche extraeuropee. Sul piano nazionale, le politiche particolarmente attente alle questioni dei siti contaminati, sia all'interno di aree industriali, che in ambiti urbani e oggi anche in aree agricole, offrono interessanti opportunità per una crescita sostenuta e qualificata delle imprese che puntino sull'innovazione e sull'ulteriore sviluppo e affinamento di tecnologie, utilizzando investimenti privati e ben mirati investimenti pubblici. In questa direzione, la competitività delle imprese si gioca sulla qualità delle innovazioni e sulla qualità dei prodotti e servizi che ne conseguono, che traggono fattori di successo non tanto dal valore di bilancio delle attività materiali, quanto dal know-how e dalle competenze distintive. Ed è con questo spirito costruttivo e collaborativo che acquista sempre più autorevolezza dalla conoscenza scientifica, alimentando la fiducia nella ripresa, che auguro a tutti buona lettura.

Vito Felice Uricchio

*Istituto di Ricerca sulle Acque,
Consiglio Nazionale delle Ricerche (IRSA-CNR)*

Presentazione

Il primo e significativo progetto per festeggiare i 30 anni del nostro sodalizio, la SIGEA è stata fondata nel 1992 e dallo scorso anno è anche Associazione di promozione sociale, è la novità editoriale delle “Monografie di Geologia Ambientale”, che vede la sua prima uscita in questo volume dedicato alla bonifica dei siti inquinati.

La scorsa primavera il Consiglio direttivo nazionale, sulla forte spinta di Daniele Baldi ed Eugenio Di Loreto, ha deliberato di ampliare le proposte editoriali della SIGEA-APS. Alla rivista trimestrale “Geologia dell’Ambiente”, diretta da Giuseppe Gisotti in collaborazione con il vice direttore Eugenio Di Loreto, e ai Supplementi della rivista, questi ultimi disponibili liberamente online sul sito web, abbiamo pensato di aggiungere una collana editoriale dal titolo “Monografie di Geologia Ambientale”.

Con questo nuovo progetto editoriale ci poniamo l’obiettivo di trattare argomenti monotematici, aprendo o incrementando la collaborazione con altri enti e istituzioni tecnico-scientifici, mentre nei supplementi del trimestrale “Geologia dell’Ambiente” di ospitare gli atti dei convegni organizzati dalla SIGEA-APS.

Gli argomenti e i contenuti delle monografie potranno essere proposti da tutti coloro che svolgono le loro attività di ricerca, professionali e imprenditoriali, nell’ambito della geologia ambientale e più in generale sui temi di tutela dell’ambiente e della transizione verso la sostenibilità dello sviluppo.

Vogliamo aprire un nuovo dialogo, dando spazio anche ai più giovani, con gli accademici e oltre gli schemi accademici per migliorare lo stato dell’ambiente e la qualità della vita.

Anche la scienza e la tecnica vivono dei momenti di notevole conflittualità e noi ci aspettiamo di ospitare nelle monografie un confronto tecnico e scientifico anche in forte contrapposizione ma che si basi su dati, su lucide visioni, su progetti concreti e realizzabili di futuro migliore e non su ideologie.

Riteniamo che la vera transizione ecologica, necessaria per compensare lo sviluppo urbano e industriale pensato indipendentemente dagli effetti che questi potessero arrecare agli equilibri sociali e ambientali, debba partire dalle analisi che emergono dalle posizioni contrapposte sulla sostenibilità dello sviluppo, sulla crescita e la decrescita, sulle aspettative e il principio di precauzione. Contrapposizioni queste che come spesso è accaduto in passato trovano nel confronto intergenerazionale fattori di amplificazione. Solo il dibattito culturale, leale e aperto alle diverse posi-

zioni, può essere utile a individuare i reali limiti dell’agire in un’ottica conservativa per i caratteri ambientali di un territorio, nell’interesse intergenerazionale, volto a garantire benessere alle popolazioni che lo abitano.

La monografia ha un Comitato editoriale composto, in questa prima fase, da alcuni animatori della SIGEA-APS tra i quali i componenti dei Consigli direttivi nazionale e regionali e i coordinatori delle aree tematiche, e un Comitato scientifico con rappresentanti del mondo dell’accademia, della ricerca e della professione che potrà essere integrato sulla base di specifici argomenti trattati.

Questo primo volume, edito in collaborazione con il Consiglio Nazionale delle Ricerche e curato da Daniele Baldi e Vito Felice Uricchio, che ringrazio per il grande lavoro di raccordo con i 163 ricercatori coinvolti nei 38 articoli divisi in 6 capitoli, tratta un tema importante per la salute: è il ripristino ambientale e sociale delle aree inquinate.

Luoghi che il settore industriale, e non solo, ha utilizzato in passato traendo il suo profitto economico, sottovalutando o peggio disinteressandosi degli effetti sulle matrici ambientali e sociali. Un settore socio-economico, quello della bonifica dei siti contaminati, al quale la SIGEA-APS dedica attenzione con attività formative da più di 20 anni, e anche con un’area tematica *ad hoc*.

Concludo questa breve presentazione della collana invitando tutti coloro che vogliono contribuire alla crescita culturale e sociale del nostro Paese, e credono nel dialogo costruttivo, a proporre temi e curare le prossime uscite delle monografie, volumi che saranno sempre disponibili online sul sito della SIGEA-APS e liberamente scaricabili.

Come in altre occasioni, dopo la presentazione istituzionale del volume nella prestigiosa sala Zuccari nel Palazzo Giustiniani del Senato della Repubblica programmata per il 28 marzo 2022, presenteremo il volume in eventi pubblici organizzati per affrontare i temi delle bonifiche ambientali nell’ambito di quella che oggi sembra la sfida più grande: individuare il reale percorso verso una transizione da sviluppo egoistico a sviluppo ecologico.

Continueremo anche con questo nuovo progetto editoriale e con gli eventi a esso dedicati a promuovere la cultura, a promuovere e divulgare il sapere della tecnica e della scienza.

Antonello Fiore

Presidente Società Italiana di Geologia Ambientale - APS

Introduzione

Questa monografia nasce dalla consapevolezza che un ambiente sano è una *conditio sine qua non* per lo sviluppo del Paese, non solo sul piano prettamente ambientale, ma anche su quello politico, economico e sociale.

Per declinare correttamente la riqualificazione ambientale del territorio è necessaria una stretta e onesta collaborazione fra scienza e politica, non solo per indirizzare le risorse economiche ma anche per trasferire le conoscenze scientifiche verso la società civile, andando a strutturare un sistema triarticolato ai cui vertici troviamo scienza, politica e società.

I recenti avvenimenti legati alla pandemia di Covid-19, hanno reso ancor più manifesto quanto sia importante e vitale riuscire a comunicare correttamente la scienza e la tecnica alla società, sgomberando il campo dalla pseudoscienza che incide negativamente sull'opinione pubblica.

Soffermandoci sul nostro territorio – che ricordo, se ce ne fosse bisogno, essere il primo Paese al mondo per presenza di siti UNESCO, il primo Paese in Europa per presenza di specie faunistiche e di piante e uno dei Paesi europei con maggiore biodiversità – è evidente quanto sia importante investire in una cultura delle bonifiche, della riqualificazione ambientale, per annullare quella pesante eredità che ci ha lasciato sia l'industrializzazione del Ventesimo secolo sia la scarsa se non nulla sensibilità ambientale, eredità che si misura nelle decine di migliaia di siti contaminati sparsi nel nostro territorio.

Fortunatamente negli ultimi 15 anni siamo riusciti non solo a costruire un impianto normativo tutto sommato adeguato, se pur certamente perfettibile, ma anche a conseguire importanti risultati scientifici e tecnici per l'applicazione di tecnologie più performanti nell'ambito della bonifica dei terreni e degli acquiferi. È evidente inoltre il ruolo giocato dal confronto con le esperienze internazionali in questo progressivo miglioramento tecnico e normativo.

Anche la recente riforma costituzionale, che finalmente porta i temi dell'ambientalismo nei principi fondamentali della nazione, per altro declinandoli nell'interesse delle future generazioni, evidenzia quanto sia forte a livello collettivo la necessità di promuovere la protezione dell'ambiente: l'Italia è il ventiduesimo Stato membro dell'UE ad aver inserito specifici riferimenti all'ambiente nella propria Carta costituzionale.

In definitiva, viene aggiunto un nuovo comma all'art. 9 Cost. che, nella versione originaria, fa menzione del paesaggio e del patrimonio storico-artistico senza citare espressamente l'ambiente.

Con la riforma, “la tutela dell'ambiente, della biodiversità e degli ecosistemi, anche nell'interesse delle future generazioni” viene inserita tra i principi fondamentali della

Carta costituzionale. Inoltre, si rinvia al legislatore per stabilire i modi e le forme di tutela degli animali.

Infine, in materia di iniziativa economica privata, l'art. 41 Cost. viene integrato, prevedendo che tale attività non possa svolgersi in modo da recare eventuale danno alla salute e all'ambiente.

Per altro, l'inserimento di nozioni ecologiche, come biodiversità ed ecosistemi, nella principale fonte del diritto italiano, conferma la maturità di una nuova visione socio-culturale. Finora, infatti, a livello costituzionale, le uniche forme di conservazione dell'ambiente erano legate al concetto di “paesaggi”, inteso come una porzione di territorio il cui carattere deriva dall'azione di fattori naturali e/o umani e dalle loro interrelazioni, quindi un punto di vista visibilmente antropocentrico, ora, invece, sostituito da un approccio più olistico focalizzato sull'ecologia a 360 gradi.

Ed è proprio in relazione a questa nuova fase “ambientalista”, segnata evidentemente anche dall'urgenza, che vanno ad inquadarsi tutti gli sforzi nel nostro Sistema Paese per una reale riqualificazione ambientale, che nello specifico dei siti contaminati, non può prescindere dalle sinergie tra politica, ricerca scientifica ad alto livello e imprenditoria.

Ci aspettiamo adesso che il Parlamento produca atti concreti per la protezione dei suoli, quindi di potenziare la legislazione sul suolo, mentre in Italia, come ci rivela l'*Annuario dei dati ambientali 2019* dell'ISPRA, si continua a perdere suolo fertile alla media di due metri quadrati al secondo. Sebbene il fenomeno mostrasse segnali di rallentamento, probabilmente a causa della congiuntura economica, dal 2018 il consumo di suolo ha ripreso a crescere, sottraendo anche il 2% delle aree protette.

In questo contesto, la presente monografia sulle bonifiche ambientali nell'ambito della transizione ecologica vuole tracciare un quadro esplicativo delle problematiche e degli aspetti principali relativi alle caratterizzazioni e alle bonifiche dei siti contaminati, dagli aspetti normativi-forensi, all'applicazione delle tecnologie innovative per la bonifica, con un focus specifico sul biorisanamento, dallo stato dell'arte dei procedimenti all'interno dei principali Siti di Interesse Nazionali (SIN), alla problematica complessa ed estremamente diffusa dell'amianto.

La Monografia è da considerarsi un *work in progress*, non solo metodologicamente, per una sana e corretta divulgazione scientifica, ma anche come vettore per momenti di confronto, approfondimento tra gli organi politici, tecnico-scientifici, imprenditoriali e la società civile.

Buona lettura.

Daniele Baldi

*Referente Società Italiana di Geologia Ambientale - APS
per i “Siti Contaminati”*

1.
CARATTERIZZAZIONE E DETERMINAZIONE
DEI VALORI DI FONDO




ARIA

Rigenerazione. Inclusione. Zero carbon.

È ciò che guida i nostri progetti di rigenerazione urbana, restituendo un'area dismessa alla collettività.

Progetto ARIA, vincitore del concorso Reinventing Cities per la rigenerazione dell'area Ex Macello a Milano.
Capofila: Redo Sgr Società benefit.

L'uso dei valori di fondo geochimico naturale per la definizione di linee guida ambientali locali: il caso studio della pianura vesuviana

The use of natural geochemical background values for the definition of local environmental guidelines: the case study of the Vesuvian plain

STEFANO ALBANESE^{1*}, ANNALISE GUARINO¹, ANTONIO PIZZOLANTE², FEDERICO NICODEMO², GIANLUCA RAGONE³, AMEDEO D'ANTONIO⁴, ANGELO FERRARO⁴, RITA IORIO³

¹ Università degli studi di Napoli Federico II, Dipartimento di scienze della Terra, dell'Ambiente e delle Risorse, Napoli

² Istituto Zooprofilattico Sperimentale del Mezzogiorno, Portici, Napoli

³ Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente della Campania, Napoli

⁴ Regione Campania

* Corresponding author

E-mail: stefano.albanese@unina.it (S. Albanese), annalise.guarino@unina.it (A. Guarino), ant.pizzolante@gmail.com (A. Pizzolante), nicodemo.federico@tiscali.it (F. Nicodemo), g.ragone@arpacampania.it (G. Ragone), amedeo.dantonio@regione.campania.it (A. D'Antonio), a.ferraro@regione.campania.it (A. Ferraro), r.iorio@arpacampania.it (R. Iorio)

SOMMARIO

In Campania, nel 2017, è stata completata un'attività di prospezione geochimica incentrata sui suoli regionali nell'ambito del progetto Campania Trasparente, finanziato dalla Regione Campania e coordinato dall'Istituto Zooprofilattico del Mezzogiorno. Una delle finalità dello studio è stata l'individuazione di porzioni di territorio caratterizzate da elevati valori di concentrazione di elementi potenzialmente tossici per i quali, verosimilmente, si potesse ipotizzare una prevalente origine naturale.

La piana intorno al complesso vulcanico del Somma-Vesuvio è una delle aree per le quali vi sono evidenze di un'origine prevalentemente geogenica di arsenico, berillio, vanadio, tallio, rame e zinco nei suoli locali.

Per quest'area, un'articolata analisi statistica dei dati prodotti ha portato sia alla stima di intervalli di concentrazione rappresentativi dei valori di fondo elementari sia alla determinazione di valori soglia da utilizzare localmente, in sostituzione delle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) fissate dal D.Lgs. 152/2006.

Allo scopo, il database geochimico è stato preventivamente suddiviso in subset di campioni raggruppati sulla base delle litologie caratterizzanti le aree di prelievo.

I metodi statistici utilizzati hanno previsto l'uso di: a) stimatori statistici robusti; b) indici di posizione su specifici subset di campioni; c) metodi cartografici basati sull'elaborazione multifrattale dei dati e sulla statistica zonale; d) procedure indicate dal Sistema Nazionale per la Protezione Ambientale (SNPA).

Per i singoli elementi, i valori soglia determinati sono risultati, in genere, superiori alle CSC previste dal D.Lgs. 152/2006 confermando che la determinazione di valori

guida ambientali unici a scala nazionale non è adeguata a gestire attività di caratterizzazione ambientale sito-specifiche su un territorio, come quello italiano, particolarmente variegato e complesso in termini geologici e, conseguentemente, pedologici.

Parole chiave: valori di fondo naturale, fattore di arricchimento, deviazione assoluta mediana, IDW multifrattale, test statistici

ABSTRACT

In Campania, in 2017, a geochemical prospecting activity focused on regional soils was completed as part of the Campania Trasparente project, funded by the Campania Region and coordinated by the Zooprophyllactic Institute of Southern Italy. One of the purposes of the study was the identification of portions of the territory characterized by high concentration values of potentially toxic elements for which, probably, a prevalent natural origin could be assumed.

The plain around the Somma-Vesuvius volcanic complex, the south-eastern portion of the Campanian plain, is one of the areas for which there is evidence of a prevalently geogenic origin of arsenic, beryllium, vanadium, thallium, copper, and zinc in local soils.

For this area, a detailed statistical analysis of the data, produced in the framework of Campania Trasparente, led both to the estimate of concentration intervals representative of the geochemical background values for the elements of concern and to the determination of environmental guideline values to be used locally on soil to assess their degree of contamination, in place of the Contamination

Threshold Concentrations (CSC) set at national-wide level by the Legislative Decree 152/2006.

Specifically, the geochemical dataset was divided into subsets of samples grouped based on the lithologies mainly characterizing the area of interest.

Subsequently, four different methods were applied to determine geochemical background intervals and, above all, an Upper Background Limit (UBL) to be used as a reference to develop local environmental guidelines for the six elements involved in the study.

In particular, the applied methods were based on: a) the assessment of the 95% percentile (95P) and the maximum (MAX) values among all samples that presented an EF < 2, separately applied on the top and bottom soils; b) the calculation of the UBLs using a robust statistical estimator, that minimises the effect of the outliers, such as the median absolute deviation (MAD), which has been applied on topsoils only; c) a zonal statistics applied on the background raster maps, generated for the topsoil samples by mean of a Multifractal IDW interpolation and fractal filtering, and the selection of the maximum value for each lithology; d) the procedures published by the National System for Environmental Protection (SNPA), which led to the calculation of the 95% upper tolerance limit with 95% coverage (95UTL95) and the 95% upper prediction limit (UPL95).

Results obtained by using the four different methods generated comparable values of the UBLs, which, on the whole, were found to be higher than the guideline values set by the Italian environmental legislation for the examined PTEs (i.e., the CSC from the legislative decree 152/2006) confirming that, for the individual elements, the use of a unique guideline value established on a national scale is often not adequate for managing site-specific environmental characterization activities on a territory, like the Italian one, which is both geologically and, consequently, pedologically complex, and where the geogenic contribution to the geochemical characteristic of soils is often substantial.

Keywords: background values, enrichment factor, median absolute deviation, multifractal IDW, statistical tests

1. INTRODUZIONE

La genesi e la mobilità dei contaminanti in una matrice ambientale dipendono da diversi fattori, sia naturali che antropici, quali le caratteristiche geologiche del contesto di riferimento, la natura delle attività umane presenti, la reattività chimica, il tasso di accumulo e la capacità di trasformazione degli stessi da parte della componente biotica.

Le acque, i suoli, i sedimenti, l'aria, la vegetazione ed i prodotti agricoli sono le principali matrici coinvolte dalla contaminazione da metalli potenzialmente tossici e da composti organici persistenti, come idrocarburi policiclici aromatici, policlorobifenili e pesticidi organo-clorurati.

Per poter comprendere meglio la natura delle anomalie geochimiche riscontrate nelle varie matrici ambientali, è di fondamentale importanza individuare gli intervalli di concentrazione che ne rappresentano i valori di fondo naturale

(*background*). La definizione di questi ultimi è un passaggio chiave nel processo di stima dei livelli di contaminazione ambientale che si basa, precisamente, sulla discriminazione della componente di natura geogenica da quella di natura antropica.

La valutazione e l'interpretazione degli incrementi di concentrazione dei contaminanti nelle matrici ambientali è anche un processo indispensabile ai fini della valutazione del rischio ecologico e sanitario e per la predisposizione di reti di monitoraggio finalizzate al controllo ed alla conservazione del patrimonio naturale di uno specifico contesto territoriale.

L'art. 240, comma 1, lettera b, del Codice dell'Ambiente (D.Lgs. 152/2006) definisce i valori Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC) come «i livelli di contaminazione delle matrici ambientali che costituiscono valori al di sopra dei quali è necessaria la caratterizzazione del sito e l'analisi di rischio sito specifica, come individuati nell'Allegato 5 alla parte quarta del presente decreto. Nel caso in cui il sito potenzialmente contaminato sia ubicato in un'area interessata da fenomeni antropici o naturali che abbiano determinato il superamento di una o più concentrazioni soglia di contaminazione, queste ultime si assumono pari al valore di fondo esistente per tutti i parametri superati».

Secondo l'art. 252, comma 1, dello stesso codice «i SIN (cioè i Siti di Interesse Nazionale), ai fini della bonifica, sono individuabili in relazione alle caratteristiche del sito, alla quantità e pericolosità degli inquinanti presenti, al rilievo dell'impatto sull'ambiente circostante in termini di rischio sanitario ed ecologico, nonché di pregiudizio per i beni culturali e ambientali». In tali aree risulta, perciò, di fondamentale importanza definire i tenori (concentrazioni) di fondo geochimico da utilizzare, a scala di sito, per distinguere i valori frutto della sola componente geogenica da quelli influenzati dalla componente antropogenica, e che possano essere assunti come riferimento per il calcolo degli obiettivi preliminari di bonifica.

Il presente lavoro riporta i risultati di uno studio il cui scopo è stato la determinazione dei valori di fondo (*Background*) per arsenico (As), berillio (Be), rame (Cu), tallio (Tl), vanadio (V) e zinco (Zn) nei suoli di un'area occupante il settore sud-orientale della Piana Campana in cui ricadono due ex-SIN, ora di competenza regionale: le "Aree del Litorale Vesuviano", a ovest, e, solo parzialmente, il "Bacino idrografico del fiume Sarno", a est.

I dati utilizzati provengono dal lavoro di prospezione geochimico-ambientale condotto nell'ambito del piano di monitoraggio integrato Campania Trasparente (www.campaniatrasparente.it), finanziato con Delibera della Giunta Regionale n. 497/2013: Fondo per le Misure Anticicliche e la Salvaguardia dell'Occupazione – Azione B4 "Mappatura del Territorio", approvato con il Decreto Esecutivo DG "Sviluppo Economico" n. 585/2015, e coordinato dall'Istituto Zooprofilattico del Mezzogiorno con il supporto, per la specifica attività, del gruppo di ricerca in geochemia ambientale (EGWG) del Dipartimento di Scienze della Terra, dell'Ambiente e delle Risorse dell'Università di Napoli Federico II.

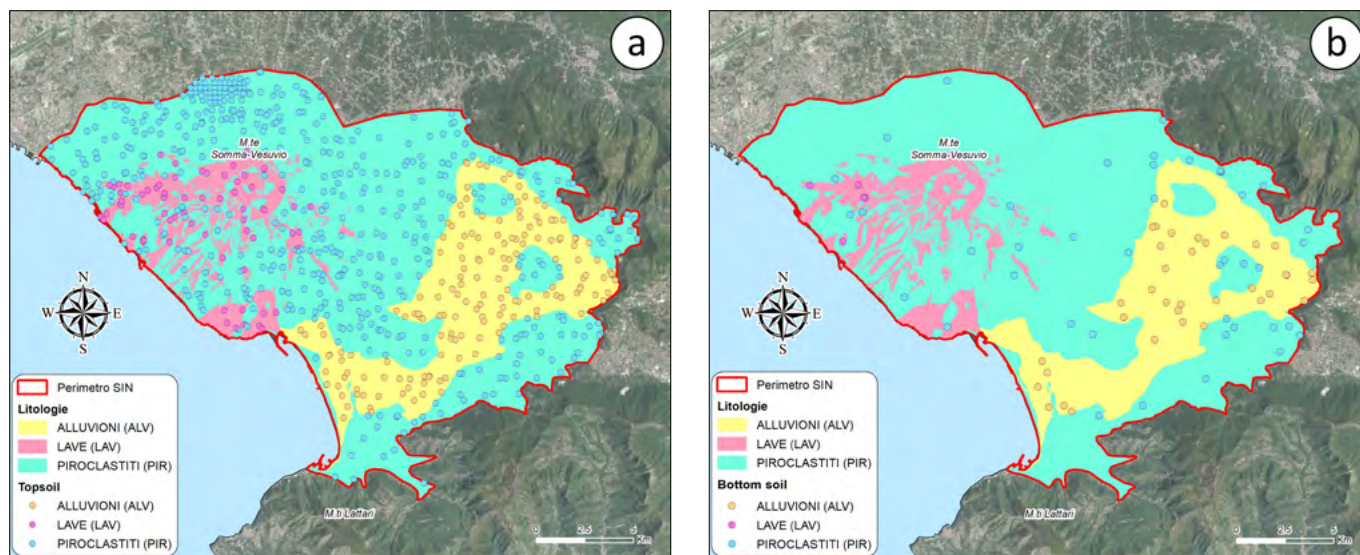


FIGURA 1. Ubicazione geografica e suddivisione litologica dei campioni di suolo superficiale (a) e di suolo profondo (b) presenti nell'area studio.

2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO

L'attuale assetto geologico della Campania è il risultato di diversi processi deformativi che hanno portato il territorio regionale a poter essere distinto in un settore collinare interno, occupato principalmente dalla catena appenninica, ed in un settore costiero occidentale, che si affaccia sul Mar Tirreno, prevalentemente occupato da ampie pianure alluvionali e complessi vulcanici caratterizzati da una articolata storia evolutiva. Il territorio costiero del settore centro-settentrionale della regione è costituito dalla Piana Campania che è stata generata dal riempimento da parte di sedimenti di varia origine di un graben formatosi in seguito ad una intensa tettonica distensiva plio-pleistocenica. Il settore centrale della piana è sede, da circa un milione di anni, di una corposa attività vulcanica, prevalentemente esplosiva, i cui prodotti costituiscono proprio la maggior parte del riempimento della piana stessa.

L'area studio (Fig. 1) è situata nella porzione meridionale della Piana Campana, nella zona tra la Piana del fiume Sarno ed il monte Somma-Vesuvio.

Quest'ultimo è uno strato-vulcano, che poggia su un basamento carbonatico mesozoico, la cui struttura è composta da una caldera sommitale formata a seguito del collasso dell'antico apparato del Somma all'interno della quale si è formato, a partire dall'eruzione del 79 AD, la più recente struttura del Vesuvio. La Piana del Sarno, che occupa l'area più a sud della Piana Campana, è una pianura di aggradazione formata a seguito dalla deposizione di ingenti volumi di materiale piroclastico da caduta rimaneggiati dall'azione fluviale.

3. MATERIALI E METODI

I dati geochimici utilizzati per gli scopi del presente studio comprendono i risultati analitici relativi a campioni di suolo residuale (naturale), prelevati, sia dall'Istituto Zooprofilattico Sperimentale del Mezzogiorno (IZSM) nell'ambito del progetto Campania Trasparente, sia dal gruppo di ricerca in geochimica ambientale (EGWG) del Dipartimento di Scienze della Terra, dell'Ambiente e delle Risorse dell'Università di Napoli Federico II (DiSTAR -

UNINA) durante pregresse attività di prospezione geochimica regionale.

I campioni includono sia suoli superficiali (*topsoil*, raccolti in un intervallo di profondità compreso tra 10-30 cm) che suoli profondi (*bottom soil*, raccolti in un intervallo compreso tra 80-120 cm),

Il metodo analitico applicato ha previsto l'utilizzo combinato della spettrometria di massa (ICP-MS) e della spettrometria ad emissione (ICP-ES) al plasma accoppiato induttivamente su campioni digeriti in una soluzione modificata di *aqua regia* (De Vivo *et al.*, 2021).

Dal database regionale originario, costituito da dati relativi a circa 500 campioni di *bottom soil* e 7300 campioni di *topsoil*, sono stati estratti i record relativi a 720 di *topsoil* ed 83 campioni di *bottom soil* ricadenti nell'area di interesse.

Con l'ausilio di una carta geolitolitologica semplificata, ciascuno dei campioni estratti è stato associato ad una delle tipologie litologiche predominanti nell'area di studio: prodotti alluvionali (ALV), lave (LAV) e prodotti piroclastici (PIR) (Fig.1).

Sono stati selezionati, per le finalità dello studio, come anticipato (cfr. §1), sei elementi chimici, considerati potenzialmente tossici (in accordo anche al D.Lgs. 152/2006): arsenico (As), berillio (Be), vanadio (V), tallio (Tl), rame (Cu) e zinco (Zn).

All'interno del sub-set di dati estratto, i valori riportati come *non-detected* (ND), perché relativi a concentrazioni chimiche inferiori al limite di rilevabilità strumentale (LRS) del metodo utilizzato, sono stati sostituiti dal valore corrispondente al 50% del LRS stesso.

In tabella 1 sono riportati i valori statistici di base (minimo, mediana, massimo, media, moda e percentili) rappresentativi della distribuzione dei singoli analiti (univariata) nei *topsoil* e nei *bottom soil*, e sono riportate le concentrazioni soglia di contaminazione (CSC), estratte dall'allegato 5 alla parte V del D.Lgs. 152/2006 per i siti ad uso verde pubblico e privato e residenziale (col. A) e per i siti ad uso commerciale e industriale (col. B).

In molti casi, i valori di concentrazione relativi ai diversi indicatori statistici riportati superano in maniera sensibile

Tabella 1. Statistica univariata degli elementi chimici oggetto di studio, suddivisa per tipologie di campioni, con indicazione delle relative CSC ex D.Lgs. 152/2006

Elemento	As		Be		V		Tl		Cu		Zn	
	topsoil	bottom soil	topsoil	bottom soil	topsoil	bottom soil	topsoil	bottom soil	topsoil	bottom soil	topsoil	bottom soil
Unità	mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹	
Min	1	5.8	2	1.8	36	37	0.56	0.72	10.07	24.94	35.8	17.3
Mediana	11.9	12.4	5.4	5.7	107	107	2.0	2.1	166.3	84.8	114.6	68.1
75° %ile	13.8	13.3	6.3	6.5	118	115.5	2.3	2.5	251.7	116.03	160.6	81.7
90° %ile	16	14.5	7.4	7.4	128	126	2.5	2.7	434.9	158.6	242.7	98.8
Max	44	22.1	14.2	9.9	175	148	3.46	3.21	1873	365.23	1115.5	150.3
Media	12.02	12.41	5.60	5.65	105	106	2.00	2.14	237.84	100.77	142.59	72.36
Moda	13	12.9	5.5	6.7	108	107	2.13	2.03	198	-	84	61.3
CSC col. A	20		2		90		1		120		150	
CSC col. B	50		10		250		10		600		1500	

le soglie di riferimento riportate dal Codice dell'Ambiente suggerendo la necessità oggettiva di approfondire l'applicabilità delle CSC al contesto di riferimento qualora non sia verificata un'origine antropica delle concentrazioni elevate riscontrate.

In effetti, considerando i boxplot prodotti per rappresentare la distribuzione statistica dei dati nei diversi livelli di suolo (Fig. 2) risulta rilevante il fatto che As, Be, V, e parzialmente Tl abbiano valori potenzialmente sovrapponibili tra topsoil e bottom soil.

Questa condizione suggerisce una sostanziale preponderanza del contributo geologico ai tenori di concentra-

zione di questi elementi nei suoli dell'area di studio non escludendo, invece, vista la concomitante non corrispondenza dei range di concentrazione e la presenza di numerosi outlier positivi dei topsoil, un contributo antropico superficiale rilevante per Cu e Zn.

Relativamente ai soli topsoil, l'analisi empirica della distribuzione dei dati geochimici, suddivisi per le singole litologie considerate, riportata, nuovamente sotto forma di boxplot, in Fig. 3, conferma, ulteriormente, come sia ragionevole pensare, soprattutto per Be, Tl, e V, che vi sia un contributo sostanziale alla loro variabilità composizionale dovuto alle diverse unità geolitologiche coinvolte nell'analisi.

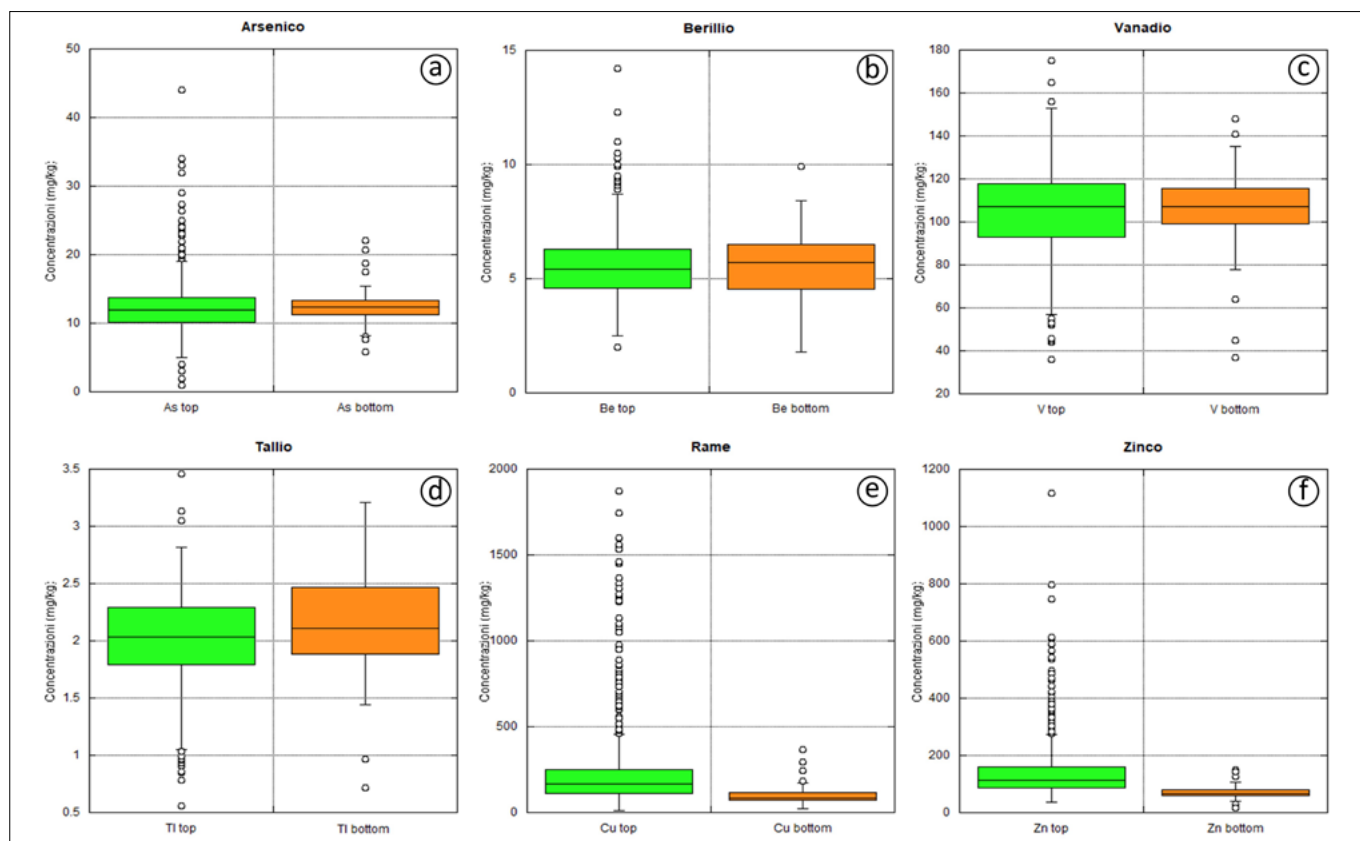


FIGURA 2. Boxplot relativi alla distribuzione delle concentrazioni di As, Be, V, Tl, Cu e Zn nei *topsoil* (*top*) e nei *bottom soil* (*bottom*) dell'area di studio.

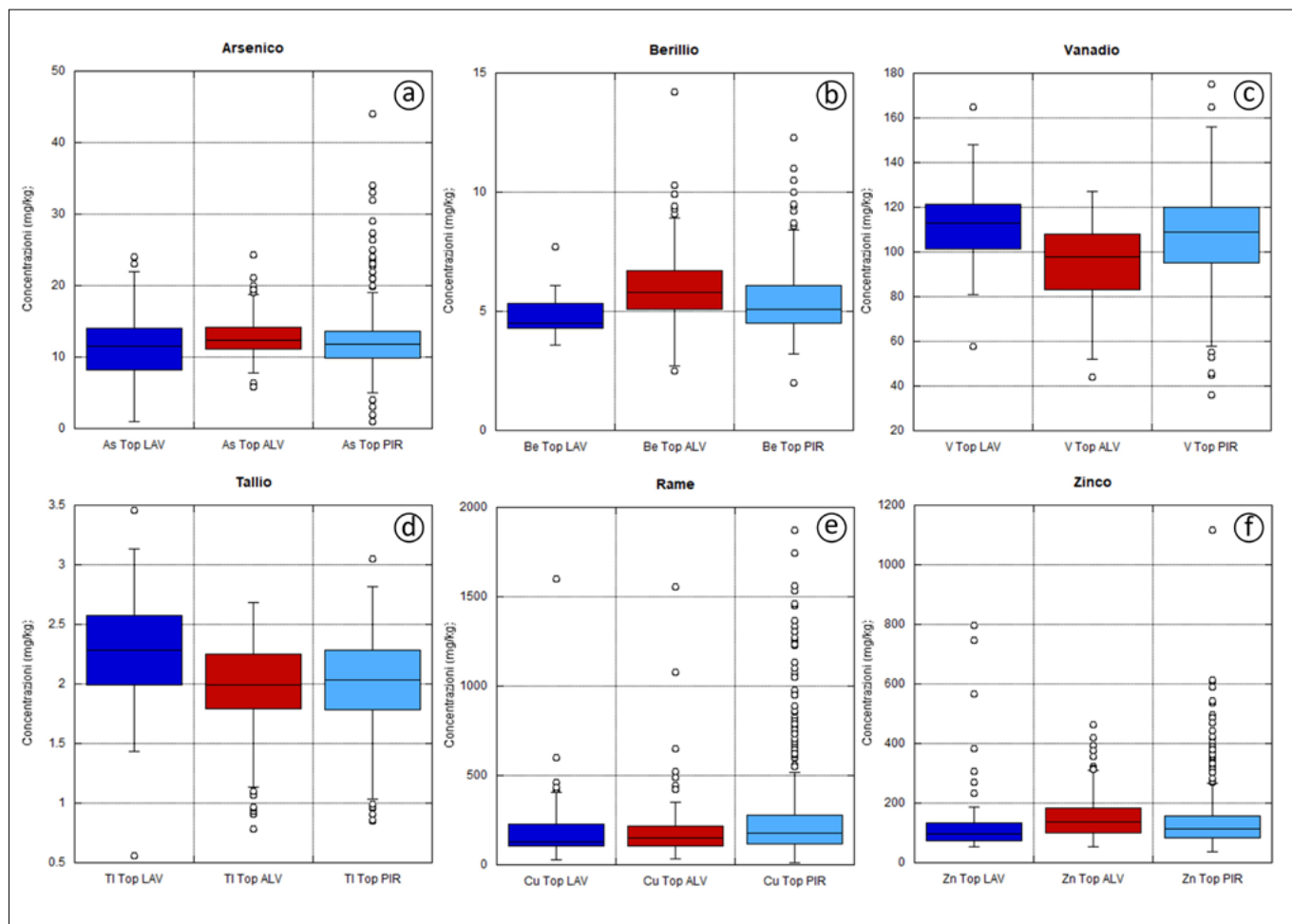


FIGURA 3. Boxplot relativi alla distribuzione delle concentrazioni di As, Be, V, Tl, Cu e Zn nei *topsoil* (*top*) dell'area di studio suddivise su base litologica (LAV= Lave; ALV=Alluvioni; PIR = Piroclastiti).

Le osservazioni scaturite dall'analisi della distribuzione statistica dei dati, la presenza di valori anomali (*outlier*) nel dataset, l'incertezza fisiologica che accompagna il dato geochimico, ha portato alla necessita di definire per l'area di studio i range di riferimento per il *background* geochimico utilizzando quattro differenti approcci metodologici:

- metodo EF-MAX ed EF-95P;
- metodo della mediana+2MAD;
- metodo del filtraggio frattale;
- linee guida SNPA.

Il confronto e la sintesi dei risultati scaturiti dall'applicazione dei diversi metodi sono stati, infine, utilizzati per la stima di valori di riferimento locali, sostitutivi delle CSC nazionali, da utilizzare ufficialmente nelle procedure di valutazione dello stato di contaminazione di siti ricadenti all'interno dell'area di riferimento dello studio.

3.1 Metodo EF-MAX ed EF-95P

I fattori di arricchimento, *enrichment factors* (EF), sono degli indici utilizzati per rappresentare il grado di contaminazione di una matrice ambientale in relazione a quella che è ritenuta la concentrazione naturale di un determinato elemento chimico presente in essa. L'EF di un contaminante antropico viene determinato attraverso la normalizzazione della sua concentrazione nella matrice considerata rispetto

alla concentrazione, nella stessa matrice ambientale, di un elemento preso come riferimento.

Quale elemento di riferimento la scelta deve ricadere su un elemento stabile nel suolo, contraddistinto cioè da scarsa mobilità verticale, non interessato da fenomeni di degradazione superficiale, esente da fenomeni di contaminazione antropica e naturalmente impoverito nella biosfera. Tra le variabili presenti nel database originario (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, K, In, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, Y, W, Zn, Zr), come elemento normalizzante è stato scelto il cerio (Ce) in quanto caratterizzato dai valori più bassi del coefficiente di variazione (CV), calcolato per tutti gli elementi, sia nei *topsoil* che nei *bottom soil*. Le equazioni utilizzate per il calcolo dei CV e degli EF sono le seguenti (Eqq. 1 e 2):

$$CV_{[Elemento]} = \frac{\text{Deviazione standard delle concentrazioni}}{|\text{Media delle concentrazioni}|} * 100$$

Equazione 1

$$EF_{[Elemento]} = \frac{\text{Conc. elemento}_{[topsoil]} / \text{Conc. Ce}_{[topsoil]}}{\text{Conc. elemento}_{[bottom soil]} / \text{Conc. Ce}_{[bottom soil]}}$$

Equazione 2

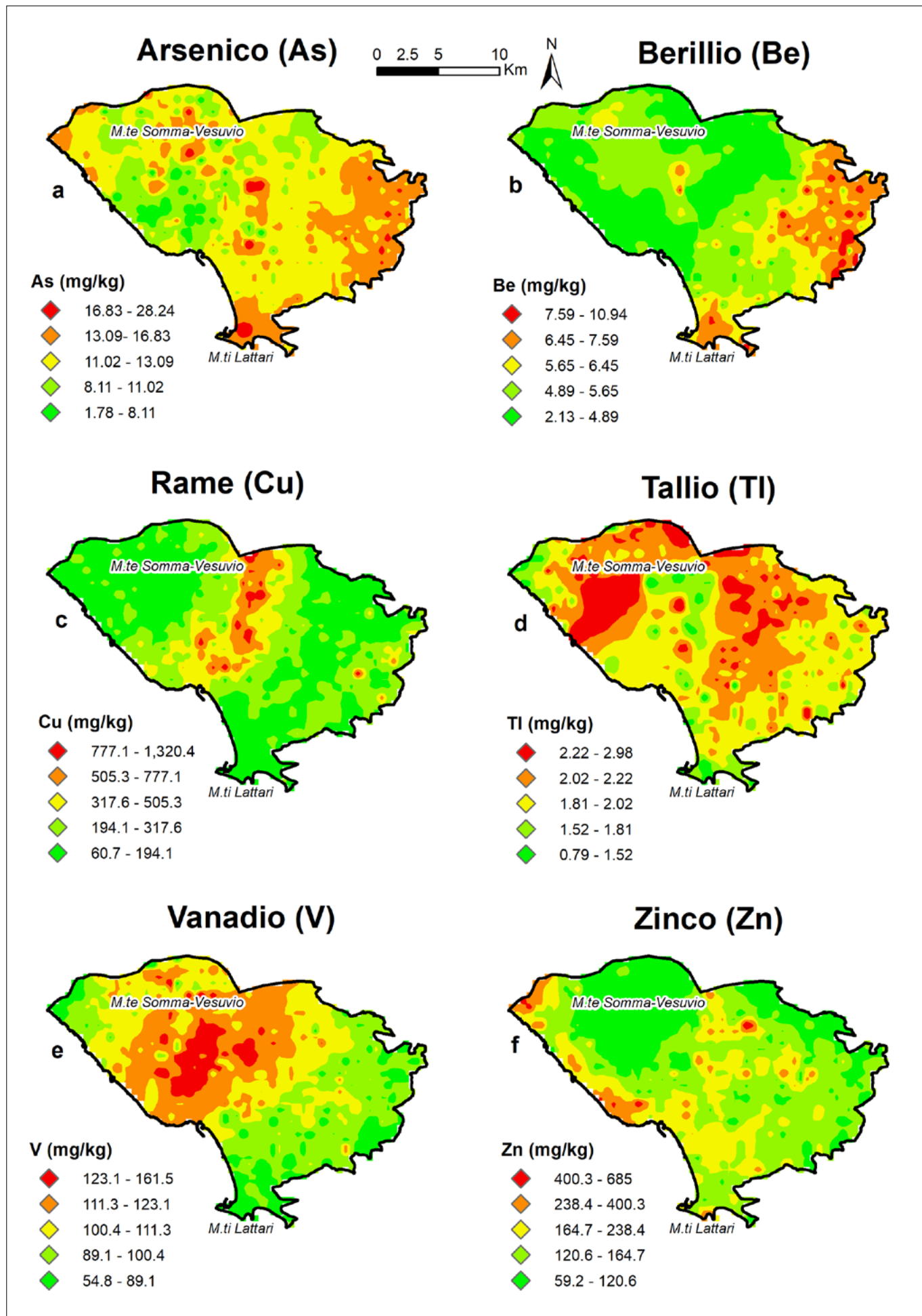


FIGURA 4. Cartografia raster della distribuzione spaziale delle concentrazioni degli elementi di interesse prodotta mediante metodo d'interpolazione multifrattale (MIDW).

Non esistendo una precisa corrispondenza tra i punti di prelievo dei campioni di *topsoil* e di quelli dei *bottom soil* (Fig. 1), per la stima degli EF si è ricorso ad un pre-processamento dei dati in ambiente GIS.

Nel dettaglio, a partire dai dati geochimici relativi ai *topsoil* sono state prodotte, mediante l'applicazione di un metodo di interpolazione multifrattale (Multifractal Inverse Distance Weighted – MIDW) (Cheng *et al.*, 2001), ampiamente utilizzato in campo ambientale (Lima *et al.*, 2003, 2008; Albanese *et al.*, 2007), le carte raster della distribuzione spaziale di As, Be, V, Tl, Cu, Zn per l'intera area di studio (Fig. 4).

Il metodo MIDW, che parte dalla considerazione che i principi della geometria frattale e/o multifrattale possono essere utilizzati per descrivere in modo probabilistico i *pattern* spaziali delle variabili geochimiche, è in grado di rappresentare la variabilità regionale dei dati preservando le informazioni ad alta frequenza (anomalia) che possono essere rilevanti nell'analisi dei fenomeni legati alla superficie terrestre.

Successivamente, le coordinate dei campioni di *bottom soil* sono state utilizzate per l'estrazione dai file raster dei valori di concentrazione degli elementi nei *topsoil* in corrispondenza dei medesimi punti. I valori puntuali di concentrazione per i *topsoil* estratti dai raster sono stati, infine, impiegati nell'equazione 2 per la determinazione dell'EF in ogni punto di prelievo di *bottom soil*.

Gli intervalli di riferimento dei tenori di fondo sono stati, poi, determinati sulla base dei campioni che presentavano fattori di arricchimento minori di 2. Nello specifico, per ogni litologia, l'intervallo *background* è stato definito utilizzando il minimo come limite inferiore (LBL) ed il massimo valore di concentrazione disponibile (EF-MAX)

o, in alternativa, il valore corrispondente al 95° percentile (EF-95P) come limite superiore (UBL) tra i campioni selezionati (Tab. 2).

3.2 Metodo della mediana+2MAD

Il secondo metodo di stima utilizzato si basa sulla determinazione di un indice statistico robusto, definito tale in quanto poco sensibile agli effetti della presenza di eventuali *outlier* nel dataset.

Nello specifico si è utilizzato l'approccio per il calcolo dei tenori di fondo suggerito da Reimann *et al.* (2008) determinando il limite superiore dell'intervallo di *background* (UBL) mediante l'equazione 3:

$$UBL = \text{mediana} + 2MAD$$

Equazione 3

dove MAD è la deviazione assoluta mediana che viene determinata con l'equazione 4:

$$MAD = 1.4826 * \text{mediana} (|\text{mediana} - x_i|)$$

Equazione 4

In considerazione del fatto che l'utilizzo di stimatori statistici robusti prevede una distribuzione gaussiana (o normale) dei dati per almeno il 50% degli stessi, il dataset è stato trasformato, preventivamente, mediante log-trasformazione, prima dei calcoli previsti dal metodo.

In seguito, per ogni singola litologia considerata, il MAD è stato calcolato per i soli campioni di *topsoil*. Il valore definitivo dell'UBL è stato ottenuto, infine, calcolando l'antilogaritmo del valore UBL ottenuto utilizzando i dati trasformati (Tab. 2).

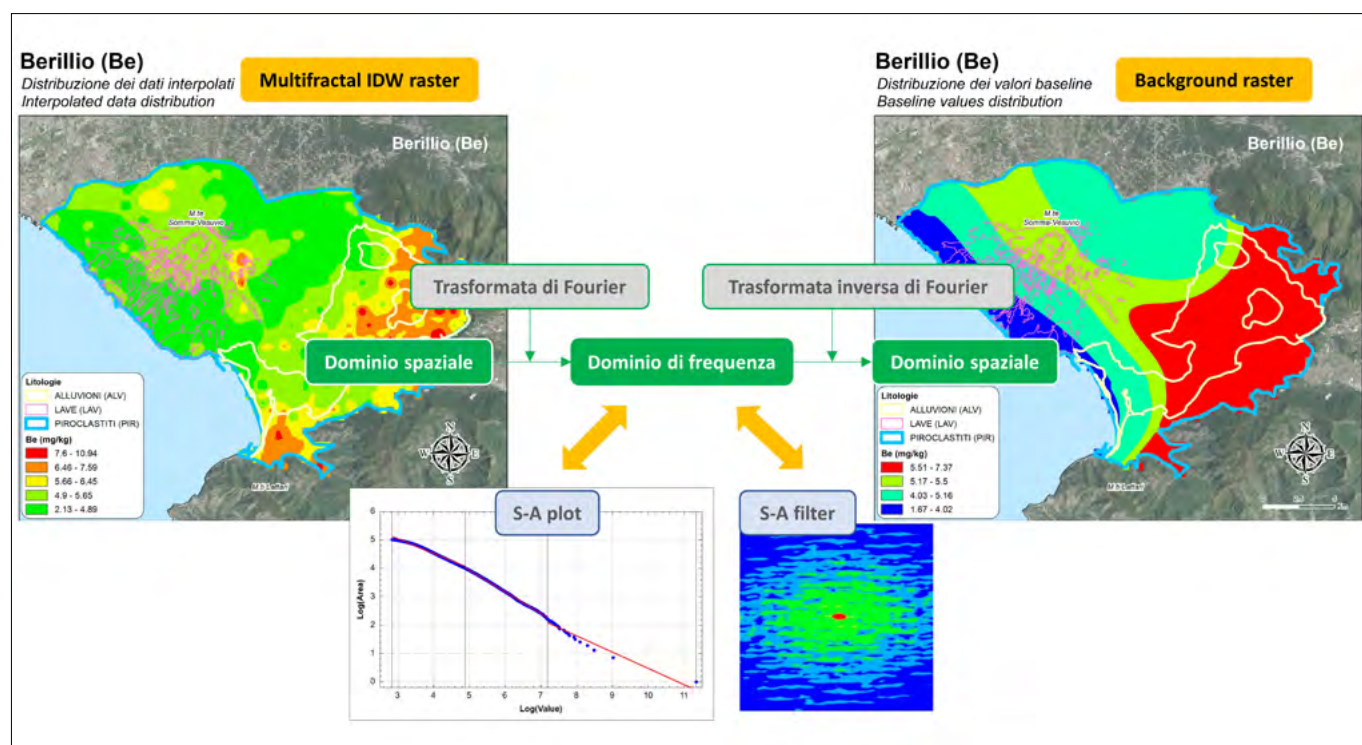


FIGURA 5. Schema del processo di estrazione dei tenori di fondo (*Background*) del Be a partire dalla cartografia raster interpolata (MIDW) dell'elemento nei topsoil dell'area di studio. In sovrapposizione ai raster sono riportati i limiti delle unità litologiche utilizzate ai fini della classificazione dei singoli di suolo.

3.3 Metodo del filtraggio frattale

A partire dalle mappe MIDW della distribuzione interpolata di As, Be, V, Tl, Cu, Zn nei *topsoil*, è stata prodotta la cartografia raster della distribuzione dei valori background dell'intera area di studio mediante il software proprietario GeoDAS (Cheng *et al.*, 2001), applicando un filtraggio frattale ai file raster MIDW (Cfr. § 3.1).

La tecnica di filtraggio applicata per la determinazione dei valori di fondo è definita Separation-Analysis (S-A) e consente, mediante l'applicazione di un filtro di tipo Spector-Grant (S-G) (Spector and Grant, 1970) ai dati interpolati, la separazione dei valori background dalle anomalie presenti nei raster (Cheng *et al.*, 1996). Tale filtro ha come principio base la trasformata e la trasformata inversa di Fourier, che sono il fondamento per la conversione dei dati geochemici dal dominio spaziale a quello delle frequenze e viceversa. Nel dominio delle frequenze è possibile identificare le differenti caratteristiche delle frequenze dei dati geochemici e separare i valori background, caratterizzati da una specifica frequenza, dal resto (Fig. 5).

Ai raster rappresentativi della distribuzione delle concentrazioni background, ottenuti dal filtraggio frattale, è stato poi applicato (in ambiente GIS) un algoritmo per l'esecuzione di una statistica zonale finalizzata all'estrazione del valore minimo e massimo assunto dai pixel ricadenti nelle aree di pertinenza delle diverse litologie considerate. Ai fini del confronto metodologico oggetto di questo studio, in relazione al metodo applicato, il valore massimo estratto per ogni litologia è stato acquisito come valore UBL di riferimento (Tab. 2).

3.4 Linee guida SNPA

Le "Linee guida per la determinazione dei valori di fondo per i suoli e per le acque sotterranee" (Delibera del Consiglio SNPA. Seduta del 14.11.2017. Doc. n.20/17) (ISPRA, 2019) forniscono, tra l'altro, indicazioni metodologiche per la stima dei valori di fondo mediante l'applicazione di procedure statistiche rigorose in riferimento a siti contaminati e corpi idrici sotterranei.

In generale, l'applicazione del metodo prevede diversi passaggi operativi che includono: a) analisi preliminare del set di dati e trattamento dei valori *outlier* e *non-detect*; b) test statistici per la definizione del tipo di distribuzione dei dati; c) rappresentazione del set di dati con l'utilizzo di descrittori numerici e grafici; d) determinazione dei valori rappresentativi dei tenori di fondo.

Nel caso specifico, siccome le differenze riscontrate tra le concentrazioni elementari nei *topsoil* e nei *bottom soil* sono risultate essere, in generale, poco marcate (Fig. 4), i dati geochemici relativi ai 720 campioni di suolo superficiale sono stati uniti a quelli degli 83 campioni di suolo profondo disponibili per l'area di studio costituendo un unico dataset.

Assumendo, poi, che la distribuzione delle concentrazioni nei suoli residuali sia influenzata, nell'area di studio, prevalentemente dalle caratteristiche composizionali dei materiali geologici di origine, il dataset realizzato è stato classificato esclusivamente su base litologica facendo rife-

rimento ai prodotti alluvionali (ALV), alle lave (LAV) ed ai prodotti piroclastici (PIR) (Fig.1).

Ai fini dell'individuazione e della gestione dei potenziali valori *outlier* che, generalmente, producono una "coda" verso destra nella distribuzione dei dati è stato utilizzato il software ProUCL (versione 5.1). Nello specifico, sono stati applicati al dataset il Dixon's Outlier Test ed il Rosner's Outlier Test. Questi test richiedono un'assunzione di normalità della distribuzione una volta che siano stati esclusi i valori anomali dall'analisi statistica. Ad ogni modo, una volta individuati i potenziali valori *outlier*, il livello di approssimazione della distribuzione dei dati reali alla normalità viene valutato con un "Goodness-of-Fit Test" considerando sia i dati deprivati degli *outlier* che quelli comprensivi degli stessi.

Nello specifico, ai campioni ricadenti nelle diverse litologie considerate, sono state associate una o più distribuzioni tra le possibili: normale (N), log-normale (LN), gamma (G) o non parametrica (NP).

Sulla base dell'analisi statistica completata, si è proceduto poi alla determinazione dei limiti superiori dei tenori di fondo geochemico, per gli elementi considerati, utilizzando due approcci: 1) la stima del limite superiore di tolleranza (*Upper Tollerance Limit*) con confidenza al 95% e coefficiente di copertura 95% (95UTL95) 2) la stima del limite superiore di previsione (*Upper Prediction Limit*) al 95% (95UPL). Nello specifico, il primo (i.e., 95UTL95), rappresenta il valore al di sotto del quale ci si aspetta che cada il 95% della popolazione con una confidenza del 95% mentre il secondo (i.e., 95UPL) rappresenta il limite superiore dell'intervallo entro cui, con una data confidenza, ci si attende che cadano una o più osservazioni simultaneamente campionate dalla stessa popolazione da cui è stato tratto il campione e su cui è stato computato l'intervallo.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

Nella tabella 2 è riportata una sintesi delle stime dei limiti superiori dei valori di fondo (UBL) ottenute dai diversi metodi utilizzati e, nella penultima colonna della tabella, è riportato, per ogni elemento e litologia, il coefficiente di variabilità degli stessi valori UBL ottenuti.

In generale, Be, Tl, As e V mostrano una variabilità dei valori bassa, come è possibile verificare empiricamente dall'osservazione dei dati; al contrario, Cu e Zn mostrano una marcata variabilità che mette in evidenza come i diversi metodi utilizzati hanno, probabilmente, una diversa sensibilità agli *outlier* e, quindi, una differente robustezza statistica.

Nell'ultima colonna di tabella 2 sono, infine riportati i valori mediani, per elemento e litologia, dei vari UBL stimati. La mediana è, in genere, un operatore robusto poco sensibile agli *outlier* e, pertanto, è stata scelta come strumento ottimale per determinare in via definitiva i valori UBL di riferimento per le diverse litologie presenti nel contesto territoriale coinvolto da questo studio.

Ad ogni modo, a prescindere dalle litologie, il confronto dei valori mediani di UBL, determinati per Be, Tl, V, Cu e Zn, con le CSC nazionali previste per i siti destinati ad un uso verde pubblico e privato e residenziale ha mostrato, per

Tabella 2. Sintesi dei parametri stimati con le diverse metodologie per la definizione dei tenori di fondo geochimico

Litologia	UBL									
	EF-95P	EF-Max	MEDIANA + 2MAD	SA- MIDW	95UTL95 TOT	95UTL95 NO OUT	95 UPL TOT	95 UPL NO OUT	CV (%)	MEDIANA UBL
Berillio (Be) – mg kg-1										
ALV	8.0	9.9	8.2	7.2	9.1	9.3	8.7	8.8	9.7	8.75
LAV	5.6	5.9	6.0	5.4	7.1	6.3	6.4	5.9	8.7	5.95
PIR	7.5	8.4	7.2	7.3	8.2	8.2	8.0	7.9	5.7	7.95
Tallio (Tl) – mg kg-1										
ALV	2.89	3.05	2.60	2.17	2.64	-	2.61	-	11.3	2.63
LAV	2.50	2.52	3.14	2.30	3.38	3.26	3.14	3.05	14	3.09
PIR	2.83	3.21	2.79	2.31	2.70	-	2.64	-	10.7	2.74
Vanadio (V) – mg kg-1										
ALV	131	148	131	109	126	-	125	-	9.8	128.5
LAV	122	126	143	124	148	-	143	-	8.6	134.5
PIR	126	141	145	124	142	141	139	139	5.6	140
Arsenico (As) – mg kg-1										
ALV	19.3	22.1	16.2	15	19	19	18	18	11.6	18.5
LAV	12.9	13.3	18.7	13	23	-	21	-	26.5	16
PIR	15.3	17.5	17.4	15	20	19.9	19	19.0	10.9	18.2
Rame (Cu) – mg kg-1										
ALV	160	161	301	317	390	321	351	346	29.4	319
LAV	153	155	224	460	600	464	443	428	45.4	435.5
PIR	290	365	395	461	918	889	786	782	42.6	621.5
Zinco (Zn) – mg kg-1										
ALV	129	150	252	159	314	308	286	281	32.5	266.5
LAV	73	73	170	157	659	547	439	334	73	252
PIR	100	143	209	183	362	359	332	330	41.8	269.5

l'area di studio, una sostanziale dissimilarità tra i termini di confronto; nel dettaglio, infatti, tutti gli elementi (ad esclusione dell'As) sono caratterizzati da valori di fondo geochimico e, conseguentemente, da UBL superiori alle linee guida nazionali. L'As, invece, in controtendenza, è l'unico nel novero degli analiti considerati che presenta valori mediani delle UBL sostanzialmente sovrapponibili alle linee guida nazionali e, in alcuni casi (i.e., LAV), anche sensibilmente inferiori a queste ultime.

In ragione delle evidenze prodotte dal confronto tra valori mediani delle UBL e linee guida nazionali, i primi, relativi a Be, Tl, V, Cu e Zn, approssimati all'unità per esigenze di semplificazione ed applicabilità, sono stati proposti come sostitutivi delle seconde per i suoli ricadenti nell'area vesuviana e sarnese (Tab. 3).

Per quantificare gli effetti dell'eventuale applicazione dei valori sostitutivi proposti in tabella 3 sulla riclassificazione dei *topsoil* già utilizzati per la stima delle UBL, è stata calcolata l'eventuale riduzione in termini percentuali del numero di campioni che risulterebbe potenzialmente contaminato rispetto al semplice uso delle CSC nazionali. I risultati del calcolo sono riportati in tabella 4 e risulta

evidente come, per ciascuno dei cinque elementi chimici selezionati, l'applicazione di valori di riferimento stimati sulla base delle caratteristiche composizionali dei suoli locali produca un ridimensionamento sensibile del numero di campioni da considerare potenzialmente contaminati. Ovviamente la riduzione numerica relativa ai campioni corrisponde ad una sostanziale riduzione delle porzioni di territorio vesuviano e sarnese da considerare "fuorilegge" secondo la normativa nazionale. Nel caso del Tl, del Be e del V il decremento percentuale raggiunge valori che chiaramente mostrano la totale e assoluta inadeguatezza dei valori di riferimento proposti dallo strumento normativo, soprattutto quando ci si confronta con territori caratterizzati da una storia geologica complessa e da una varietà pedologica fortemente articolata. Nel caso del Cu e dello Zn, per i quali esiste notoriamente nei contesti antropizzati la possibilità concreta di un contributo derivante da attività umane, il minore decremento percentuale registrato, che rimane, comunque, piuttosto rilevante, sembra ulteriormente confermare l'effettività dei valori sostitutivi determinati: questi ultimi, infatti hanno permesso di discriminare nell'ambito dell'intero dataset utilizzato, quei campioni

Tabella 3. Valori di riferimento suggeriti per il limite superiore dell'intervallo dei tenori di fondo (UBL) di berillio, tallio, vanadio, rame e zinco per l'area degli ex-SIN "Aree del Litorale Vesuviano" e "Bacino idrografico del fiume Sarno" in relazione alle principali litologie individuate (ALV = Alluvioni; LAV= Lave; PIR=Piroclastiti)

Litologia	Sostitutivi CSC	CSC	CSC
		All. 5 Col. A	All. 5 Col. B
Berillio (Be) - mg/kg			
ALV	9		
LAV	6	2	10
PIR	8		
Tallio (Tl) - mg/kg			
ALV	3		
LAV	3	1	10
PIR	3		
Vanadio (V) - mg/kg			
ALV	129		
LAV	135	90	250
PIR	140		
Rame (Cu) - mg/kg			
ALV	319		
LAV	436	120	600
PIR	622		
Zinco (Zn) - mg/kg			
ALV	267		
LAV	252	150	1500
PIR	270		

(55 per il Cu, 66 per lo Zn) che sono verosimilmente oggetto di potenziale contaminazione da attività antropiche come si evince dalla loro collocazione spaziale nell'ambito dell'area di studio (Fig. 6).

Infatti, per quanto riguarda il Cu, la maggior parte dei campioni con concentrazioni superiori ai valori sostitutivi proposti si concentra in una fascia di territorio, con orientamento SW-NE, che lambisce le falde orientali del Vesuvio e che è notoriamente interessata dalla presenza di vigneti per la cui difesa biologica vengono storicamente impiegati fungicidi cuprici; per quanto riguarda lo Zn, i campioni eccedenti i valori sostitutivi di tabella 3 si concentrano principalmente in corrispondenza della fascia costiera tirrenica, caratterizzata dalla presenza di grandi arterie di comunicazione, ed in aree interne associate ad importanti volumi di traffico autoveicolare per il quale elementi come lo Zn (insieme a Pb ed ad altri metalli potenzialmente tossici) sono notoriamente *marker* geochimici.

5. CONCLUSIONI

Il lavoro prodotto ha permesso di evidenziare come la distribuzione di elevate concentrazioni di alcuni elementi nei suoli della regione Campania sia influenzata in maniera cospicua dalla geologia locale, piuttosto che dalla presenza di una contaminazione antropica marcata.

In tale ottica, si è voluto dimostrare che l'utilizzo di valori di riferimento unici a scala nazionale per l'individuazione di siti potenzialmente contaminati da sottoporre, eventualmente, anche a dispendiose procedure di analisi del rischio risulta essere una pratica potenzialmente deleteria in termini economici e di salvaguardia ambientale.

Nello specifico, i risultati ottenuti nell'ambito di questo lavoro hanno la presunzione di assumere una doppia valen-

Tabella 4. Valutazione del numero di campioni da considerare potenzialmente contaminato in base all'applicazione sia delle CSC per uso verde pubblico, privato e residenziale mutate dal D.Lgs. 152/2006 sia dei valori sostitutivi determinati sulla base dei valori UBL specifici per l'area di studio. La tabella riporta, inoltre, nell'ultima colonna il valore percentuale del decremento del numero totale di campioni di topsoil da considerare potenzialmente contaminati che si registra passando dall'applicazione delle CSC nazionali ai valori sostitutivi presentati in tabella 3

Elemento	N° campioni topsoil	N° campioni C > CSC	N° campioni C > Valori sostitutivi		Decremento Totale
			Litologia	Totali	
Berillio (Be)	421	420	ALV 7	23	94.5 %
			LAV 2		
			PIR 14		
Tallio (Tl)	542	529	ALV 0	3	99.4 %
			LAV 2		
			PIR 1		
Vanadio (V)	720	563	ALV 0	24	95.2 %
			LAV 8		
			PIR 16		
Rame (Cu)	720	511	ALV 9	55	89.2 %
			LAV 3		
			PIR 43		
Zinco (Zn)	720	211	ALV 17	62	71.6 %
			LAV 7		
			PIR 38		

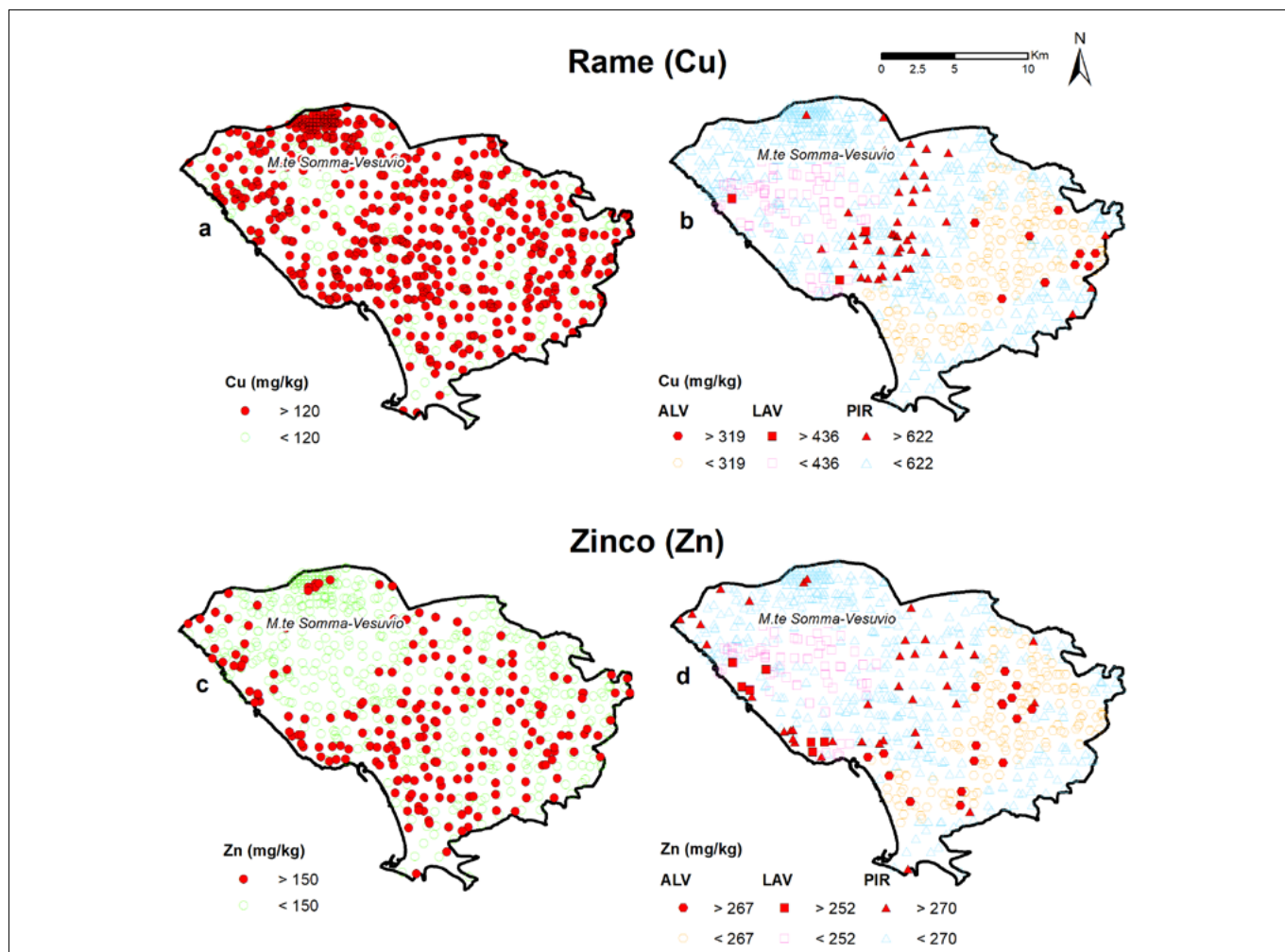


FIGURA 6. Mappe dei superamenti sia dei valori CSC (per uso verde pubblico e privato e residenziale) nazionali, rispettivamente, per Cu (a) e Zn (c) sia dei rispettivi valori sostitutivi (b, d) determinati per le diverse litologie presenti nell'area di studio.

za positiva: da un lato si è voluto fornire ad un territorio complesso come quello dell'area vesuviana e sarnese uno strumento operativo valido per la corretta discriminazione ed il giusto dimensionamento delle emergenze ambientali presenti e dall'altro si è inteso sviluppare un protocollo operativo che potesse essere applicabile ad altre aree del territorio regionale o nazionale per le quali vi dovesse essere l'esigenza di giungere, mediante un confronto metodologico aperto piuttosto che attraverso l'applicazione di una singola procedura predeterminata, alla stima dei tenori di fondo naturali e alla definizione di valori di riferimento da utilizzare localmente anche a scala di sito nei progetti di caratterizzazione ambientale.

BIBLIOGRAFIA

ALBANESE S., DE VIVO B., LIMA A. AND CICHELLA D. (2007), *Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy)*. Journal of Geochemical Exploration 93(1): 21-34.

CHENG Q., AGTERBERG F.P. AND BONHAM-CARTER G.F. (1996), *A spatial analysis method for geochemical anomaly separation*. Journal of Geochemical Exploration 56(3): 183-195.

CHENG Q., BONHAM-CARTER G.F. AND RAINES G.L. (2001), *GeoDAS: A new GIS system for spatial analysis of geochemical data sets for mineral exploration and*

environmental assessment. The 20th International Geochemical Exploration Symposium (IGES). Santiago de Chile, 6/5-10/5: 42-43.

DE VIVO B., CICHELLA D., LIMA A. *et al.* (2021), *Monitoraggio geochimico-ambientale dei suoli della regione Campania: progetto Campania Trasparente volume I*. Roma: Aracne Editrice.

LIMA A., DE VIVO B., CICHELLA D., CORTINI M. AND ALBANESE S. (2003), *Multifractal IDW interpolation and fractal filtering method in environmental studies: an application on regional stream sediments of (Italy), Campania region*. Applied geochemistry 18(12): 1853-1865.

LIMA A., PLANT J.A., DE VIVO B., TARVAINEN T., ALBANESE S. AND CICHELLA D. (2008), *Interpolation methods for geochemical maps: a comparative study using arsenic data from European stream waters*. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis 8(1): 41-48.

ISPRA (2019), *Linee guida per la determinazione dei valori di fondo per i suoli e per le acque sotterranee: Delibera del Consiglio SNPA*. Manuali e Linee Guida 174/2018

REIMANN C., FILZMOSER P., GARRETT R.G. AND DUTTER R. (2008), *Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics with R*. Chichester: Wiley.

SPECTOR A. AND GRANT F.S. (1970), *Statistical models for interpreting aeromagnetic data*. Geophysics 35(2): 293-302.

Definizione dei valori di fondo antropico da solventi clorurati nelle acque sotterranee. Risultati di uno studio propedeutico effettuato nella regione Piemonte

Definition of anthropogenic diffuse pollution background levels for chlorinated compounds in the groundwater. Results of a preliminary study carried out in the Piedmont Region

CHIARA ARIOTTI¹, CARLO MANZO^{3*}, STEFANO BURATTO², GIACOMO DE PETRINI³, LUCA MALLÉN¹, CLAUDIA MIGNELLI⁴, TOMMASO NICCOLI², GABRIELE NICOLÒ², GABRIELLA PORTA⁴

¹ ARPA Piemonte, Dipartimento Tematico Valutazioni Ambientali

² ARPA Piemonte, Coordinamento servizi, ICT e promozione ambientale

³ ARPA Piemonte, Dipartimento Territoriale Piemonte Nord Ovest

⁴ ARPA Piemonte, Dipartimento Territoriale Piemonte Nord Est

*Corresponding author

E-mail: c.manzo@arpa.piemonte.it (C. Manzo), c.ariotti@arpa.piemonte.it (C. Ariotti), s.buratto@arpa.piemonte.it (S. Buratto), g.depetrini@arpa.piemonte.it (G. De Petrini), l.mallen@arpa.piemonte.it (L. Mallen), c.mignelli@arpa.piemonte.it (C. Mignelli), t.niccoli@arpa.piemonte.it (T. Niccoli), gabriele.nicolo@arpa.piemonte.it (G. Nicolò), g.porta@arpa.piemonte.it (G. Porta)

SOMMARIO

Lo studio descritto riguarda l'identificazione di fenomeni di inquinamento diffuso e la definizione dei valori di fondo antropico in due siti campione nella regione Piemonte: la zona urbana a sud di Torino e la zona di Biella. Allo scopo sono stati monitorati 120 pozzi/piezometri captanti l'acquifero superficiale costituito, in entrambi i siti prescelti, da depositi fluviali e fluvioglaciali di granulometria prevalentemente ghiaioso-sabbiosa. I solventi clorurati, in modo particolare il tetracloroetilene, sono stati largamente utilizzati in alcune attività industriali chimiche, meccaniche e tessili. Il triclorometano, oltre ad una possibile origine industriale, può anche risultare un composto di neoformazione derivante dal trattamento delle acque con cloro attivo (Deborde M. e Von Gunten U., 2008; I. Evlampidou et al., 2020).

I risultati analitici hanno mostrato diffusi superamenti dei limiti normativi di tetracloroetilene, 1,1-dicloroetilene, 1,2-dicloropropano e triclorometano. Nel sito di Torino si riscontra una contaminazione di fondo, specialmente nella parte centrale ed orientale a più intensa urbanizzazione e a maggior densità di insediamenti industriali, a cui si sovrappongono alcune zone di anomalia collegabili a fonti puntuali sia conclamate sia non note. Il cloroformio presenta uno schema di distribuzione in parte differente, aspetto che può risultare compatibile con origini derivanti da perdite diffuse da reti idriche, collocate specialmente nella zona urbana. Analoghe evidenze possono essere delineate per il sito di Biella: in tale contesto la contaminazione diffusa è circoscritta alla parte settentrionale e centrale del territorio indagato, coincidente anche in questo caso con il settore più urbanizzato ed industrializzato.

Al fine di testare il modello concettuale sono stati utilizzati alcuni metodi geostatistici: l'indice I di Moran di

autocorrelazione spaziale poligoni di Thiessen-Voronoi e le Ellissi Deviazionali. I risultati hanno così permesso di identificare le sub-aree ed i relativi data-set, su cui sono stati calcolati i valori di fondo antropico mediante lo stimatore statistico UTL-95%-95%.

I risultati portano a identificare due differenti casistiche, così come delineate da SNPA (2017): a) il caso del triclorometano, per cui le sorgenti contaminanti risultano esse stesse a carattere diffuso e b) il caso del tetracloroetilene (e relativi congeneri), riconducibile a una molteplicità indifferenziata di fonti di contaminazione storiche, non più identificabili.

Parole chiave: Piemonte, tetracloroetilene, triclorometano, contaminazione diffusa, valori di fondo antropico.

ABSTRACT

This article presents the results of a preparatory study concerning diffuse groundwater contamination by chlorinated compounds in the Piedmont Region. The study is part of a project financed by the Piedmont Regional Government titled "Preparatory study for the definition of groundwater anthropogenic background values of chlorinated compounds in the Piedmont Region". More specifically, the project has been carried out in two different zones within the urban areas of Turin and Biella, through the sampling of about 120 private and public wells.

The former case, which is situated in the southern part of Turin hinterland, extends for 15 km West to East and 6 km North to South, including both urbanized and suburban areas of six municipalities (Torino, Rivalta, Orbassano, Beinasco, Nichelino and Moncalieri). The latter, which is located in the town of Biella as well as in its southern area, extends for approximately 6 km North to South and 5 km West to East, within portions of seven municipalities (Biella, Gagli-

anico, Ponderano, Sandigliano, Candelo, Verrone and Benna). The groundwater bodies sampled in both sites consist of sandy-gravel alluvial and fluvio-glacial deposits holding shallow aquifers, with high and slightly variable thickness and permeability (the higher permeabilities / thickness located in the Turin site, the lower in the Biella one).

Chlorinated solvents in general and perchloroethylene especially, has been largely utilized in the chemical, mechanical and fabric washing industries over the past decades. Otherwise the presence of trichloromethane (chloroform) can be an accidental consequence of water disinfection by chlorine and/or chlorine dioxide (Deborde M. & Von Gunten U., 2008; I. Evlampidou et al., 2020). More in detail, trichloromethane can be the result of reactions taking place in effluent water, particularly in presence of discharges of high-chlorinated waters by industrial and civil activities (swimming pools, dry-cleaners, sanitary facilities, paper mills, domestic and industrial washing water and water treatment systems in general).

In the case in question we found diffuse exceeding of Italian regulatory limits in groundwater mainly with respect to perchloroethylene, 1,1-dichloroethylene, 1,2-dichloropropane and chloroform (the Italian regulatory limit for both sewage discharge and drinking water can be up to some orders of magnitude higher than the groundwater ones).

More in detail, the main results concerning the Turin site show a widespread low-level contamination by chlorinated compounds in the central and eastern part of the area as well as some distinct “anomaly zones” and/or “hot-spots” with higher concentrations (these latter related to both known and unknown contaminant sources). However, the distribution pattern of chloroform seems slightly different from the sketch traced for the other compounds listed above. This can be consistent with the peculiar sources of chloroform defined above, which are located especially in the easternmost urbanized area.

The results concerning the Biella site are very much alike, although they show a slightly different and specific behaviour of perchloroethylene that is likely to be mostly connected with the activity of fabric washing typical of this area.

In the latter site, widespread contamination mainly affects the northern and central zones, which are more urbanised and industrialised, thus confirming that “land use” is mainly responsible for the presence of chlorinated compounds in groundwater.

In order to test the hypothesis sketched above we used some geostatistical tools such as spatial autocorrelation tests (Moran's I) Thiessen-Voronoy polygons and Deviation ellipsoids.

Both the geostatistical tests and the contamination conceptual model enabled us to identify some sub-zones and their relative datasets, through which we defined the anthropogenic background values using the UTL-95%-95% estimator.

The presented results suggest that the groundwater diffuse pollution detected in the two above-mentioned sites are ascribable to two different cases cited by SNPA (2017) with respect to diffuse contamination: a) the case

of trichloromethane, whose sources are themselves widespread and anyway connected with a relatively undifferentiated community; b) the case of tetrachloroethylene (and similar or correlated compounds) which originates from several various historical point sources of pollution which are no longer discernible nor identifiable.

Keywords: Piedmont, trichloromethane, tetrachloroethylene, diffuse contamination, anthropogenic background values.

1. INTRODUZIONE

Lo “Studio propedeutico alla definizione dei valori di fondo antropico per i solventi clorurati maggiormente presenti nelle acque sotterranee della regione Piemonte”, di cui vengono presentati i principali risultati, è frutto della collaborazione tra ARPA Piemonte e Regione Piemonte - Direzione Ambiente, Energia e Territorio, settori Tutela delle Acque e Servizi Ambientali. Lo studio costituisce il punto di partenza per l'identificazione di strumenti e proposte operative per la gestione di tali aree ed ha come obiettivo, a scala regionale, la prevenzione del peggioramento della qualità del corpo idrico sotterraneo mentre, a scala locale, la definizione del limite di intervento da adottare nei singoli siti contaminati presenti all'interno dell'area di studio.

Nella prima fase del progetto, svolta tra novembre 2017 e dicembre 2018, sono state individuate le aree del territorio piemontese caratterizzate da maggiore criticità per la presenza di solventi clorurati in falda superficiale, connessa ad attività antropiche di vario genere. In tale fase sono stati utilizzati dati derivanti dal monitoraggio delle acque sotterranee, effettuato nel tempo a vario titolo e a diversi denominatori di scala, sia in pozzi appartenenti alla rete regionale di monitoraggio, sia nelle reti locali approntate per il controllo di siti in bonifica e discariche.

Per le aree caratterizzate da contaminazioni sufficientemente note, sono state raccolte le informazioni disponibili sulla contaminazione e sull'impatto potenziale nel contesto considerato. Tali elementi sono stati organizzati in un database grafico-relazionale a partire dal quale è stata sviluppata una metodologia di comparazione oggettiva dei siti individuati (in totale 14) e stilata una classifica di priorità in base a otto criteri: numero di pressioni e di bersagli, dimensione dell'area contaminata, numero di punti di campionamento, rapporto tra il numero dei punti di campionamento con almeno un superamento dei limiti normativi per solventi clorurati e il numero dei punti di campionamento totali, valore del descrittore statistico della contaminazione (mediana calcolata per tetrachloroethylene, trichloroethylene e trichlorometano), presenza di una rete di monitoraggio già esistente e numero di campagne di campionamento eseguite nel tempo di riferimento.

A conclusione di questa fase sono stati individuati i primi due areali (Fig. 1) per i quali definire e sperimentare la metodologia di studio, che successivamente potrà essere eventualmente applicata alle altre aree critiche: uno ubicato in provincia di Torino ed un secondo in provincia di Biella. La fase di approfondimento sui due siti prescelti si è svolta negli anni 2019 e 2020.

Per definire l'area di indagine di dettaglio è stato individuato un poligono, denominato "interno" sulla base delle informazioni pregresse, successivamente ampliato in modo da poter ragionevolmente delimitare l'area potenzialmente interessata dalla contaminazione diffusa (poligono "esterno").

La scala di indagine utilizzata è intermedia tra quella della rete di monitoraggio regionale e quella tipica di un singolo sito contaminato, con l'obiettivo di discriminare la contaminazione generata da una sorgente antropica puntuale da quella generata da una sorgente diffusa.

bile selezionare quelli con profondità e battente idrico più compatibili con la caratterizzazione della falda superficiale. Come ulteriore criterio preferenziale, sono stati inoltre selezionati punti di monitoraggio che garantiscono la disponibilità pluriennale di dati.

La disposizione spaziale dei punti di campionamento è stata valutata con la tecnica geostatistica denominata *Quadrat Analysis* che appartiene ai metodi PPA (*Point Pattern Analysis*) per verificare che fosse compatibile con una collocazione random, e quindi rappresentativa dell'area di

PRIME AREE DI APPROFONDIMENTO IN REGIONE PIEMONTE: CITTA' METROPOLITANA DI TORINO E PROVINCIA DI BIELLA

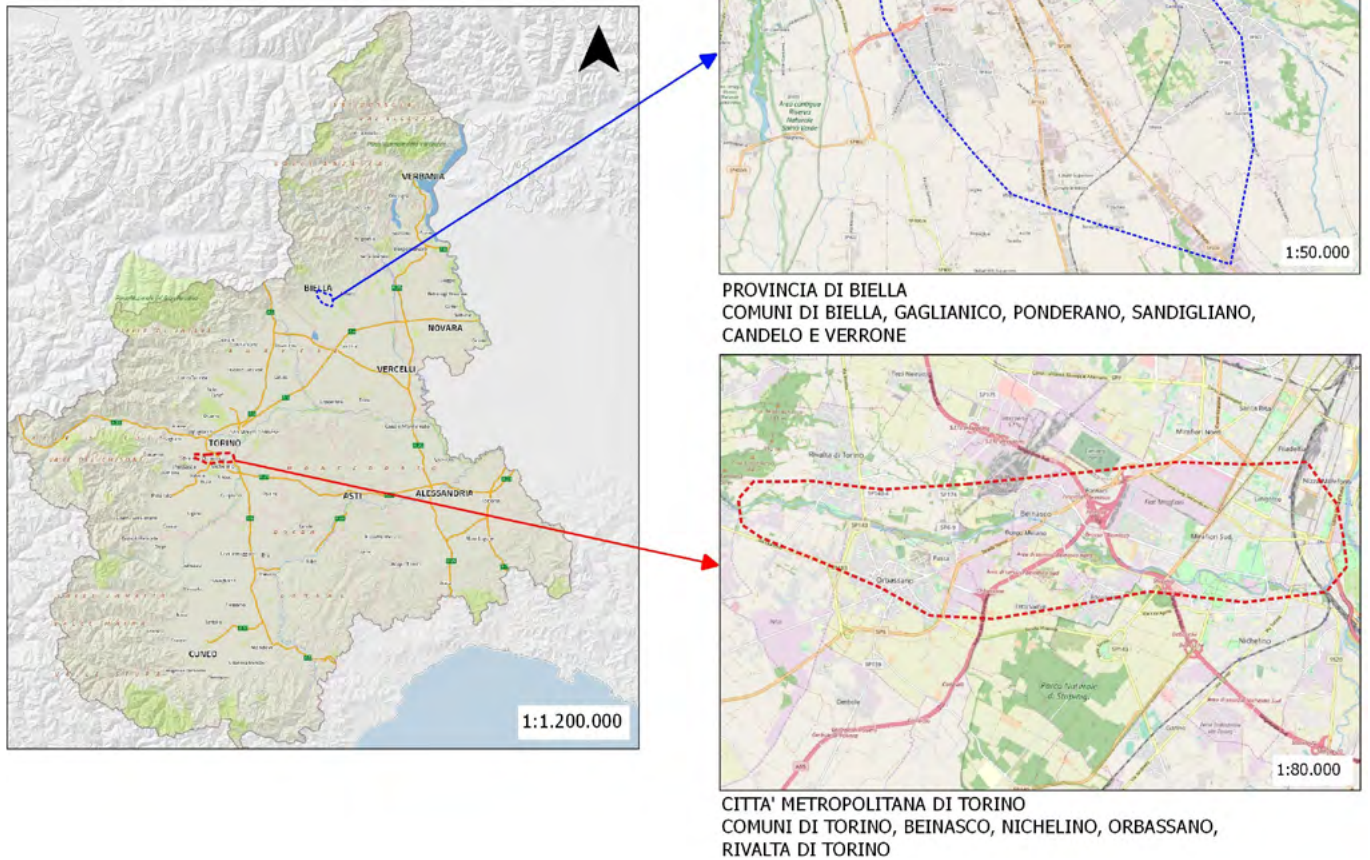


FIGURA 1. Aree di indagine selezionate: Biella (in alto) e Torino (in basso).

2. MATERIALI E METODI

2.1 Definizione della rete di monitoraggio

Per la scelta dei punti di campionamento è stato utilizzato un metodo di tipo misto, sistematico a griglia e ragionato. I punti da campionare all'interno di ciascuna maglia sono stati scelti con metodo ragionato, anche tenendo conto dei pennacchi di contaminazione noti.

Nei casi in cui sono risultati presenti più punti nella stessa maglia, si è data preferenza ai piezometri (specificamente realizzati per il monitoraggio quali-quantitativo delle acque sotterranee) anziché ai pozzi di uso civile, domestico o industriale, in quanto questi ultimi non sempre possiedono caratteristiche ottimali allo scopo. Nelle maglie di indagine in cui sono stati individuati esclusivamente pozzi per approvvigionamento idrico si è ritenuto preferi-

indagine nel suo complesso senza privilegiare porzioni della stessa con raggruppamenti/rarefazioni di punti. Il relativo indice VMR (*Variance Mean Ratio*) è risultato per entrambe le aree di Biella e Torino "random-compatibile" (VMR~1, p-value rispettivi pari a 0.93 e 0.41).

Sui presidi selezionati sono stati ricercati i parametri: tetracloroetilene (PCE), tricloroetilene (TCE), 1,2-dicloroetilene (1,2DCE) - CIS e TRANS¹, 1,1-dicloroetilene (1,1DCE), cloroetilene (cloruro di vinile, CVM), 1,1,1-tricloroetano (1,1,1TCA), 1,1,2- tricloroetano (1,1,2TCA), 1,1-dicloroetano (1,1DCA), 1,2-dicloroetano (1,2DCA), triclorometano (cloroformio), 1,2-dicloropropano.

¹ La distinzione degli isomeri del 1,2-dicloroetilene starebbe ad indicare, secondo alcune fonti bibliografiche, una differente modalità di degradazione del tetracloroetilene.

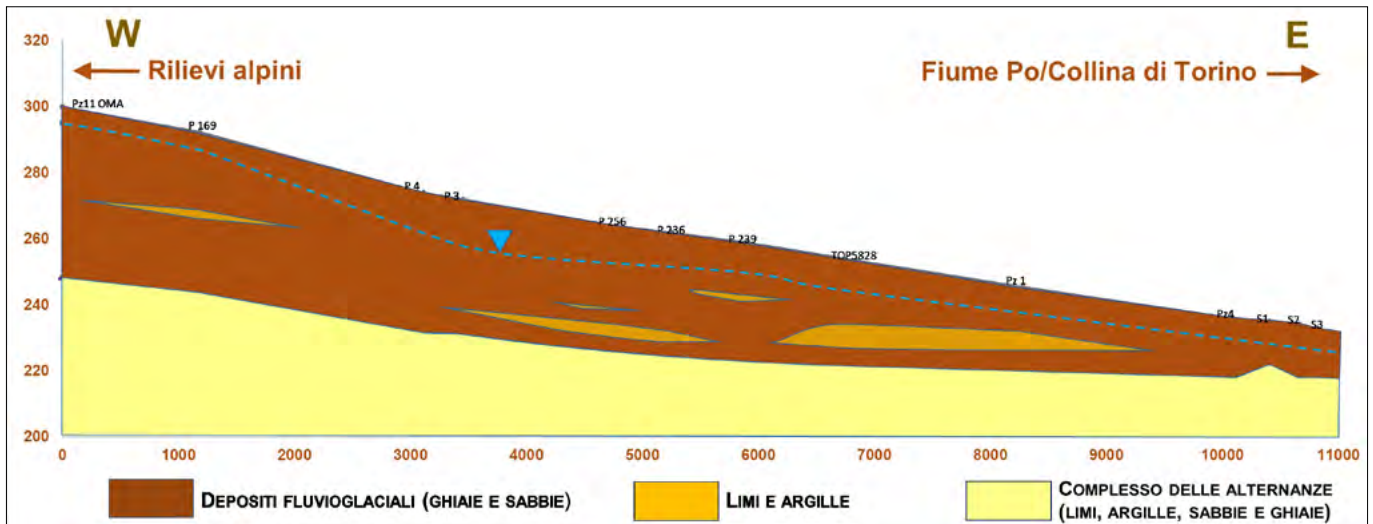


FIGURA 2. Area di indagine di Torino: sezione geologica longitudinale da ovest verso est (corrispondente alla direzione media del flusso idrico della falda superficiale).

2.2 Quadro idrogeologico

La caratterizzazione della contaminazione diffusa ha riguardato il “primo acquifero” che per entrambe le aree prese in esame è costituito da depositi fluvio-glaciali quaternari prevalentemente ghiaioso sabbiosi, ospitanti una falda acquifera a superficie libera (GWB-S1 - Pianura Novarese, Biellese, Vercellese e GWB-S3b - Pianura Torinese compresa tra i corsi d’acqua Stura di Lanzo, Po e Chisola). Secondo la definizione dell’art. 2 della L.R. 30 aprile 1996 n.22 in materia di ricerca, uso e tutela delle acque sotterranee, tale corpo idrico si identifica con “*la falda idrica più vicina alla superficie del suolo alimentata direttamente dalle acque di infiltrazione superficiali ed in diretta connessione con il reticolo idrografico*”. Le situazioni geomorfologiche e idrogeologiche delle due aree sono differenti e pertanto hanno richiesto diversi approcci/verifiche di congruità al modello concettuale. Nell’area di Torino è stato necessario verificare la congruenza degli intervalli filtranti dei pozzi della rete di monitoraggio con il modello concettuale idrogeologico, con particolare riferimento agli spessori degli acquiferi oggetto di indagine. In tale area inoltre in alcune situazioni

risulta dubbia la differenziazione tra acquifero superficiale e profondo, pertanto è stato necessario effettuare alcuni approfondimenti mediante il reperimento di stratigrafie di pozzi e sondaggi all’interno della zona di studio. L’individuazione locale della base dell’acquifero è stata realizzata seguendo un criterio di tipo litostratigrafico (Regione Piemonte, 2009), che consiste nell’identificazione di un orizzonte di depositi limoso-argillosi con spessori significativi e sufficientemente continuo, tale da delimitare il complesso superficiale (depositi fluvio-glaciali) dal sottostante “complesso delle alternanze” (depositi fluvio-lacustri). In Fig. 2 è rappresentata una sezione longitudinale esplicitiva in direzione ovest-est che evidenzia la superficie di contatto dell’acquifero superficiale per l’area di Torino stimata mediante tale criterio.

L’area di indagine di Biella è collocata al piede dei rilievi alpini e contraddistinta a nord dall’antica conoide alluvionale del torrente Cervo e verso sud dai sistemi di terrazzi alluvionali di origine post-glaciale. In particolare, in corrispondenza della città di Biella, nella porzione più settentrionale, l’acquifero superficiale è caratterizzato da un oriz-

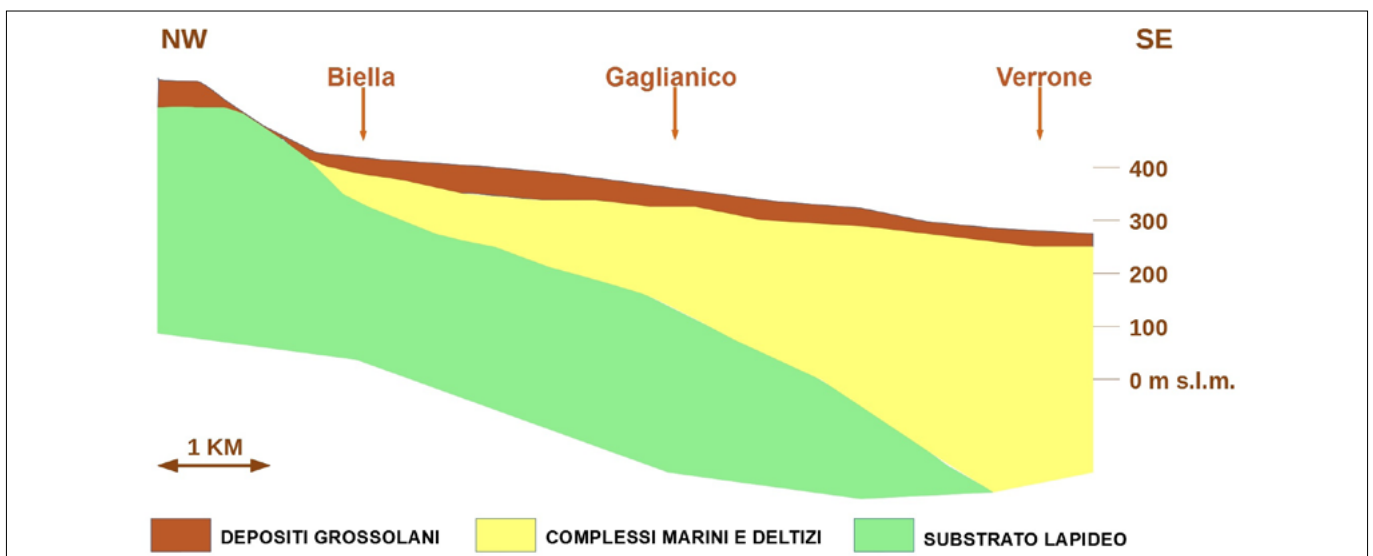


FIGURA 3. Area di indagine di Biella: profilo litologico del sottosuolo ricostruito in corrispondenza dell’asse del conoide di Biella (tratto da Maffeo, 2009).

zonte di ridotto spessore e bassa permeabilità che poggia direttamente sul substrato roccioso (Fig. 3). Il gradiente piezometrico risulta elevato e la falda di scarsa produttività, caratteristiche che possono limitare il trasporto dei contaminanti e la coalescenza tra sorgenti di contaminazione puntuali. In tale settore pertanto è stato necessario verificare, attraverso approfondimenti stratigrafici, la continuità laterale dell'acquifero e la coerenza del modello idrogeologico con il modello concettuale della contaminazione. Più a Sud l'asse della conoide degrada verso un orizzonte ghiaioso sabbioso di depositi alluvionali e fluvio-glaciali con spessore di circa 20-30 m, che ospita l'acquifero a falda libera, la cui base è convenzionalmente posta a profondità generalmente comprese tra 15 e 40 m da p.c. Le caratteristiche idrogeologiche e idrodinamiche della porzione a Sud di Biella erano già state oggetto di precedenti studi (Maffeo, 2009).

2.3 Conoscenze pregresse sul quadro della contaminazione da solventi clorurati.

Lo studio nelle aree di approfondimento selezionate ha come base di partenza alcune indagini pregresse riguardanti zone arealmente estese e perlopiù caratterizzate da concentrazioni importanti di tetracloroetilene, riconducibili a fonti di contaminazione puntuale derivanti da attività produttive. Non erano invece state condotte indagini sistematiche sulla contaminazione da cloroformio.

La Fig. 4 rappresenta i livelli di concentrazione e le rispettive zone di anomalia identificate attraverso indagini pregresse realizzate tra il 2008 ed il 2014 nella zona sud di Torino e comuni limitrofi (Rivalta, Orbassano, Beinasco). I livelli di contaminazione più elevati riguardano principalmente il tetracloroetilene, con concentrazioni comprese tra alcune decine ed alcune centinaia di $\mu\text{g/l}$.

La situazione illustrata in Fig. 5 (in parte ricavata dalla tesi di M. Cerutti, 2014) rappresenta il modello concettuale preliminare dell'area di Biella, ove le indagini condotte da Arpa tra il 2010 e il 2018 avevano messo in luce la presenza di numerose sorgenti puntuali da tetracloroetilene. Qui sono state individuate due sorgenti di contaminazione riconducibili all'attività di lavasecco svolta in passato da aziende ancora attive e attualmente sottoposte a procedimento di bonifica. Tali fonti contaminanti erano caratterizzate, alla data del rinvenimento, da elevate concentrazioni di tetracloroetilene in prima falda (comprese tra 10.000 a 100.000 $\mu\text{g/l}$), che interessavano in minor misura anche la falda profonda. Il primo dei due siti sopra menzionati ha dato origine ad un esteso pennacchio di contaminazione che interessa il comune di Gaglianico, a sud di Biella. Lateralmente sono stati riscontrati alcuni hot-spot di contaminazione di cui non è stata individuata l'origine, parzialmente coalescenti con l'area più avanzata del pennacchio di migrazione originato dalla sorgente individuata in Biella. Infine, al confine meridionale dell'area indagata, è presente una ulteriore fonte di contaminazione da solventi clorurati, imputabile ad una azienda chimica. I numerosi monitoraggi effettuati hanno consentito di osservare evoluzione temporale e spaziale nonché gli effetti prodotti

dalle misure di sicurezza/interventi di bonifica adottati. Ad oggi permangono alcuni elementi di incertezza circa la presenza di possibili contributi di contaminazione non ancora conosciuti nella porzione centrale dell'area indagata.

3. RISULTATI

3.1 Quadro generale dei composti clorurati presenti

I risultati analitici delle campagne di monitoraggio effettuate negli anni 2019-2020 fanno emergere, per entrambe le aree, l'elevata ricorrenza di superamenti delle CSC dei composti tetracloroetilene e triclorometano ed in minor misura di 1,1-dicloroetilene, 1,2-dicloropropano e tricloroetilene (è più rara invece l'occorrenza del cloruro di vinile).

Considerata la correlazione/distribuzione spaziale dei superamenti, le caratteristiche chimico-fisiche di tali composti ed il loro utilizzo, questi sono stati considerati riconducibili a due differenti tipologie di inquinamento. La prima è caratterizzata dal tetracloroetilene e relativi prodotti di degradazione (tricloroetilene, 1,1-dicloroetilene, ecc). In tale gruppo può essere annoverato anche l'1,2-dicloropropano, non identificabile come congenere del tetracloroetilene ma come composto già presente nelle miscele di solventi usate in ambito industriale. La seconda tipologia è rappresentata essenzialmente dal triclorometano, identificabile come composto di neoformazione derivante dall'interazione tra cloro attivo e la frazione di componente organica presente nelle acque (Deborde M. e Von Gunten U., 2008; I. Evlampidou et al., 2020). Tale reazione può avvenire ad esempio nelle linee fognarie o presso gli scarichi delle piscine, qualora l'acqua sia fortemente additivata con ipoclorito di sodio². Pertanto, mentre la prima tipologia è riconducibile a fonti di rilascio puntuali e parzialmente coalescenti poste presso attività industriali di vario tipo, la seconda può essere associata principalmente ad un'origine diffusa legata alle perdite dalle reti idriche/fognarie, a cui possono sovrapporsi contributi locali a carattere puntuale o sporadico (ospedali, piscine ed alcune tipologie di attività industriali).

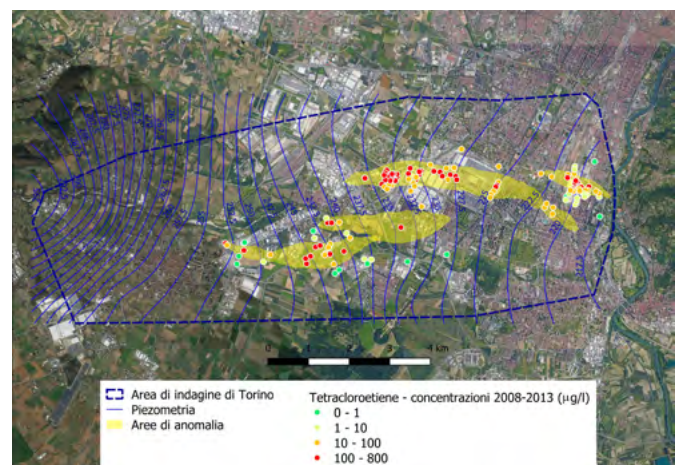


FIGURA 4. Conoscenze pregresse sugli areali di contaminazione da tetracloroetilene nell'area di indagine di Torino.

2 L'ipoclorito è uno dei composti più comunemente usati per la disinfezione dell'acqua e può essere applicato per la disattivazione della maggior parte dei microorganismi.

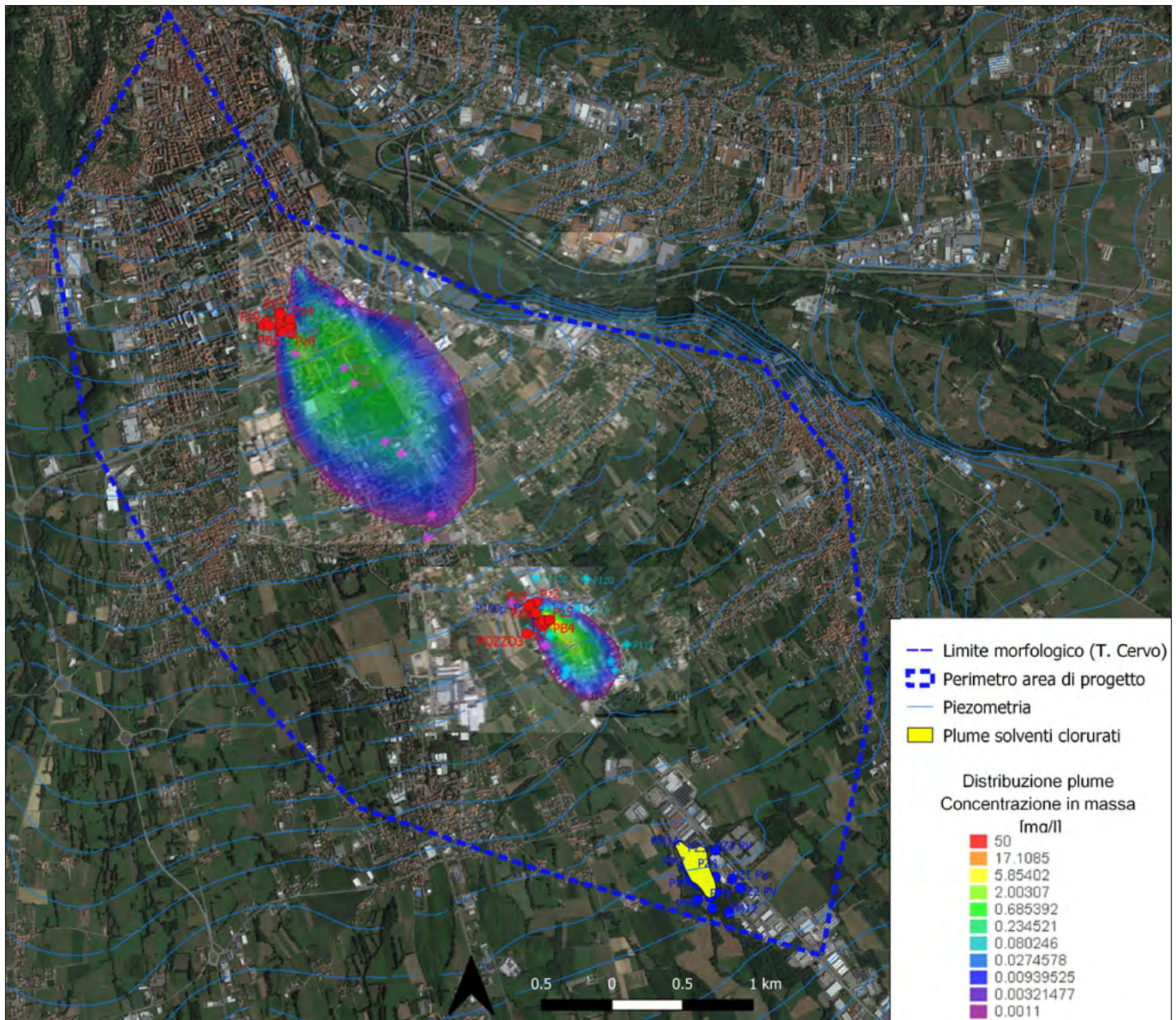


FIGURA 5. Conoscenze pregresse sugli areali di contaminazione da tetracloroetilene nell'area di indagine di Biella (tratta e modificata da Cerutti, 2014).

3.1.1 Fonti da comparto industriale: distribuzione del tetracloroetilene.

Nella Fig. 6 vengono rappresentate, attraverso scala cromatica, le classi di concentrazione di tetracloroetilene, rilevate nelle diverse campagne di monitoraggio effettuate (cerchi concentrici). Il quadro della contaminazione riscontrato nelle due aree di indagine risulta differente per concentrazioni e distribuzione.

Si può constatare il carattere diffuso di superamenti del tetracloroetilene, in particolar modo per l'area di Torino, a più elevata densità di urbanizzazione e di insediamenti industriali. Sono confermati i fenomeni a carattere storico, ascrivibili alle aree di anomalia già citate. All'interno delle aree di anomalia figurano concentrazioni sempre superiori ai 10 $\mu\text{g}/\text{l}$, con valori di picco nell'ordine delle centinaia - migliaia di $\mu\text{g}/\text{l}$, che si configurano pertanto di natura distinta rispetto al fondo antropico vero e proprio (aree delimitate con linea in tratteggio rosso).

Nell'area di indagine di Biella sono state riscontrate frequentemente concentrazioni molto elevate di tetracloroetilene, spesso superiori a centinaia di $\mu\text{g}/\text{l}$: i valori più elevati sono

stati rilevati nella porzione meridionale dell'area di indagine, a valle di fonti puntuali di contaminazione già individuate in precedenza, originatesi in corrispondenza di aziende che hanno utilizzato tale sostanza nel loro processo produttivo. Si tratta perlopiù di lavanderie industriali e industrie chimiche, attualmente sottoposte a bonifica, localizzate lungo un asse a direzione NNW-SSE che si diparte dalla porzione meridionale del territorio comunale di Biella e lungo la SP230.

I pozzi campionati nell'area nord-est della città di Biella hanno evidenziato una percentuale di valori anomali e/o di hot-spot di tetracloroetilene molto elevata (punti di monitoraggio BI0766P, BI0759 e BI0718P); nell'area si riscontrano inoltre 2 pozzi con valori meno rilevanti, ma superiori alla CSC (BI0758P e BI0714P). La zona è stata caratterizzata dalla presenza di numerose industrie tessili, anche in spazi ora riconvertiti ad uso residenziale/commerciale, che verosimilmente rappresentano la sorgente degli inquinamenti. Si tratta di molteplici fonti puntuali di cui, a causa della scarsa disponibilità di pozzi e piezometri, è impossibile verificare la continuità laterale e la relativa diffusione. Le caratteristiche idrogeologiche dell'area farebbero tuttavia ipotizzare che vi

sia stato un limitato trasporto degli inquinanti a causa della ridotta potenzialità e continuità spaziale delle falde acquifere che caratterizzano il sottosuolo dell'area.

Nella porzione occidentale della città di Biella vengono messi in luce alcuni punti critici (BI0755P, BI0715P, BI0345P, BI0760P), nei quali sembrano sussistere gradienti di flusso e

decrementi di contaminazione da monte verso valle. Ad oggi non è stata tuttavia accertata alcuna fonte di contaminazione puntuale e pertanto, in assenza di ulteriori evidenze, non si può definire un pennacchio di contaminazione.

Inoltre, sono presenti aree in cui non è stata ancora accertata una fonte di contaminazione puntuale ma sembra

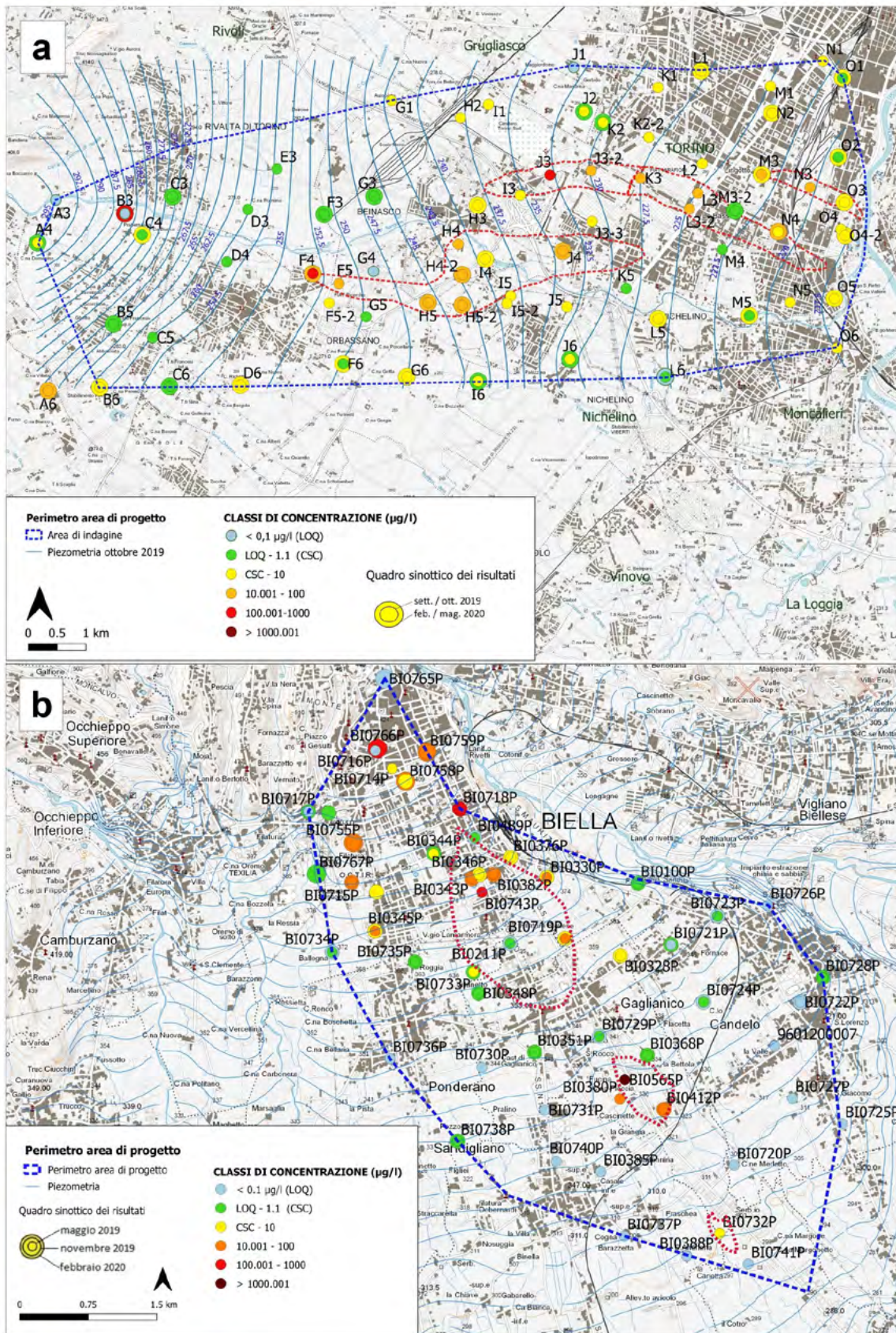


FIGURA 6. Tetracloroetilene: risultati dei monitoraggi degli anni 2019 e 2020, per l'area di indagine di Torino (a) e di Biella (b). Sono delimitate in rosso le aree di anomalia già note.

no sussistere elementi che portano ad ipotizzare la presenza di ulteriori sorgenti contaminanti non ancora identificate e/o ad un fenomeno di contaminazione a carattere più diffuso (porzione centro-settentrionale dell'area di indagine, tra la porzione meridionale della città di Biella ed i comuni adiacenti, come trattato più in dettaglio nel seguito).

3.1.2 Fonti diffuse da comparto civile: distribuzione del triclorometano

Il "pattern" di contaminazione da triclorometano presenta analogie tra Torino e Biella, indicando come le aree con supe-ramenti diffusi siano quelle a più alta densità di urbanizzato, aspetto che verrà messo in evidenza con maggior dettaglio nel

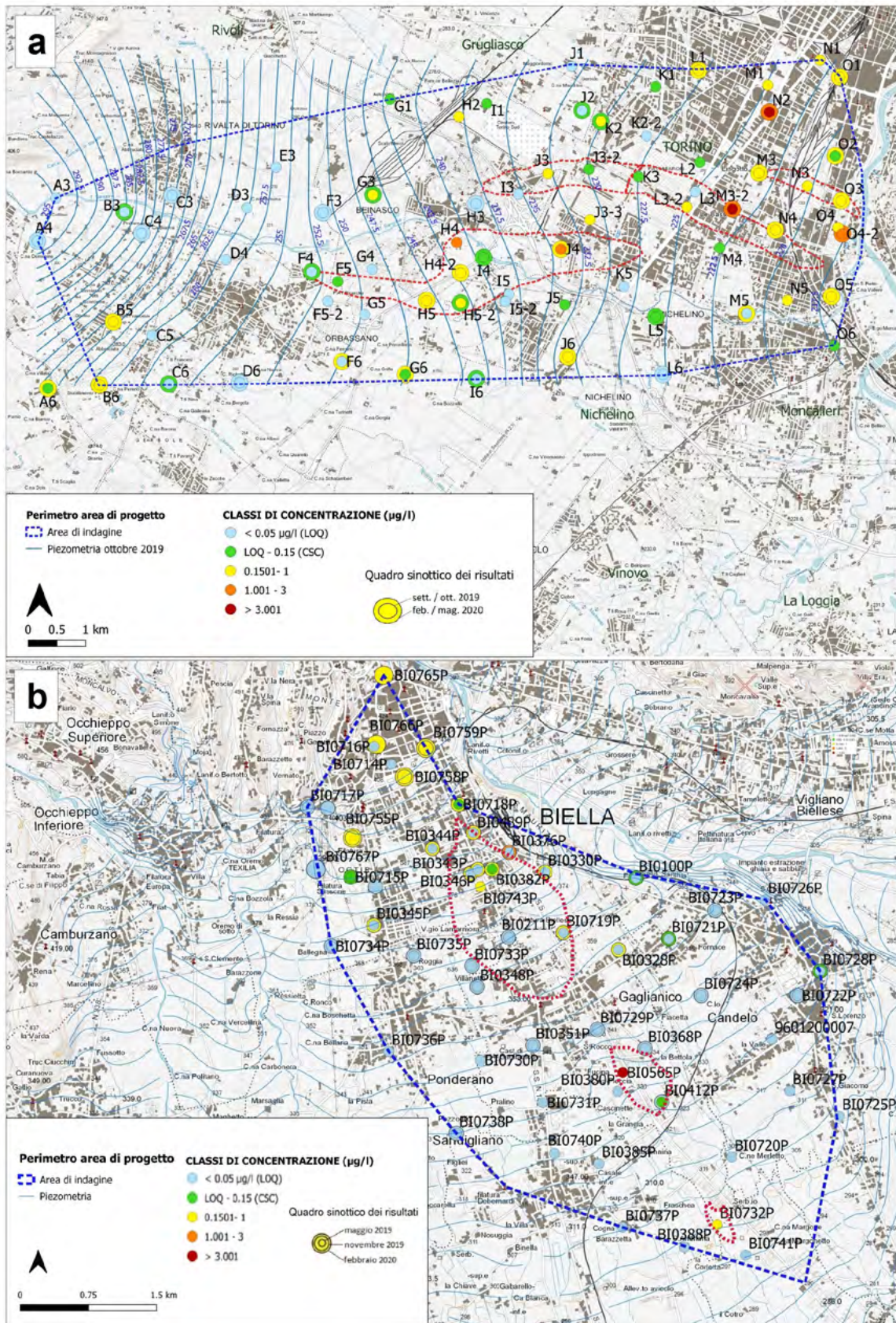


FIGURA 7. Triclorometano: risultati dei monitoraggi degli anni 2019 e 2020, per l'area di indagine di Torino (a) e di Biella (b). Sono delimitate in rosso le aree di anomalia già note.

seguito. Nella Fig. 7 viene rappresentato il quadro delle concentrazioni riscontrato per il triclorometano nelle due zone nei monitoraggi 2019-2020. Vengono delineate le aree di anomalia storica (perimetrate in linea tratteggiata rossa), tuttavia non è evidente in questo caso la presenza di una situazione di contaminazione nettamente più elevata all'interno di tali zone rispetto al contesto circostante. Nel sito di Torino compaiono tuttavia due situazioni di anomalia puntuale differenti, con concentrazioni massime pari rispettivamente a 14 µg/l e 7.5 µg/l, probabilmente associabili alla vicinanza di alcune piscine. Le concentrazioni più elevate sono state riscontrate in modo particolare nella zona orientale del dominio di studio, caratterizzata da una più alta densità di urbanizzato.

Nell'area biellese considerata (Fig. 6-b), i superamenti diffusi del limite normativo (con concentrazioni piuttosto omogenee) ricadono nella zona nord, quella prettamente urbana della città di Biella. In area extraurbana ed a valle di siti in bonifica, vi sono due pozzi caratterizzati da valori di triclorometano di circa 4-5 µg/l, in tal caso da ricondurre ad inquinamento puntuale di origine industriale.

4. DISCUSSIONE

4.1 Valutazioni geostatistiche

Nell'ambito dello studio sono state applicate alcune tecniche di analisi geostatistica al fine di definire le caratteristiche spaziali dei risultati analitici ottenuti. Tali analisi sono state indirizzate: alla verifica della similarità spaziale mediante analisi dell'autocorrelazione spaziale, alla disposizione "territoriale" delle concentrazioni con il metodo delle Ellissi deviazionali e ad evidenziare le zone di superamento delle soglie di riferimento (CSC), mediante i poligoni di Voronoi-Thiessen.

4.1.1 Valutazione della similarità spaziale delle concentrazioni

Per l'autocorrelazione spaziale si è utilizzato l'indice I di Moran, che assume valori nell'intervallo [-1; 1]. Valori prossimi allo zero indicano assenza di autocorrelazione spaziale.

Per Torino entrambi i parametri considerati presentano una debole similarità spaziale, ancorché significativa

in senso statistico. L'autocorrelazione spaziale massima è pari a circa 0.20 ad una distanza di 2742 metri per il tetracloroetilene, mentre è circa 0.178 alla distanza di 1935 metri per il triclorometano. Tale risultato conferma nel complesso il carattere discontinuo in senso spaziale delle variabili considerate (anche dopo l'esclusione delle aree di anomalia nota). Per l'area di Biella l'indice I di Moran è risultato praticamente sempre prossimo a zero per tutte le distanze considerate, evidenziando che complessivamente il fenomeno di contaminazione ha carattere assolutamente discontinuo in senso spaziale alla scala di lavoro prescelta. Tale comportamento generale non esclude casi di situazioni molto localizzate che presentano alcuni valori alti o bassi vicini tra loro. In ogni caso la bassa autocorrelazione spaziale non consente di effettuare stime o ricostruzioni spaziali affidabili con algoritmi tipo Kriging che hanno come presupposto la similarità spaziale o con algoritmi tipo IDW che utilizzano la vicinanza spaziale.

4.1.2 Contributo alla valutazione della distribuzione spaziale tramite poligoni di Voronoi-Thiessen

Per un'immediata interpretazione visuale dei superamenti delle rispettive CSC e rappresentare arealmente misure globalmente indipendenti in senso spaziale è stata utilizzata la rappresentazione areale con i poligoni di Voronoi-Thiessen. Tali poligoni partizionano l'area in esame definendo per ciascun punto un poligono formato da tutti i punti della superficie che sono più vicini al punto stesso rispetto a qualunque altro punto di misura.

Nelle figure 8 e 9 i poligoni di Voronoi-Thiessen rappresentano i superamenti delle CSC da parte dei singoli parametri tetracloroetilene e triclorometano, utilizzando la media per singolo punto delle campagne di campionamento realizzate e sono tematizzati in rosso se la media delle concentrazioni riscontrate nel punto supera la CSC, in verde se la media non supera la CSC.

È possibile apprezzare la notevole diffusione dei superamenti del tetracloroetilene nella parte centrale ed est dell'area di indagine di Torino (Fig. 8-a), aspetto meno evidente nell'area di Biella, in cui i superamenti compaiono essen-

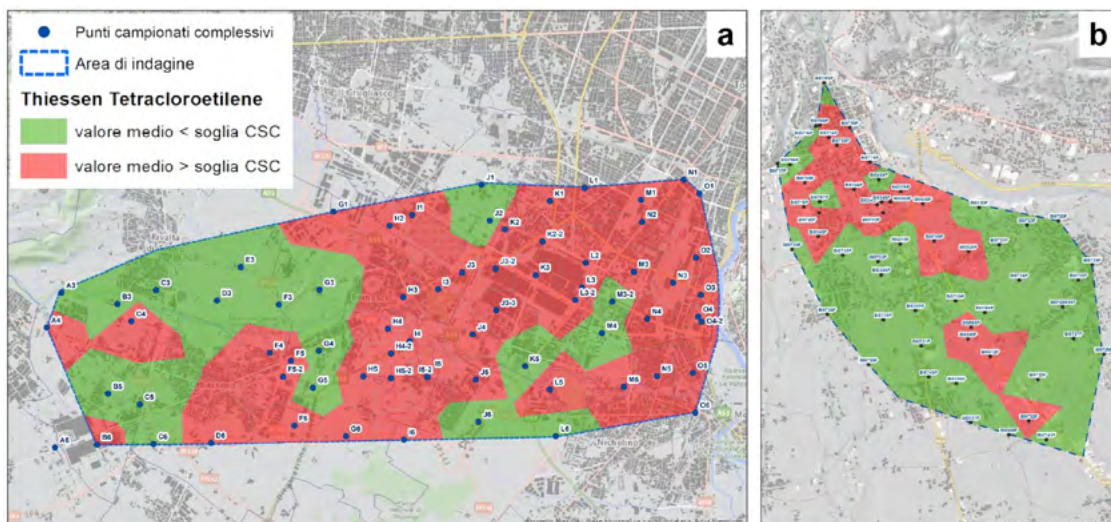


FIGURA 8. Tetracloroetilene: superamenti delle CSC identificati mediante i poligoni di Voronoi-Thiessen relativamente all'area di indagine di Torino (a) e Biella (b).

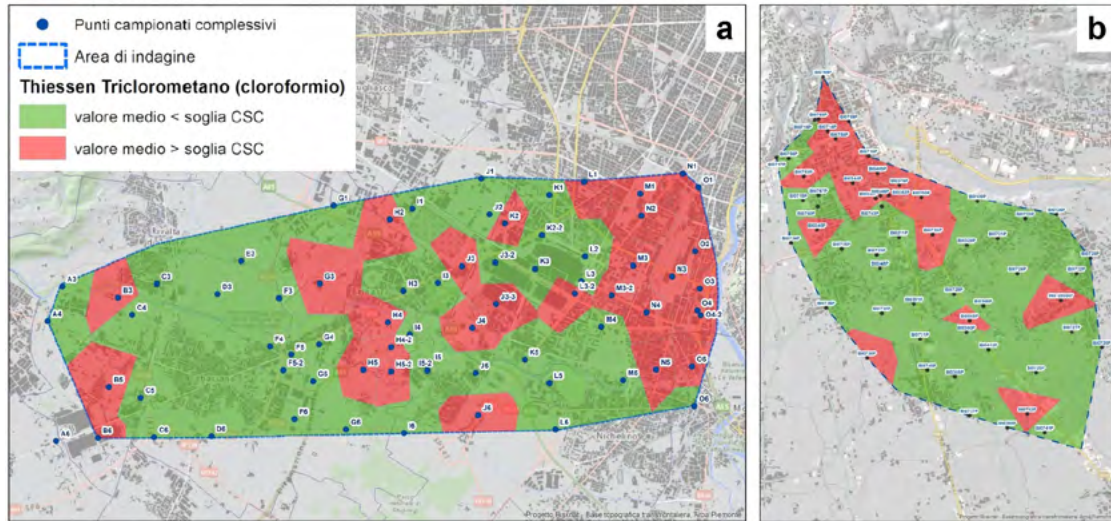


FIGURA 9. Triclorometano: superamenti delle CSC identificati mediante i poligoni di Voronoi-Thiessen relativamente all'area di indagine di Torino (a) e Biella (b).

zialmente in prossimità dell'apice nord e lungo l'asse viario che corre centralmente in direzione nord-sud, situazioni come già evidenziato riconducibili a pennacchi derivanti da fonti puntuali (Fig. 8-b).

Si deve tuttavia considerare: in primo luogo che i poligoni non possono tenere conto della direzione di falda e forniscono un'informazione basata solo sull'ubicazione dei punti ed inoltre che i poligoni di non superamento non assicurano l'assenza del fenomeno.

I superamenti del triclorometano (Fig. 9) appaiono concentrati in maniera più marcata nelle zone a più alta den-

sità di urbanizzato e tale configurazione risulta comune ad entrambe le aree prese in esame (nella parte est dell'area di Torino ed in quella nord di Biella). Per quanto riguarda Torino è possibile delineare una zona centrale in cui il triclorometano presenta superamenti a carattere maggiormente "disperso".

4.1.3 Sintesi della distribuzione spaziale per mezzo delle ellissi deviazionali.

Per l'area di Torino, che risulta più estesa rispetto all'area di Biella e con maggiori lacune conoscitive pregresse,

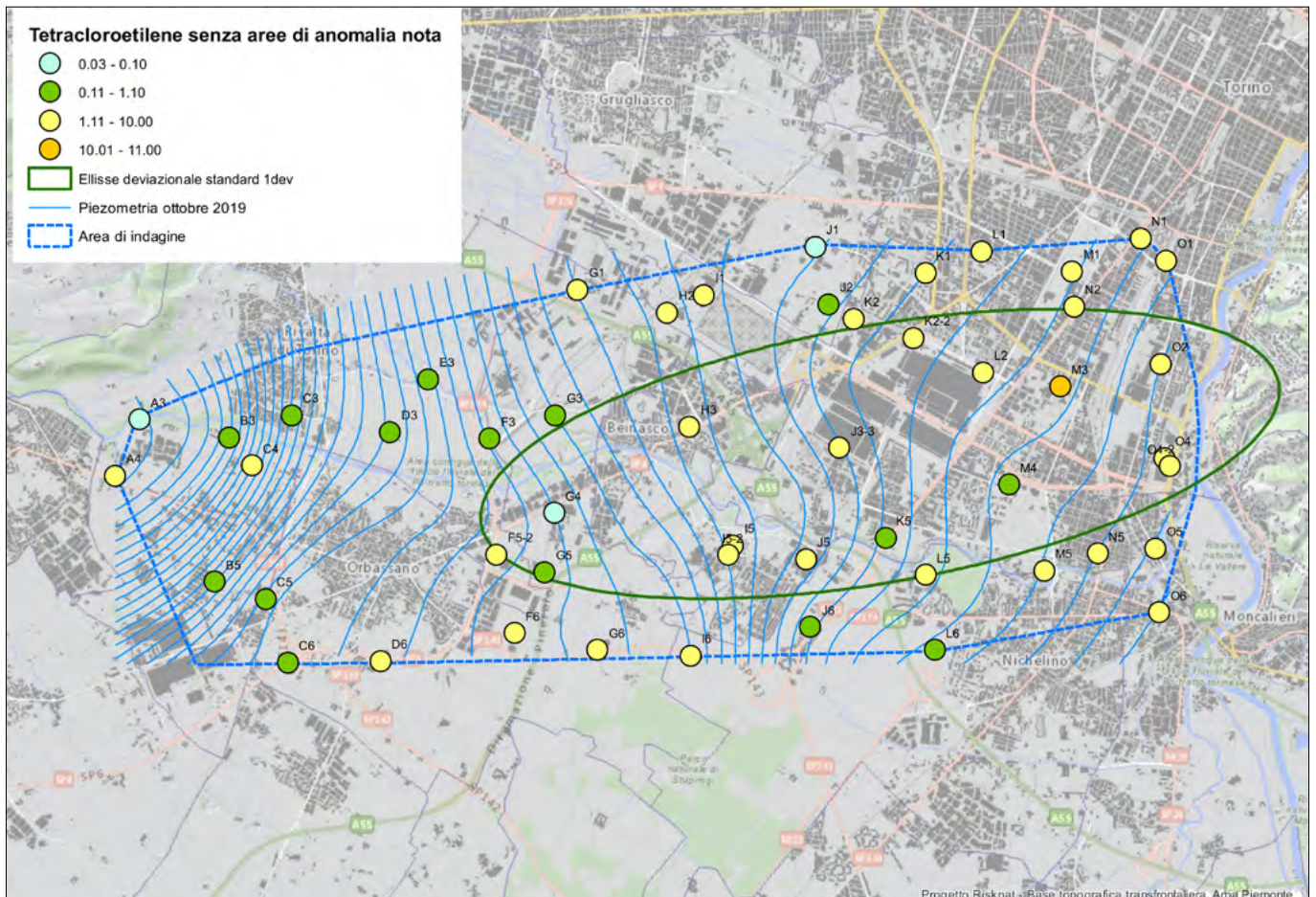


FIGURA 10. Ellisse deviazionale ad una deviazione standard per il tetracloroetilene dopo esclusione delle aree di anomalia nota (b).

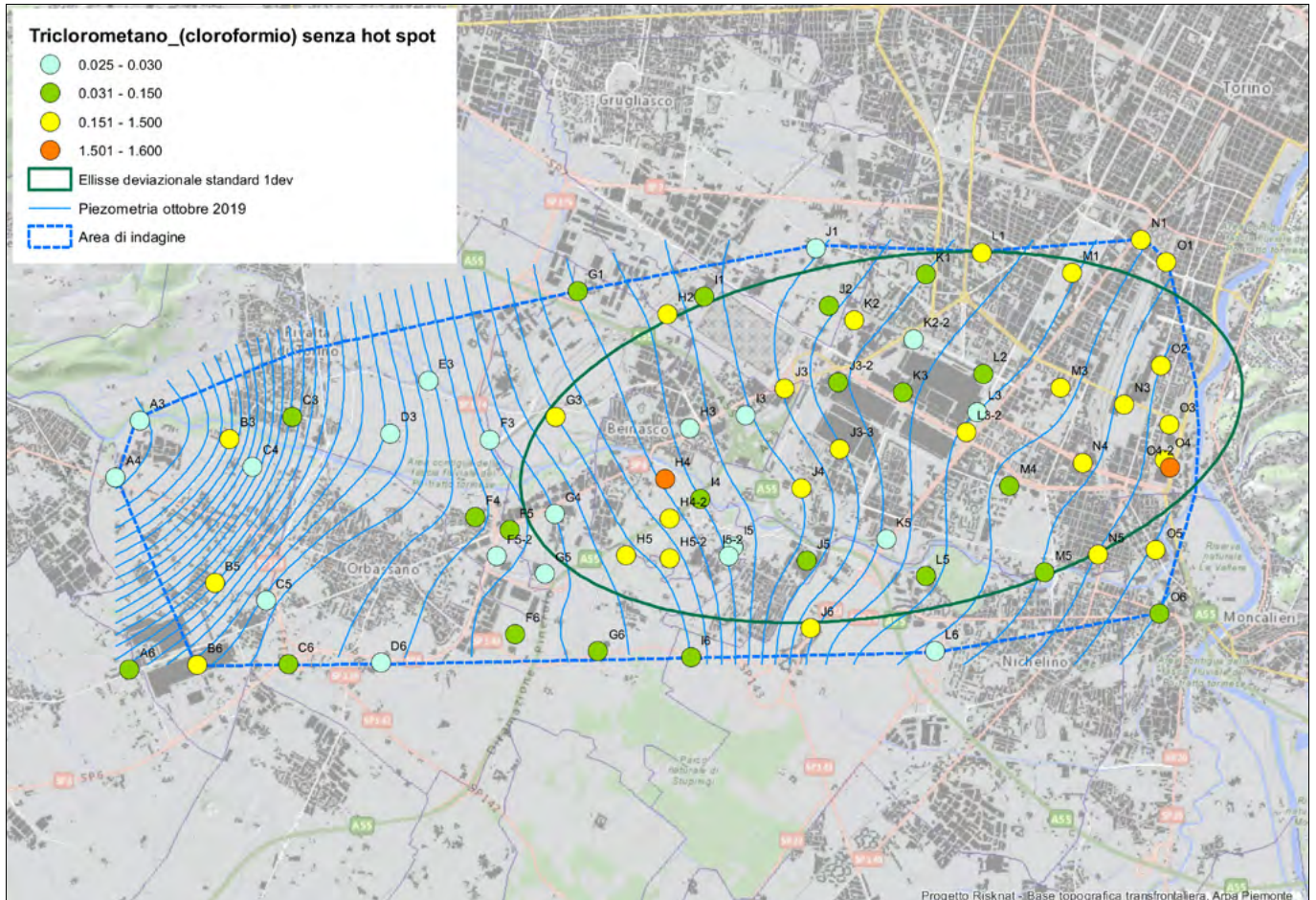


FIGURA 11. Triclorometano e sua ellisse ad 1 deviazione standard dopo esclusione dei due hot-spot individuati.

sono state elaborate le “Ellissi deviazionali standard”, che sintetizzano la dispersione statistica di una variabile quantitativa misurata in punti con coordinate note.

Le ellissi deviazionali sono caratterizzate da un centro dell’ellisse (baricentro della distribuzione della variabile di interesse), dall’orientamento dell’ellisse, il cui asse maggiore rappresenta la direzione di massima dispersione e dalla lunghezza degli assi in funzione della deviazione standard lungo le rispettive direzioni.

Complessivamente l’ellisse racchiude geometricamente la porzione più significativa della variabile oggetto di studio. Se si considera una deviazione standard, l’ellisse rappresenterà concettualmente più il nucleo della variabile di interesse (approssimativamente il 70%), se si considerano due deviazioni standard, l’ellisse rappresenterà l’estensione della variabile in studio (approssimativamente il 95%).

Riportiamo per il tetracloroetilene l’ellisse deviazionale ad 1 deviazione standard relativa all’insieme dei punti che potrebbero descrivere le misure relative all’inquinamento diffuso, escludendo i punti che ricadono nelle cosiddette aree di anomalia nota (Fig. 10). La sua posizione mostra che la porzione più significativa delle concentrazioni di tetracloroetilene si colloca nella parte centro-est dell’area di indagine.

Nella Fig. 11 è invece riportata l’ellisse deviazionale ad 1 deviazione standard per il triclorometano sull’insieme dei dati con esclusione dei due hot-spot N2 e M3-2. L’ellisse si posiziona nella parte centro-orientale dell’area di indagine e anche in tale caso la forma e posizione dell’ellisse indicano

che la porzione maggiormente interessata da presenza di contaminante è ubicata nella parte est, mentre quella ovest presenta una minor concentrazione cumulata.

4.2 Definizione e zonazione dei valori di fondo antropico

Per il calcolo dei valori di fondo antropico (VFA), ove possibile, è stato utilizzato lo stimatore inferenziale UTL-95%-95% riferito alla distribuzione statistica che presenta il miglior adattamento³, a partire dai dataset dei valori medi delle due campagne (“dati medi”) e dei valori massimi (“massimi”), appartenenti alle aree individuate.

4.2.1 VFA del tetracloroetilene – sito di Torino

Di seguito vengono riportati i box plot del set “dati medi” e “massimi” ed il relativo grafico Q-Q Plot dei “valori medi”.

Nel riquadro di sinistra emerge che i dati espressi come “medie” e come “massimi” hanno distribuzioni coerenti. Il riquadro di destra (Q-Q plot) evidenzia il buon adattamento alla distribuzione parametrica di tipo “gamma”, tipicamente caratterizzata da una asimmetria positiva, con

3 Come definito nelle “Linee guida per la determinazione dei valori di fondo per i suoli e per le acque sotterranee”, Linee Guida SNPA n. 8/2018 (ex Manuali e Linee Guida ISPRA n. 174/2018), l’UTL (Upper tolerance Limit) definisce l’intervallo entro cui con un certo livello di confidenza (0.95 per es.) ricade una percentuale specifica della popolazione campionata (95% per es.).

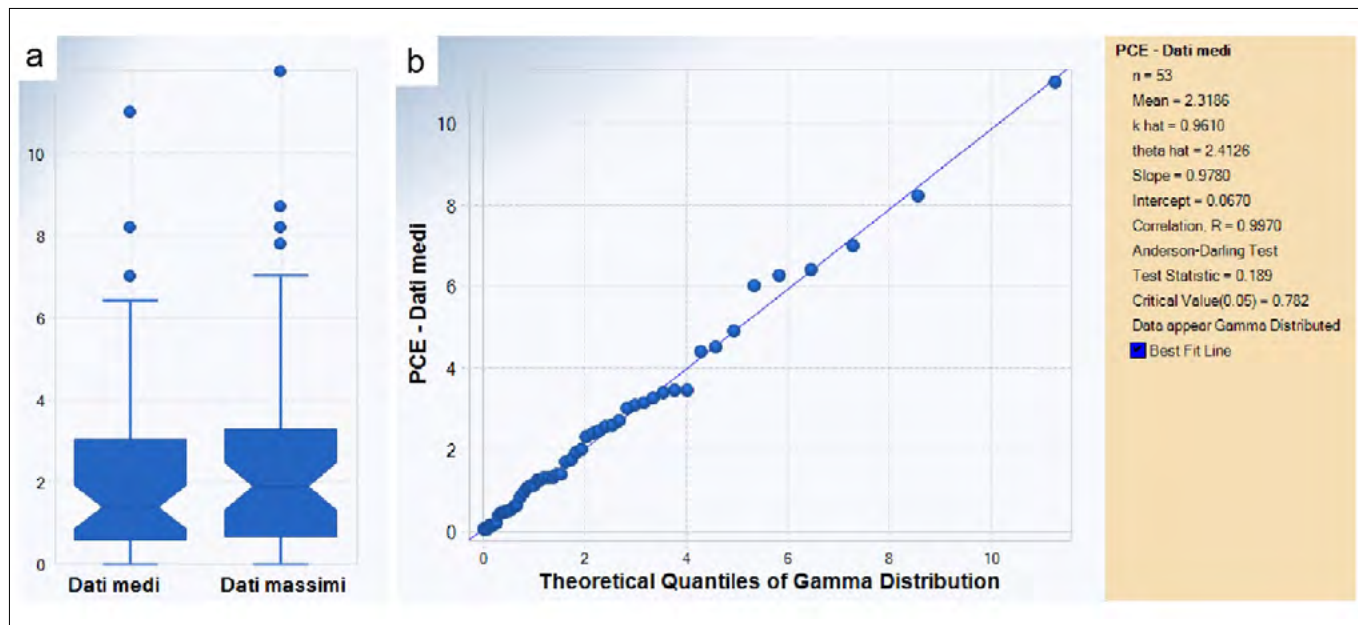


FIGURA 12. Sito di indagine di Torino: confronto dei box-plot “dati medi” e “dati massimi” del tetracloroetilene (a); gamma Q-Q plot del set “dati medi” (b) (valori espressi in $\mu\text{g/l}$).

“coda” dei valori elevati più lunga di quella dei valori bassi. Il valore massimo del set di dati risulta un potenziale outlier⁴: tale dato corrisponde al punto di indagine M3, posto in adiacenza (a monte idrogeologico) della zona di anomalia nota localizzata nella parte più ad est del dominio di studio. È probabile pertanto che tale punto risenta della zona di anomalia nonostante sia posto a monte della stessa, oppure che sia un punto posto lateralmente ad un pennacchio contaminante che trova origine più a monte dell’area di anomalia.

Con il contributo dell’indagine geostatistica è stato possibile distinguere la parte occidentale dell’area, non caratterizzata da contaminazione diffusa, dalla parte centro-orientale caratterizzata da diffusi superamenti del limite normativo (Fig. 13-a). Tale area in particolare è stata perimetrata con la linea di involucro dei poligoni di Thiessen caratterizzati da superamenti del limite normativo, verificando tale informazione con la configurazione delle ellissi deviazionali nonché con la dislocazione delle aree antropizzate (aree urbane ed industriali). Solamente per questa seconda area pertanto è stata effettuata la stima del VFA. Più in particolare la serie di dati ricavata su tale porzione, sia quelli medi sia quelli massimi, segue una distribuzione di tipo gamma ad un livello di significatività del 5%. Escludendo il punto M3, che risulta un potenziale outlier, viene individuata una stima per il VFA compresa tra 10.09 $\mu\text{g/l}$ (medie) e 10.51 $\mu\text{g/l}$ (massimi).

⁴ I potenziali valori anomali sono stati individuati considerando i grafici “box plot” implementati dal software ProUCL v. 5.1, e di questi sono stati “targati” come “statisticamente anomali” i dati superiori alla soglia di anomalia calcolata come: 75° percentile + 3*IQR, dove IQR = 75° percentile - 25° percentile, in accordo con la norma ISO 19258/2005 “Soil quality - Guidance on the determination of background values”. I test parametrici di Dixon e Rosner, implementati dal software ProUCL v. 5.1, non sono risultati applicabili a causa delle distribuzioni statistiche non “Normali” dei set di dati.

4.2.2 VFA del tetracloroetilene – sito di Biella

La maggior parte dell’area, come descritto in precedenza, è interessata da tipologie di inquinamento con origini puntuali, che vengono escluse dal procedimento di valutazione dei valori di fondo. La definizione di tali aree di anomalia è stata aggiornata rispetto alle conoscenze pregresse alla luce dei risultati dei monitoraggi 2019-2020 (Fig. 13-b).

Possono invece essere ascritte alla tipologia inquinamento diffuso due porzioni di territorio ubicate a cavallo tra la porzione meridionale della città di Biella ed i comuni adiacenti (Fig. 13-b), in dettaglio:

- l’area in cui sono ubicati i pozzi a servizio di edifici privati, denominati BI0344P, BI0382P, BI0343P, BI0346P,
- l’area in cui sono collocati i pozzi di Gaglianico e Candello, denominati BI0376P, BI0330P, BI0719P, BI0328P, posti al confine sudorientale di Biella.

La perimetrazione di tali aree è stata ottenuta integrando la delimitazione ottenuta con i poligoni di Voronoi-Thiessen relativamente alle campagne di monitoraggio 2019-2020 con i dati pregressi (campagne di monitoraggio dal 2010 al 2018) e la piezometria del sito.

Le aree definite hanno dimensioni contenute, tuttavia si è ritenuto corretto non accorpate le due aree in un’unica macroarea, dando priorità al modello concettuale di tale sito, che ha evidenziato caratteristiche idrochimiche e idrogeologiche non omogenee.

Per le suddette aree, tenuto conto del ridotto numero di punti di osservazioni che pregiudica la possibilità di effettuare un’analisi statistica robusta e attendibile ($n < 10$) e della notevole difformità dei valori di tetracloroetilene rilevati in corrispondenza dei punti campionati, non si è ritenuto opportuno identificare uno stimatore del VFA.

4.2.3 VFA del Triclorometano – sito di Torino

Nel caso del triclorometano non sono state escluse le zone di anomalia nota già individuate per il tetracloroetilene.

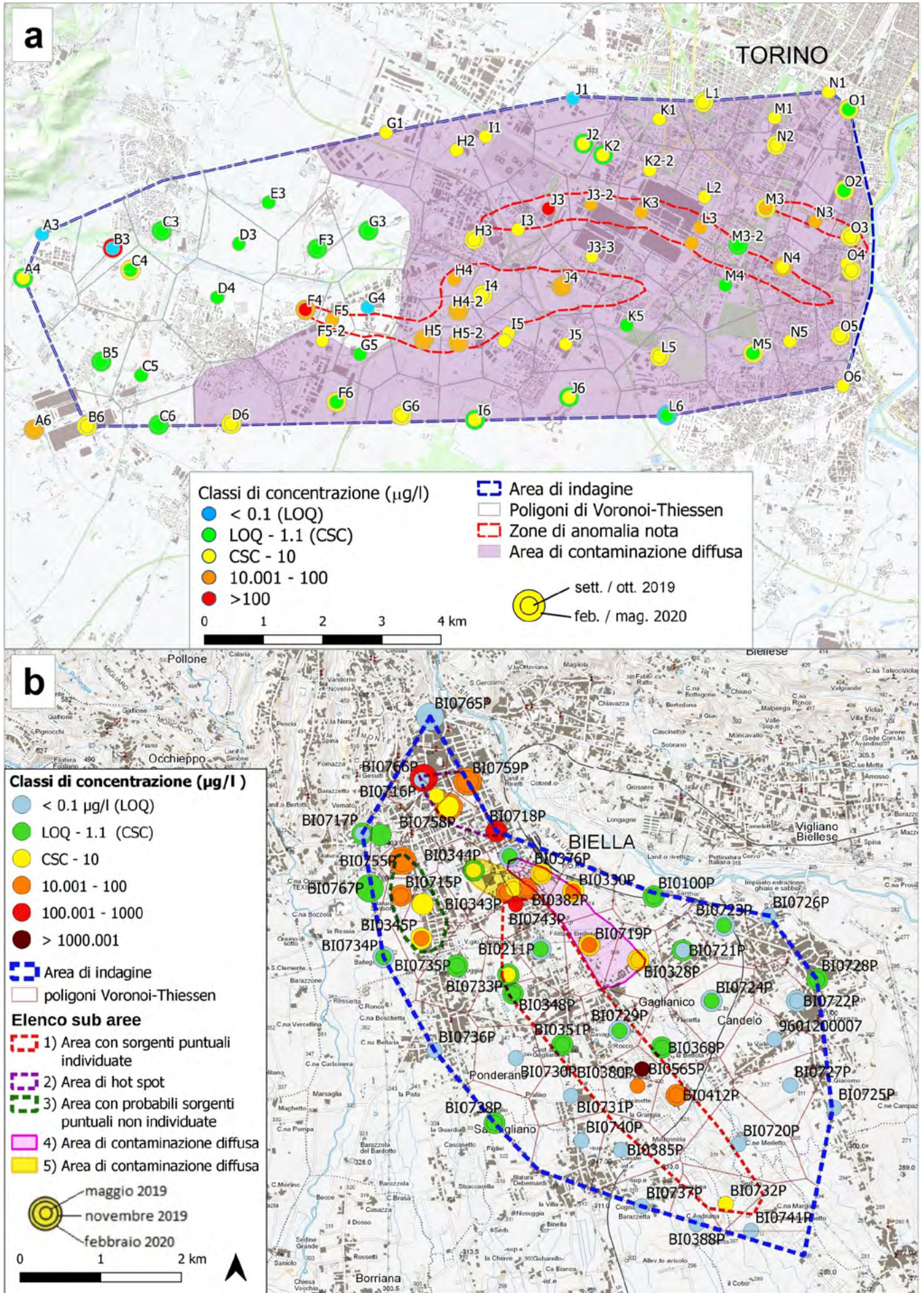


FIGURA 13. Individuazione delle sub-aree di contaminazione diffusa e zone di anomalia da tetracloroetilene: area di indagine di Torino (a), area di indagine di Biella (b).

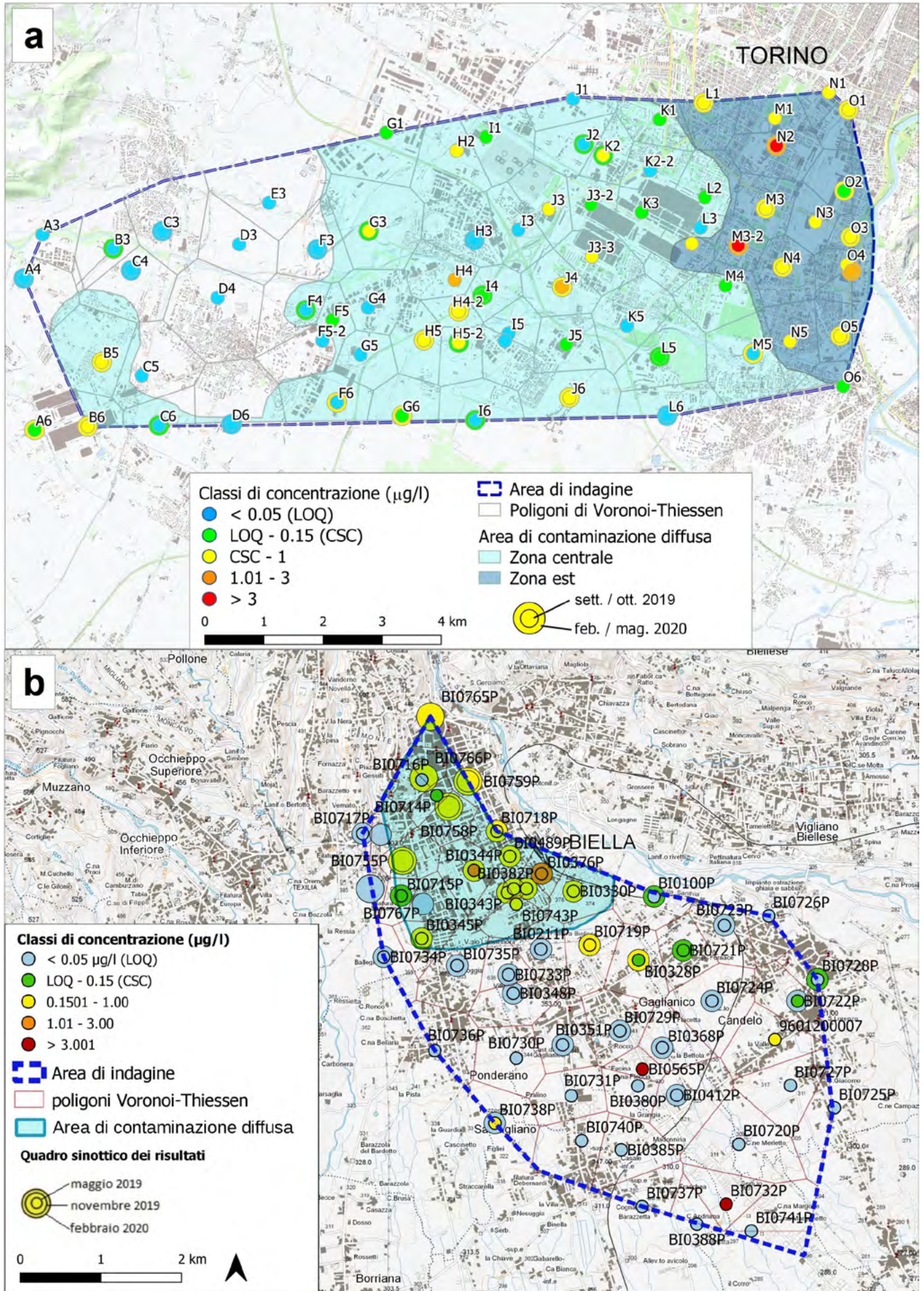


FIGURA 14. Individuazione delle sub-aree caratterizzate da contaminazione diffusa da triclorometano: area di indagine di Torino (a), area di indagine di Biella (b).

Tuttavia, dal set di partenza possono essere ragionevolmente esclusi i punti N2 ed M3-2, riconducibili come detto ad hot-spot specifici e che risultano anomali anche in base ai test statistici di anomalia.

I test di anomalia individuano nel dataset così ottenuto ulteriori potenziali outlier, relativi ai tre valori massimi superiori a 1,5 $\mu\text{g/l}$. Il dataset non risulta adattabile ad una distribuzione di tipo gamma o ad altre distribuzioni parametriche implementate dal software ProUCL 5.1 (vengono tralasciati per brevità i grafici box-plot ed il grafico Q-Q Plot).

Nel caso del triclorometano per l'area di indagine di Torino, è possibile delineare un settore non interessato da contaminazione e due distinte zone di contaminazione diffusa: quella centrale con concentrazioni che oscillano a cavallo della CSC ed una zona posta all'estremità est, con concentrazioni sempre al di sopra della CSC (Fig. 14-a). La zona "centrale" corrisponde ad una porzione periurbana, di tipo misto prevalentemente residenziale ed industriale, mentre la zona est ricade interamente nell'area urbana torinese, aspetto che supporta l'ipotesi della provenienza da perdite diffuse delle reti idriche.

Nell'immagine i valori delle due campagne di monitoraggio effettuate vengono rappresentati in gradazione di colore per classi di concentrazione, in relazione alle soglie di 0,05 $\mu\text{g/l}$ (limite di quantificazione), 0,15 $\mu\text{g/l}$ (CSC), 1 $\mu\text{g/l}$ e al di sopra di 3 $\mu\text{g/l}$. I punti in rosso pertanto corrispondono ai due hot-spot precedentemente individuati, in arancio sono invece rappresentati i 3 ulteriori potenziali outlier evidenziati dal test di anomalia (H4, J4, O4-2). Questi ultimi dati però non sono stati esclusi dalle elaborazioni in quanto non è stata definita con ragionevole sicurezza una spiegazione alla base di tali anomalie.

Per quanto riguarda la stima dei VFA per la zona centrale, la presenza di diversi valori inferiori al limite di rilevanza rende la serie di valori non adattabile ad una distribuzione parametrica. Si è scelto pertanto l'utilizzo del metodo di Kaplan-Maier implementato dal software ProUCL, che porta ad una stima del VFA nell'intervallo compreso tra 0,8 $\mu\text{g/l}$ ed 1 $\mu\text{g/l}$.

Per quanto concerne la "zona Est" la serie di dati è adattabile ad una distribuzione gamma pertanto possono essere utilizzati i metodi parametrici implementati dal software per la stima del VFA, che in questo caso risulta compreso tra 1,8 $\mu\text{g/l}$ e 1,9 $\mu\text{g/l}$.

4.2.4 VFA del triclorometano – sito di Biella.

Come già descritto le maggiori concentrazioni nel sito di Biella sono state rilevate nel settore settentrionale, maggiormente urbanizzato, mentre nella parte meridionale la contaminazione risulta perlopiù assente, al netto di alcuni punti associati alla presenza di sorgenti puntuali note. Per definire spazialmente l'area di contaminazione diffusa, inizialmente si è fatto riferimento alla geometria dei superamenti identificata mediante i poligoni di Voronoi – Thiessen, successivamente tale area è stata modificata per tener conto dell'andamento della superficie piezometrica, dei valori analitici pregressi forniti dal modello concet-

tuale preliminare (campagna di monitoraggio dal 2010 al 2018) e delle pressioni potenziali costituite dalla rete di infrastrutture fognarie, acquedottistiche, canali e rogge. L'insieme di punti selezionato è distribuito sul territorio in modo non aggregato o localizzato, bensì ragionevolmente omogeneo e pertanto, a partire da tale campione statistico, è possibile determinare i valori numerici rappresentativi della popolazione del fondo. La stima del VFA è stata eseguita con il calcolo dello stimatore UTL95%-95%, a partire dai dataset dei valori medi e dei valori massimi di ciascun punto di campionamento appartenente all'area individuata. Nello specifico, il dataset dei valori medi di ciascun punto di campionamento è compatibile con una distribuzione Normale, mentre quello dei valori massimi è in accordo con una distribuzione Gamma. Il VFA risulta essere compreso nell'intervallo 1,293 $\mu\text{g/l}$ (medie) e 2,094 $\mu\text{g/l}$ (massimi).

5. CONCLUSIONI

I due areali oggetto della II^a fase di progetto sono stati scelti in modo da sperimentare lo studio dei VFA in condizioni sostanzialmente differenti. È stata, quindi, applicata la medesima metodologia sulle aree di Torino e Biella, sebbene alcuni passaggi siano risultati di diversa rilevanza in funzione delle differenti caratteristiche di sito delle due aree.

L'area metropolitana di Torino presenta una spiccata dinamicità del territorio, in quanto è stata caratterizzata storicamente da una rilevante densità di insediamenti, che hanno subito nel tempo numerose trasformazioni urbane. Per la definizione del modello concettuale è stata quindi importante (più di quanto non sia stato per l'area di Biella) la fase di esplorazione dei dati mediante metodi grafici e tecniche statistiche. Proprio tali valutazioni hanno fornito spunti e supportato l'individuazione dell'area caratterizzata da inquinamento diffuso e l'identificazione dei punti di monitoraggio rappresentativi di tale fenomeno. Poiché lo studio non ha riguardato l'intera area metropolitana storicamente interessata da attività antropiche omogenee e criticità analoghe, ma è stato limitato alla porzione sud dell'hinterland, non è stato possibile circoscrivere l'area inquinata. La prosecuzione dello studio nell'area sopraccitata potrà consentire valutazioni più organiche e complete. Inoltre, tenendo conto della lunga e articolata storia dell'industria torinese, un lavoro di ricerca puntuale potrebbe fornire informazioni aggiuntive al fine di individuare ulteriori sorgenti di contaminazione.

Nell'area di Biella sono state circoscritte le zone caratterizzate dalla presenza di inquinamento e sono state individuate aree con sorgenti puntuali di tetracloroetilene. L'approfondimento del modello concettuale della contaminazione, effettuato anche attraverso indagini storiche, ha consentito la suddivisione articolata tra fonti puntuali e fonti diffuse. Tale definizione di dettaglio è stata anche favorita dalle condizioni del sito, caratterizzato da una limitata dinamicità delle attività produttive: in alcuni casi la presenza nota e prolungata nel tempo di insediamenti storici ha infatti consentito di individuare la responsabilità di diverse contaminazioni.

In generale viene definito “Inquinamento diffuso”, la contaminazione e/o le alterazioni chimiche, fisiche o biologiche delle matrici ambientali determinate da fonti diffuse e non imputabili ad una singola origine” (art. 240 comma 1 lett. r, D.Lgs. 152/06 - Parte IV - Titolo V). I “Criteri per l’elaborazione di piani di gestione dell’inquinamento diffuso” (SNPA, 2017) riconducono le cause che possono dare origine ad aree caratterizzate da inquinamento diffuso a due differenti casistiche:

- a) caso generale - sorgenti già esse stesse connotabili come diffuse e comunque riferibili ad una collettività relativamente indifferenziata (es. nutrienti utilizzati in agricoltura, contaminazione del suolo da ricaduta di contaminanti aero-dispersi).
- b) caso limite - più sorgenti puntuali per le quali non sia possibile discriminare il contributo delle singole fonti alla contaminazione riscontrata.

Riferendo tali definizioni al contesto in esame si potrebbe pertanto ricondurre al caso a) la contaminazione riscontrata per il triclorometano, nell’ipotesi che questo sia essenzialmente un composto di neoformazione derivante da perdite delle reti idriche urbane, mentre può essere ricondotta al caso limite b) la contaminazione diffusa da tetracloroetilene.

È ipotizzabile, comunque, che il differente contesto idrogeologico tra i due siti prescelti possa aver contribuito ad una altrettanto differente distribuzione dei contaminati nelle due zone di indagine. L’acquifero superficiale di Biella, avente limitato spessore saturo, presenta caratteristiche di discontinuità che possono aver determinato un basso livello di coalescenza dei fenomeni di contaminazione. L’acquifero torinese, costituito da un monostrato indifferenziato con spessori più elevati (30 – 60 m), è sede di fenomeni contaminanti a maggior grado di coalescenza e per i quali risultano indefinite le rispettive sorgenti di origine.

Nonostante il lavoro svolto abbia carattere soprattutto preliminare e metodologico, dal confronto delle risultanze degli studi condotti nelle due aree, pur nelle rispettive specificità territoriali, si possono pertanto osservare alcune similitudini, riferibili in modo particolare alla contaminazione da triclorometano, di origine prevalentemente urbana e diffusa.

BIBLIOGRAFIA

ANSELIN L. (1995). *Local indicators of spatial association*, Geographical Analysis, 27: 2, 93-115.

ANSELIN L., IBNU S., YOUNG K. (2006). *GeoDa: an introduction to spatial data analysis*, Geographical Analysis 38 (1), 5-22.

ARIOTTI C., DEPETRINI G., MANZO C., MIGNELLI C., ROSSANIGO P. (2018). *Monografia dei siti con contaminazione da solventi clorurati individuati in Città Metropolitana di Torino*, documento non pubblicato, ARPA Piemonte.

ARIOTTI C., BURATTO S., DI TONNO M., MIGNELLI C., ROSSANIGO P. (2019). *Definizione dei criteri per la scelta delle aree prioritarie per lo studio propedeutico per la definizione dei valori di fondo antropico da solventi clo-*

rurati in falda per gli anni 2019-2020, documento non pubblicato, ARPA Piemonte.

ARPA PIEMONTE, REGIONE PIEMONTE (2020). *Studio propedeutico della definizione dei valori di fondo antropico per i solventi clorurati maggiormente presenti nelle acque sotterranee della regione Piemonte, Fasi I e II*, documento non pubblicato.

AULENTA F, MAJONE M, TANDOI V. (2006). *Enhanced anaerobic bioremediation of chlorinated solvents: environmental factors influencing microbial activity and their relevance under field conditions*, J Chem Technol Biotechnol Rev. 2006;81:1463–1474. doi: 10.1002/jctb.1567.

BALESTRO G., CADOPPI P., PICCARDO G. B., POLINO R., SPAGNOLO G., TALLONE S., FIORASO G., LUCCHESI S., FORNO M. G.2 (2009). *Note illustrative del Foglio 155 “Torino Ovest” della Carta Geologica d’Italia alla scala 1:50.000*, APAT, Agenzia per la Protezione dell’Ambiente e per i Servizi Tecnici - Dipartimento Difesa del Suolo, Roma, 128 pp.

BENENATI F. (2014). *Studio idrogeologico e rapporto tra acque superficiali e sotterranee nel tratto di pianura della Val Sangone*, tesi di Laurea Magistrale non pubblicata, Corso di Laurea in Scienze Geologiche Applicate all’Ingegneria e all’Ambiente.

BIANCARDI G., MANTELLI F., SIGNORINI R., CALÀ P., MARTINES C., LUCAROTTI S., SCARSELLI A. (2009). *Fonti naturali di triclorometano nelle acque*, Il Bollettino n. 60.

CERUTTI M. (2014). *Modellazione del deflusso sotterraneo e del trasporto di contaminante nell’area del biellese (Biella-Gaglianico)*, tesi di laurea magistrale in Scienze e Tecnologie Geologiche non pubblicata.

COCCA D. (2019). *Concentrazioni di fondo nelle acque sotterranee: analisi metodologica nei casi studio di Torino e Biella*, tesi di laurea magistrale in Scienze e Tecnologie Geologiche non pubblicata.

DEBORDE M., VON GUNTEN U. (2008). *Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment – kinetics and mechanisms: a critical review*, Water Res. 42, 13–51.

DIPARTIMENTO TERRITORIALE PIEMONTE NORD OVEST (2013). *Campagna di campionamento delle acque sotterranee presso i pozzi ad uso agricolo nel territorio di Beinasco*, Relazione Tecnica non pubblicata (prot. ARPA n. 61655 del 3/7/2013).

DIPARTIMENTO TERRITORIALE PIEMONTE NORD OVEST (2017). *Area ex MOI, Torino (codice Anagrafe Regionale 1128)*, Risultati dei monitoraggi delle acque sotterranee. Relazione Tecnica non pubblicata (prot. ARPA n. 110088 del 18/12/2017).

EVLAMPIDOU I. et al. (2020). *Tribalomethanes in Drinking Water and Bladder Cancer Burden in the European Union*, Environmental Health Perspectives, Vol. 128, N. 1.

FUNARI E., BASTONE A., BOTTONI P., DE DONNO D., DONATI L., PAGLIASOTTO M., COCCINO F., MOROSI G., BRUN F. E SALAMANA M. (1992). *La contamina-*

- zione da organo-clorurati alifatici delle acque di falda in Italia, *Acqua-Aria*, Vol. 6, pp. 529-540.
- GETIS, A., ORD J. K. (1992). *The analysis of spatial association by use of distance statistics*, *Geographical Analysis* 24 (July), 189-206.
- GILLBERT R. O. (1987), *Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring*, John Wiley and Sons, New York.
- HARA J, ITO H, SUTO K, INOUE C, CHIDA T. (2004), Kinetics of trichloroethene dechlorination with iron powder, *Water Res.* 2005; 39:1165–1173. doi: 10.1016/j.watres.2004.12.011.
- IRACE A., CLEMENTE P., NATALICCHIO M., OSSELLA L., TRENKWALDER S., DE LUCA D.A., MOSCA P., PIANA F., POLINO R, VIOLANTI D. (2009). *Geologia e idrostratigrafia profonda della Pianura Padana occidentale*, LaNuovaLito, Torino.
- ISS, Banca dati Bonifiche, disponibile presso il sito web: <https://old.iss.it/site/BancaDatiBonifiche/>.
- MAFFEO B. (2006). *Archivio di stato di Biella - lavori di realizzazione di nuova struttura interrata per il completamento dei depositi archivistici*, relazione tecnica non pubblicata.
- MAFFEO B. (2009). *Idrogeologia e strutture profonde dell'alta pianura biellese*, Atti del convegno: Acqua in pianura preziosa quella profonda, talvolta troppa quella superficiale, CORDAR spa Biella Servizi.
- MAFFEO S. (2018). *Realizzazione di pozzo per stabilizzazione della falda presso l'archivio di stato di Biella*, relazione tecnica non pubblicata.
- MAJONE M., PETRANGELI PAPINI M., AULENTA F., VIOTTI P., LECCESE M., TANDOI V., ROSSETTI S., CUPO C. (2006). *Proposta di linea guida su "Individuazione e trattamento mediante biorisanamento anaerobico in situ di solventi clorurati in fase densa separata (DNAPL)"*, addendum al documento "Biorisanamento anaerobico in situ di falde contaminate da solventi clorurati", Provincia di Milano, Università "La Sapienza" di Roma, Istituto di Ricerca sulle Acque-CNR Roma, Università di Milano.
- MATTES TE, ALEXANDER AK, COLEMAN NV. (2010). *Aerobic biodegradation of the chloroethenes: pathways, enzymes, ecology and evolution*, *FEMS Microbiol Rev.* 2010;34:445–475.
- MIGNELLI C., PORTA G., ROSSANIGO P. (2018). *Mono-grafia dei siti con contaminazione da solventi clorurati individuati in Provincia di Biella*, documento non pubblicato, ARPA Piemonte.
- MURGIA A., GARGINI A, DA PELO S. (2018). *Identificazione delle sorgenti di triclorometano nell'acquifero fessurato vulcanico dell'area di Portoscuso (Sud Sardegna)*, Tesi di laurea Magistrale in Scienze Geologiche non pubblicata, Università degli Studi di Bologna.
- O'LOUGHLIN EJ, BURRIS DR. (2004). *Reduction of halogenated ethanes by green rust*, *Environ Toxicol Chem.* 2004; 23:41–48. doi: 10.1897/03-45.
- ORD J.K., GETIS A. (1995). *Local spatial autocorrelation statistics*, *Geographical Analysis*, 27: 4, 286-306.
- PIANCONE G., PORTA G., FACCHINO F., VALENTI, MAROLA A. (2012). *Inquinamento delle acque sotterranee nei Comuni di Biella e Gaglianico M.*, documento non pubblicato, ARPA Piemonte Dipartimento Nord Est sede di Biella, ASL Biella, Provincia di Biella.
- PIANCONE G., PORTA G., FACCHINO F., POZZATO M., VALENTI M., ZUBLENA M., GOVERNA M., GALLI S., MORATTO D. (2015). *Inquinamento delle acque sotterranee nei Comuni di Biella e Gaglianico - Aggiornamento 2015*, documento non pubblicato, ARPA Piemonte Dipartimento Nord Est sede di Biella, ASL Biella, Provincia di Biella, Regione Piemonte, CORDAR SpA.
- REGIONE LOMBARDIA (2017). Protocollo operativo per la gestione dei casi di inquinamento diffuso delle acque sotterranee ai sensi dell'art. 239, comma 3, del D.Lgs. 152/2006. Disponibile su : <https://www.regione.lombardia.it/wps/portal/istituzionale/HP/Dettaglio-Redazionale/istituzione/direzioni-general/direzione-generale-ambiente-e-clima/piano-per-inquinamento-diffuso/piano-per-inquinamento-diffuso>.
- REGIONE PIEMONTE. Idrogeologia - Base acquifero superficiale 1:50.000, Carta della base dell'acquifero superficiale delle aree di pianura della regione Piemonte aggiornata con D.D. 229 del 6-7-2016. Disponibile su: <http://www.geoportale.piemonte.it/cms>.
- REGIONE PIEMONTE (2009). D.G.R. 3 Giugno 2009 n. 34-11524: Carta Regionale della base dell'acquifero superficiale - Allegato 1 "Adeguamento della cartografia della base dell'acquifero superficiale del territorio delle provincie di Alessandria, Asti, Biella, Novara, Torino, Vercelli e Verbano Cusio Ossola e revisione dei parametri numerici relativi ai criteri tecnici orientativi".
- SNPA (2017). *Criteri per l'elaborazione di piani di gestione dell'inquinamento diffuso*, ISPRA, Manuali e Linee Guida 146/2017, ISBN 978-88-448-0807-5 (Delibera del consiglio SNPA, Seduta del 12/07/2016, MLG 146/2017).
- SNPA (2018). *Linea Guida per la determinazione dei valori di fondo per i suoli e per le acque sotterranee*, ISPRA, Manuali e Linee Guida 174/2018, ISBN 978-88-448-0880-8 (Delibera del consiglio SNPA. Seduta del 14/11/2017, MLG 174/2018).
- VANZETTI C., GIANOGLIO N., SESIA (2016). *Studio sulla contaminazione diffusa da solventi clorurati nelle acque sotterranee*, ARPA Piemonte. Disponibile su: <https://www.arpa.piemonte.it/approfondimenti/temi-ambientali/acqua/acque-sotterranee/studio-sulla-contaminazione-diffusa-da-solventi-clorurati-nelle-acque-sotterranee>.
- ZIRSCHKY, J., GILBERT, R.O. (1984). *Detecting hot spots at hazardous-waste sites*, *Chem Eng (Int Ed)*, 97-100.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano la Dott.ssa Maria Governa, il Dott. Massimiliano Petricig (Regione Piemonte) ed il Dott. Piero Rossanigo (ARPA Piemonte) per il loro contributo alla realizzazione del lavoro.

Valutazione dello stato di qualità ambientale delle aree agricole ai sensi del D.M. 46/2019

Assessment of the environmental quality status of agricultural areas in accordance with D.M. 46/2019

ANNAMARIA BASILE², VALERIA ANCONA^{1*}, CIRO GALEONE³, ANGELA GATTO¹, ANTONIO P. LEONE⁴, NATALIA LEONE¹, GIOVANNI SCANNICCHIO², VITO FELICE URICCHIO¹

¹ Istituto di Ricerca sulle Acque, Consiglio Nazionale delle Ricerche (IRSA-CNR)

² Sezione Ciclo Rifiuti e Bonifiche - Regione Puglia

³ Agenzia Regionale per la Prevenzione e la Protezione dell'Ambiente (ARPA) Puglia DAP di Taranto

⁴ Istituto per i Sistemi Agricoli e Forestali del Mediterraneo, Consiglio Nazionale delle Ricerche (ISAFoM-CNR)

*Corresponding author: ancona@irsa.cnr.it

SOMMARIO

Il presente lavoro illustra uno dei primi casi applicativi del Decreto Ministeriale 1 marzo 2019 n.46 ad un'area vasta potenzialmente contaminata del sud Italia. Lo studio condotto ha riguardato la progettazione e l'esecuzione di una serie di indagini per comprendere e definire lo stato di qualità ambientale e gli aspetti sanitari correlati di territori agricoli ricadenti nell'area di studio. A tal fine, il CNR IRSA di Bari ha redatto, ai sensi dell'Art. 3 dell'Allegato 1 del D.M. 46/2019, un Piano di indagini finalizzato alla comprensione degli aspetti ambientali/sanitari e alla valutazione del rischio delle suddette aree. In tale contesto, partendo dalle definizioni teoriche del D.M. 46/2019, sono stati sperimentati nuovi approcci operativi per la caratterizzazione delle aree agricole, sviluppando una metodologia per la definizione dei criteri di identificazione delle cosiddette "aree omogenee", che tiene conto delle condizioni sito-specifiche e della documentazione tecnico-scientifica disponibile. Il metodo sperimentato ha previsto l'utilizzo di strategie di analisi molto diverse tra loro, integrate con modalità innovative di valutazione delle contaminazioni riscontrabili nell'area di studio. Le indagini in sito e le analisi dei campioni di suolo sono tutt'ora in corso. Qualora l'esito delle indagini dovesse accertare superamenti dei valori delle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) anche per uno solo dei contaminanti ricercati nei suoli, come disposto dal D.M. 46/2019, sono previsti approfondimenti sui prodotti agro alimentari e, se necessario, anche sui suoli.

Infine, è prevista l'applicazione della spettroscopia vis-NIR come tecnica innovativa per il controllo rapido di eventuali anomalie risultanti dalle analisi chimiche dei campioni compositi di suolo e per la valutazione delle caratteristiche chimico-fisiche dei singoli campioni elementari di suolo che costituiscono quello composito, per verificarne l'effettiva omogeneità.

Parole chiave: D.M. 46/2019, aree agricole, bonifica di siti contaminati, aree omogenee di campionamento, modello concettuale

ABSTRACT

This work illustrates one of the first cases of application of Ministerial Decree no. 46 of 1 March 2019 to a large potentially contaminated area of Southern Italy. The study conducted concerned the design and execution of a series of investigations to understand and define the state of environmental quality and related health aspects of agricultural soils falling within the study area. To this end, the CNR IRSA of Bari has drawn up, pursuant to Art. 3 of Annex 1 of Ministerial Decree 46/2019, an Investigation Plan aimed at understanding the environmental/health aspects and the risk assessment of the aforementioned areas. In this context, starting from the theoretical definitions of Ministerial Decree 46/2019, new operational approaches were tested for the characterization of agricultural areas, developing a methodology for the definition of the criteria for identifying the so-called "homogeneous areas", which takes into account the site conditions -specifications and technical-scientific documentation available. The tested method involved the use of very different analysis strategies, integrated with innovative methods of assessing the contamination found in the survey area. The criteria taken into account for identifying the "homogeneous areas" were: 1) assessment of significant land changes, through change detection surveys and analysis of land use; 2) analysis of cadastral data, considering that different cadastral parcels could correspond to different owners and, therefore, different agronomic practices; 3) analysis of the Soil Map and pedological characterization, applying a geological-geomorphological criterion and identifying, within each site of investigation, morphologically homogeneous areas to which are associated tendentially homogeneous soils; 4) analysis of land use and detail of agricultural spe-

cies; 5) analysis of orthophotos and satellite images, in order to make any necessary corrections.

Within each homogeneous area, elementary soil samples will be taken and mixed to constitute a composite sample, representative of the homogeneous area, on which laboratory analyses will be carried out.

On-site investigations and analyses of soil samples are still in progress. Should the outcome of the investigations ascertain that the values of the Contamination Threshold Concentrations (CTC) fixed by the Italian Environmental law have been exceeded, even for just one of the contaminants sought in the soils, as required by Ministerial Decree 46/2019, in-depth analyses are envisaged on agri-food products and, if necessary, also on soils.

In addition, the results of surface soil investigations will be integrated with the results of the monitoring which, at the same time, it is taking place on groundwater and air because they must necessarily be taken into account in the definition of the Final Conceptual Environmental and Sanitary Model for agricultural areas.

Finally, the application of vis-NIR spectroscopy is envisaged as an innovative technique for the rapid control of any anomalies resulting from the chemical analysis of composite soil samples and for the assessment of the chemical-physical characteristics of the individual elementary soil samples that make up the composite, to verify its effective homogeneity.

Keywords: D.M. 46/2019, agricultural areas, remediation of contaminated sites, sampling homogeneous areas, conceptual model

1. INTRODUZIONE

Il Decreto Ministeriale 46 del 1° marzo 2019 disciplina gli interventi di messa in sicurezza, bonifica e ripristino ambientale delle aree destinate alle produzioni agricole e all'allevamento.

Tale decreto, che si fonda sul principio comunitario della normativa ambientale "chi inquina paga", si compone di 7 articoli e 5 allegati nei quali vengono riprese alcune definizioni del D.Lgs. 152/06 ma vengono anche introdotte delle novità rispetto alle vigenti normative in materia di bonifica e messa in sicurezza di siti contaminati, specifiche per le aree a destinazione agricola. Tali novità riguardano sia l'introduzione di nuove definizioni (Art. 2) quali quella di area agricola, di produzioni agroalimentari, di valutazione del rischio e di valore di fondo geochimico che sono fondamentali in quanto tendono a restringere e definire meglio gli ambiti di applicazione del decreto, sia l'introduzione di nuovi valori delle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) per i suoli delle aree agricole (Allegato 2), rispetto a quelli già riportati nel D.Lgs. 152/06, sia, ancora, specifiche prescrizioni rivolte al soggetto responsabile dell'inquinamento e al proprietario o gestore del sito inquinato. Queste ultime, in generale, si riferiscono alle procedure operative per la caratterizzazione del sito, che stabiliscono gli obblighi e le azioni del soggetto responsabile rispetto all'attuazione delle misure di prevenzione e indicano gli enti a cui inviare la comunicazione. In particolare, il decreto definisce tre fasi regolate dagli Artt. 3, 4 e 5 e relativi allegati, a cui corrispondono tre step procedurali consequenziali che il soggetto responsabile deve avviare qualora si verifichi

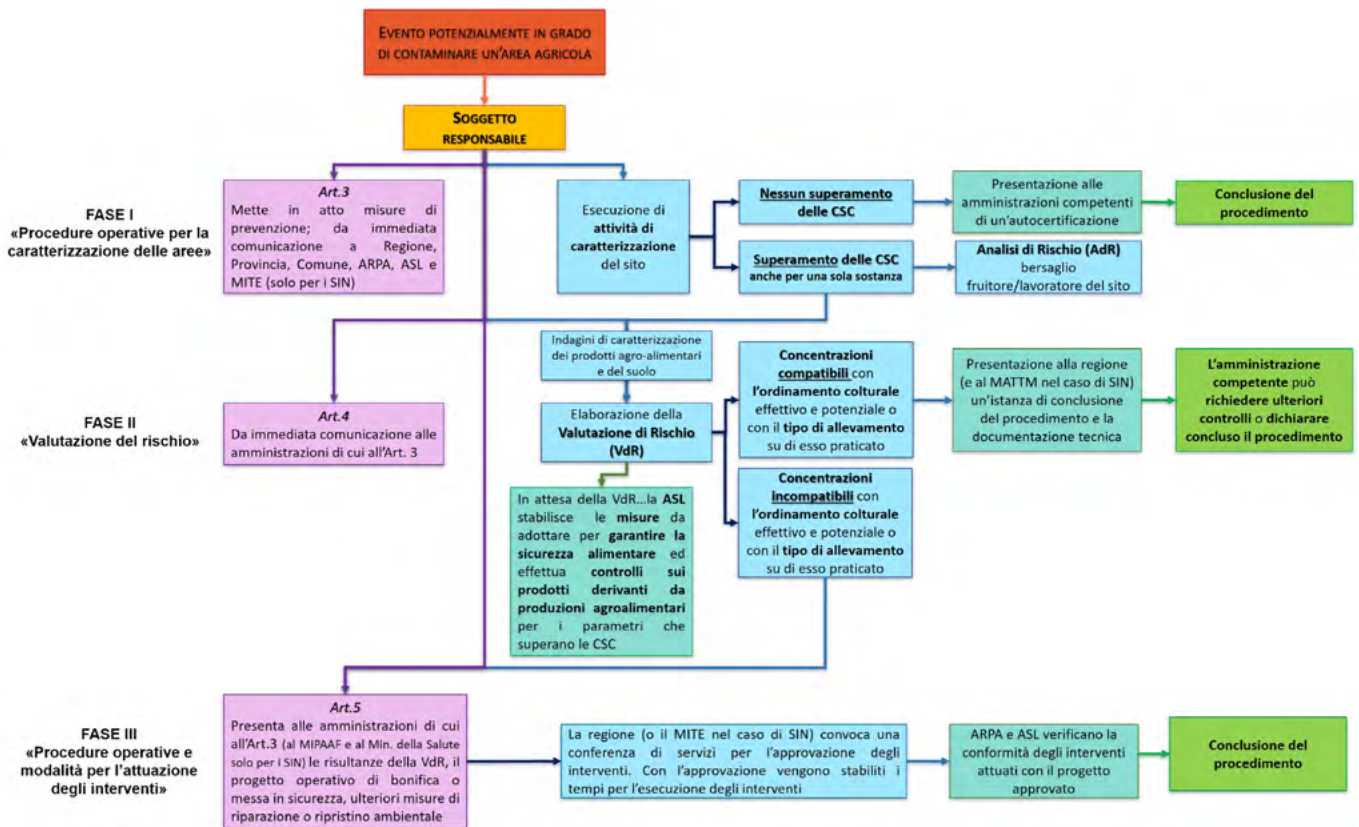


FIGURA 1. Schema delle procedure che il soggetto responsabile dell'inquinamento deve avviare se si verifica un evento potenzialmente in grado di contaminare un'area agricola.

un evento potenzialmente in grado di contaminare un'area agricola (Fig. 1). La Fase I riguarda le "Procedure per la caratterizzazione delle aree", la FASE II riguarda la "Valutazione del rischio" mentre la FASE III le "Procedure operative e modalità per l'attuazione degli interventi".

Il decreto, inoltre, individua alcuni obblighi per i soggetti non responsabili dell'inquinamento (Art. 6), ovvero il proprietario o il gestore dell'area. Costoro, qualora rilevino il superamento o il pericolo concreto e attuale del superamento delle CSC, devono darne comunicazione alle amministrazioni competenti e attuare le necessarie misure di prevenzione. Il proprietario o il gestore del sito, inoltre, possono intervenire in qualsiasi momento realizzando interventi di bonifica nel sito di loro proprietà secondo quanto stabilito dall'Art. 245 del D.Lgs. 152/06.

Infine, l'ultimo articolo (Art. 7) indica le misure transitorie e finali.

A completamento dei sette articoli vi sono cinque Allegati:

- l'Allegato 1 riguarda i "Criteri generali per la caratterizzazione delle aree agricole" e distingue due modalità di campionamento a seconda che si tratti di aree omogenee (omogeneità di caratteri pedologici, medesimo tipo di avvicendamento colturale, uniformità delle pratiche agronomiche) e non omogenee; in accordo con quanto stabilito dal comma 3 del Regolamento CE 333/2007 della Commissione del 28 marzo 2007, vengono definiti i metodi di campionamento ufficiali per i tenori di diverse sostanze inquinanti (cadmio, piombo, mercurio ed altri) nei prodotti alimentari.
- L'Allegato 2 riporta in formato tabellare le CSC per i suoli agricoli. I valori di riferimento sono stati definiti per un set di contaminanti più ristretto rispetto al D.Lgs. 152/06 e specifico per le aree agricole.
- L'Allegato 3 enuncia i "Criteri generali per la valutazione del rischio", definendo le modalità per condurre la Valutazione del Rischio sanitario (VdR) per esposizione al consumo di prodotti agroalimentari e per appurare la compatibilità tra i livelli di contaminanti registrati e le colture o l'allevamento presenti sul sito, laddove siano riscontrati superamenti delle CSC. Dispone, altresì, di espletare l'Analisi di Rischio (AdR) in modalità diretta, considerando come bersaglio il fruitore/lavoratore del sito. Preliminarmente è prevista l'esecuzione di analisi sui prodotti agroalimentari e di ulteriori indagini analitiche per determinare con maggiore precisione l'entità degli inquinanti e le caratteristiche del sito.
- L'Allegato 4 stabilisce le "Tipologie di intervento applicabili per le aree agricole" con l'obiettivo generale di preservare la risorsa suolo, invitando a limitare gli interventi di rimozione, trasporto e scavo di suolo, a utilizzare interventi di messa in sicurezza e bonifica calibrati in funzione delle caratteristiche sito-specifico dell'area inquinata (tipo di inquinamento, caratteristiche pedologiche e climatiche, attività agricole e/o zootecniche praticate), quindi volti alla salvaguardia del paesaggio e della sua vocazione agricola. Vengono infatti preferiti interventi di biorisanamento e fito-risanamento.

- L'ultimo Allegato definisce gli "Adempimenti per cittadini ed imprese".

L'emanazione del D.M. 46/2019 è stata accolta con particolare entusiasmo da tecnici, esperti ed operatori in materia di bonifiche e messa in sicurezza di siti contaminati, in quanto ha rappresentato un punto di svolta per la gestione di alcune criticità ambientali riguardanti le aree destinate alle produzioni agroalimentari, colmando un vuoto normativo esistente ormai da anni e introducendo un approccio specifico per la gestione del rischio in aree agricole.

Un primo esempio di applicazione in campo del D.M. 46/2019 sta riguardando i territori agricoli della provincia di Taranto, aree che potrebbero essere state negativamente impattate dall'emissione del limitrofo polo industriale dell'area tarantina. Nell'ambito di un accordo tra pubbliche amministrazioni, il CNR-IRSA di Bari ha redatto un Piano di indagini integrative finalizzate alla definizione dello stato di qualità ambientale e degli aspetti sanitari significativi di alcune aree destinate alla produzione agroalimentare, situate nell'area immediatamente esterna ad un Sito di Interesse Nazionale. In tale occasione è stato possibile applicare per la prima volta in un'area così vasta le procedure previste dal D.M. 46/2019 e, allo stesso tempo, sperimentare nuovi approcci operativi per la caratterizzazione delle aree agricole. Questi ultimi, hanno riguardato lo sviluppo di una metodologia per l'individuazione di criteri che, traducendo le definizioni teoriche del D.M. 46/2019, consentono di definire le cosiddette "aree omogenee", tenendo conto delle condizioni sito-specifiche dell'area di indagine e della tipologia di dati di base disponibili. Tale metodo ha previsto l'utilizzo di strategie di analisi, molto diverse tra loro, integrate con modalità innovative di valutazione delle contaminazioni riscontrabili in aree di ampie dimensioni (564 km²) in cui è compresa quella d'indagine.

Gli aspetti più innovativi dell'approccio proposto hanno riguardato:

- lo studio di dettaglio dell'uso del suolo, l'elaborazione e le indagini di "change detection" che, insieme, consentono di individuare porzioni di territorio che hanno subito nel tempo forti e significative variazioni geomorfologiche ed antropiche, imputabili ad "eventi", recenti o passati, che possano far ipotizzare la presenza di fonti primarie e/o secondarie di contaminazione del suolo;
- l'impiego della spettrometria vis-NIR, già sperimentata con successo nell'area di crisi ambientale di Taranto, quale tecnologia innovativa per la caratterizzazione dello stato di contaminazione da metalli pesanti e di PCB dei suoli;
- le applicazioni di metodologie biomolecolari che, attraverso l'identificazione e la caratterizzazione delle comunità batteriche autoctone dei suoli, consentono di apprezzare l'eventuale stato di degrado e compromissione dei suoli. Inoltre, l'analisi delle comunità batteriche e l'identificazione del DNA dei ceppi batterici, attraverso l'utilizzo di tecnologie di ultima generazione, permettono di definirne le potenzialità di biorisanamento attraverso un processo di decontaminazione basato sull'eventuale stimolazione in situ dell'attività di specifici microrganismi autoctoni;

- studi microbiologici ed ecotossicologici sul suolo contaminato, per verificare l'eventuale trasferimento di inquinanti negli organismi vegetali ed animali con potenziale rischio per la salute umana.

2. AREA DI STUDIO

L'area di studio, estesa circa 5.800 ettari, ricade in provincia di Taranto, nel territorio immediatamente esterno al perimetro del SIN di Taranto. I suoli superficiali ricadenti in alcune porzioni di questo territorio, già oggetto di precedenti indagini condotte a seguito della questione "diossina nel latte", avevano mostrato un superamento delle CSC, fissate dal D.Lgs. 152/06, per metalli pesanti, IPA, PCB e PCDD, con riferimento ai valori limite stabiliti per la destinazione d'uso verde pubblico/residenziale, mentre le analisi condotte sulle acque di falda avevano evidenziato superamenti dei limiti normativi per i parametri Ferro, Piombo, Manganese, Fluoruri e Nitriti. Inoltre, in alcune porzioni di territorio con destinazione urbanistica "Zona agricola", era stata riscontrata una concentrazione di microinquinanti organici (diossine e PCB-DL) superiore al limite di concentrazione di 4 ngTE/kg proposto per le aree agricole nello studio condotto da ISS-ISPRA (Brambilla et al., 2010). È su queste ultime aree che è stato predisposto il Piano di indagini integrative, il quale, in conformità con quanto previsto dal recente D.M. 46/2019, definisce una serie di indagini tecnico-scientifiche finalizzate alla conoscenza dello stato di qualità ambientale delle aree

destinate alle produzioni agroalimentari e all'identificazione di eventuali misure di intervento per la prevenzione e riduzione dell'inquinamento e del rischio ad essa correlato.

3. METODOLOGIA PER L'INDIVIDUAZIONE DELLE AREE OMOGENEE DI INDAGINE

Come definito nell'Allegato 1 del D.M. 46/2019, la caratterizzazione di un sito deve essere eseguita secondo precisi criteri che si differenziano a seconda che l'area sia definibile come "area omogenea" o "area non omogenea".

Nel caso dei territori ricadenti nell'area vasta in studio, le zone da indagare sono risultate omogenee dal punto di vista del contenuto e della tipologia degli inquinanti nonché della tipologia di suolo sulla base delle indagini indirette. Pertanto, partendo dalla definizione riportata all'Allegato 1 Art. 3 del suddetto decreto, che definisce area omogenea "la porzione di superficie che mostra le seguenti caratteristiche:

- omogeneità di caratteri pedologici;
- medesimo tipo di avvicendamento colturale, indipendentemente dalla coltura in atto o prevista;
- uniformità delle pratiche agronomiche (di rilevanza particolare) adottate o pregresse"; sono state definite le modalità di campionamento dei suoli per le aree omogenee individuate. Tuttavia, considerate le caratteristiche e l'estensione dell'area di studio e, soprattutto, la tipologia di dati disponibili per definire le aree omogenee

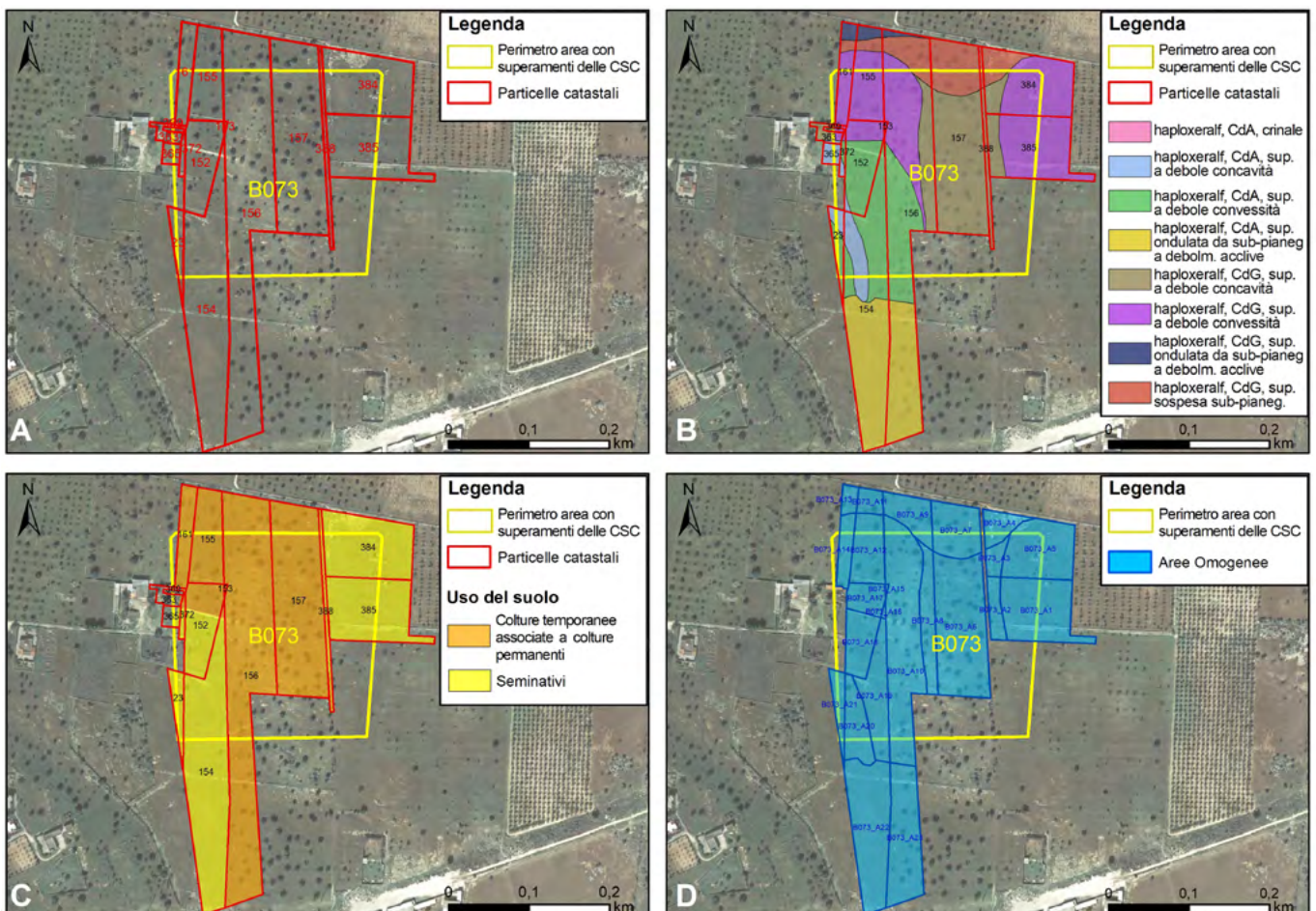


FIGURA 2. Fasi di individuazione delle aree omogenee di indagine in una delle aree in cui sono stati riscontrati superamenti delle CSC normative. A) analisi dei dati catastali; B) applicazione del "Criterio pedologico"; abbreviazioni in legenda: CdA-Calcere di Altamura, CdG-Calcarenite di Gravina.; C) valutazione dell'uso del suolo; D) perimetrazione delle aree omogenee.

nee nelle quali realizzare il campionamento dei suoli, è stato proposto un approccio, calato nel contesto sito-specifico dell'area vasta in studio, basato sui seguenti criteri, applicati in sequenza (Figura 2):

- valutazione dei cambiamenti significativi del territorio;
- analisi dei dati catastali;
- analisi della Carta dei Suoli e caratterizzazione pedologica su base geologico- geomorfologica;
- analisi dell'uso del suolo e dettaglio delle specie agricole/colturali;
- analisi di ortofoto e immagini satellitari e perimetrazione delle aree omogenee di indagine.

caratteri pedologici del territorio in esame, procedendo a due livelli di approfondimento (Fig. 3): a piccola scala, attraverso l'analisi della Carta dei Suoli della Puglia e la consultazione di alcuni profili pedologici allegati alla Carta stessa; a scala di maggiore dettaglio, applicando un criterio geologico-geomorfologico, basato sul presupposto che, in aree climaticamente omogenee quale quella d'indagine, morfologia e geologia sono i principali fattori pedogenetici determinanti la formazione del suolo.

Secondo tale criterio, all'interno di ciascun sito di indagine, sono state individuate aree morfologicamente omogenee, alle quali sono associabili suoli tendenzialmente omo-

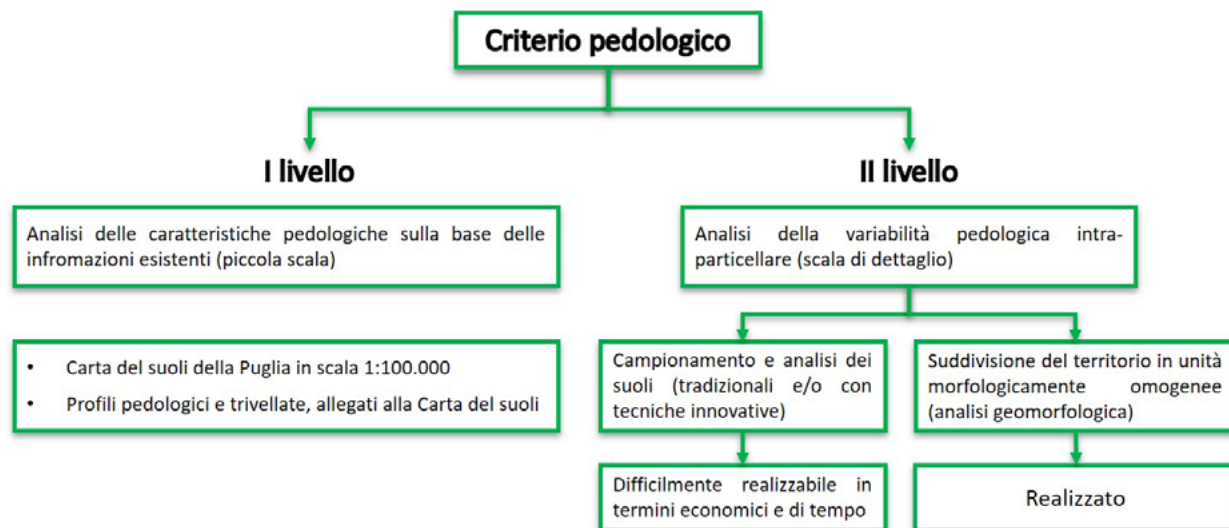


FIGURA 3. Rappresentazione schematica del “Criterio pedologico” adottato per identificare le aree con “omogeneità di caratteri pedologici”.

Il primo criterio ha riguardato la “valutazione di cambiamenti significativi del territorio”, attraverso indagini di “change detection” e analisi dell'uso del suolo, a partire dagli studi condotti nell'ambito del progetto “Azioni sull'ecosistema dell'area di crisi ambientale di Taranto”, in cui è compresa l'area vasta di indagine, realizzato dal Commissario Straordinario per gli interventi urgenti di bonifica, ambientalizzazione e riqualificazione di Taranto con il supporto scientifico del CNR e dell'Università di Bari. Questo approccio ha consentito di localizzare porzioni di territorio che hanno subito nel tempo forti e significative variazioni geomorfologiche ed antropiche, costituendo l'allarme per ulteriori approfondimenti. L'analisi di serie storiche di dati, infatti, può essere utile per rilevare modifiche e variazioni di un territorio, fornendo una valutazione del quadro di cambiamenti in atto.

Il secondo criterio “analisi dei dati catastali” parte dal presupposto che, a particelle catastali diverse potrebbero corrispondere diverse proprietà e, quindi, diverse pratiche di conduzione agronomica (Fig. 2A). Ciò richiama la definizione di area omogenea che deve mostrare “uniformità delle pratiche agronomiche adottate o pregresse”. Tuttavia, tale assunto può, e dovrebbe, essere ulteriormente validato attraverso la raccolta di informazioni o dati dai proprietari o dai conduttori dei terreni.

Come terzo criterio, con riferimento alla definizione dell'area omogenea e, in particolare, all'accezione di “omogeneità di caratteri pedologici”, sono stati analizzati i

geni. Sono state realizzate elaborazioni in ambiente GIS riguardanti l'acquisizione e la digitalizzazione della Carta Geologica d'Italia, Foglio 202 “Taranto” in scala 1:100.000 (Martinis e Robba, 1971), l'elaborazione e l'interpolazione di carte morfometriche (quota, pendenza, esposizione, curvatura in profilo e *Topographic Position Index*), prodotte a partire da un modello digitale del terreno (DTM) con risoluzione spaziale 8x8 m, reso disponibile dalla Regione Puglia, e la realizzazione di una carta geomorfologica in scala 1:5.000 dell'area di indagine. Integrando i dati sopra descritti (Carta dei Suoli della Puglia, Carta Geologica, Carta Geomorfologica), si è dunque proceduto all'analisi dei caratteri pedologici dell'area (Fig. 2B).

Con riferimento alla definizione dell'area omogenea, e in particolare all'accezione “medesimo tipo di avvicendamento colturale, indipendentemente dalla coltura in atto o prevista”, come quarto criterio è stato valutato l'Uso del suolo (Fig. 2C), a partire dalla Carta dell'Uso del suolo dell'Area Vasta di Taranto in scala 1:5.000 prodotta nel 2018 nell'ambito del progetto sviluppato a seguito dell'Accordo di Collaborazione fra il Commissario Straordinario per la Bonifica di Taranto e il CNR. La Carta è stata ottenuta mediante interpretazione a video di ortofoto e immagini satellitari georeferite e di immagini multi-temporali Google Earth, integrate con rilievi diretti di campo. Nella suddetta Carta, la classificazione delle diverse tipologie d'uso del suolo è stata basata sulla nomenclatura CORINE (COoRdi-

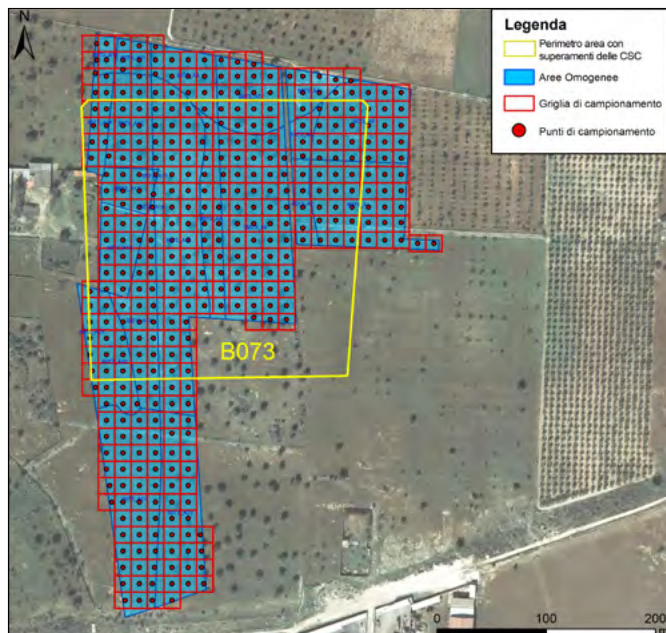


FIGURA 4. Griglia e punti di campionamento individuati per uno dei siti indagati.

nation de l'Information sur l'Environnement) Land Cover (CLC), fino al IV livello di dettaglio. Informazioni più specifiche sul tipo di avvicendamento colturale e sulle colture in atto o previste sono acquisite direttamente in campo.

In ultimo, per verificare eventuali recenti trasformazioni del territorio, è stata condotta un'attenta verifica utilizzando ortofoto, immagini satellitari Sentinel 2 in vero colore e falso colore e immagini multi-temporali Google Earth. Tale confronto ha consentito di effettuare, laddove necessario, le opportune correzioni dei limiti di perimetrazione delle aree omogenee, rilevando modificazioni del territorio successivamente sopraggiunte rispetto alle cartografie di settore utilizzate per le elaborazioni condotte.

A conclusione della procedura sono state individuate le aree omogenee di indagine intersecando i diversi layer prodotti in ambiente GIS, derivanti dall'applicazione dei primi quattro criteri sopra descritti, corretti dopo il confronto con le immagini aeree aggiornate (Fig. 2D).

All'interno di ogni Area Omogenea sono stati quindi definiti i punti di campionamento (Fig. 4), in accordo con quanto previsto dal D.M. 46/2019, ovvero suddividendo ogni sito di interesse con una griglia a maglia quadrata, tale da consentire per ogni ettaro il prelievamento di un numero di incrementi variabile da 5 a 15.

In generale, l'approccio fin qui descritto ha permesso di sviluppare una procedura speditiva di definizione delle aree omogenee partendo dalla raccolta e analisi della documentazione tecnico-scientifica disponibile e realizzando elaborazioni ad hoc, in ambiente GIS. Tale procedura ha consentito di ottemperare alle prescrizioni del D.M. 46/2019, giungendo alla individuazione delle aree omogenee.

4. DEFINIZIONE DEL MODELLO CONCETTUALE PRELIMINARE DEL SITO

Una volta individuate le aree omogenee di campionamento, si è proceduto a definire il Modello Concettuale Preliminare (MCP) per le aree agricole in oggetto. Obiet-

tivo del MCP è quello di individuare le possibili sorgenti di contaminazione (primaria e secondaria), i meccanismi di trasporto dei contaminanti, i bersagli di contaminazione e le loro modalità di esposizione alla potenziale contaminazione. Per un sito contaminato ricadente in aree agricole, il MCP, e il definitivo poi, è composto da uno Modello Concettuale Ambientale (MCPA) e un Modello Concettuale Sanitario (MCPS), da quest'ultimo derivato, che assumono una specificità del tutto propria. In particolare, per il MCPA il bersaglio è rappresentato anche dalla matrice prodotti agro-alimentari e per il MCPS i bersagli sono anche i consumatori dei prodotti agricoli.

Nella fase di definizione del MCPA per le aree agricole oggetto di indagine, alla luce delle ricostruzioni ed analisi effettuate e dei dati disponibili, sono stati individuati e caratterizzati:

- Gli eventi e le fonti di inquinamento esterno o primario che hanno negativamente impattato i bersagli "primi" della contaminazione (suolo insaturo e falda sotterranea) e, nella particolare accezione di uso agricolo, i prodotti agricoli e zootecnici, che potremmo definire "matrice prodotto agroalimentare", ovvero (Figura 5):
 - le modalità di trasporto dei contaminanti dalle fonti inquinanti "esterne" al bersaglio – suolo (anche agricolo);
 - le modalità di trasporto dei contaminanti in falda;
 - le modalità di trasporto dei contaminanti nei prodotti agroalimentari che, in particolare, può avvenire attraverso la traslocazione dei contaminanti presenti nel suolo, per deposizione diretta sulle parti epigee e sui prodotti stessi di polveri e particolati, attraverso l'assorbimento dalle acque irrigue contaminate;
 - le matrici ambientali da indagare e la loro estensione, che potrebbero essere state negativamente impattate dagli "eventi" in grado potenzialmente di inquinare e potrebbero rappresentare sorgenti di contaminazione secondaria per i bersagli identificabili nelle ulteriori matrici ambientali e, nel modello sanitario, nell'uomo o altri esseri viventi.
- Gli "inquinanti indice" da ricercare ed indagare nelle matrici ambientali.
- I vettori di trasporto della contaminazione, ossia le modalità attraverso cui i contaminanti presenti nelle matrici ambientali raggiungono le altre matrici ambientali, la falda sotterranea e i prodotti agroalimentari, intesi come bersagli ambientali.
- I bersagli ambientali e le modalità di esposizione:
 - il bersaglio nel MCPA, e nel definitivo poi, è identificabile con la matrice ambientale, suolo insaturo-falda sotterranea, ma anche con le aree agricole o a pascolo, invero più correttamente con i prodotti agroalimentari - "matrice prodotto agroalimentare";
 - le modalità di esposizione, ossia i modi attraverso i quali i contaminanti presenti nelle sorgenti secondarie di contaminazione entrano in contatto con i bersagli ambientali.

Nel MCPS vengono considerati gli esseri viventi che, attraverso specifiche modalità di esposizione, sono il bersaglio della contaminazione in atto.

In particolare, poiché nelle aree oggetto di indagine i suoli sono destinati alle produzioni agroalimentari, accanto alle tradizionali sorgenti di contaminazione secondaria sono da considerare i prodotti agropastorali che, da bersaglio ambientale nel MCPA, nel MCPS per le aree agricole sono una sorgente di contaminazione a cui sono esposti i consumatori dei prodotti.

5. DEFINIZIONE DEL PIANO DI INDAGINI

Sulla base del Modello Concettuale Preliminare elaborato è stato definito il Piano di indagini finalizzate a:

- indagare la presenza e la concentrazione di inquinanti nella matrice suolo;
- determinare i parametri che regolano il passaggio/trasporto di inquinanti dalla matrice suolo ai prodotti agricoli;
- indagare la presenza di inquinanti nei prodotti agroalimentari;
- verificare l'eventuale rischio sanitario a cui sono esposti i lavoratori e la popolazione che operano e vivono nelle suddette aree agricole, l'eventuale rischio ambientale a cui potrebbe essere soggetta la falda idrica a seguito della lisciviazione dei contaminanti presenti nei suoli, nonché l'eventuale rischio legato al consumo di prodotti agro-alimentari.

La caratterizzazione è eseguita secondo le indicazioni, le disposizioni ed i criteri riportati nell'Allegato 1 del Decreto 46/2019 ed è volta all'acquisizione di una conoscenza dettagliata della distribuzione spaziale degli inquinanti e della distribuzione spaziale tridimensionale dei suoli.

La prima fase di caratterizzazione, a cui eventualmente seguirà una seconda che interesserà i prodotti agro-alimentari, ha riguardato il campionamento dei suoli ricadenti in ciascuna delle aree omogenee precedentemente individua-

te. Per la definizione del numero, tipologia e ubicazione dei punti di campionamento, si è tenuto conto delle dimensioni delle aree omogenee, delle indicazioni contenute nell'Allegato 1 del D.M. 46/2019 e delle indicazioni tecniche delle linee guida contenute nel manuale APAT 43/2006 "Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati".

Pertanto, ciascuna area omogenea di indagine è stata suddivisa con una griglia a maglia quadrata (variabile in 15m x 15m o 20m x 20m in relazione all'estensione delle aree omogenee) tale da consentire per ogni ettaro il prelievo un numero variabile di campioni elementari da un minimo di 5 ad un massimo di 15 incrementi, così come riportato nel D.M. 46/2019 (Fig. 4). Il campionamento dei suoli viene effettuato a due profondità, 0-30/40 e 30-60/80 cm, definite sulla base dei due principali fattori influenti sullo sviluppo delle colture caratterizzanti il territorio in esame, ossia a) il tipo di coltura, derivato dalla Carta dell'uso del suolo, considerato che colture differenti sono geneticamente caratterizzate dallo sviluppo di apparati radicali differenti; b) il tipo di suolo, considerato che, per una determinata coltura, l'approfondimento radicale è influenzato, oltre che dalle caratteristiche genetiche, anche dalla sequenza e dalle proprietà degli orizzonti pedogenetici. I campioni elementari prelevati in ciascuna area omogenea vengono quindi miscelati e omogeneizzati per formare il campione composito. Su ogni campione composito di suolo rappresentativo dell'intera porzione dell'area omogenea di riferimento, vengono determinate le caratteristiche chimico-fisiche e granulometriche, i valori delle concentrazioni dei contaminanti di interesse, nonché ogni parametro e grandezza in grado di regolare i fenomeni di traslocazione delle sostanze chimiche dal suolo ai prodotti agro alimentari; si determinano, inoltre, i parametri in gra-

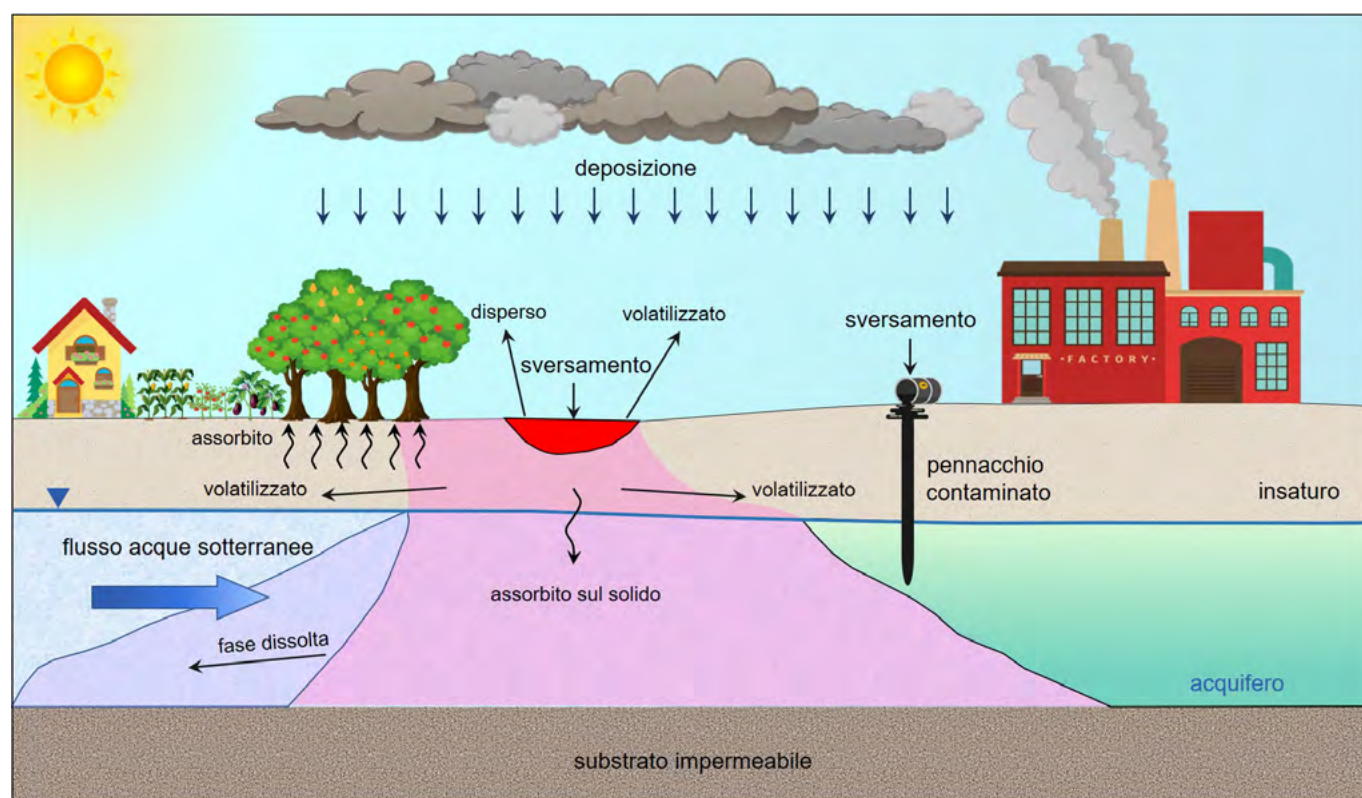


FIGURA 5. Schematizzazione delle modalità di inquinamento delle matrici ambientali.

do di regolare i vettori di trasporto della contaminazione verso i bersagli individuati nei lavoratori agricoli, eventuali residenti e la falda sotterranea.

Oltre alla caratterizzazione delle aree agricole, eseguita secondo le prescrizioni del D.M. 46/2019, nell'area vasta di indagine sono previste attività di controllo sui campioni compositi di suolo, attraverso l'applicazione della spettro-radiometria nel dominio vis-NIR. La tecnologia consente, infatti, di associare ai singoli campioni elementari la "misura" dell'eventuale apporto alla concentrazione degli inquinanti determinata analiticamente nel campione composito, nonché di valutare la composizione pedologica degli incrementi di suolo per verificarne l'effettiva omogeneità.

Le misure di riflettanza (ossia il rapporto tra la radiazione riflessa dalla superficie di un suolo e quella su di esso incidente) dei suoli, acquisite in campo o in laboratorio con l'utilizzo di uno spettroradiometro, possono infatti fornire informazioni qualitative e quantitative sulle proprietà chimiche, fisiche e mineralogiche, dei suoli stessi e sul loro stato di contaminazione. Nell'Area di Crisi Ambientale di Taranto, la spettroscopia vis-NIR, combinata con metodi statistici multivariati, è stata applicata con successo per l'analisi e il monitoraggio rapido e a basso costo di alcuni metalli pesanti e di PCB, tenendo conto della specificità del pedo-ambiente. Inoltre, nel caso specifico dei PCB, i risultati di alcuni studi preliminari condotti dal CNR-IRSA (Ancona et al., 2019 a, 2019 b) hanno dimostrato, per la prima volta in ambito internazionale, che è possibile realizzare un rapido screening della presenza di PCB nei suoli attraverso la sola determinazione del colore del suolo per via spettro-radiometrica. Considerati i risultati ottenuti, è stato quindi previsto l'utilizzo della spettroscopia vis-NIR come tecnica integrativa o sostitutiva delle analisi chimiche convenzionali per la determinazione e il monitoraggio di contaminanti organici e inorganici, oltre che di altre proprietà dei suoli, nei territori agricoli ricompresi nell'area vasta di indagine.

Inoltre, l'applicazione di metodologie biomolecolari proposta nel Piano di indagini, consentirà di valutare la qualità dei suoli investigati mediante la caratterizzazione delle comunità microbiche autoctone e, di conseguenza, permetterà di acquisire un quadro conoscitivo utile a determinare le potenzialità di biorisanamento dei suoli investigati e quindi contribuire alla definizione delle più opportune strategie per il recupero ambientale.

6. CONCLUSIONI

Il presente lavoro ha riguardato l'attuazione del recente D.M. 46/2019 per la prima volta in un'area vasta. In conformità con quanto previsto dal suddetto decreto, è stato prodotto un Piano di indagini tecnico-scientifiche finalizzate a studiare, comprendere e definire lo stato di qualità ambientale, nonché gli aspetti sanitari significativi correlati, di aree destinate alla produzione agroalimentare, e ad orientare con maggiore incisività le eventuali misure di intervento per la prevenzione e la riduzione dell'inquinamento e del rischio ad esso connesso. Nello specifico, lo studio condotto ha riguardato lo sviluppo di una metodologia per l'individuazione di criteri per la definizione delle

"aree omogenee", che ha tenuto conto delle caratteristiche sito-specifiche dei territori agricoli dell'area vasta di indagine e della tipologia di dati di base disponibili.

Le indagini in sito e le analisi dei campioni di suolo compositi, rappresentativi di ciascuna area omogenea individuata, sono tutt'ora in atto. Qualora l'esito delle indagini dovesse accertare le non conformità dei valori delle CSC normative anche per una sola sostanza nei suoli, come previsto dal D.M. 46/2019, saranno effettuati approfondimenti sui prodotti agro alimentari e, se necessario, anche sui suoli.

Inoltre, gli esiti delle indagini sulla matrice suolo superficiale saranno integrati con gli esiti dei monitoraggi che, in parallelo, si stanno svolgendo sulla matrice acque sotterranee e aria poiché di essi necessariamente si deve tener conto nella definizione del Modello Concettuale Definitivo ambientale e sanitario per le aree agricole. In effetti, l'eventuale presenza di contaminanti in acque di falda utilizzate a scopi irrigui, ovvero la presenza di inquinanti in atmosfera, potrebbe determinare anche un accumulo diretto degli stessi nei prodotti agroalimentari senza che il passaggio avvenga attraverso il suolo agricolo.

In conclusione, in fase di esecuzione del Piano sarà possibile valutare la bontà della metodologia messa a punto per l'individuazione delle aree omogenee, attraverso l'applicazione di tecniche non convenzionali quali la spettroscopia vis-NIR, eseguire attività di controllo di eventuali anomalie che potrebbero risultare dalle analisi chimiche effettuate sui campioni compositi di suolo nonché valutare la composizione pedologica dei singoli campioni elementari di suolo che costituiscono il campione composito, per verificarne l'effettiva omogeneità.

BIBLIOGRAFIA

- ANCONA V., LEONE N., GALEONE C., BAGNUOLO G., URICCHIO V.F., LEONE A.P. (2019a). *Using spectrometric colour measurement for the prediction of soil PCBs in a contaminated site of Southern Italy*. Water, Air & Soil Pollution 230: 2-18. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4103-3>
- ANCONA V., LEONE N., GALEONE C., BAGNUOLO G., URICCHIO V.F., LEONE G., LEONE A.P. (2019b). *Uso di misure spettro-radiometriche del colore per la predizione dei contenuti di policlorobifenili (PCB) nei suoli: caso studio di un'area industriale dismessa del sud Italia*. Geologia dell'Ambiente: Bonifica dei siti inquinati. Suppl. n.2/2019: 15-21.
- BRAMBILLA G., IACOVELLA N., MINIERO R. (2010). *Analisi e monitoraggio ambientale in relazione alla situazione all'emergenza diossina nella Regione Campania*. Rapporto finale, fascicolo Fascicolo R27.
- D.M. 1 Marzo 2019 n.46 – Regolamento relativo agli interventi di bonifica, di ripristino ambientale e di messa in sicurezza, d'emergenza, operativa e permanente, delle aree destinate alla produzione agricola e all'allevamento, ai sensi dell'articolo 241 del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152.
- MARTINIS B., ROBBA E. (1971). Carta Geologica d'Italia in scala 1:100.000, Foglio-202 Taranto.

Il monitoraggio dei gas interstiziali in Lombardia: analisi dei risultati dopo due anni di applicazione delle LG SNPA 15/2018 e 17/2018

Interstitial gas monitoring in Lombardia: analysis of results after two years of application of the guidelines SNPA 15/2018 and 17/2018

LAURA BELLARIA¹, PAOLA CANEPA¹, MASSIMILIANO CONFALONIERI^{2*}, MARCO LUCCHINI³, SARA PURICELLI⁴

¹ ARPA Lombardia Settore Attività Produttive e Controlli - Collaboratore tecnico professionale U.O.C. Bonifiche, Analisi di Rischio e Attività Estrattive

² ARPA Lombardia Settore Attività Produttive e Controlli - Dirigente responsabile U.O.C. Bonifiche, Analisi di Rischio e Attività Estrattive

³ ARPA Lombardia Settore Attività Produttive e Controlli - Tecnico della prevenzione ambientale U.O.C. Bonifiche, Analisi di Rischio e Attività Estrattive

⁴ ARPA Lombardia Dipartimento di Como - Varese - Collaboratore tecnico professionale U.O.C. Bonifiche e Attività Estrattive

*Corresponding author

E-mail: l.bellaria@arpalombardia.it (L. Bellaria), p.canepa@arpalombardia.it (P. Canepa), m.confalonieri@arpalombardia.it (M. Confalonieri), m.lucchini@arpalombardia.it (M. Lucchini), s.puricelli@arpalombardia.it (S. Puricelli)

RIASSUNTO

Il monitoraggio degli aeriformi nei procedimenti di bonifica dei siti contaminati è ormai diffuso, utile in fase di investigazione iniziale per delimitare la contaminazione da composti volatili, per implementare l'analisi di rischio, per progettare gli interventi di bonifica e/o di messa in sicurezza e per verificare le azioni di mitigazione attuate.

Nel 2018 il Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA) ha pubblicato, con il contributo di ISS e INAIL, le linee guida 15/2018, 16/2018 e 17/2018 che forniscono indicazioni sulla progettazione dei sistemi di monitoraggio dei vapori, le metodiche analitiche per la loro quantificazione e la procedura operativa per l'utilizzo dei dati sperimentali nell'analisi di rischio. A partire dal 2019 ISPRA e le Agenzie ambientali hanno avviato una raccolta dei dati di monitoraggio dei soil gas nei siti contaminati per valutare l'applicazione dei criteri indicati nelle linee guida. I monitoraggi effettuati in Lombardia nel 2020 (annualità di riferimento) non sono stati particolarmente numerosi rispetto al numero totale di siti contaminati sul territorio, tuttavia i dati raccolti hanno comunque permesso di mettere in luce gli aspetti più critici dell'applicazione delle linee guida e mostrano che effettuando la valutazione del rischio secondo le indicazioni SNPA anziché con l'analisi di rischio "tradizionale", la percentuale di non accettabilità dei casi valutati si riduce; ne consegue che le linee guida non sembrano portare a valutazioni sempre conservative e che i modelli di trasporto utilizzati nell'analisi di rischio "tradizionale" sono spesso poco aderenti a quanto riscontrabile con misure dirette. Possibili sviluppi futuri del presente lavoro comprenderanno la valutazione del comportamento dei gas interstiziali nel medio tempo, per valutare la possibile individuazione di periodi maggiormente critici e la definizione di una raccolta dati per le misure con camere di flusso.

Parole chiave: gas interstiziali, monitoraggio, siti contaminati, Lombardia, linee guida SNPA 15/18 - 17/18, valutazione del rischio

ABSTRACT

As part of the remediation procedures of contaminated sites, the soil gas monitoring is widely used. These survey methods can be useful for delimiting the source of contamination of volatile compounds in the soil and groundwater, improving risk analysis, planning remediation and checking results of it. The soil gas monitoring is very important to describe/evaluate its migration into the soil in a more realistic way than the analytical models do.

In 2018, the Italian national system for environmental protection (SNPA), supported by the national health institute (ISS) and the national institute for insurance against industrial injuries (INAIL), has published the guidelines 15/2018, 16/2018 e 17/2018; these guidelines describe how to plan the soil gas monitoring system in the contaminated areas, analytical methods for quantifying soil gas and how to use experimental data in risk analysis. They define all operative aspects to focus on and define a new approach for data treatment, which is quite similar to USEPA one. This approach involves two steps. The first one is a comparison with tabular data (threshold concentrations, called C_soglia), different for receptor type; in case of excess, there is the second step, that consists in a soil gas risk evaluation applying "attenuation factors". These ones represent the expected pollutant air concentration for one unit of detected soil gas concentration, and they are different for each substance, soil gas survey position, soil gravel and receptor kind.

Since 2019 SNPA has collected the soil gas data; here is the summary about the soil gas monitoring carried out in 2020, in Lombardy Region, one of the most industri-

alized areas in Italy. The soil gas monitoring has involved 52 of the 949 contaminated areas identified in Lombardy Region and 81 seasonal monitoring campaigns were carried out. The contaminated sites are mainly petrol stations and secondly industrial areas (which include refineries and chemical plants), both active and not. The prevalence of soil gas monitoring in fuels distributors is due to the Ministerial Decree n. 31/2015; in the annex n. 2, it establishes a simplified and easily validated procedure to apply risk analysis. This is based on the sampling and analysis of soil gas in at least 3 sampling points, in agreement with the environmental protection agencies. As regard the remediation process, the soil gas monitoring is largely used in the phase of risk analysis (50% of the contaminated sites involved in the present study) and during the post risk analysis monitoring; this highlights that soil gas monitoring is principally applied to evaluate the volatilization of pollutants from the soil and groundwater. Only active soil gas monitoring was applied and in almost all situations, tubes were used; canisters were chosen only in 4 campaigns. Depending on the compound of interest and specific receptor, different kind of tubes were used in the same campaign. The most frequently found pollutants were hydrocarbons (MADEP classification), BTEXS, MTBE, ETBE and tetraethyl lead.

The collected data highlight specific aspects to work on (limit of quantification and purge) and demonstrate that non-conformity cases are reduced by using SNPA guidelines approach instead of the analytical model one. In the future the database will continue to be filled out to collect more data and evaluate the influence of the seasons on vapour emission; it would be interesting to find out more critical seasons to focus attention principally on them. Finally, the flux chamber emission detection is going to increase and therefore a specific data collection is going to be improved.

Keywords: soil gas, monitoring activities, contaminated sites, Lombardia, SNPA guidelines 15/18 - 17/18, risk assessment

1. INTRODUZIONE

1.1 Quadro di riferimento tecnico-normativo

Il monitoraggio della matrice aeriforme nell'ambito dei procedimenti di bonifica dei siti contaminati avviati ai sensi del titolo quinto della parte quarta del D.Lgs. 152/06 è un'attività ormai ampiamente diffusa, realizzata prevalentemente con tecniche di misurazione di sonde gas interstiziali (*soil gas survey*), tecnica ad oggi più consolidata, o di flusso emissivo (*flux chamber*).

Le finalità dei rilievi sono relazionate alla fase procedimentale in cui si effettuano, così misure di sonde soil gas sono molto utili in fase di investigazione iniziale, per effettuare una preliminare mappatura della contaminazione da volatili e per pianificare al meglio i campionamenti nella successiva fase di caratterizzazione; in fase di implementazione o revisione dell'analisi di rischio per valutare l'effettivo impatto sui recettori determinato dal percorso di esposizione inalazione vapori, rispetto alle previsioni modellistiche; inoltre possono essere un valido supporto in fase di progettazione degli

interventi di bonifica e/o di messa in sicurezza nonché per la verifica delle azioni di mitigazione attuate.

La valutazione della migrazione dei vapori mediante monitoraggi costituisce una modalità per superare le criticità intrinseche legate tradizionalmente alle semplificazioni introdotte nei modelli impiegati per l'analisi del rischio, soprattutto se di tipo analitico come quelli implementati nell'analisi di livello due. Gli output ottenuti applicando le equazioni di calcolo dei fattori di trasporto sono infatti estremamente conservativi; già nel 2008 APAT (ora ISPRA) suggeriva nel documento "*Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi di rischio*" di effettuare eventuali campagne di indagini, e in particolare di soil gas, proprio per verificare i risultati derivanti dalla modellistica.

Lo stesso approccio era stato indicato da APAT nel 2009 anche nell'appendice V dello stesso documento riguardante i punti vendita carburanti e ripreso successivamente a livello nazionale nel DM 31/2015 sui criteri semplificati per la caratterizzazione, la messa in sicurezza e la bonifica dei punti vendita carburanti. Anche nelle linee guida tematiche sull'analisi di rischio del 2014 il Ministero (MATTM ora MiTE) indicava tale linea di evidenza per escludere il percorso di volatilizzazione in fase di costruzione del modello concettuale del sito e per la verifica in itinere dei risultati dei modelli.

In questo contesto tecnico-normativo, si sono sviluppate le attività del Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA) che nell'ambito del gruppo di lavoro SO VI 03-05 "Soil Gas" (sottogruppo 9 bis), a cui ha preso parte anche ARPA Lombardia, ha prodotto nel 2018, con il contributo di ISS e INAIL, le linee guida 15/2018, 16/2018 e 17/2018 che riportano indicazioni tecniche condivise a livello nazionale rispettivamente per: progettare i sistemi di monitoraggio di vapori nei siti contaminati, focalizzando l'attenzione sul soil gas survey e sulle camere di flusso; le metodiche analitiche per la loro quantificazione; la procedura operativa per utilizzare i dati derivati dalle misure sperimentali all'interno dell'analisi di rischio.

Le indicazioni delle linee guida SNPA si riferiscono alla fase di analisi di rischio, l'ambito in cui si è maggiormente consolidata l'esperienza di produzione e gestione dei dati, sia da parte delle Agenzie che da parte dei proponenti. Il campo di applicazione riguarda i casi in cui l'analisi di rischio effettuata a partire dai dati di concentrazione nei terreni e/o nelle acque sotterranee, fornisce per il percorso di volatilizzazione dei risultati non conformi ai criteri di accettabilità previsti per legge. Non è quindi necessario applicare le indicazioni SNPA se queste concentrazioni sono conformi alle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) previste per la destinazione d'uso del sito o alle Concentrazioni Soglia di Rischio (CSR) ricavate applicando i modelli previsti nel manuale APAT del 2008 sopra richiamato.

1.2 Progettazione di una linea di monitoraggio vapori nei siti contaminati

Le linee guida SNPA n. 15/2018 costituiscono ad oggi il documento tecnico di riferimento per la progettazione, realizzazione e controllo delle tecniche di monitoraggio dei vapori.

Le sostanze di interesse per il monitoraggio dei vapori sono quelle per cui è attivabile il percorso di volatilizzazione dal suolo e/o dalle acque di falda nell'analisi di rischio, ovvero i VOC (Composti Organici Volatili), secondo le indicazioni fornite nel documento di supporto alla Banca Dati ISS-INAIL (marzo 2018): con pressione di vapore maggiore di 0,075 mm Hg (10 Pa) oppure con costante di Henry maggiore di $1E-5 \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Il set analitico da ricercare durante i monitoraggi deve essere definito, in ogni caso, tenendo conto: delle caratteristiche sito-specifiche dell'area in studio; delle sostanze volatili/semivolatili utilizzate nei cicli produttivi svolti in passato o ancora in essere sul sito e dei relativi sottoprodotti.

Il numero e l'ubicazione dei punti di monitoraggio vanno stabiliti sulla base del modello concettuale e in funzione dell'obiettivo dell'indagine. In particolare, nei monitoraggi dei soil gas di tipo attivo, devono essere effettuati almeno tre punti e per le aree outdoor di grandi dimensioni occorre prevedere almeno un punto di campionamento ogni 2.500 m²; per le aree indoor il numero viene invece definito in base alle dimensioni dell'edificio.

Qualora l'indagine venga effettuata dopo la fase di caratterizzazione del sito è consigliabile seguire un'ubicazione "ragionata", tenendo in considerazione anche aspetti quali: la presenza di eventuali elementi antropici che possono costituire vie preferenziali di fuga (ad esempio sottoservizi, serbatoi, pozzetti, trincee, pavimentazioni, ecc.); elementi naturali che possono condizionare la migrazione dei gas interstiziali (ad esempio le variazioni litostratigrafiche).

Alcuni fattori atmosferici e stagionali possono condizionare significativamente il comportamento dei vapori e pertanto il numero delle campagne di misura deve essere pianificato in modo da garantire la rappresentatività dei dati acquisiti, considerando l'esposizione a lungo termine dei recettori ai fini delle valutazioni del rischio.

Per un monitoraggio di screening può essere sufficiente un solo rilievo, mentre negli altri casi devono essere previste almeno quattro campagne (rappresentative della stagionalità di un anno) per poter stabilire l'esclusione del percorso di volatilizzazione nel modello concettuale, e da quattro a sei campagne (rappresentative delle stagionalità di uno/due anni) per la verifica dell'accettabilità del rischio.

1.3 Criteri di valutazione dei dati misurati

Nel testo unico ambientale la matrice aeriforme non è contemplata tra le matrici riportate nella definizione di "sito" all'articolo 240, che fa invece espressamente riferimento a suolo, materiali di riporto, sottosuolo ed acque sotterranee. Non sono pertanto previsti dei limiti normativi di riferimento (CSC) né è previsto che siano ricavabili delle Concentrazioni Soglia di Rischio (CSR) per i gas. Il SNPA ha quindi sviluppato una procedura operativa per valutare e utilizzare i dati derivati da misure di gas interstiziali nell'analisi di rischio dei siti contaminati, articolata secondo un approccio graduale che prevede un confronto iniziale con i valori di riferimento ("C_soglia") per verificare se escludere il percorso di volatilizzazione nel modello concettuale

e una successiva valutazione del rischio associato ai soil gas per stabilire se sono necessarie o meno delle azioni di intervento sulle fonti di contaminazione da sostanze volatili e/o misure di mitigazione a protezione dei bersagli e/o il prosieguo dei monitoraggi.

Le concentrazioni soglia per i gas interstiziali sono dei valori di riferimento, differenti per esposizione outdoor e indoor, basati su un principio di cautela, definito per gli scenari di esposizione residenziale, ricreativo e commerciale/industriale; sono state tabulate da SNPA tenendo conto di quanto disponibile e ritenuto sufficientemente affidabile nelle linee guida internazionali.

L'esclusione del percorso di volatilizzazione sarà possibile solo nel caso in cui i dati rilevati in campo in tutte le campagne di monitoraggio saranno conformi ai valori soglia, diversamente il superamento delle concentrazioni soglia anche in una sola campagna comporterà l'attivazione del percorso di volatilizzazione e conseguentemente la valutazione del rischio (VdR), tenendo conto dello scenario di esposizione sito-specifico e applicando i "fattori di attenuazione", che rappresentano il rapporto tra la concentrazione attesa in aria ambiente al punto di esposizione e la concentrazione rappresentativa nei soil gas. I valori di questi fattori sono tabulati nelle linee guida SNPA in relazione alla profondità di campionamento, alla tipologia di suolo, tenendo anche conto, per alcuni contaminanti (idrocarburi C<12 e BTEXS) del fenomeno di biodegradazione.

1.4 Tipologie di campionamento

La modalità principale ad oggi studiata e definita a livello SNPA è quella del campionamento attivo, in merito al quale nell'appendice A della linea guida SNPA n. 15/2018 sono riportate indicazioni sulle modalità d'installazione delle sonde e di campionamento con diversi tipi di supporto nonché verifiche del corretto monitoraggio.

Il campionamento si effettua captando il gas interstiziale prelevandolo, per mezzo di un sistema aspirante, da una sonda costituita da un tubo inserito nel terreno insaturo, fessurato nel tratto inferiore per consentire l'aspirazione ed il trasporto dei gas dal terreno fino alla superficie (Fig. 1). Il prelievo può avvenire raccogliendo un campione di aria in modalità diretta (es. *canister*, *vacuum bottle*) o indiretta per ad-/as-sorbimento dell'inquinante su un opportuno substrato. In genere sono utilizzate fiale a Desorbimento con Solvente DS (quali a carbone attivo, carbon sieve, XAD2, gel di silice, florasil), fiale ad Attacco Acido (es. hopcalite per mercurio) o fiale a Desorbimento Termico DT (a strato unico o multisorbent).

La profondità di campionamento viene scelta considerando aspetti quali: le caratteristiche litologiche ed idrologiche dell'area; la profondità della contaminazione; la necessità di minimizzare gli effetti dovuti alle variazioni delle condizioni meteo; scongiurare il richiamo di aria ambiente; le tipologie di sostanze da ricercare (ad esempio i clorurati con densità elevata vanno ricercati a maggiori profondità). La zona filtrante deve essere posta a non meno di 1-1,5 m da p.c. e comunque almeno 1 metro sopra il massimo livello freaticometrico. Nel caso di siti con falda prossima alla quota

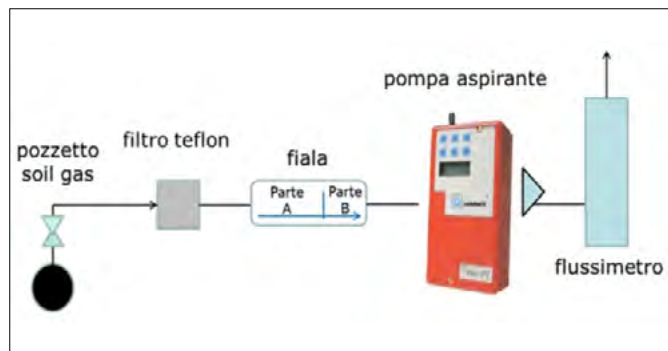


FIGURA 1. Esempio di linea di campionamento attivo di soil gas con raccolta su supporto indiretto.

delle sonde, occorre valutare la fattibilità del monitoraggio attivo in funzione della sua escursione stagionale. Per verifiche in ambienti indoor si possono utilizzare delle sonde sottosoletta che devono essere installate tra 10 cm e 1 m sotto la soletta o a 1 m sotto il vespaio/strato drenante.

Precedentemente alle attività di monitoraggio deve avvenire lo spurgo finalizzato a rimuovere l'aria stagnante/ambiente dal sistema di campionamento assicurando la rappresentatività dei campioni, da eseguire secondo specifici accorgimenti: se si aspirano grandi volumi si rischia l'esaurimento dei vapori nell'intorno del punto di prelievo (non avviene il riequilibrio tra solido-liquido e gas).

Utilizzando i canister è appropriato un campionamento mediato nel tempo tramite restrictor regolante l'apertura, per un tempo Δt di 1 ÷ 6 ore a portata Q di 5 ÷ 100 ml min⁻¹, in relazione al volume del canister.

Le fiale devono essere collegate al sistema di aspirazione che deve garantire una portata costante (da controllare con apposito flussimetro), compresa tra 0,02 l min⁻¹ e 2 l min⁻¹ in base agli analiti da ricercare, del tipo di fiala e dei metodi di campionamento (verificare la compatibilità sulle schede tecniche). Per scongiurare l'alterazione delle condizioni di equilibrio dei vapori in sito, con lo strippaggio dei contaminanti, Q deve essere tale da esercitare una differenza di P rispetto al valore atmosferico < 25 kPa (meglio < 2,5 kPa).

I tempi di campionamento devono essere ridotti per ottenere un'indicazione puntuale del punto di prelievo, ma comunque rappresentativi di una condizione media del suolo e dei tempi di esposizione (circa 1 ÷ 6 ore) e devono garantire dei livelli di quantificazione commisurabili ai valori di riferimento.

L'altra modalità ad oggi codificata a livello SNPA, seppur utilizzata con minore frequenza, è il campionamento del flusso emissivo (flux chamber) che permette di valutare il contributo degli inquinanti presenti in suolo superficiale ed è dettagliata nell'Appendice B della LG SNPA 15/2018. Si rimanda alla tabella seguente la comparazione tra le due tecniche di monitoraggio.

A completamento di quanto sopra riportato, si richiamano le tecniche di campionamento passivo che però non sono ancora sufficientemente consolidate e necessitano di ulteriori approfondimenti per verificarne l'applicabilità, le limitazioni e la confrontabilità dei risultati rispetto a quelli ottenuti con i sistemi di tipo attivo. In Tab. 1 è riportata una sintesi dei vantaggi e svantaggi che presentano le varie tipologie di campionamento sopra citate.

Tabella 1. Confronto delle tecniche di monitoraggio vapori

CAMPIONAMENTI ATTIVI (SONDE SOIL GAS)		
Vantaggi	Svantaggi	
<p>👍 Superata l'incertezza dovuta al modello di ripartizione tra fasi.</p>	<p>👎 Non idonea per campionamenti superficiali e falda affiorante.</p>	
<p>👍 Tecnica consolidata in ambito di bonifiche.</p>	<p>👎 Necessita l'implementazione di modelli di trasporto e miscelazione per quantificare la concentrazione in aria ambiente.</p>	
<p>👍 Permette una mappatura dei profili verticali dei VOC nel terreno (valuta gradienti di C ed eventuale biodegradazione).</p>	<p>👎 Sono misure localizzate che richiedono l'ubicazione di più sonde per valutare la variabilità spaziale del fenomeno emissivo.</p>	
<p>👍 Quantifica il possibile accumulo di VOC in presenza di orizzonti impermeabili/pavimentazioni.</p>		

Continua

(Segue) **Tabella 1. Confronto delle tecniche di monitoraggio vapori**

CAMPIONATORI PASSIVI	
Vantaggi	Svantaggi
<p>👍 Minori costi: i campionatori passivi hanno dei costi tipicamente più bassi dei sistemi di campionamento attivo.</p> <p>👍 Protocolli di campionamento più semplici: l'installazione dei campionatori passivi risulta tipicamente più semplice rispetto ai metodi attivi.</p>	<p>🗨 Campionatori della tipologia 1:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Starvation Effect (possono condurre ad un adsorbimento troppo rapido dei contaminanti rispetto al tempo necessario ai contaminanti per tornare in una condizione di equilibrio). • Incertezza relativa ai coefficienti di uptake: per stimare la concentrazione nel soil gas è necessario conoscere, oltre alla massa di contaminante adsorbito nel sistema adsorbente e alla durata di campionamento, il coefficiente di uptake (UR). • Fattori ambientali: per alcune tipologie di campionatori diversi fattori ambientali possono influenzare le prestazioni dei dispositivi (Greenwood et al., 2007). In particolare, per i campionatori non provvisti di sistemi atti ad impedire al vapore acqueo di penetrare all'interno del campionatore, le concentrazioni attese nel soil gas potrebbero risultare sottostimate a causa dell'adsorbimento competitivo dell'acqua a scapito dei contaminanti target da parte dei materiali adsorbenti.
<p>👍 Tempi di campionamento: i campionatori passivi vengono generalmente utilizzati per tempi di campionamento più lunghi (tipicamente superiori a 24 ore) rispetto al campionamento attivo, consentendo di ottenere dati con una minore variabilità rispetto alla durata convenzionale più breve dei metodi di campionamento tradizionali.</p>	<p>🗨 Campionatori della tipologia 2:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Incertezza relativa ai coefficienti di ripartizione: come descritto in precedenza, per la tipologia di campionatori che opera in condizioni di equilibrio, al fine di determinare la concentrazione nel soil gas, è necessario conoscere il coefficiente di ripartizione tra il soil gas e il polimero. Tali coefficienti devono essere determinati in laboratorio per ciascuna contaminante di interesse o estrapolati sulla base di correlazioni empiriche con altri parametri chimico-fisici (ad es. Kow). In assenza di tali dati, i risultati ottenuti con i campionatori passivi non possono essere utilizzati per una stima quantitativa delle concentrazioni nel soil gas.



Polietilene a bassa densità (LDPE)



Sonda in acciaio inossidabile con all'interno film in polietilene



Continua

(Segue) **Tabella 1. Confronto delle tecniche di monitoraggio vapori**

CAMERE DI FLUSSO	
Vantaggi	Svantaggi
<p>👍 Permettono la valutazione della migrazione di VOC dalla sorgente a p.c.</p>	<p>👎 Tecnica poco consolidata nell'ambito delle bonifiche dei siti contaminati.</p>
<p>👍 Utilizzabili per sorgenti di contaminazione superficiali.</p>	<p>👎 Misure localizzate.</p>
<p>👍 Le camere statiche ad accumulo forniscono una mappatura del sito ed individuano i punti a flusso significativo.</p>	<p>👎 Non distinguono il contributo delle diverse matrici contaminate.</p>
	<p>👎 Poco rappresentative, ad oggi, per il monitoraggio su superfici pavimentate per la difficoltà di determinare le zone con reale flusso emissivo.</p>
	<p>👎 Non quantificano direttamente la concentrazione in aria ambiente, ma servono ancora dei modelli di miscelazione in aria ambiente.</p>



2. AREA DI STUDIO

A partire dal 2019, ISPRA e le Agenzie ambientali hanno avviato una raccolta dei dati relativi al monitoraggio dei soil gas su tutto il territorio nazionale; i dati di seguito presentati sono quelli relativi alla Regione Lombardia, il cui territorio, in quanto fortemente industrializzato, risulta di grande interesse per valutare l'applicazione delle linee guida SNPA anche perché alcune delle sostanze di interesse per il monitoraggio dei vapori sono ampiamente utilizzate nei processi industriali più diffusi in regione e relativi ai settori meccanico, elettronico, metallurgico, tessile, chimico e petrolchimico, farmaceutico, alimentare, editoriale, calzaturiero e del mobile. A titolo esemplificativo, si ricorda che i solventi clorurati e alogenati in generale così come gli idrocarburi policiclici aromatici sono ampiamente utilizzati nell'industria metallurgica, negli impianti per la produzione del vetro, nell'industria chimica; i BTEXS sono presenti nei carburanti, sono stati impiegati come solventi nelle vernici e si ritrovano negli impianti di produzione di cemento, vetro, ceramiche, nell'industria chimica (per la produzione di composti sia organici che inorganici, di prodotti fitosanitari e farmaceutici) e negli impianti per il pretrattamento e la tintura delle fibre tessili; gli idrocarburi sono ampiamente utilizzati come combustibili e costituiscono il principale contaminante dei punti vendita carburante e degli impianti di stoccaggio.

La Lombardia è morfologicamente molto varia e può essere suddivisa quasi equamente tra aree di pianura (alta pianura della provincia di Varese e della Brianza, Lomellina, Pianura Padana, Oltrepò mantovano) e zone montuose e collinari, comprendenti sia i rilievi alpini e prealpini a nord che una porzione di appennino settentrionale nell'Oltrepò pavese. La varietà di paesaggi ha determinato uno svilup-

po economico differenziato sul territorio, che comprende sia attività industriali (sia industria pesante che leggera) che attività di tipo agricolo e di allevamento, favorite anche dall'abbondanza di risorse idriche di cui la Regione dispone. Le attività industriali si concentrano principalmente in provincia di Milano, ma rappresentano l'attività economica principale anche nel resto del territorio, fatta eccezione per le province di Cremona, Pavia, Mantova e Sondrio in cui prevalgono le attività agricole. Il forte sviluppo industriale ha determinato, nel tempo, un rilevante impatto sull'ambiente, che si riflette nell'elevato numero di aree definite contaminate ai sensi della normativa vigente e censite nell'Anagrafe Regionale (AGISCO); per l'anno oggetto di analisi nel presente studio, ovvero l'anno 2020, tali aree erano 949 di cui il 45% circa nella sola provincia di Milano, in analogia con la distribuzione differenziata delle imprese produttive sul territorio regionale.

I dati disponibili in AGISCO per il 2020 indicano, inoltre che circa il 34% dei siti contaminati corrisponde ad aree industriali dismesse, cui seguono, per un ulteriore e complessivo 30%, le aree industriali attive e gli impianti di stoccaggio carburanti; si osserva che la ripartizione percentuale di tali tipologie di sito rimane sostanzialmente costante negli anni.

Con riferimento alle aree attualmente dismesse si osserva che le attività che vi venivano svolte erano principalmente attività metallurgiche e di fabbricazione di prodotti in metallo (29% circa), fabbricazione di prodotti chimici e di fibre sintetiche e artificiali (quasi 18%), cui seguono, in percentuali minori o uguali al 5%, la fabbricazione di articoli in gomma e materie plastiche, l'industria tessile, il commercio, la riparazione e manutenzione di autoveicoli, la fabbricazione di mezzi di trasporto e di macchine elet-

triche e apparecchiature elettroniche. Contrariamente al quadro di riferimento sopra descritto, i dati del 2020 relativi ai monitoraggi dei soil gas effettuati in contraddittorio dall'ARPA della Lombardia, indicano che tale tecnica di indagine è stata utilizzata solo in una limitata percentuale di siti, e precisamente circa 50 siti sul totale dei 949 siti definiti contaminati.

3. METODOLOGIA

Al termine dei lavori di redazione delle linee guida SNPA le Agenzie, con il coordinamento di ISPRA, hanno avviato a dicembre 2019 una raccolta sistematizzata dei dati di soil gas monitorati nei siti contaminati. La finalità principale di questa attività, che ad oggi sta proseguendo, è quella di verificare l'applicazione degli indirizzi del Sistema e, in particolare, della procedura di valutazione dei dati misurati, per stabilire se apportare eventuali integrazioni o revisioni.

A tal fine è stato predisposto un database, condiviso a livello di rete nazionale e adottato dall'Agenzia con alcune specifiche integrazioni utili per rilevare la qualità dei dati raccolti nel territorio di competenza, nel quale sono confluite le informazioni dei monitoraggi eseguiti nel corso dell'intera annualità 2020 ripartiti per stagionalità, in conformità alle indicazioni delle LG 15/2018. Gli intervalli di riferimento considerati sono stati: periodo invernale (dal 21/12 al 20/03); periodo primaverile (dal 21/03 al 20/06); periodo estivo (dal 21/06 fino al 20/09); periodo autunnale (dal 21/09 al 20/12). La banca dati è stata popolata considerando i dati più cautelativi tra quelli della parte e quelli dell'Agenzia, così come previsto dalle linee guida, e per ogni stagionalità sono state registrate le principali informazioni sul monitoraggio, tra cui il numero di rilievi eseguiti, il numero complessivo di sonde monitorate, la relativa classe di profondità e la litologia del suolo, secondo le classificazioni riportate nella LG 17/2018, nonché le indicazioni tecniche relative al tipo di supporto impiegato, alla portata e alla durata sia dello spurgo che della fase di campionamento.

Sono state inoltre inserite informazioni riguardanti la tipologia del sito oggetto di indagini e la fase procedurale nell'ambito della quale sono state svolte le misure.

In alcuni casi ai fini del monitoraggio degli aeriformi, il sito è stato suddiviso in diverse subaree, registrando separatamente le informazioni di ogni porzione di sito e considerandole quindi indipendenti, in funzione della tipologia di recettore sensibile o della sorgente secondaria di contaminazione.

Per ogni parametro è stata riportata la concentrazione rappresentativa della sorgente (CRS) in termini di concentrazione di vapori, chiedendo di specificare per concentrazioni inferiori ai limiti di quantificazione analitici (LOQ) se questi sono idonei, ovvero minori delle C_{soglia} per tutti i parametri e i recettori considerati oppure maggiori delle C_{soglia} per tutti o solo alcuni parametri (specificando quali). Conformemente ai criteri delle linee guida 17/2018 SNPA, le CRS sono state confrontate, in funzione del recettore di interesse, con le C_{soglia} riportando, in caso di

superamento di queste, gli esiti della successiva valutazione di rischio ovvero il confronto con il secondo step di valutazione, in funzione dei coefficienti di attenuazione, specificando anche il software utilizzato per tali elaborazioni.

Sono stati inoltre registrati i tipi di recettore più sensibili per i singoli casi, precisando se le valutazioni riguardano ambienti chiusi o aperti.

Per completezza, si è ritenuto utile registrare nel database anche le informazioni in merito a eventuali elaborazioni dei dati di soil gas effettuate con procedure diverse da quelle previste dalle linee guida del Sistema e, laddove disponibili, gli esiti di analisi di rischio effettuate partendo dai dati di concentrazione in falda/terreno.

Infine, sono state considerate le informazioni circa il successivo utilizzo dei risultati acquisiti, valutando se, a seguito degli esiti del monitoraggio, sono state implementate ulteriori linee di evidenza e/o sono stati ipotizzati altri monitoraggi e/o sono stati attuati specifici interventi di bonifica.

4. ANALISI DEI DATI

I monitoraggi di soil gas hanno riguardato 52 siti contaminati e sono stati condotti realizzando complessivamente 81 campagne di monitoraggio stagionali (nello specifico 24 campagne invernali, 10 primaverili, 29 estive e 18 autunnali). Si evidenzia che ai fini del monitoraggio dei soil gas tre siti (ubicati rispettivamente in provincia di Cremona, Varese e Pavia) sono stati suddivisi in sorgenti/subaree per tener conto della situazione sito specifica e che, ai fini del trattamento dei dati, ognuna di queste è stata conteggiata a sé stante, ovvero come una singola campagna. Si è osservato che solo in due siti sono state effettuate campagne di monitoraggio in tutte e quattro le stagioni. Per completezza di informazione si segnala che il numero e la distribuzione delle attività di monitoraggio effettuate nel 2020 potrebbe essere stato condizionato dalla particolare situazione di emergenza sanitaria, che ha riguardato pressoché l'intera annualità 2020.

Il monitoraggio è stato effettuato prevalentemente nei punti vendita carburanti, sia attivi che dismessi (Fig. 2), e secondariamente nelle aree industriali, tra cui raffinerie e stabilimenti chimici, dismessi e/o in attività. La prevalenza di monitoraggi del soil gas presso i punti vendita carburanti



FIGURA 2. Tipologia di attività svolte sui siti in cui sono stati effettuati i monitoraggi.

trova giustificazione anche nel fatto che il DM 31/2015, nell'allegato 2 sui criteri semplificati per l'applicazione dell'analisi di rischio ai punti vendita carburanti, stabilisce una procedura semplificata e facilmente validabile basata sul prelievo e l'analisi di gas interstiziale del sottosuolo, in accordo con gli enti di controllo, che prevede la realizzazione di almeno 3 punti di prelievo.

La fase procedimentale interessata dai rilievi di soil gas è stata soprattutto l'analisi di rischio (50% dei siti indagati), seguita dalla fase di monitoraggio post analisi di rischio, a conferma che tali monitoraggi vengono realizzati prevalentemente per valutare il percorso di volatilizzazione in fase di analisi di rischio (Fig. 3).

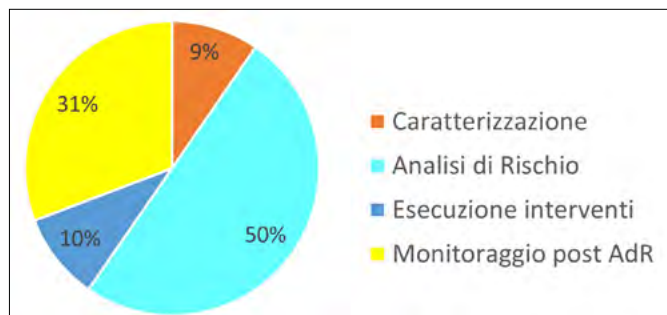


FIGURA 3. Fase procedimentale dei siti oggetto di monitoraggi soil gas.

Il numero di sonde realizzato in ogni subarea è variabile da 1 a 30; si specifica che una sola sonda è ammissibile solo per subaree di un medesimo sito in cui si utilizza quella collocata in prossimità del recettore più sensibile, tipicamente off-site, in cui si devono usare supporti che permettono una tecnica analitica più sensibile.

Mettendo in correlazione la superficie dell'area indagata del sito con il numero di sonde realizzate, pur riconoscendo la criticità nel valutare tale indicazione vista l'impossibilità di entrare nel dettaglio dei singoli modelli concettuali, si è osservato che in ben 48 siti è stata installata 1 sonda ogni massimo 2.750 m², in linea quindi con le indicazioni delle LG 15/18, che suggeriscono di prevedere almeno 1 punto di campionamento ogni 2.500 m².

Relativamente alle caratteristiche delle sonde, si è rilevato che sono state realizzate, in quasi tutti i siti, a profondità minori di 2,5 m da p.c. e solo in due aree (non suddivise in subaree) tra 2,5 e 4 m da p.c. (esclusivamente in tale livello e non in aggiunta a quelle più superficiali). Il 59,5% delle stesse ha interessato terreni con litologia grossolana, il 19% litologia molto grossolana e 21,5% litologia fine.

Per quanto riguarda la tipologia di monitoraggio e i supporti utilizzati, in tutti i casi sono stati eseguiti campionamenti di tipo attivo, utilizzando in prevalenza supporti indiretti (fiale) e solo in quattro campagne i canister; nella medesima campagna spesso sono stati utilizzati supporti differenti in funzione dei composti di interesse.

Nel dettaglio, come indicato in Fig. 4 sono state utilizzate in prevalenza fiale a carbone attivo (c.a.) di tipo a desorbimento con solvente (DS), in 65 subaree, ed in 16 subaree fiale a desorbimento termico (DT). Per alcuni siti, per le analisi di IPA e Hg sono state utilizzate anche fiale XAD2 e hopcalite, e solo in 4 subaree canister.

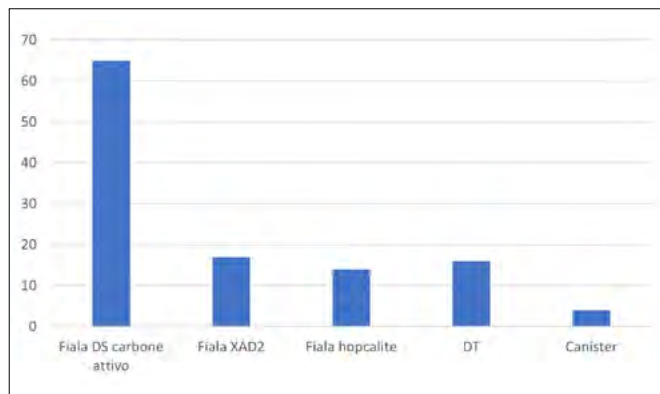


FIGURA 4. Tipologia di supporti impiegati (suddivisione dei dati per subaree).

In generale, ad eccezione di un caso, il contraddittorio tra l'ARPA e la parte è avvenuto sul medesimo tipo di supporto, come indicato nelle LG SNPA, per evitare divergenze analitiche in quanto le metodiche dipendono appunto da come è stata campionata la matrice gas.

Si rileva che l'utilizzo congiunto di fiale a DT e DS, in una medesima subarea, che è avvenuto in sole 2 situazioni su 81, è sconsigliabile perché in caso di valori inferiori al LOQ, si potrebbe avere una valutazione sovrastimata del rischio. Questo è dovuto al fatto che le fiale a DS (utilizzate per portate e tempi variabili da 0,2 a 1 l min⁻¹ e fino a massimo 6 ore), in caso di concentrazioni inferiori ai limiti di quantificazione, possono dare concentrazioni ben superiori alle C_{soglia} per uso residenziale indoor, in particolare per i composti aromatici. In caso di necessità, qualora solo una parte delle sonde sia destinata alla valutazione del recettore critico (con C_{soglia} particolarmente basse) che necessiti l'uso di fiale DT, sarebbe consigliabile suddividere il sito in subaree di monitoraggio ed utilizzare all'interno di ciascuna il medesimo tipo di supporto.

Dal punto di vista dei parametri operativi, si osserva che le fiale a DS sono sempre state utilizzate con una portata variabile tra 0,1 e 0,5 l min⁻¹ (in un solo caso a portata di 0,05 l min⁻¹, non in linea con le indicazioni tecniche fornite dai produttori di fiale in commercio), in funzione soprattutto della dimensione della fiala scelta, con tempi di campionamento variabili tra 54 min e 720 min (in un solo caso di 5 min). Si evidenzia che in generale i tempi riportati sono congrui con le LG 15/18 (Appendice A), perché devono essere rappresentativi di un'esposizione media ai fini delle valutazioni di rischio. Per le fiale a DT si sono registrate portate variabili tra 0,01 e 0,2 l min⁻¹ (in un solo caso di 0,5 l min⁻¹) e con tempi di campionamento variabili tra 30 e 300 min (in un solo caso, si è osservato un uso improprio di queste fiale a 1 l min⁻¹ per 5 min); in ogni caso è bene attenersi sempre alle indicazioni fornite nelle schede tecniche delle fiale ricordando che le fiale a DT in genere sono compatibili con un flusso di aspirazione basso, compreso mediamente tra 20-100 ml min⁻¹ e volume campionato tra 50 ml e 100 l. È pertanto sempre opportuno consegnare agli enti tecnici le schede con tali indicazioni, allegando inoltre le specifiche tecniche di pompe e flussimetri di campionamento al fine di poterle verificare la congruità rispetto ai parametri di monitoraggio previsti.

Per quanto riguarda lo spurgo, si evidenzia che le LG 15/18 indicano che la portata di spurgo deve essere preferibilmente pari a quella di campionamento al fine di non alterare gli equilibri di diffusione tra la fase liquida e la fase gassosa nei pori interstiziali rispetto alla fase successiva. Indicativamente, sulle sonde genericamente eseguite nei siti monitorati e qui presentati, il volume morto del sistema si attesta attorno a 2-4 l, da moltiplicare per il fattore di spurgo, variabile tra 2 e 3, ed a cui deve essere sottratto il volume prelevato per il campionamento con sonda biogas ed eventualmente anche PID iniziale rispetto al monitoraggio. Effettuando una verifica sul rapporto tra la portata di campionamento e quella di spurgo si ottengono in media informazioni non coerenti con le linee guida, ma talvolta la portata utilizzata non risulta congrua come visibile nella rappresentazione “a scatola” riportata in Fig. 5.

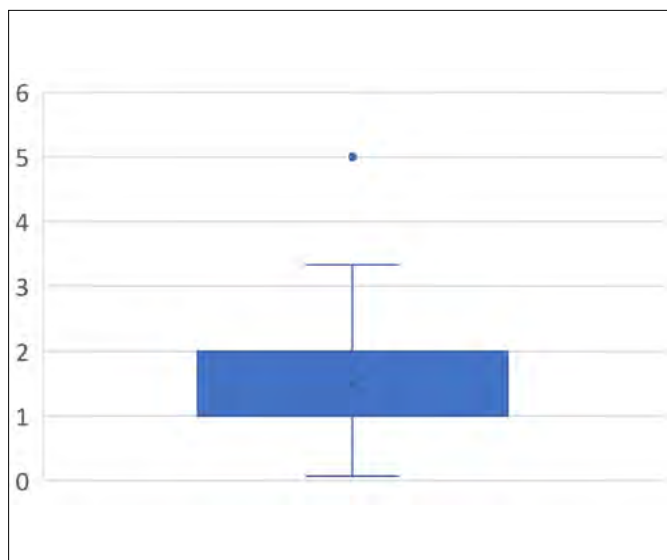


FIGURA 5. Rapporto tra portata di spurgo e portata di campionamento.

Dalla valutazione di 55 casi (subaree), su cui si hanno dati completi sia sullo spurgo che sul campionamento, si ricava la situazione rappresentata in Fig. 6 in cui sono stati confrontati i dati di campionamento e di spurgo: sull'asse delle ordinate principale è indicato il rapporto tra portata di spurgo e portata di campionamento ed il volume di spurgo; sull'asse secondario, in scala logaritmica, il tempo di spurgo ed il rapporto tra il volume di campionamento e quello di spurgo.

Si osserva come in molti casi il volume di spurgo prelevato è elevato rispetto alle valutazioni medie di cui sopra e consistente rispetto a quello monitorato, facendo riflettere sulla significatività di quanto è stato riscontrato: sarebbe in tali casi opportuno rivedere in modo oculato i parametri di monitoraggio, con particolare riferimento alla sua durata ed anche ai volumi prelevati in fase di spurgo. Infatti, qualora questi fossero eccessivi, potrebbero comportare l'asportazione di una quota parte significativa di vapori ai fini della valutazione del percorso di inalazione, soprattutto per sorgenti secondarie in terreni grossolani in cui il bulbo di influenza potrebbe essere aspirato velocemente e sarebbero necessari tempi di riequilibrio tra sorgente e gas. In 53 casi su 56, comunque, i tempi di spurgo sono stati inferiori a 30 min, quindi con valori che non destano attenzione, e pertanto si evidenzia l'importanza proprio di controllare anche la portata di spurgo.

Il set analitico ricercato nelle diverse subaree è riportato in Fig. 7, rammentando che per la maggior parte dei casi sono state ricercate, anche su uno stesso supporto, diverse famiglie di inquinanti. In Tab. 2 si riporta, per i composti rilevati più frequentemente nei casi in esame, l'indicazione dei dati di minimo, media e massimo che evidenziano l'estrema variabilità dei dati in funzione dei diversi modelli concettuali riscontrati (ad eccezione del mercurio), ma che

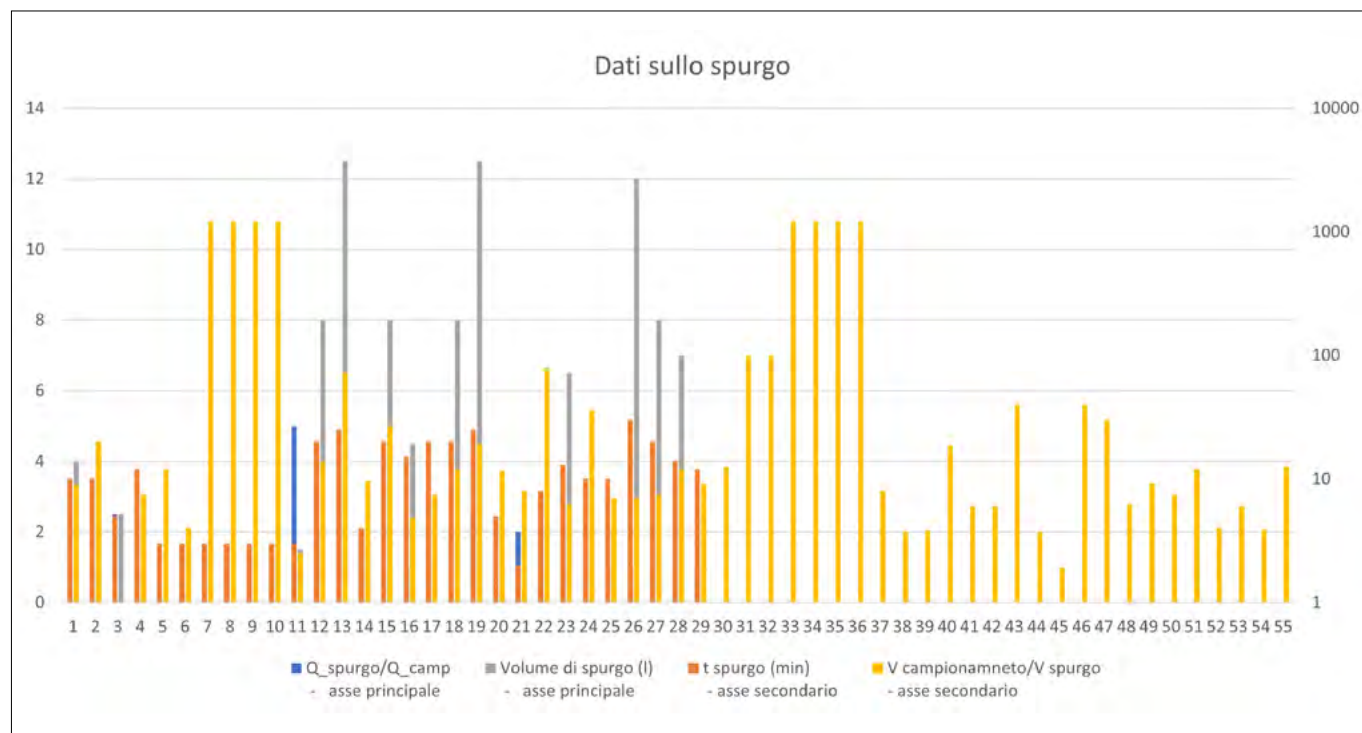


FIGURA 6. Dati relativi alla fase di spurgo delle sonde.

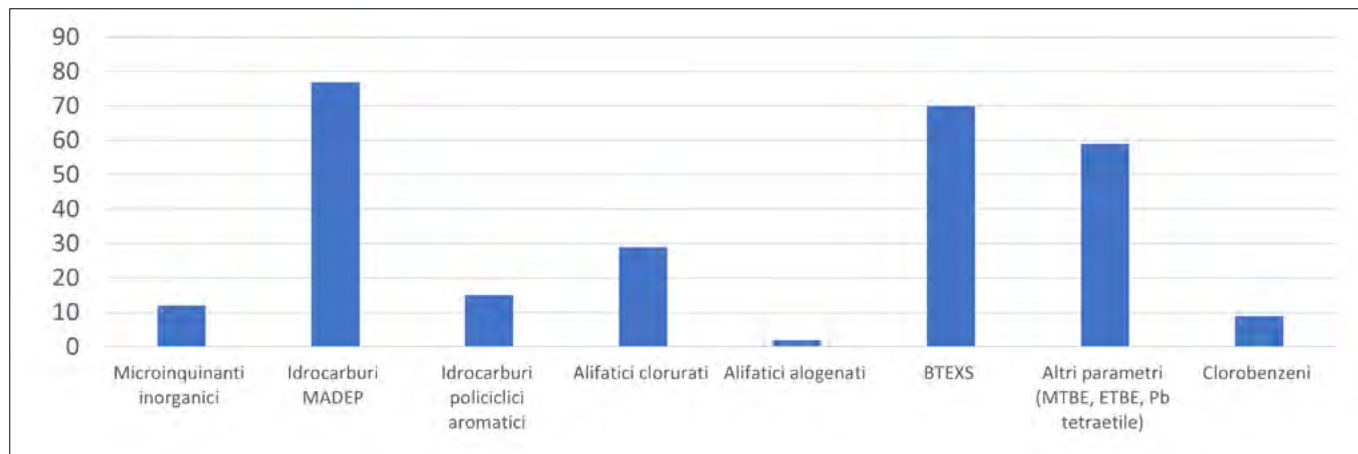


FIGURA 7. Analiti ricercati nelle diverse subaree di monitoraggio.

Tabella 2. Concentrazioni di soil gas (mg/m³) e popolosità dei dati, riscontrate nelle subaree presenti nella BD in esame

	Mercurio	C5-C8 alifatici	C9-C12 alifatici	C9-C10 aromatici	C11-C12 aromatici	Naftalene	benzene	toluene	xileni	etilbenzene	stirene	MTBE	ETBE	piombo tetraetile
min	3,0E-3	1,1E-3	1,1E-3	9,8E-4	1,7E-4	2,1E-3	4,1E-4	6,2E-4	2,6E-3	3,4E-4	2,2E-4	4,4E-4	4,0E-4	2,4E-3
media	3,1E-3	7,5E+2	1,3E+2	5,4E+0	1,5E+0	6,2E-2	1,4E+0	2,4E-1	9,3E-1	1,5E-1	1,3E-1	9,5E+0	3,0E-1	2,6E-2
max	3,4E-3	1,8E+4	3,7E+3	1,2E+2	1,2E+1	4,0E-1	4,8E+1	4,7E+0	2,4E+1	2,8E+0	1,0E+0	2,3E+2	4,4E+0	1,3E-1
n	10	62	62	59	59	12	56	55	53	56	47	37	24	16

consente di sintetizzare su una casistica abbastanza estesa il tenore delle concentrazioni riscontrabili in siti in bonifica.

Nella maggior parte delle subaree (56,7% delle 81 registrate nella BD) e dei composti, i LOQ, considerando i dati più cautelativi tra ARPA e Parte, sono idonei rispetto alle C_soglia di LG SNPA 17/18. D'altra parte, in 35 casi le concentrazioni minime determinabili con i parametri di campionamento utilizzati sono risultate insufficienti per raggiungere il LOQ per alcuni BTEXS (benzene, etilbenzene, stirene), alcune famiglie idrocarburiche (sia alifatici, ma soprattutto aromatici), IPA (naftalene), clorurati, alogenati, clorobenzene e Piombo Tetraetile. La maggior frequenza di questa criticità è avvenuta per benzene e piombo tetraetile, perché maggiormente ricercati e pertanto per tali sostanze è necessario valutare con maggiore attenzione i parametri operativi di monitoraggio.

In 38 siti (su 52) è stata effettuata dalla Parte una trattazione conforme alle indicazioni procedurali delle LG SNPA: da un confronto con la precedente rendicontazione del 2019 (seppure il monitoraggio in questo caso non abbia interessato l'intera annualità), le LG risultano applicate nel 77% dei siti rispetto ad un'applicazione solo nel 10% dei casi nel 2019.

Considerando il confronto rispetto alla Concentrazione Rappresentativa della Sorgente (CRS) soil gas i superamenti delle C_soglia sono stati osservati, in 48 subaree (59,3% di quelle monitorate nel periodo in esame), per i parametri riportati in Fig. 8.

Passando al secondo step di valutazione del rischio, ovvero utilizzando gli adeguati parametri di attenuazione, è stata riscontrata in 32 subaree una condizione di rischio non accettabile, mentre nella restante parte dei casi la valutazione più specifica ha permesso di definire assenza di rischio.

Si evidenzia che l'approccio in subaree, quando effettuato, è stato utile perché in alcuni casi si è verificata la non conformità alla valutazione dei rischi solo per una parte di esse (questo si è verificato in 4 dei 5 siti suddivisi in subaree in cui si è rilevata una non conformità di secondo livello).

La non conformità alla valutazione del rischio si è verificata quindi in 23 siti diversi prevalentemente per aree industriali attive e punti vendita carburanti attivi.

In Fig. 9 invece è indicata per ogni tipologia di attività la percentuale di siti risultati non conformi alla VdR, ossia al secondo step di valutazione, rispetto ai siti monitorati nel 2020.

Si evidenzia che per i 4 siti non conformi alla VdR, in cui si erano svolte 2 campagne nel 2020, si è verificata coerenza di esiti nei due periodi considerati. Lo stesso si è osservato anche per gli altri 5 siti, con campagne multiple nel 2020, che hanno presentato sempre conformità al rischio in tutte le campagne eseguite (per 2 siti si ricorda che si hanno 4 campagne).

In Fig. 10 sono dettagliati invece i composti che hanno evidenziato superi della C_accettabile definita tramite VdR considerando tutte le 32 subaree risultate non conformi: si evidenzia la prevalenza di criticità per composti alifatici clorurati, benzene ed idrocarburi alifatici C5-C8.

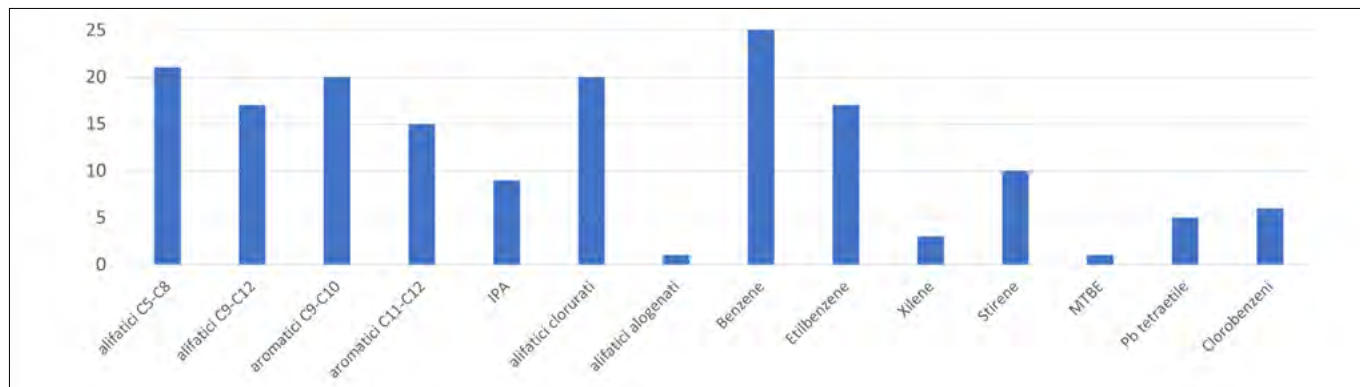


FIGURA 8. Analisi con CRS superiori alle C_soglia per i recettori di interesse.

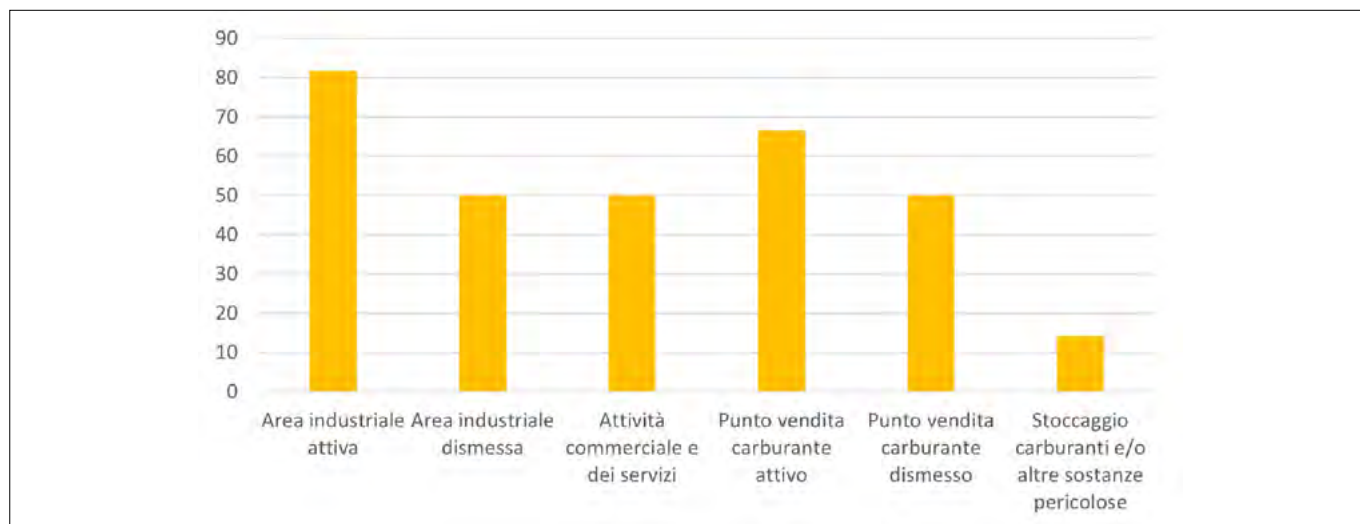


FIGURA 9. Percentuali di siti, suddivisi per tipologia di attività, risultati non conformi alla VdR.

Le simulazioni di Valutazione del Rischio sono state eseguite perlopiù con il software RomePlus, strumento realizzato dall' SNPA, e solo in misura minore con altri software che adottano un approccio diverso da quello indicato dal Sistema a rete della Protezione Ambientale e che si basa su modelli analitici implementati in software già utilizzati per analisi di rischio da dati di falda/terreno (solitamente Risk-Net). Questa situazione si è verificata per 18 subaree, che hanno comunque presentato nel 44,4% dei casi accordo tra i due approcci.

Dal confronto complessivo effettuato sui dati disponibili (50 subaree) tra le diverse valutazioni di rischio, ovvero valutazioni di I livello della LG 17/2018 (confronto con le C_soglia), valutazioni di II livello della LG 17/2018 (appli-

cazione della VdR) e l'analisi di rischio "tradizionale" basata su modelli a partire dalle concentrazioni in falda e terreno, si possono dedurre interessanti osservazioni (Fig. 11).

Quasi tutte le analisi di rischio "tradizionali" (98% dei casi) presentano una non conformità del rischio per il percorso di volatilizzazione da falda/terreno e questo testimonia la coerenza di approccio ai soil gas rispetto alle indicazioni delle LG, che prevedono l'effettuazione dei soil gas quando viene evidenziato questo rischio. Considerando la valutazione rispetto alle C_soglia (I livello LG) si osserva che le non conformità si attestano al 60 % dei casi. Infine, applicando la valutazione con VdR (II livello LG), la percentuale di non accettabilità si riduce al 40%: non sembra quindi che le LG portino a valutazioni sempre conservative.

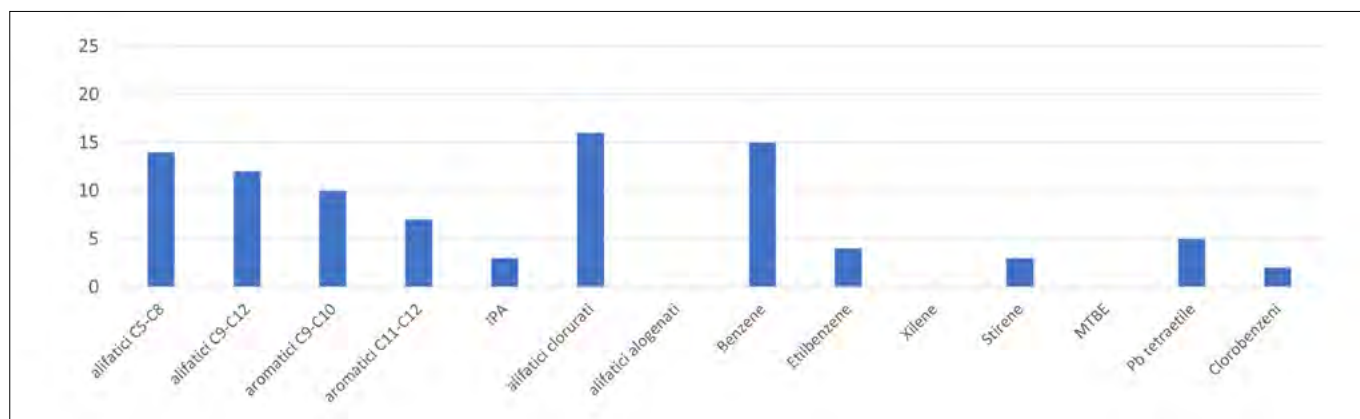


FIGURA 10. Analisi che hanno presentato CRS superiori alle C_accettabili per i recettori di interesse.

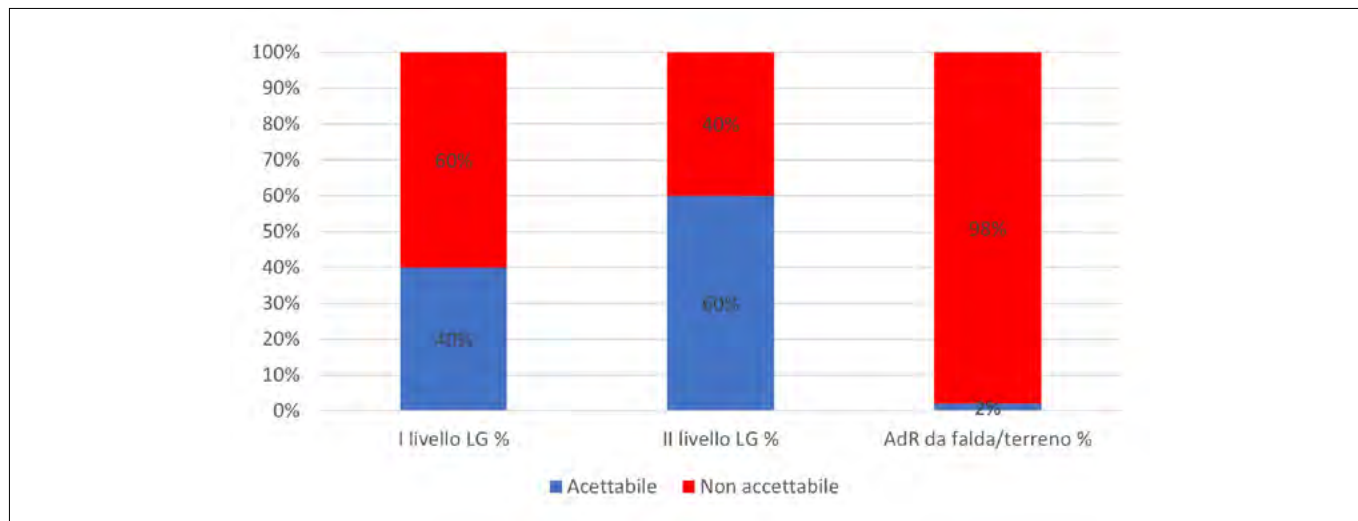


FIGURA 11. Confronto tra gli esiti delle valutazioni secondo le LG SNPA (criterio delle C_{soglia} e VdR) ed esiti dell'analisi di rischio a partire da dati di concentrazione in falda/terreno.

Per i siti che hanno evidenziato criticità è stata definita la necessità di proseguire con il monitoraggio e per due siti è stato anche richiesto uno specifico intervento di bonifica.

5. CONCLUSIONI

La raccolta dati effettuata ha permesso di definire una serie di interessanti valutazioni circa l'applicazione delle linee guida, a due anni dalla loro emissione, e le criticità ad essa correlate tra cui i tempi di spurgo tendenzialmente troppo elevati e i LOQ (limiti di quantificazione) non adeguati. Tali aspetti potranno essere superati in parte con l'applicazione più puntuale delle linee guida, finalizzata ad una più oculata progettazione dei monitoraggi, e in parte con l'utilizzo di tecniche analitiche più performanti, che si auspica possano essere implementate negli anni a venire, in particolare per i contaminanti più difficilmente determinabili in basse concentrazioni (ad esempio benzene, naftalene e piombo tetraetile). È emerso, inoltre, che applicando ai siti oggetto di indagine la valutazione del rischio (II livello LG) anziché l'analisi di rischio "tradizionale", la percentuale di non accettabilità si è ridotta dal 98% al 40% dei casi valutati; ne consegue quindi che le LG non sembrano portare a valutazioni sempre conservative e che i modelli di trasporto utilizzati nell'analisi di rischio "tradizionale" sono spesso poco aderenti a quelli riscontrabili con misure dirette.

Visti gli esiti positivi di questa raccolta dati, la sperimentazione proseguirà nel corso del 2021 e consentirà anche di confermare, sulla base di un quadro di applicazione delle linee guida più completo, se la procedura SNPA, basata su un approccio graduale con successivi step di approfondimento, porta ad un'effettiva semplificazione della gestione del percorso inalazione vapori, sia per i proponenti che per gli enti di controllo, permettendo di prendere decisioni in tempi ragionevoli e limitando gli approfondimenti di caratterizzazione ai casi più complessi.

Gli sviluppi futuri del presente studio potranno comprendere la valutazione del comportamento dei soil gas in relazione alla stagione in cui vengono rilevati, per verificare i periodi maggiormente critici dal punto di vista dell'emissione del gas da suolo/sottosuolo. Allo stato attuale, i dati

di campo raccolti non sono sufficientemente robusti per poter effettuare questa valutazione. ARPA Lombardia sta predisponendo un data-base anche per la raccolta di dati inerenti l'utilizzo di camere di flusso, quindi con misure di flusso emissivo, seppure questa metodologia non sia ad oggi ancora sufficientemente diffusa.

BIBLIOGRAFIA

- APAT, ARPA/APPA, ISS, ISPESL, REGIONI (2008). *Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati*.
- MINISTERO DELL'AMBIENTE E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE (2015). *Regolamento recante criteri semplificati per la caratterizzazione, messa in sicurezza e bonifica dei punti vendita carburanti, ai sensi dell'articolo 252, comma 4, del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152. Decreto ministeriale n. 31, 12 febbraio 2015*.
- MINISTERO DELL'AMBIENTE E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE (2014). *Linea guida per l'applicazione dell'analisi di rischio sito specifica*. Protocollo MATTM n. 29706/TRI del 18 novembre 2014.
- SISTEMA NAZIONALE PROTEZIONE AMBIENTE (2018). *Progettazione del monitoraggio di vapori nei siti contaminati*. Linea guida n. 15/2018.
- SISTEMA NAZIONALE PROTEZIONE AMBIENTE (2018). *Metodiche analitiche per le misure di aeriformi nei siti contaminati*. Linea guida n. 16/2018.
- SISTEMA NAZIONALE PROTEZIONE AMBIENTE (2018). *Procedura operativa per la valutazione e l'utilizzo dei dati derivanti da misure di gas interstiziali nell'analisi di rischio dei siti contaminati*. Linea guida n. 17/2018.
- IL PRESIDENTE DELLA REPUBBLICA (2006). *Norme in materia ambientale*. Parte quarta, titolo V. Decreto legislativo n. 152, 3 aprile 2006.
- REGIONE LOMBARDIA (2020). *Elenco dei siti contaminati 2020*.
- ARPA LOMBARDIA (2020). *Dati e indicatori ambientali per il suolo e i siti contaminati*. <https://www.arpalombardia.it/Pages/Ricerca-Dati-ed-Indicatori.aspx>

Indagine a induzione elettromagnetica (EMI) per investigare il corpo di discariche impermeabilizzate

Electromagnetic Induction Survey (EMI) to investigate capped landfills

MARIA CLEMENTINA CAPUTO², LORENZO DE CARLO^{2*}, VINCENZO CAMPANARO³, GIORGIO CASSIANI⁴, GIAN PIERO DEIDDA¹, MINA LACARBONARA³, ANTONIETTA CELESTE TURTURRO²

¹ Dipartimento di Ingegneria civile, ambientale e architettura, Università di Cagliari

² Istituto di Ricerca sulle Acque (IRSA) – Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)

³ Agenzia Regionale per la Prevenzione e la Protezione dell'Ambiente (ARPA PUGLIA)

⁴ Dipartimento di Geoscienze, Università di Padova

*Corresponding author: lorenzo.decarlo@ba.irsas.cnr.it

SOMMARIO

Le tecniche geofisiche di tipo elettromagnetico sono un efficace strumento per valutare il potenziale impatto causato da strutture antropiche sulle principali matrici ambientali: suolo, sottosuolo e acque sotterranee.

La metodologia elettromagnetica è in grado di investigare ampie aree in maniera rapida e con elevata risoluzione, senza alterare le condizioni ambientali del sito in esame.

Tale elemento è fondamentale quando lo studio riguarda la caratterizzazione e/o il monitoraggio di discariche controllate in fase di gestione post operativa, in cui sia stato già progettato ed eseguito il sistema di capping con il rivestimento della superficie della discarica mediante geomembrana in HDPE.

In questi casi, la presenza del rivestimento impermeabile rappresenta una forte limitazione per l'investigazione del corpo discarica, sia con metodi geofisici indiretti che con carotaggi diretti.

Al contrario, la tecnica geofisica Electromagnetic Induction (EMI), non necessitando del contatto fra sensore e terreno, consente la propagazione del segnale elettromagnetico attraverso il capping e rappresenta, di fatto, l'unica soluzione sia per la caratterizzazione del corpo rifiuti che per il monitoraggio in tempo reale dei processi che avvengono al suo interno.

Un approccio modellistico rigoroso è stato testato in una discarica di rifiuti solidi urbani, in fase di gestione post operativa, ubicata in Puglia. Il modello elettromagnetico risultante ha consentito di ottenere informazioni dettagliate sulle proprietà del corpo discarica, con particolare riferimento all'eventuale presenza di microinquinanti organici che si ipotizzava fossero stati sversati illecitamente, ed alla verifica della tenuta della geomembrana impermeabile posta sul fondo della discarica stessa.

I risultati ottenuti hanno rafforzato l'ipotesi che tale approccio rappresenta la soluzione più adeguata per caratterizzare un sistema chiuso quale una discarica totalmente impermeabilizzata.

Parole chiave: Discarica impermeabilizzata, induzione elettromagnetica (EMI), inversione elettromagnetica, risposta non lineare

ABSTRACT

Electromagnetic geophysical techniques represent an effective tool to assess the potential impact caused by anthropogenic facilities, such as old landfills, or contaminated sites on the main environmental matrices, such as soil, subsoil and groundwater.

This technique has remarkable advantages since it can investigate large areas in short time with wide spatial coverage and high resolution, without affecting the environmental conditions of the investigated site. This is crucial when the study is carried out on dismissed controlled landfills, where the capping system has been set up by means of an impermeable high-density polyethylene (HDPE) liner placed on the top surface.

In these cases, the impermeable liner strongly limits the use of any other geophysical technique. In fact, the presence of the HDPE liner does not guarantee the close contact between ground and sensor (electrodes, geophones), that is the precondition for an ideal spreading of the geophysical signal into the subsurface.

Technical solutions, such as removing the liner or making holes on it to insert the sensors, are very difficult to be adopted for logistics and environmental safety reasons.

At the same time, the direct coring for the waste body characterization can represent a dangerous strategy for the integrity of the HDPE liner placed on the bottom of the landfill because it could accidentally cause local ruptures.

Based on electromagnetic induction principle, the Electromagnetic Induction (EMI) technique does not require any contact between the sensor and the ground to allow the propagation of the electromagnetic signal through the liner. As the EMI technique is capable to overcome the strong limitation caused by the presence of the liner, it represents a good solution for the characterization of the waste body and real-time monitoring of the processes that take place within it.

Like all indirect geophysical methodologies, it works well under certain environmental and geological conditions and requires a specific calibration on well-known electrical conductivity media.

Raw electromagnetic data collected in field can be interpreted as maps of apparent electrical conductivity (E_{ca}), a

parameter that represents the equivalent conductivity of a homogeneous subsurface that would give the same measured response. The ECa provides limited information on the electrical conductivity distribution with depth because it does not strictly correlate the measured responses to the subsurface structure.

In addition, in the contest of the landfill characterization, the high electrical conductivity of the waste body induces a non-linear instrumental response, leading to systematic errors in the ECa values.

In recent years, the interest towards a numerical approach of the electromagnetic data is increasingly growing driven by the need of providing an accurate subsurface modeling and reduce the aforementioned uncertainties.

A rigorous modeling approach, based on the inversion procedure of the data, was tested in a dismissed controlled landfill of municipal solid waste located in Puglia, Southern Italy.

A large amount of electromagnetic data was collected using the CMD DUO sensor (GF Instrument) to cover the whole extension of the landfill, about 9 hectares. The sensor consists of two separated coils, transmitter and receiver respectively, connected to each other by a cable with variable length, depending on the required depth of investigation. Two coils orientation, vertical or horizontal magnetic dipole configuration, were used to investigate increasing depths of investigation with different sensitivity.

The electromagnetic model obtained from the inversion of the data highlighted detailed information about the properties of the landfill body, particularly regard the illegal presence of tanks containing organic contaminants and the integrity of the HDPE liner placed on the bottom of the landfill.

The results supported the hypothesis of a methodical use of the EMI technique to characterize closed systems, such a capped landfill.

Keywords: Capped landfills, Electromagnetic Induction (EMI), electromagnetic inversion, non-linear response

1. INTRODUZIONE

La tecnica di induzione elettromagnetica (EMI) è una metodologia di indagine geofisica ampiamente utilizzata per lo studio di processi naturali o antropici che avvengono nel suolo e nel sottosuolo.

Diversi casi studio hanno riguardato indagini EMI per lo studio delle proprietà idrogeologiche degli acquiferi (McNeill, 1990), per studiare le interazioni fra acque superficiali e profonde (McLachlan *et al.*, 2017), per individuare paleocanali sepolti in pianure alluvionali (Rejiba *et al.* 2018), per monitorare gli effetti delle maree in ambienti di laguna (Boaga *et al.*, 2018) o per valutare l'impatto della vegetazione sulle variazioni dell'umidità del suolo (Dragonetti *et al.*, 2018; Yao *et al.*, 2010) e sulle dinamiche di infiltrazione e di evapotraspirazione (Cassiani *et al.* 2011). Inoltre applicazioni EMI sono state eseguite per studi archeologici (Lascano *et al.*, 2006; Osella *et al.*, 2005) e per l'individuazione di ordigni inesplosi (Huang *et al.* 2007).

Rispetto alle altre tecniche di indagine geofisica la tecnica EMI presenta il grande vantaggio di poter acquisire un'elevata quantità di dati con tempi e costi ridotti. Tale peculiarità ha consentito di poter estendere il suo impiego a specifiche applicazioni di carattere ambientale in cui è necessario investigare aree piuttosto estese, come ad esempio discariche potenzialmente a rischio (Martinelli *et al.* 2008; Di Maio *et al.* 2018; Dumont *et al.* 2017; Jansen *et al.* 1992).

Inoltre, la tecnica EMI rappresenta uno strumento indispensabile per la caratterizzazione e il monitoraggio di discariche controllate ormai in fase di post gestione, quando sul sito è stata già eseguita la copertura con geomembrana impermeabile in HDPE (polietilene ad alta densità).

In questo contesto, il corpo discarica costituisce un sistema completamente chiuso visto che la geomembrana posta sul fondo, sulle pareti laterali e sulla superficie funge da impermeabilizzante sia idraulico che elettrico.

Tale condizione, se da un lato garantisce protezione delle matrici ambientali del sottosuolo in caso di buon funzionamento del sistema, dall'altro rappresenta una forte limitazione all'utilizzo delle principali tecniche geognostiche di tipo diretto e indiretto per il controllo dei processi che si sviluppano sia all'interno del corpo discarica (accumuli anomali di percolato, distribuzione del contenuto di umidità e processi di biodegradazione di rifiuti) che nella zona sottostante (verifica dell'integrità della geomembrana posta sul fondo e monitoraggio di eventuali fuoriuscite di percolato con conseguente infiltrazione nella zona vadosa e quindi rischio di contaminazione della falda acquifera).

Infatti la geomembrana in HDPE posta sulla superficie impedisce, di fatto, l'utilizzo di altre metodologie di indagine geofisica di tipo elettrico, come ad esempio le tecniche ERT (Electrical Resistivity Tomography), IP (Induced Polarization) e SP (Self-Potential) essendo inibito il flusso di corrente dalla presenza della geomembrana stessa a meno che non si praticino fori nel telo impermeabile che consentano di infiggere gli elettrodi nel terreno sottostante.

Al contrario, la presenza della geomembrana non comporta alcuna limitazione all'impiego della tecnica EMI in quanto quest'ultima, essendo basata sul principio di induzione elettromagnetica, non richiede il contatto tra la sonda e il terreno.

Inoltre, essa è particolarmente efficace nell'identificare strutture ad elevata conducibilità, come quelle che caratterizzano un corpo discarica o quelle associate a infiltrazioni di percolato nella matrice rocciosa, nonché nell'individuare masse metalliche illecitamente stoccate nel corpo rifiuti.

Fino a pochi anni fa, i risultati EMI erano visualizzati in maniera qualitativa attraverso mappe di conducibilità elettrica apparente (EC_a), uno dei parametri registrati durante un'indagine elettromagnetica.

Tale modalità di rappresentazione, sebbene ampiamente utilizzata per una rapida visualizzazione delle proprietà elettriche delle aree indagate, fornisce informazioni limitate sulla variazione della conducibilità con la profondità poiché la EC_a rappresenta il valore integrale nell'intero volume investigato, variabile a seconda della configurazione

sperimentale scelta, e non fornisce una rigorosa correlazione tra le strutture del sottosuolo e la risposta strumentale misurata.

Negli ultimi anni, un approccio modellistico rigoroso, basato sull'inversione dei dati elettromagnetici, è stato utilizzato sempre più frequentemente per ricavare un accurato modello elettromagnetico del sottosuolo investigato (Moghadas *et al.*, 2017; Jadoon *et al.*, 2015; Shanahan *et al.*, 2015; Von Hebel *et al.*, 2014; Monteiro Santos, 2010).

Queste applicazioni si riferiscono a casi studio in cui è garantita la condizione basilare su cui si fondano le misure elettromagnetiche, ossia la condizione di basso numero di induzione (Low Induction Number, LIN), che dipende sia dalla distanza tra le bobine trasmettenti e riceventi sia dalla conducibilità elettrica del mezzo investigato.

Nel contesto della caratterizzazione di siti contaminati o potenzialmente tali, come le discariche dismesse, questa condizione non è sempre rispettata sia perché sono utilizzate grandi spaziature fra le bobine trasmettenti e riceventi per poter incrementare la profondità d'investigazione, sia perché la natura altamente conduttiva del corpo rifiuti può indurre una risposta strumentale non lineare.

Il caso studio presentato riguarda una discarica controllata di RSU (rifiuti solidi urbani) in fase di gestione post operativa, ubicata in Puglia, in cui sono stati ipotizzati, nei primi anni di esercizio della discarica, sversamenti illeciti di composti organici prevalentemente costituiti da policlorobifenili (PCB), raccolti all'interno di fusti metallici e/o diffusi nel corpo rifiuti. La contaminazione sarebbe concentrata in una specifica area del lotto III ad una profondità di circa 20 m dalla sommità del corpo discarica.

Per verificare l'eventuale presenza di tale contaminazione e valutare l'integrità della geomembrana impermeabile in HDPE posta sul fondo della discarica, è stata eseguita un'indagine EMI acquisendo misure elettromagnetiche su tutta l'area di interesse. Mediante un processo di inversione è stato ricostruito un accurato modello del corpo discarica e della porzione sottostante del basamento calcarenitico su cui è impostata la discarica stessa.

2. MATERIALI E METODI

2.1 Descrizione del sito

La discarica in esame si trova nelle vicinanze dell'abitato di Ugento, Puglia (39°53'18" N - 18°13'08" E). Si tratta di una discarica di rifiuti solidi urbani realizzata negli anni '90 in una vecchia cava di calcarenite, una roccia sedimentaria molto diffusa in Puglia. La discarica copre un'area di 9×10^4 m² ed è suddivisa in tre lotti (Figura 1).

Essa presenta la tipica forma in rilevato, con la porzione sopraelevata di circa 10 m rispetto al piano campagna. Durante la fase di riempimento della discarica è stato realizzato un gradino morfologico intermedio, a circa 2 m dalla superficie della discarica, per ridurre la forte pendenza del profilo topografico.

Su tutta la discarica è distribuita una rete di pozzi di estrazione del biogas e di raccolta del percolato. Il percolato viene estratto dai pozzi collegati ad un sistema di tuba-

zioni. Ogni lotto ha una profondità diversa, variabile da 5 m (lotto I) a 9 m (lotti II e III) sotto il piano stradale, di conseguenza lo spessore dei rifiuti varia da 15 m a 19 m.

Prima della messa in esercizio, sul fondo e sulla superficie laterale di ogni lotto è stata realizzata una barriera impermeabile di fondo, all'interna della quale è stata stesa una geomembrana impermeabile in HDPE per contenere i rifiuti abbancati ed evitare la migrazione del percolato negli strati sottostanti del sottosuolo, secondo le direttive imposte dalla normativa vigente (D.Lgs 36/2003). Le immagini satellitari in time-lapse della discarica (Figura 2) evidenziano l'assetto della discarica in diverse fasi, ossia nella fase di realizzazione, di esercizio (operativa) e di chiusura (post-operativa).

Durante la fase di riempimento, in un'area confinata appartenente al lotto III, è stato ipotizzato uno sversamento illecito di microinquinanti organici, presumibilmente contenuti in fusti metallici e/o sversati liberamente nella discarica. Al termine della fase di esercizio, conclusasi nell'anno 2016, la discarica è stata impermeabilizzata mediante un sistema di copertura provvisoria, consistente in una geomembrana impermeabile in HDPE per prevenire l'infiltrazione di acqua piovana nei rifiuti, al fine di contenere la quantità di percolato prodotto e controllare le emissioni gassose dai rifiuti sottostanti. Al termine degli assestamenti, potrà essere realizzata la copertura definitiva della discarica, come previsto dalla normativa di settore. Attualmente la discarica produce circa 79 ton/mese di percolato (come da informazioni acquisite dal gestore), estratto dai pozzi di raccolta distribuiti su tutto il corpo discarica. Il percolato raccolto viene periodicamente analizzato per valutarne la qualità ai fini del successivo smaltimento (Tabella 1).

Tabella 1. Caratteristiche medie del percolato

Parametro	Valore
Ph	8,05
Conducibilità elettrica (CE)	41.000 μ S/cm
Umidità	97%
COD	75,19 mg/l
BOD	15,04 mg/l

Fra questi parametri è importante evidenziare l'elevato valore di conducibilità elettrica del percolato, valore confrontabile con quello dell'acqua marina, che potrebbe influenzare la distribuzione della conducibilità elettrica all'interno del corpo rifiuti e che costituisce un utile indicatore in caso di fuoriuscite. Di conseguenza, in caso di rotture o lacerazioni localizzate del rivestimento in HDPE posto sul fondo, il contrasto di conducibilità con il mezzo sottostante (roccia calcarenitica) sarebbe tale da essere facilmente rilevabile.

Il sito in esame, inoltre, non presenta linee elettriche ad alta tensione che potrebbero produrre interferenze elettromagnetiche e causare piccole derive o rumore di fondo sia nei valori di conducibilità che nelle letture in fase.



FIGURA 1. Area della discarica con i confini dei tre lotti.

2.2 Metodo ad induzione elettromagnetica (EMI)

Il metodo ad induzione elettromagnetica utilizza sonde elettromagnetiche costituite da due bobine, una utilizzata come trasmittente e l'altra come ricevente. Nella bobina trasmittente viene fatta passare una corrente sinusoidale alternata che, per il fenomeno dell'induzione elettromagnetica, produce un campo magnetico primario variabile H_p in grado di indurre un flusso di corrente nel terreno (McNeill, 1980). In presenza di un corpo conduttore nel sottosuolo la corrente indotta crea un campo magnetico secondario H_s , distorto rispetto a quello primario in direzione e fase, la cui ampiezza è molto più piccola di quella del campo primario. Il segnale complessivo dato dalla somma del campo primario e secondario viene registrato dalla bobina ricevente (Figura 3).

I dispositivi EMI sono progettati per registrare una risposta elettromagnetica complessa, caratterizzata da una componente reale e una immaginaria. La parte reale, che ha la stessa fase del campo magnetico primario, è denominata *componente in fase* mentre la parte immaginaria, denominata *componente in quadratura*, è sfasata di 90° rispetto al campo primario. Più in generale, il campo magnetico secondario (o le sue componenti in quadratura e in fase) è una complessa



FIGURA 2. Immagini satellitari time-lapse riferite a diversi anni: a) 2000; b) 2005; c) 2010; d) 2017.

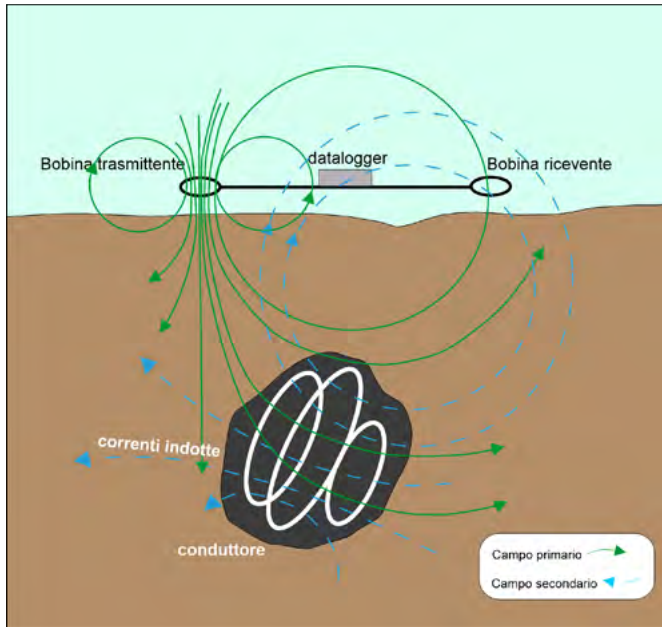


FIGURA 3. Schema della tecnica EMI.

funzione non lineare dipendente da molti parametri, come la conducibilità elettrica e la permeabilità magnetica del terreno, la distanza tra le bobine, la configurazione delle bobine trasmettenti e riceventi, l'altezza delle bobine sulla superficie del suolo e la frequenza del campo magnetico primario. Tuttavia, per un semispazio non magnetico, quando le bobine sono disposte a terra e la frequenza operativa è piccola, le relazioni possono essere formulate in forma semplificata.

In queste condizioni Wait (1955, 1954) ha fornito un'espressione semplificata per il campo magnetico secondario in funzione del numero di induzione β , parametro definito come il rapporto fra la spaziatura tra le bobine, r , e lo *skin depth*, δ , ossia la profondità di penetrazione del segnale elettromagnetico ovvero la profondità alla quale un segnale elettromagnetico si attenua di un valore pari al 37% rispetto al valore iniziale.

$$\beta = \frac{r}{\delta} = \frac{r}{\sqrt{\frac{2}{\omega\sigma\mu_0}}} \quad (1)$$

Come si evince dall'equazione 1 lo *skin depth* è un parametro strettamente legato alle proprietà elettromagnetiche del mezzo attraversato quali la permeabilità magnetica dello spazio libero ($\mu_0=4\pi \times 10^{-7}$ henry m^{-1}), σ conducibilità elettrica del semispazio e ω frequenza operativa dell'onda elettromagnetica.

Inoltre, partendo dalla relazione descritta da Wait (1955), McNeill (1980) ha mostrato che, quando il numero di induzione è molto piccolo ($\beta \ll 1$) e le bobine operano sulla superficie di un semispazio non magnetico, la parte immaginaria del rapporto tra il campo magnetico secondario e primario, o componente in quadratura, è linearmente proporzionale alla conducibilità elettrica del semispazio secondo la seguente relazione:

$$\sigma_a = \frac{4}{\mu_0 \omega r^2} \text{Im} \left(\frac{H_s}{H_p} \right) \quad (2)$$

Analogamente la parte reale, o componente in fase, del segnale misurato è principalmente influenzata dalla permeabilità magnetica.

La condizione di *Low Induction Number* (LIN) rappresenta un vincolo imposto nella progettazione della maggior parte dei conduttivimetri disponibili in commercio, che misurano direttamente la componente in quadratura (in $mS m^{-1}$) e in fase (in parti per milione, ppm) della risposta elettromagnetica del sottosuolo. Pertanto, quando sono rispettate le condizioni di LIN, le complesse equazioni di Maxwell che descrivono la propagazione nel semispazio delle onde elettromagnetiche possono essere semplificate e il modello elettromagnetico risultante è linearmente dipendente dalle misure sperimentali.

In mezzi altamente conduttivi, come ad esempio corpi di discarica, o in situazioni in cui fosse necessario aumentare la spaziatura fra le bobine per incrementare la penetrazione del segnale, la condizione di LIN non è sempre rispettata, causando una risposta strumentale non lineare e rendendo più complessa la stima delle componenti di quadratura e di fase.

La profondità di penetrazione del segnale, oltre che dalle proprietà elettromagnetiche del mezzo investigato, dipende anche dalla orientazione delle bobine. Quando esse sono orientate perpendicolarmente al terreno, si utilizza la configurazione con dipolo magnetico orizzontale (indicato anche come VCP, *vertical coplanar position*) che consente di investigare porzioni più superficiali del sottosuolo. Ruotando entrambe le bobine di 90°, la configurazione è con dipolo magnetico verticale (indicato anche come HCP, *horizontal coplanar position*) che consente di incrementare la profondità d'investigazione.

2.3. Acquisizione dati elettromagnetici

L'indagine EMI è stata effettuata a gennaio 2020 utilizzando il conduttivimetro mod. CMD DUO (Gf Instruments, Brno, Repubblica Ceca).

Il dispositivo è costituito da due bobine circolari separate e indipendenti, una trasmittente e una ricevente, di diametro 65 cm e peso 5 Kg, collegate tra loro da un cavo di lunghezza variabile rispettivamente 10 m, 20 m e 40 m. La bobina trasmittente è alimentata con una corrente alternata di frequenza 925 Hz.

I dati sono stati acquisiti sulla superficie della discarica lungo profili paralleli in due direzioni ortogonali: 12 profili in direzione NW-SE, con spaziatura fra i profili di circa 20 m, e 9 profili in direzione NE-SW, con spaziatura fra i profili di circa 40 m. In aggiunta, sono stati eseguiti 2 profili perimetrali rispetto al corpo discarica, uno in corrispondenza al gradino morfologico disposto a mezza costa, avente quota topografica inferiore di circa 2 m rispetto alla sommità del corpo discarica, e l'altro sul piano stradale in cui sono collocati i vani tecnici. Le tracce dei profili eseguiti sul corpo discarica sono mostrate in Figura 4.

Il conduttivimetro consente di acquisire misure elettromagnetiche in modalità continua, ossia acquisendo misure in automatico e impostando la frequenza di acquisizione lungo il profilo.



FIGURA 4. Tracce dei profili EMI.

Lungo ciascun profilo sono stati eseguiti 6 rilievi, combinando le due configurazioni (HCP e VCP) e le tre distanze fra le bobine (10 m, 20 m e 40 m).

Concretamente due operatori hanno trasportato le bobine posizionando le stesse ad un'altezza costante di 0,8 m dalla superficie. Le misure in quadratura e in fase sono state acquisite in modalità continua, utilizzando un passo temporale di 2 s. In questo modo, mentre gli operatori si muovono lungo il profilo, il conduttivimetro acquisisce una misura ogni 2 s. I punti misura (espressi in coordinate UTM) sono stati registrati utilizzando un ricevitore GPS differenziale Trimble in grado di garantire una precisione sub-metrica. Il passo durante ogni profilo è mantenuto indicativamente costante in modo da poter acquisire dati equamente distribuiti lungo ciascun profilo.

Complessivamente sono state acquisite complessivamente circa 11.000 misure di conducibilità elettrica e di fase.

3. ANALISI DEI DATI SPERIMENTALI

In fase di pre-processing viene effettuata un'analisi qualitativa dei dati al fine di individuare e rimuovere valori anomali affetti da fonti di rumore localizzate e/o a errori strumentali che di solito influiscono negativamente sulla qualità delle inversioni.

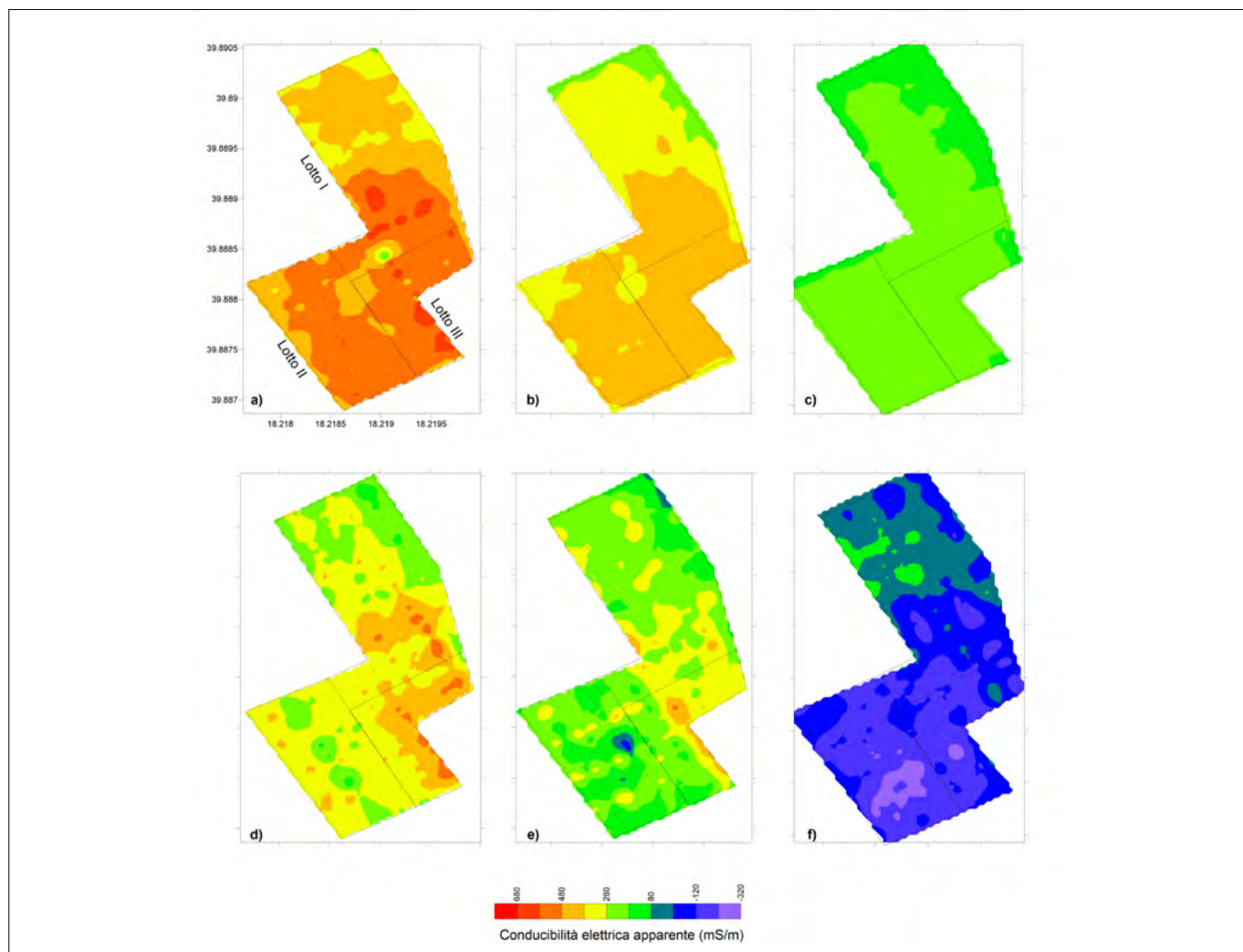


FIGURA 5. Mappe di conducibilità elettrica apparente ottenute con differenti configurazioni e distanze fra bobine: a) 10 m - HCP; b) 20 m - HCP; c) 40 m - HCP; d) 10 m - VCP; e) 20 m - VCP; f) 40 m - VCP.

Le possibili fonti di rumore possono essere legate alla presenza dei pozzetti di captazione del biogas e/o pozzi di percolato distribuiti sulla sommità del corpo discarica. Tali fonti di rumore sono facilmente rilevabili poiché sono generalmente associate ad anomalie con andamento lineare o puntuale, laddove il profilo EMI sia stato acquisito in vicinanza di elementi metallici distribuiti linearmente o localizzati.

Gli errori strumentali sono tipicamente associati ad un non corretto posizionamento delle sonde durante le acquisizioni che può essere rilevato nelle acquisizioni in continuo poiché, a causa della presenza di piccoli ostacoli rinvenuti lungo lo stendimento, non sempre è possibile mantenere costante sia la distanza fra le bobine che l'andatura degli operatori che le trasportano.

Inoltre, poiché la misura acquisita in campo è registrata dalla bobina ricevente che, a sua volta, è collegata via bluetooth al datalogger, la posizione GPS della misura è riferita alla posizione della bobina ricevente e non al punto medio fra le due bobine, come assegnato convenzionalmente.

Quando, durante l'acquisizione di un profilo, il segnale GPS si interrompe per un breve periodo, la procedura di ricampionamento dei punti misura consente di ottenere una distribuzione equidistanziata delle misure lungo quel profilo.

L'esame delle mappe di conducibilità apparente e di fase ha rivelato alcune caratteristiche peculiari che sono attribui-

ibili ad una risposta elettromagnetica non lineare. Infatti, le risposte registrate sia in quadratura che in fase con le tre distanze tra le bobine variano di più di un ordine di grandezza (Figura 5 e Figura 6) e registrano valori negativi. Le mappe di conducibilità elettrica mostrano elevati valori, come spesso accade in ambiente di discarica, confermando l'ipotesi che la condizione di LIN non è rispettata. In assenza di tale condizione, non è possibile riferire ciascuna mappa ad una specifica profondità d'investigazione. Tuttavia, da un punto di vista qualitativo, è possibile evidenziare come la mappa di Figura 5f, corrispondente alla massima profondità d'investigazione raggiungibile, con la configurazione VCP e distanza 40 m tra le bobine, mostra una distribuzione di bassi valori di conducibilità apparente, probabilmente associabile al basamento calcarenitico sottostante il corpo discarica. Le mappe relative a minori profondità mostrano una distribuzione della conducibilità elettrica da media ad elevata, tipicamente ascrivibile al corpo rifiuti. Non sono stati rilevati picchi anomali di resistività, inverso della conducibilità, il che esclude la presenza di contaminanti organici diffusi nel corpo rifiuti. Peraltro, anche le mappe di fase, parametro sensibile alla presenza di elementi metallici, non mostra anomalie localizzate o diffuse nel corpo discarica ed in particolare in prossimità del lotto III, luogo del presunto abbancamento dei fusti metallici.

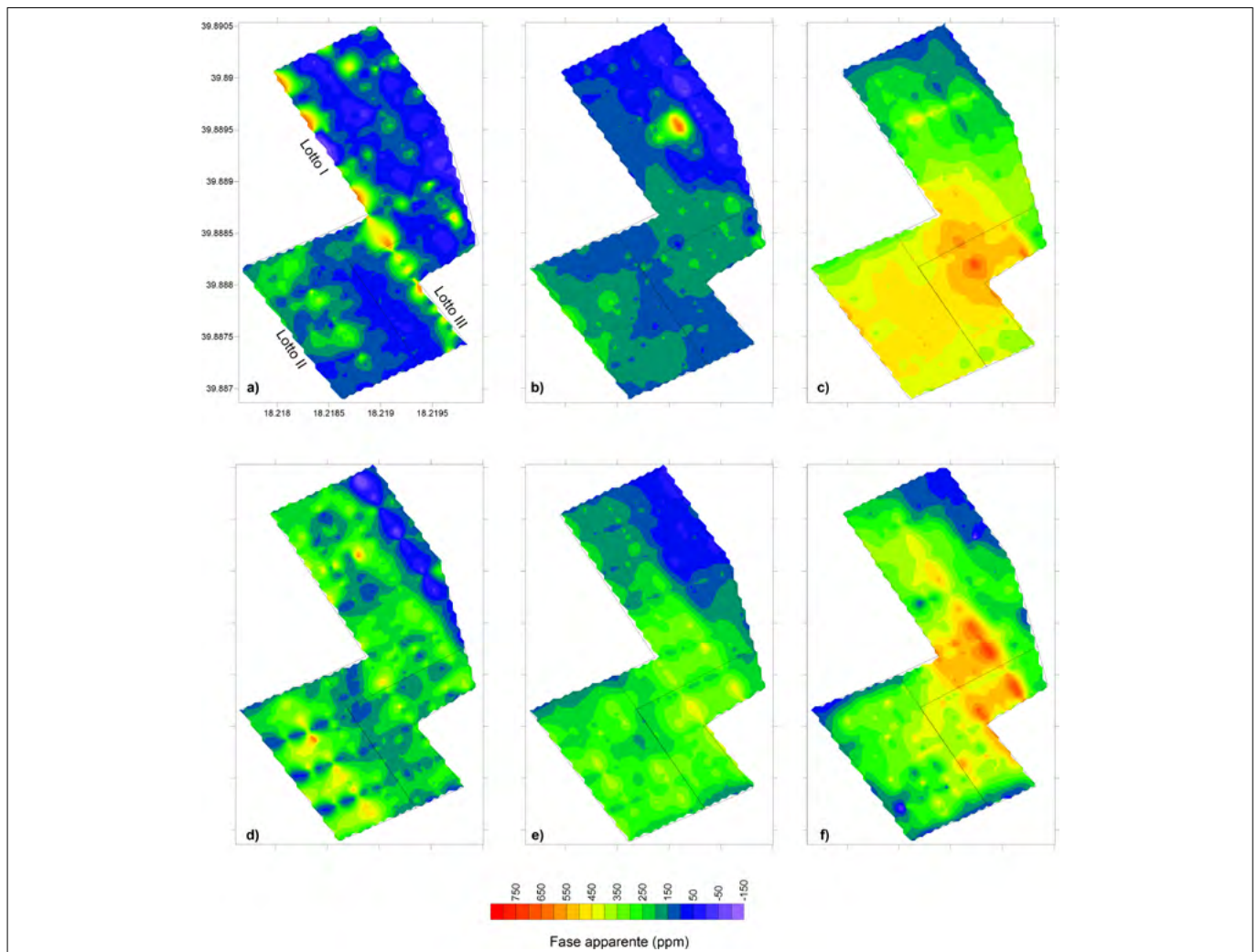


FIGURA 6. Mappe di fase apparente ottenute con differenti configurazioni e distanze fra bobine: a) 10 m - HCP; b) 20 m - HCP; c) 40 m - HCP; d) 10 m - VCP; e) 20 m - VCP; f) 40 m - VCP.

La presenza di tali fusti avrebbe causato significativi picchi di fase che non sono stati registrati, rafforzando l'ipotesi dell'assenza di tali elementi.

Per confermare le informazioni fornite dalle mappe qualitative è stato sviluppato un modello tridimensionale della conducibilità elettrica attraverso l'inversione dei dati sperimentali.

In fase preliminare, le serie di dati sperimentali sono state unite in modo da ottenere, per ciascun punto misura, la sestina di misure acquisite combinando le due diverse configurazioni con le 3 differenti spazature tra le bobine. Tale operazione ha permesso di generare un data-set composto da 1.540 sondaggi verticali ciascuno dei quali costituito da 6 misure in quadratura e in fase, utili per ricostruire, mediante inversione, la conducibilità elettrica del corpo rifiuti.

4. INVERSIONE DEI DATI ELETTROMAGNETICI

Come evidenziato in precedenza, i dati "apparenti" tengono conto di semplificazioni nella soluzione delle equazioni descrittive dell'elettromagnetismo e ciò può causare discrepanze rispetto alla distribuzione "reale" del parametro di riferimento.

Pertanto, al fine di ricavare un modello elettromagnetico del corpo rifiuti investigato è stato necessario eseguire una procedura di inversione che ha consentito di ricavare la distribuzione della conducibilità σ del sottosuolo a partire da una distribuzione di osservazioni sperimentali.

Nel caso specifico, non essendo rispettata la condizione di basso numero di induzione, $\beta < 1$, è stato utilizzato un modello non-lineare in grado di minimizzare la funzione obiettivo data dalla differenza fra le misure osservate (dato misurato) e le misure predette (dato calcolato o modello forward). È stato utilizzato il codice di inversione FDEMtools (Deidda *et al.* 2019) in grado di calcolare modelli complessi in maniera più accurata rispetto ai pochi codici commerciali esistenti che, a causa della loro natura user-friendly, sono adatti per applicazioni più semplici.

Il codice di inversione FDEMtools si basa sull'assunzione di un suolo stratificato in cui sia la conducibilità elettrica che la permeabilità magnetica non variano nello spazio compreso fra due osservazioni adiacenti.

Poiché i dati contengono sempre un certo grado di rumore, per minimizzare tale funzione obiettivo è necessario regolarizzare la soluzione numerica. I singoli profili 1D di conducibilità elettrica sono stati invertiti individualmente e successivamente interpolati per costruire uno pseudo volume 3D della discarica dismessa.

Il modello elettromagnetico risultante ha raggiunto una profondità d'investigazione massima pari a 22 m. Tale profondità d'investigazione ha consentito di ricavare informazioni sull'intero corpo rifiuti e su una porzione del basamento calcarenitico sottostante su cui la discarica si attesta. Infatti, considerata la differente quota del fondo dei tre lotti precedentemente riportata, il modello elettromagnetico si è approfondito per circa 7 m sotto il fondo discarica in corrispondenza del lotto I e 3-4 m sotto il fondo dei lotti II e III. L'errore di modello è stato stimato intorno al 10%.

4.1 Modello elettromagnetico

La visualizzazione 3D evidenzia le principali caratteristiche della discarica investigata (Figura 7). È stato definito un modello a 3 strati costituiti rispettivamente da: 1) strato superiore altamente conduttivo; 2) strato intermedio debolmente conduttivo; 3) strato inferiore resistivo. Le sezioni orizzontali 2D estratte dal modello 3D restituiscono la distribuzione della conducibilità elettrica con la profondità.

Lo strato superficiale dei rifiuti, al di sotto di 5 m dalla superficie del corpo discarica, mostra una grande eterogeneità nella distribuzione dei valori di conducibilità elettrica (Figura 8a e 8b). I valori maggiori sono stati registrati in corrispondenza dei lotti II e III ($\sigma \approx 1.800 \text{ mS m}^{-1}$) rispetto a quelli osservati nel lotto I ($\sigma \approx 500-700 \text{ mS m}^{-1}$). Tale differenza può essere attribuita ad una diversa composizione dei rifiuti o ad un contenuto di umidità più elevato. Aumentando la profondità, fino a 10 m dalla superficie, si osserva una graduale diminuzione della conducibilità in corrispondenza dei lotti II e III (Figura 8c e 8d), che si attestano sui valori registrati nel lotto I.

Questo trend potrebbe essere spiegato con la perdita di acqua nei rifiuti che si trovano negli strati più profondi a causa del peso litostatico del pacco di rifiuti sovrastante. Non sono ipotizzabili altri apporti idrici dall'esterno poiché, come già precedentemente spiegato, sulla superficie della discarica è stata già eseguita l'impermeabilizzazione con la geomembrana.

Il pacco di rifiuti che va da 10 m a 20 m sotto la superficie è caratterizzato da valori di conducibilità compresi tra 150 e 700 mS m^{-1} , che progressivamente diminuiscono con la profondità. I depositi di rifiuti profondi forniscono informazioni utili sulla presunta contaminazione organica sepolta e sull'integrità della geomembrana in HDPE, posta sul fondo dei tre lotti a una profondità compresa tra 15 e 19 m dalla superficie. La Figura 9 mostra le sezioni di profondità comprese tra 14 m e 20 m dalla superficie superiore, ovvero la zona di transizione tra il corpo di rifiuti nella parte superiore e il substrato calcarenitico in quella inferiore.

Come è possibile rilevare dalle mappe di conducibilità elettrica, non sono state registrate variazioni significative del segnale elettrico in questa porzione di sottosuolo, ec-

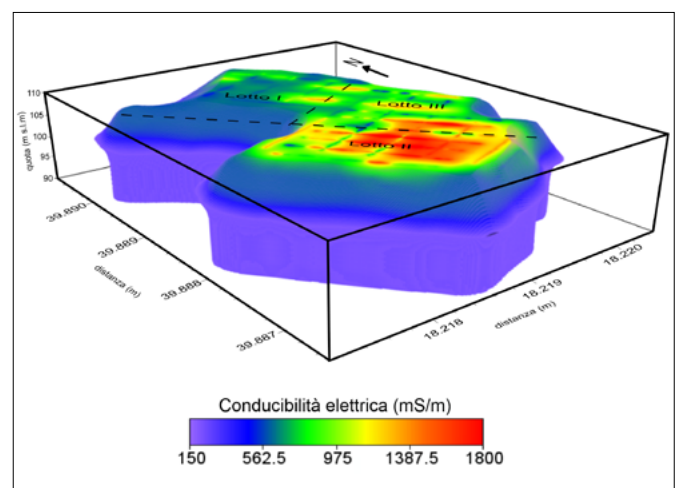


FIGURA 7. Visualizzazione 3D del modello elettromagnetico prodotto invertendo i dati acquisiti in campo.

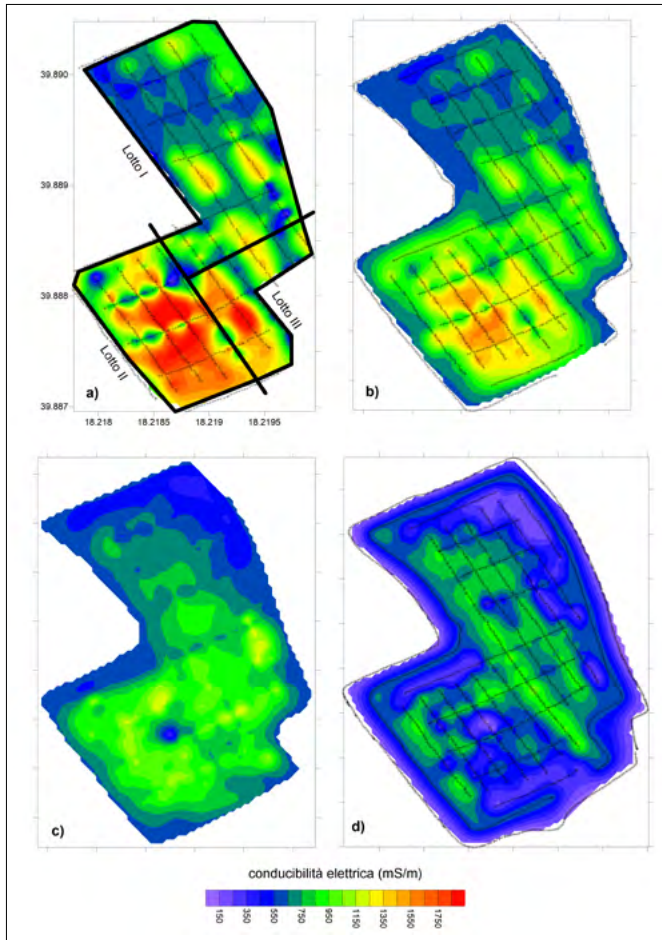


FIGURA 8. Mappe 2D della distribuzione della conducibilità elettrica estratte dal modello 3D a differenti profondità: a) $z = 1$ m dalla superficie; b) gradino morfologico corrispondente a $z = 2$ m dalla superficie; c) $z = 6$ m dalla superficie; d) livello stradale, $z = 10$ m dalla superficie. I punti misura sono indicati con linee tratteggiate.

retto lievi incrementi di conducibilità nella parte centrale del Lotto I, che potrebbero essere associate a diverse caratteristiche dei rifiuti abbancati.

Analizzando la distribuzione della conducibilità elettrica non ci sono elementi che possano far ipotizzare la presenza della contaminazione organica ipotizzata, che avrebbe invece causato significativi decrementi di tale parametro, considerata la natura resistiva del materiale organico.

Inoltre, nella zona di transizione è stato osservato un contrasto relativamente basso di conducibilità tra i depositi di rifiuti e la roccia calcarenitica sottostante. Tale evidenza è plausibile considerato che il rifiuto disidratato e quasi del tutto cristallizzato assume un comportamento resistivo e che la calcarenite può presentare un'elevata variabilità nella distribuzione della conducibilità elettrica a seconda della sua porosità e contenuto di umidità.

Negli strati più profondi, la risoluzione verticale del modello non ha rilevato elettrostrutture caratterizzate da esigui spessori, come quella generata dal modesto volume di percolato altamente conduttivo prodotto dai rifiuti abbancati. Invece, in corrispondenza di eventuali lacerazioni localizzate nella geomembrana, l'infiltrazione del percolato altamente conduttivo nello strato calcarenitico sottostante avrebbe determinato un forte incremento della conducibilità elettrica nell'area contaminata. Poiché non sono

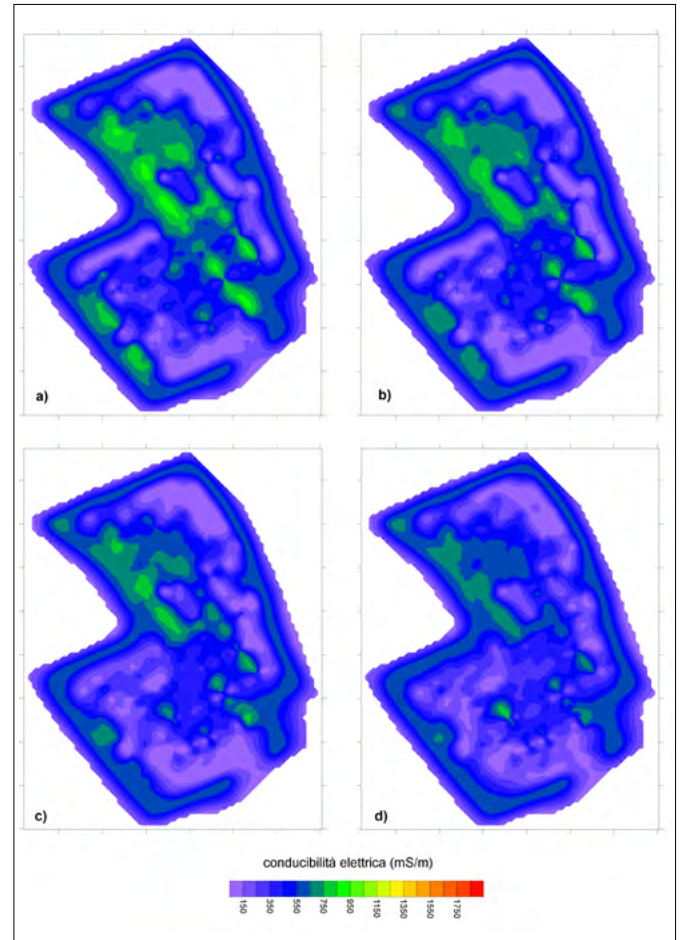


FIGURA 9. Mappe 2D della distribuzione della conducibilità elettrica estratte dal modello 3D a differenti profondità: a) $z = 14$ m dalla superficie; b) $z = 16$ m dalla superficie; c) $z = 18$ m dalla superficie; d) $z = 20$ m dalla superficie.

state registrate anomalie significative è plausibile ipotizzare che la geomembrana sia integra.

Per meglio visualizzare i rapporti elettro-stratigrafici fra il sovrastante corpo rifiuti e il sottostante substrato roccioso calcarenitico, sezioni trasversali 2D sono state estratte dal modello tridimensionale (Figura 10a). Le tracce delle sezioni trasversali 2D sono mostrate in Figura 10b.

I valori più bassi di conducibilità elettrica ($\sigma < 200$ mS m^{-1}) osservati ai bordi delle sezioni sono stati utilizzati per tarare il rilievo geofisico, poiché queste misure sono state eseguite esternamente al corpo discarica e quindi identificano valori di conducibilità elettrica della roccia calcarenitica.

Analogamente, gli stessi bassi valori osservati negli strati più profondi possono essere attribuiti al substrato roccioso calcarenitico. In tutte le sezioni trasversali, il basso contrasto di conducibilità alla profondità attesa della geomembrana in HDPE è coerente con l'assenza di forti anomalie che si sarebbero osservate in caso di lacerazione della geomembrana e conseguente infiltrazione del percolato negli strati sottostanti.

5. CONCLUSIONI

Il presente studio ha evidenziato le principali peculiarità di un'indagine elettromagnetica per la caratterizzazione

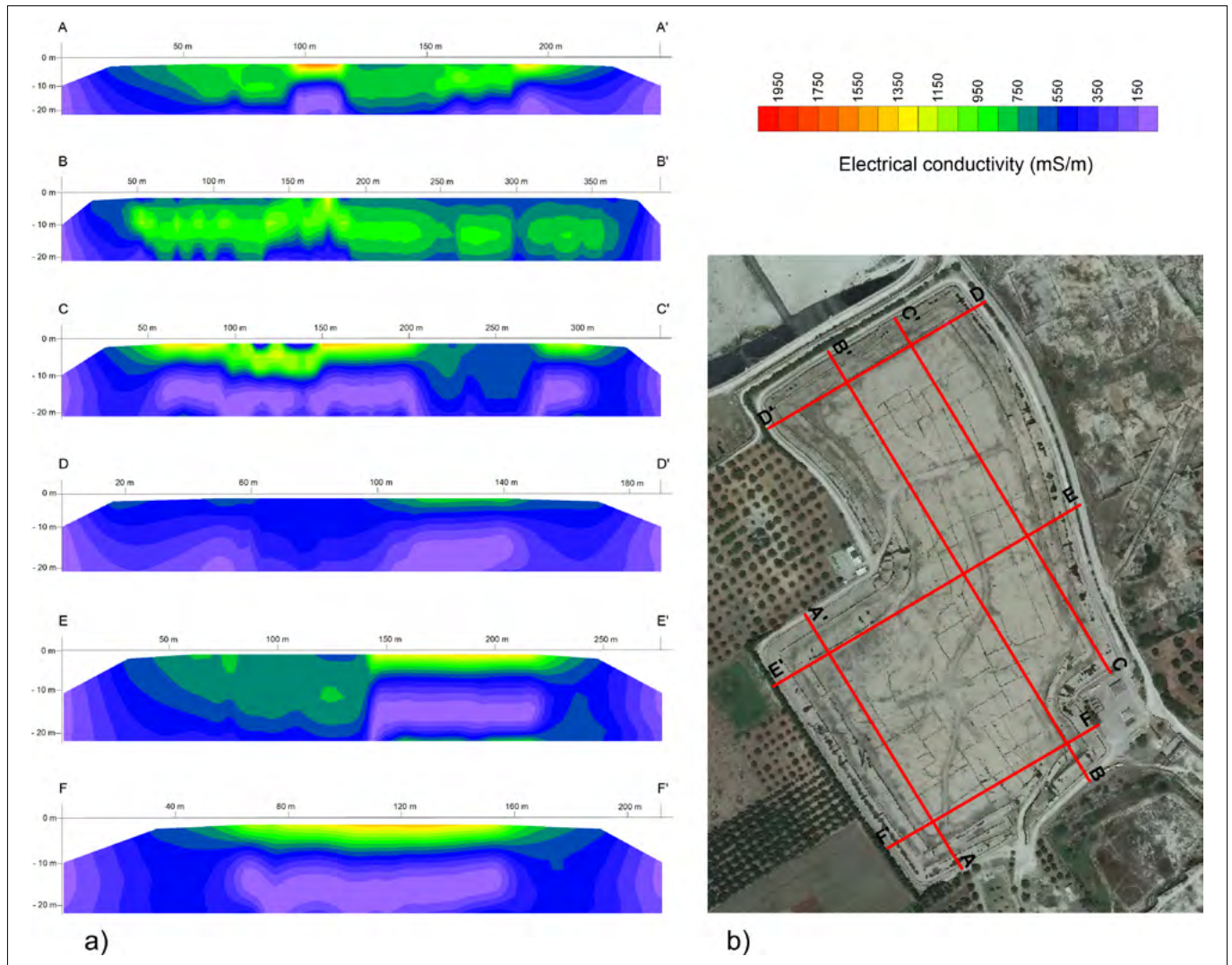


FIGURA 10. a) Sezioni trasversali 2D estratte dal modello elettromagnetico tridimensionale; b) Ubicazione delle sezioni trasversali 2D.

del corpo di una discarica impermeabilizzata in fase di gestione post operativa. Rispetto ad altre tecniche geofisiche, le misure elettromagnetiche superano la forte limitazione dovuta alla presenza della geomembrana impermeabile in HDPE che costituisce l'attuale sistema di copertura della superficie della discarica. In tali condizioni, questo approccio geofisico risulta essere l'unica soluzione efficace per investigare il corpo discarica e per sviluppare un modello concettuale realistico del sito in esame. La capacità di acquisire in tempi brevi una grande quantità di dati permette di acquisire una elevata densità di punti misura su tutta l'area investigata, fornendo mappe ad elevata risoluzione e aumentando la probabilità di rilevare oggetti sepolti.

Al tempo stesso, data la natura altamente conduttiva del corpo rifiuti e l'elevata profondità da investigare, la tradizionale visualizzazione di mappe di conducibilità e fase apparenti può essere affetta da errori poiché la condizione di *Low Induction Number* (LIN) non è rispettata, portando ad imprecisioni nelle misure e nella stima della profondità d'investigazione.

Pertanto, è stato necessario l'utilizzo di un rigoroso approccio modellistico ottenuto attraverso una procedura di inversione dei dati elettromagnetici acquisiti in campo.

Il modello elettromagnetico ha consentito di investigare tutto il corpo discarica e la parte immediatamente al di

sotto di essa, evidenziando grandi eterogeneità nella distribuzione della conducibilità elettrica negli strati superficiali del corpo rifiuti, associati alla composizione dei rifiuti o ad un differente grado di umidità. Gli strati più profondi hanno mostrato una diminuzione della conducibilità elettrica nel corpo rifiuti causata dalla perdita di umidità dovuta al sovraccarico del pacco di rifiuti sovrastante. Nella zona di transizione, ossia la zona di passaggio fra i depositi di rifiuti e il basamento roccioso sottostante, l'assenza di significative anomalie di conducibilità garantisce la tenuta della geomembrana impermeabile in HDPE. Infatti, lacerazioni della stessa geomembrana avrebbero causato una migrazione del percolato altamente conduttivo nella roccia sottostante con diffusione di una anomalia di conducibilità al di sotto del fondo della discarica.

Questo studio dimostra la capacità dell'indagine elettromagnetica di caratterizzare strutture antropiche che costituiscono sistemi completamente chiusi, potenziali sorgenti di contaminazione per matrici ambientali quali suolo, sottosuolo e acque sotterranee.

BIBLIOGRAFIA

BOAGA J., GHINASSI M., D'ALPAOS A., DEIDDA G.P., RODRIGUEZ G. AND CASSIANI G. (2018), *Geophysical investigations unravel the vestiges of ancient mean-*

- dering channels and their dynamics in tidal landscapes. *Scientific Reports* 8, 1708. DOI: 10.1038/s41598-018-20061-5
- CASSIANI G., URSINO N., DEIANA R., *et al.*, (2012), *Noninvasive monitoring of soil static characteristics and dynamic states: a case study highlighting vegetation effects on agricultural land*. *Vadose Zone Journal* 11(13). DOI: 10.2136/vzj2011.0195
- DECRETO LEGISLATIVO 13 GENNAIO 2003, n. 36. *Attuazione della direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche di rifiuti*.
- DEIDDA G.P., DIAZ DE ALBA P., FENU C., LOVICU G. AND RODRIGUEZ G. (2019), *FDEMtools: a MATLAB package for FDEM data inversion*. *Numerical Algorithms* 84: 1313-1327 DOI: 10.1007/s11075-019-00843-2
- DI MAIO R., FAIS S., LIGAS P., PIEGARI E., RAGA R. AND COSSU R., (2018), *3D geophysical imaging for site-specific characterization plan of an old landfill*. *Waste Management* 76: 629–642. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.03.004
- DRAGONETTI G., COMEGNA A., AJEEL A., *et al.* (2018), *Calibrating electromagnetic induction conductivities with time-domain reflectometry measurements*. *Hydrology and Earth System Science* 22(2): 1509–1523. DOI: 10.5194/hess-22-1509-2018
- DUMONT G., ROBERT T., MARCK N. AND NGUYEN F., (2017), *Assessment of multiple geophysical techniques for the characterization of municipal waste deposit sites*. *Journal of Applied Geophysics* 145: 74–83. DOI: 10.1016/j.jappgeo.2017.07.013
- HUANG H., SANFILIPPO B., OREN A. AND WON I.J. (2007), *Coaxial coil towed EMI sensor array for uxo detection and characterization*. *Journal of Applied Geophysics* 61(3): 217–226. DOI: 10.1016/j.jappgeo.2006.06.005
- JADOON K.Z., MOGHADAS D., JADOON A., MISSIMER T.M., AL-MASHHARAWI S.K. AND MCCABE M.F. (2015), *Estimation of soil salinity in a drip irrigation system by using joint inversion of multicoil electromagnetic induction measurements*. *Water Resources Research* 51(5): 3490–3504. DOI: 10.1002/2014WR016245
- JANSEN J., HADDAD B., FASSBENDER W. AND JURCEK P. (1992), *Frequency Domain Electromagnetic Induction Sounding Surveys for Landfill Site Characterization Studies*. *Groundwater Monitoring and Remediation* 12(4): 103–109. DOI: 10.1111/j.1745-6592.1992.tb00068.x
- LASCANO E., MARTINELLI P., OSELLA A. (2006), *EMI data from an archaeological resistive target revisited*. *Near Surface Geophysics* 4(6): 395–400. DOI: 10.3997/1873-0604.2006013
- MARTINELLI P. AND DUPLAA M.C. (2008), *Laterally filtered 1D inversions of small-loop, frequency domain EMI data from a chemical waste site*. *Geophysics* 73(4). DOI: 10.1190/1.2917197
- MCLACHLAN P.J., CHAMBERS J.E., UHLEMANN S.S. AND BINLEY A. (2017), *Geophysical characterization of the groundwater–surface water interface*. *Advances in Water Resources*, 109: 302-319. DOI: 10.1016/j.advwatres.2017.09.016
- MCNEILL, J.D. (1990), *Use of electromagnetic methods for groundwater studies*. In S.H. Ward (ed.), *Geotechnical and environmental geophysics, Vol. 1*, Society of Exploration Geophysicists. 191-218.
- MCNEILL, J.D. (1980), *Electromagnetic terrain conductivity measurement at low induction numbers*. Technical Notes TN.
- MOGHADAS D., JADOON K.Z. AND MCCABE M.F. (2017), *Spatiotemporal monitoring of soil water content profiles in an irrigated field using probabilistic inversion of time-lapse EMI data*. *Advances In Water Resources* 110: 238–248, 310. DOI: 10.1016/j.advwatres.2017.10.019
- MONTEIRO SANTOS F.A. (2010), *1-D laterally constrained inversion of EM34 profiling data*. *Journal of Applied Geophysics* 56(2): 123–134. DOI: 10.1016/j.jappgeo.2004.04.005
- OSELLA A., DE LA VEGA M. AND LASCANO E. (2005), *3D electrical imaging of an archaeological site using electrical and electromagnetic methods*. *Geophysics* 70(4): G101–G107. DOI: 10.1190/1.1993727
- REJIBA F., SCHAMPER C., CHEVALIER A., *et al.*, (2018), *Multiconfiguration electromagnetic induction survey for paleochannel internal structure imaging: a case study in the alluvial plain of the River Seine, France*. *Hydrology And Earth System Science* 22(1): 159–170. DOI: 10.5194/hess-22-159-2018
- SHANAHAN P.W., BINLEY A., WHALLEY R.W. AND WATTS C.W. (2015), *The Use of Electromagnetic Induction to Monitor Changes in Soil Moisture Profiles beneath Different Wheat Genotypes*. *Soil Science Society of American Journal* 79(2): 459–466. DOI: 10.2136/sssaj2014.09.0360
- VON HEBEL C., RUDOLPH S., MESTER A., *et al.* (2014), *Three-dimensional imaging of subsurface structural patterns using quantitative large-scale multi-configuration electromagnetic induction data*. *Water Resources Research* 50(3): 2732–2748. DOI: 10.1002/2013WR014864
- WAIT J.R. (1954), *Mutual coupling of loops lying on the ground*. *Geophysics* 19(2): 290–296. DOI: 10.1190/1.1437996
- WAIT J.R. (1955), *Mutual Electromagnetic Coupling of Loops Over a Homogeneous Ground*. *Geophysics* 20(3): 630–637. DOI: 10.1190/1.1438167
- YAO R. AND YANG J. (2010), *Quantitative evaluation of soil salinity and its spatial distribution using electromagnetic induction method*. *Agricultural Water Management* 97(12): 1961–1970. DOI: 10.1016/j.agwat.2010.02.001

RINGRAZIAMENTI

Questo studio è stato condotto in esecuzione della Deliberazione di Giunta della Regione Puglia 21.12.2018 n. 2465, sulla base di un finanziamento del Ministero dell’Ambiente, nell’ambito del “Piano straordinario per la verifica ambientale nella località Burgesi del comune di Ugento” avviato dal Dipartimento Ambiente regionale.

Applicazione di un nuovo metodo di monitoraggio alla bonifica di un sito contaminato da 1,2-Dicloroetano

Application of a new monitoring method to the remediation of a 1,2-dichloroethane contaminated site

GIOVANNA CARPANI^{1*}, LUCA ALBERTI², MASSIMILIANO BARIC¹, MASSIMO MARCHESI², ILARIA PIETRINI¹, LUCIA POPPA³, LUCIANO MASSIMO ZANINETTA³

¹ ENI S.p.A., Environmental and Biological Laboratories (TEAMB);

² Politecnico di Milano, Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale (DICA);

³ Eni Rewind S.p.A. (INTE)

* Corresponding author

E-mail: giovanna.carpani@eni.com (Carpani G.), ilaria.pietrini@eni.com (Pietrini I.), massimiliano.baric@eni.com (Baric M.), massimo.marchesi@polimi.it (Marchesi M.), luca.alberti@polimi.it (Alberti L.), lucia.poppa@enirewind.com (Poppa L.), luciano.zaninetta@enirewind.com (Zaninetta L.M.)

SOMMARIO

L'acquifero sottostante la zona industriale di Ferrara presenta una storia di contaminazione da alte concentrazioni di 1,2-dicloroetano, che in alcuni punti hanno raggiunto i 3 - 4 grammi/litro, e concentrazioni minori di altri clorurati. Sull'area è attivo un sistema di MISE con Pump & Treat per il contenimento della migrazione del plume. Studi pregressi per la valutazione delle alternative di bonifica, condotti dall'unità di ricerca TEAMB di Eni per conto di Eni Rewind, hanno evidenziato la presenza di un forte potenziale biodegradativo intrinseco e fenomeni di Natural Attenuation in atto. Tramite sperimentazione in microcosmo è stato messo a punto un trattamento di biostimolazione basato sull'iniezione di una miscela di Lattato di sodio e sali quale ammendante. Allo stesso tempo sono stati identificati marcatori molecolari specifici (BMT, Biological Molecular Tools), che permettono di monitorare le reazioni (gene codificante per la dealogenasi riduttiva che specificamente dechlorura l'1,2-dicloroetano) e quantificare le specie microbiche coinvolte nelle reazioni di detossificazione (in particolare, *Geobacter* sp., identificato quale principale batterio dealogenante in quest'area). È stata inoltre messa a punto l'analisi isotopica (CSIA, Compound Specific Isotopic Analysis) per l'1,2-dicloroetano. Il metodo di monitoraggio integrato è stato applicato durante il trattamento 'pilota' di Enhanced Bioremediation su un'area di circa 200 m² (periodo 2015 - 2018). Sulla base degli ottimi risultati ottenuti, è stato redatto e approvato il P.O.B per l'area a Novembre 2018. Sull'area interessata dall'intervento di bonifica, per una estensione di circa 3600 m², è stato applicato il medesimo approccio di trattamento e monitoraggio messa punto durante l'intervento pilota. L'intervento di bonifica ha coperto il periodo Giugno 2019 - Dicembre 2020 e attualmente è in corso il monitoraggio post operam, con applicazione della stessa metodologia. La combinazione dei metodi chimici - molecolari e isotopici, secondo le modalità del protocollo e-limina®, permette di monitorare i parametri indicatori dei processi biologici sti-

molati, consentendo una stima più precisa dell'andamento di bonifica e l'attuazione di eventi correttivi, nell'ottica di perseguire una riduzione dei tempi e dei costi di intervento.

Parole chiave: 1,2-DCA (1,2-dicloroetano); Attenuazione Naturale; Bioremediation assistita; BMT (Biological Molecular Tools); CSIA (Compound Specific Isotopic Analysis)

ABSTRACT

The aquifer below the industrial area of Ferrara is historically contaminated by high concentrations of 1,2-dichloroethane, reaching in some spots up to 3 - 4 grams / liter, and lower concentrations of other chlorinated products. The whole area is kept safe through a MISE Pump & Treat system. Previous studies about the remediation alternatives in the area, conducted by Eni Rewind together with the TEAMB research laboratories, has identified a strong intrinsic biodegradative potential and Natural Attenuation phenomena in progress. In this context, natural attenuation (NA) processes represent a valuable option in groundwater remediation. By the use of microcosms experiments, the potential for natural and enhanced biodegradation under anaerobic conditions was documented, following the dichloroelimination pathway. Microcosm tests were also useful to define the biostimulation treatment, based on the injection of a mixture of inorganic salts and sodium lactate, a well-known electron donor, as an amendment. At the same time, specific molecular markers were identified that allow to monitor the reactions (*rdb*, reductive dehalogenase coding gene, specifically dechlorinating 1,2-dichloroethane) and to quantify the microbial species involved in the detoxification reactions (in particular, *Geobacter* sp., identified as the main dehalogenating bacterium in this area). Compound Specific Isotopic Analysis (CSIA) was also developed for 1,2-dichloroethane. The integrated monitoring method (e-limina® trademark) was applied during the Enhanced Bioremediation 'pilot' treatment on an area of approximately 200 square meters (period 2015 - 2018). At pilot scale, en-

richments of 13.5‰ and 6.3‰ respectively for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{37}\text{Cl}$, high level of reductive dehalogenase along with the dominance of *Geobacter* spp. indicated the occurrence of significant dichloroelimination processes in groundwater under anaerobic conditions. By using the site-specific enrichment factors, degradation extents over 70-80% approx. were estimated. Based on the excellent results obtained, in November 2018, a P.O.B. (Piano Operativo di Bonifica, operational remediation plan) for a larger area (about 3600 square meters) based on the same treatment and monitoring methodology has been approved. The remediation intervention covered the period June 2019 - December 2020 and the *post-operam* monitoring is currently underway, applying the same methodology. The combination of chemical - molecular and isotopic methods enables to monitor the indicator parameters of the stimulated biological processes allowing a more precise estimate of the remediation progress and the implementation of corrective events, in order to provide for a reduction in times and costs intervention.

Keywords: 1,2-dichloroethane; Natural Attenuation; enhanced Bioremediation; BMT (Biological Molecular Tools); CSIA (Compound Specific Isotopic Analysis)

1. INTRODUZIONE

Gli idrocarburi clorurati sono tra i contaminanti maggiormente rappresentati nelle falde dei paesi più industrializzati. Tra questi, l'1,2-dicloroetano (1,2-DCA) si colloca al 14^{mo} posto nella lista dei cosiddetti "priority pollutants". L'1,2-DCA viene principalmente utilizzato quale precursore nella sintesi del Cloruro di Vinile (CVM) e, nel passato, è stato utilizzato anche come scavenger nella benzina al piombo (U.S. EPA, 2019). È noto in letteratura (Falta *et al.*, 2005) come fuoriuscite e percolamenti da serbatoi di stoccaggio abbiano causato nel tempo l'accumulo e la persistenza di questo contaminante nell'ambiente. Questo ha generato un rischio ambientale, legato ad effetti sia acuti che a lungo termine. Le tecnologie di trattamento utilizzate, quali Pump and Treat (P&T) o altre di tipo chimico/fisico, sono generalmente molto costose ed il risanamento di estesi pennacchi di contaminazione in habitats anaerobici risulta lungo e spesso incompleto. In questo contesto, la stimolazione di processi di Natural Attenuation (NA) può giocare un ruolo decisivo nel traguardare gli obiettivi di bonifica, ove sia possibile applicarla. Gli attori responsabili della NA dei composti organoclorurati sono quei microrganismi che sono in grado di dealogenare e/o mineralizzare queste molecole tossiche attraverso i propri sistemi enzimatici. Nelle condizioni anaerobiche che caratterizzano in genere acquiferi e sedimenti, batteri appartenenti ai generi *Dehalobacter*, *Dehalococcoides* (es. *D. mccarty strain 195*) e *Desulfotobacterium* (es. *D. dichloroeliminans strain DCA1*) sono i protagonisti della conversione dell'1,2-DCA ad etano attraverso le dealogenasi riduttive (RDs), una classe di enzimi in grado di staccare gli atomi di cloro dalle molecole (De Wildeman *et al.*, 2003; Duhamel and Edwards, 2007). Durante il processo noto come dealogenazione riduttiva, il distacco sequenziale degli atomi di Cloro gene-

ra quale intermedio il CVM, che in condizioni specifiche viene trasformato in etano attraverso una idrogenolisi. Un pathway degradativo alternativo è la dicloroeliminazione, nella quale i due atomi di cloro vengono contemporaneamente rimossi dall'1,2-DCA, convertendolo ad etilene senza la formazione di intermedi più tossici quali il CVM. Quindi, quest'ultima possibilità rappresenta il processo preferibile per il risanamento delle falde inquinate da questo composto. A questo proposito, Marzorati *et al.* (2010) hanno descritto per la prima volta la presenza di un cluster genico di RD specifico per la degradazione dell'1,2-DCA all'interno di una comunità batterica arricchita a partire dalle acque di falda prelevate dal sito di Ferrara. La presenza dello specifico gene catabolico (chiamato marcatore molecolare) e della principale specie batterica (marcatore tassonomico) coinvolti nel processo di biodegradazione può essere seguita attraverso l'utilizzo di metodiche quali la PCR quantitativa (qPCR). Inoltre, è possibile determinare la composizione della comunità batterica autoctona e seguirne l'evoluzione attraverso metodiche di high-throughput sequencing del gene codificante per il 16S rRNA, come NGS (Next Generation Sequencing). Recentemente è stata proposta l'applicazione della combinazione tra l'analisi dei due marcatori molecolari sopra citati con l'analisi CSIA (Marchesi *et al.*, 2018). Si tratta di una metodologia promettente, che permette di valutare il grado e spesso anche la tipologia della biodegradazione coinvolta in processi di Natural Attenuation dei contaminanti presenti in falda. Infatti, durante la biodegradazione, le molecole che contengono gli isotopi più leggeri (ad esempio, ^{12}C , ^1H , ^{35}Cl) vengono preferenzialmente attaccati dai microrganismi, generando un arricchimento relativo delle molecole contenenti l'isotopo più pesante (^{13}C , ^2H , ^{37}Cl) all'interno del contaminante rimanente (Hunkeler *et al.*, 1999 e 2008; Meckenstock *et al.*, 2004; Carter *et al.* 2011; Alberti *et al.*, 2017). Questo frazionamento isotopico (espresso tramite il fattore di arricchimento ϵ) dipende dal meccanismo di reazione in atto; ad esempio, diversi valori di ϵ sono stati descritti per la biodegradazione dell'1,2-dicloroetano secondo differenti pathways degradativi. Per quanto concerne il ^{13}C , in pathways strettamente anaerobici sono stati rilevati valori di ϵ variabili tra il 7 e il -33 ‰ (Hunkeler *et al.*, 2002; Hirschorn *et al.*, 2007; Schmidt *et al.*, 2014).

1.1 Descrizione del sito

L'area totale del sito occupa una superficie complessiva di circa 4,5 ha. Al centro dell'area erano presenti due serbatoi di stoccaggio dell'1,2-DCA, rimossi in seguito a dismissione. Nei pressi dei serbatoi è stata individuata un'area più piccola (circa 200 m²), che presentava le maggiori concentrazioni di contaminanti e che è stata oggetto del test pilota. L'area attualmente soggetta al trattamento di bonifica, individuata sulla base delle concentrazioni di contaminanti rilevate, si estende su circa 3600 m². La successione stratigrafica riscontrata nell'area è caratterizzata da una serie di litologie dotate in generale di scarsa permeabilità che si intercalano tra loro sia verticalmente che orizzontalmente. Nell'area esistono due livelli litologici a bassa permeabilità che danno

luogo alla separazione tra le acque di impregnazione superficiali e quelle appartenenti all'acquifero confinato superiore (9 – 11 m da p.c.), tra queste ultime e quelle dell'acquifero confinato inferiore (15 – 45 m da p.c.). La falda confinata superiore è costituita da una lente di sabbie fini e limose discontinue aventi spessore limitato compreso tra 0,5 e 2 metri, ed è caratterizzata da una limitata estensione areale e dalla presenza di elevate concentrazioni di 1,2-DCA, dell'ordine di alcuni g/l. La velocità della falda è molto bassa e la conduttività idraulica si attesta tra 8×10^{-6} e $3 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. Il monitoraggio chimico svolto sul sito a partire dal 2008, ha evidenziato una contaminazione da 1,2-dicloroetano (1,2-DCA) nell'acquifero superiore, con valori costantemente molto elevati nei piezometri P16 e P8 (Fig. 1).

Studi precedenti (Marzorati *et al.*, 2006, 2007, 2010), avevano indicato la presenza di un potenziale intrinseco di biodegradazione, suggerito anche dal costante calo delle concentrazioni di 1,2-DCA nel tempo (Fig. 2).

Infine, il sito è caratterizzato da condizioni riducenti, essendo la concentrazione di ossigeno disciolto sempre al di sotto del limite di rilevabilità e i valori di potenziale RedOx sempre negativi (fino a circa -300 mV).

2. MATERIALI E METODI

2.1 Studi in microcosmo

Culture in microcosmo (vol. 50 ml) sono state allestite al fine di testare il potenziale di biodegradazione sia in condizioni di Natural Attenuation che per valutare l'efficacia della biodegradazione assistita (Enhanced Bioremediation). I microcosmi sono stati allestiti in condizioni anaerobiche, a partire da acque prelevate dai piezometri di interesse che sono state preventivamente degassate con N_2 per eliminare i contaminanti originariamente presenti e addizionate di 0,5 ml di terreno BTZ 100x (ammonio cloruro NH_4Cl , $4,3 \text{ g l}^{-1}$; diidrogeno fosfato di potassio KH_2PO_4 , 50 g l^{-1} ; magnesio cloruro esaidrato $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 20 g l^{-1} ; calcio cloruro diidrato $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, 1 g l^{-1} e buffer HEPES 50mM), cisteina 1mM, 400 μl di soluzione vitaminica concentrata 1000x (contenente: 100 mg di Vitamina B12; 80 mg di acido p-aminobenzoico; 20 mg di D(+)-biotina; 200 mg di acido Nicotinico; 100 mg di Calcio pantotenato; 300 mg di Piridossina cloridrato; 200 mg di Tiammina cloridrato $\times 2 \text{ H}_2\text{O}$ in 1L di acqua distillata) e 200 μl di una soluzione di elementi in tracce concentrata 200x (con-

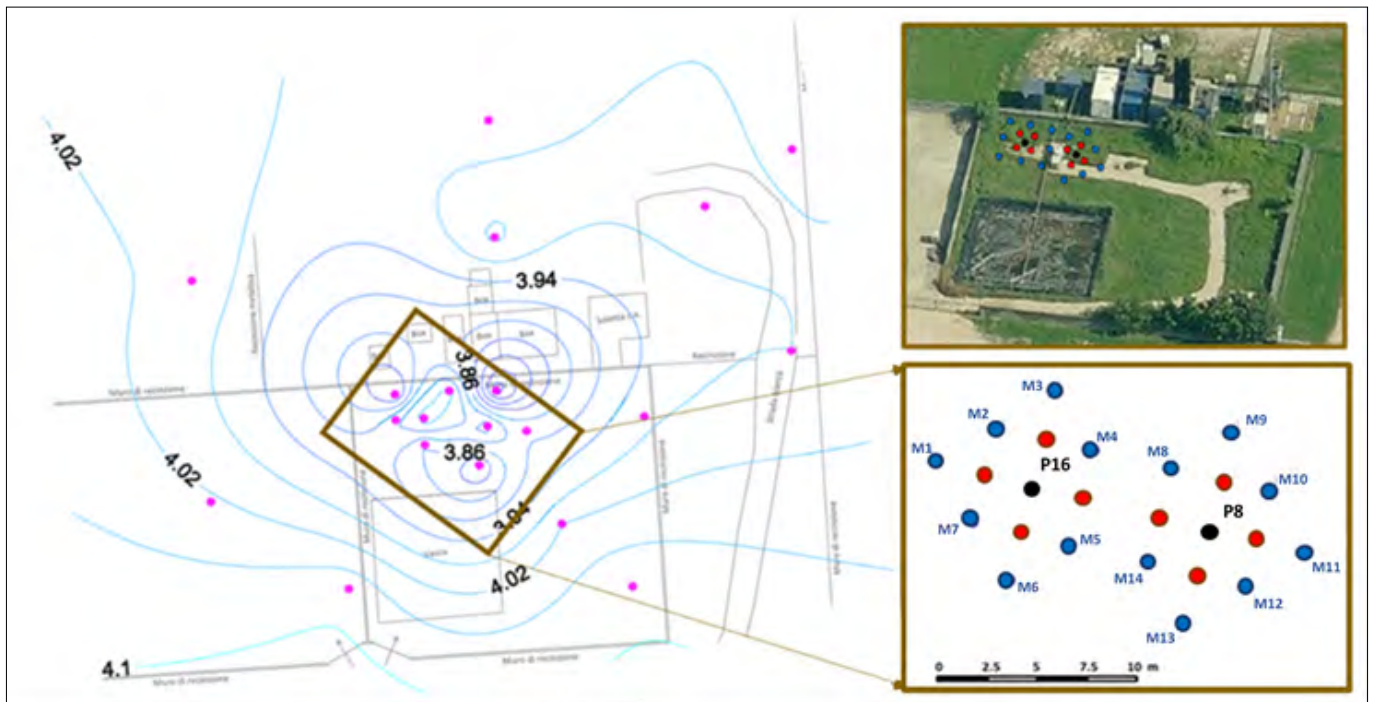


FIGURA 1. Planimetria dell'area considerata; il box evidenzia l'area del test pilota con la distribuzione dei pozzi di iniezione (in rosso) e di monitoraggio (in blu).

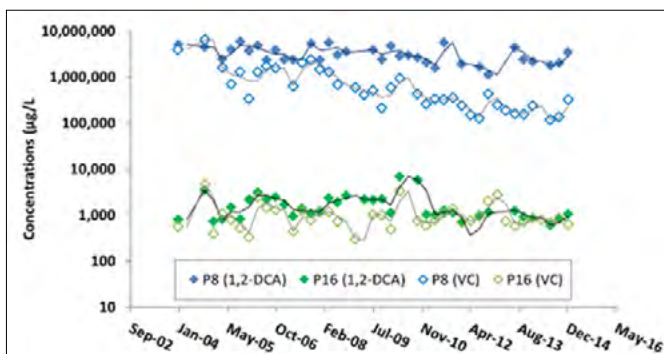


FIGURA 2. Monitoraggio delle concentrazioni di 1,2-DCA e VC tra il 2003 e il 2015 per i piezometri P8 e P16.

tenente: 12,8 g di acido Nitrilotriacetico-NTA; 1,35 g di $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$; 0,1 g di $\text{MnCl}_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$; 0,024 g di $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$; 0,1 g di ZnCl_2 ; 0,025 g di $\text{CuCl}_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$; 0,01 g di H_3BO_3 ; 0,024 g di $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$; 1 g di NaCl ; 0,12 g di $\text{NiCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$; 0,026 g di $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ in 1 L di acqua distillata); è stato addizionato lattato quale donatore di elettroni e 1,2-DCA 100 mg/l. Al fine di ottenere arricchimenti della biomassa attiva nella degradazione, dopo aver accertato la completa scomparsa dell'1,2-DCA, sono state effettuate diluizioni successive con frequenza settimanale, utilizzando lo stesso terreno BTZ 1X fresco e proporzioni 1:2 o 1:10, dipendentemente dalla crescita e

attività della coltura. Le bottigliette sono state chiuse con tappi a ghiera di alluminio e tappi con interno teflonato per evitare perdite di contaminante ed evitare l'ingresso di ossigeno e conservate al buio in incubatore alla temperatura di 26°C. Parallelamente sono state allestite colture di controllo contenenti gli stessi componenti, ma addizionate di Sodio Azide (1 ml di una soluzione al 10% in peso) quale agente batteriostatico.

2.2 Analisi HS-GC e analisi isotopiche

La concentrazione di 1,2-DCA residuo e lo sviluppo di etilene quale prodotto di reazione sono state determinate tramite head-space gas chromatography (HS-GC) su uno strumento 6890N Agilent con rivelatore FID utilizzando una colonna DB5MS (Agilent, lunghezza 60 m x ID 0.25 mm x film thickness 0.25 µm). Programma di analisi: split mode (rapporto 1:10), 35°C per 5 minuti, incremento di 10°C/min fino a 120°C e attesa di 4 minuti prima del raffreddamento. Il limite di rilevabilità dell'1,2-DCA in queste condizioni è 1-2 µg/l. È stata allestita una curva di taratura a 5 punti prima delle analisi, utilizzando una soluzione standard di 1,2-DCA. Per l'analisi ¹³C-CSIA, è stato utilizzato un sistema di gas-cromatografia accoppiato a spettrometria di massa (GC-C-IRMS) system (TRACE-Ultra/delta V plus, ThermoFisher Scientific), applicando un metodo di microestrazione headspace solid-phase (CAR/PDMS 75 µm, Supelco). Il gascromatografo era equipaggiato con una colonna DB 624 column (Restek); programma di analisi: split mode (10:1), 40 °C per 2 min, incremento di 10°C/min fino a 220 °C e attesa di 2 min prima del raffreddamento. Sono stati utilizzati standard interni ogni 6 iniezioni per ottenere valori referenziati VDPB e i campioni sono stati analizzati in duplicato; la precisione del metodo è stata valutata pari allo 0.3 %.

2.3 Analisi delle popolazioni microbiche e sequenziamento Illumina

500 ml di acque campionate dalla falda sono state filtrate tramite unità filtranti sterili (Millipore) con porosità 0,2 µm e la biomassa recuperata dal filtro è stata utilizzata per l'estrazione del DNA tramite FastDNA® SPIN Kit for Soil (MP Biomedicals, Solon, OH, USA), secondo le istruzioni riportate nel protocollo. Dal DNA genomico estratto sono state preparate librerie da utilizzare per il sequenziamento su piattaforma Illumina-MiSeq®, che è stato condotto presso il Parco Tecnologico Padano (Lodi, MI). Le sequenze ottenute sono state analizzate tramite il software Usearch (Edgar, 2010), il classificatore Ribosomal Database Project (RDP, Wang et al., 2007) e uno script appositamente sviluppato per descrivere la comunità batterica.

2.4 Quantificazione del gene *rdh* (dealogenasi riduttiva) e della specie *Geobacter*

La presenza e la quantità del gene *rdh* nel DNA estratto dalle acque campionate e dalle colture arricchite è stata determinata tramite amplificazione qPCR utilizzando i primers 552F (5'-ATGACCAATGAAATAGCTAATGA-3') e 625R (5'-TGTTGGCCTTGTTGTCGCACACT-3').

La qPCR è stata allestita in un volume di 30 µL, di cui 15 µL di FluoCycleII Sybr reaction mix (Euroclone, Pero, Italy), 0.3 µL (1 µM) di ciascun primer, 11.4 µL di acqua nuclease-free e 3 µL di DNA genomico.

Le condizioni utilizzate per l'amplificazione sono state: 95 °C per 4 min, seguita da 40 cicli di 95 °C (15 s), 52°C (30 s) e 56 °C (45 s), più uno step di allungamento a 72 °C finale. La concentrazione relativa della specie *Geobacter* spp. è stata valutata sugli stessi campioni tramite amplificazione selettiva della sequenza dell'rRNA 16S di *Geobacter* utilizzando i seguenti primers: GeoQ1F 5'-CCTCAGTTGCCATCATTAAGT-3'; GeoQ2R 5'-GGTATCGCAACTCTTTGTAC-3'. La qPCR è stata allestita in un volume di 30 µL, di cui 15 µL di FluoCycleII Sybr reaction mix (Euroclone, Pero, Italy), 0.3 µL (1 µM) di ciascun primer, 10.4 µL acqua nuclease-free e 4 µL di DNA genomico. Le condizioni utilizzate per l'amplificazione sono state: 95 °C for 5 min, seguita da 40 cicli di 95 °C (20 s), 56°C (20 s) e 60 °C (45 s).

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Analisi delle colture in microcosmo

Allo scopo di definire il protocollo di Monitoraggio da applicare successivamente durante il test pilota, il DNA estratto dalle colture arricchite provenienti dall'acqua campionata dal piezometro P16 sono state analizzate per la presenza del gene catabolico *rdh* (Fig. 3). Gli esperimenti effettuati hanno mostrato la capacità delle colture arricchite di dealogenare l'1,2-DCA presente in concentrazioni molto elevate, fino a 4 g l⁻¹. Inoltre, è stato osservato un incremento del valore relative al numero di copie del gene pari a 10³ in condizioni naturali e fino a 10⁶ nelle colture arricchite. Inoltre, nelle colture arricchite il pattern di distribuzione di questo gene si è rivelato correlare positivamente con la presenza di livelli molto simili della specie *Geobacter* spp. (ovvero, il numero di copie della specie incrementava di 10³ volte nel primo passaggio di refresh della coltura fino a 10⁵-10⁶ volte negli ultimi passaggi di refresh). La presenza e la quantità di altre specie batteriche note per poter effettuare lo stesso pathway degradativo (*Dehalococcoides* spp. e *Dehalogenimonas* spp.) sono state ugualmente testate, mostrando tuttavia concentrazioni al di sotto del valore soglia associato ad una potenziale attività (~10³).

A conferma di questo, il parziale sequenziamento metagenomico di una coltura quasi completamente costituita dalla specie *Geobacter* ha mostrato il legame tra il gene *rdh* e le sequenze del genoma di *Geobacter* spp. Questi risultati sono riportati nel brevetto internazionale WO2018/137798 A1, costituendo un'interpretazione più approfondita di quanto descritto da Merlino *et al.* (2015).

3.2 Test pilota (2015 – 2018)

Attraverso il monitoraggio dei parametri chimico/fisici e molecolari delle acque campionate è stata delineata la caratteristica anaerobica dell'acquifero e le sperimentazioni di laboratorio hanno portato all'identificazione di un pathway biodegradativo anaerobico di dialoeliminazione,

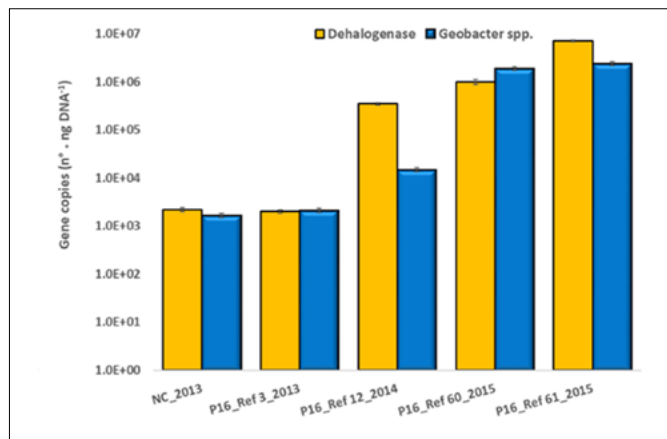


FIGURA 3. Risultati degli esperimenti di qPCR relativi al gene *rdb* e alla specie *Geobacter* spp. (come 16SrRNA) nei successivi passaggi di refresh delle colture; NC è la coltura di controllo iniziale, non sottoposta a passaggi di refresh.

Tabella 1. Comparazione tra le concentrazioni di 1,2-DCA (in ppm), il n° di copie del gene *rdb* e l'abbondanza relativa della specie *Geobacter* (% sul totale delle specie presenti) in alcuni piezometri del campo prova

1,2-DCA (ppm)	M2	M4	M6	M10	M13
1,2-DCA (ppm)	349	204	1000	460	255
n° di copie del gene <i>rdb</i> (per ng DNA)	5,63E+05	6,81E+05	1,42E+06	1,07E+06	1,78E+05
abbondanza relativa della specie <i>Geobacter</i> (%)	58	41	49	58	20

che può essere stimolato dall'aggiunta di lattato di sodio e sali quale ammendante. Queste evidenze hanno portato all'allestimento, nel 2015, di un test pilota che ha previsto l'installazione di piezometri di iniezione e monitoraggio con maglia quadrata di lato 2,5 m intorno a ciascuno dei 2 piezometri dove sono state riscontrate le concentrazioni più elevate, ovvero PCsup8 e PCsup16 (Fig. 1). Attorno ad ogni piezometro d'interesse sono disposti 4 punti di iniezione dell'ammendante (i punti di iniezione sono rappresentati in rosso) e, più esternamente, sempre nei nodi del reticolo a maglia quadrata di 2,5 m di lato sono disposti i piezometri di monitoraggio (M1÷M7 attorno al P16 e M8÷M14 attorno al P8_i punti di monitoraggio sono rappresentati in blu). Il test pilota ha previsto l'effettuazione di due iniezioni dell'ammendante ed un successivo moni-

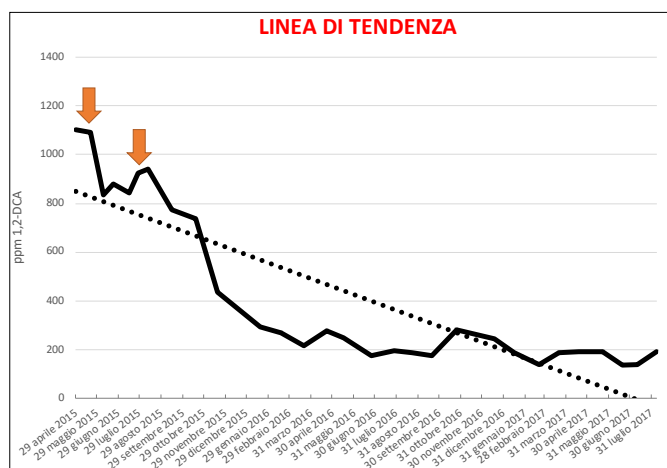


FIGURA 4. Andamento delle concentrazioni medie di 1,2-DCA su tutto il campo prova; è indicata la linea di tendenza (...) e le frecce rosse indicano le due iniezioni di ammendante (Lattato + Sali).

toraggio, condotto dal 2015 al 2018, condotto su tutti i punti sopra menzionati attraverso analisi chimiche (concentrazione di 1,2-DCA), isotopiche (rapporto ¹³C/¹²C) e biologico - molecolari (biomarker funzionale, ovvero *rdb* e biomarker tassonomico, ovvero il gene che identifica la specie *Geobacter*). Il metodo di monitoraggio integrato messo a punto è stato registrato come marchio (e-limina®, eni-Linking Isotopic and Microbial Investigations to aid Natural Attenuation). Il suddetto monitoraggio ha evidenziato una riduzione del contaminante principale (1,2-DCA) da valori medi su tutto il campo prova di oltre 1000 ppm a circa 200 ppm (Fig. 4).

L'analisi attraverso qPCR dei marcatori molecolari è stata effettuata su alcuni dei piezometri di monitoraggio (M2, M4, M6, M10 e M13) e i risultati sono riportati in Tabella 1.

I valori relativi al n° di copie del gene *rdb* sono paragonabili a quelli riscontrati nelle colture arricchite in microcosmo; inoltre il livello del gene correla molto bene con le concentrazioni di 1,2-DCA rilevate al momento del prelievo dell'acqua nei rispettivi piezometri (ad esempio, il piezometro M6 che presenta la concentrazione di 1,2-DCA più elevata, fa rilevare anche il maggior numero di copie del gene *rdb*). L'abbondanza relativa della specie *Geobacter* risulta essere abbastanza paragonabile in tutti i piezometri saggiati, con l'unica eccezione del piezometro M13 nel quale è stato rilevato anche il minor numero di copie del gene *rdb*. Lo studio delle popolazioni tramite analisi metagenomica (Illumina-MiSeq®) ha confermato la presenza nell'acquifero di un ambiente anaerobico. Infatti, la distribuzione delle specie nel consorzio nativo mostra che la specie *Geobacter* (un batterio ferro e manganese riducente) prevale nel sito, con un'abbondanza relativa variabile tra il 20% (piezometro M13) e il 58% (piezometri M2 e M10) rispetto al totale del 16S rRNA (Fig. 5).

Inoltre, è stata rilevata la presenza di solfato riduttori (*Desulfosporosinus* spp., 12% nel piezometro M2 e 8% nel piezometro M4) e altri batteri tipicamente anaerobi quali *Clostridium* spp. (10% nel piezometro M2 e 5% nel piezometro M4). Come riportato in diversi studi (Yuan *et al.*, 2007; Foght, 2008; Xu *et al.*, 2018), tutti i batteri appartenenti a questi gruppi possono essere coinvolti nella degradazione sia di idrocarburi che di solventi clorurati. D'altra parte, in questi ambienti i batteri metanogeni non sembrano avere un ruolo significativo e la rilevazione di bassi livelli della specie *Dehalogenimonas* spp. (<2%) suggerisce la possibilità di un ruolo minore di questo batterio nel sito. D'altronde, la prevalenza della specie *Malikia* spp.

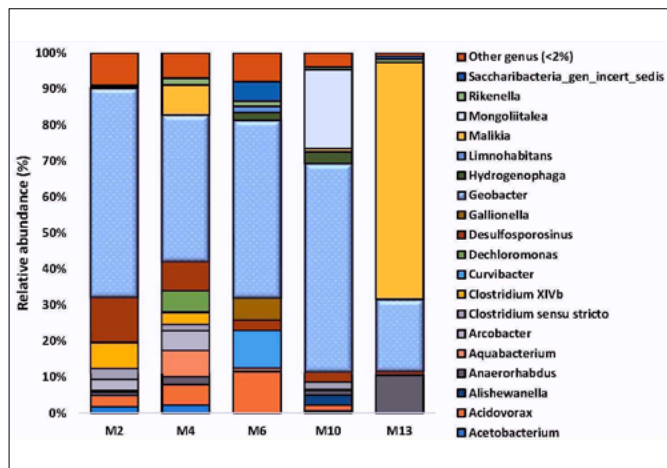


FIGURA 5. Risultati del sequenziamento Illumina: composizione e abbondanza relativa delle specie identificate in cinque piezometri di monitoraggio rappresentativi nell'area del test pilota.

nel piezometro M13 (abbondanza relativa del 66%), che appartiene alla famiglia delle *Comamonadaceae*, batteri aerobi, potrebbe essere considerata anomala in un ambiente prevalentemente anaerobico. Tuttavia, la coesistenza di specie aerobiche ed anaerobiche è stata riportata in acquiferi similmente eterogenei ed anche in colture liquide (Aburto *et al.*, 2009). Tutti i dati sono coerenti con un positivo effetto dell'ammendante utilizzato sulle popolazioni presenti al sito. Le acque provenienti dai piezometri di monitoraggio sono state sottoposte anche ad analisi isotopica del carbonio e del cloro. La particolare struttura geologica, che presenta disomogeneità a livello di permeabilità, e la mancanza di una netta direzione di falda rendono probabile la presenza di altri fenomeni che interessano le variazioni di concentrazione, come la diffusione. Tuttavia, i risultati dell'analisi isotopica effettuata a diversi tempi durante il test ha mostrato la presenza di arricchimenti significativi sia del ^{13}C che del ^{37}Cl . Ad esempio, i valori di ^{13}C mostrano una tendenza all'incremento da $-25,8\text{‰}$ al $-12,5\text{‰}$, con valori più arricchiti soprattutto alle concentrazioni più basse (Fig. 6), suggerendo la presenza di fenomeni di biodegradazione.

Riguardo ai valori di ^{37}Cl , si nota una variabilità tra $+2\text{‰}$ e $+8,6\text{‰}$, con un trend simile a quello già evidenziato per il ^{13}C . Nonostante la letteratura riguardante le applicazioni della CSIA sia generalmente in accordo sul considerare non applicabile il metodo in aree troppo vicine alle sorgenti di contaminazione, in questo caso viene dimostrata la possibilità di evidenziare gli arricchimenti, probabilmente dovuti all'intensa attività biodegradativa rispetto all'1,2-DCA nell'area studiata (Carpani *et al.*, 2019). I piezometri M7 ed M13 sembrano in disaccordo con il trend mostrato dagli altri punti di monitoraggio. Per quanto riguarda M13, è già stata discussa la diversità mostrata anche a livello della composizione della popolazione batterica presente, che potrebbe suggerire la possibilità della presenza di fenomeni degradativi di tipo diverso. A livello del piezometro M7, invece, la concentrazione di 1,2-DCA rimane pressoché costante, indicando un bilancio alla pari tra biodegradazione e ricarica del contaminante. Utilizzando i valori di arricchimento sito-specifici derivanti da studi di microcosmo, pari a $-9,1\text{‰}$ e $-11,3\text{‰}$, è stato possibile stimare, attraverso l'equazione di Rayleigh, una percentuale di biodegradazione tra il 70 e l'80%.

3.3 Piano operativo di bonifica (2019-2020)

I risultati della prova pilota hanno permesso di elaborare un Piano Operativo di Bonifica (P.O.B.) di Fase I focalizzato inizialmente sulla falda confinata superiore, con definizione dell'areale di intervento di superficie pari a circa 3600 m^2 (Fig. 7) e dimensionamento della rete di iniezione dello stesso ammendante utilizzato per il test pilota, approvato dagli Enti nel novembre 2018, realizzato a partire da aprile 2019 e che proseguirà nella fase di monitoraggio *post-operam* fino alla fine del 2021.

Il Piano ha previsto la realizzazione di 11 eventi iniettivi e 22 campagne di monitoraggio in 18 mesi, alternando ogni iniezione con due campagne di monitoraggio. Dopo la fase iniettiva, terminata a Dicembre 2020, è in corso un follow-up di 1 anno, durante il quale saranno effettuate 4

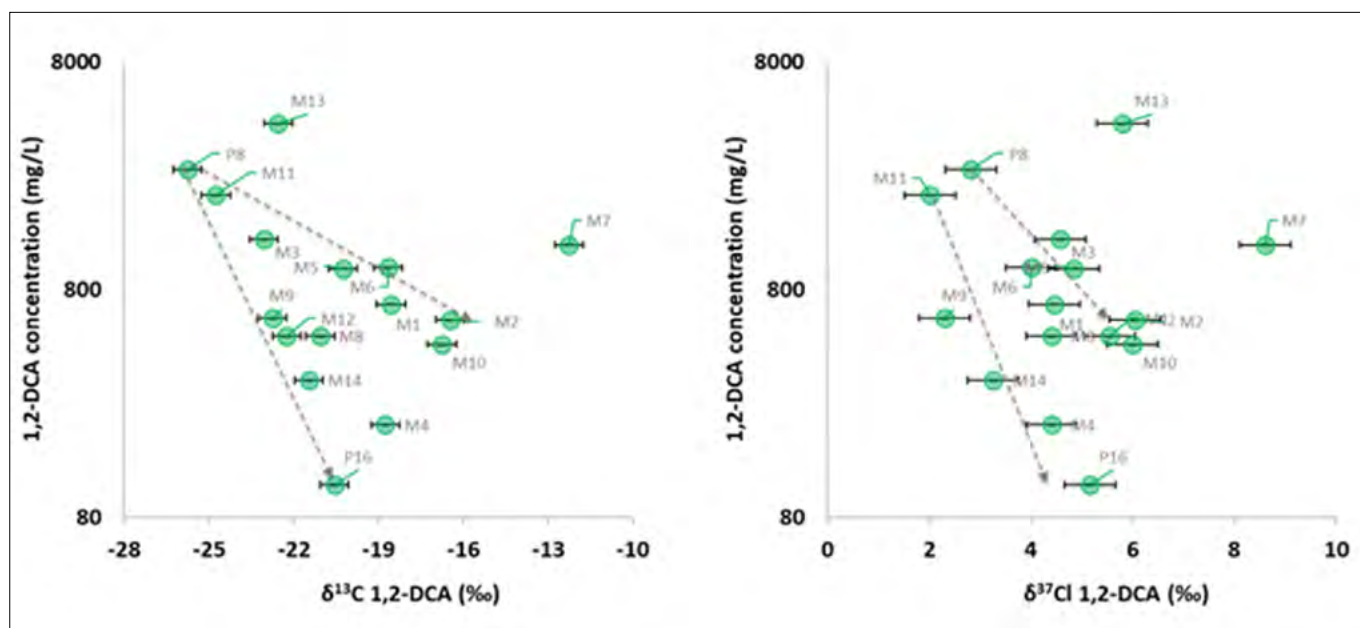


FIGURA 6. A sinistra, valori di $\delta^{13}\text{C}$ e a destra, valori di $\delta^{37}\text{Cl}$ per i piezometri di monitoraggio.

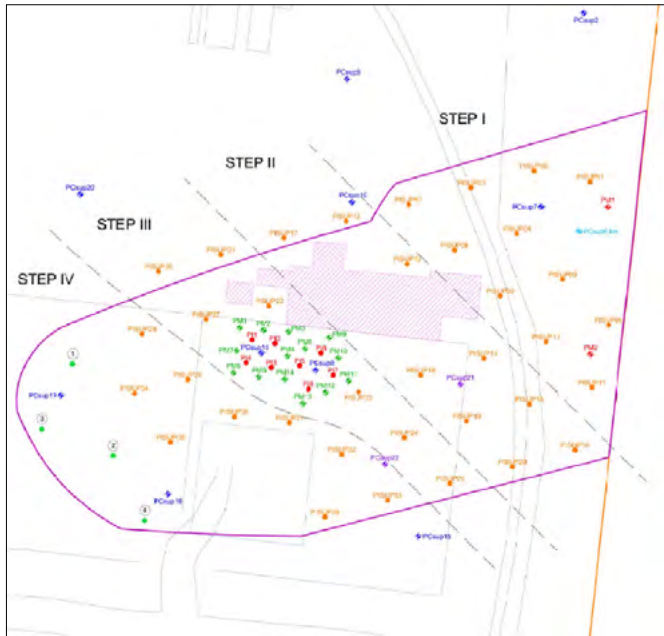


FIGURA 7: disposizione spaziale del POB Fase I. In arancio i punti di iniezione, in blu i pozzi delle MIPRE; al centro si trova l'area del test pilota (pozzi verdi - rossi).

ulteriori campagne di monitoraggio a cadenza trimestrale, sempre effettuato applicando il monitoraggio precedentemente descritto (metodologia e-limina®). Il monitoraggio chimico è stato condotto su tutte le 22 campagne, mentre il monitoraggio molecolare è stato condotto con cadenza

circa bimestrale, quindi in corrispondenza di dieci campagne sulle ventidue totali. Le aliquote di campione per il monitoraggio isotopico, invece, sono state prelevate in corrispondenza delle campagne di Giugno 2019 (Baseline), Novembre 2019, Maggio, Luglio, Settembre e Dicembre 2020. Il monitoraggio di Baseline, eseguito a Giugno 2019, prima dell'inizio delle iniezioni, mostrava superamenti delle CSC per gran parte dei piezometri monitorati. I due parametri di maggior interesse, in quanto presenti alle più elevate concentrazioni, 1,2-DCA e CVM, sono ubiquitari nei piezometri posizionati nella porzione centrale dell'area, ad esclusione del piezometro PCSUP24. I picchi di concentrazione si registrano nei piezometri M5 e M7, situati nel campo pilota. Già a valle delle prime due iniezioni e relative campagne di monitoraggio è stato possibile notare una diminuzione delle concentrazioni del contaminante principale (1,2-DCA), calcolato come media delle concentrazioni su tutto il campo prova.

Contemporaneamente al monitoraggio delle concentrazioni dei contaminanti target, sono stati monitorati alcuni parametri di campo significativi al fine di valutare le condizioni più o meno favorevoli all'azione dei microrganismi presenti. Per quanto riguarda il Potenziale RedOx, è stata osservata una progressiva diminuzione dei valori, già dall'inizio coerenti con condizioni riduttive, che si colloca negli ultimi monitoraggi tra -100 e -200 mV, condizioni ottimali per la biodegradazione riduttiva. I valori relativi al

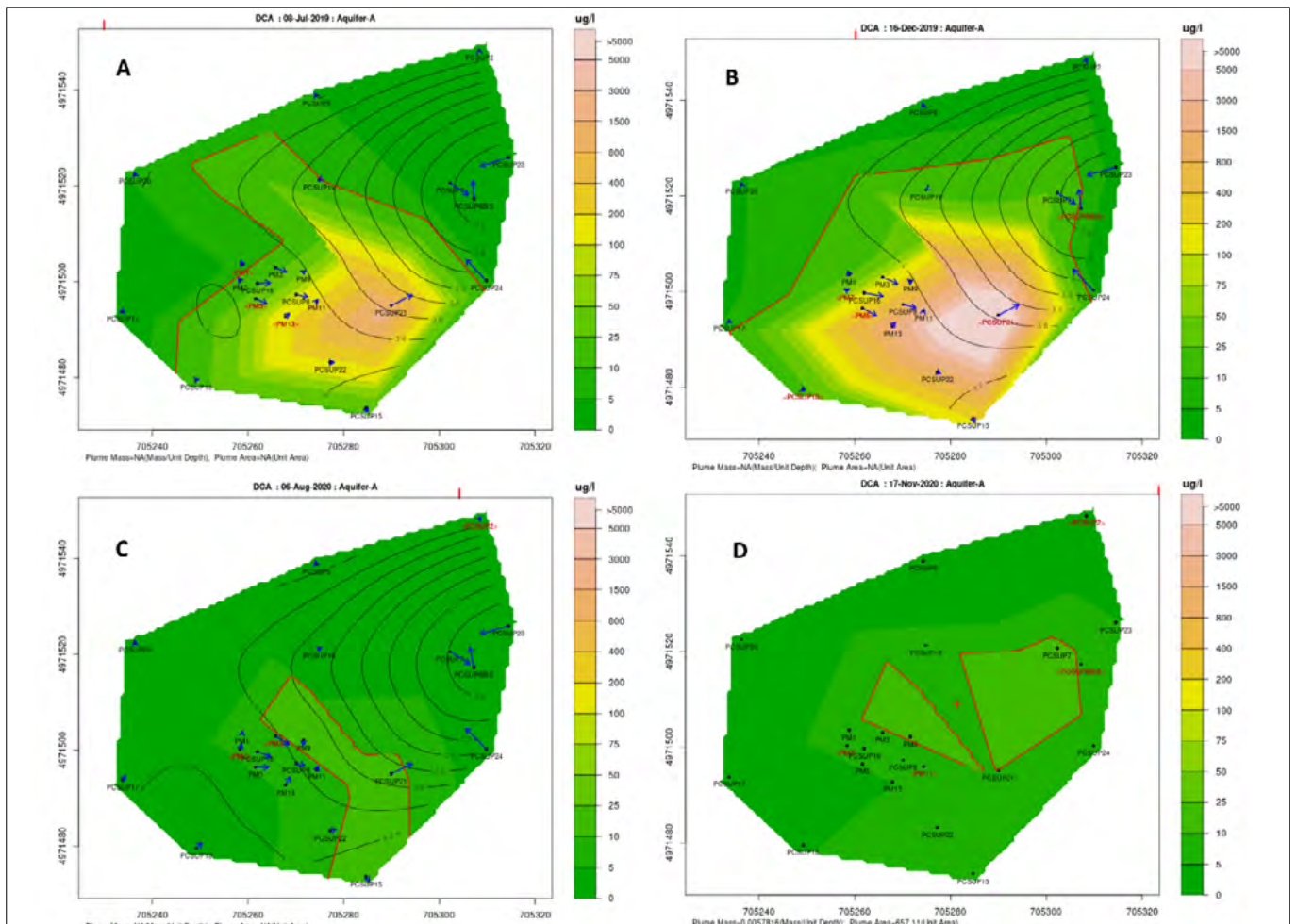


FIGURA 8: andamento delle concentrazioni nel periodo dell'intervento di bonifica 2019-2020. A) luglio 2019; B) Dicembre 2019; C) Agosto 2020 e D) Dicembre 2020.

pH, come atteso, si collocano tra il 6 e il 7, indice dell'attiva biodegradazione che genera un ambiente debolmente acido, tamponato dalla presenza della soluzione salina iniettata insieme all'ammendante e da sostanze normalmente presenti nel sottosuolo. (Pertusatti and Prado, 2007). Per quanto riguarda l'ossigeno disciolto nell'acqua di falda, i valori rilevati nel corso dei monitoraggi si attestano al di sotto del valore di 2 mg/L. Anche in questo caso, le condizioni depongono a favore di fenomeni di biodegradazione anaerobica riduttiva. La concentrazione dei contaminanti indice è stata seguita attraverso monitoraggi a cadenza mensile e come mostrato in Fig. 8, l'1,2-DCA ha subito un'importante progressiva diminuzione delle concentrazioni nel tempo.

Analizzando più nel dettaglio la situazione, si può notare che dall'inizio del P.O.B. le concentrazioni del contaminante principale diminuiscono stabilmente nei due pozzi centrali dell'area del test pilota (P8 e P16), con valori residui che si collocano al di sotto delle 10 ppb. Similmente, anche per i piezometri esterni al campo ristretto in cui era stato condotto il test pilota le concentrazioni (dopo un innalzamento centrato sul piezometro PCsup21, probabilmente "investito" dall'onda di spiazzamento iniziale del contaminante), si riducono stabilmente al di sotto delle 10 ppb. Infine, prendendo in esame l'area che era stata dedicata al test pilota, per la quale sono stati realizzati piezometri di monitoraggio a rete più fitta e che era noto rappresentasse la zona a maggior concentrazione degli inquinanti. L'andamento delle concentrazioni di CVM, monitorato tra i contaminanti indice, non è compatibile con la sua formazione a seguito di dealogenazione dell'1,2-DCA e continua a supportare l'ipotesi dedotta in fase sperimentale per cui l'1,2-DCA viene degradato seguendo un pathway di dialoeliminazione.

Il monitoraggio molecolare, effettuato tramite analisi dei marcatori per i geni *rdh* e 16S rRNA di *Geobacter*, secondo la metodologia e-limina®, risulta essere coerente con l'andamento delle concentrazioni di 1,2-DCA sia a livello del campo pilota che nell'area più esterna. I livelli dei due geni aumentano, con valori coerenti ai livelli di concentrazione e paragonabili a quanto evidenziato durante il test pilota, durante i primissimi mesi di intervento nei quali, come sopra riferito, i livelli di inquinante si sono temporaneamente innalzati. Successivamente, insieme alla diminuzione dell'1,2-DCA, anche i livelli dei due geni hanno mostrato un abbassamento, più evidente per la dealogenasi riduttiva (dati non mostrati). A livello isotopico, è possibile osservare, un arricchimento per la maggior parte dei punti, contemporaneamente ad una forte riduzione delle concentrazioni. Laddove le concentrazioni sono diminuite nel tempo ed in particolar modo per i punti con le maggiori concentrazioni a giugno 2019 quali ad esempio M7, M5 e M13, i valori $\delta^{13}\text{C}$ risultano di molto più arricchiti nelle campagne successive. Altri punti, che mostrano invece un aumento delle concentrazioni in una o più delle campagne successive al trattamento mostrano valori $\delta^{13}\text{C}$ impoveriti come ad esempio per il PCSUP 21, con valori che passano da -5.4 ‰ -24.8 ‰, quest'ultimo valore simile ai valori

attribuiti all'1,2-DCA originalmente sversato. In linea generale i valori di $\delta^{13}\text{C}$ risultano nel tempo comunque molto arricchiti, come indicato dal valore medio pesato ottenuto a partire dai valori di concentrazione e $\delta^{13}\text{C}$ per ogni singolo punto di monitoraggio. La media passa infatti da -13.5 ‰ a -1.6 ‰ nell'arco di un anno. Tale arricchimento risulta particolarmente evidente per le campagne di Maggio e Luglio 2020, anche se già a Novembre 2019 un valor medio -9.0 ‰ indica che anche successivamente i primi mesi di trattamento si registri dai dati di campo una evidente degradazione in atto (dati non mostrati).

4. CONCLUSIONI

Lo studio effettuato in laboratorio sulle acque provenienti dal sito di Ferrara ha permesso di sviluppare un metodo di monitoraggio integrato (metodologia e-limina®) applicabile in fase di caratterizzazione del sito e successivamente nel test pilota preliminare e infine alla bonifica vera e propria. L'identificazione del meccanismo di dialoeliminazione è stata supportata dalla mancanza di aumento del CV presente al sito, dall'aumento di etilene quale unico prodotto di reazione e dagli arricchimenti isotopici osservati. È stato possibile calcolare una percentuale di degradazione, durante il test pilota, pari al 70-80%, a partire da alcuni g l⁻¹ a circa 200 mg l⁻¹. La successiva estensione dell'intervento di bonifica ha consentito di ridurre ulteriormente le concentrazioni da circa 200 mg l⁻¹ iniziali a 20 ppm in media, anche se a livello dei singoli piezometri si notano differenze legate principalmente alla probabile presenza di sorgenti. Il monitoraggio molecolare ha mostrato una buona correlazione tra i marcatori funzionali e specie specifici e l'andamento delle concentrazioni del contaminante principale, specialmente nei piezometri maggiormente impattati. I dati isotopici correlano molto bene con i dati molecolari e di concentrazione dell'1,2-DCA, confermando la dialoeliminazione quale meccanismo prevalente di degradazione ad opera della microflora batterica stimolata. L'approccio secondo la metodologia e-limina® descritta, che accoppia analisi chimiche – molecolari – isotopiche, consente di ridurre le incertezze interpretative legate alle singole analisi. L'interpretazione dei dati isotopici, che danno indicazioni sulla presenza di biodegradazione, viene infatti rinforzata dai dati molecolari, che consentono l'investigazione della comunità microbica presente e attiva nel sito. Inoltre, l'identificazione del marcatore funzionale consente di identificare il pathway metabolico principalmente attivo, informazione cruciale per l'interpretazione del frazionamento isotopico. Il protocollo di analisi proposto si è dimostrato fondamentale per la caratterizzazione e la stima dei processi di attenuazione naturale e indotti dalla biostimolazione all'interno delle pratiche di bonifica, dimostrandone la validità anche nelle vicinanze delle sorgenti di contaminazione.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia l'Unità GEOLAB di Eni per la disponibilità dello strumento per l'effettuazione delle analisi isotopiche ed il Parco Tecnologico Padano per l'analisi Illumina-MiSeq®.

BIBLIOGRAFIA

- ABURTO, A., FAHY, A., COULON, F., LETHERBRIDGE, G., TIMMIS, K. N., BALL, A. S., MCGENITY, T. J. (2009). *Mixed aerobic and anaerobic microbial communities in benzene-contaminated groundwater*. Journal of Applied Microbiology, 106, 317–328.
- ALBERTI, L., MARCHESI, M., TREFILETTI, P., ARAVENA, R. (2017). *Compound-Specific Isotope Analysis (CSIA) application for source apportionment and natural attenuation assessment of chlorinated benzenes*. Water, 9 (11), art. no. 872.
- CARPANI, G., MARCHESI, M., PIETRINI, I., ALBERTI, L., ZANINETTA, L. M., SHOUAKAR-STASH, O., DE FERRA, F. (2021). *1,2-DCA natural attenuation evaluation in groundwater: insight by dual isotope $^{13}\text{C}/^{37}\text{Cl}$ and molecular analysis approach*. Water, 13, 728-746.
- CARTER, J.F. AND BARWICK, V.J. (2011). *Good practice guide for isotope mass spectrometry, FIRMS*.
- DE WILDEMAN, S., DIEKERT, G., VAN LANGENHOVE, H., VERSTRAETE, W. (2003). *Stereoselective microbial dehalorespiration with vicinal dichlorinated alkanes*. Applied and Environmental Microbiology, 69, 5643–5647.
- DUHAMEL, M. AND EDWARDS, E. A. (2007). *Growth and yields of dechlorinators, acetogens, and methanogens during reductive dechlorination of chlorinated ethenes and dihaloelimination of 1,2-dichloroethane*. Environmental Science and Technology, 41, 2303 - 2310.
- EDGAR, R.C. (2010). *Search and clustering orders of magnitude faster than BLAST*. Bioinformatics, 26 (19), 2460-2461.
- FALTA, R.W., BULSARA, N., HENDERSON, J.K., MAYER, R.A. (2005). *Leaded-gasoline additives still contaminate groundwater*. Environmental Science and Technology, 39, 378A - 384A.
- FOGHT J. (2008). *Anaerobic Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons: Pathways and Prospects*. Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology, 15, 93–120.
- HIRSCHORN, S.K., DINGLASAN-PANLILIO, M.J., EDWARDS, E.A., LACRAMPE-COULOUME, G., SHERWOOD LOLLAR, B. (2007). *Isotope analysis as a natural reaction probe to determine mechanisms of biodegradation of 1,2-dichloroethane*. Environmental Microbiology, 9 (7), 1651-1657.
- HUNKELER, D., ARAVENA, R., BUTLER R.J. (1999). *Monitoring microbial dechlorination of tetrachloroethene (PCE) in groundwater using compound-specific stable carbon isotope ratios: microcosm and field studies*. Environmental Science and Technology, 33, 2733-2738.
- HUNKELER, D., ARAVENA, R. AND COX, E. (2002). *Carbon Isotopes as a tool to evaluate the origin and fate of vinyl chloride: laboratory experiments and modeling of Isotope Evolution*. Environmental Science and Technology, 36 (15), 3378-3384.
- HUNKELER, D. MECKENSTOCK, R.U., SHERWOOD LOLLAR, B. SCHMIDT, T.C., WILSON, J.T. (2008). *A guide for assessing biodegradation and source identification of organic groundwater contaminants using compound specific isotope analysis (CSIA)*. EPA 600/R-08/148.
- MARCHESI, M., ALBERTI, L., SHOUAKAR-STASH, O., PIETRINI, I., DE FERRA, F., CARPANI, G., ARAVENA, R., FRANZETTI, A., STELLA, T. (2018). *^{37}Cl -compound specific isotope analysis and assessment of functional genes for monitoring monochlorobenzene (MCB) biodegradation under aerobic conditions*. Science of the Total Environment, 619–620, pp. 784–793.
- MARZORATI, M., BORIN, S. BRUSETTI, L., DAFFONCHIO, D., MARSILLI, C., CARPANI, G., DE FERRA, F. (2006). *Response of 1,2-dichloroethane-adapted microbial communities to ex-situ biostimulation of polluted groundwater*. Biodegradation, 17, 143-158.
- MARZORATI, M., DE FERRA, F., VAN RAEMDONCK, H., BORIN, S., ALLIFRANCHINI, E., CARPANI, G., SERBOLISCA, L., VERSTRAETE, W., BOON, N., DAFFONCHIO, D. (2007). *A novel reductive dehalogenase, identified in a contaminated groundwater enrichment culture and in Desulfitobacterium dichloroeliminans strain DCA1, is linked to dehalogenation of 1,2-dichloroethane*. Applied and Environmental Microbiology, 73 (9), 2990-2999.
- MARZORATI, M., BALLOI, A., DE FERRA, F., CORALLO, L. CARPANI, G., WITTEBOLLE, L., VERSTRAETE, W. DAFFONCHIO, D. (2010). *Bacterial diversity and reductive dehalogenase redundancy an a 1,2-dichloroethane-degrading bacterial consortium enriched from a contaminated aquifer*. Microbial Cell Factories, 9 -12.
- MECKENSTOCK, R.U., MORASCH, B., GRIEBLER, C., RICHNOW, H.H. (2004). *Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers*. Journal of Contaminant Hydrology, 75, 215-255.
- MERLINO, G., BALLOI, A., MARZORATI, M., MAPELLI, F., RIZZI, A., LAVAZZA, D., DE FERRA, F., CARPANI, G., DAFFONCHIO (2015). *Diverse Reductive Dehalogenases Are Associated with Clostridiales-Enriched Microcosms Dechlorinating 1,2-Dichloroethane*. BioMed Research International, 2015, Article ID 242856.
- PERTUSATTI, J. AND PRADO, A. G. S. (2007). *Buffer capacity of humic acid: Thermodynamic approach*. Journal of Colloid International Science, 314(2), 484-489.
- SCHMIDT, M., LEGE, S. AND NIJENHUIS, I. (2014). *Comparison of 1,2-dichloroethane, dichloroethene and vinyl chloride carbon stable isotope fractionation during dechlorination by two Dehalococcoides strains*. Water research, 52, 146 -154.
- U.S. EPA_ UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 22 AUGUST 2019. *Proposed designation of 1,2-Dichloroethane (CASRN 107-06-2) as a High-Priority Substance for Risk Evaluation*.
- WANG, Q., GARRITY, G.M., TIEDJE, J.M., COLE, J.R. (2007). *Naïve Bayesian classifier for rapid assignment of rRNA sequences into the new bacterial taxonomy*. Applied and Environmental Microbiology, 73(16), 5261-5267.
- XU, X., LIU, W., TIAN, S., WANG, W., QI, Q., JIANG, P., GAO, X., LI, F., LI, H., YU, H. (2018). *Petroleum Hydrocarbon-Degrading Bacteria for the Remediation of Oil Pollution Under Aerobic Conditions: A Perspective Analysis*. Frontiers in Microbiology, 9, 1-11.
- YUAN, S.Y., CHANG B.V. (2007). *Anaerobic degradation of five polycyclic aromatic hydrocarbons from river sediment in Taiwan*. Journal of Environmental Science and Heath, Part B, 42(1), 63-69.

Utilizzo della spettroscopia vis-NIR per la caratterizzazione di suoli potenzialmente contaminati da metalli pesanti

Using vis-NIR spectroscopy for characterization of soils potentially contaminated with heavy-metals

CIRO GALEONE¹, NATALIA LEONE^{2*}, VALERIA ANCONA², ANTONIO P. LEONE³, VITO FELICE URICCHIO²

¹ Agenzia Regionale per la Prevenzione e la Protezione dell'Ambiente (ARPA) Puglia, DAP di Taranto

² Istituto di Ricerca sulle Acque, Consiglio Nazionale delle Ricerche (IRSA-CNR)

³ Istituto per i Sistemi Agricoli e Forestali del Mediterraneo, Consiglio Nazionale delle Ricerche (ISAFoM-CNR)

* Corresponding author: natalia.leone@ba.irsra.cnr.it

SOMMARIO

La bonifica e la gestione sostenibile del suolo sono diventati, negli ultimi anni, temi ambientali di rilievo. La risorsa suolo, infatti, è sempre più degradata sia direttamente che indirettamente dalle attività umane, rendendo pertanto necessarie attività di bonifica, riqualificazione e monitoraggio.

Solitamente, lo studio del suolo, la valutazione delle sue proprietà e del suo stato di contaminazione vengono effettuati mediante analisi di laboratorio convenzionali che, sebbene utili e praticamente insostituibili per indagini dettagliate, comportano lunghi tempi di realizzazione e costi elevati. Le determinazioni analitiche, quindi, risultano poco sostenibili laddove è necessario analizzare un numero elevato di campioni di suolo, come nel caso di aree particolarmente estese e/o per la determinazione di molti parametri ambientali. Di qui la necessità di utilizzare tecniche più rapide e convenienti per le analisi del suolo. A tal riguardo, la spettroscopia di riflettanza nel dominio vis-NIR, negli ultimi decenni, si è dimostrata essere una valida alternativa alle convenzionali analisi del suolo. Essa consente di realizzare valutazioni qualitative e quantitative dei principali costituenti del suolo, oltre che di alcuni contaminanti organici e inorganici. Tale tecnica, pertanto, può rivelarsi utile sia nelle fasi di *pre-screening* di eventuali contaminanti del suolo, sia nelle attività di caratterizzazione e di monitoraggio dello stato di qualità ambientale dei suoli.

Ciò premesso, nel presente lavoro si intende mettere in luce le potenzialità dell'utilizzo della spettroscopia vis-NIR, in combinazione con metodi di analisi statistica multivariata, per la valutazione e la predizione del contenuto di metalli pesanti, riportando un recente caso applicativo di tale tecnica nell'investigazione dei suoli potenzialmente contaminati dell'Area Vasta di Taranto.

Parole chiave: spettroscopia vis-NIR, metalli pesanti, riflettanza dei suoli, statistica multivariata, siti contaminati

ABSTRACT

In recent years, soil reclamation and its sustainable management have become important environmen-

tal issues. In fact, soil resource is increasingly degraded both directly and indirectly by human activities, therefore making it necessary activities of reclamation, requalification and monitoring. The degree of contamination and soil degradation varies from country to country but it is generally more severe in more developed countries, where it represents an ever-growing concern. Therefore, remediation of contaminated soils should be a priority in these countries.

Usually, the study of soil, the assessment of its properties and its contamination status are carried out by conventional laboratory analyses which, although useful and practically irreplaceable for detailed investigations, involve long times and high costs and they often require the use of environmentally damaging chemicals. Therefore, analytical determinations are unsustainable where a large number of soil samples need to be analysed, such as in the case of particularly large areas and/or for the determination of many environmental parameters and many soil properties. Hence the need to use faster and cheaper techniques for soil analysis. In this regard, in recent decades reflectance spectroscopy in the visible-Near-Infrared domain (vis-NIR) has proven to be a viable alternative to conventional soil analysis. Compared with traditional methods, vis-NIR spectroscopy is faster, cheaper and non-destructive. It allows qualitative and quantitative assessments of the main soil constituents, as well as of organic and inorganic contaminants that may be present in the soil. Therefore, this technique can be useful both in the pre-screening of the possible soil contaminants and in the activities of characterization and monitoring of the environmental quality status of soils.

Inorganic soil contaminants and, in particular, heavy metals, do not show characteristic absorption features in the vis-NIR region but they may be indirectly detected because they are absorbed or complexed by some spectrally active soil constituents, such as organic matter, oxides, carbonates and clay minerals.

In view of this, the aim of the present work is to highlight the potential of using the vis-NIR spectroscopy, combined with multivariate statistical methods, for the evalua-

tion and prediction of soil heavy metal contents, reporting a recent application of this technique in the investigation of potentially contaminated soils of the so-called “Area Vasta” of Taranto (Apulia Region, Southern Italy), which is one of the most investigated and monitored areas of Italy, due to the possible risk of contamination. The attention was focused on three of the investigated heavy metals (Beryllium, Be; Vanadium, V; Thallium, Tl) which exceed the contamination threshold concentrations values, defined by the Legislative Decree 152/2006 and by the recent Ministerial Decree 46/2019 for the agricultural areas, with more frequency than other heavy metals detected in the study area. Partial Least Square Regression (PLSR) analysis was applied to reflectance spectra (predictive variables) and to contaminant contents measured in the laboratory (response variable) to calibrate and validate prediction models of these three contaminants in the specific pedo-environmental conditions of the study area. Very good models were calibrated for Tl and Be and a good model was calibrated for V.

This is the first study regarding the application of vis-NIR spectroscopy for the evaluation of soil contamination by Be, V and Tl in the specific pedo-environment of southern Italy.

Keywords: vis-NIR spectroscopy, heavy-metals, soil reflectance, multivariate statistics, contaminated sites

1. INTRODUZIONE

Il suolo è una delle risorse naturali più importanti e richiede tempi di formazione in genere molto lunghi ma, allo stesso tempo, può essere rapidamente degradata per effetto di una cattiva gestione. Le cause di deterioramento del suolo possono essere sia naturali che antropiche; tra le cause antropiche che limitano o inibiscono le funzionalità dei suoli, la contaminazione è sicuramente un tema che, negli ultimi anni, sta riscuotendo un'attenzione crescente sia da parte del mondo scientifico sia in ambito normativo. In molte zone del mondo, infatti, i suoli sono irreversibilmente degradati e la loro contaminazione rappresenta un elemento di rischio per la salute umana e l'ambiente.

A tal riguardo, attraverso il “*Mission board soil health & food*”, istituito dalla Commissione Europea (CE, 2020), si è posto l'obiettivo di rendere sano almeno il 75% dei terreni entro il 2030, proprio al fine di proteggere la salute umana, salvaguardare la biodiversità e garantire la sicurezza alimentare.

Ciò premesso, al fine di definire le più idonee strategie di bonifica e gestione sostenibile dei suoli in aree contaminate, è essenziale partire dall'acquisizione di conoscenze dettagliate sulla tipologia e l'entità della contaminazione, oltre che sui meccanismi che regolano la mobilità dei diversi contaminanti nei suoli, la possibilità di trasferimento di contaminanti alle piante e all'uomo e l'eventuale rischio di contaminazione delle acque. In accordo con la letteratura scientifica, la caratterizzazione di suoli contaminati si avvale di numerose tecniche di indagine che vanno dalle tradizionali analisi chimiche di laboratorio all'applicazione di metodi di analisi innovativi; questi ultimi consento-

no di realizzare analisi poco costose, rapide e talora non distruttive dei suoli, permettendo così di acquisire misure su un numero di campioni molto più elevato rispetto alle tecniche tradizionali, con la possibilità di operare anche in situ, seppur con alcune limitazioni dovute alle condizioni fisico-chimiche del suolo, ambientali o strumentali (copertura del suolo, condizioni di illuminazione, esposizione ai raggi X, ecc.).

Tra le tecniche di analisi non convenzionali negli ultimi decenni la spettroscopia di riflettanza nel dominio visibile-Infrarosso Vicino (vis-NIR) si è dimostrata essere una valida alternativa (Nocita *et al.*, 2015; Viscarra Rossel *et al.*, 2006): confrontata con le tecniche tradizionali, la spettroscopia vis-NIR è più veloce, più economica, riproducibile, ripetibile e non distruttiva (Demattè *et al.*, 2019; Nocita *et al.*, 2015; Soriano-Disla *et al.*, 2014). Inoltre, tale tecnica non richiede l'uso di reagenti chimici ed ha la potenzialità di analizzare contemporaneamente varie proprietà del suolo (Viscarra Rossel *et al.*, 2006; Vasques *et al.*, 2008). In aggiunta, la riflettanza del suolo può essere misurata sia con misure prossimali che da remoto (Ben-Dor *et al.*, 2009) e può essere applicata sia in campo che in laboratorio (Tümsavay *et al.*, 2019; Ben-Dor *et al.*, 2015). Per queste sue caratteristiche è una tecnica idonea per l'investigazione e il monitoraggio dello stato di qualità ambientale di vaste aree, per le quali è necessario analizzare un gran numero di campioni di suolo.

Diversi studi hanno evidenziato la capacità della spettroscopia vis-NIR, combinata con metodi di analisi statistica bivariata e multivariata o di intelligenza artificiale, nel valutare quantitativamente diverse proprietà del suolo, come il contenuto di sabbia, limo e argilla, ossi-idrossidi di ferro, carbonio organico (OC) e carbonato di calcio (CaCO₃) (Chabrilat *et al.*, 2019; Ogen *et al.*, 2019; Gomez e Coulouma, 2018; Leone *et al.*, 2012; Viscarra Rossel *et al.*, 2006; Ben-Dor e Banin, 1995) o di altri suoi costituenti quali, ad esempio, il contenuto totale di Azoto (N) (Zhang Y. *et al.*, 2019). Da alcuni anni questa tecnica sta trovando ampia applicazione anche nella valutazione di alcuni inquinanti del suolo sia organici (Douglas *et al.*, 2019; Ancona *et al.*, 2019 a, 2019b; Galeone *et al.*, 2019) sia inorganici (Horta *et al.*, 2015; Shi *et al.*, 2018; Leone *et al.*, 2019), oltre che contaminanti emergenti come le microplastiche (Corradini *et al.*, 2019). Inoltre, se combinata con metodi geostatistici, la spettroscopia vis-NIR consente di restituire carte della distribuzione spaziale dei contaminanti rilevati; ciò può essere un utile strumento di supporto alla gestione su scala territoriale di siti contaminati.

Infine, il crescente interesse verso questa metodologia, ha fatto sì che si costituissero database sempre più popolati, che confluiscono anche in librerie spettrali internazionali (Viscarra Rossel *et al.*, 2016).

Il presente lavoro intende mettere in luce le potenzialità dell'utilizzo della spettroscopia vis-NIR come tecnologia innovativa per la caratterizzazione di suoli potenzialmente contaminati da metalli pesanti, riportando in modo sintetico i risultati di uno studio recentemente condotto dal CNR IRSA di Bari nell'Area Vasta di Taranto.

2. LA SPETTROSCOPIA VIS-NIR PER LO STUDIO DELLE PROPRIETÀ DEL SUOLO E PER LA VALUTAZIONE DEL SUO STATO DI CONTAMINAZIONE

La spettroscopia vis-NIR (350-2400 nm) riguarda la misura della riflettanza spettrale (Milton, 1987), ovvero del rapporto tra la radiazione elettromagnetica riflessa dalla superficie di un oggetto e quella su di essa incidente (Drury, 1993). La radiazione luminosa che incide sulla superficie di un oggetto, nella fattispecie di un suolo, causa transizioni energetiche degli atomi, di tipo vibrazionale o elettronico, che influenzano le caratteristiche dello spettro di riflettanza e che, pertanto, possono essere analizzate per estrarre informazioni sulla composizione e lo stato fisico del suolo. Le caratteristiche della radiazione riflessa da un suolo, infatti, sono funzione delle sue proprietà chimiche e fisiche; pertanto, osservazioni sulla riflettanza del suolo possono fornire importanti informazioni, qualitative e quantitative, sulle sue proprietà (Irons *et al.*, 1989) oltre che sul suo stato di contaminazione. La riflettanza del suolo nel dominio vis-NIR è una proprietà cumulativa fortemente influenzata da quelli che vengono definiti i “cromofori” del suolo: i minerali (soprattutto minerali argillosi secondari, ossi-idrossidi di ferro e carbonati), la sostanza organica e l’acqua rappresentano i principali cromofori chimici del suolo mentre la variazione della dimensione delle particelle (tessitura) è il principale cromoforo fisico. Tali costituenti influenzano la risposta spettrale di un suolo in termini di forma generale dello spettro, presenza, posizione e profondità delle bande di assorbimento (diagnostiche della presenza e abbondanza di specifici costituenti), pendenza dello spettro nel vis-NIR e albedo (somma di tutte le riflettanze elementari).

Con riferimento alla valutazione dello stato di contaminazione dei suoli, recentemente la spettroscopia vis-NIR sta trovando ampia applicazione nella caratterizzazione di alcuni contaminanti organici e inorganici. Tuttavia, in accordo con la letteratura scientifica e con studi recenti condotti dagli autori riguardanti l’analisi spettroradiometrica di suoli contaminati, bisogna precisare che non tutti i contaminanti sono spettralmente attivi; pertanto, la loro determinazione attraverso la spettroscopia vis-NIR non è così immediata.

I metalli pesanti, ad esempio, non assorbono nel vis-NIR ma possono essere rilevati indirettamente sulla base della loro co-variazione con i componenti spettralmente attivi sopra discussi (Nawar *et al.*, 2019, Zhang X. *et al.*, 2019; Sun *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2018; Sun and Zhang, 2017; Götze *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2014; Shi *et al.*, 2014; Wu *et al.*, 2010; Wu *et al.* 2007; Wu *et al.* 2005a, 2005b; Siebielec *et al.*, 2004; Kemper e Sommer, 2002; Kooistra *et al.*, 2001a, 2001b, Malley e Williams, 1997); essi, infatti, possono essere complessati con la sostanza organica, associati con idrossidi, ossidi o carbonati o adsorbiti sui minerali argillosi. Per quanto riguarda i contaminanti organici, invece, la letteratura scientifica internazionale è molto povera di lavori sull’argomento. Tuttavia, recenti studi condotti dal gruppo di ricerca del CNR IRSA di Bari, riguardanti in

particolare policlorobifenili (Ancona *et al.*, 2019a, 2019b), hanno evidenziato per la prima volta le potenzialità della spettroscopia vis-NIR per lo studio della contaminazione di suoli da PCB, dimostrando che è possibile sia ottenere informazioni sulla presenza di PCB nei suoli attraverso una semplice valutazione del colore stimato per via spettroradiometrica, sia calibrare modelli predittivi del loro contenuto, combinando la spettroscopia vis-NIR con tecniche di analisi statistica multivariata.

3. APPROCCIO METODOLOGICO PER L’ANALISI DI SUOLI POTENZIALMENTE CONTAMINATI ATTRAVERSO SPETTROSCOPIA VIS-NIR

3.1 Misure di riflettanza e analisi qualitativa

La riflettanza di un suolo viene misurata attraverso l’ utilizzo di uno spettroradiometro; il modello ASD FieldSpec (Figura 1), uno dei più utilizzati per le analisi spettroradiometriche, è costituito da tre spettrometri che, insieme, coprono tutta la porzione dello spettro compresa tra 350 e 2500 nm. Le misure spettrali possono essere acquisite sia in campo, utilizzando come sorgente luminosa il sole, sia in laboratorio, in presenza di luce artificiale, utilizzando una *contact probe* con fonte d’illuminazione propria.

Gli spettri di riflettanza dei suoli vengono generalmente acquisiti su campioni essiccati all’aria, finemente macinati a 2 mm (in modo da escludere le particelle più grossolane ed evitare il fenomeno dello *scattering* durante l’acquisizione degli spettri) e posti preferibilmente in una capsula circolare nera (Figura 1). Prima dell’acquisizione il sensore viene calibrato con un pannello Spectralon come bianco di riferimento (Figura 1).

Per ogni campione di suolo vengono acquisiti 4 spettri di riflettanza, successivamente mediati per ottenere un unico “spettro medio”, al fine di ridurre il rumore strumentale casuale. Gli spettri di riflettanza vengono quindi pre-pro-

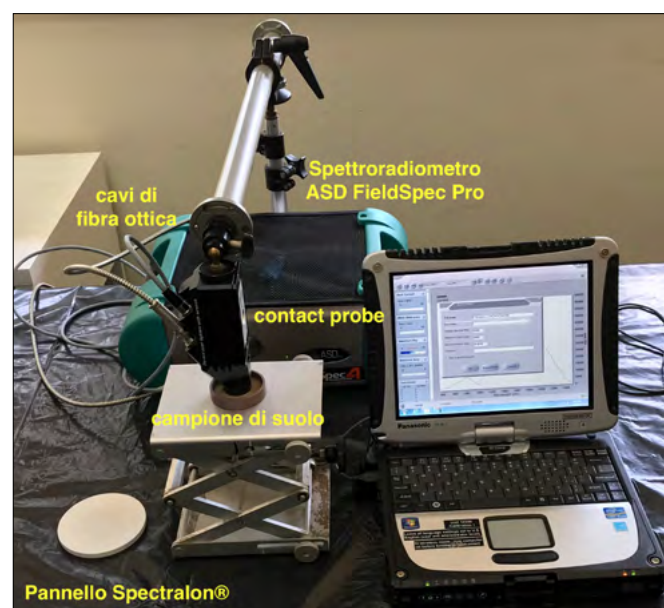


FIGURA 1. Spettroradiometro ASDFieldSpec equipaggiato con una Contact probe, dotata di illuminazione propria, per l’acquisizione delle misure spettroradiometriche in laboratorio.

cessati; il pre-processing riguarda specificamente: a) la correzione delle discontinuità (*jump*) che si creano al passaggio tra i tre spettrometri che costituiscono lo strumento; b) il calcolo dello spettro medio dei 4 spettri *jump-corrected*; c) il filtraggio degli spettri per ridurre ulteriormente il rumore strumentale casuale.

Gli spettri medi filtrati (o semplicemente spettri di riflettanza) possono essere interpretati per confronto visivo con spettri di componenti note dei suoli (o di singoli costituenti). L'interpretazione visuale è facilitata se gli spettri originali sono "parametrizzati". In accordo con la letteratura scientifica internazionale, le procedure di parametrizzazione maggiormente adottate sono: il calcolo del colore (Scheinost e Schwertmann, 1999), la *convex-hull transformation* e la spettroscopia derivata (Scheinost et al., 1998; Leone, 2000).

Per quanto riguarda il calcolo del colore, attraverso l'utilizzo di specifici software, vengono calcolati per ciascuno spettro medio i valori di tristimolo (X, Y, Z) integrando la misura di riflettanza spettrale del suolo con le cosiddette funzioni di corrispondenza cromatica. I valori di tristimolo sono successivamente convertiti in coordinate cromatiche x, y, z e queste ultime in notazioni colorimetriche. A tal proposito esistono diversi sistemi colorimetrici tra cui i più noti sono il Munsell e il CIE L*a*b*. Il sistema Munsell è attualmente il più utilizzato dai principali sistemi di classificazione del suolo (FAO, Soil Taxonomy, ecc.); esso esprime il colore attraverso i parametri *Hue* (tinta dominante), *Value* (brillanza) e *Chroma* (saturazione).

Il secondo metodo di parametrizzazione, la *convex-hull transformation*, consiste nell'adattare una curva sullo spettro in modo da formare un continuum (o "hull"). La differenza tra la "hull" e lo spettro originale viene sottratta da una costante. In questo modo è possibile identificare e quantizzare più facilmente posizione, profondità, asimmetria, larghezza e area di ciascuna banda di assorbimento, parametri che risultano in qualche modo influenzati dalla presenza e dall'abbondanza dei "cromofori" del suolo. L'altra tecnica utilizzata per amplificare la struttura fine delle curve di riflettanza spettrale è la spettroscopia derivata; essa consiste nel calcolare la derivata prima, seconda o di ordine superiore di uno spettro di riflettanza (R), previa trasformazione di quest'ultimo in uno spettro di assorbanza ($A = \log 1/R$). Normalmente, la derivata seconda fornisce maggiori informazioni della derivata prima poiché una banda nello spettro originale (di assorbanza), anche quando è sovrapposta ad altre bande e non presenta un vero massimo di assorbimento (ovvero un minimo di riflettanza), presenta sempre un minimo nella curva di derivata seconda (Torrent e Barrón, 2002). Inoltre, nelle curve di derivata seconda, la posizione dei picchi di minima identifica la posizione delle bande di assorbimento presenti sullo spettro originale di riflettanza mentre la differenza in ascissa tra il picco di minima e il successivo picco di massima definisce l'ampiezza della banda di assorbimento. Infine, la posizione delle bande è diagnostica dei differenti costituenti spettralmente attivi presenti nel suolo mentre l'ampiezza delle bande è proporzionale all'abbondanza relativa dei predetti costituenti.

3.2 Analisi quantitativa

La parametrizzazione degli spettri, oltre che per l'analisi qualitativa, è importante per l'analisi quantitativa che, normalmente, viene condotta applicando metodi di regressione statistica, che relazionano l'abbondanza dei costituenti del suolo indagati all'ampiezza di specifiche bande di assorbimento.

Tuttavia, bisogna tener presente che gli spettri di riflettanza del suolo nel dominio vis-NIR sono perlopiù non-specifici, a causa della sovrapposizione delle bande di assorbimento prodotte dai diversi suoi costituenti (Leone et al., 2012). Questa mancanza di specificità si traduce in un complesso *pattern* di assorbimento che necessita di essere matematicamente estratto dagli spettri e relazionato alle proprietà del suolo. Diverse tecniche di *data mining* vengono utilizzate per addestrare modelli a stimare alcune proprietà del suolo da dati spettrali, tra cui: *Principal Component Regression* (PCR), *Partial Least Squares Regression* (PLSR), *Artificial Neural Network* (ANN), *Multivariate Adaptive Regression Splines* (MARS), *Support Vector Machine* (SVM). Tra questi, la PLSR è solitamente preferita dagli analisti poiché mette in relazione le variabili di risposta (proprietà del suolo) e quelle di predizione (dati spettroscopici) in modo tale che il modello possa spiegare gran parte della varianza nella variabile di risposta attraverso pochi componenti. Ne risulta un modello più facilmente interpretabile e un algoritmo di calcolo veloce. Questa nota tecnica di modellazione è molto utilizzata per costruire modelli predittivi quando ci sono molte variabili predittive altamente collineari (Viscarra Rossel et al., 2006).

Una descrizione dettagliata dell'analisi PLSR esula dagli scopi del presente lavoro; per maggiori dettagli sull'algoritmo PLSR si rimanda a Martens e Næs (1989).

Per migliorare il potere predittivo dei modelli di calibrazione multivariata, i dati spettroscopici vengono pre-processati prima della PLSR, al fine di rimuovere le variazioni indesiderate dei dati (Eriksson et al., 2006). I metodi più comuni di pre-processing sono: *multiplicative signal correction* (MSC), *standard normal variance* (SNV), *wavelet detrending* (WD), trasformazione in derivata prima e seconda, mediana e filtraggio Savitzky-Golay.

La calibrazione multivariata per la predizione delle proprietà del suolo viene realizzata suddividendo il set di dati (comprendente, ad esempio, dati chimici e spettroscopici) in due gruppi di cui il primo è utilizzato per la calibrazione dei modelli predittivi e il secondo per la loro validazione. Per determinare il numero di fattori da utilizzare nei modelli di calibrazione viene generalmente utilizzato il metodo della *leave-one-out cross-validation* (Efron e Tibshirani, 1994).

In accordo con la letteratura scientifica, l'accuratezza e la qualità della predizione vengono solitamente valutati calcolando l'errore quadratico medio (*root mean squared error*, RMSE):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_{pred.} - y_{ob})^2}$$

dove N è il numero di campioni, y_{pred} è il valore predetto e y_{ob} è quello osservato (ovvero determinato in laboratorio). Per valutare il modello ottimale, invece, si fa riferimento al coefficiente di determinazione aggiustato (R^2_{adj}) e alla deviazione percentuale relativa (*relative percent deviation*, RPD), data dal rapporto tra la deviazione standard dei dati analizzati e l'RMSE. Ad esempio, valori elevati di RPD indicano un modello buono, adatto alle previsioni quantitative, mentre bassi valori di RPD indicano un modello scarso (Islam *et al.*, 2003).

R^2_{adj} , RMSE e RPD sono generalmente utilizzati anche per la valutazione delle *performance* delle validazioni dei modelli.

4. APPLICAZIONI DI TECNICHE DI SPETTROSCOPIA VIS-NIR PER LA DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI METALLI PESANTI NEI SUOLI

La contaminazione di suoli da metalli pesanti è un problema ampiamente diffuso nel mondo, soprattutto nei Paesi più industrializzati. La bonifica dei suoli contaminati da metalli pesanti è diventata quindi prioritaria in questi Paesi. Per bonificare un sito sono necessari un rapido rilevamento ed il monitoraggio delle concentrazioni di metalli pesanti nel suolo in qualsiasi fase del procedimento, tanto per la caratterizzazione di aree potenzialmente contaminate, quanto per il controllo dei processi di bonifica (Schwartz *et al.*, 2011). Solitamente, però, la caratterizzazione di un sito potenzialmente contaminato comporta un elevato numero di analisi chimiche per individuare gli eventuali superamenti delle CSC normative. In tal senso, l'utilizzo della spettroscopia vis-NIR come tecnica affidabile per la determinazione dei contaminati, con costi e tempi di realizzazione accettabili, ha trovato ampia applicazione nell'analisi di siti contaminati da metalli pesanti in diverse parti del mondo.

La letteratura scientifica internazionale, infatti, è ricca di ricerche focalizzate sullo studio, per via spettrometrica, di metalli pesanti. Malley e Williams (1997) per primi hanno tentato di predire i metalli pesanti in sedimenti di acqua dolce nei pressi del lago precambriano Shield, nell'Ontario nord-occidentale, utilizzando la spettroscopia nel dominio infrarosso vicino compreso tra 1100 e 2500 nm, ottenendo valori di R^2 tra concentrazioni misurate e concentrazioni predette di 0,63 per il Cd, 0,91 per il Cu, 0,93 per lo Zn, 0,81 per il Pb, 0,88 per il Ni, 0,93 per il Mn. Gli autori hanno attribuito gran parte della concentrazione dei metalli pesanti al contenuto di sostanza organica.

Kooistra *et al.* (2001a, 2001b) hanno realizzato ricerche riguardanti l'uso della spettroscopia vis-NIR, combinata con tecniche di regressione multivariata, per la predizione del contenuto di Cd e Zn in suoli delle pianure alluvionali fluviali di alcuni tributari del Reno (Olanda), ottenendo buone predizioni per tali metalli (R^2 di 0,94 per il Cd e 0,95 per lo Zn) e attribuendo i risultati ottenuti alle associazioni dei già menzionati metalli con i contenuti di sostanza organica e di argilla.

Kemper e Sommer (2002) hanno utilizzato la spettroscopia vis-NIR, insieme all'analisi di regressione lineare

multipla (MLR) e alle reti neurali, per la predizione di As, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb e Zn in suoli contaminati da incidente minerario (nel 1998 ad Aznalcóllar, Spagna). Per sei dei nove contaminanti sono stati prodotti modelli predittivi con valori di R^2 di 0,84 per l'As, 0,72 per il Fe, 0,96 per il Hg, 0,95 per il Pb, 0,87 per lo S, 0,93 per l'Sb. L'analisi delle calibrazioni ha mostrato che molte lunghezze d'onda importanti per la predizione possono essere attribuite a bande di assorbimento di ossidi di Fe, minerali argillosi e carbonati. Questi metalli sono risultati anche altamente correlati tra di loro. I risultati per il Cd, il Cu e lo Zn sono meno accurati, con valori di R^2 , rispettivamente, di 0,51, 0,43 e 0,24. Questi metalli sono meno correlati con quelli risultati avere modelli più accurati.

Wu *et al.* (2005a) hanno esaminato il potenziale della spettroscopia vis-NIR per valutare la contaminazione da Ni, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn in suoli suburbani della Cina; applicando la PLSR hanno individuato che i modelli predittivi per Ni, Cu, Cr e Hg risultano essere migliori di quelli individuati per Pb, Zn e As. Essi hanno attribuito ciò alla migliore correlazione tra Ni, Cu, Cr e Hg con il Fe, concludendo che l'adsorbimento di questi elementi da parte degli ossidi di ferro, i quali sono spettralmente attivi, è il meccanismo principale che spiega la predizione dei suddetti metalli pesanti mediante spettroscopia vis-NIR. Wu *et al.* (2005b) hanno altresì investigato l'uso della spettroscopia vis-NIR per la predizione del Hg, evidenziando che questo metallo è correlato con le bande di assorbimento della goethite e dei minerali argillosi. Successivamente, Wu *et al.* (2007) hanno prodotto alcuni ulteriori dati suggerendo che le correlazioni tra alcuni metalli pesanti e specifici costituenti del suolo spettralmente attivi, come la sostanza organica, l'argilla e, in particolare, gli ossidi di ferro, sono il maggiore meccanismo predittivo.

Wang *et al.* (2014) hanno utilizzato la spettroscopia vis-NIR, in combinazione con l'analisi PLSR ed algoritmi genetici (GA) per la predizione di basse concentrazioni di quattro metalli pesanti (As, Pb, Zn e Cu) in suoli agricoli della Cina, caratterizzati da differente uso del suolo, ottenendo valori di R^2 nei loro modelli predittivi di 0,63 per l'As, 0,60 per il Pb, 0,60 per lo Zn, 0,69 per il Cu. Secondo gli autori e in accordo con Williams (2004), la ragione essenziale dei moderati valori di accuratezza della calibrazione ($R^2 < 0,80$) è da attribuire i) alla mancanza di specifiche *feature* spettrali per i metalli pesanti; ii) alla distribuzione statistica asimmetrica della concentrazione dei metalli pesanti misurati e ai coefficienti di variazione relativamente bassi. Come riportato in altra letteratura, infatti, la distribuzione normale e l'elevata variabilità sono i fattori che influenzano una buona accuratezza di predizione delle proprietà del suolo (Gomez e Coulouma, 2018; Malley e Williams, 1997); iii) i campioni di suolo sono stati raccolti in aree a differente uso del suolo, che è un'importante causa di una moderata accuratezza di predizione (Malley e Williams, 1997). Inoltre, gli stessi autori hanno rilevato buone correlazioni tra la sostanza organica e i metalli pesanti considerati, ad eccezione dell'As, probabilmente a causa delle sue caratteristiche geochimiche (Wu *et al.*, 2005a).

Sun e Zhang (2017), utilizzando GA-PLSR in combinazione con la spettroscopia di riflettanza, si sono focalizzati sulla determinazione dello Zn presente nei suoli nei pressi di una miniera nella provincia di Hunan, in Cina, considerando l'influenza di questo metallo sui cromofori del suolo. In particolare, gli autori hanno valutato l'influenza delle concentrazioni di Zn sulle bande di assorbimento caratteristiche dei minerali argillosi in combinazione con quelle tipiche della sostanza organica. Ciò ha permesso di individuare dei buoni modelli predittivi (con $0,5 < R^2 < 0,8$ e $1,4 < RPD < 2,0$) e, mediante l'utilizzo di tecniche di geostatistica ovvero l'"ordinary kriging", è stato possibile definire delle mappe di concentrazione di questo metallo.

Sun *et al.* (2018), inoltre, seguendo la stessa metodologia, ovvero la selezione delle bande di assorbimento e ritenzione degli elementi spettralmente attivi quali sostanza organica e minerali argillosi, hanno determinato il contenuto di Ni nei suoli della stessa area. La metodologia utilizzata migliora le performance predittive di modelli costruiti utilizzando l'intero spettro di riflettanza del vis-NIR. La capacità predittiva del metodo proposto è stata ulteriormente confermata ridistribuendo i campioni di suolo utilizzati tra i due sub-set di calibrazione e validazione. Infatti, la distribuzione dei campioni ha un impatto sulla predizione, ed è necessario un set di calibrazione rappresentativo per ottenere una predizione soddisfacente. Inoltre, la combinazione di GA e PLSR è importante per tale metodologia in termini di miglioramento dell'accuratezza predittiva e nel ridurre la complessità del modello.

Anche Zhang X. *et al.* (2019) hanno utilizzato GA, per la selezione delle bande associate agli stessi cromofori del suolo, al fine di sviluppare modelli predittivi del contenuto di Cd mediante PLSR. Le misure spettrometriche sono state effettuate, sia in laboratorio che in campo, su suoli provenienti da una zona agricola e da un'area di estrazione mineraria e, di conseguenza, caratterizzati da parametri chimico-fisici e contenuto di Cd differenti. L'utilizzo delle bande spettrali associate alla materia organica per predire la concentrazione di Cd è stato proposto per via dello spiccato assorbimento e alla ritenzione di Cd sulla tale componente del suolo. I risultati ottenuti suggeriscono che la predizione del contenuto di Cd nei suoli, utilizzando le bande spettrali selezionate, è possibile sia nel sito minerario che nei terreni agricoli. Inoltre, tale metodologia potrebbe avere il potenziale per essere applicata in condizioni di campo. Tuttavia, sono necessari un numero di acquisizioni più elevato e aree di indagine più estese per validare questi studi. Infatti, sia il numero di campioni di suolo che la distribuzione della concentrazione di metalli pesanti negli stessi, rappresentano fattori chiave per sviluppare un modello predittivo soddisfacente. A tal riguardo, risulta importante la conoscenza del sito e il relativo disegno sperimentale.

L'utilizzo della *Principal Component Analysis* (PCA) per investigare le complesse interrelazioni tra diversi metalli pesanti e altri costituenti del suolo, ovvero sostanza organica e contenuto di ferro, è alla base dello studio di Cheng *et al.* (2019). Il loro scopo era quello di stimare le concentrazioni di Cd, Pb, As, Cr, Cu e Zn in area sub-

Tabella 1. Schematizzazione dei modelli predittivi, per tipologia di metalli pesanti ed area di studio

Contaminanti (metalli pesanti)	Area geografica	Metodi di predizione	R ²	Qualità dei modelli predittivi	Autori
Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Mn	Ontario (Canada)	PLSR	0.63, 0.91, 0.93, 0.81, 0.88, 0.93	da eccellente (Zn) a discreta (Cd)	Malley e Williams (1997)
Cd, Zn	Olanda (Europa)	PLSR	0.94, 0.95	buona	Kooistra <i>et al.</i> (2001a,b)
As, Hg, Pb, Sb	Spagna (Europa)	SMLR-ANN	0.84, 0.96, 0.95, 0.93	molto buona escluso per As (discreta)	Kemper e Sommer (2002)
Hg	Nanjing (Cina)	PCR	0.69	buona	Wu <i>et al.</i> (2005a,b)
As, Pb, Zn, Cu	Jangsu (Cina)	GA-PLSR	0.63, 0.60, 0.60, 0.69	discreta	Wang <i>et al.</i> (2014)
Zn	Hunan (Cina)	GA-PLSR	0.71	buona	Sun e Zhang (2017)
Ni	Hunan (Cina)	GA-PLSR	0.89	eccellente (per il più performante)	Sun <i>et al.</i> (2018)
Cd	Hunan (Cina)	GA-PLSR	0.88	eccellente (per il più performante)	Zhang <i>et al.</i> (2019)
Cr, As, Cd	Hubei (Cina)	PCA-PLSR	0.89, 0.75, 0.76	da eccellente (Cr) a discreta (Cd)	Cheng <i>et al.</i> (2019)
Cr, Ni	Mongolia (Cina)	PLSR	0.54, 0.57	buona	Han <i>et al.</i> (2021)

urbana della città di Wuhan (Cina) a partire da misure di riflettanza spettrale, confrontando anche le prestazioni di diversi pretrattamenti dei dati spettrali nei modelli PLSR. Stati ottenuti modelli predittivi da analisi PLSR per la stima di tre dei sei metalli investigati. In particolare, un modello eccellente per il Cr (RPD =2,70), un buon modello per l'As (RPD =1,81) e un modello discreto per il Cd (RPD =1,63). Mentre, il livello di accuratezza per la determinazione di Pb, Cu e Zn è risultato essere basso (RPD tra 0,70 e 1,03). Il pretrattamento Savitzky-Golay (1964) è quello che ha restituito i migliori modelli di stima mediante PLSR. I meccanismi alla base della stima dei sei metalli pesanti studiati variavano caso per caso, sulla base della PCA. In particolare, la stima spettrale della concentrazione di Cd è stata attribuita alle sue strette correlazioni con la materia organica del suolo. Al contrario, le strette correlazioni con il contenuto di ferro possono essere alla base della stima delle concentrazioni di As e Cr del suolo. Le deboli correlazioni di Pb, Cu e Zn con i suddetti cromofori del suolo, invece, hanno precluso la possibilità di poterne predire il contenuto a partire dagli spettri di riflettanza. Infine, gli autori si dichiarano confidenti circa la possibilità di applicare la metodologia ad altri casi studio. Tuttavia, mettono in risalto la necessità di utilizzare dei dataset più ampi e diversificati, per la trasferibilità dei modelli di stima individuati in aree differenti. Suggestiscono, inoltre, l'eventualità di applicare la metodologia ad altri metalli pesanti, studiando anche i diversi meccanismi alla base dei modelli di predizione dei singoli contaminanti.

Recentemente, Han *et al.* (2021) hanno cercato di determinare basse concentrazioni di metalli pesanti nel suolo di un'area contaminata della Mongolia, utilizzando spettri nel dominio vis-NIR. A tal fine, sono stati testati diversi work-flow costituiti da differenti tecniche di *pre-processing*, trasformazione dei dati spettrali e metodi statistici. Gli autori sono giunti alla conclusione che, per stimare il contenuto di Ni e Cr di questi suoli, la PLSR rappresenta il metodo statistico più accurato, sia considerando l'intero spettro del vis-NIR che le bande d'assorbimento tipiche della sostanza organica del suolo, ponendo le basi per attività di ricerca da effettuare mediante rilievi da velivoli a pilotaggio remoto. Le attività di ricerca citate sopra sono schematizzate in Tabella 1.

Da quanto sopra detto emergono le potenzialità della spettroscopia vis-NIR per la predizione dei contenuti di metalli pesanti in suoli contaminati e la dipendenza dell'accuratezza dei modelli di predizione dei metalli pesanti dalla specificità del pedo ambiente.

5. APPLICAZIONE DELLA SPETTROSCOPIA PER LA CARATTERIZZAZIONE DEI SUOLI POTENZIALMENTE CONTAMINATI DELL'AREA VASTA DI TARANTO

Da tempo il CNR IRSA di Bari sta conducendo una serie di studi riguardanti la caratterizzazione di siti contaminati, nei quali la spettroscopia vis-NIR è stata utilizzata con successo come tecnica alternativa alle convenzionali

analisi di laboratorio per la predizione del contenuto di alcuni contaminanti organici e inorganici dei suoli, in particolare di PCB e metalli pesanti. Alcune delle ricerche finora condotte rientrano nel progetto "Azioni sull'ecosistema dell'area di crisi ambientale di Taranto" portato avanti dal già menzionato Istituto nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra il Commissario Straordinario per la bonifica di Taranto, Dott.ssa Vera Corbelli, il CNR e l'Uniba. Uno degli obiettivi principali dello studio condotto nell'ambito di tale progetto è stato, appunto, la valutazione dello stato di contaminazione dei suoli dell'Area Vasta di Taranto (564 Km²) - comprendente i SIN di Taranto e Statte, tutto il territorio dei due comuni e quello di Massafra, Crispiano e Montemesola (Figura 2) - attraverso indagini spettroradiometriche, rapide e a basso costo, basate su misure di riflettanza spettrale nel dominio vis-NIR, realizzate in condizioni controllate di laboratorio. Per le misure in laboratorio è stato sviluppato un protocollo di acquisizione degli spettri di riflettanza, basato su pubblicazioni scientifiche internazionali (Ben-Dor *et al.*, 2015; Rosero-Vlasova *et al.*, 2016). È stata quindi implementata una libreria spettrale, nella quale sono stati raccolti ed organizzati i risultati delle misure spettroradiometriche e quelli delle loro elaborazioni.

Le informazioni contenute nella libreria spettrale sono state confrontate con i risultati di analisi "convenzionali" di laboratorio, al fine valutare le effettive potenzialità di questa tecnica innovativa nella caratterizzazione dello stato di contaminazione dei suoli nelle specifiche condizioni pedo-ambientali dell'Area Vasta di Taranto, con particolare attenzione per i metalli pesanti.

Le misure di riflettanza spettrale sono state eseguite utilizzando uno spettroradiometro portatile FieldSpec Pro 4 (ASD), di proprietà del Polo Scientifico Tecnologico "Magna Grecia" equipaggiato con una *contact probe* fornita di illuminazione propria e collegata direttamente al FieldSpec attraverso un cavo di fibra ottica. Le acquisizioni sono state condotte su 234 campioni di suolo superficiale e sub-superficiale, raccolti all'interno dell'area di studio (Figura 3), prelevati alle profondità di 0-20 e 20-40 cm, sui quali, come accennato, erano state eseguite anche analisi chimiche con-

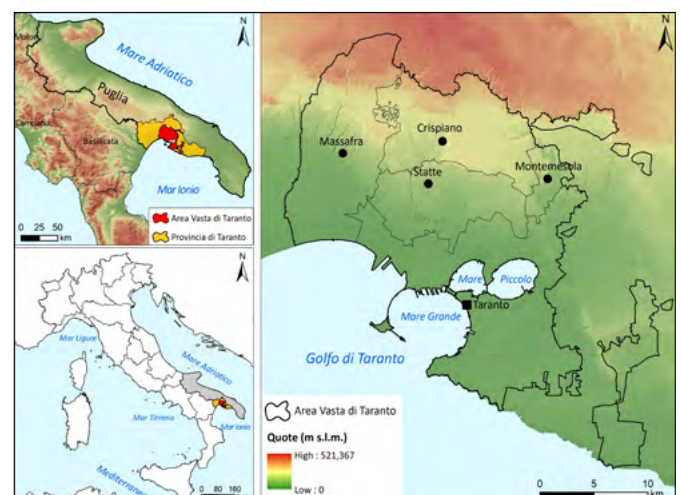


FIGURA 2. Inquadramento dell'Area Vasta di Taranto (a destra) nel contesto nazionale (in basso a sinistra) e regionale (in alto a sinistra).

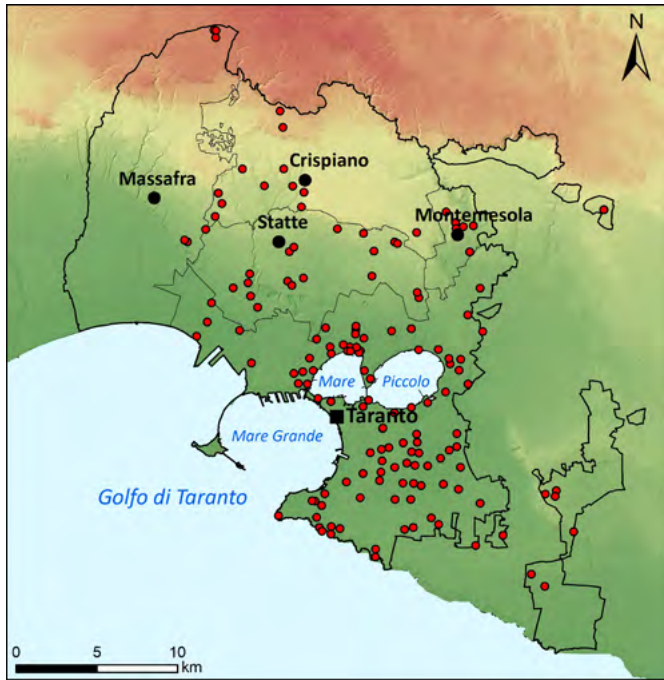


FIGURA 3. Siti di campionamento dei suoli dell'Area Vasta di Taranto.

venzionali per la determinazione del contenuto di alcuni contaminanti, tra cui metalli pesanti, idrocarburi, PCB e diossine, oltre che analisi biomolecolari. I siti di campionamento ricadevano in aree caratterizzate da differente uso del suolo (e.g. agricolo, verde pubblico, siti industriali,

etc.); pertanto, nella valutazione delle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC), si è tenuto conto sia dei valori definiti dal D.Lgs. 152/06, sia di quelli del nuovo D.M. 46/2019, relativo specificamente alle aree agricole.

Sebbene i metalli pesanti investigati siano stati 15, l'attenzione è stata concentrata principalmente sui tre metalli che, con maggiore frequenza rispetto agli altri investigati, superavano le CSC normative. Tali metalli sono il Berillio (Be) il Vanadio (V) e il Tallio (Tl) (Figura 4).

L'analisi qualitativa degli spettri di riflettanza dei suoli analizzati (Figura 5) e, in particolare, lo spettro medio e quello "continuum removed" riferiti alle misure di riflettanza di tutti i 234 campioni (Figura 6), ha evidenziato alcune tipiche *feature* spettrali.

Nello specifico, la caratteristica forma convessa dello spettro medio e la moderata riflettanza totale (*overall reflectance*), in accordo con la letteratura scientifica, sono influenzate da alcune proprietà del suolo, in particolare dal contenuto di carbonio organico e dalla distribuzione delle particelle (Stenberg *et al.*, 2010). È possibile osservare anche variazioni nella pendenza dello spettro medio in differenti porzioni della regione visibile, relazionabili al contenuto di sostanza organica (Summers *et al.*, 2011). Lo spettro medio *continuum removed*, invece, mostra diverse bande di assorbimento nell'intera regione vis-NIR attribuibili alla presenza di minerali argillosi, sostanza organica, ossidi-idrossidi di Fe, acqua e carbonati.

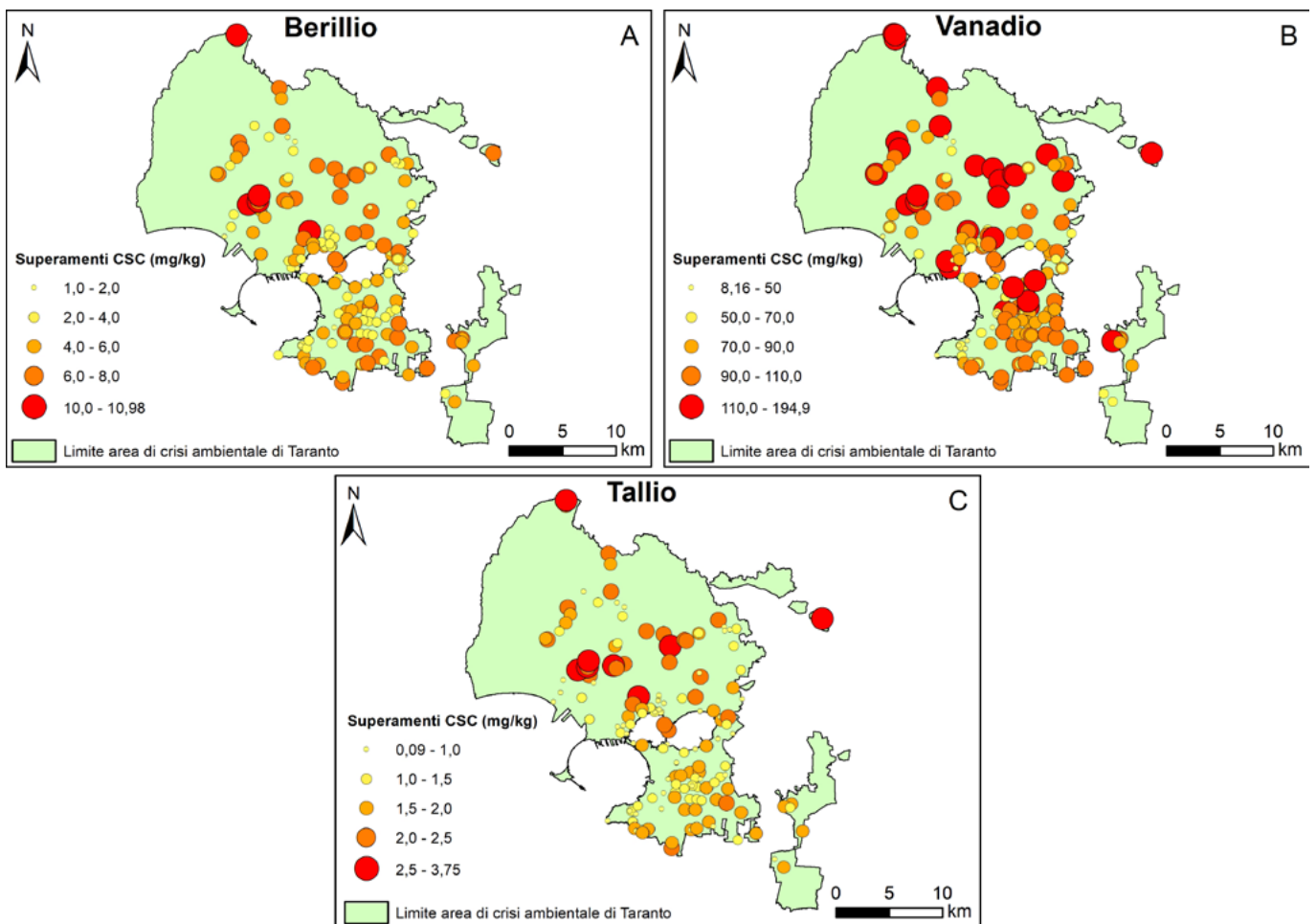


FIGURA 4. Mappe della distribuzione dei siti in cui sono stati riscontrati superamenti delle CSC normative (D.Lgs. 152/06) relative ai metalli Be, V e Tl.

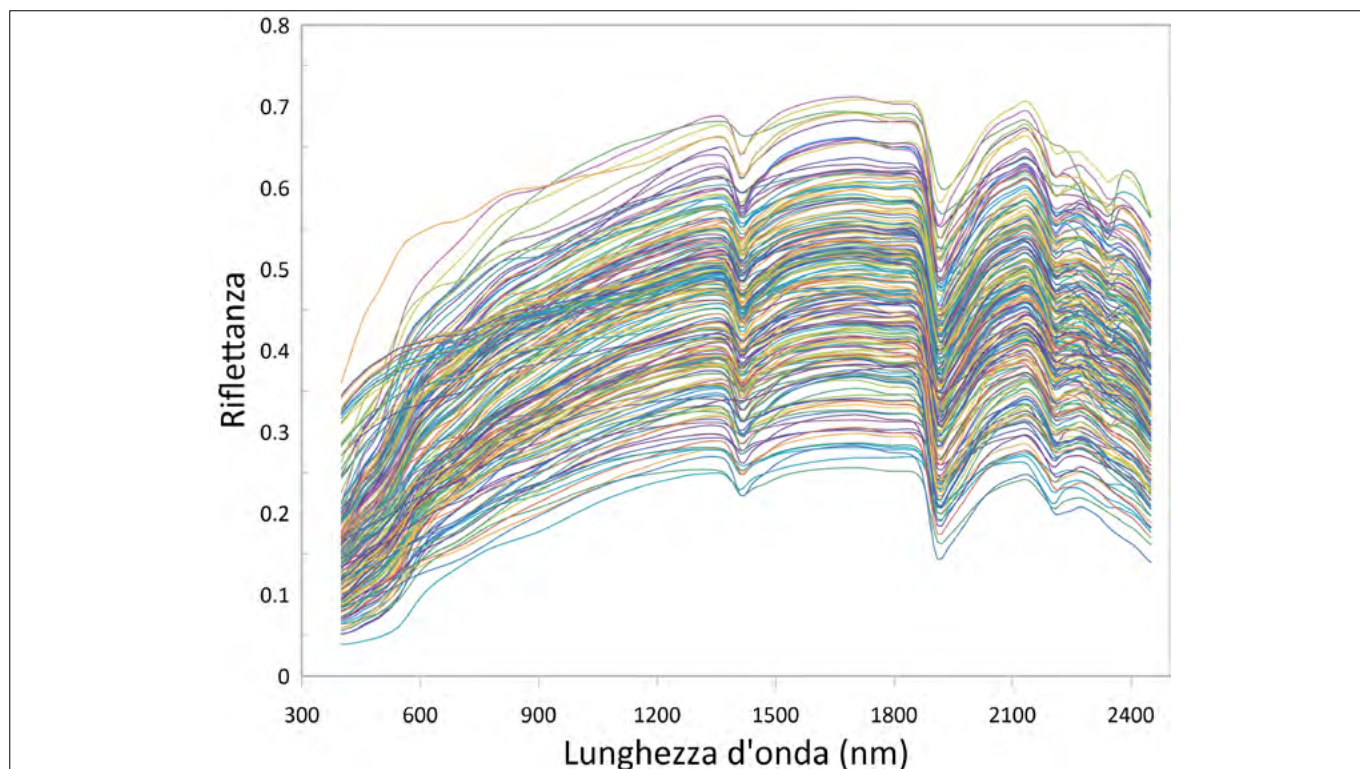


FIGURA 5. Spettri di riflettanza dei campioni di suolo analizzati.

Utilizzando le informazioni contenute nella libreria spettrale, di cui si è detto in precedenza, e i risultati delle analisi chimiche dei metalli pesanti condotte sugli stessi campioni di suolo, sono stati sviluppati e validati modelli di predizione degli stessi metalli, basati su metodi di analisi statistica multivariata. Lo sviluppo dei modelli è stato basato sull'assunto che i metalli pesanti, pur non essendo spettralmente attivi, sono potenzialmente osservabili per via spettrale, date le loro correlazioni con componenti spettralmente attivi, come la sostanza organica, i minerali argillosi, gli ossidi di ferro e i carbonati. Per calibrare modelli di predizione dei

suddetti metalli è stata applicata la *Partial Least Square Regression (PLSR) analysis*. La calibrazione multivariata è stata realizzata utilizzando il software ParLeS (Viscarra Rossel, 2008). A tal fine, i dati chimici e spettrometrici relativi ai 234 campioni selezionati sono stati suddivisi in due gruppi: il primo, contenente due terzi dei campioni, è stato utilizzato per la calibrazione dei modelli predittivi; il secondo, contenente la rimanente parte dei campioni, è stato utilizzato per la loro validazione. La selezione dei campioni attribuiti ai due gruppi è stata realizzata in modo casuale. Prima di applicare la PLSR, gli spettri sono stati assoggettati a un processo di "data manipulation" valutando tutti i metodi più comuni di *pre-processing* (§ par. 5) individualmente e in combinazione; inoltre, gli spettri sono stati pretrattati attraverso il *mean centring* dei dati. Le medesime procedure sono state applicate sia agli spettri di riflettanza originali (R), sia alle loro assorbanze apparenti ($A = \log 1/R$).

Per determinare il numero di fattori da utilizzare nei modelli di calibrazione è stata utilizzata la *leave-one-out cross validation* (Efron e Tibshirani, 1994), che consiste nel togliere e stimare iterativamente un campione per volta. Il modello ottimale è stato selezionato considerando l'RMSE; l'accuratezza dei modelli è stata valutata in relazione ai valori di R^2_{adj} e RPD.

In accordo con precedenti studi (Williams, 1985; Viscarra Rossel *et al.*, 2006; Leone *et al.*, 2012), la qualità della predizione espressa dall'RPD è stata classificata come segue: RPD < 1,0 indica un modello molto scadente (le predizioni e il loro uso non sono da considerare); RPD compreso tra 1,0 e 1,4 indica un modello scadente (predizioni in cui solo i valori alti e i valori bassi possono essere distinti); RPD compreso tra 1,4 e 1,8 indica un modello accettabile (le predizioni possono essere utilizzate, con cautela, per valutazioni e correlazioni); RPD compreso tra 1,8

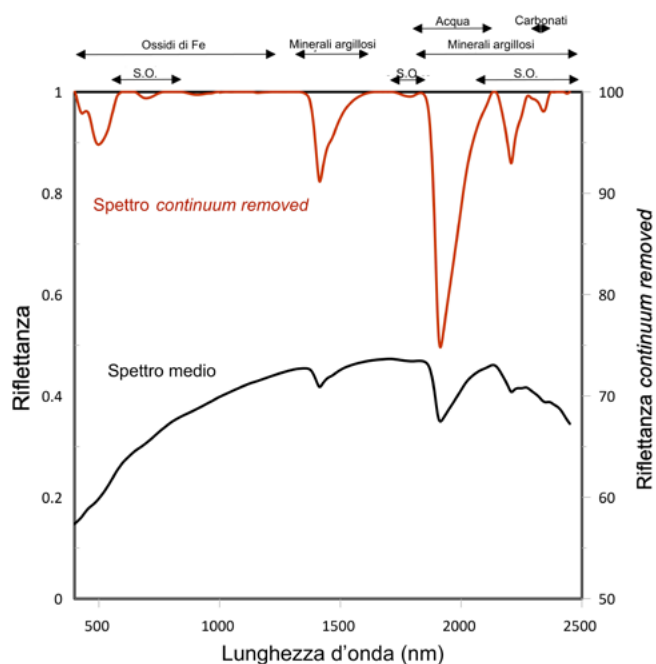


FIGURA 6. Spettro medio e spettro continuum removed dei suoli analizzati provenienti dall'Area Vasta di Taranto. Sono riportate le posizioni approssimative di alcuni dei costituenti fondamentali del suolo.

e 2,0 indica un modello buono (sono possibili previsioni quantitative); RPD compreso tra 2,0 e 2,5 indica un modello molto buono (adatto a previsioni quantitative); RPD > 2,5 indica un modello eccellente (senza dubbio molto adatto a previsioni quantitative).

La PLSR, applicata ai due terzi del set di campioni disponibile, ha fornito buone correlazioni tra gli spettri del suolo ed i metalli pesanti selezionati (Tabella 2). Sulla base dei valori del RPD, i modelli di calibrazione sono risultati molto buoni per Tl e Be (RPD 2,15 e 2,02 rispettivamente) e buoni per V (RPD 1,88). Per Tl, Be e V, i modelli comprendenti dieci, tredici e undici fattori (basati sui valori del RMSE) hanno consentito di ottenere una *cross-validation* tra dati previsti e misurati con R^2_{adj} rispettivamente di 0,786, 0,754 e 0,720. La validazione, condotta utilizzando il restante terzo dei campioni disponibili, ha indicato un modello “molto buono” per la predizione del Tl (R^2_{adj} 0,753 e RPD 2,02), un modello “buono” per il Be (R^2_{adj} 0,714 e RPD 1,87) e (solo) un modello “accettabile” per il V (R^2_{adj} 0,720 e RPD 1,74).

Tabella 2. Risultati della PLSR applicata al contenuto di metalli pesanti e alla riflettanza spettrale del suolo nel vis-NIR

Metallo	Calibrazione			Validazione			
	n. fatt.	R^2_{adj}	RMSE	RPD	R^2_{adj}	RMSE	RPD
Be	13	0,754	0,895	2,02	0,714	0,924	1,87
Tl	10	0,786	0,265	2,15	0,753	0,288	2,02
V	11	0,720	15,821	1,88	0,720	17,369	1,74

Sebbene un confronto tra i risultati ottenuti e quelli derivanti da altri studi sia complicato, considerando che la maggior parte delle applicazioni della spettroscopia vis-NIR a livello internazionale hanno riguardato metalli pesanti diversi da quelli qui investigati, i modelli predittivi sviluppati per Be, V e Tl sono coerenti con quelli ottenuti per altri metalli pesanti, in altri contesti geografici.

6. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE

I risultati riportati nella letteratura scientifica internazionale evidenziano interessanti potenzialità della spettroscopia vis-NIR nella valutazione del contenuto di metalli pesanti in suoli potenzialmente contaminati di diverse parti del mondo. In ambito nazionale, la spettroscopia vis-NIR è stata recentemente applicata per la caratterizzazione dei suoli potenzialmente contaminati dell'Area Vasta di Taranto. In particolare, a partire dalle misure di riflettanza spettrale acquisite sui 234 campioni di suolo prelevati nell'area di studio, sono stati sviluppati modelli predittivi di tre metalli (Be, V e Tl) che, con maggiore frequenza rispetto a tutti quelli analizzati, superavano le CSC normative. Applicando l'analisi PLSR, sono stati prodotti modelli predittivi molto buoni per Tl e Be e buono per il V.

Con questa ricerca, per la prima volta, è stato condotto uno studio riguardante l'applicazione della spettroscopia

vis-NIR per la valutazione dello stato di contaminazione di suoli da Be, V e Tl nelle specifiche condizioni pedo-ambientali del sud Italia e, nello specifico, del territorio dell'Area Vasta di Taranto.

Considerati i risultati raggiunti, sia a livello nazionale che internazionale, è possibile affermare che la spettroscopia vis-NIR è una valida alternativa alle analisi convenzionali poiché consente una rapida, precisa e accurata valutazione, qualitativa e quantitativa, dei contaminanti inorganici (ma anche organici) presenti nei suoli; pertanto, può essere funzionale sia per uno screening rapido di aree potenzialmente contaminate da metalli pesanti, sia per la caratterizzazione chimico-fisica e il successivo monitoraggio del suoli.

Nel caso specifico dell'Area Vasta di Taranto, gli obiettivi traggurati pongono le basi sulle quali sviluppare future attività di ricerca relative sia all'investigazione, per via spettrometrica, e alla elaborazione di modelli predittivi di altri contaminanti presenti nell'area vasta d'indagine, sia alla realizzazione di mappe della loro distribuzione spaziale, attraverso l'utilizzo di metodi geostatistici, che consentono anche di individuare le possibili fonti di contaminazione dei suoli, sia alla costruzione di librerie spettrali di riferimento.

BIBLIOGRAFIA

- ANCONA V., LEONE N., GALEONE C., BAGNUOLO G., URICCHIO V.F., LEONE A.P. (2019a), *Using spectrometric colour measurement for the prediction of soil PCBs in a contaminated site of Southern Italy*. Water, Air & Soil Pollution, 230 (3): 2-18.
- ANCONA V., LEONE N., GALEONE C., BAGNUOLO G., URICCHIO V.F., LEONE G., LEONE A.P. (2019b), *Uso di misure spettrometriche del colore per la predizione dei contenuti di policlorobifenili (PCB) nei suoli: caso studio di un'area industriale dismessa del sud Italia*. Geologia dell'Ambiente, Bonifica dei siti inquinati, 15-21.
- BEN-DOR E. E BANIN A. (1995), *Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties*. Soil Sci. Soc. Am. J., 59: 364-372.
- BEN-DOR E., CHABRILLAT S., DEMATTÈ J.A.M., TAYLOR G.R., HILL J. (2009), *Using imaging spectroscopy to study soil properties*. Remote Sens. Environ., 113: 38-55.
- BEN-DOR E., ONG C., LAU I.C. (2015), *Reflectance measurements of soils in the laboratory: Standards and Protocols*. Geoderma, 245-246: 112-124.
- CE: COMMISSIONE EUROPEA (2020), *Caring for soil is caring for life* <https://op.europa.eu/en/web/eu-law-and-publications/publication-detail/-/publication/32d5d312-b689-11ea-bb7a-01aa75ed71a1>
- CHABRILLAT S., BEN-DOR E., CIERNIEWSKI J., GOMEZ C., SCHMID T., VAN WESEMAEL B. (2019), *Imaging Spectroscopy for Soil Mapping and Monitoring*. Surv Geophys, 40: 361-399.
- CHENG H., SHEND R., CHEN Y., WAN Q., SHI T., WANG J., WAN Y., HONG Y., XIAOCUI L. (2019), *Estimating heavy metal concentrations in suburban soils with reflectance spectroscopy*. Geoderma, 336: 59-67.
- CORRADINI F., BARTHOLOMEUS H., LWANGA E. H.,

- GERTSEN H., GEISSEN V. (2019), *Predicting soil microplastic concentration using vis-NIR spectroscopy*. *Sci. Total Environ.*, 650: 922-932.
- DEMATTÉ J.A.M., FONGARO C.T., RIZZO R., SAFANELLI J.L. (2018), *Geospatial soil sensing system (GEOS3): a powerful data mining procedure to retrieve soil spectral reflectance from satellite images*. *Remote Sensing of Environment*, 212: 161-175.
- DOUGLAS R.K., NAWAR S., ALAMAR M.C., COULON F., MOUAZEN A.M. (2019), *The application of handheld mid-infrared spectroscopy for rapid measurement of oil contamination in agricultural sites*. *Sci. Total Environ.* 655: 253-261.
- DRURY, S.A. (1993), *Image interpretation in geology*. London: Chapman & Hall.
- EFRON B. E TIBSHIRANI R.J. (1994), *An introduction of the bootstrap, Monograph on statistics and applied probability*, CRC Press, Vol. 57, pp. 1-436.
- ERIKSSON L., JOHANSSON E., KETTANEH-WOLD N., TRYGG J., WILSTRÖM C., WOLD S. (2006), *Processed Analytical Technology (PAT) and Quality by Design (QbD)*. In: ERIKSSON L., BYRNE T., JOHANSSON E., TRYGG J., VIKSTRÖM C., *Multi- and megavariate data analysis. Basic principles and applications*, 3rd ed.; Umeå, Sweden: Umetrics Academy, 323-355.
- GALEONE C., LEONE N., LEONE A.P., CIANNARELLA R., RAPANÀ N., BAGNUOLO G., MASCOLO G., URICCHIO V.F., CORBELLI V., ANCONA V., (2019), *Prediction of soil PCBs content in a historically contaminated site of the SIN of Taranto (Southern Italy)*. RemTech Europe, 18-20 September 2019, Ferrara, Italy.
- GOMEZ C. E COULOUMA G. (2018), *Importance of the spatial extent for using soil properties estimated by laboratory VNIR/SWIR spectroscopy: Examples of the clay and calcium carbonate content*. *Geoderma*, 330: 244-253.
- GÖTZE C., GLÄSSER C., JUNG A. (2016), *Detecting heavy metal pollution of floodplain vegetation in a pot experiment using reflectance spectroscopy*. *Int. J. River Basin Management*, 14 (4): 499-507.
- HAN A., LU X., QING S., BAO YO., BAO YU., MA Q., LIU X., ZHANG J. (2021), *Rapid Determination of Low Heavy Metal Concentrations in Grassland Soils around Mining Using Vis-NIR Spectroscopy: A Case Study of Inner Mongolia, China*. *Sensors*, 21 (9), 3220.
- HORTA A., MALONE B., STOCKMANN U., MINASKY B., BISHOP T.F.A., MCBRATNEY A.B., PALLASSER R., POZZA L. (2015), *Potential of integrated field spectroscopy and spatial analysis for enhanced assessment of soil contamination: A prospective review*. *Geoderma*, 241-242: 180-209.
- IRONS J.R., WEISMILLER R.A., PETERSEN G.W. (1989), *Soil Reflectance*. In: ASRAR G. (Ed.), *Theory and Applications of Optical Remote Sensing*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 66-106.
- ISLAM, K., SINGH, B., MCBRATNEY, A. (2003), *Simultaneous estimation of several soil properties by ultra-violet, visible, and near-infrared reflectance spectroscopy*. *Australian Journal of Soil Research* 41 (6): 1101-1114.
- KEMPER T. E SOMMER S. (2002), *Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy*. *Environ. Sci. Technol.* 36 (12): 2742-2747.
- KOOISTRA L., WEHRENS R., BUYDENS M.C., LEUVEN R.S.E.W., NIENHUIS P.H. (2001a), *Possibilities of soil spectroscopy for the classification of contaminated areas in river floodplains*. *Journal of Applied Geology*, 4: 337-344.
- KOOISTRA L., WEHRENS R., LEUVEN R.S.E.W., BUYDENS M.C. (2001b), *Possibilities of visible-near-infrared spectroscopy for the assessment of soil contamination in river floodplains*. *Analytica Chimica Acta*, 446: 97-105.
- LEONE A.P. (2000), *Spettrometria e valutazione della riflettanza spettrale dei suoli nel dominio ottico 400-2500 nm*. *Riv. Ital. Telerilevamento*, 9: 3-28.
- LEONE A.P., VISCARRA-ROSSEL A.R., AMENTA P., BUONDONNO A. (2012), *Prediction of soil properties with PLSR and vis-NIR spectroscopy: Application to Mediterranean soils from Southern Italy*. *Curr. Anal. Chem.*, 8: 283-299.
- LEONE N., GALEONE C., ANCONA V., MASSARELLI C., COTUGNO P., MINIERO D.V., URICCHIO V.F., CORBELLI V., LEONE A.P. (2019), *Using Visible and Near infrared reflectance spectroscopy for the prediction of soil heavy metals in the Environmental Crisis Area of Taranto (Southern Italy)*. RemTech Europe, 18-20 September 2019, Ferrara, Italy.
- LIU J., ZHANG Y., WANG H., DU Y. (2018), *Study on the prediction of soil heavy metal elements content based on visible near-infrared spectroscopy*. *Spectrochimica Acta Parta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 199: 43-39.
- MALLEY D.F. E WILLIAMS P.C. (1997), *Use of Near-Infrared Reflectance Spectroscopy in Prediction of Heavy Metals in Freshwater Sediment by Their Association with Organic Matter*. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 3461-3467.
- MARTENS H., NAES T. (1989), *Multivariate Calibration*. Chichester UK: John Wiley & Sons.
- MILTON E.J. (1987), *Principles of field spectroscopy*. *Int. J. Remote Sens.*, 12: 1807-1827.
- NAWAR S., CIPULLO S., DOUGLAS R. K., COULON F. & MOUAZEN A.M. (2019), *The applicability of spectroscopy methods for estimating potentially toxic elements in soils: state-of-the-art and future trends*. *Applied Spectroscopy Reviews*, 55 (7): 525-557.
- NOCITA M., STEVENS A., VAN WESEMAEL B., AITKENHEAD M., BACHMANN M., BARTHÈS B., BENDOR E., BROWN D.J., CLAIROTTE M., CSORBA A., DARDENNE P., DEMATTÉ J.A.M., GENOT V., GUERRERO C., KNADEL M., MONTANARELLA L., NOON C., RAMIREZ-LOPEZ L., ROBERTSON J., SAKAI H., SORIANO-DISLA J.M., SHEPHERD K.D. STENBERG B., TOWETT E.K., VARGAS R., WETTERLIND J. (2015), *Soil spectroscopy: An alternative to wet chemistry for soil monitoring*. *Advances in Agronomy*, 132:139-159.
- OGEN Y., ZALUDA J., FRANCOS N., GOLDSHLEGER N., DEN-DOR E. (2019), *Cluster-based spectral models for a robust assessment of soil properties*. *Geoderma*, 340: 175-184.

- ROSERO-VLASOVA O.A., PÉREZ-CABELLO F., MONTORIO LLOVERÍA R., VLASSOVA L. (2016), *Assessment of laboratory VIS-NIR-SWIR setups with different spectroscopy accessories for characterisation of soils from wild-fire burns*. Biosystems Engineering, 152: 51-67.
- SAVITZKY A., GOLAY M.J.E. (1964), *Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures*. Anal. Chem. 1964, 36: 1627-1639.
- SCHEINOST A. C., CHAVERNAS A., BARRÓN V., TORRENT J. (1998), *Use and limitations of the second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in soils*. Clays and Clay Minerals, 46 (5): 528-536.
- SCHEINOST A. C., SCHWERTMANN U. (1999), *Color identification of iron oxides and hydroxysulfites: use and limitations*. Soil Science Society of American Journal, 63: 1463-1471
- SCHWARTZ G., ESHEL G., BEN-DOR E. (2011), *Reflectance Spectroscopy as a Tool for Monitoring Contaminated Soils*. In: PASCUCCI S., *Soil Contamination*, InTec: 69-90.
- SHI T., GUO L., CHEN Y., LIU Y., WU G. (2014), *Visible and near-infrared reflectance spectroscopy-An alternative for monitoring soil contamination by heavy metals*. J. Hazard. Mater., 265: 166-176.
- SHI T., GUO L., CHEN Y., WEIXI WANG W., SHI Z., LI Q. & WU G. (2018), *Proximal and remote sensing techniques for mapping of soil contamination with heavy metals*. Applied Spectroscopy Reviews, 53 (10): 783-805.
- SIEBIELEC G., MCCARTY G., STUCZYNSKI T.I., REVEES III J.B. (2004), *Near- and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for measuring soil metal content*. J. Environm Qual., 33: 2056-2069.
- SORIANO-DISLA J.M., JANIK L.J., VISCARRA ROSSEL R.A., MACDONALD L.M., MCLAUGHLIN M.J. (2014), *The performance of visible, near-, and mid-infrared reflectance spectroscopy for prediction of soil physical, chemical, and biological properties*. Appl. Spectrosc. Rev., 49: 139-18.
- STENBERG B., VISCARRA-ROSSEL R.A., MOUAZEN A.M., WETTERLIND J. (2010), *Visible and near infrared spectroscopy in soils science*. Advances in Agronomy 107: 163-215.
- SUMMERS D., LEWIS M., OSTENDORF B., CHITTLEBOROUGH D. (2011), *Visible near-infrared reflectance spectroscopy as a predictive indicator of soil properties*. Ecol. Indic., 11: 123-131.
- SUN W., ZHANG M. (2017), *Estimating soil zinc concentration using reflectance spectroscopy*. Int. J. Appl. Earth Obs., 58: 126-133.
- SUN W., ZHANG X., SUN X., SUN Y., CEN Y. (2018), *Predicting nickel concentration in soil using reflectance spectroscopy associated with organic matter and clay minerals*. Geoderma, 327: 25-35.
- TORRENT, J., BARRÓN, V. (1993), *Laboratory measurement of soil color: theory and practice*. In: *Soil Color* (Bigam J.M. and Ciolkosz E.J. Eds). SSSA Special Publication Number, 31: 21-33.
- TÜMSAVAS Z., TEKIN Y., ULUSOY Y., MOUAZEN A. (2019), *Prediction and mapping of soil clay and sand contents using visible and near-infrared spectroscopy*. Biosystems Engineering, 177: 90-100.
- VASQUES G.M., GRUNWALD S., SICKMAN J.O. (2008), *Comparison of multi-variate methods for inferential modeling of soil carbon using visible/near-infrared spectra*. Geoderma, 146: 14-25.
- VISCARRA ROSSEL R.A., WALVOORT D.J.J., MCBRATNEY A.B., JANIK L.J., SKJEMSTAD J.O. (2006), *Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties*. Geoderma, 131 (1-2), 59-75.
- VISCARRA ROSSEL R.A. (2008), *ParLeS: Software for chemometric analysis of spectroscopic data*. Chemom. Intell. Lab. Syst. 2008, 90: 72-83.
- VISCARRA ROSSEL R.A., BEHRENS T., BEN-DOR E., BROWND D.J., DEMATTÊ J.A.M., SHEPHERD K.D., SHI Z., STENBERG B., STEVENS A., ADAMCHUKJ V., AÏCHI H., BARTHÈS B.G., BARTHOLOMEUS H.M., BAYER A.D., BERNOUX M., BÖTTCHER K., BRODSKÝ L., DU C.W., CHAPPELL A., FOUADS Y., GENOT V., GOMEZ C., GRUNWALD S., GUBLER A., GUERREROX C., HEDLEY C.B., KNADEL M., MORRÁS H.J.M., NOCITA M., RAMIREZ-LOPEZ L., ROUDIER P., RUFASTO CAMPOS E.M., SANBORNAE P., SELITTO V.M., SUDDUTH K.A., RAWLINS B.G., WALTER C., WINOWIECKI L.A., HONGAI S.Y., JI W. (2016), *A global spectral library to characterize the world's soil*. Earth-Science Reviews, 155: 198-230.
- WANG J., CUI L., GAO W., SHI T., CHEN Y., GAO Y. (2014), *Prediction of low heavy metal concentration in agricultural soil using visible and near-infrared reflectance spectroscopy*. Geoderma, 216: 1-9.
- WILLIAMS, P. (2004), *Near-infrared Technology: Getting the Best Out of Light: A Short Course in the Practical Implementation of Near-infrared Spectroscopy for the User*. Namaimo B.C.: PDK Projects, Incorporated.
- WU Y., CHEN J., WU X., TIAN Q., JI J., QIN Z. (2005a), *Possibilities of reflectance spectroscopy or the assessment of contaminant elements in suburban soils*. Appl. Geochem., 20 (6): 1051-1059.
- WU Y.Z., CHEN J., JI J.F., TIAN Q.J., WU X.M. (2005b), *Feasibility of reflectance spectroscopy for the assessment of soil mercury contamination*. Environ. Sci. Technol., 39 (3): 873-878.
- WU Y., CHEN J., JI J., GONG P., LIAO Q., TIAN Q., MA H. (2007), *A mechanism study of reflectance spectroscopy for investigating heavy metals in soils*. Soil Sci. Soc. Am. J., 71 (3): 918-926.
- WU C.-Y., JACOBSON A.R., LABA M., KIM B., BAVEYE P.C. (2010), *Surrogate correlations and near-Infrared diffuse reflectance sensing of trace metal content in soils*. Water Air Soil Pollution, 209: 377-390.
- ZHANG Y., LI M., ZHENG L., QIN Q., LEE W.S. (2019), *Spectral features extraction for estimation of soil total nitrogen content based on modified ant colony optimization algorithm*. Geoderma, 333: 23-34.
- ZHANG X., SUN W., CEN Y., ZHANG L., WANG N. (2019), *Predicting cadmium concentration in soils using laboratory and field reflectance spectroscopy*. Sci. Total Environ., 650: 321-334.

Mercurio volatile nei suoli: determinazione e problematiche connesse all'Analisi di Rischio sito-specifica

Gaseous elemental mercury in soils: determination and problems related to site-specific risk analysis

LISA GHEZZI¹, ENRICO BALDINI^{3*}, SIMONE ARRIGHI¹, FABRIZIO FRANCESCHINI², RICCARDO PETRINI¹

¹ Dipartimento di Scienze della Terra Università di Pisa

² ARPAT – Dipartimento di Pisa

³ Lorica srl

*Corresponding author

E-mail: baldini.e@loricasrl.it (E. Baldini), simone.arrighi@unipi.it (S. Arrighi), fabrizio.franceschini@arpato.toscana.it (F. Franceschini), lisa.ghezzi@unipi.it (L. Ghezzi), riccardo.petrini@unipi.it (R. Petrini)

SOMMARIO

La determinazione sperimentale delle specie chimiche di mercurio presenti in un suolo assume particolare importanza nel processo di individuazione di plausibili valori di concentrazione soglia di rischio (CSR) al di sopra dei quali il sito è ritenuto contaminato con necessità di bonifica. In questo contesto le misure sperimentali si integrano con l'utilizzo dei modelli matematici di calcolo. In particolare, la Banca Dati Iss-Inail (Iss-Inail, 2018) nei percorsi diretti "ingestione" e "contatto dermico" prende in considerazione le caratteristiche chimico/fisiche e tossicologiche relative al mercurio elementare (Hg^0 , inteso come la specie più volatile), il cloruro di mercurio (la forma solubile) ed il metilmercurio (la forma più tossica per ingestione). Risulta quindi di fondamentale importanza disporre di un metodo analitico che permetta di definire la frazione volatile di mercurio per i percorsi espositivi di tipo inalatorio, la frazione solubile nel caso del percorso espositivo rappresentato dalla lisciviazione da suolo insaturo con conseguente trasporto in falda acquifera, e la frazione organica rappresentativa dei percorsi di tipo diretto come ingestione e contatto dermico. Attualmente la stima del mercurio elementare (Hg^0) in un suolo/sedimento presenta la maggiore criticità nel campo della speciazione del mercurio. Nel presente studio vengono riportati i risultati di una serie di esperimenti basati sul desorbimento termico applicato a campioni sintetici e naturali per la stima di Hg^0 presente in una matrice solida. Per questo sono state utilizzate fiale adsorbenti di carbone attivo associate all'analisi diretta del mercurio tramite Milestone Dma 80. Le osservazioni ottenute evidenziano in campioni naturali la possibile presenza di Hg^0 caratterizzato da due diversi gradi di legame con la matrice del solido (libero e legato), con distinte temperature di massima emissione. I dati mostrano che il riscaldamento del campione alla temperatura costante di 100 °C per un tempo di 36 ore è in accordo con il rilascio di entrambe le forme di Hg^0 . Questi risultati, an-

che se preliminari, pongono una base per ulteriori sviluppi e applicazioni.

Parole chiave: Hg^0 , analisi di rischio, speciazione del mercurio, DMA80, desorbimento termico

ABSTRACT

Inorganic mercury is generally found in the environment in different oxidation states: elemental Hg^0 , that can be converted to vapor at ambient temperature, mercuric ion Hg^{2+} and mercurous ion Hg_2^{2+} . The latter is expected to rapidly disproportionate to give elemental mercury and Hg^{2+} complexes. Hg^{2+} may be readily converted to organic methylmercury and dimethylmercury across a great diversity of bacterial species. Mercury is highly toxic for humans, ecosystems and wildlife. In particular, methylmercury is a potent neurotoxin, accumulates in the biota and becomes biomagnified in the food chain. The risk-approach in the management of mercury contaminated sites is aiming to characterize the nature and magnitude of health risks to humans and ecological receptors. The Italian Iss-Inail database (Iss-Inail, 2018) includes the mercury volatile fraction (intended as Hg^0) in the vapor inhalation pathway, in order to calculate health risk. Hence, speciation analysis to determine the Hg^0 amount, that actually characterizes a contaminated soil with respect to the total Hg, is of particular interest for risk assessment. Much importance has been given in recent years to the determination and speciation of mercury by researchers worldwide. Speciation studies include the understanding of adsorption properties for the different mercury species and the corresponding desorption activation energy. Indeed, thermal desorption is one of the methods used to determine mercury species, including Hg^0 , in soils and sediments. This is obtained through characteristic Hg release profiles at different temperature. In the present study the reliability of the thermal desorption technique in identifying gaseous elemental mercury spe-

cies in reference shelf standard, consisting of Hg⁰ amended glass and Hg⁰ bearing metamorphic rock, and a natural soil sample has been addressed. In laboratory experiments, the Hg releasing flux from reference materials and a soil during temperature-programmed desorption was investigated by using a heating mantle with a digital temperature controller combined with the Lumex[®] multifunctional mercury analyser. The Hg species were characterized by the temperature range at which they were emitted; in particular, the Hg-release curves have been interpreted in terms of vaporization of metallic mercury, in addition to the contribution of other mercury compounds. The analysis of data allowed to identify the peak temperature for the emission of the free and matrix-bound Hg⁰ components in both metamorphic rock and soil sample. In addition, the obtained results indicate that 100 °C represent a suitable temperature for Hg⁰ isothermal release, with absent or minor contribution from other mercury species. In subsequent experiments, a device made by a hot-plate was used for thermal emission and samples were inserted into 100 mL vacuum flask for degassing. Temperature was kept constant at 100 °C and the mercury gaseous emission was measured at fixed times by using glass vials filled with activated carbon, used as an adsorbent, and air as a carrier. The carries was pumped through the vacuum flask under a controlled flux rate of 100 mL/min, in order to maintain a dynamic flow-through. Vials were analysed by a Milestone DMA80 direct mercury analyser and the trapped mercury amount was measured. The results indicate that the total Hg⁰, including both the easily available free metallic mercury and the matrix-bound Hg⁰, were released after 36 hour heating. In soil sample the obtained Hg⁰ fraction was about the 5% of total Hg, with direct implication on site-specific risk analysis. The obtained results, despite preliminary, prepare the way for more extensive studies on the identification of volatile mercury in soils, data of increasing importance in health risk assessment.

Keywords: Hg⁰, risk analysis, mercury speciation, DMA80, thermal desorption

1. INTRODUZIONE

In materia di bonifica di siti contaminati, prima dell'entrata in vigore del Testo Unico ambientale (D.lgs n.152/2006), in Italia era applicato un semplice approccio di tipo "tabellare" (ex D.M. n.471/99) che consisteva nel confronto dell'aspetto quantitativo della contaminazione (concentrazione di inquinante) rilevato nelle matrici ambientali terreno/acque sotterranee con appositi valori limite. Il superamento, anche per un solo parametro, di tali limiti comportava la necessità di un immediato intervento di risanamento (rivolto a ripristinare tali valori "tabellari").

Attualmente questo rigido approccio, basato esclusivamente su un confronto dei dati analitici acquisiti in fase di indagine con limiti di concentrazione prefissati, sito-generici, tenendo conto (per la matrice terreno) della destinazione d'uso del sito ("Concentrazioni Soglia di Contaminazione" definite nell'allegato 5 alla parte IV, titolo V, del D.lgs n.152/2006 e ss.mm.ii.), è previsto esclusivamente

nella fase preliminare di una procedura di bonifica ed è rivolto alla verifica se una certa area sia o meno da considerare "potenzialmente contaminata" e quindi da sottoporre ad ulteriori indagini ed a più approfondite valutazioni. Tali valutazioni, a valle delle indagini di caratterizzazione, produrranno dei valori di concentrazione soglia di rischio (CSR) al di sopra dei quali il sito è ritenuto contaminato con necessità di realizzazione delle attività di bonifica atte a riportare i valori di concentrazione al di sotto delle CSR. Tale approccio, si fonda sulla cosiddetta "Analisi di Rischio" (ISPRA, 2008), valutando e quantificando i potenziali effetti nocivi sulla salute di ricettori umani ("bersagli") che potenzialmente possono venire in contatto con gli inquinanti presenti nelle matrici ambientali, tenendo conto delle specifiche caratteristiche del sito stesso.

1.1 L'Analisi di Rischio

I criteri metodologici per la realizzazione di una Analisi di Rischio in campo ambientale fanno generalmente riferimento alla cosiddetta procedura "RBCA" (Risk-Based Corrective Action), di derivazione ASTM (American Society for Testing and Materials), pubblicata inizialmente nel 1995 (standard ASTM E-1739-95) per guidare gli interventi di risanamento sui siti contaminati da idrocarburi e successivamente aggiornata ed integrata dalla guida PS104 (in seguito evoluta nel report E2021-00), che riguarda più in generale i rilasci di sostanze chimiche (ASTM, 1995; 1998; 2000). Nella legislazione italiana l'Analisi di rischio è applicata attraverso l'All. 1 alla parte quarta del D.lgs 152/2006 e le linee guida "Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati", versione Marzo 2008 (ISPRA 2008).

La procedura utilizzata permette di considerare più scenari e parametri di esposizione sito-specifici con la possibilità di considerare anche i fenomeni di migrazione di inquinanti dalla sorgente fino a punti di potenziale contatto (punti di esposizione) ubicati anche ad una certa distanza dalla sorgente di contaminazione (bersagli "off site"); si terrà quindi anche conto dei fenomeni di attenuazione nello spazio utilizzando modelli analitici per la stima della concentrazione al punto di esposizione e determinando concentrazioni ammissibili di contaminante in sorgente più realistiche.

La modalità di Analisi di Rischio prevista dalla norma (*backward* o inversa) è finalizzata al calcolo di tali concentrazioni di riferimento (CSR), corrispondenti ad un rischio accettabile al punto di esposizione per il recettore esposto, che possono rappresentare un vero e proprio obiettivo di bonifica e quindi si differenzia dalla modalità "*forward* o diretta", ovvero partire dalle concentrazioni rilevate per fornire una stima quantitativa del rischio per la salute umana per le diverse vie di esposizione considerate.

A livello nazionale ed internazionale esistono diverse applicazioni software che consentono il calcolo delle Concentrazioni Soglia di Rischio ai sensi dell'Allegato 1, Parte IV, Titolo V del D.Lgs 152/06 e ss.mm.ii. ed i progettisti, nella propria autonomia e professionalità tecnica, possono utilizzare lo strumento applicativo software che ritengono

idoneo per il progetto specifico sotto la piena responsabilità di chi effettua lo studio di Analisi di Rischio.

In Italia lo strumento informatico più utilizzato è rappresentato dal software *Risknet* sviluppato dall'Università degli Studi di Roma Tor Vergata (attuale versione 3.1.1 *pro* del 2018, scaricabile dal seguente indirizzo web: www.reconnet.net) "valutato" preventivamente (vedere nota tecnica congiunta Snpa-Ispra "utilizzo di software per l'analisi di rischio sito-specifica dei siti contaminati" del Settembre 2019) da parte del Sistema Nazionale di Protezione Ambientale (Snpa), assieme agli altri software esistenti (*Giuditta 3.2, RBCA Toolkit 2.6, RISC 5, Rachel 1.1.5*).

Tra gli obiettivi delle indagini di caratterizzazione diventa basilare la conoscenza delle caratteristiche del sito in termini di "modello concettuale" mediante il quale sono definite le sorgenti di contaminazione e le modalità attraverso cui le sostanze inquinanti possano migrare attraverso le matrici ambientali raggiungendo i cosiddetti punti di esposizione dove possono venire a contatto con i bersagli considerati. Data l'esigenza di valutare il trasferimento dei contaminanti verso recettori sensibili, risulta quindi necessario avere informazioni anche sulle caratteristiche sia fisico-chimiche che tossicologiche degli inquinanti di interesse. Queste ultime sono reperibili nella Banca Dati elaborata dall'Istituto Superiore di Sanità (ISS) e dall'Istituto Nazionale per la Assicurazione contro gli Infortuni sul Lavoro (INAIL), periodicamente aggiornata (ultima versione Marzo 2018 che ha anche introdotto indicazioni tecniche di aggiornamento del Manuale ex Apat 2008), i cui valori sono automaticamente utilizzati ad esempio dal software di larga diffusione "Risknet" di cui si è accennato in precedenza.

La versione 2018 della Banca Dati Iss-Inail definisce per il mercurio caratteristiche chimico/fisiche e tossicologiche per tre specifiche sue forme:

- *mercurio elementare* (forma più volatile) nel caso siano attivi i percorsi espositivi legati all'inalazione (vapori da suolo superficiale e profondo outdoor/indoor, vapori da falda acquifera outdoor/indoor);
- *cloruro di mercurio* nel caso della valutazione della lisciviazione da suolo e il trasporto/diluizione in falda, in quanto rappresenta la forma più solubile;
- *metilmercurio* (più tossica per l'ingestione) da prendere in considerazione nei percorsi diretti "ingestione" e "contatto dermico".

Ai fini dell'Analisi di Rischio il documento di supporto alla Banca Dati indica di utilizzare il composto o la forma più cautelativa in funzione della via di migrazione presa in considerazione. In mancanza di un dato di speciazione va considerato in ogni caso il mercurio totale introducendo quindi un ulteriore fattore di cautela. Inoltre, sarebbe determinante, al fine di stabilire l'effettiva necessità di un intervento di bonifica, poter confrontare la CSR relativa alla forma risultata più critica con la reale concentrazione della corrispondente specie presente nel terreno anziché con il valore di mercurio totale rinvenuto in sorgente. Per queste ragioni, ai fini di allineare il principio di precauzione con quello dell'efficacia e sostenibilità economica dell'in-

tervento, risulta di fondamentale importanza disporre di un metodo analitico, validato dall'Ente di controllo, che permetta di definire, in base alle effettive concentrazioni totali di mercurio presenti sul sito;

- la frazione volatile per percorsi espositivi di tipo inalatorio;
- la frazione solubile nel caso di attivazione del percorso espositivo rappresentato dalla lisciviazione da suolo insaturo con conseguente trasporto in falda acquifera;
- la frazione organica rappresentativa dei percorsi di tipo diretto come ingestione e contatto dermico.

1.2 Disponibilità e mobilità di Hg nei suoli

Il mercurio nel suolo può essere presente nella forma elementare $[Hg^0]$, come ione mercurioso $[Hg_2^{2+}]$ e ione mercurico $[Hg^{2+}]$. Generalmente, Hg_2^{2+} disproporziona in Hg^{2+} e Hg^0 (Schuster, 1991). In funzione delle caratteristiche del suolo e delle condizioni ambientali Hg^{2+} può formare una serie di composti, sia inorganici che organici, ciascuno con proprietà specifiche in termini di solubilità e volatilità. L'insieme di questi processi determinano il destino del mercurio nei siti contaminati (e.g. O'Connor et al., 2019). Tra i composti inorganici di mercurio che possono essere di specifico interesse in un suolo si possono menzionare il cloruro mercurico $[HgCl_2]$, solfato mercurico $[HgSO_4]$, idrossido di mercurio $[Hg(OH)_2]$, solfuro e ossido di mercurio $[HgS]$ e $[HgO]$, bromuro mercurico $[HgBr_2]$, ioduro mercurico $[HgI_2]$, nitrato mercurico $[Hg(NO_3)_2]$ e cianuro mercurico $[Hg(CN)_2]$. Hg^{2+} può anche essere convertito in composti organometallici, i più importanti sono monometilmercurio $[CH_3Hg^+]$ e dimetilmercurio $[(CH_3)_2Hg]$, ciascuno dei quali è stabile nel suolo in funzione della quantità di Hg disponibile per le reazioni di metilazione e di una serie di fattori quali l'attività microbica, la composizione, il contenuto di materia organica, la concentrazione di ossigeno, il pH e la presenza di agenti complessanti. È noto inoltre che le forme metilate di mercurio possono bio-accumularsi e sono bio-magnificate nella catena alimentare (Bernhoft, 2012). Sia Hg^{2+} che Hg^0 presenti nel suolo possono essere efficacemente adsorbiti sulla superficie di carbonati, argille e ossidi-idrossidi di Fe, Mn e Al; possono formare complessi con acidi umici, fulvici e altre molecole organiche, in particolare organosolfuri (e.g. Fang, 1981; Landa, 1978; Do Valle et al., 2005; Windmüller et al., 2015; Montoya et al., 2019; Miller et al., 2015; Skyllberg et al., 2006; Bridges et al., 2012; Svensson et al., 2006; Gerbig et al., 2012; Chen et al., 2017; Ullrich et al., 2007). In un suolo possono verificarsi processi di inter-conversione tra specie ossidate e ridotte del mercurio (e.g. Ha et al., 2017; do Valle et al., 2006; Rinklebe et al., 2010); ad esempio HgO può formarsi in suoli contaminati per ossidazione di Hg^0 e adsorbimento di Hg^{2+} su gruppi funzionali contenenti ossigeno (e.g. Liu et al., 2011). L'ossidazione di Hg^0 è anche essenziale nella conversione del mercurio elementare a metilmercurio. La riduzione di Hg^{2+} può essere favorita da processi di fotoreduzione (e.g. Costa and Liss, 2000) e dalla presenza di fasi minerali quali carbonati e fillosilicati di Fe^{2+} e fasi miste contenenti Fe^{2+}

-Fe³⁺ (Charlet et al., 2002; O’Loughlin et al., 2003), in dipendenza dalle caratteristiche chimiche e chimico-fisiche del suolo. Hg⁰ e (CH₃)₂Hg sono specie volatili nella gran parte delle condizioni ambientali di un suolo. Alcuni Autori (Tršič et al., 2014; Taube et al., 2008; Wu et al., 2011) riportano caratteristiche di volatilità simili per Hg⁰ e HgCl₂; questi risultati rimangono tuttavia controversi (Pavlin et al., 2018). Le specie volatili di Hg evaporano e diffondono nel suolo con modalità che sono funzione di una serie di parametri che includono la natura del suolo, effetti stagionali e giornalieri di variazione di temperatura, irraggiamento e umidità (e.g. Bahlmann et al., 2006), ed il degassamento è condizionato dalle cinetiche di diffusione (Rinklebe et al., 2010; Briggs and Gustin, 2013; Taube et al., 2008).

In sintesi, nei suoli contaminati da Hg, i comportamenti del metallo in termini di mobilità e biodisponibilità possono essere diversi in funzione della specie di Hg presente e del contorno bio-geochimico del sistema (quali pH, attività microbica, granulometria, tipologia e quantità di sostanza organica e condizioni redox).

1.3 Speciazione del mercurio nel suolo

La determinazione sperimentale delle specie di mercurio effettivamente presenti in un suolo è particolarmente rilevante nello studio di siti contaminati. Nella letteratura scientifica sono riportate procedure analitiche diverse, che comprendono estrazioni chimiche sequenziali, desorbimento termico e tecniche di spettroscopia a raggi X. Allo stato attuale nessuno di questi metodi è validato, ed i risultati analitici possono essere fuorvianti se non contestualizzati in relazione alle caratteristiche specifiche del sito contaminato di interesse (e.g. Nirel and Morel, 1990). L’applicazione combinata dei diversi metodi di speciazione rappresenta probabilmente l’approccio migliore per ottenere i risultati più realistici, in funzione delle specifiche esigenze di indagine.

Le estrazioni chimiche sequenziali rimangono le procedure più applicate, e si basano sulla diversa reattività delle varie specie di Hg in funzione dei diversi reagenti utilizzati. È da notare che questi metodi non forniscono informazioni dettagliate sulle specie di Hg, ma permettono piuttosto di identificare i composti di mercurio presenti nel suolo suddivisi in classi. La sequenza di estrazione sequenziale maggiormente utilizzata è quella proposta da Bloom et al., (2003); una sintesi dei diversi metodi di estrazione è riportata ad esempio da O’Connor et al. (2019).

L’analisi di speciazione di Hg tramite raggi X fornisce informazioni di maggiore dettaglio sulla effettiva speciazione del mercurio (e.g. Jew et al., 2011; Slowey et al., 2005), tuttavia le applicazioni sono generalmente limitate a campioni con concentrazioni elevate (> 100 ppm Hg totale) e in ogni caso, così come i metodi di estrazione chimica, non permettono di quantificare senza ambiguità la specie Hg⁰ (e.g. Kim et al., 2003; Terzano et al., 2010, Gilli et al., 2018).

I metodi di speciazione basati sul desorbimento termico si basano sulla diversa volatilità delle specie di mercurio presenti nel suolo alle diverse temperature. Tuttavia, l’inter-

pretazione del desorbimento termico in termini di specie di mercurio non è univoca (e.g. Coufalík and Komárek, 2014).

La speciazione di mercurio applicata all’analisi di rischio sito-specifica ai sensi del D.Lgs. 152/2006, come si è detto in precedenza, richiede che siano quantificate la frazione volatile del mercurio (intesa come Hg⁰), la frazione solubile in acqua e la componente organica. Se per le ultime due i metodi analitici basati su estrazioni chimiche appaiono consolidati, per quanto riguarda Hg⁰ rimangono aspetti irrisolti. Le applicazioni per la quantificazione di Hg⁰ in un campione di suolo si basano su una misura indiretta che prevede la stima per differenza rispetto alla quantità di mercurio totale misurata nel campione prima e dopo riscaldamento in stufa (Protano and Nannoni, 2018).

Per quanto riguarda il desorbimento termico di Hg⁰, in letteratura sono riportate temperature variabili nell’ampio intervallo tra 40 °C e 180 °C, con picchi di massima emissione compresi tra 60 °C e 150 °C (Koufalík and Komárek, 2014). Anche i tempi necessari al desorbimento nel caso di isoterme risultano molto variabili; esperimenti di pirólisi indicano percentuali di rilascio di Hg⁰ da campioni standard superiori al 90% dopo 8 ore a 80 °C (Sladek and Gustin, 2003), mentre altri autori impongono un riscaldamento per 5 giorni a 150 °C (Revis et al., 1990).

Alla base di questa variabilità di condizioni sperimentali per rilascio di Hg⁰ da un suolo ci sono le caratteristiche chimiche e fisiche del mercurio elementare, quali ad esempio la relativamente bassa pressione di vapore (e.g. Douglas et al., 1951; Turdukozhaeva, 2012); le diverse energie di attivazione per il desorbimento, funzione della natura del legame con la matrice del suolo o presenza di Hg⁰ non legato e le dinamiche dei processi diffusivi (e.g. Taube et al., 2008; Park et al., 2020). L’insieme di questi fattori rende complessa la messa a punto di una procedura analitica di desorbimento termico per la determinazione di Hg⁰ che sia generalizzabile. È da considerare inoltre che le altre specie volatili di Hg diverse da Hg⁰ potrebbero avere temperature e condizioni di desorbimento simili, rendendo difficile identificare il solo contributo di mercurio elementare alla emissione.

In aggiunta ad esperimenti di desorbimento termico in laboratorio, il vapore di mercurio rilasciato da un suolo contaminato può essere determinato direttamente in situ attraverso diversi metodi di campionamento ed analisi (e.g. Watson et al., 2015; Rinklebe et al., 2010). Questi approcci sono realistici dal punto di vista del degassamento effettivo nelle diverse condizioni ambientali, ma non permettono una determinazione quantitativa della frazione di Hg⁰ nel suolo.

Nel presente studio sono stati effettuati esperimenti di laboratorio allo scopo di ottimizzare un metodo per l’analisi della frazione di Hg⁰ in suoli tramite desorbimento termico.

2. MATERIALI E METODI

Campioni

Data la mancanza di uno standard certificato per Hg⁰ è stato preparato in laboratorio uno standard aggiungendo

una quantità nota di mercurio metallico ad una matrice di quarzo. Il preparato è stato reso omogeneo mediante mulino a sfere; la concentrazione di Hg totale (equivalente ad Hg^0) ottenuta tramite Milestone Dma-80 è 1.04 ± 0.17 ppm ($1-\sigma$, $n=5$). Questo campione è nominato Std_{Hg^0} . Un ulteriore campione è stato ottenuto a partire da una roccia metamorfica contenente mercurio metallico in piccole gocce visibili al binocolare (scisto di Levigliani, Complesso Metamorfico Apuano, Dini et al., 2001). Il campione di roccia è stato diluito con quarzo ed omogeneizzato, la concentrazione di Hg totale (data dal contributo delle diverse forme di mercurio, tra cui Hg^0) ottenuta tramite Milestone Dma-80 è 3.96 ± 0.33 ppm ($1-\sigma$, $n=5$). Questo campione è nominato Std_{scisto} . A differenza del campione Std_{Hg^0} , in questo caso il mercurio metallico è inglobato in una matrice naturale complessa. È stato inoltre analizzato un campione di suolo naturale contaminato da mercurio (Suolo). In questo campione è presente una componente organica (TOC=0.98%, da cui si ottiene una stima del contenuto di materia organica di 1.68, Radojević and Bashkin, 1999). La concentrazione di Hg totale ottenuta tramite Milestone Dma-80 è 26.7 ± 0.7 ppm ($1-\sigma$, $n=5$). Sono stati infine utilizzati un campione di cinabro naturale (HgS) per caratterizzare l'emissione termica del solfuro di mercurio ed il materiale certificato ERM-CE464 (Tuna fish), per caratterizzare l'emissione termica di metilmercurio.

Procedura Sperimentale

Sul campione Std_{Hg^0} , Std_{scisto} e Suolo sono stati effettuati esperimenti di desorbimento termico di mercurio utilizzando una beuta da vuoto da 100 ml su piastra scaldante, mantenendo la temperatura costante al valore desiderato tramite termocoppia inserita direttamente nel campione e regolatore digitale di temperatura ($\pm 1^\circ C$). Una quantità di campione pari a 100 mg è stata posta all'interno della beuta ed è stato mantenuto un flusso costante di 100 mL/min (valore di flusso che rientra nell'intervallo generalmente utilizzato nelle tecniche di estrazione di vapore dal suolo, Dixon and Nichols, 2006) utilizzando aria come *gas-carrier* per i vapori di mercurio. I vapori di mercurio in uscita sono stati catturati per mezzo di fiale di carbone attivo (Adsoquick®, per Hg volatile, non selettive per vapori di Hg^0) ed analizzate tramite Milestone Dma-80.

Sui campioni Std_{scisto} , Suolo, HgS e ERM-CE464 sono stati condotti esperimenti di rilascio di vapori di mercurio per incrementi di temperatura utilizzando un pallone da 250 mL con pescante, posto in un mantello scaldante con termocoppia inserita direttamente nel campione (10-50 mg) e regolatore digitale di temperatura ($\pm 1^\circ C$). La velocità di riscaldamento è stata posta a $10^\circ C/min$. Sul campione Suolo sono stati inoltre condotti esperimenti con velocità di riscaldamento variabile. Il vapore di mercurio emesso è stato misurato in continuo tramite strumentazione Lumex RA-915M.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Il desorbimento termico di Hg^0 è stato ampiamente studiato (e.g. Coufalík and Komárek, 2014; Windmoller et al.,

2017) e come detto in precedenza i risultati che si ottengono dipendono almeno in parte dalla natura del campione in cui si trova il mercurio. L'intervallo di temperatura riportato in letteratura per il desorbimento di Hg^0 è compreso tra $40^\circ C$ e $180^\circ C$ con un massimo del picco di desorbimento compreso tra 80 e $150^\circ C$. Nel presente studio gli esperimenti sono stati condotti a $100^\circ C$ in accordo con quanto proposto da Nóvoa-Muñoz et al. 2008 e Coufalík et al. 2012. Inoltre, gli esperimenti di pirolisi di Hg riportati da Biester et al. (1999) su un campione di scisto del Carbonifero della miniera di Idrija (Slovenia) contenente mercurio metallico in piccole gocce visibili, indicano che gran parte del mercurio è emesso con un massimo alla temperatura di $100^\circ C$, attribuendo questa emissione ad Hg^0 non legato o scarsamente legato alla matrice della roccia. Do Valle et al. (2006), analizzando standard di laboratorio di mercurio metallico, attribuiscono l'emissione fino a $150^\circ C$ ad Hg^0 . In sintesi, i dati pregressi indicano che una temperatura di $100^\circ C$ riduce i tempi di emissione, rimanendo comunque in un intervallo di temperatura tale per cui l'emissione di altre specie di mercurio può essere considerata trascurabile (anche se non nulla nel caso di $HgCl_2$ e Hg_2Cl_2 , e.g. Park et al., 2020).

Gli esperimenti di desorbimento termico condotti a $100^\circ C$ sul campione Std_{Hg^0} evidenziano un recupero maggiore del 90 % dopo circa 4 ore (Fig. 1). È da notare che in questo standard il mercurio è presente esclusivamente come Hg^0 non legato alla matrice.

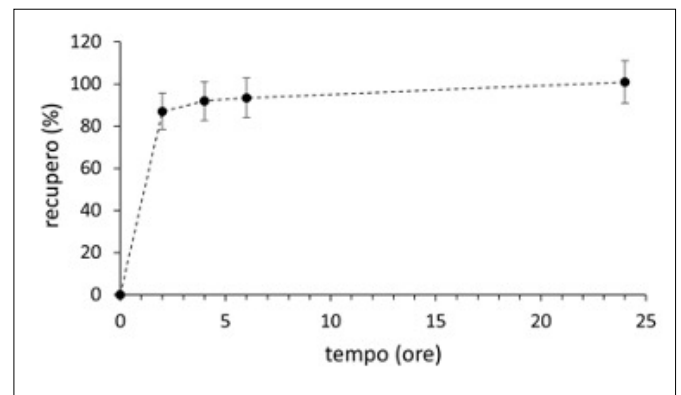


FIGURA 1. Andamento del recupero di Hg^0 nel campione Std_{Hg^0} per desorbimento termico a $100^\circ C$ in funzione del tempo di riscaldamento. Le barre di errore rappresentano una incertezza del 10%.

I risultati del rilascio termico di mercurio a $100^\circ C$ in funzione del tempo, relativi al campione Std_{scisto} e Suolo sono riportati nelle Figg. 2 e 3 rispettivamente.

In entrambi i campioni Std_{scisto} e Suolo il rilascio avviene con modalità diverse rispetto al campione Std_{Hg^0} , come risulta dai tempi di desorbimento maggiori.

Il rilascio di Hg volatile registrato tramite Lumex RA-915M a temperatura crescente fino ad un massimo di $350^\circ C$ ed alla velocità di riscaldamento di $10^\circ C/min$ per il campione Std_{scisto} è riportato in Fig. 4. L'emissione inizia a $70^\circ C$ e mostra un andamento complesso dato dalla somma di una serie di singoli contributi. La deconvoluzione della curva sperimentale indica la presenza di quattro picchi di emissione rispettivamente 117 , 165 , 205 e $250^\circ C$. Il primo

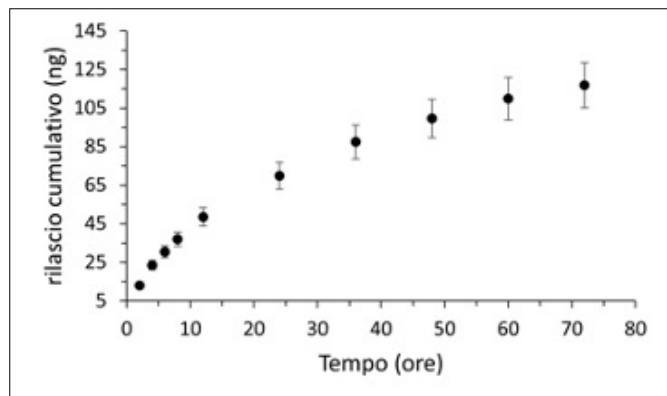


FIGURA 2. Andamento del rilascio cumulativo di Hg nel campione Std_{scisto} per desorbimento termico a 100 °C in funzione del tempo di riscaldamento. Le barre di errore rappresentano una incertezza del 10%.

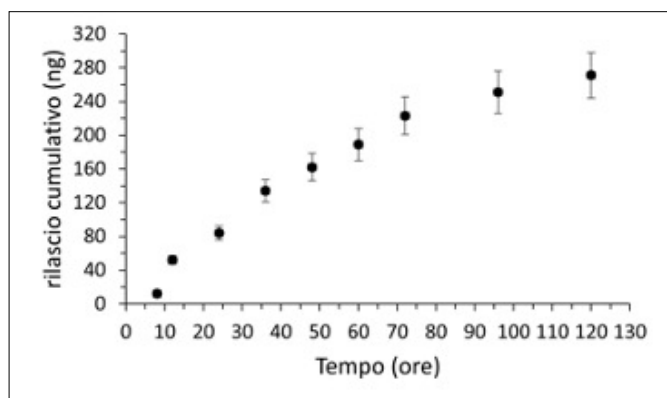


FIGURA 3. Andamento del rilascio cumulativo di Hg nel campione Suolo per desorbimento termico a 100 °C in funzione del tempo di riscaldamento. Le barre di errore rappresentano una incertezza del 10%.

picco di emissione (a 117 °C) è attribuibile ad Hg⁰ libero o scarsamente legato essendo Hg libero la forma più labile e che quindi verrà desorbita per prima. Il picco a 165 °C potrebbe rappresentare Hg⁰ legato a ossidi-idrossidi di Fe in accordo con Biester et al., 1999 e comunque legato alla matrice del campione. I massimi di emissione a 205 e 250 °C suggeriscono la presenza di mercurio in forme diverse da Hg⁰. In particolare, si può supporre che il picco a più alta temperatura sia dovuto alla decomposizione del cinabro-metacinabro (Coufalík and Komárek, 2014) e che quindi tutto il mercurio sia stato rilasciato.

L'andamento della emissione di mercurio con riscaldamento a 10 °C/min e fino alla temperatura di 260 °C nel campione Suolo è riportato in Fig. 5, con la relativa deconvoluzione. È da notare che la temperatura massima raggiunta in questo esperimento potrebbe non essere sufficiente al rilascio di tutte le forme di mercurio presenti nel campione, in particolare HgS ed HgO (Coufalík and Komárek, 2014).

I risultati della deconvoluzione mostrano un picco a 111 °C ed un picco a 175 °C. Si nota un allargamento dei picchi rispetto al campione Std_{scisto}. Questo potrebbe riflettere maggiori interazioni del mercurio con la matrice del suolo, inclusa la formazione di complessi con la materia organica (e.g. Bollen et al., 2008). In analogia con quanto osservato il campione Std_{scisto} il contributo a temperatura più bassa (111

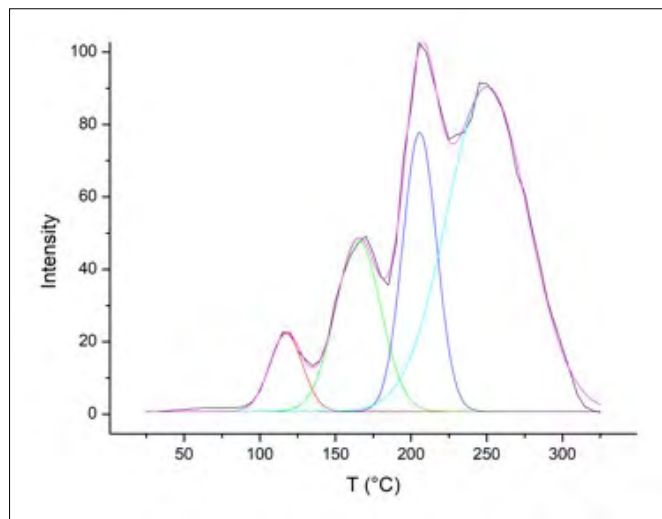


FIGURA 4. Andamento della emissione di Hg vapore (linea nera) con la temperatura per il campione Std_{scisto}, con la relativa deconvoluzione (in rosa) ed i diversi contributi. Si notano un picco a 117 °C (linea rossa), un picco a 165 °C (linea verde), un picco a 205 °C (linea blu) ed un picco a 250 °C (linea azzurra). Intensità di emissione (in ng/m³) normalizzate rispetto al picco di massima emissione.

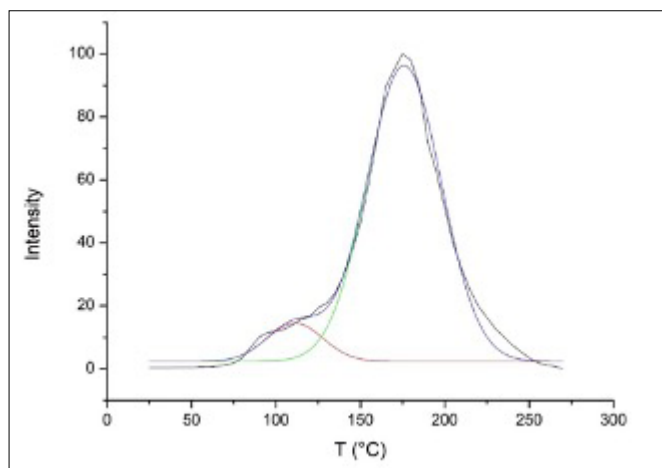


FIGURA 5. Andamento della emissione di Hg vapore con la temperatura per il campione Suolo (linea nera). Sovrapposta la deconvoluzione (linea blu) con i singoli contributi a 111 °C (linea rossa) e 175 °C (linea verde). Intensità di emissione (in ng/m³) normalizzate rispetto al picco di massima emissione.

°C) è attribuibile ad Hg⁰ non legato o scarsamente legato alla matrice, mentre il picco a 175 °C ad Hg⁰ legato alla matrice.

Nel campione Suolo sono state effettuate una serie di misure con velocità di riscaldamento variabili da 8 °C/min a 35 °C/min per studiare la natura del secondo picco di emissione, ovvero quello relativo ad Hg⁰ legato. L'aumento della cinetica di riscaldamento (β) porta ad un aumento corrispondente della temperatura del massimo dei picchi di emissione (T_m) (Lord and Kittelberger, 1974). In un diagramma T_m^2/β vs. $1/T_m$ ottenuto considerando il secondo picco del campione Suolo si ottiene una relazione lineare la cui pendenza è E_a/R , dove E_a è l'energia di attivazione del processo di desorbimento e R la costante dei gas. I risultati sono mostrati graficamente nella Fig. 6

Dal valore della pendenza (6.6) si ottiene una energia di attivazione di 13.1 Kcal/mole. Questa energia di attivazione è simile alla energia di attivazione di 13.0 Kcal/mole per

il desorbimento di vapore di mercurio adsorbito nel sistema Fe-O-Hg riportata da Roseborough et al. (2006) e per il rilascio di Hg^0 dal suolo (Siegel and Siegel, 1988). È da notare

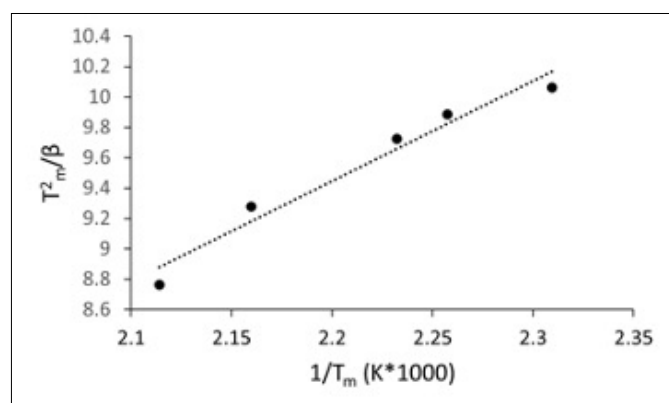


FIGURA 6. Relazione tra temperatura corrispondente al secondo picco di emissione termica (T_m) e velocità di riscaldamento (β) per il campione Suolo. A tratteggio la regressione lineare sui punti ($R^2=0.96$).

che l'entalpia di vaporizzazione di Hg^0 riportata in letteratura è 13.99 Kcal/mole, mentre l'energia di attivazione per il rilascio di Hg^{2+} legato al suolo riportata in letteratura è 17.3 ± 7.7 Kcal/mole. Queste osservazioni suggeriscono che il secondo picco osservato nella emissione termica sia per il campione Std_{scisto} (117 °C) che Suolo (111 °C) sia effettivamente attribuibile ad Hg^0 legato alla matrice.

La deconvoluzione della curva di desorbimento termico del campione Std_{scisto} indica che il primo e secondo picco contribuiscono al totale della emissione per il 6% e 17%, rispettivamente. Se il primo picco è attribuito ad Hg^0 non legato, la quantità di Hg^0 attesa sulla base della concentrazione totale del campione e della quantità di campione utilizzato, è 23 ng, mentre la quantità complessiva di Hg^0 data dalla somma dei contributi di entrambi i picchi è 90 ng. I dati di emissione alla temperatura costante di 100 °C per campione Std_{scisto} (Fig. 2) indicano che 23 ng si ottengono dopo circa 4 ore di emissione, e 90 ng si ottengono dopo circa 36 ore. È da notare che un tempo di 4 ore è coerente con il recupero maggiore del 90% ottenuto per il campione Std_{Hg^0} che contiene Hg^0 solo nella forma libera (Figura 1). Per far desorbire anche Hg^0 legato è quindi necessario protrarre il riscaldamento a 100 °C fino a 36 ore.

Assumendo quindi che dopo 36 ore di emissione a 100 °C si abbia rilascio totale di Hg^0 , applicando queste condizioni al Suolo (Fig. 3) si ottiene per questo campione una frazione di Hg^0 del 5% circa rispetto al totale.

Gli esperimenti di rilascio di Hg volatile registrato in continuo aumentando la temperatura condotti sul campione ERM-CE464, costituito da metilmercurio, e su cinabro sono riportati nelle Figg. 7a e 7b.

Nelle condizioni dell'esperimento, l'emissione di mercurio volatile dal campione di cinabro è rilevabile a temperature superiori a circa 150 °C. Il picco di massima emissione non è stato raggiunto durante l'esperimento in accordo con i dati di letteratura che indicano valori variabili da 300 °C a 440 °C, che decrescono nel caso di metacinabro. Per il campione di metilmercurio l'emissione inizia a circa 110

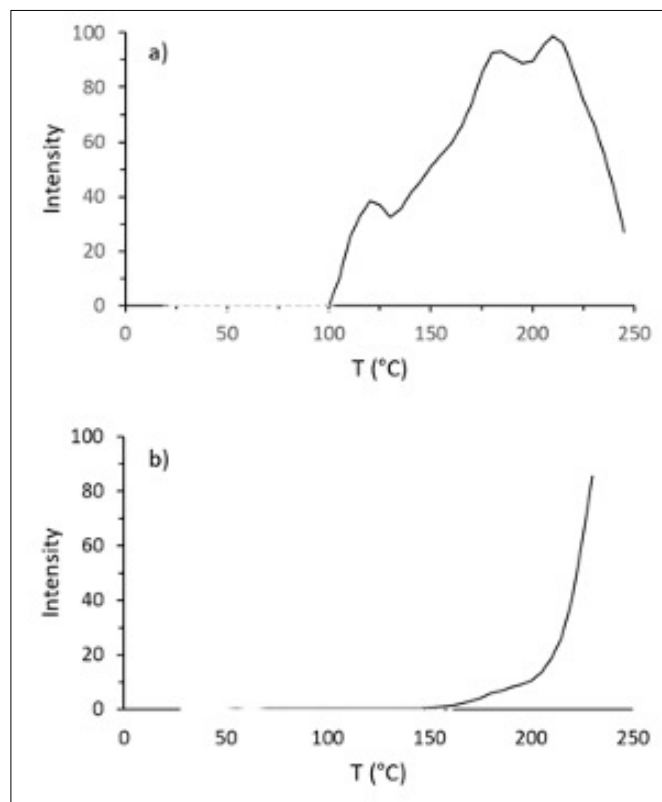


FIGURA 7. Andamento della emissione di Hg vapore con la temperatura per ERM-CE464 (metilmercurio) (a) e cinabro (b). Intensità di emissione (in ng/m^3) in (a) normalizzate rispetto al picco di massima emissione.

°C e mostra un andamento complesso con picchi di emissione a circa 120, 180 e 215 °C.

Per quanto concerne $HgCl_2$ (che non è stato analizzato nel corso dei nostri esperimenti), dati di letteratura indicano massimi di emissione a temperature comprese tra 150 °C e 270 °C (Pavlin et al., 2018; Reis et al., 2012; Reis et al., 2015; Biester and Zimmer, 1998; do Valle et al., 2006; Hoidová et al., 2009). Il contributo di queste specie alle temperature di 80 °C e 100 °C appare quindi non significativo.

4. CONCLUSIONI

Gli esperimenti effettuati in questo studio indicano che utilizzando un metodo di desorbimento termico alla temperatura costante di 100 °C sono sufficienti 4 ore per un recupero superiore al 90 % di Hg^0 libero (o debolmente legato alla matrice del solido). I risultati evidenziano inoltre che nei campioni naturali si ha un quadro più complesso che porta a tempi di desorbimento più lunghi per determinare la totalità del mercurio elementare presente nel campione. Questo riflette il fatto che la cinetica del desorbimento termico è limitata dai processi di diffusione, che sono dipendenti dalla temperatura, ma anche dalla forma e distribuzione di Hg nel solido. Nei campioni naturali analizzati (Std_{scisto} e Suolo), è stata riscontrata la presenza di una componente di Hg^0 legato alla matrice in accordo con quanto riportato in letteratura. In particolare, i risultati suggeriscono che alla temperatura costante di 100 °C il rilascio totale di Hg^0 nelle due forme, libero e legato, avviene dopo 36 ore di riscaldamento. Inoltre, gli esperimenti e la bibliografia di riferimento, indicano che in queste con-

dizioni sperimentali l'emissione di specie diverse da Hg⁰ appare trascurabile.

Ai fini dell'analisi di rischio, dove è necessario per il corretto utilizzo della Banca Dati Iss-Inail identificare la frazione volatile di mercurio presente nel suolo, il metodo proposto di quantificazione diretta del mercurio elementare assume una rilevanza significativa con la quale è possibile allineare il principio di precauzione con quello dell'efficacia e sostenibilità economica dell'intervento.

BIBLIOGRAFIA

- ASTM (1995). *Standard Guide for Risk Based Corrective Actions Applied at Petroleum Release Sites*, Report E-1739-95.
- ASTM (1998). *Standard Provisional Guide for Risk-Based Corrective Action*, Report PS104-98.
- ASTM (2000). *Standard Guide for Risk-Based Corrective Action*, Report E2081-00.
- BERNHOF T. R.A. (2012). *Mercury Toxicity and Treatment: A Review of the Literature*. J Environ Public Health. doi: 10.1155/2012/460508.
- BIESTER H. AND ZIMMER H. (1988). *Solubility and Changes of Mercury Binding Forms in Contaminated Soils after Immobilization Treatment*. Environ. Sci. Technol. 32: 2755–2762.
- BIESTER H., GOSARB M., MÜLLER G. (1999). *Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine*. J. Geochem. Explor. 65: 195-204.
- BLOOM N.S., PREUS E., KATON J. *et al.* (2003). *Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils*. Anal. Chim. Acta 479: 233-248.
- BOLLEN A., WENKE A., BIESTER H. (2008). *Mercury speciation analyses in HgCl₂-contaminated soils and groundwater—implications for risk assessment and remediation strategies*. Water Res 42: 91–100.
- BRIGGS C. AND GUSTIN M.S. (2013). *Building upon the conceptual model for soil mercury flux: evidence of a link between moisture evaporation and Hg evasion*. Water Air and Soil Pollution 224, 1744.
- CHARLET L., BOSBACH D., PERETYASHKO T. (2002). *Natural attenuation of TCE, As, Hg linked to heterogeneous oxidation of Fe(II): an SFM study*. Chem. Geol. 190, 303-319.
- COSTA M. AND LISS P. (2000). *Photoreduction and evaluation of mercury from sea water*. Sci Total Environ 261:125–135.
- COUFALÍK P. AND KOMÁREK J. (2014). *The use of thermal desorption in the speciation analysis of mercury in soil, sediments and tailings*. J. Anal. Chem. 69: 1123-1129.
- COUFALÍK P., KRÁSENSKÝ P., DOSBABA M. *et al.* (2012). *Sequential extraction and thermal desorption of mercury from contaminated soil and tailings from Mongolia*, cent. eur.j.chem. 10: 1565–1573.
- DINI A., BENVENUTI M., COSTAGLIOLA P. *et al.* (2001). *Mercury deposits in metamorphic settings: the example of Levigliani and Ripa mines, Apuane Alps (Tuscany, Italy)*. Ore Geology Reviews 1:149-167.
- DIXON K.L. AND NICHOLS R.L. (2006). *Soil vapor extraction system design: A case study comparing vacuum and pore-gas velocity cutoff criteria*. Rem. J. 17: 55-6
- D.LGS. 152/06 (2006). Norme in materia ambientale. Pubblicato nella Gazzetta Ufficiale N.88 del 14 Aprile 2006, Supplemento Ordinario n.96.do.
- VALLE C.M., SANTANA G.P., AUGUSTI R. *et al.* (2005). *Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil)*. Chemosphere 58: 779-792.
- DO VALLE C.M., SANTANA G.P., WINDMÖLLER C.C. (2006). *Mercury conversion processes in Amazon soils evaluated by thermodesorption analysis*. Chemosphere 65: 1966–1975.
- DOUGLAS T.B., BALL A.F., GINNINGS D.C. (1951). *Heat capacity of liquid mercury between 0° and 450 °C; calculations of certain thermodynamic properties of the saturated liquid and vapor*. J. Res. Nat. Bur. Std. 46: 334-348.
- FANG S.C. (1981). *Studies on the sorption of elemental mercury vapor by soils*. Arch. Environm. Contain. Toxicol. 10: 193-201.
- GILLI R.S, KARLEN C., WEBER M. *et al.* (2018). *Speciation and mobility of mercury in soils contaminated by legacy emissions from a chemical factory in the Rhône Valley in Canton of Valais, Switzerland*. Soil Syst. 2, 44.
- HA J., ZHAO X., YU R. *et al.* (2017). *Hg(II) reduction by siderite (FeCO₃)*. Appl. Geochem. 78: 211-218
- HOJDOVÁ M., NAVRÁTIL T., ROHOVEC J. *et al.* (2009). *Mercury distribution and speciation in soils affected by historic mercury mining*. Water Air Soil Pollut. 200: 89–99.
- ISS-INAIL (2018). “Banca Dati ISS-INAIL per Analisi di Rischio Sanitario Ambientale” e documento di supporto.
- ISPRA (2008). Istituto Superiore per la Protezione e Ricerca Ambientale (ex APAT). “*Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati*” (Rev.2). Disponibile al seguente indirizzo web: <https://www.isprambiente.gov.it>
- JEW A., KIM C.S., RYTUBA J.J. *et al.* (2011). *New technique for quantification of elemental Hg in mine wastes and its implications for mercury evasion into the atmosphere*. Environ. Sci. Technol. 45: 412–417
- KIM C. S., BLOOM N. S., RYTUBA, J. J. *et al.* (2003). *Mercury speciation by x-ray absorption fine structure spectroscopy and sequential chemical extractions: A comparison of speciation methods*. Environ. Sci. Technol. 37: 5102–5108.
- LANDA E.R. (1978). *The retention of metallic mercury vapor by soil*. Geochim. Cosmochim. Acta 42: 1407-1411.
- LIU J., CHENEY M.A., WU F. *et al.* (2011). *Effects of chemical functional groups on elemental mercury adsorption on carbonaceous surfaces*. J. Hazard. Mat. 186: 108-113.
- LORD F.M. AND KITTELBERGER J.S. (1974). *On the determination of activation energies in thermal desorption experiments*. Surf. Sci. 43: 173-182.
- MILLER C.L., WATSON D.B., LESTER B.P. *et al.* (2015). *Formation of Soluble Mercury Oxide Coatings: Transformation of Elemental Mercury in Soils*. Environ. Sci. Technol. 49: 12105–12111.

- MONTOYA A.J., LENA J.C. AND WINDMÖLLER C.C. (2019). *Adsorption of gaseous elemental mercury on soils: Influence of chemical and/or mineralogical characteristics*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 170: 98–106.
- NIREL P.M.V. AND MOREL F.M.M. (1990). *Pitfalls of sequential extractions*. *Water Res.* 24: 1055–1056.
- NÓVOA-MUÑOZ J.C., PONTEVEDRA-POMBAL X., MARTÍNEZ-CORTIZAS A. *et al.* (2008). *Mercury accumulation in upland acid forest ecosystems nearby a coal-fired power-plant in Southwest Europe (Galicia, NW Spain)*. *Sci. Tot. Env.* 394: 303–12.
- O'CONNOR D., HOU D., YONG SIK OK Y. S. *et al.* (2019). *Mercury speciation, transformation, and transportation in soils, atmospheric flux, and implications for risk management: A critical review*. *Environment International* 126: 747–761.
- O'LOUGHLIN E.J., KELLY S.D., KEMNER K.M. *et al.* (2003). *Reduction of Ag(I), Au(III), Cu(II), and Hg(II) by Fe(II)/Fe(III) hydroxysulfate green rust*. *Chemosphere* 53(5):437–46.
- PARK M.-O, KIM M.-H, HONG Y. (2020). *The kinetics of mercury vaporization in soil during low-temperature thermal treatment*. *Geoderma* 363: 114150.
- PAVLIN M., POPOVIĆ A., JAČIMOVIĆ R. *et al.* (2018). *Mercury fractionation in gypsum using temperature desorption and mass spectrometric detection*. *Open Chem.* 16: 544–555.
- PROTANO G. AND NANNONI F. (2018). *Influence of ore processing activity on Hg, As and Sb contamination and fractionation in soils in a former mining site of Monte Amiata ore district (Italy)*. *Chemosphere* 199: 320–330.
- RADOJEVIĆ M. AND BASHKIN V. (1999). *Practical Environmental Analysis*. RSC Publishing, Cambridge, 325–330.
- REIS A.T, COELHO J.P., RUCANDIO I. *et al.* (2015). *Thermo-desorption: A valid tool for mercury speciation in soils and sediments?* *Geoderma* 237–238: 98–104.
- REIS A.T., COELHO J.P., RODRIGUES S.M. *et al.* (2012). *Development and validation of a simple thermo-desorption technique for mercury speciation in soils and sediments*. *Talanta* 99: 363–368.
- REVIS N.W., OSBORNE T.R., HOLDSWORTH G. *et al.* (1990). *Mercury in soil: a method for assessing acceptable limits*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 19: 221–226.
- RINKLEBE J., DURING A., OVERESCH M., *et al.* (2010). *Dynamics of mercury fluxes and their controlling factors in large Hg-polluted floodplain areas*. *Env. Poll.* 158: 308–318.
- RINKLEBE, J., DURING, A., OVERESCH, M. *et al.* (2009). *Optimization of the simple field method to determine mercury volatilization from soils—examples of 13 sites in floodplain ecosystems at the Elbe River (Germany)*. *Ecological Engineering*, 35, 319–328.
- ROSEBOROUGH D., THELID M.G, AUNE R.E. *et al.* (2006). *The Surface Behavior of Mercury on Iron Systems*. *Metall. Mat. Trans.* 37B: 1049–1056.
- SCHUSTER E. (1991). *The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes - A review of the literature*. *Water, Air, and Soil Pollution* 56: 667–680.
- SIEGEL S.N. and SIEGEL B.Z. (1988). *Temperature determinants of plant-soil-air mercury relationships*. *Water Air Soil Poll.* 40: 433–448.
- SKYLLBERG U., BLOOM P.R., QIAN J. *et al.* (2006). *Complexation of mercury (II) in soil organic matter: EXAFS evidence for linear two-coordination with reduced sulfur groups*. *Env. Sci. Technol.* 40: 4174–4180.
- SLADEK C. AND GUSTIN M.S. (2003). *Evaluation of sequential and selective extraction methods for determination of mercury speciation and mobility in mine waste*. *Appl. Geochem.* 18: 567–576.
- SLOWEY A.J., JOHNSON S.B., RYTUBA J.J. *et al.* (2005). *Role of Organic Acids in Promoting Colloidal Transport of Mercury from Mine Tailings*. *Env. Sci. Technol.* 39: 7869–7874
- SVENSSON M., DÜKER A., ALLARD B. (2006). *Formation of cinnabar – estimation of favourable conditions in a proposed Swedish repository*. *J. Hazard. Mat.* B136: 830–836.
- TAUBE F., POMMER L., LARSSON T. *et al.* (2008). *Soil remediation – mercury speciation in soil and vapor phase during thermal treatment*. *Water Air Soil Pollut.* 193: 155–163.
- TERZANO R., SANTORO A., SPAGNUOLO M. *et al.* (2010). *Solving mercury (Hg) speciation in soil samples by synchrotron X-ray microspectroscopic techniques*. *Environ. Poll.* 158: 2702–2710.
- TRŠIČ T., BIESTER H., GOSAR M. (2014). *Leaching mercury from soils at extremely contaminated historical roasting sites (Idrija area, Slovenia)*. *Geoderma* 226–227: 213–222.
- TURDUKOZHAIEVA A.M. (2012). *The temperature dependence of mercury saturated vapor pressure over the whole range of its liquid state*. *Russ. J. Phys. Chem.* 86: 702–704.
- ULLRICH S., ILYUSHCHENKO M.A., USKOV, G.A. *et al.* (2007). *Mercury distribution and transport in a contaminated river system in Kazakhstan and associated impacts on aquatic biota*. *Appl. Geochem.* 22: 2706–2734.
- WATSON D., MILLER C., LESTER B. *et al.* (2015). *Mercury source zone identification using soil vapor sampling and analysis*. *Front. Environ. Sci. Eng.* 9: 596–604.
- WINDMÖLLER C.C., DURÃO JÚNIOR W.A., DE OLIVEIRA A. *et al.* (2015). *The redox processes in Hg-contaminated soils from Descoberto (Minas Gerais, Brazil): implications for the mercury cycle*. *Ecotoxicol Environ Saf.* 112: 201–11.
- WINDMÖLLER C.C., SILVA N.C., ANDRADE P.H.M. *et al.* (2017). *Use of a direct mercury analyzer for mercury speciation in different matrices without sample preparation*. *Anal. Methods* 9: 2159–2167.
- WU S., UDDIN M.A., NAGANO S. *et al.* (2011). *Fundamental study on decomposition characteristics of mercury compounds over solid Powder by temperature programmed decomposition Desorption mass spectrometry*. *Energy & Fuels* 25: 144–53.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia la Dott.ssa M. Valerio e il Prof. M. D'Orazio per il supporto analitico.

Definizione dei valori di fondo di metalli e metalloidi nei suoli del Veneto

Background values of some metals and metalloids in soils of Veneto Region

PAOLO GIANDON, ADRIANO GARLATO*, FRANCESCA RAGAZZI

ARPAV, Unità Organizzativa Qualità del Suolo – Treviso

*Corresponding author

E-mail: adriano.garlato@arpa.veneto.it

SOMMARIO

La valutazione dello stato di contaminazione dei suoli da metalli e metalloidi richiede una preventiva valutazione delle concentrazioni di quest'ultimi naturalmente presenti.

A partire dal 1998 ARPA Veneto ha condotto indagini sistematiche sulla concentrazione di alcuni metalli e metalloidi nei suoli della regione, prelevando e analizzando circa 4131 campioni, di cui circa 2337 superficiali (0-40 cm) e 1794 profondi (70-100 cm) con l'obiettivo di definire dei valori di fondo che ai sensi dell'art. 240, comma b, del D.Lgs 152/2006 possono sostituirsi alle CSC per l'identificazione di aree potenzialmente contaminate.

La scelta dei siti di campionamento è stata effettuata seguendo l'"approccio tipologico" definito nella norma ISO 19258:2005, cioè in funzione del materiale di partenza e delle tipologie di suolo, scegliendo i siti da analizzare all'interno di aree omogenee chiamate unità fisiografiche o deposizionali

I valori di fondo sono stati quindi definiti all'interno di tali aree omogenee. Il risultato è l'identificazione, per alcuni metalli in specifiche aree, di valori di fondo superiori alle concentrazioni soglia di contaminazione definite dalla legislazione ambientale italiana.

Parole chiave: suolo, metalli, valori di fondo, contaminazione, valutazione

ABSTRACT

Sustainable land management needs to be based on reliable data that allow to plan economic and social development. Soil is part of these necessary information as it is an essential component of environment, which is subjected to increasing pressures that can lead to accumulation of contaminants and metals among these.

In order to assess soil contamination by metals it is necessary to know natural content due to the composition of the minerals in parent material. Actually such concentrations, especially for some metals, can vary greatly depending on the material from which the soil has developed (Alloway 1995; Kabata Pendias 2001, Adriano 2001). In Veneto region rocks of very different origin and composi-

tion determine concentration of metals in soil quite different throughout national territory

Determination of metal background values in soil was carried out as specified by ISO 19258:2005 (Soil Quality - Guidance on the determination of background values), the international reference for sampling, analysis and data elaboration.

According with ISO standard pedo-geochemical background content represents the concentration of elements generated by the characteristic features of pedogenesis, such as composition and alteration of the rock and any movement in soil. On the other hand background content refers to the concentration of an element in a specific type of soil, located in an area or region, resulting from both natural, geological and pedological processes and including diffuse source inputs, such as atmospheric deposition and agricultural practices.

A survey on the concentration of some metals and metalloids in soils of Veneto (total area 18.407 km², 8.100 cultivated) carried on 4131 samples, of which 2337 topsoil and 1794 subsoil, allowed to define the background values for investigated metals. The choice of sampling sites was carried out following the "typological approach" of ISO 19258:2005, i.e. depending on the parent material, soil types and land use. Homogeneous areas were defined by parent material composition.

Two sampling depths were used, depending on soil horizon arrangement, following different strategies for plain and mountain areas: in plain the first sample was taken within upper horizon, up to a maximum depth of 40-50 cm (ploughed layer) and the second in the subsoil within the first soil horizon starting below 70 cm, that usually excludes a possible anthropogenic contribution. In mountain areas the first sample was taken within upper horizon, that has variable thickness, and the second in the subsoil within the first soil horizon starting below 70 cm, or, if soil was thinner, within the deeper layer.

The "pseudo-total" fraction through aqua regia extraction of antimony, arsenic, beryllium, cadmium, cobalt, chromium, copper, mercury, nickel, lead, selenium, tin, vanadium and zinc were determined. Statistical analysis was worked out

for the whole dataset and for each depositional/physiographic unit. Some descriptive statistics were performed, keeping separate values of upper horizons from the ones of deeper.

Particularly for some metals and in areas of volcanic substrates natural background values are often above threshold concentrations of contamination defined by the Italian environmental legislation. For many elements no significant difference between concentration in upper and deeper layer was found, as evidence that deposition and accumulation processes are not so diffuse in the regional territory. For some, such as copper, lead, selenium, mercury and zinc, some cases of upper/deeper layer concentration ratio higher than 30-50% occur, mainly due to diffuse pollution through deposition of traffic emission or fertilizer and pesticide distribution by farmers.

Keywords: soil, metals, background values, contamination, assessment

INTRODUZIONE

L'accertamento dello stato di contaminazione dei suoli, per quanto riguarda il contenuto in metalli e metalloidi, richiede una preventiva valutazione delle concentrazioni naturali presenti dovute alle caratteristiche dei materiali geologici di partenza da cui si è formato il suolo e ai processi pedogenetici (Alloway, 1995; Kabata Pendias, 2001, Adriano, 2001). Tali concentrazioni infatti, soprattutto per alcuni metalli, possono essere molto diverse nelle diverse aree del territorio regionale e in taluni casi con valori molto superiori ai limiti legislativi, ma di origine naturale.

A partire dal 2001, grazie ai rilevamenti effettuati per la realizzazione della carta dei suoli regionale alla scala 1:250.000 (ARPAV, 2005) e delle carte dei suoli alla scala 1:50.000 delle province di Treviso (ARPAV, 2008), Venezia (ARPAV, 2008), Padova (ARPAV, 2013), Vicenza (ARPAV, 2018) e Rovigo (ARPAV, 2018), si è deciso di verificare oltre alle caratteristiche di base dei suoli anche la concentrazione di alcuni metalli e metalloidi, con l'obiettivo di definire un quadro di riferimento a livello regionale. Nel 2011 è stato pubblicato un primo volume (ARPAV 2011) che riporta i risultati ottenuti con i dati raccolti fino al 2010; questo è stato rivisto nel 2019 per tener conto degli ulteriori dati raccolti, in particolare nelle aree in cui si disponeva di un numero limitato di campioni rispetto ai requisiti indicati dalla norma di riferimento.

Se in Italia per i suoli coltivati, e più in particolare per quelli della pianura padana, esiste una discreta bibliografia (tra gli altri ERSAF Lombardia, 2007; Regione Emilia Romagna, 2012) riguardo al contenuto in metalli pesanti e il loro comportamento, per i suoli di ambiente collinare e ancor più per i suoli alpini i dati sono molto scarsi (Sartori *et al.*, 2004) o circoscritti ad aree limitate (Buondonno *et al.*, 2003; Comolli e Ferrè, 2004; Bini e Michelutti, 1997; Michelutti e Gottardo, 1997).

Dal punto di vista normativo il Decreto Legislativo n. 152 del 03 aprile 2006 "Testo Unico recante le Norme in Materia Ambientale (TUA)", laddove disciplina, al titolo V (articoli 239-253), criteri, procedure e modalità di messa in

sicurezza, bonifica e ripristino ambientale dei siti inquinati, all'art. 240, comma 1, lettera b), definisce la Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC) precisando che: "Nel caso in cui il sito potenzialmente contaminato sia ubicato in un'area interessata da fenomeni antropici o naturali che abbiano determinato il superamento di una o più concentrazioni soglia di contaminazione, queste ultime si assumono pari al valore di fondo esistente per tutti i parametri superati". Il riferimento ai valori di fondo, in questo caso solo di origine naturale, è stato ripreso anche dalla normativa in tema di gestione delle terre e rocce da scavo (art. 7 e 20 del DPR 120/2017) e successivamente dal regolamento relativo agli interventi di bonifica nelle aree destinate alla produzione agricola (D.M. 46/2019).

Per quanto riguarda le modalità tecniche per definire il livello di fondo dei metalli nel territorio veneto è stata particolarmente importante l'approvazione da parte della giunta regionale di criteri univoci per determinare il valore di fondo naturale dei metalli nei suoli, avvenuta con DGRV 464 del 2/3/2010; lo scopo del provvedimento era quello di fornire indirizzi operativi per le indagini da eseguire sui suoli, allo scopo di poter distinguere tra situazioni di effettivo inquinamento causate da apporti esterni al suolo (processo esogeno) e situazioni di elevata concentrazione naturale degli elementi presenti nel suolo (processo endogeno).

Più recentemente anche il Sistema Nazionale per la Protezione Ambientale ha approvato delle Linee guida per la determinazione dei valori di fondo nei suoli e nelle acque sotterranee (SNPA, 2017).

Relativamente alle concentrazioni limite individuate dalla normativa italiana, la tabella 1 dell'allegato 5 alla parte IV, titolo V del DLgs 152/2006 riporta i valori di CSC per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) e per i siti ad uso commerciale e industriale (colonna B); le CSC così definite costituiscono il riferimento anche per la possibilità di riutilizzare le terre e rocce da scavo come sottoprodotto.

Un altro riferimento normativo è il D.Lgs. 99/92 che indica i valori limite massimi oltre i quali non è consentita la distribuzione al suolo di fanghi di depurazione.

Ultimo in ordine di tempo, ma non meno importante è il DMA 46/2019 che ha definito delle CSC per le aree agricole come previsto dall'art. 241 del TUA.

Si deve tener conto del fatto che per tutti i casi citati la legislazione fa riferimento solo ai contenuti estraibili in acqua regia (contenuto pseudo-totale) che corrisponde circa al 70-90% del totale (Alloway, 1995), dato che risulta inadeguato a descrivere la reale biodisponibilità dell'elemento.

È da evidenziare che i valori di concentrazione che saranno discussi nel presente lavoro sono riferiti alla sola frazione inferiore ai 2 mm, senza considerare lo scheletro, a differenza di quanto stabilito dal D.Lgs. 152/2006 che prevede di esprimere le concentrazioni riferendole alla totalità dei materiali secchi comprensiva dello scheletro, inferiore a 2 cm. Tale differenza porta ad una potenziale sovrastima dei valori riscontrati, che è nulla nei casi in cui la frazione grossolana costituita dalle particelle con diametro

Tabella 1. Limiti massimi imposti dalla legge alla concentrazione dei metalli pesanti nel suolo (mg/kg s.s.) per l'utilizzo di fanghi (D.lgs 99/92 e Dir. 86/278/CEE) e valori di concentrazione soglia di contaminazione nel suolo riferiti a siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (col. A) e commerciale e industriale (col. B) e per le aree agricole (DM 46/2019)

Metallo	DM 46/2019	Dir. 86/278/ CEE	D.Lgs 99/92	D.Lgs. 152/06	
				Col. A	Col. B
Antimonio	10	--	--	10	30
Arsenico	30	--	--	20	50
Berillio	7	--	--	2	10
Cadmio	5	1-3	1,5	2	15
Cromo	150	--	--	150	800
Cromo VI	2	--	--	2	15
Cobalto	30	--	--	20	250
Mercurio	1	1-1,5	1	1	5
Nichel	120	30-75	75	120	500
Piombo	100	50-300	100	100	1000
Rame	200	50-140	100	120	600
Selenio	3	--	--	3	15
Tallio	1	--	--	1	10
Vanadio	90	--	--	90	250
Zinco	300	150-300	300	150	1500

compreso tra 2 e 20 mm sia assente, tipicamente in tutte le aree della bassa pianura veneta, mentre può arrivare ad essere fino anche al 20-30% in più del valore calcolato come da D.Lgs. 152/2006, nei casi in cui la frazione grossolana rappresenti fino al 20-30% del peso totale del suolo, situazione frequente nelle aree di montagna e dell'alta pianura veneta.

Dal confronto tra i limiti previsti dalle diverse norme citate (tabella 1) emerge una certa corrispondenza, in particolare per cadmio, mercurio, piombo e rame, tra i limiti fissati per l'utilizzo agricolo di fanghi e quelli della concentrazione soglia di contaminazione per la bonifica dei siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (col. A); anche per gli altri metalli si rileva comunque una similitudine tra i valori individuati dalle due norme, se pure con un minor grado di corrispondenza.

Ciò sta ad indicare un sostanziale consolidamento delle valutazioni sui livelli di concentrazione che possono causare danno al suolo e più in generale alla catena alimentare, anche in considerazione del principio di precauzione più volte stabilito dalle normative sanitarie ed ambientali europee e nazionali.

MATERIALI E METODI

Per la determinazione dei valori di fondo dei metalli nel suolo è stata utilizzata la procedura della norma UNI EN ISO 19258 (*Soil Quality – Guidance on the determination of background values*) che rappresenta il riferimento a livello internazionale per le modalità di campionamento, analisi ed elaborazione dei dati.

La norma distingue tra contenuto di fondo naturale (*pedo-geochemical background content*) e contenuto di fondo antropico (*background content*): il primo individua la concentrazione di elementi che è generata dai fattori caratteristici della pedogenesi, quali ad esempio la composizione ed alterazione della roccia madre e le eventuali successive movimentazioni all'interno del suolo, e può essere considerato come contenuto naturale di un elemento; il secondo si riferisce invece alla concentrazione di un elemento riferito ad un tipo di suolo, localizzato in un'area o regione definita, che comprende sia le concentrazioni determinate da sorgenti naturali, sia quelle dovute a sorgenti diffuse non naturali, quali ad esempio la deposizione atmosferica e le pratiche agronomiche ordinarie per quella certa area o regione.

Nel 2017 il Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente ha emanato delle Linee Guida (SNPA, 2017) che danno indicazioni più precise sulle modalità da seguire per la definizione dei valori di fondo esplicitando in maniera più chiara i concetti già definiti nella norma ISO 19258.

Unità fisiografiche e unità deposizionali

La scelta dei punti di campionamento è stata effettuata seguendo l'"approccio a giudizio di esperto" (*judgemental approach*) definito dalla norma ISO 19258:2005, cioè prevedendo un campionamento rappresentativo di aree omogenee in funzione del materiale di partenza e delle tipologie di suolo; tali aree sono state definite con criteri diversi nei principali ambienti della regione: per la pianura, dove i suoli si sono origi-

nati da materiali alluvionali e queste aree omogenee sono state chiamate *unità deposizionali* (Fig. 1), il criterio è l'origine dei sedimenti dai quali si è formato il suolo (Ungaro et al., 2008; Amorosi & Sammartino, 2006; Giandon et al., 2004), mentre nell'area montana, dove i suoli si sono formati dai materiali presenti sul posto e le aree omogenee sono state chiamate *unità fisiografiche* (Fig. 2), l'elemento di differenziazione è costituito dalla litologia prevalente sulla quale si è sviluppato il suolo e la tipologia e i processi pedogenetici che lo caratterizzano (Garlato et al., 2008; Sartori et al., 2004).

Campionamento e analisi

I siti di campionamento sono stati individuati all'interno delle unità fisiografiche e deposizionali utilizzando i campioni prelevati da profili rappresentativi delle principali unità tipologiche di suolo descritte nella carta dei suoli e, dove questi non erano sufficientemente numerosi, da trivellate appositamente eseguite e descritte.

Nella scelta dei siti di campionamento si è inoltre tenuto in considerazione l'uso del suolo, scegliendo prevalentemente aree ad uso agricolo, ed evitando zone contaminate o troppo vicine a potenziali fonti inquinanti o che presentavano evidenti tracce di alterazioni antropiche.

La profondità di campionamento è stata scelta in funzione degli orizzonti pedologici, con metodologie diverse tra aree di pianura e di montagna. In montagna si è operato prelevando un campione dal primo orizzonte pedologico, di spessore variabile, utilizzato per la determinazione del valore di fondo naturale-antropico mentre, per la definizione del valore di fondo naturale o pedogeochimico, è stato prelevato un secondo campione in corrispondenza del primo orizzonte pedologico sotto i 70 cm quando possibile o, quando il suolo era meno profondo, in corrispondenza dell'orizzonte più profondo campionabile. In pianura i campioni per la determinazione del contenuto naturale sono stati prelevati in corrispondenza del primo orizzonte

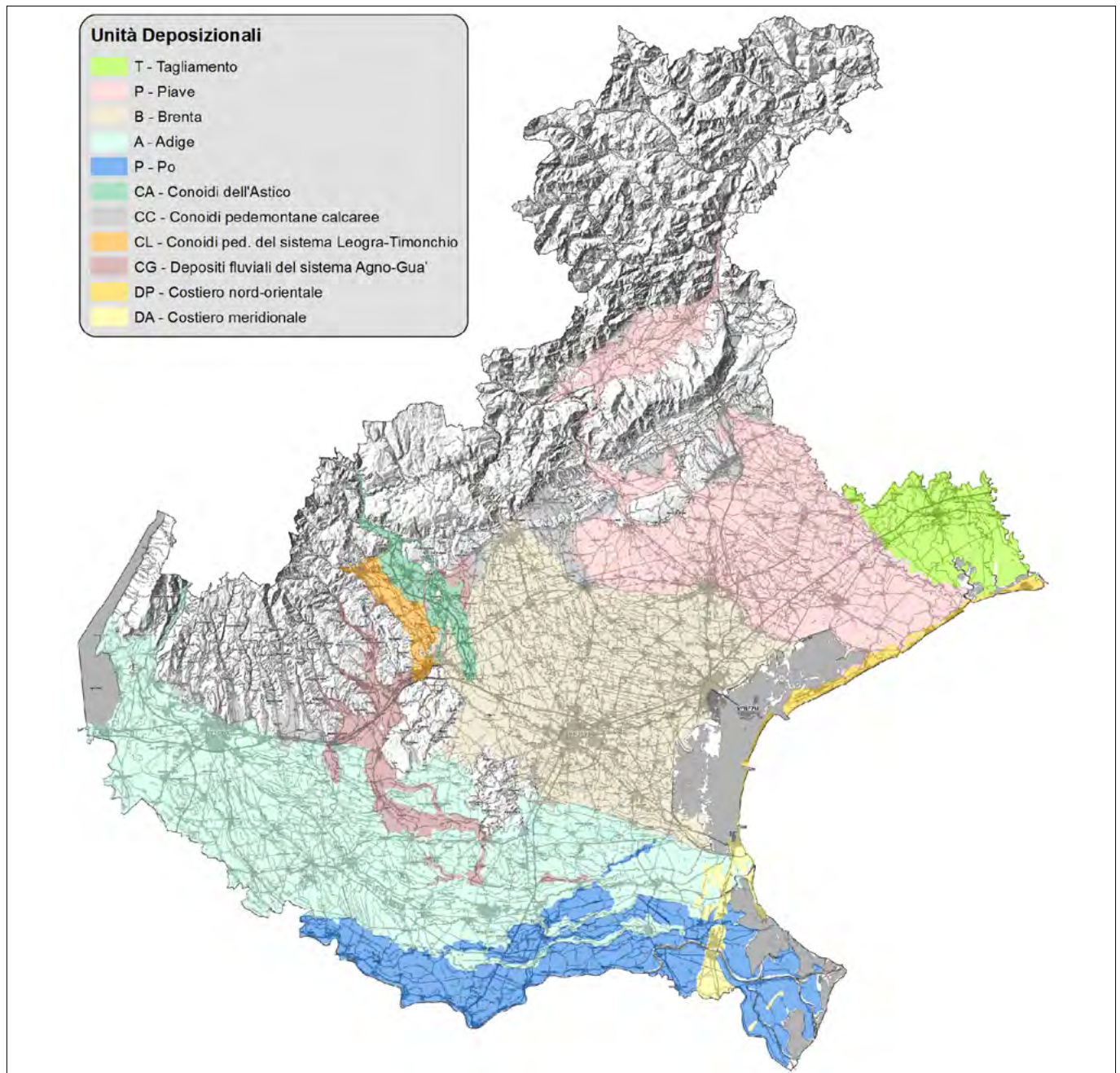


FIGURA 1. Unità deposizionali individuate nel territorio di pianura.

o strato pedologico sotto i 70 cm, ritenendo tale profondità sufficiente per poter escludere qualsiasi eventuale apporto antropico; per la determinazione del contenuto naturale-antropico si è campionato in corrispondenza dell'orizzonte lavorato fino ad una profondità massima di circa 40-50 cm.

I campioni analizzati sono stati complessivamente 2337 superficiali e 1794 profondi. In pianura ricadono 1906 campioni superficiali e 1480 profondi, mentre nell'ambiente montano-collinare 431 superficiali e 314 profondi.

Le determinazioni analitiche sono state effettuate presso il laboratorio ARPAV del Servizio Laboratori di Treviso, utilizzando metodi di analisi ufficiali riconosciuti a livello nazionale e/o internazionale ed eseguite sulla frazione granulometrica inferiore ai 2 mm (terra fine). I metalli analizzati sono antimonio, arsenico, berillio, cadmio, cobalto, cromo, rame, mercurio, nichel, piombo, selenio, stagno, vanadio, zinco; per misurarne la concentrazione nel suolo è stata eseguita la determinazione degli elementi in forma

“totale” (o *pseudo-total* secondo la terminologia anglosassone) cioè quelli presenti nella frazione estraibile con acqua regia.

Elaborazione dei dati

L'elaborazione statistica dei dati è stata condotta dapprima sull'intero *dataset*, per una prima stima dell'andamento delle concentrazioni, successivamente per ciascuna unità deposizionale/fisiografica.

Il numero di osservazioni all'interno delle unità è risultato variabile, poiché le unità presentano caratteristiche e accessibilità differenti e pertanto il numero di siti è stato progressivamente adeguato nel corso del rilevamento e durante l'elaborazione dei dati; per alcune unità, in particolar modo nell'area montana, il numero di dati a disposizione è risultato inferiore a 30, numero minimo consigliato nella norma ISO 19258 per una robusta elaborazione dei valori di fondo, ma comunque sufficiente per un'elaborazione statistica.

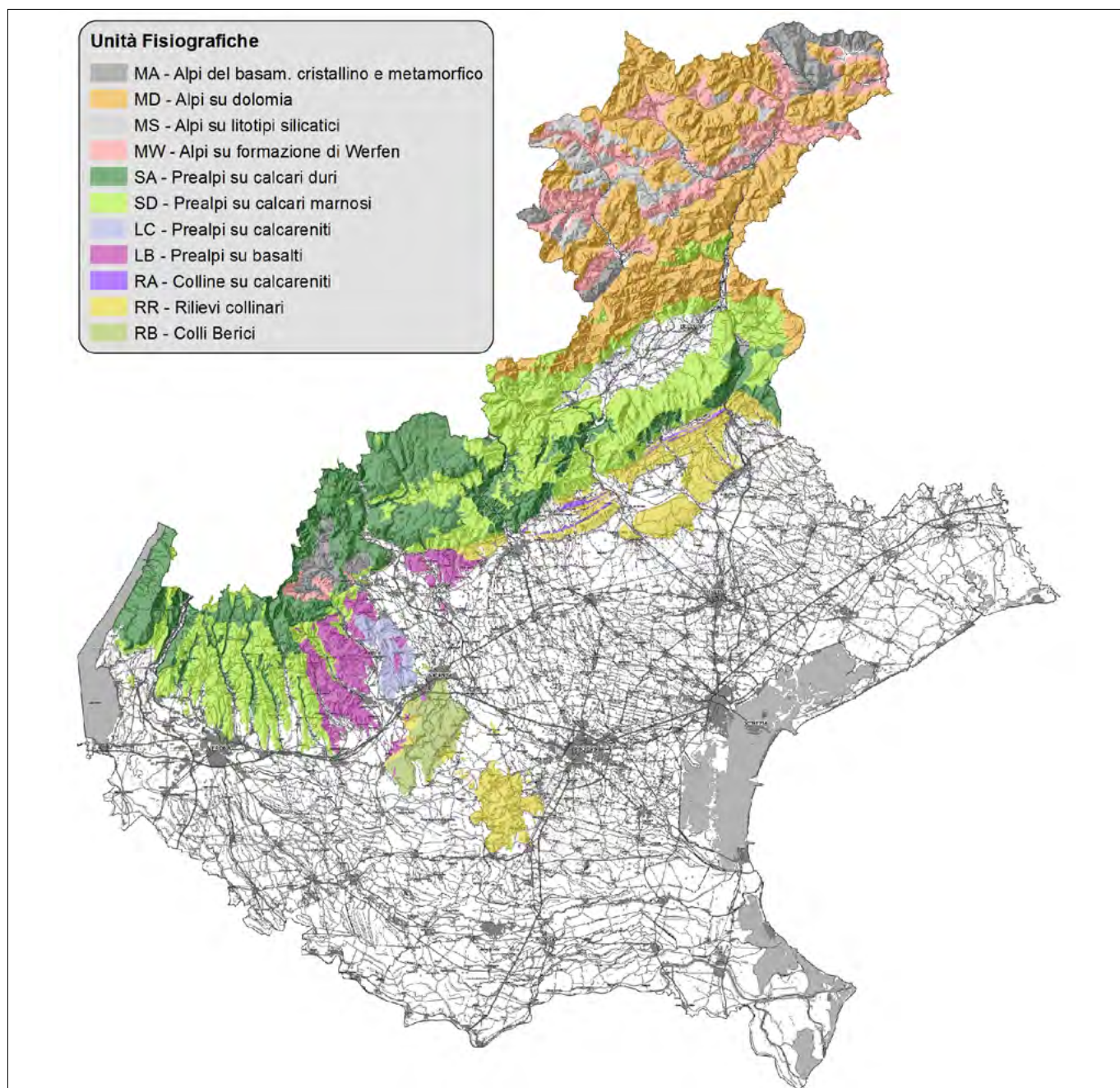


FIGURA 2. Unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare.

Le elaborazioni all'interno di queste unità, cautelativamente, sono state condotte sull'intero dataset senza separare orizzonti superficiali e profondi, portando così alla definizione di un unico valore di fondo.

Sui dati sono state eseguite alcune elaborazioni di statistica descrittiva per ciascun elemento, tenendo separati i valori degli orizzonti superficiali da quelli profondi; per ogni variabile sono stati determinati media, mediana, minimo, massimo, percentili (5°, 25°, 75°, 90° e 95°), deviazione standard, errore standard, coefficienti di asimmetria (*skewness*) e di curtosi (*kurtosis*), test per la normalità.

Per alcuni metalli il numero di valori "non detect", ovvero con concentrazione al di sotto del limite di misura (*Quantitation Limit*) è molto rilevante (es. cadmio e mercurio). Tale valore può essere definito come il livello più basso al quale una sostanza chimica può essere misurata con precisione, generalmente pari al limite di rilevabilità (*Detection Limit*) dello strumento moltiplicato per un fattore compreso fra tre e cinque.

In base alle indicazioni di letteratura, in particolare delle Linee Guida SNPA (SNPA, 2017), i dati sono stati trattati utilizzando il metodo della sostituzione semplice (*Simple Substitution Methods*), assegnando ai "non detect" un valore pari alla metà del *Quantitation Limit*. Quando il numero dei "non detect" è superiore al 15% del dataset, media e deviazione standard non sono idonee a descrivere la popolazione, pertanto i dati sono stati trattati utilizzando metodi non parametrici nel confronto tra gruppi ed è stata impiegata la mediana come parametro descrittore (Soliani, 2003).

Per ciascun parametro è stata verificata la normalità della distribuzione attraverso i test statistici di Kolmogorov-Smirnov, di Lilliefors e Shapiro-Wilk (Fig. 3); in caso negativo (Fig. 4), è stata effettuata la trasformazione logaritmica dei dati e quindi verificata nuovamente la normalità; nel caso la distribuzione non fosse neppure logaritmica è stata effettuata la trasformazione dei dati scegliendo quella più appropriata con il metodo di Box-Cox; anche

in quest'ultimo caso è stata verificata la normalità dei dati trasformati.

Sui dati, tal quali o trasformati a seconda dei casi, è stata eseguita la ricerca di eventuali *outliers*, che possono essere definiti come valori, all'interno di un dataset, non rappresentativi dell'insieme di dati nel suo complesso, perché quantitativamente in numero molto ridotto e qualitativamente caratterizzati da valori molto grandi o molto piccoli rispetto al resto del dataset (APAT-ISS, 2006). Tali valori estremi possono costituire dei "falsi outliers", che derivano da errori di trascrizioni, di codifica dei dati o da una qualsiasi inefficienza degli strumenti del sistema di rilevazione dei dati, o "veri outliers", valori estremi reali, spesso presenti in campo ambientale. La rimozione dei secondi e/o la mancata rimozione dei primi può condurre ad una errata visione del dataset (APAT-ISS, 2006). Gli *outliers* sono stati identificati sia con metodi grafici che con l'utilizzo di test statistici.

Una volta eliminati gli eventuali *outliers*, per ogni metallo è stato calcolato il valore di fondo, che corrisponde al valore del 95° percentile all'interno di ciascuna unità fisiografica/deposizionale. Per poter distinguere tra valore di fondo antropico e valore di fondo naturale sono stati tenuti distinti i valori delle concentrazioni negli orizzonti superficiali e profondi.

RISULTATI

Nella tabella 2 vengono riportati i valori di fondo per ogni metallo e metalloide definiti in ognuna delle diverse unità fisiografiche e deposizionali. Per ogni elemento, si è scelto di fornire un unico valore in ciascuna unità, corrispondente al valore più elevato tra il fondo antropico e quello naturale determinati. I due valori non sono stati tenuti separati perché spesso nelle determinazioni dei metalli sia per la caratterizzazione delle terre e rocce da scavo sia dei suoli da bonificare lo spessore minimo di campionamento è il metro. In tale spessore quindi i massimi riscontrabili, in assenza di contaminazione puntuale possono raggiungere il valore massimo trovato alle due profondità qui indagate.

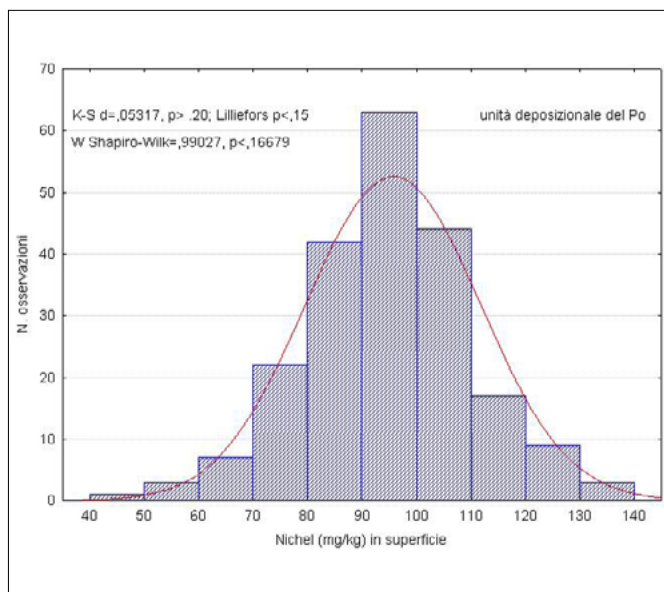


FIGURA 3. Esempio di verifica della normalità per Nichel nell'unità del Po.

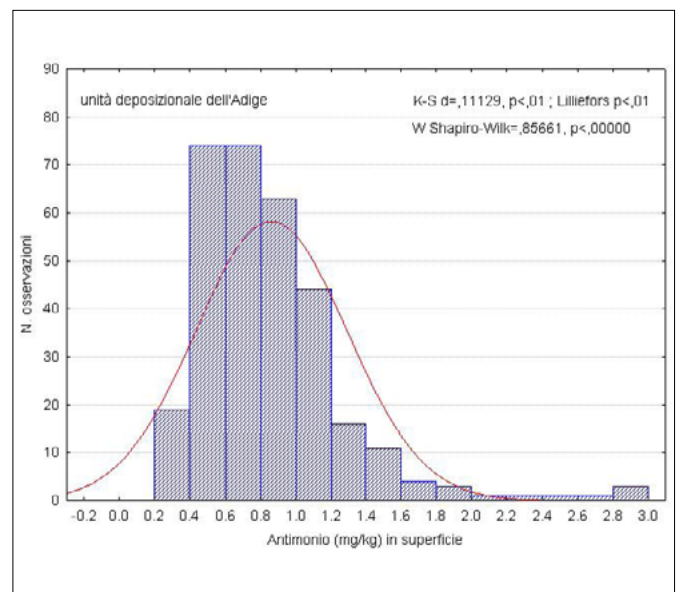


FIGURA 4. Esempio di distribuzione lognormale per Antimonio nell'unità dell'Adige.

Tabella 2. Valori di fondo nelle unità fisiografiche e deposizionali del Veneto, in rosso i valori maggiori delle concentrazioni soglia di contaminazione previsti per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) del DLgs 152/2006; * numero campioni per la determinazione del valore di fondo inferiore a 30, quantità consigliata dalla norma ISO 19258 (2005); nd: valore di fondo non determinato

Unità fisiografiche/ deposizionali	Sb	As	Be	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Sn	V	Zn
Tagliamento (T)	1.1	15	1.8	0.59	12	68	0.26	43	30	49	0.76	3.1	88	90
Piave (P)	1.0	14	1.6	0.70	15	62	0.26	51	37	192	0.51	3.9	86	120
Brenta (B)	2.0	46	2.1	0.93	16	63	0.51	38	56	110	0.36	6.3	84	143
Adige (A)	1.6	40	1.5	0.93	19	124	0.21	103	57	97	0.75	4.2	80	150
Po (O)	1.3	28	1.7	0.54	20	162	0.08	130	34	66	0.91	3.7	89	111
Costiero nord-orientale (DP)	0.6	11	0.6	0.25	6.0	32	0.37	19	38	45	0.32	2.0	43	70
Costiero meridionale (DA)	1.0	23	1.1	0.26	16	166	0.13	105	42	48	0.68	4.7	70	158
Conoidi pedemontane calcaree (CC)	0.84	13	1.6	0.92	22	103	0.21	81	42	141	0.40	3.7	84	113
Conoidi dell'Astico (CA)	3.3	25	1.8	0.74	25	84	0.36	66	65	101	0.52	7.2	190	150
Conoidi pedem. del sistema Leogra-Timonchio (CL)	2.7	28	1.9	0.74	27	90	0.18	47	90	90	0.37	6.0	129	195
Depositi fluviali del sistema Agno-Guà (CG)	1.9	21	1.5	0.66	50	190	0.10	160	88	103	0.42	3.4	151	160
Rilievi collinari (RR)	1.1	18	1.7	0.90	27	102	0.36	66	48	112	0.59	3.6	100	141
Colline su calcareniti (RA)	3.9	89	2.1	0.96	14	298	0.13	67	57	52	0.55	4.0	303	176
Colli Berici (RB)	4.5	39	2.8	1.8	31	199	0.14	111	72	81	0.59	4.4	226	145
Prealpi su calcareniti (LC)	1.8*	34*	2.7*	1.9*	39*	172*	0.13*	122*	39*	50*	0.74*	3.3*	162*	128*
Prealpi su basalti (LB)	1.6	14	2.1	0.56	79	313	0.15	251	57	99	0.47	4.2	212	177
Prealpi su calcari marnosi (SD)	2.6	17	2.3	2.2	35	175	0.28	148	133	88	0.81	3.4	138	197
Prealpi su calcari duri (SA)	3.3	27	2.7	3.8	36	123	0.33	92	101	96	1.1	4.9	175	220
Alpi su Formazione di Werfen (MW)	2.1*	30*	2.2*	1.8	19	73	0.70*	41	128	34	1.1*	2.5*	92*	148
Alpi su litotipi silicatici (MS)	2.1*	13*	2.2*	0.52*	31	72	0.19*	37	55	72	nd	nd	184*	122
Alpi su dolomia (MD)	2.3*	24*	1.4*	1.6	19	84	0.23*	46	61	39	0.50*	2.9*	96*	138
Alpi del basamento cristallino e metamorfico (MA)	2.6*	19*	1.6*	0.52	22	68	0.40*	46	90	48	nd	nd	69*	150

I metalli per i quali non si osservano in nessuna unità fisiografica/deposizionale superamenti delle concentrazioni soglia di contaminazione sono antimonio, mercurio e selenio; nella tabella è stato riportato anche lo stagno per il quale dal 2014 non esiste più un limite normativo espresso come contenuto totale.

Il cadmio mostra 2 soli superamenti entrambi in area prealpina, su calcari duri (SA) e, anche se con valori inferiori, su suoli sviluppati su calcari marnosi (SD); valori prossimi al limite ma inferiori si osservano anche sui colli Berici (RB) e in prealpi su calcareniti (LC). Per questo metallo le concentrazioni osservate in superficie e in profondità sono molto simili, confermando che i valori anomali riscontrabili sono imputabili al materiale di partenza e non ad apporti antropici: in sostanza il valore di fondo antropico e quello naturale sono uguali.

Il piombo presenta valori superiori al limite solo in area prealpina, sia su calcari duri che marnosi (SA e SD) e in area montana nell'unità delle alpi su formazione di

Werfen (MW). A differenza del cadmio il piombo mostra sempre un significativo arricchimento superficiale molto probabilmente dovuto alla deposizione atmosferica realizzata negli scorsi decenni per la presenza del piombo come antidetonante nelle benzine. Le concentrazioni superficiali più alte si sono riscontrate nelle aree prossime alla pianura ma su suoli non coltivati (prealpi) dove viene a mancare l'effetto "diluizione" dato dall'aratura che coinvolge uno spessore di suolo di almeno 30-40 cm.

Arsenico, berillio, cobalto, cromo, nichel, vanadio e zinco superano la concentrazione soglia di contaminazione prevista per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale in numerose unità, coinvolgendo una superficie significativa del territorio regionale. Valori di fondo superiori alle concentrazioni soglia di contaminazione definite per i siti ad uso commerciale e industriale (colonna B) si hanno solo per l'arsenico nell'unità delle colline su calcareniti (RA, 89 mg/kg).

Dal punto di vista geografico le aree con il maggior numero di superamenti sono le Prealpi su basalti in area montana e

i depositi fluviali del sistema Agno-Guà in pianura, che ricevono sedimenti proprio dall'alterazione dei basalti; in questi suoli cobalto, cromo, nichel, vanadio e zinco presentano valori di fondo nettamente superiori alle concentrazioni soglia di contaminazione. Oltre a queste due unità, concentrazioni elevate di diversi metalli si osservano anche nell'unità delle colline su calcareniti (RA) che però occupa una superficie estremamente limitata rispetto al territorio regionale. Per tutti i metalli sopracitati si osserva una sostanziale omogeneità tra valore di fondo naturale e antropico, ad eccezione dello zinco che mostra un leggero arricchimento superficiale soprattutto nelle unità coltivate di pianura.

Per il rame si è proceduto in maniera diversa in conseguenza del forte arricchimento superficiale osservato nelle aree a vigneto. Si è scelto quindi di trattare separatamente tutti i campioni raccolti su vigneto, indipendentemente dall'unità deposizionale/fisiografica di appartenenza, e definire per questo uso del suolo un valore di fondo antropico specifico, pari a 284 mg/kg, valore più che doppio rispetto al limite per le aree residenziali (120 mg/kg) e superiore anche alla CSC definita per le aree agricole (200 mg/kg). Tutti i restanti campioni sono stati trattati secondo le procedure standard ma nonostante questo si osservano due superamenti dei limiti di legge, nell'unità del Piave (P) e in quella delle conoidi pedemontane calcaree (CC), anche su suoli oggi non più a vigneto ma molto probabilmente così coltivati in passato e che quindi hanno mantenuto concentrazioni elevate.

In pianura, nelle unità di Po, Adige e Brenta, sono numerosi i valori di fondo superiori al limite mentre, all'estremo opposto, troviamo l'unità del Tagliamento, che non evidenzia nessun superamento, e quella del Piave che presenta un unico superamento per il rame, per i motivi sopra ricordati. Significativi, in termini di superficie coinvolta e per la pericolosità dell'elemento, sono i superamenti del limite per l'arsenico nei suoli formati dai depositi fluviali di Brenta e Adige.

In montagna l'unità che presenta il minor numero di superamenti è l'area alpina dove affiora il basamento cristallino e metamorfico (MA), dove solo il cobalto supera di poco i limiti di colonna A. Rispetto alla prima elaborazione eseguita nel 2011 (ARPAV, 2011) il numero di dati a disposizione è aumentato notevolmente ma rimangono, in particolare in alcune unità fisiografiche di montagna, alcuni metalli con un numero di dati analitici inferiore a 30, numerosità consigliata dalla norma ISO 19258 (2005). Tali metalli sono evidenziati in tabella 2 tramite un asterisco. Vale la pena sottolineare il fatto che nelle unità per le quali nel 2011 si disponeva di pochi dati e che sono stati integrati con analisi successive, portando il numero totale a più di 30, il nuovo valore di fondo non è risultato essere molto diverso da quello calcolato nel 2011, a dimostrazione della particolare robustezza dell'approccio usato nell'individuare il valore di fondo anche con una numerosità campionaria ridotta.

DISCUSSIONE

Antimonio

I dati disponibili sono stati elaborati mediante analisi di regressione e correlazione ($p < 0.01$) per verificare la presen-

za di relazioni tra l'antimonio, gli altri metalli e le proprietà del suolo. L'analisi di correlazione evidenzia che, nelle aree montane e collinari, l'antimonio è debolmente correlato con gli altri metalli e mostra un'affinità moderata con l'arsenico negli orizzonti profondi ($r = 0.63$) e con il piombo negli orizzonti superficiali ($r = 0.60$). Quest'ultima relazione conferma la ben nota connessione tra il contenuto di piombo dei suoli, e di conseguenza anche dell'antimonio, e la contaminazione atmosferica dovuta al traffico elevato.

In tutte le unità non si rilevano superamenti del limite di legge (10 mg/kg). Il valore di fondo più elevato in superficie è stato osservato nelle unità dei Colli Berici e delle Prealpi su calcari duri ma il 95° percentile è sempre inferiore a 5 mg/kg e la mediana inferiore a 1,7 mg/kg.

Arsenico

Nei suoli del Veneto l'arsenico mostra una lieve correlazione con le proprietà del suolo e gli altri metalli.

I valori di fondo superiori al limite di legge (20 mg/kg) si rilevano in diverse unità deposizionali: Adige (40 mg/kg in superficie e 39 mg/kg in profondità), Brenta (37 e 46 mg/kg), Po (28 mg/kg in superficie), Leogra-Timonchio (26 e 28 mg/kg), Agno-Guà (CG, 21 mg/kg in profondità), e l'unità Costiero meridionale (23 mg/kg in superficie). I valori mediani rimangono sempre al di sotto del limite ad eccezione delle unità Brenta e Leogra-Timonchio. I valori elevati riscontrati nell'unità deposizionale del Brenta sono probabilmente dovuti a depositi minerali contenenti arsenopirite (FeAsS) provenienti dall'alta Valsugana (in provincia Trento), vicino a Levico e Roncegno, dove le concentrazioni di arsenico variano da 7 a 125 mg/kg, con un 90° percentile di 82 mg/kg (Rampanelli and Lorenzin, 2008).

Berillio

L'analisi statistica ha evidenziato che il berillio è fortemente correlato con lo stagno ($r = 0,62$ e $r = 0,86$ nell'orizzonte superficiale e profondo rispettivamente), lo zinco ($r = 0,62$ e $0,81$) e vanadio ($r = 0,52$ e $0,72$), con una probabilità $p < 0,01$.

I valori più elevati si riscontrano nei suoli dei Colli Berici, con un 95° percentile pari a 3,1 mg/kg. Il limite di legge viene superato in altre 8 unità in prevalenza in area collinare e montana, con valori compresi tra 2,1 and 3,1 mg/kg, ma con valori mediani più bassi (da 1,1 a 1,2 mg/kg). Nella pianura, sono presenti valori elevati solo negli orizzonti profondi dell'unità del Brenta (B: 2,1 mg/kg).

Cadmio

La correlazione tra cadmio e gli altri metalli è bassa anche a causa del fatto che più del 60% dei campioni analizzati presenta una concentrazione di cadmio inferiore al limite di rilevabilità (0,5 mg/kg).

I valori di fondo più elevati sono stati osservati nell'unità Prealpi su calcari duri (95° percentile pari a 3,8 mg/kg e mediana pari a 1,3 mg/kg), e nell'unità Prealpi su calcari marnosi (valore di fondo pur di 2,2 mg/kg). Diversi autori riportano di valori molto elevati nei suoli sviluppati su calcari in diverse aree alpine (Sartori et al., 2002; Baize,

1997; Baize and Tercé, 2002). In queste rocce il cadmio è contenuto quasi esclusivamente nella struttura dei carbonati in cui sostituisce il calcio (Baize, 1997).

Cobalto

Il cobalto presenta una forte correlazione con molti metalli, specialmente negli orizzonti profondi: nichel ($r = 0,73$), cromo ($r = 0,72$), vanadio ($r = 0,70$) e zinco ($r = 0,70$).

Analogamente a cromo, nichel e vanadio, il cobalto ha concentrazioni molto alte nell'area prealpina dove i suoli si sono formati da rocce basaltiche; le concentrazioni sono elevate sia negli orizzonti profondi che superficiali, aspetto che ne conferma l'origine naturale. Il valore di fondo naturale-antropico (68 mg/kg) e quello pedogeochemico (79 mg/kg) sono significativamente più elevati del limite di legge (20 mg/kg); i valori mediani sono più di 2 volte il limite (50 e 52 mg/kg rispettivamente). Anche nell'area di pianura, adiacente agli affioramenti di basalto, i valori di fondo naturale-antropico e pedogeochemico dell'unità Agno-Guà sono ben più elevati (50 e 48 mg/kg) del limite di legge.

Cromo

L'analisi della correlazione evidenzia che il cromo è fortemente correlato ($p < 0,001$), sia negli orizzonti profondi che superficiali, con nichel ($r = 0,80$ and $r = 0,83$ rispettivamente), cobalto ($r = 0,72$ and $0,71$) e vanadio ($r = 0,71$ and $r = 0,79$). Il cromo è anche in moderata correlazione con l'argilla ($r = 0,48$). In Fig. 5 è riportato il diagramma di correlazione tra cobalto, cromo e zinco nell'unità deposizionale dell'Agno Guà che evidenzia, per i materiali di origine vulcanica, la stretta relazione tra i tre elementi.

Il valore di fondo naturale antropico più elevato riscontrato è quello dell'unità Prealpi su Basalti, seguito dalle unità Colline su calcareniti e Agno-Guà, i cui sedimenti

sono ricchi in basalti, con concentrazioni superiori al limite normativo (280, 216 e 186 mg/kg rispettivamente).

I valori di fondo pedogeochimici seguono un andamento simile (rispettivamente: 313, 386 e 190 mg/kg) con l'aggiunta dell'unità dei Colli Berici (221 mg/kg).

Mercurio

Il mercurio è debolmente correlato agli altri metalli, tranne una moderata affinità con selenio e piombo. La correlazione con il piombo negli orizzonti superficiali può essere legata a un possibile arricchimento del mercurio dovuto alla deposizione atmosferica, come confermato dal fattore di arricchimento (rapporto tra la concentrazione nell'orizzonte superficiale e profondo) che spesso presenta valori superiori a 2.

In tutte le unità non si riscontrano valori superiori al limite di legge (1 mg/kg); il 32% degli orizzonti superficiali e il 64% dei profondi presenta valori inferiori al limite di rilevabilità (0,05 mg/kg).

Nichel

Il nichel è risultato fortemente correlato a cromo ($r = 0,94$), vanadio ($r = 0,80$) e cobalto ($r = 0,72$) mentre nessuna correlazione è stata rilevata con arsenico, selenio, piombo e mercurio. In Fig. 6 è riportata la retta di correlazione tra nichel e cromo nell'unità deposizionale del Po che conferma la stretta relazione tra i due elementi.

Le unità che presentano in superficie valori di fondo superiori al limite normativo sono: Prealpi su Basalti con 95° percentile pari a 211 mg/kg e valore mediano elevato (133 mg/kg) e i depositi dell'Agno-Gua con un 95° percentile pari a 160 mg/kg. Negli orizzonti profondi l'andamento è molto simile, a conferma dell'origine prevalentemente naturale del metallo nei suoli.

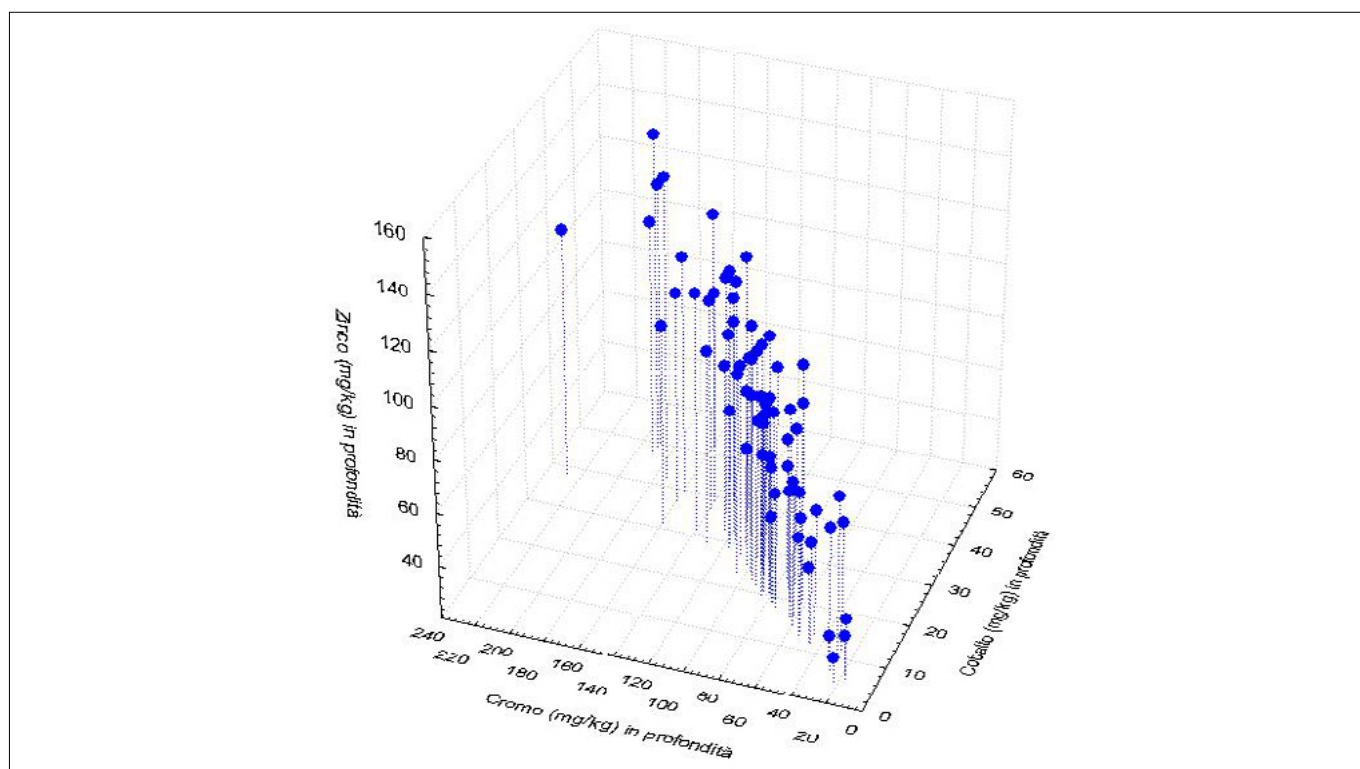


FIGURA 5. Correlazione tra contenuto cromo, cobalto e zinco negli orizzonti profondi dell'unità del sistema Agno-Guà.

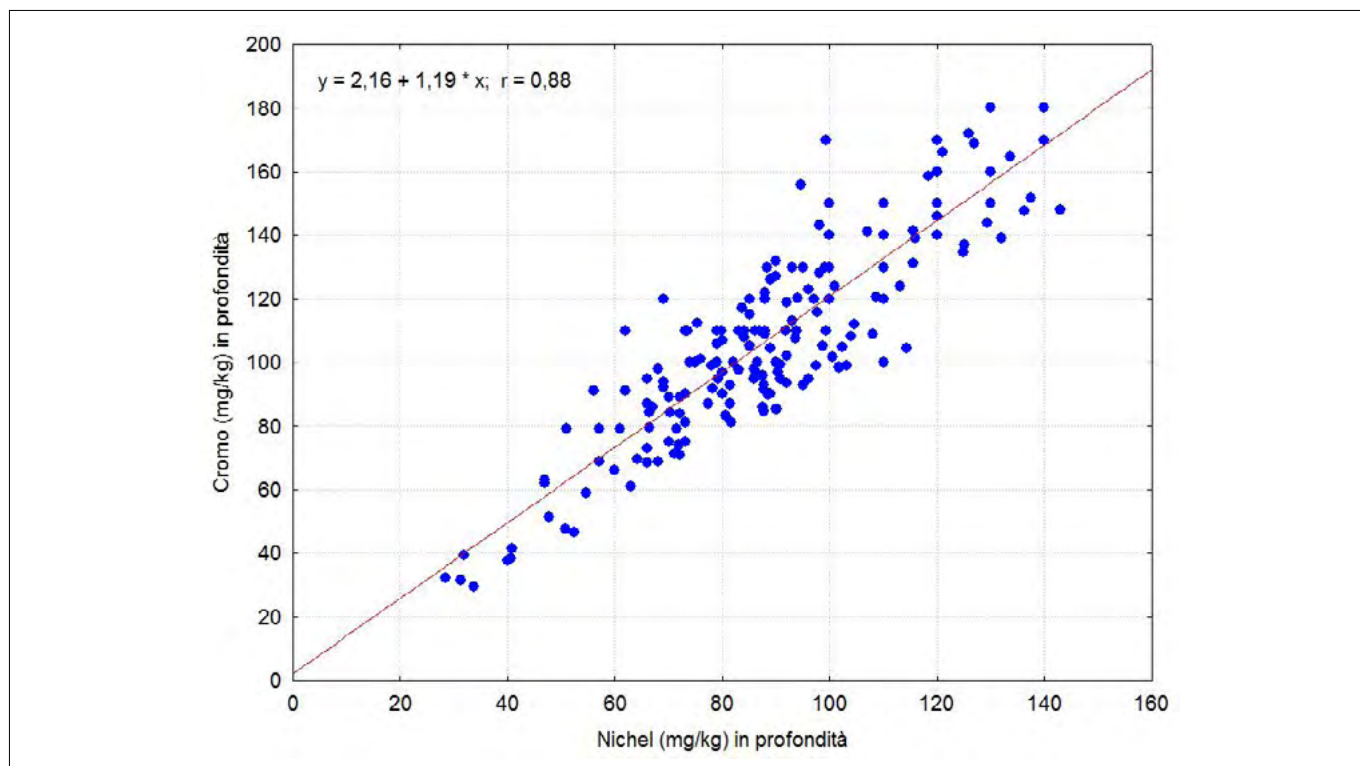


FIGURA 6. Correlazione tra contenuto nichel e cromo negli orizzonti profondi dell'unità del Po.

Piombo

I maggiori apporti antropici di piombo al suolo provengono dai composti organometallici che erano additivati alle benzine nel passato; è stato stimato che il 95% del piombo di origine antropica presente nei suoli deriva dalla deposizione atmosferica correlata al traffico veicolare (Alloway, 1995).

Valori elevati negli orizzonti superficiali sono stati riscontrati nelle unità Prealpi su calcari duri (mediana pari a 57 mg/kg) e su calcari marnosi (mediana 45 mg/kg). In queste unità e in quella delle Alpi su formazioni di Werfen i valori di fondo, pari a 101, 133 and 140 mg/kg rispettivamente, superano il limite di legge (100 mg/kg). I valori più elevati riscontrabili nell'area prealpina sono dovuti alla vicinanza con l'area di pianura, più fortemente antropizzata.

Nelle zone collinari e montuose i valori di concentrazione del piombo sono significativamente più elevati rispetto ai suoli di pianura soprattutto a causa del diverso uso del suolo; in pianura i suoli sono arati e rimescolati in genere fino a profondità di 30-40 cm, con un conseguente effetto diluizione delle deposizioni che si realizzano alla superficie del suolo rispetto alle zone montane con prevalente vegetazione naturale in cui manca questo rimescolamento. Il fattore di arricchimento del piombo è superiore a 1 in tutte le unità e raggiunge valori superiori a 2 nella maggior parte delle unità alpine e prealpine.

Rame

Il contenuto di rame negli orizzonti profondi è fortemente correlato con diversi metalli, specialmente zinco, cobalto, cromo, mentre le concentrazioni negli orizzonti superficiali sono debolmente correlate, probabilmente a causa dell'importante contributo antropico nei suoli coltivati, in particolare nei vigneti e nelle colture orticole.

Tutti i dati relativi ai suoli coltivati a vigneto sono stati elaborati separatamente perché presentano valori di rame significativamente più elevati rispetto agli altri suoli in tutte le unità a causa della frequente distribuzione di fungicidi a base di rame come trattamento di difesa antiparassitario.

Il valore di fondo naturale-antropico non presenta superamenti del limite di legge (120 mg/kg) fatta eccezione per l'unità dei depositi del Piave (192 mg/kg) e per l'unità delle conoidi pedemontane calcaree (141 mg/kg); questi valori sono molto probabilmente imputabili a suoli in precedenza occupati da vigneti ma oggi coltivati con colture diverse. La procedura di identificazione degli outliers in queste unità non ha portato al riconoscimento come anomalie di questi valori a causa della numerosità dei dati con concentrazioni elevate. I valori degli orizzonti superficiali dell'unità Prealpi su Basalti (99 mg/kg) sono vicini al limite normativo.

I valori mediani rilevati negli orizzonti superficiali sono inferiori a 58 mg/kg in tutte le unità e diminuiscono negli orizzonti profondi, con un indice di arricchimento sempre superiore a 1, situazione che conferma il contributo antropico del metallo che non mostra significativa mobilità all'interno del suolo e si concentra negli orizzonti superficiali.

Selenio

La forte correlazione tra selenio, piombo e mercurio negli orizzonti superficiali suggerisce che vi possa essere un contributo della deposizione atmosferica alla concentrazione di selenio nonostante i valori assoluti rimangano molto bassi rispetto ai limiti di legge (3 mg/kg) e i valori superiori a 1 mg/kg siano molto rari.

Il 40% degli orizzonti superficiali e il 70% di quelli profondi presentano valori inferiori al limite di rilevanza (0,20 mg/kg).

Stagno

Lo stagno mostra correlazione con il berillio ($r=0,52$ e $r=0,73$ rispettivamente negli orizzonti superficiali e profondi), zinco ($r = 0,69$ in profondità), piombo ($r = 0,61$), e vanadio ($r = 0,52$). Se i dati vengono elaborati separatamente per ciascuna unità il grado di correlazione aumenta.

I valori di stagno più elevati sono riscontrabili nell'unità del Brenta (mediana pari a 2,4mg/kg in profondità e 3,0 in superficie), dell'Astico (mediana pari a 3,2 in superficie) e delle Prealpi su calcari duri con una mediana pari a 3,1 mg/kg.

Vanadio

Il vanadio presenta una forte correlazione ($p < 0,01$) con nichel, cobalto e cromo, maggiore negli orizzonti profondi che in quelli superficiali.

I valori più elevati sono stati rilevati nell'unità Prealpi su Basalti, con un valore di fondo naturale-antropico pari 201 mg/kg e un valore mediano di 149 mg/kg, entrambi più elevati del limite normativo (90 mg/kg). Valori elevati sono stati riscontrati anche nell'unità Prealpi su calcari duri (SA), con una mediana pari a 91 mg/kg e un valore di fondo di 175 mg/kg. Valori ancora elevati sono stati misurati nell'unità dell'Astico (CA, mediana 130 mg/kg, 95° percentile 190 mg/kg) e nelle unità in cui prevale la presenza di sedimenti provenienti da rocce basaltiche come Leogra-Timonchio e Agno-Gua (CL e CG, 95° percentile rispettivamente di 122 mg/kg e 151 mg/kg).

Anche le concentrazioni rilevate negli orizzonti profondi confermano lo stesso andamento; infatti l'indice di arricchimento è relativamente basso, a conferma che l'accumulo di origine antropica negli orizzonti superficiali è praticamente assente.

Zinco

Lo zinco mostra una forte correlazione con altri metalli (berillio, piombo, stagno, vanadio e cobalto) specialmente negli orizzonti profondi, in cui la concentrazione non è influenzata da apporti di origine antropica.

Negli orizzonti superficiali diversi valori di fondo superano il limite normativo (150 mg/kg).

Il valore di fondo più elevato (236 mg/kg) è stato rilevato nell'unità Alpi su formazione di Werfen e può essere dovuto all'apporto con le deiezioni degli animali al pascolo, uso del suolo particolarmente diffuso in questa unità caratterizzata da versanti con pendenze e forme dolci.

Concentrazioni elevate di zinco nelle deiezioni animali sono dovute all'utilizzo piuttosto comune dello zinco come additivo alimentare con effetto batteriostatico.

L'assenza di lavorazioni del suolo, tipico delle aree montane, facilita l'accumulo del metallo nei primi centimetri di suolo, mentre l'aratura su uno spessore di almeno 30-40 cm, come spesso avviene nei suoli coltivati di pianura, porta a una diluizione su un volume notevole e quindi a una riduzione del contenuto di zinco in superficie.

Nell'area di pianura si hanno valori di fondo leggermente superiori al limite di legge nelle unità Leogra-Timonchio (195 mg/kg) e Agno-Gua (160 mg/kg).

Nei suoli profondi la concentrazione di zinco diminuisce sensibilmente e il valore di fondo pedogeochimico supera il limite normativo solo in alcune unità delle Alpi.

CONCLUSIONI

Lo studio condotto sulla concentrazione di 14 metalli pesanti nei suoli del Veneto ha permesso di definire i valori di fondo pedogeochimici e naturale-antropici (come definiti dalla ISO 19258:2005) per ciascuna delle 22 unità omogenee individuate sul territorio regionale. Tali unità, denominate fisiografiche (in montagna) e deposizionali (in pianura), si sono dimostrate uno strumento valido per definire i valori di fondo in modo statisticamente robusto; la strategia di campionamento, decisa sulla base delle principali caratteristiche dei suoli (cioè secondo il cosiddetto "*judgemental approach*" o approccio a stima di esperto) consente di basare le successive elaborazioni su una solida conoscenza di base che permette di meglio interpretare i risultati finali. La correttezza e robustezza della procedura è stata evidenziata anche dal confronto con i valori di fondo definiti nella prima versione del 2011, in particolare nelle aree con una bassa numerosità campionaria; in queste aree infatti l'aumentare del numero di campioni ha portato ad una revisione molto limitata dei valori di fondo in precedenza definiti. I valori di fondo così determinati sono un importante riferimento per operatori privati e per i tecnici delle pubbliche amministrazioni in tutti i casi in cui deve essere stabilita la presenza o meno di una contaminazione. Se pure non può sostituirsi a una definizione sito specifica dei valori di fondo, è certamente in grado di dare un inquadramento generale sulla presenza dei metalli nel suolo e di dare una spiegazione a concentrazioni superiori ai limiti di legge per cause naturali.

In alcune unità i valori di fondo calcolati sono più elevati dei limiti di legge a causa delle concentrazioni naturali tipiche dei suoli presenti e in parte talvolta anche degli apporti antropici di origine diffusa, come le deposizioni atmosferiche o le pratiche agricole.

Per diversi elementi non si sono rilevate differenze significative tra la concentrazione rilevata negli orizzonti profondi e quelli superficiali, dimostrando un'incidenza modesta dei fenomeni di dispersione antropica di questi elementi rispetto alla loro concentrazione naturale nei suoli del Veneto.

Per alcuni elementi invece, come rame, piombo, mercurio e zinco, valori del fattore di arricchimento elevati dimostrano che l'apporto antropico da fonti diffuse possa incidere significativamente sulle concentrazioni riscontrabili in particolare degli orizzonti superficiali mentre fenomeni di movimentazione di questi elementi lungo il profilo sembrano del tutto trascurabili nel contesto regionale.

BIBLIOGRAFIA

- ADRIANO D. C. (2001). *Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals*. Springer, New York.
- ALLOWAY B.J. (Ed.) (1995). *Heavy metals in soils*. Blackie Academic & Professional, II edition, London.

- AMOROSI A., SAMMARTINO I. (2006). *Influence of sediment provenance on background values of potentially toxic metals from near-surface sediments of Po coastal plain*. Int. Journal of Earth Science, Springer.
- APAT- ISS (2006). *Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale*. Revisione 0.
- ARPA VENETO (2019). *Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto. Definizione dei valori di fondo*. Osservatorio Regionale Suolo, Treviso, 190 pp
- ARPA VENETO (2018). *Carta dei suoli della provincia di Rovigo*. Osservatorio Regionale Suolo, Treviso, 196 pp.
- ARPA VENETO (2018). *Carta dei suoli della provincia di Vicenza*. Osservatorio Regionale Suolo, Treviso, 219 pp.
- ARPA VENETO (2013). *Carta dei suoli della provincia di Padova*. Osservatorio Regionale Suolo, Treviso, 182 pp.
- ARPA VENETO, REGIONE VENETO (2011). *Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto*. Serie Orientambiente, 188 pp.
- ARPA VENETO (2008). *Carta dei suoli della provincia di Treviso*. Osservatorio Regionale Suolo, Castelfranco Veneto (TV), 108 pp.
- ARPA VENETO (2008). *Carta dei suoli della provincia di Venezia*. Osservatorio Regionale Suolo e Provincia di Venezia, 268 pp.
- ARPA VENETO (2005). *Carta dei suoli del Veneto*. Osservatorio Regionale Suolo, Castelfranco Veneto (TV), 383 pp.
- BAIZE, D. (1997). *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols*. Paris: INRA.
- BAIZE D. E TERCÉ M. (Ed.) (2002). *Les éléments traces métalliques dans les sols*. INRA, Paris, pp.565.
- BINI C., MICHELUTTI G., (1997). *Heavy metal bioaccumulation in forest soils of alpine environment*. In: Proc. IV ICOBTE, I. Iskandar (Ed.), Berkeley, pp. 365-366.
- BUONDONNO A., CHERSICH S., COMOLLI R., COPPOLA E., LETIZIA A., PREVITALI F., SAMARIA M., SOLARO S. (2003). *Distribuzione di elementi potenzialmente tossici (PTE) all'interfaccia suolo ambiente in un transetto in Valchiavenna (Sondrio)*. In: Bollettino S.I.S.S. 52 (1-2) pp. 689-699.
- COMOLLI R., FERRÈ C. (2004). *Microvariabilità pedologica e distribuzione di elementi in traccia in suoli di ambiente alpino*. In: Bollettino S.I.S.S. 53 (1-2) pp. 285-291.
- ERSAF (2007). *Analisi del contenuto in rame e altri metalli nei suoli agricoli lombardi*. Quaderni della ricerca, n. 61.
- GARLATO A., SARTORI G., UNGARO F., VINCI I., GIANDON P. (2008). *Contenuto di metalli pesanti nei suoli montani e collinari del Veneto*. ARPA Veneto. Documento interno.
- GIANDON P., CAPPELLIN R., RAGAZZI F., VINCI I. (2004). *Confronto tra livello naturale e livello antropico dei metalli pesanti nei suoli della pianura veneta in relazione al materiale di partenza*. In: Bollettino S.I.S.S. 53 (1-2) pp. 540-544.
- KABATA - PENDIAS A., PENDIAS H. (2001). *Trace elements in soils and plants*. CRC Press, II Ed., Boca Raton.
- ISO - INTERNATIONAL STANDARDS ORGANISATION (2005). *Soil quality - Guidance on the determination of background values*, n. 19258.
- MICHELUTTI G., GOTTARDO E. (1997). *Inventario sullo stato dei suoli forestali del Friuli-Venezia Giulia*. Regione Autonoma Friuli-Venezia Giulia, Direzione Delle Foreste, Udine, 82 pp.
- RAMPANELLI G., LORENZIN M. (2008). *Rilevazione dei metalli nel terreno del territorio comunale di Levico Terme, per la definizione del fondo naturale. (Heavy metals background level in soils of Levico municipality)*. Congress "Dall'emergenza delle bonifiche ad una gestione consapevole del territorio". Trento 3-4 luglio 2008.
- REGIONE EMILIA ROMAGNA (2012). *Progetto Cartografia Pedogeochemica a scala 1:250.000: Carta del Fondo Naturale La Carta pedogeochemica di Cr, Ni, Zn, Pb, Cu della pianura emiliano-romagnola a scala 1:250.000 (2012)* <http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/geologia/temi/metalli-pesanti/carta-pedogeochemica-cr-ni-zn-pb-cu-250-2012>
- REGIONE EMILIA ROMAGNA (2007). *La carta pedogeochemica*. Servizio Geologico Sismico e dei Suoli, Regione Emilia-Romagna http://www.regione.emilia-romagna.it/wcm/geologia/canali/suoli/carta_pedogeochemica/01_introduzione.htm
- SARTORI G., CORRADINI F., BINI C., GEMIGNANI S., MANCABELLI A. (2004). *Contenuto di metalli pesanti nei suoli del Trentino*. Studi Trentini di Scienze Naturali - Acta Geologica, Vol. 79: 75-117.
- SNPA - Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (2017). *Linee guida per la determinazione dei valori di fondo per i suoli e per le acque sotterranee*. http://www.isprambiente.gov.it/files2017/snpa/copy_of_Delibera20conallegati.pdf/at_download/file
- SOLIANI L. (2003). *Statistica applicata alla ricerca biologica e ambientale*. Uni.Nova, Parma.
- UNGARO, F., RAGAZZI, F. CAPPELLIN R., GIANDON, P. (2008). *Arsenic concentration in the soils of the Brenta Plain (Northern Italy): mapping the probability of exceeding contamination threshold*. The Journal of Geochemical Exploration, 96/2-3 pp. 117-131.

Concentrazioni significative di metalli/metalloidi nelle matrici ambientali delle formazioni sedimentarie appenniniche e sub-appenniniche

Significant concentrations of metals / metalloids in the environmental matrices of the Apennine and sub-Apennine sedimentary formations

GIANLUCA PIRANI

ISPRA PhD, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale - Dipartimento per il Servizio Geologico d'Italia, Roma - Italy

E-mail: gianluca.pirani@isprambiente.it

SOMMARIO

Le indagini di caratterizzazione ambientale mostrano spesso alte concentrazioni dei metalli (rispetto i limiti riportati nel D.Lgs 152/06), la cui presenza potrebbe essere connessa sia a fenomeni naturali che antropici. Nei casi in cui il sito potenzialmente contaminato è localizzato in un'area interessata da fenomeni naturali che hanno portato al superamento di una o più concentrazioni soglia di contaminazione (CSC), la stessa legge prevede che le CSC siano contestualizzate a livello sito specifico attraverso il calcolo delle concentrazioni di fondo. Generalmente i siti oggetto di bonifica sono localizzati e concentrati in aree fortemente antropizzate, in corrispondenza di pianure alluvionali e zone costiere; pertanto la ricerca e gli studi effettuati in questo ambito (studio sui valori di fondo) riguardano principalmente questa tipologia di aree, tralasciando gli altri contesti geologici; tuttavia elevate concentrazioni di metalli nell'ambiente possono essere presenti anche in corrispondenza delle formazioni sedimentarie appenniniche.

Il presente studio cerca di fornire un valido supporto scientifico per la determinazione dei valori di fondo in tutte quelle aree che presentano una elevata caratterizzazione geologica ma l'assenza di un adeguato numero di indagini ambientali (analisi chimiche), con un focus sulle aree appenniniche.

Parole chiave: metalli pesanti, rocce sedimentarie, Appennino centro-meridionale, geochimica, caratterizzazione ambientale

ABSTRACT

Characterization investigations often show high concentrations of metals in the environment, the presence of which could be connected both to natural phenomena and determined by anthropic and industrial contributions, with concentration values that often exceed the limits set by Italian legislation (Legislative Decree 152/06). In the event that the potentially contaminated site is located in an area affected by natural phenomena, which have led to the exceeding of one or more contamination threshold concentrations, the same law provides that the latter can be assumed equal to the existing background value for all parameters passed. Generally the sites subject to reclamation are located and concentrated in heavily anthropized areas, in correspondence with alluvial plains and coastal areas, as a result of these factors, research

and studies carried out in this area mainly concern these territorial bands. The present research carried out both with the suffrage of literature data and with the aid of data made available by public and private bodies, highlights that high levels of metals in the environment may be present in correspondence with the Apennine and sub-Apennine sedimentary formations. This work aims to provide valid scientific support in areas subject to geological studies but lacking in environmental inspections, in relation to potential impediments to remediation procedures often related to exceeding the limit values of these analytes.

Keywords: heavy metals, sedimentary rocks, Central-southern Apennines, geochemistry, environmental characterization

1. INTRODUZIONE

La percezione ingannevole delle aree montane e pedemontane a vocazione prevalentemente agricola e turistica, quantunque suscettibili di basso impatto antropico, oscurano gli interventi di bonifica e dismissione delle aree industriali che seppur di dimensioni esigue talvolta sono presenti lungo gli assi vallivi di questi territori. Oltre a potenziali problemi di contaminazione residua e così come spesso accade nel territorio nazionale, il conseguente rischio di abbandono incontrollato dei rifiuti in numerosi casi una volta cessata l'attività produttiva, questi siti richiedono interventi urgenti di riqualificazione ambientale. A ciò si aggiunge la realizzazione di grandi opere (assi stradali, ferrovie, metanodotti, cantieri fibra, altri sottoservizi), che al pari dei siti industriali per obblighi di legge necessitano di caratterizzazione ambientale. Nell'ambito delle bonifiche dei siti contaminati, in Italia durante gli ultimi anni, sono stati eseguiti numerosi studi finalizzati alla determinazione dei valori di fondo naturale (VDFN), sovente in relazione alla presenza di elevate concentrazioni di metalli nei suoli (arsenico, cadmio, cromo, nichel, piombo, rame, vanadio ecc.) e nelle acque sotterranee (ferro, manganese, alluminio, arsenico, nichel, zinco). Malgrado la presenza in ambiente di questi elementi e sali inorganici interessi in preponderanza rocce vulcaniche e metamorfiche, numerose pubblicazioni e dati ambientali propedeutici alla bonifica dei siti contaminati, rivelano che considerevoli valori di metalli e metalloidi, talvolta anche superiori ai limiti previsti dal D.Lgs. 152/06, possono essere rilevati in ambiente sedimentario (Cfr. tabella 1).

Tabella 1. Concentrazioni medie dei principali metalli nelle rocce sedimentarie, (u.m.) mg Kg-1 a confronto con i valori di CSC del D.Lgs. 152/06; elaborazione da Idrogeochimica di G. Chiesa, 2002

Analita	CSC/A	CSC/B	Argille	Arenarie	Calcari	Analita	CSC/A	CSC/B	Argille	Arenarie	Calcari
Alluminio	nn	nn	32100	80100	8970	Litio	nn	nn	15	45,2	5,16
Ferro	nn	nn	18600	38800	8190	Cobalto	20	250	0,328	8,06	0,123
Manganese	nn	nn	392	575	842	Piombo	100	1000	13,5	80	16,5
Cromo	150	800	120	423	7,1	Berillio	2	10	0,258	2,13	0,175
Vanadio	90	250	20,3	101	12,6	Arsenico	20	50	1	9	1,75
Rame	120	600	15,4	44,7	4,4	Mercurio	1	5	0,0574	0,272	0,0456
Nichel	120	500	2,6	29,4	12,8	Cadmio	2	15	0,0199	0,183	0,00476
Zinco	150	1500	16,3	130	15,6	Selenio	3	15	0,525	0,6	0,315

Nota: nn = non normato

In aree montane e pedemontane dell'Appennino centro-meridionale, questi composti non solo si possono rinvenire in quantità considerevoli nelle formazioni in posto, ma di frequente si verifica la loro venuta a giorno tramite la risalita di acque sotterranee. Le concentrazioni dei metalli di queste facies usualmente "aliene" alle caratterizzazioni ambientali standard, sovente si discostano da quelle rinvenuti nelle formazioni dei bacini sedimentari esterni depositati in epoche più recenti, spesso con tenori più elevati. Sulla base della disponibilità dei dati sono state prese in esame le seguenti formazioni e relative matrici ambientali:

- Argille varicolori e Argille gessose del Bacino Molisano Interno (suolo-sottosuolo);
- Domini Appenninici, caratterizzati dalla presenza della Successione Umbro-Marchigiana (suolo-sottosuolo e acque sotterranee).
- Formazioni sedimentarie del Bacino Marchigiano Interno e Esterno (suolo-sottosuolo).
- Sintema di Matelica costituito da Depositi di versante e da facies alluvionali e eluvio-colluviali di bacino (acque sotterranee).

I dati utilizzati sono relativi ad indagini ambientali eseguite a supporto della bonifica di siti inquinati, in alcuni casi costituiti da un numero insufficiente di campioni e soprattutto non indirizzati alla ricerca dei VDFN, a differenza di altri lavori mirati ad uno studio geochimico dettagliato, dove le determinazioni analitiche presentano un grado di accuratezza maggiormente elevato.

La presente ricerca non rappresenta quindi uno studio effettivo sui VDFN, ma si propone comunque di fornire un riscontro su base scientifico-statistica circa la possibile presenza naturale in ambiente di analiti metallici, fornendone valori indicativi per i suoli e le acque sotterranee soggiacenti le unità litostratigrafiche in esame. In relazione alla loro concreta possibilità di superare i limiti imposti dal testo unico ambientale, questo lavoro potrebbe fornire un utile riscontro per future indagini da svolgersi in zone a basso impatto antropico come aree appenniniche e subappenniniche, sia in altre aree caratterizzate da analoghe peculiarità geologiche.

2. MATERIALI E METODI

In questa ricerca sono stati utilizzati dati provenienti da caratterizzazioni svolte in aree disomogenee, quindi in funzione della loro destinazione d'uso, oggetto di differen-

ti produzioni e lavorazioni e contraddistinte da diversi set analitici. Laddove il numero di dati era congruo ad un'elaborazione statistica ne sono stati sviluppati i descrittori prioritari e individuati i range di valori standard dei metalli ricercati, posti poi a confronto con le Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) previste dal D.Lgs. 152/06, verificandone infine la loro aderenza e fattibilità con fonti bibliografiche. Si evidenzia che i dati di seguito riportati sono stati acquisiti tramite richiesta formale dallo scrivente, e che i procedimenti di bonifica a loro attinenti, nel contesto di destinazione d'uso industriale, sono stati chiusi in quanto approvati in sede istituzionale.

I criteri adottati per il trattamento dati dei suoli nei casi studio esaminati sono i seguenti:

- assenza di contaminazione di origine antropica (BTEX, IPA, Alifatici Clorurati, Clorobenzeni, Fitofarmaci, PCB, Diossine e Furani);
- non sono stati utilizzati campioni prelevati all'interno dell'acquifero, in quanto gli analiti metallici potrebbero essere soggetti a migrazione per effetto del trascinarsi;
- non sono stati ritenuti idonei i campioni prelevati nel top-soil ed entro il primo metro di perforazione, per i seguenti motivi:
 - elevato impatto delle attività antropiche (es. attività agricole);
 - presenza anche parziale di terreno di riporto;
 - eterogeneità della matrice;
 - presenza di materiale vegetale;
 - effetti di ricaduta al suolo per i quali metalli e metalloidi spesso tendono a concentrarsi nella porzione superficiale di terreno.

Si segnala che per i campioni di suolo della prima fase d'indagine presso l'area ubicata nel Bacino Molisano e nelle aree industriali dei Bacini Marchigiani Interno ed Esterno, non è stata determinata la frazione granulometria, quindi la distinzione delle granulometrie nei litotipi individuati è stata effettuata mediante un confronto con quanto riportato nelle stratigrafie dai sondaggi. Per le formazioni calcaree del dominio umbro-marchigiano è stata invece effettuata la determinazione della percentuale granulometrica di sabbie, limi e argille. Per l'assegnazione di valori tipici dei metalli, nel caso in cui il numero dei campioni era statisticamente rappresentativo ($n > 30$), si è proceduto con il calcolo del *range*, mentre per gli altri casi sono stati riportati i massimi

e i minimi. Per gli analiti aventi un numero di campioni trascurabile di concentrazioni al di sotto del limite di rilevanza rispetto al totale, al fine di consentire l'elaborazione dei dati ne è stato assunto il valore del limite stesso.

Si premette che i dati idrochimici delle acque sotterranee impiegati nelle elaborazioni provengono da sorgenti, pozzi e piezometri, alcuni dei quali oggetto di più campionamenti non espletati a cadenza stagionale, ma dettati dalle dinamiche di cantierizzazione e svolti in periodi diversi. Per ciò che riguarda le acque sotterranee soggiacenti le formazioni calcaree, prima della costituzione dei data set sono stati eliminati gli *outlier* relativi ai campioni aventi valori superiori di 2 ordini di grandezza rispetto alle concentrazioni medie dell'elemento di riferimento. Successivamente è stata effettuata la speciazione geochimica tramite Diagramma di Piper, che ha consentito di raggrupparli nella medesima facies idrochimica (bicarbonato-calcica). I campioni ricadenti in categorie d'acque differenti e/o prive di dominanza geochimica evinti dalla classificazione, seppur mostrassero risultati simili, sono stati esclusi dalla trattazione statistica. Al fine di individuare popolazioni statistiche omogenee e rappresentative, il set di dati è stato costruito con i campioni appartenenti alla medesima facies idrochimica, poi tramite una mappatura accurata del loro punto di prelievo sono stati raggruppati nelle due formazioni geologiche sopra citate.

Tutte le elaborazioni di seguito riportate sono state processate tramite il programma excel.

3. CASI STUDIO MATRICE SUOLO-SOTTOSUOLO

Formazioni mioceniche del Bacino Molisano Interno

È noto che nelle rocce sedimentarie il Ferro e l'Alluminio oltre a presentare usualmente concentrazioni più elevate rispetto ad altri elementi metallici, anche di 3-4 ordini di grandezza, sono altresì parte costituente e preponderante della maggior parte dei minerali costituenti argille e arenarie. A questo si aggiunge la loro naturale capacità nelle litologie più fini (argille limose, limi argillosi, limi sabbiosi) di combinarsi, sostituirsi reciprocamente e soprattutto di convogliare altri metalli nel loro reticolo cristallino. Seppur le caratterizzazioni finalizzate alla bonifica dei siti contaminati si effettuino nei terreni alluvionali dove si trovano i principali distretti industriali, i materiali fini in specie limi e argille sono scarsamente analizzati, se non in presenza di strati poco potenti in fase di esecuzione sondaggi e spesso limitatamente a fondo foro delle perforazioni. Le motivazioni risiedono nel fatto che in caso di spessori rilevanti essi rappresentano un livello idraulico di separazione, inibendo di fatto la veicolazione della contaminazione dall'alto verso il basso. Difatti nell'ambito di una buona pratica di esecuzione dei sondaggi ambientali, difficilmente tali formazioni vengono perforate, salvo situazioni particolari e con tutte le precauzioni del caso (sondaggi esplorativi volti alla determinazione del substrato, installazione di clusters di monitoraggio, ecc.), proprio al fine di evitare fenomeni di *cross-contamination*. Per le stesse ragioni rappresentano

le superfici ideali dove immergere pozzi e piezometri di monitoraggio, adibiti al monitoraggio delle acque sotterranee e funzionali ad eventuali interventi di messa in sicurezza di emergenza e bonifica.

Un altro motivo di interesse è che le formazioni argillose affioranti nella fascia appenninica e pedeappenninica, in alcuni casi si rinvenivano come substrato anche nelle aree più esterne (argille azzurre plio-pleistoceniche), le quali presentano peculiarità sedimentologiche analoghe ai corrispondenti litotipi affioranti, nei domini geologici interni, poiché caratterizzate da processi diagenetici simili seppur svolti in differenti ambienti deposizionali. Il primo caso studio prende in esame la caratterizzazione di un'area soggiacente le formazioni mioceniche argillose del Bacino Molisano Interno, (ubicazione in Figura 1).

Il Bacino Molisano Interno analogamente ad altri bacini appenninici e intrappenninici, è costituito da sedimenti di mare aperto depositi in ambiente relativamente profondo, in posizione antistante ad una Dorsale in una zona di scarpata, l'Avanfossa Adriatica caratterizzata da depositi torbiditici. I depositi tipici di questa area sono le Argille Varicolori, presenti nella maggior parte dell'Appennino centro-meridionale sotto varie denominazioni (Argille Scagliose, Unità Sicilidi, Argille Variegate) e la Formazione Gessoso-Solfifera ampiamente diffusa in tutto il Mediterraneo. Le prime due presentano caratteristiche simili alle facies cretacio-mioceniche, che affiorano lungo tutto l'Appennino centro settentrionale, essendo costituite in prevalenza da argille, argille marnose e marne argillose bioturbate e siltose. In concordanza litostratigrafica e superiormente ad esse, sono presenti facies clastico-evaporitiche, con sedimenti provenienti dallo smembramento degli adiacenti rilievi collinari gessosi. Sulla base di quanto riportato dalle cartografie ufficiali e dalla documentazione relativa alla caratterizzazione del sito, dal basso verso l'alto si può individuare la seguente successione litostratigrafica tipo:

- Argille Varicolori membro inferiore (AVB): argille fogliettate rosse, violacee, verdastre, grigie con sottili livelli di arenaria bruna e con intercalazioni di calcari grigi, calcari microdetritici, calcari marnosi, livelli manganese, livelli e lenti di selci policrome.



FIGURA 1. Schema strutturale dell'Appennino centro-meridionale e in blu ubicazione dell'area in esame. Elaborazione da Carta geologica del Molise scala 1:100.000, (A. Festa, F. Ghisetti, L. Vezzani, 2004).

Tabella 2. Concentrazione dei metalli rilevati nella prima fase di caratterizzazione, (unità di misura in mg/kg)

ID/CSC	Arsenico	Cr totale	Mercurio	Nichel	Piombo	Rame	Selenio	Vanadio	Zinco
A	20	150	1	120	100	120	3	90	150
B	50	800	5	500	1000	600	15	250	1500
1	2,59	70,63	<0,5	70,99	15,96	63,68	<0,5	96,31	99,15
2	3,22	63,55	<0,5	55,88	13,87	48,17	<0,5	87,77	92,42
3	2,43	65,59	<0,5	62,65	15,55	57,04	<0,5	91,46	93,38
4	1,70	76,63	<0,5	112,20	13,80	56,04	<0,5	87,23	72,95
5	8,75	38,10	0,91	55,84	11,67	121,80	0,82	72,13	89,41
6	2,55	57,73	<0,5	48,82	11,36	46,56	<0,5	83,82	85,56
7	2,56	50,70	<0,5	31,76	8,59	26,71	0,53	64,18	69,61
8	1,33	44,70	<0,5	50,77	10,53	74,50	1,28	56,76	55,90
9	1,57	54,37	<0,5	41,18	10,45	44,71	<0,5	78,25	83,24
10	4,95	49,73	<0,5	29,11	13,98	75,70	<0,5	66,00	92,25
11	2,17	47,29	<0,5	38,03	11,41	33,61	0,81	58,24	82,10
12	2,56	49,09	<0,5	38,33	11,60	38,07	0,74	88,31	76,36
13	2,13	51,34	<0,5	44,17	11,97	40,67	0,56	72,15	91,96
14	2,74	55,57	<0,5	66,09	12,70	61,78	0,53	75,44	91,03
15	3,53	36,35	<0,5	49,40	14,68	36,78	0,68	57,19	66,51
16	2,51	47,48	1,33	46,62	11,94	40,58	0,73	66,31	76,78
17	2,37	55,79	0,65	48,64	42,42	46,51	<0,5	79,88	98,17
18	1,70	53,26	<0,5	75,16	10,78	37,77	0,72	61,84	78,01
19	2,86	35,47	0,83	44,80	11,43	37,14	0,95	52,85	65,96
20	3,51	42,05	<0,5	33,01	11,38	27,00	<0,5	55,29	61,55
21	9,13	54,29	<0,5	68,66	15,97	76,37	1,10	96,27	151,60
22	1,85	43,52	<0,5	43,14	11,40	44,45	<0,5	71,02	73,95
23	7,29	73,19	<0,5	48,22	10,18	24,25	<0,5	107,40	90,70
24	<0,5	62,43	<0,5	67,88	17,95	73,28	<0,5	103,40	116,80
25	<0,5	63,97	<0,5	52,79	14,17	53,74	<0,5	105,60	108,20
26	<0,5	64,70	<0,5	58,26	12,90	54,01	<0,5	106,00	106,70

- Argille Varicolori membro superiore (AVT): marne compatte ed argille marnose talora fogliettate, rosse, grigie, verdastre, con intercalazioni di banchi calcarei e con lenti e livelli di selce da nera a rossa.
- Formazione Gessoso Solifera Facies clastico evaporitica (AG): argille sabbiose grigie fogliettate e marne grigie compatte, con arenarie più o meno cementate e abbondante microfauna, talvolta intercalate da argille sabbiose giallastre azoiche e gesso per lo più sotto forma di grossi cristalli.

La caratterizzazione del sito si è svolta in due fasi distinte. Per ciò che concerne la prima *tranche* di indagine non sono disponibili le stratigrafie, e seppur i dati pertinenti ai metalli possano risultare indicativi dei valori tipici nei litotipi argillosi (Cfr. Tabella 2), riguardano indistintamente tutti e tre le unità geologiche rinvenute nell'area. Inoltre il numero di ventisei campioni idonei alle elaborazioni non è statisticamente rappresentativo.

Il Cadmio, il Cromo VI e il Cobalto sono presenti con valori al di sotto dei limiti di rilevabilità strumentale. Al fine di analizzare le eventuali relazioni tra le concentrazioni dei metalli più rilevanti, come visto in precedenza tipiche dei litotipi fini, si è proceduto all'elaborazione di Figura 2.

Il grafico indica una correlazione diretta nella maggior parte dei campioni analizzati, mostrando in prevalenza un andamento simmetrico che si traduce in aumenti e mutue riduzione concomitanti.

Subordinatamente, come nei campioni 4 e 5, si rileva in ogni caso una correlazione, di tipo inversa, dove in corrispondenza di un aumento di Rame, Zinco e Piombo si riducono il Cromo e il Vanadio, con gli analiti che si sostituiscono reciprocamente, con tutta probabilità perché

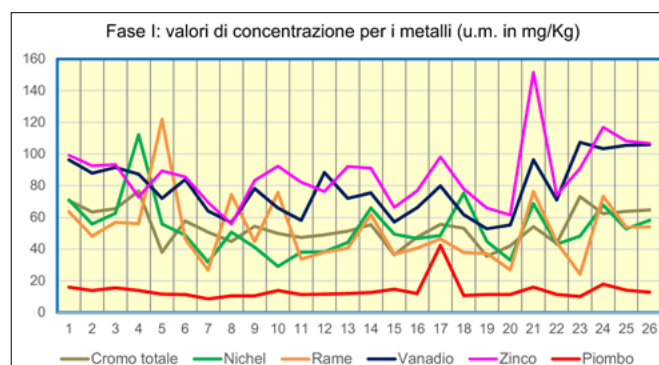


FIGURA 2. Correlazioni dei valori tra metalli rilevati nella prima fase caratterizzazione, in ascissa il numero di campioni e in ordinata il valore rilevato.

Tabella 3. Parametri statistici per Cromo totale, Vanadio e Zinco. Tra parentesi CSC D.Lgs. 152/06: A suoli a destinazione d'uso residenziale, B a destinazione d'uso industriale

Variabili/Formazione	CROMO TOTALE (CSC A 150 mg/kg, B 800 mg/kg)			VANADIO (A 90 mg/kg, B 250 mg/kg)			ZINCO (150 mg/kg, B 1500 mg/kg)		
	AVB	AVT	AG	AVB	AVT	AG	AVB	AVT	AG
Media	63,829	56,982	64,695	77,961	80,378	80,114	86,412	80,748	86,805
Errore standard	1,577	1,112	2,185	0,940	1,422	1,265	1,358	1,553	1,608
Mediana	62,305	57,400	59,295	80,465	81,110	81,200	85,340	81,115	89,605
Moda	61,600	#N/D	56,4500	81,600	#N/D	81,200	96,300	87,600	91,200
Deviazione standard	11,588	8,617	14,819	6,376	11,019	9,299	9,212	12,032	11,819
Varianza campionaria	134,280	74,252	219,598	40,647	121,409	86,475	84,867	144,762	139,695
Curtosi	1,160	0,133	0,543	-0,336	1,204	1,300	-0,545	0,404	0,601
Asimmetria	0,655	0,394	0,946	-0,670	0,016	0,069	0,065	0,344	-0,725
Intervallo	58,92	38,54	66,43	25,31	61,38	48,8	39,97	57,24	56,4
Minimo	41,18	40,96	39,37	62,59	50,52	59,8	65,93	55,76	52,3
Massimo	100,1	79,5	105,8	87,9	111,9	108,6	105,9	113	108,7
Somma	3447	3419	2976	3586	4823	4326	3975	4845	4687
N° campioni	54	60	46	46	60	54	46	60	54
Valore di significatività	0,421	≈ 10 ⁻⁷	0,038	0,140	0,108	0,531	0,295	0,066	0,952

Nota: #N/D= non determinabile.

appartenenti a differenti unità geologiche. Malgrado ciò il denominatore comune di tutti gli elementi è che di norma si trovano legati ai complessi organici, che ne genera un accumulo negli orizzonti superficiali e/o adsorbito alle argille o sugli ossidi e idrossidi di Ferro, Manganese e Alluminio presenti nel reticolo cristallino, tutte caratteristiche paradigmatiche dei minerali argillosi.

In tale contesto geologico la presenza rilevante di alcuni elementi e di altri usualmente in tracce e/o di solito inferiori ai limiti di rilevabilità analitico-strumentale, indica che il principale meccanismo di rimozione dalle acque marine è stato, nel corso delle ere terrestri, la sedimentazione delle argille e della sostanza organica. I significativi valori di Rame, Zinco, Nichel vista la vicinanza e presenza della Formazione Gessoso-Solfifera sono sicuramente dovute alle loro spiccate proprietà calcofile, tipiche dei metalli/metalloidi che possiedono una bassa affinità per l'ossigeno e preferiscono legarsi con lo zolfo formando associazioni mineralogiche. Analogamente la presenza in subordine di altri elementi calcofili (Piombo, Arsenico, Mercurio, Selenio), in correlazione diretta con i sopra citati metalli, ma con valori superiori a quelli tipici di altri ambienti sedimentari, usualmente si rinvergono per alterazione dei solfuri in presenza di fenomeni idrotermali.

Segue poi la caratterizzazione integrativa in cui sono stati ricercati solo Cromo totale, Vanadio e Zinco a fronte degli elevati valori riscontrati in precedenza, ma in questo caso con un numero di campioni rappresentativo. Mediante il confronto incrociato tra i risultati analitici e stratigrafie dei sondaggi, è stato possibile collocare i tre analiti nelle corrispettive unità geologiche individuate nell'area e costruire un set dati rappresentativo funzionale alle elaborazioni statistiche di seguito riportate. Premesso che le analisi

chimiche non hanno fatto riscontrare la presenza di *outlier*, né tantomeno discrepanze di valori in relazione profondità di campionamento (2-20 m da p.c.), in tabella 3 si riportano gli indicatori statistici dei tre metalli nelle tre litologie individuate nei sondaggi.

Come si vede dal prospetto, i dati rivelano omogeneità e uniformità dei parametri statistici individuati, con la maggior parte dei valori simili e dello stesso ordine di grandezza dei tre analiti nelle formazioni individuate, variabili di poche unità di ppm e distribuiti in una sottile forbice. La concordanza di valori di media, mediana e talora della moda, unitamente al valore di significatività (P value), in quasi tutti i casi superiore a 0,05, indicano una distribuzione normale con i dati che tendono a concentrarsi attorno al valore medio, ad eccezione del Cromo totale nelle facies AVT e AG.

Le considerazioni derivanti dall'analisi preliminare sono state avallate da un'ulteriore elaborazione statistica degli indici principali relativa ai rapporti reciproci tra i tre analiti (Cfr. Tabella 4).

Gli indicatori statistici dei rapporti tra i metalli in esame evidenzia quanto segue:

- per i metalli analizzati vi è una sostanziale omogeneità nei rapporti tra le concentrazioni, le medie dei rapporti sono omogenee nelle tre litologie rappresentative, talvolta dell'ordine dello zero decimale.
- in tutti i casi le medie dei rapporti sono ottimi indicatori dell'andamento della popolazione, con un coefficiente di variazione sempre inferiore a 0,5;
- la deviazione standard e la varianza presentano valori molto bassi, indicando per questi analiti una scarsa dispersione dei dati rispetto al valor medio (distribuzione pressoché uniforme/costante dei rapporti).

Tabella 4. Indicatori statistici dei rapporti tra Cromo totale, Vanadio e Zinco

Formazione	Variabile	Minimo	Massimo	Media	Varianza	SD	CV
AVB	V/Zn	0,602	1,101	0,910	0,009	0,096	0,106
	Zn/Cr tot	0,767	2,642	1,113	0,086	0,136	0,122
	V/Cr tot	0,705	1,590	1,250	0,046	0,212	0,169
AVT	V/Zn	0,598	1,399	1,008	0,022	0,150	0,149
	Zn/Cr tot	0,880	2,153	1,435	0,054	0,232	0,162
	V/Cr tot	0,842	2,052	1,434	0,059	0,244	0,170
AG	V/Zn	0,785	1,758	1,274	0,039	0,198	0,156
	Zn/Cr tot	0,735	2,028	1,391	0,060	0,244	0,176
	V/Cr tot	0,785	1,758	1,282	0,038	0,195	0,152

Formazioni calcaree e calcareo marnose della Successione Umbro-Marchigiana

Per le elaborazioni sono stati presi in considerazione i risultati della caratterizzazione ambientale dei suoli, svolta nei seguenti 5 domini geologici (Figura 3):

- Bacino Umbro (BU), caratterizzato dalla presenza di facies silico-clastiche turbiditiche di mare profondo (Formazione Marnoso-Arenacea). I campioni di suolo sono stati prelevati prevalentemente nei depositi continentali quaternari di fondo valle.
- Dorsale Umbro-Marchigiana (DUM), dove affiora la successione calcarea mesozoica a partire dal Calcarea Massiccio sino alla Scaglia Cinerea, più i depositi alluvionali recenti di fondo valle. I prelievi includono sia i litotipi carbonatici che le alluvioni.
- Bacino Marchigiano Interno (BMI), ove sono presenti le facies alluvionali e eluvio-colluviali di bacino, relative alle formazioni denominate Sintema di Matelica e del Musone. Da un punto di vista geochimico va segnalata la vicinanza della formazione gessoso solfifera che borda i fianchi delle anticlinali dove è incassato il BMI stesso.



FIGURA 3. Domini geologici oggetto di acquisizione dati di caratterizzazione ambientale. Legenda: Bacino Umbro (BU), Dorsale Umbro-Marchigiana (DUM), Bacino Marchigiano Interno (BMI), Dorsale Marchigiana (DM e Bacino Marchigiano Esterno (BME); (1) Bacino toscano, (4) Dorsali minori, (7) Bacini minori, (8) Coltre della Val Marecchia (da Cantalamessa *et alii*, 1986; modificata).

- Dorsale Marchigiana (DM), in cui i prelievi sono stati effettuati sia nelle alluvioni del Sintema di Matelica, sia all'interno della successione carbonatica mesozoica, in una zona ubicata a ridosso del Bacino Marchigiano Esterno e in taluni punti limitrofa al contatto tettonico tra le due provincie fisiografiche menzionate.
- Bacino Marchigiano Esterno (BME), i campioni prelevati interessano i litotipi del Sintema di Matelica e del Musone, ma l'ambiente deposizionale è differente dal BMI, sia in termini di sedimentazione che di possibile interazione con trasgressioni marine.

La scelta dei campioni idonei allo studio del range di concentrazione dei metalli per i suoli, è stata effettuata sulle granulometrie più fini rilevate nei singoli campioni, in relazione alla loro maggiore capacità di adsorbire ioni metallici, così come osservato in precedenza. L'area è stata denominata Dominio Appenninico (DA), poi suddivisa per litologie nei seguenti due sottogruppi: Sabbie limose (SL) con n°34 campioni e limi sabbiosi e argillosi (LSA) con n°30 campioni. Premesso che Cadmio e Mercurio hanno quasi sempre fatto registrare valori al di sotto dei limiti di rilevabilità analitico-strumentale, si segnala che dalle elaborazioni sono stati eliminati alcuni outlier (per Zinco, Cromo totale e Arsenico).

Analogamente a quanto effettuato per le formazioni argillose molisane, in tabella 5 si riportano i indicatori statistici per i metalli più rappresentativi delle due litologie in esame.

Anche nelle facies calcaree si rileva una buona concordanza tra media e mediana, spesso coincidenti, seppur la forbice dei valori differisca tra metalli ed anche tra litologie, quasi sempre più ampia rispetto alle facies argillose molisane, salvo che per gli elementi non calcofili (Cromo totale e Litio). La causa risiede probabilmente nel fatto che queste formazioni sono meno compatte delle argille e a causa della loro maggiore granulometria, i composti metallici non sempre sono trattenuti nel reticolo cristallino e quindi dispersi in ambiente. Il P value, ad eccezione dello Zinco in ambedue i litotipi e del Cromo totale nei limi argillosi, è quasi sempre al di sopra di 0,05, indicando una distribuzione normale con dati che tendono a concentrarsi attorno al valore medio. Ad ogni modo la curtosi negativa, in special modo dei metalli nei limi sabbioso-argillosi, de-

Tabella 5. Parametri statistici per i metalli calcolati nei due litotipi dei Domini Appenninici

DA SL: descrittori statistici								
Variabili/analita	Arsenico	Berillio	Cromo tot	Litio	Nichel	Piombo	Rame	Zinco
Media	1,639	0,668	21,389	8,984	24,289	9,268	21,280	40,813
Errore standard	0,337	0,072	2,672	1,322	2,423	1,114	1,843	3,284
Mediana	1,0155	0,5	17,95	7,45	22,9	8,38	20,35	40,1
Moda	0,500	0,500	28,600	3,610	31,500	8,380	15,200	40,000
Deviazione standard	1,966	0,417	15,581	7,709	14,128	6,495	10,746	19,152
Varianza campionaria	3,866	0,174	242,757	59,424	199,593	42,184	115,473	366,789
Curtosi	10,832	21,369	0,712	0,541	0,460	3,334	0,071	-0,206
Asimmetria	3,227	4,354	0,998	1,057	0,648	1,803	0,588	0,122
Intervallo	9,24	2,29	62,09	29,39	60,96	27,21	44,99	78,36
Minimo	0,5	0,5	1,41	0,81	3,24	1,09	3,41	6,44
Massimo	9,74	2,79	63,5	30,2	64,2	28,3	48,4	84,8
Somma	56	23	727	305	826	315	724	1388
Conteggio	34	34	34	34	34	34	34	34
P value	0,809	0,133	0,537	0,238	0,549	0,260	0,446	0,032

DA LSA: descrittori statistici								
Variabili/analita	Arsenico	Berillio	Cromo tot	Litio	Nichel	Piombo	Rame	Zinco
Media	2,763	1,008	48,593	17,373	47,267	11,379	33,843	65,553
Errore standard	0,386	0,108	5,368	2,494	3,046	0,623	2,003	3,713
Mediana	2,3	0,6695	37,15	11,6	45,9	11,15	33,2	63,1
Moda	0,500	0,500	#N/D	#N/D	26,200	9,380	#N/D	#N/D
Deviazione standard	2,116	0,589	29,400	13,660	16,684	3,411	10,974	20,336
Varianza campionaria	4,478	0,347	864,338	186,600	278,370	11,638	120,419	413,566
Curtosi	3,280	-1,113	-1,191	-1,169	-1,214	0,737	0,591	-0,956
Asimmetria	1,741	0,776	0,568	0,580	0,107	0,531	0,697	0,128
Intervallo	9,11	1,54	84,7	45,6	54,5	16,11	46,4	66,6
Minimo	0,5	0,5	11,4	0,5	20,2	3,89	15,7	32,7
Massimo	9,61	2,04	96,1	46,1	74,7	20	62,1	99,3
Somma	83	30	1458	521	1418	341	1015	1967
Conteggio	30	30	30	30	30	30	30	30
P value	0,319	0,131	0,042	0,186	0,159	0,017	0,644	0,053

Nota: #N/D= non determinabile.

nota una distribuzione quasi piatta con frequenze di distribuzione uniformi e moda con valore non definito e la cui dispersione delle concentrazioni intorno alla media risulta molto ampia. In base alle considerazioni effettuate, per i metalli con valori elevati sono stati ricavati i diagrammi Q-Q (Quantile-Quantile) delle Figure 4÷5, che riportano la correlazione tra i quantili dei valori di concentrazione osservati e i quantili teorici della distribuzione normale standardizzata.

La disposizione dei dati nei limi sabbiosi-argillosi osservati lungo una retta, confermano che questi ultimi appartengono ad una distribuzione normale, mentre si nota un leggero scostamento per lo zinco per le sabbie limoso

sabbiose. In ogni caso gli andamenti simili, anche se non rettilinei degli analiti, per la maggior parte dei quali riflettono una correlazione, anche con quelli secondari (Litio, Piombo, Arsenico e Berillio). I quantili più elevati corrispondono ai valori di concentrazione dei metalli di spicco, confermando la probabile origine comune della loro presenza in entrambe i litotipi investigati.

Ulteriori casi studio

Ai fini di un mero confronto per confermare la rispondenza dei dati in litotipi aventi peculiarità geologiche simili a quelle del Bacino Molisano Interno e dei Domini Appenninici, la tabella 6 reca i dati della caratterizzazione

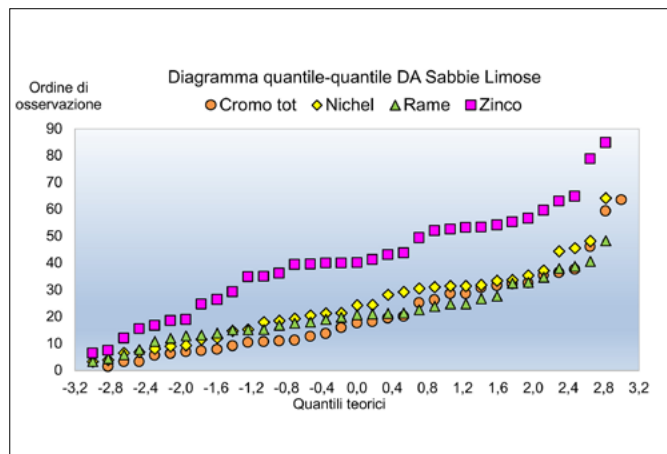


FIGURA 4. DA SL diagrammi Quantile-Quantili.

per i metalli svolta in due aree a destinazione d'uso industriale, rispettivamente ubicate a Fabriano (AN) e a Tolentino (MC).

La prima delle due campagne riguarda il Bacino Marchigiano Interno ed intercetta la formazione marnosa miocenica dello Schlier, mentre la seconda è stata svolta nel Bacino Marchigiano Esterno dove sono presenti suoli alluvionali intercalati ad argille marnose, riconducibili al membro post evaporitico della Formazione della Laga del Messiniano superiore.

I campioni in esame, seppur anch'essi in numero limitato ai fini di una valenza statistica, hanno peraltro evidenziato alcuni importanti aspetti:

- I principali elementi (Alluminio, Ferro e Manganese) presenti nel reticolo cristallino dei minerali fini, altrimenti non determinati nei precedenti casi studio e spesso non investigati poiché non normati, in corrispondenza della diminuzione della granulometria forniscono dati in linea con quelli standard di Tabella 1.
- Il confronto dei dati relativi all'area del Bacino Marchigiano Interno ed Esterno con le formazioni a granulometria fine aventi peculiarità geologiche simili ai casi studio precedentemente affrontati, seppur caratterizzati da un basso numero di campioni e da informazioni incomplete, mostrano una sostanziale concordanza di valori per tutti i metalli principali, anch'essi in linea con quanto riportato da dati di letteratura.
- Nelle litologie più fini, specie nello Schlier aumentano le concentrazioni di tutti i metalli, i principali e parallelamente anche di tutti gli altri (Cromo, Rame, Piombo, Rame, Vanadio, Zinco), con valori massimi spesso affini a quelli delle CSC per i siti a destinazione d'uso residenziale. Parallelamente in presenza di sedimenti ghiaioso-sabbiosi alluvionali intercalati dai sedimenti marnosi della Formazione della Laga, i metalli principali diminuiscono anche di un ordine di grandezza riducendosi a poche migliaia di ppm e parimenti anche gli altri si assottigliano, spesso con valori al di sotto dei limiti di rilevabilità analitico strumentale.
- In tutti i casi studio è emersa la presenza dei minerali secondari (Arsenico, Berillio, Stagno, Cadmio, Cobalto, Selenio, Mercurio), alcuni dei quali seppur presenti in traccia nei suoli, come evidenziato in numerosi lavori,

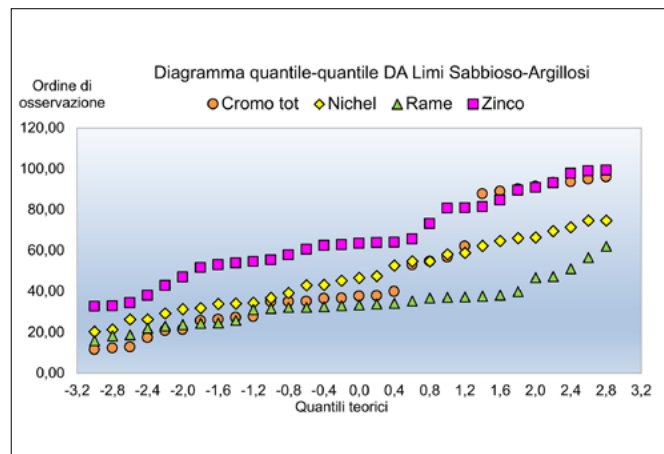


FIGURA 5. DA LSA diagrammi Quantile-Quantile.

possono essere rinvenuti a concentrazioni significative nelle acque sotterranee e nelle sorgenti.

Stima del probabile range di concentrazione dei metalli

Sulla base dei risultati dell'analisi statistica e delle peculiarità geologiche dei litotipi esaminati, nei casi in cui si trova in presenza di un numero di campioni statisticamente rappresentativo, si propone di indicare un range di concentrazione entro cui è lecito ritenere che la presenza dell'analita sia ascrivibile ad origine naturale. Il valore di tale range viene ricavato a partire dal 95° percentile sulla base della media e della deviazione standard dei rapporti di concentrazione tra i vari elementi.

Le espressioni utilizzate per il calcolo del limite inferiore e superiore del range sono di seguito indicate con:

- $m_r (1/2)$ la media dei rapporti tra il metallo 1 e il metallo 2;
- $SD (1/2)$ la deviazione standard rispetto alla media dei rapporti tra il metallo 1 e il metallo 2;
- C_1^{95} e C_2^{95} i 95° percentili di concentrazione rispettivamente del metallo 1 e del metallo 2;
- C_1^{sup} e C_2^{sup} gli estremi superiori del range di concentrazione rispettivamente del metallo 1 e del metallo 2;
- C_1^{inf} e C_2^{inf} gli estremi inferiori del range di concentrazione rispettivamente del metallo 1 e del metallo 2.

Si ottiene:

$$C_1^{sup} = C_2^{95} \times [\mu_r (1/2) + SD (1/2)]$$

$$C_1^{inf} = C_2^{95} \times [\mu_r (1/2) - SD (1/2)]$$

$$C_2^{sup} = C_1^{95} / (\mu_r (1/2) - SD (1/2))$$

$$C_1^{inf} = C_1^{95} / [\mu_r (1/2) + SD (1/2)]$$

Per la stima dei range dei valori dei metalli si è utilizzata la media e la deviazione standard dei rapporti che presentano il minor Coefficiente di Variazione. Per le formazioni i cui dati non raggiungevano il numero canonico di rappresentatività statistica pari a 30 campioni, come segnalato in precedenza sono stati riportati i valori di massimo e minimo in tabella 7.

Tabella 6. Risultati analitici metalli/metalloidi relativi ad un'area industriale ubicata presso Fabriano (AN) e di una seconda area produttiva situata a Tolentino (MC)

Parametro	U. M.	CSC/A	CSC/B	C1/3 mt	C1/6 mt	C2/3 mt	C2/6 mt	C3/3 mt	C3/6 mt
Alluminio	mg/kg	/	/	30310	40060	14200	12400	18980	18780
Arsenico	mg/kg	20	50	7,9	12,6	15,6	9,3	11,3	8,4
Berillio	mg/kg	2	10	1,2	1,8	1,0	0,8	1,1	1,0
Cadmio	mg/kg	2	15	< 0,2	0,3	0,3	< 0,2	0,2	< 0,2
Cobalto	mg/kg	20	250	11,3	18,4	18,6	12,6	15,68	11,8
Cromo VI	mg/kg	2	15	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Cromo totale	mg/kg	150	800	82,7	126,2	55,7	49,0	69,3	63,2
Mercurio	mg/kg	1	5	0,9	0,2	0,4	0,2	0,3	< 0,1
Nichel	mg/kg	120	500	50,1	85,7	74,9	55,2	74,3	50,9
Piombo	mg/kg	100	1000	13,3	23,8	33,7	15,2	20,4	14,2
Rame	mg/kg	120	600	33	46	41	33	42	32
Selenio	mg/kg	3	15	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Stagno	mg/kg	1	350	0,9	2,8	3,3	0,4	1,4	0,6
Tallio	mg/kg	1	10	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Vanadio	mg/kg	90	250	75,2	102,7	34	31	46,0	48
Zinco	mg/kg	150	1500	77,1	139,6	128,1	77,1	110,9	81,4
Ferro	mg/kg	/	/	22840	36190	30350	22100	28050	22050
ID	Litologia	Manganese	Alluminio	Ferro	Cromo totale	Nichel	Rame	Vanadio	Zinco
C1	GSL	417	2108	2592	< 10	< 10	15	< 10	46
C2	GSL	427	2288	2671	< 10	< 10	< 10	< 10	21
C3	LA	344	29418	22057	58	47	25	61	89
C4	GSL	764	7972	7062	16	24	26	17	49
C5	GSL	470	2387	2328	< 10	< 10	22	< 10	26
C6	GSL	380	2007	2721	< 10	< 10	< 10	< 10	27
C7	GSL	423	6930	4546	12	14	14	13	30
C8	GSL	362	3916	3892	11	10	13	< 10	21
C9	GSL	310	5749	3790	< 10	11	11	11	23
C10	GSL	520	8028	7847	17	20	18	19	34
C11	GSL	387	6921	5021	13	14	12	15	26
C12	GSL	418	3182	4562	< 10	14	13	< 10	22
C13	GSL	458	9028	6770	17	19	21	19	37
C14	GSL	410	2793	3833	< 10	12	12	< 10	30
C15	GSL	391	3172	4193	11	14	13	< 10	32
C16	GSL	487	2449	4614	< 10	13	15	< 10	28
C17	GSL	334	1211	2217	10	< 10	< 10	< 10	20
C18	GSL	461	6493	6162	14	16	15	13	33
C19	GSL	512	5330	6144	12	18	17	13	39
C20	GSL	495	7855	9087	20	26	20	14	44
C21	LS	471	13100	11830	26	33	28	27	51
C22	LS	641	22700	19500	45	51	41	47	78
C23	GSL	395	5420	5600	12	19	17	12	34
C24	LS	840	22000	16900	36	38	34	40	67

Tabella 7. Range di valori dei metalli principali nelle formazioni appenniniche

Analita	Formazione/ Litologia	Range valori		Analita	Formazione/ Litologia	Range valori	
		max	min			max	min
Alluminio	SCH	40060	12400		(AVB,AVT, AG)	42,42	8,59
	DA LSA	29418	1211		DA SL	28,30	1,10
Arsenico	(AVB,AVT, AG)	9,13	1,33	Piombo	DA LSA	20,00	3,90
	DA SL	9,61	0,58		SCH	33,70	13,30
	DA LSA	9,61	0,79	AL- LAGA PE	12,00	10,00	
	SCH	15,60	7,90	(AVB,AVT, AG)	75,52	46,80	
Berillio	DA SL	1,84	0,51	Rame	DA SL	50,04	24,94
	DA LSA	2,04	0,52		DA LSA	68,93	37,42
	SCH	1,80	0,80		SCH	46,00	32,00
	AVB	103,15	80,70		AL- LAGA PE	41,00	11,00
Cromo totale	AVT	78,95	56,01	Selenio	(AVB,AVT, AG)	1,32	0,56
	AG	86,18	73,51		SCH	3,40	1,00
	(AVB,AVT, AG)	75,16	60,61	(AVB,AVT, AG)	107,48	84,18	
	DA SL	53,29	25,73	AVB	101,40	82,04	
	DA LSA	92,06	43,22	AVT	118,03	87,45	
	SCH	126,20	49,00	AG	90,36	70,95	
	AL- LAGA PE	58,00	10,00	SCH	102,70	31,00	
Ferro	SCH	36190	22050	Vanadio	AL- LAGA PE	61,00	11,00
	DA LSA	22057	2217		AVB	106,22	86,92
Litio	DA SL	40,49	10,58		AVT	109,56	81,17
	DA LSA	43,48	6,27		AG	113,02	90,57
Manganese	DA LSA	840	310	Zinco	(AVB,AVT, AG)	125,02	100,81
Mercurio	(AVB,AVT, AG)	1,33	0,56		DA SL	107,91	64,17
	SCH	0,90	0,20		DA LSA	127,40	83,58
Nichel	(AVB,AVT, AG)	75,92	48,51		SCH	139,60	77,10
	DA SL	50,65	30,12	AL- LAGA PE	89,00	20,00	
	DA LSA	86,19	56,54				
	SCH	85,70	50,10				
	AL- LAGA PE	51,00	10,00				

Nota: in blu i range calcolati mediante elaborazione statistica a partire dal 95° percentile, in rosso i valori massimo e minimo dei campioni con numero inferiore a 30.

Conclusioni all'analisi dei valori dei metalli/metalloidi (matrice suolo-sottosuolo)

In sintesi la ricerca mirata all'individuazione di valori tipici degli analiti nella matrice suolo-sottosuolo delle formazioni sedimentarie analizzate, ha di fatto evidenziato quanto segue.

- I descrittori statistici, nei casi studio del Bacino Molisano e nei Domini Calcarei dove è stato possibile determinarli, hanno fatto riscontrare valori affini. Un ulteriore elemento a favore dell'attendibilità dei valori calcolati su base statistica riportati in tabella 7, è rappresentato dalla verifica di eventuali correlazioni reciproche tra analiti. Tramite il calcolo del 95° percentile e le altre elaborazioni grafiche mostrate in precedenza, è stato possibile evidenziare come i rapporti di concentrazione tra i diversi elementi analizzati mostrano una sostanziale

omogeneità. Seppur manchi un'analisi mineralogica di supporto, i dati rilevano che le concentrazioni di ciascun analita sono quasi sempre influenzate in maniera diretta dall'abbondanza degli altri, o perlomeno correlate inversamente, quindi più che probabile indizio di associazione mineralogiche tra di essi e conseguentemente di una probabile origine naturale comune.

- I casi studio con un numero di campioni non rappresentativo del Bacino Marchigiano Interno ed Esterno, hanno comunque fornito importanti indicazioni riguardo possibili valori di concentrazione dei metalli in quelle formazioni, confermando l'importanza della distinzione granulometrica tra un campione e l'altro.
- Le correlazioni tra le litologie e metalli, anche in corrispondenza di valori elevati che si discostano dalla media e seppur con dati limitati, risultano comunque

- congruenti con la caratterizzazione geologica e i dati di letteratura. Ad ogni modo si puntualizza che alcuni valori dei metalli riportati nel prospetto di cui sopra presentano valori più elevati rispetto a quelli tipici di tabella 1 per argille e calcari e, nei casi studio affrontati, risultano molto più aderenti a quelli tipici delle arenarie; di seguito se ne espongono le possibili ragioni. Per i Domini Calcarei della Successione Umbro-Marchigiana nel contesto geologico la loro deposizione è riconducibile a fenomeni di alterazione e smantellamento di unità alloctone, in zone fortemente tettonizzate. Sin dal Mesozoico aumenta l'apporto di sedimenti silico clastici, prosegue durante il Terziario sino a i termini più recenti delle Scaglie Variiegata e Cinerea, del Bisciario e dello Schlier, dalle quali provengono molti dei campioni utilizzati per le elaborazioni. Ciò si traduce in apporti sempre più preponderanti della componente silico-clastica a scapito dei sedimenti calcarei, in concomitanza di un approfondimento progressivo dei bacini di sedimentazione in cui il tasso di dissoluzione dei carbonati inizia ad aumentare in modo considerevole. Per ciò che riguarda invece le più recenti formazioni mioceniche dell'Appennino Molisano e dei Bacini Marchigiani, le aree depresse oggetto di sedimentazione erano incassate fra le dorsali affioranti durante la fase di orogenesi appenninica, spesso isolati dal mare e con scarsi apporti d'acque marine. L'apporto di materiali provenienti dallo smembramento degli alti strutturali, oramai completamente emersi, anche in questo caso è di natura prevalentemente terrigena, alternata a sporadici e contenuti fenomeni di precipitazione chimica, variabili tra zone.
- Sulla base degli esiti dei casi studio, in relazione alle CSC del D.Lgs 152/06 di colonna A per i siti a destinazione d'uso verde-residenziale, i dati e relative elaborazioni indicano che nei litotipi argillosi si possono verificare blandi superamenti per Vanadio, Mercurio, Rame, Zinco e Cromo totale in prossimità del loro valore. Mentre per ciò che concerne le facies del Dominio Appenninico, così come citato in precedenza, sono stati esclusi valori di *outlier* per Zinco, Cromo totale e Arsenico, anch'essi superiori alle CSC di colonna A; di conseguenza vista l'assenza di sostanze antropiche escluse nella cernita dei dati, appare più che probabile l'ipotesi di una loro presenza naturale con valori elevati. Anche in caso di eccedenza rientrano nello stesso ordine di grandezza e con numeri prossimi comunque a quelli delle CSC per le aree a verde. Ai fini di un eventuale riqualificazione di siti a destinazione d'uso industriale, colonna B, le elaborazioni effettuate e i dati di letteratura indicano scarse probabilità, salvo la presenza di outlier, di superamenti delle CSC in tale contesto.
 - Valori di concentrazione eccedenti il limite superiore dei range di Tabella 7 e delle CSC, potrebbero anch'essi essere riconducibili a cause naturali sulla base di considerazioni di carattere geologico (abbondanza di formazioni naturali ricche dell'elemento, contemporanea presenza di tenori significativi anche di altri elementi, come evidenziato in alcuni litotipi). In accordo con le

principali linee guida sui VDFN e da studi in materia, valori anomali per i metalli possono essere "giustificati" senza creare particolari problemi su base geologico-scientifica (indagine mineralogica, ricerche bibliografiche, ecc.), e con analisi chimiche approfondite che escluderebbero la presenza di apporti antropici derivanti da attività industriali.

- Per i valori inferiori al range proposto, è lecito supporre che essi siano ascrivibili ad origine naturale in quanto, come visto in questo studio, presentano omogeneità statistica e rapporti reciproci dei valori, risultati nella maggior parte dei casi esaminati pressoché uniformi.

4. CASI STUDIO MATRICE ACQUE SOTTERRANEE

Premessa e contesto applicativo

Per ciò che è attinente alle acque di falda e in quelle superficiali, le potenziali fonti di origine naturale in ambiente sedimentario che possono liberare i metalli sono le seguenti:

- Litogenica da alterazione, derivante dall'alterazione chimica, dall'erosione fisica e il conseguente trasporto il cui contenuto dipende essenzialmente dai processi chimico-fisici di interazione tra l'acqua e la roccia che consistono principalmente in reazioni di ossidoriduzione ed idrolisi. La loro genesi può essere riconducibile sia a ad ambienti idrotermali, come sottoprodotto nei solfuri per ossidazione dei minerali di piombo, sia ad alterazione geochimica dei solfuri, bauxiti, facies bituminose ed evaporiti.
- Sovrasfruttamento degli acquiferi profondi, che in alcune aree produce la risalita di acque salate altrimenti confinate in profondità all'interno di sedimenti marini, la salinizzazione dell'acqua dolce e la rimobilizzazione di alcuni elementi.
- Diffusione naturale aerea, tramite aerosol marini e polveri continentali e un apporto modesto da parte delle polveri vulcaniche.

Nelle acque di falda gli analiti che quasi sistematicamente superano i valori di CSC previsti dal D.Lgs. 152/06, sono il Ferro e il Manganese (Fe 200 mg/l, Mn 50 mg/l). La presenza dei due elementi nelle acque di falda in elevate concentrazioni naturali, è ampiamente diffusa e documentata in numerosi studi realizzati in Italia. Seppur nella maggior parte dei paesi comunitari questi analiti, ma anche altri metalli, non sono normati o non considerati nella valutazione del rischio, in ambito nazionale oltre a rappresentare un potenziale problema di natura ambientale-sanitario, spesso interferiscono con la bonifica dei siti contaminati. Qualche dato: nella Pianura Padana le falde più profonde contengono Ferro e Manganese, ma anche Solfuri, che ne richiedono un trattamento di deferrizzazione-demanganizzazione. La qualità dell'acqua potabile dell'acquedotto di Pavia contiene in media 380 mg/l di Manganese, valore massimo 2640 mg/l, e 150 mg/l di Ferro (dati Laboratorio Chimico Provinciale del 22/06/1978, analisi effettuate in 22 pozzi).

In misura minore altri studi sui VDFN per le acque sotterranee in Italia, sono stati intrapresi in relazione ad

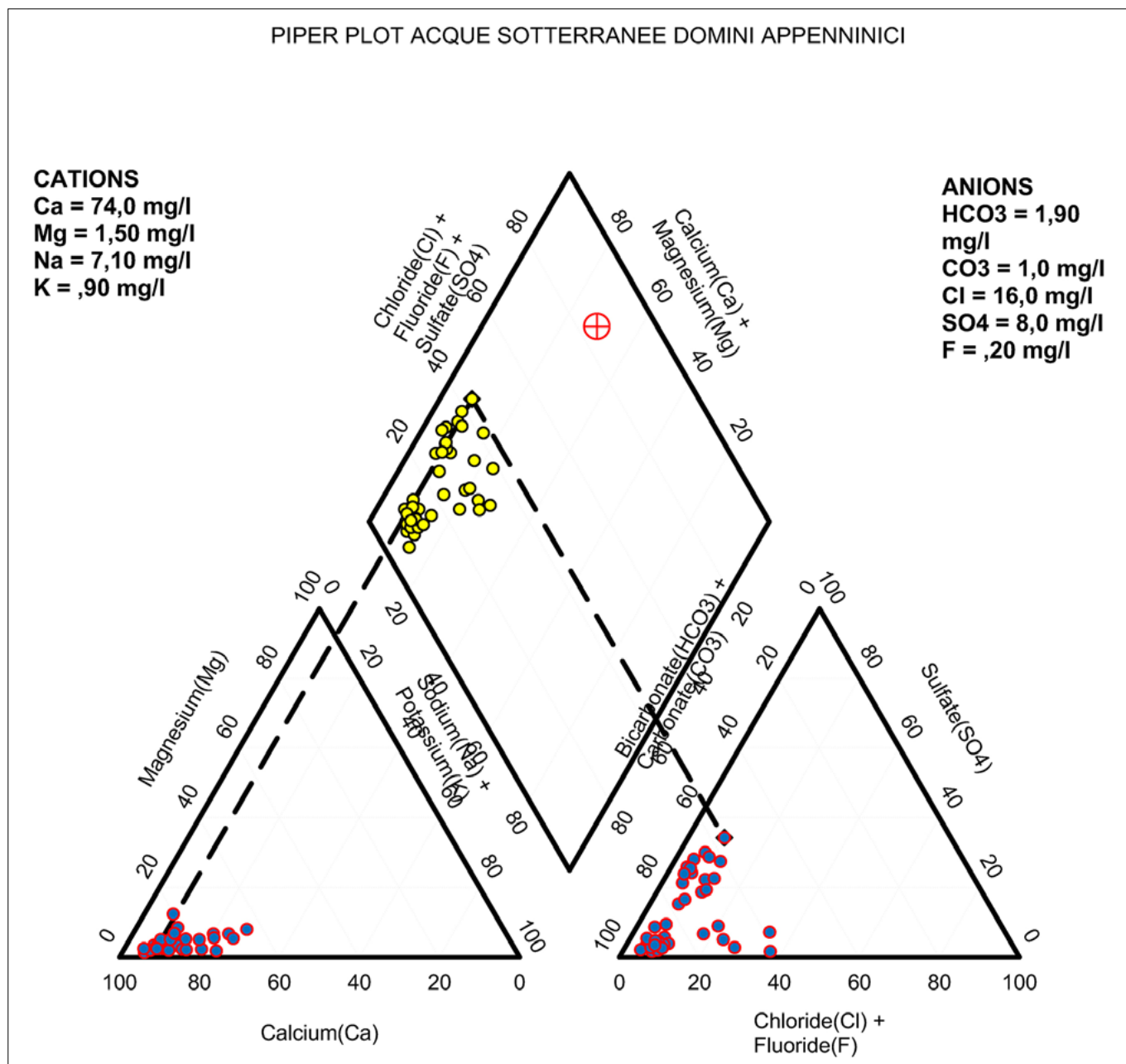


FIGURA 6. Diagramma di Piper per alla classificazione delle acque sotterranee dei Domini Appenninici.

elevati tenori e superamenti delle CSC a carico di altri metalli (Alluminio, Arsenico, Nichel, Zinco), di Sali Inorganici (Solfati, Cloruri) e di Composti Azotati. Vale la pena sottolineare che in molti Siti di Interesse Nazionale (SIN) sono stati svolti studi sui VDFN sia per i principali metalli, sia per i sali inorganici sovente a loro associati.

Ai fini del presente studio va segnalato che le acque sotterranee nel Dominio Umbro-Marchigiano, spesso hanno messo in luce superamenti delle CSC per Ferro e Manganese. Nelle acque potabili di alcuni comuni della provincia di Pesaro, sono stati rilevati livelli di manganese intorno a 10 mg/l, dovuti alla natura idrogeologica del terreno (Riganti, 2003). Nel SIN Falconara Marittima e l'ex-SIN, ora Regionale del Fiume Chienti, i prelievi di acque sotterranee hanno evidenziato valori elevati e superamenti delle CSC per ferro e manganese, anche in aree esterne e a monte idrogeologico di queste. Per tale motivo il MITE (già MATTM) titolare del procedimento di bonifica, ha deliberato in sede istituzionale di intraprendere uno studio sui VDFN per i composti metallici.

Metodologia di ricerca e risultati

Le acque sotterranee soggiacenti i Domini Appenninici e il Sintema di Matelica sono state classificate tramite il Diagramma di Piper. I campioni ricadenti in categorie d'acque differenti e/o prive di dominanza geo-chimica, sono stati esclusi dalla trattazione statistica. Alla fine 70 campioni sono risultati della medesima specie idrochimica, la bicarbonato-calcica contraddistinta da una netta prevalenza del contenuto di $\text{HCO}_3 + \text{CO}_3$ e Ca rispetto agli altri ioni.

Questa facies è tipica di acque sotterranee fresche poco profonde, originatesi per attraversamento di rocce calcaree i cui sali derivano dall'aggressione della componente calcarea da parte della CO_2 disciolta; i risultati in Figura 6.

Il set di dati, costruito con i campioni appartenenti alla specie idrochimica bicarbonato-calcica, sono stati poi suddivisi in due popolazioni statistiche omogenee e rappresentative afferenti ad una medesima successione e/o unità litostratigrafica.

Tabella 8. Parametri statistici delle acque sotterranee dei Domini Appenninici e del Sintema di Matelica (u.m. in microgrammi/litro)

Acque sotterranee DA: dati e descrittori statistici per i metalli								
	Alluminio	Arsenico	Ferro	Manganese	Nichel	Piombo	Rame	Zinco
<i>CSC D.Lgs. 152/06</i>	200	10	200	50	20	10	1000	3000
Minimo	1	0	5	0,4	1	0,8	1	1
Massimo	448	11,4	305	37	82	87	46	158
N° superamenti CSC	1	1	6	0	3	3	0	0
Conteggio	33	33	33	33	33	33	33	33
Somma	1128	37	3432	171	219	200	367	1897
Media	34,185	1,109	104,000	5,191	6,630	6,072	11,121	57,488
Errore standard	13,265	0,336	15,694	1,088	2,931	2,997	1,469	6,823
Mediana	19	0,52	66	5	2	1	10	47
Moda	1,000	0,500	5,000	5,000	2,000	1,000	10,000	30,000
Deviazione standard	76,203	1,933	90,154	6,250	16,838	17,217	8,436	39,195
Varianza campionaria	5806,911	3,736	8127,813	39,057	283,510	296,416	71,172	1536,225
Curtosi	29,497	27,044	-0,430	22,105	14,661	17,193	9,780	-0,108
Asimmetria	5,301	5,027	0,850	4,292	3,829	4,112	2,802	0,588
Intervallo	447	11,4	300	36,6	81	86,2	45	157
Acque sotterranee SM: valori e descrittori statistici per i metalli								
	Alluminio	Arsenico	Ferro	Manganese	Nichel	Piombo	Rame	Zinco
<i>CSC D.Lgs. 152/06</i>	200	10	200	50	20	10	1000	3000
Minimo	1	0,5	1	0,4	1	0,8	1	2
Massimo	235	5,13	330	84	9,9	66,4	60	399
N° superamenti CSC	1	0	11	1	0	11	0	0
Conteggio	37	37	37	37	37	37	37	37
Somma	778	37	4376	212	70	322	561	3049
Media	21,016	1,006	118,270	5,735	1,895	8,694	15,161	82,405
Errore standard	6,763	0,166	18,110	2,252	0,261	2,229	2,355	12,308
Mediana	3,1	0,5	105	1	1,6	1,2	10	68,5
Moda	1,000	0,500	5,000	1,000	2,000	1,000	10,000	30,000
Deviazione standard	41,141	1,007	110,159	13,697	1,590	13,561	14,328	74,868
Varianza campionaria	1692,554	1,014	12135,092	187,621	2,527	183,906	205,283	5605,148
Curtosi	20,995	8,130	-1,305	31,733	18,550	8,067	2,929	7,940
Asimmetria	4,210	2,790	0,477	5,466	3,977	2,502	1,850	2,286
Intervallo	234	4,63	329	83,6	8,9	65,6	59	397

Una mappatura accurata dei punti di prelievo, ha consentito di collocare i campioni nelle seguenti unità geologiche:

- Domini Appenninici (DA): con i punti di prelievo situati nei litotipi della Successione Umbro-Marchigiana costituiti in prevalenza da calcari micritici alternati a interstrati pelitici e a marne calcaree sottilmente stratificate. Nel set di dati sono stati accorpati i campioni relativi ad acquiferi intestati nella successione calcarea, dove purtroppo è stato possibile solo risalire alla formazione in posto senza conoscere la zona freatica di captazione delle acque sotterranee e le unità idrogeologiche intercettate.
- Sintema di Matelica (SM): che include alluvioni terrazzate e Depositi di versante, costituiti da ghiaie prevalentemente calcaree con matrice sabbiosa, alternate a sabbie

e silt. L'area investigata è ubicata al margine occidentale del bacino Marchigiano Esterno, a ridosso del contatto tettonico tra quest'ultimo e la Dorsale Marchigiana.

Per il Bacino Umbro e il Sintema del Musone situato nel Bacino Marchigiano Interno, i dati dei rilievi idrochimici sono limitati a pochi campioni e di conseguenza non sono stati processati. Con criteri conformi alla trattazione statistica dei campioni suolo, si è proceduto alla definizione dei principali descrittori per i due domini geologici in esame (Tabella 8).

In previsione di una valutazione dei dati relativi ai metalli, in relazione ai possibili superamenti dei valori di CSC e funzionale al raffronto con i dati bibliografici per verificarne la loro fattibilità, si forniscono le seguenti informazioni aggiuntive:

- Nei campioni della medesima facies geologica, sono state rilevate differenze sostanziali degli ioni principali (Mg, Na, Cl e SO₄), valori elevati di conducibilità elettrica e concomitante aumento di solidi disciolti e metalli. In tale meccanismo sembrano avere avuto un ruolo determinante i livelli piezometrici dei pozzi, le portate delle sorgenti e la stagionalità dei prelievi in quanto l'aumento dei valori dei metalli e della loro conducibilità elettrica spesso avviene nei periodi di massima piovosità.
- È stata inoltre condotta un'ulteriore classificazione idrochimica tramite i diagrammi di Scholler. I risultati di questa nuova classificazione, oltre ad individuare 5 compagini chimicamente affini, rivelano che alcuni campioni prelevati nello stesso punto in periodi differenti, soprattutto quelli prelevati dalle sorgenti, mostrano differenti valori degli ioni principali e di quelli metallici.
- Per ciò che concerne ulteriori classificazioni basate su altri parametri, i valori di residuo fisso indicano un elevato tenore di sali disciolti in circa la metà dei campioni processati, mentre per i rimanenti mostrano valori compresi tra 50 e 500 mg/l, afferenti ad acque leggermente mineralizzate. Come logico aspettarsi in presenza di successioni di natura calcarea, i valori di durezza risultano estremamente elevati con circa il 43% di acque dure e oltre il 46% molto dure, anche con valori maggiori di 54°F.
- Per ciò che riguarda invece i parametri chimico-fisici il valor medio di Ossigeno disciolto pari a 8,35 mg/l nei calcari e 7,45 mg/l nel Sintema di Matelica, indicano una discreta qualità delle acque, i valori di redox sono tutti positivi e solo sporadicamente hanno valori vicino allo zero. Questi ultimi casi sono stati rilevati in situazioni di scarsa circolazione idrica, in acquiferi poco produttivi e in condizioni parzialmente anossiche. Il valore medio di pH si attesta intorno a 7 per entrambe le unità.
- I dati rivelano un valore medio di solfati pari a circa 12 mg/l e massimo di 38,5 mg/l nel Sintema di Matelica, medio di 53 mg e massimo 99 mg/l nelle facies calcaree.

Discussione e commento ai risultati

Oltre alla marcata asimmetria dei dati, le distribuzioni statistiche riportate nella Tabella 8, sono caratterizzate da un ampio intervallo di valori degli analiti, talora anche di 1-2 ordini di grandezza differenti, le distribuzioni dei dati risultano non parametriche e pertanto non consentono una corretta interpretazione statistica dei dati. A differenza dei suoli, gli analiti non mostrano correlazioni reciproche dei valori, solo in alcuni casi si assiste ad un innalzamento congiunto dei valori. Le principali anomalie in termine di valori di concentrazioni nei due litotipi esaminati, riguardano in prevalenza il Ferro, il Piombo e sporadicamente gli altri metalli, i quali di frequente fanno registrare eccedenze delle CSC, la cui origine naturale appare avallata dall'assenza di contaminazione antropica. Per Cadmio, Cromo Vi, Cromo totale e Mercurio, il quale ha fatto comunque registrare un superamento, i valori risultano nella maggioranza dei casi inferiori al limite di rilevanza strumentale e molto inferiori alle CSC di riferimento. Si conclude quindi che i loro valori tipici, in entrambi i domini geologici, sono di norma al di sotto delle CSC.

Una menzione particolare riguarda il manganese, i cui dati del BU che esulano dalla presente trattazione in quanto non statisticamente rappresentativi, hanno comunque fatto riscontrare eccedenze delle CSC nelle formazioni alluvionali ivi presenti, non correlate ad altri metalli. Elevati tenori di manganese trovano corrispondenza in condizioni di scarsa circolazione idrica e acque poco ossigenate in piezometri poco profondi, talora associate alla presenza di composti azotati e bassi valori di redox.

Valori anomali di metalli e sali inorganici sono stati documentati da vari lavori (Nanni, Vivalda, 2009; Capaccioni *et alii*, 2001), nei suoli e nelle acque sotterranee sottostanti formazioni calcaree, calcareo marnose o marnoso calcaree della Successione Umbro-Marchigiana, spesso suscettibili di mineralizzazioni a scala locale. In corrispondenza della porzione superiore della formazione della Maiolica e delle Scaglie, talvolta sono presenti orizzonti costituiti in parte da argilliti nere con un elevato contenuto di sostanza organica, potenziale sede di mineralizzazioni a solfuri e accumulo di metalli. Inoltre nelle medesime formazioni mesozoiche e terziarie spesso si rinvencono noduli di pirite e altri ossidi di metalli. Da non trascurare la presenza di elementi metallici nei minerali argillosi autigeni, formatosi all'interno del bacino di sedimentazione per effetto della diagenesi o per precipitazione da fluidi idrotermali, oppure in ambienti marini oggetto di eruzioni vulcaniche sottomarine e caratterizzate dall'elevata presenza di silice come i Calcari Diasprigni.

Sempre secondo alcuni autori (Nanni, Vivalda, 2009) i valori elevati di alcuni ioni principali sono dovuti a lisciviazione e/o transito delle acque sotterranee nelle formazioni evaporitiche della Gessoso Solfifera messiniana e delle anidridi di Burano sottostanti il Calcare Massiccio. Per le sorgenti il fenomeno assume dimensioni più rilevanti in concomitanza di periodi caratterizzati da portate di esercizio più elevate. Per tale ragione la marcata presenza di Ferro e Piombo nei pozzi e nelle sorgenti di queste aree, seppur i solfati non presentino valori elevati, potrebbe essere riconducibile ad interazioni con suoli oggetto di mineralizzazioni termali, tipiche delle formazioni gessose. Sarebbe stato utile avere a disposizione anche i dati analitici di quei metalli rilevati in traccia (Vanadio, Berillio, Stagno) nei suoli di unità adiacenti a rocce evaporitiche, allo scopo di verificare la loro eventuale capacità di rilascio nelle acque sotterranee ed acquisirne valori di riferimento.

5. CONCLUSIONI

Nella bonifica dei siti contaminati lo studio dei VDFN è finalizzato alla determinazione di un valore convenzionale atto a stabilire gli obiettivi di bonifica. Seppur suffragato da solide basi scientifiche sancite da protocolli, per l'elaborazione statistica in molte situazioni vengono utilizzati i dati di caratterizzazione, che spesso presentano criticità connesse ad un set analitico ridotto e spesso con dati corrispondenti ai limiti di rilevanza strumentale, così come confermato dal presente lavoro.

Nonostante la mancanza di alcune determinazioni analitiche essenziali, nei casi studio pertinenti alla matrice suolo-sottosuolo con un numero di campioni significati-

vo, tramite elaborazioni statistiche di base è stato possibile estrapolare un range di valori per alcuni metalli, congruente sia con formazioni geologiche affini sia con i dati di letteratura. Un primo elemento indiziario della presenza di fondo naturale, come visto in precedenza, anche in corrispondenza di valori elevati che si discostano dalla media, oltre agli usuali strumenti statistici (indicatori, analisi delle distribuzioni, 95° percentile, ecc.), è rappresentato dalla verifica di eventuali correlazioni reciproche tra analiti.

Questa ricerca nell'ottica di future indagini in aree montane e pedemontane, ha in ogni caso posto in rilievo la necessità di acquisire parametri fondamentali (tessitura, granulometria, peso specifico, pH, redox, carbonio organico, capacità di scambio cationico, contenuto di carbonato, contenuto totale di ferro e alluminio, caratterizzazione mineralogica, ecc.).

Fermo restando che gli strumenti statistici consentono di assegnare valori appropriati per i dati analitici al di sotto del limite di rilevanza analitico-strumentale, l'opzione di scelta resta al progettista, il quale dovrà però tenere in debita considerazione la sicura presenza di valori elevati di concentrazione. Nel caso in cui compaiano valori superiori di un ordine di grandezza rispetto alle CSC, nella trattazione dei dati andrà quindi valutata la loro esclusione o meno in qualità di *outlier*, ma che in ogni caso la cui presenza dovrà essere "giustificata" mediante indagini integrative e/o ricerche bibliografiche.

Se per la matrice suolo-sottosuolo i valori di metalli, in assenza di apporti antropici e in mancanza di interazioni con agenti e/o fenomeni esterni risultano armonici, per le acque sotterranee la situazione è differente poiché esse rappresentano un sistema dinamico suscettibile d'interferenze esterne determinate da varie cause. Seppur i risultati siano in linea con quanto evidenziato nelle pubblicazioni, in simili scenari applicativi è fondamentale uno studio idrogeologico di dettaglio, che in *primis* individui in maniera compiuta l'esatta collocazione della formazione geologica che ospita l'acquifero, allo scopo di confutare scientificamente eventuali anomalie geochemiche. Va poi presa in considerazione la disomogeneità granulometrica e litologica delle successioni alluvionali ospitanti gli acquiferi e la difformità di valori correlata alla geologia locale, poiché anche minime variazioni granulometriche delle formazioni in posto possono giocare un ruolo determinante nel chimismo delle acque. Altro elemento basilare è la determinazione analitica degli ioni di base funzionali alla classificazione delle acque, allo scopo di escludere il rischio di processare facies idrochimiche con peculiarità differenti. Inoltre vista la rilevanza del *modus operandi* delle operazioni di campionamento, ai fini della loro rappresentatività, andrebbero eseguite a cadenza stagionale e a ridosso di eventi pluviometrici. In relazione alla presenza di acquiferi poco produttivi intestati nelle litologie più fini, appare poi utile valutare l'entità delle oscillazioni freatiche nel tempo tramite rilievi periodici di soggiacenza della falda acquifera. Sarebbe utile acquisire dati pluviometrici, poiché alcuni analiti e parametri chimico-fisici possono variare repentinamente a seguito di intense precipitazioni, anche nello stesso punto di prelievo. Non ultima, ai fini della

rappresentatività idrochimica delle acque, andrebbe eseguita anche una verifica dell'efficienza idraulica e dell'insabbiamento per i prelievi in pozzi e piezometri, nonché rilievi periodici coadiuvati da monitoraggi per le sorgenti.

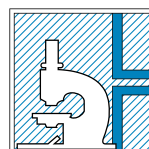
BIBLIOGRAFIA

- F. ADANI, M. NEGRI, F. TAMBONE, G. MOLASCHI, P. GENEVINI, B. SCAGLIA (2002), *I metalli nell'ambiente*, Hoepli editore.
- APAT (ora ISPRA), ISS (2006), *Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli /metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale*.
- E. BARTOLUCCI, M. BUSSETTINI, N. CALACE, L. D'APRILE, M. FRATINI, M. GUERRA, L. MARANGIO, G. PIRANI, A. VECCHIO (2009), *Protocollo per la definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee*.
- B. CAPACCIONI, M. DIDERO, MARIANO, C. PALETTA P. SALVADORI (2001), *Hydrogeochemistry of groundwaters from carbonate formations with basal gypsiferous layers: an example from the Mt Catria-Mt Nerone ridge (Northern Apennines, Italy)*, Journal of Hydrology 253 (2001) 14-26.
- G. CHIESA (2002), *Idrogeochimica*, Edizioni Geo-Graph.
- M. COLTORTI T. NANNI (1986), *La bassa valle del Fiume Esino: Geomorfologia, idrogeologia e neotettonica*, Articolo nel Bollettino della Società Geologica Italiana 106:35-51 gennaio 1986.
- B. DE VIVO, A. UMA, F. SIEGEL (2004), *Geochemica ambientale – metalli potenzialmente tossici*, Liguori editore.
- ISPRA in collaborazioni con le ARPA e altri Istituti (2017), *Linee guida recanti la procedura da seguire per il calcolo dei valori di fondo per i corpi idrici sotterranei*.
- T. NANNI (1996), *Il bacino idrografico del fiume Musone: geologia, geomorfologia e idrogeologia*, più Carta alla scala 1:50.000 allegata al volume, S.E.L.C.A. editore.
- T. NANNI, P. VIVALDA (2009), *Idrogeologia degli acquiferi carbonatici terrigeni ed alluvionali tra i fiumi Cesano e Potenza Marche Centrali*, Mem. Soc. Geol. It., Vol.35, pp. 12, 3 tabb., Roma.
- B. NISI, A. BUCCIANTI, B. RACO, R. BATTAGLINI (2015), *Analysis of complex regional databases and their support in the identification of background/baseline compositional facies in groundwater investigation: developments and application examples*, Journal of Geochemical Exploration 164 (2016) 3–17.
- G. PIRANI (1998), *Le litofacies mio-plioceniche affioranti nella zona dei Castelli di Jesi a sud del Fiume Esino*, Tesi di laurea inedita in Geologia Regionale Università degli studi di Urbino Carlo Bo Anno accademico 1997-1998.
- G. PIRANI, A. VECCHIO (2009), *Determinazione dei Valori di Fondo Naturale dei terreni per metalli e metalloidi nel Sito di Interesse Nazionale della Valle Del Sacco*.
- PROVINCIA DI MILANO, UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO (2003), *Linee guida per la determinazione dei valori del fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati*.
- REGIONE MARCHE (1991), *Ambiente Fisico delle Marche*, S.E.L.C.A. editore.

2.

BIORISANAMENTO

ANALISI CHIMICHE E MICROBIOLOGICHE
**Laboratori Ambientali
 e di Ricerca dal 1982**



L.A.V.

L.A.V. SRL - Via Nuova Circonvallazione 57/S Rimini - T. 0541.777213 - www.lavrimini.com



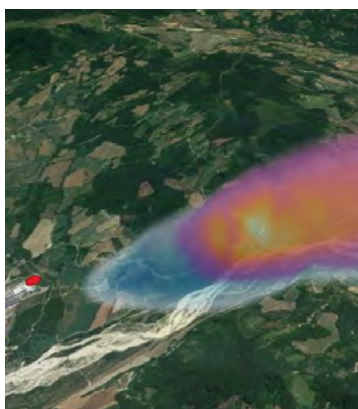
SUOLI, TERRE E ROCCE DA SCAVO



SEDIMENTI MARINI



LABORATORIO MOBILE



EMISSIONI CONVOGLIATE IN ATMOSFERA



RIFIUTI



OLFATTOMETRIE



MONITORAGGI AMBIENTALI E PERSONALI
 (AGENTI CHIMICI, FISICI, MICROBIOLOGICI)



ACQUE SOTTERRANEE, ACQUE POTABILI,
 ACQUE SUPERFICIALI



CAMERA D'ACCUMULO



LEAK TEST



CAMPIONAMENTO ED ANALISI SGS



FLUX CHAMBER (METODO ACCREDITATO) - BREVETTO L.A.V.

Laboratorio qualificato ad effettuare analisi sull'Amianto ai sensi del D.M.14/5/96, Regione E.R.

Biorimedia fito-assistito e nanomateriali per la bonifica di suoli inquinati

Plant assisted bioremediation and nanomaterials for the recovery of contaminated soils

GIORGIA AIMOLA¹, IDA RASCIO^{1,2}, MARIA LUCIA CURRI³, ROBERTO COMPARELLI⁴, ANGELA GATTO¹, VITO LOCAPUTO¹, VITO FELICE URICCHIO¹, VALERIA ANCONA^{1*}

¹ Istituto di Ricerca sulle Acque (IRSA), Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)

² Dipartimento di Scienze del Suolo della Pianta e degli Alimenti (Di.S.S.P.A), Università degli studi di Bari Aldo Moro (UNIBA)

³ Dipartimento di Chimica, Università degli studi di Bari Aldo Moro (UNIBA)

⁴ Istituto per i Processi Chimico Fisici (IPCF), Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)

*Corresponding author: ancona@irsa.cnr.it

E-mail: giorgia.aimola@ba.irsa.cnr.it (G. Aimola), ida.rascio@ba.irsa.cnr.it (I. Rascio), marialucia.curri@uniba.it (M. L. Curri), r.comparelli@ba.ipcf.cnr.it (R. Comparelli), angela.gatto@ba.irsa.cnr.it (A. Gatto), vito.locaputo@ba.irsa.cnr.it (V. Locaputo), vito.uricchio@ba.irsa.cnr.it (V. F. Uricchio), ancona@irsa.cnr.it (V. Ancona)

SOMMARIO

La contaminazione del suolo rappresenta un serio problema per l'ambiente e la salute umana. La messa a punto di tecnologie sostenibili ed economicamente vantaggiose per il recupero di suoli contaminati è una delle sfide perseguite dagli scienziati nell'ultimo decennio. Tra le differenti tecniche di bonifica quelle di biorisanamento sono le più sostenibili e ecologiche e tendono a favorire il ripristino delle condizioni naturali delle matrici contaminate. Nell'ambito delle tecniche di biorisanamento, il biorimedia fito-assistito (*Plant-Assisted BioRemediation* – PABR) è una tecnologia verde che si basa sull'azione sinergica che viene ad instaurarsi tra l'apparato radicale delle piante ed i microrganismi della rizosfera (porzione di suolo che circonda le radici) per ridurre, trasformare e contenere i contaminanti. Le specie vegetali secernono essudati radicali (e.g. amminoacidi, acidi organici, enzimi) che stimolano la proliferazione e l'attività delle popolazioni microbiche del suolo che di conseguenza innescano e portano avanti i processi di decontaminazione degli inquinanti. Al fine di migliorare l'efficienza di tale tecnologia è possibile ricorrere alle nanotecnologie, utilizzo di nanomateriali, le cui dimensioni sono inferiori a 100 nm. Sono eccellenti assorbenti e catalizzatori a causa di ampie aree superficiali specifiche, che sono associate a numerosi siti di assorbimento, maggiore dimensione dei pori, breve diffusione intra-particellare, modifica a bassa temperatura e chimica superficiale diversa rispetto ad altri materiali. La combinazione di biorimedia fito-assistito e nanotecnologie per la bonifica di suoli inquinati, nota come nanofitorimedia, è stata investigata con successo in diversi lavori scientifici. L'efficacia del PABR può, infatti, essere incrementata dall'utilizzo di nanomateriali, sotto forma di nanoparticelle. Nel presente lavoro vengono descritti i principi del nanofitorimedia illustrando le potenzialità dell'utilizzo di nanoparticelle di TiO₂, in applicazioni di biorimedia fito-assistito per il recupero di suoli contaminati.

Parole chiave: contaminazione del suolo, biorimedia fito-assistito, nanomateriali

ABSTRACT

Soil contamination is a serious problem for the environment and human health. The development of sustainable and economically advantageous technologies for the recovery of contaminated soils is one of the challenges pursued by scientists in the last decade. Among the different remediation technologies, the bioremediation techniques are the most sustainable and ecological and tend to favor the restoration of the natural conditions of the contaminated matrices. As part of bioremediation techniques, Plant-Assisted BioRemediation (PABR) is a green technology based on the synergistic action that is established between the root system of plants and the microorganisms of the rhizosphere (portion of soil surrounding the roots) to reduce, transform and contain contaminants. Plant species secrete radical exudates (e.g., amino acids, organic acids, enzymes) which stimulate the proliferation and activity of soil microbial populations which consequently trigger and carry on the pollutant decontamination processes. In order to improve the efficiency of this technology, it is possible to resort to nanotechnologies, the use of nanomaterials, whose dimensions are less than 100 nm. They are excellent absorbents and catalysts due to large specific surface areas, which are associated with numerous absorption sites, increased tunable pore size, short intra-particle diffusion, low temperature modification and different surface chemistry than other materials. The combination of plant-assisted bioremediation and nanotechnologies for the remediation of polluted soils, known as nano-phytoremediation, has been successfully investigated in several scientific papers. The effectiveness of the PABR can, in fact, be increased by the use of nanoparticles. Different kind of nanomaterials have been tested in PABR experiments to promote soil recovery from pollution. Nanoparticles (NP) of Ag, TiO₂, graphene oxide, fullerenes, etc. have been employed in combination with plant species for promoting decontamination of different contaminants (both organic and inorganic). Generally, nanomaterials can enhance phytoremediation efficiency because they have positive effects on plant growth

(increased germination, photosynthetic rate, antioxidant defence activity). At the same time, studies have revealed negative effects of nano-phytoremediation applications (toxicity on plant tissues, inhibitory effect on carotenoids and chlorophyll content, biomass reduction, harvest period prolonged). Among the different types of nanomaterials, the NP of TiO₂ have been used in many studies of nano-phytoremediation especially for recovering soils polluted by heavy metals: cadmium (Cd), antimony (Sb), cesium (Cs) revealing interesting performances. This work describes the principles of nano-phytoremediation by illustrating the potential of the use of nanomaterials and, in particular of TiO₂, in PABR applications for the recovery of contaminated soils. Moreover, plant assisted bioremediation and their nanotechnology aspects in the frame of the Research and Innovation “PON TARANTO” Italian National research project, funded by Ministry of University and Research, will be illustrated.

Keywords: soil contamination, plant assisted bioremediation, nanomaterials, TiO₂

1. INTRODUZIONE

Vi è un onere crescente per l'ambiente dovuto all'inquinamento derivante dallo scarico accidentale o deliberato di rifiuti tossici nel suolo. Tali inquinanti (composti organici, metalli pesanti e metalloidi, rifiuti pericolosi e radionuclidi) vengono rilasciati in grandi quantità nell'ambiente, dove causano ingenti danni all'ecosistema. Il rilascio di questi rifiuti ha un effetto indesiderato sulla salute umana e ha prodotto effetti tossici nelle piante e nei microrganismi. L'ulteriore contaminazione del suolo e dell'acqua continua a creare seri problemi di salute globale (Dixit et al., 2015). L'accumulo di rifiuti tossici nel suolo agricolo è una minaccia per la sicurezza alimentare e rappresenta una sfida per la salute degli organismi viventi nella rete alimentare. Per ridurre gli effetti nocivi di questi inquinanti sull'ambiente e sulla salute degli organismi viventi, è urgente provvedere alla riduzione e/o rimozione di tali inquinanti dall'ambiente. Per raggiungere questo obiettivo, sono state impiegate diverse tecniche fisiche e chimiche, ma la maggior parte di queste tecnologie sono costose, inefficaci a basse concentrazioni di inquinanti e non sono sostenibili ed ecocompatibili (Tak et al., 2013). D'altra parte, le tecniche di biorisanamento rappresentano un'alternativa interessante alle tecniche fisiche e chimiche. Esse, infatti, implicano l'uso di piante e microrganismi o dei loro prodotti per rimuovere i rifiuti pericolosi da vari ambienti.

Tra le tecniche di biorisanamento più applicate alla bonifica di siti contaminati, il Biorimedio Fito-assistito (*Plant-Assisted BioRemediation* – *PABR*), si è affermata quale strategia ecosostenibile ed economicamente più conveniente rispetto ai tradizionali interventi chimico-fisici di bonifica (Shah et al., 2020; Tripathi et al., 2020; Wei et al., 2021) e mira a ristabilire la condizione naturale degli ambienti inquinati. Il Biorimedio fito-assistito è una strategia di recupero ambientale che sfrutta l'azione sinergica che si instaura tra l'apparato radicale delle piante ed i micror-

ganismi della rizosfera (porzione di suolo che circonda le radici) per trattenere, rimuovere, trasformare – anche fino alla totale degradazione/rimozione- i contaminanti presenti nella matrice ambientale alterata, siano essi organici o inorganici (Ancona et al., 2017a). Le specie vegetali utilizzate nel biorimedio fito-assistito, attraverso il loro apparato radicale, sono in grado di migliorare le caratteristiche chimico-fisiche del suolo, aumentare l'apporto di sostanza organica ed il rilascio di composti quali gli essudati radicali a livello della rizosfera. Tali sostanze, rilasciate dalle radici, stimolano le comunità microbiche naturalmente presenti nel suolo promuovendone la proliferazione ed incrementandone l'attività; di conseguenza, viene favorito l'innescarsi di processi di *bioremediation* dei contaminanti del suolo ad opera dei microrganismi. L'efficacia delle fitotecnologie per la riqualificazione di suoli contaminati dipende da molti fattori: tipologia del contaminante (organico/inorganico) e proprietà chimico-fisico e biologiche del suolo inquinato, entità della contaminazione, condizioni geopedologiche e climatologiche, potenzialità delle specie vegetali selezionate nel promuovere la decontaminazione. Gli *step* per la realizzazione di interventi a scala reale della tecnologia sono stati recentemente descritti (Ancona et al., 2017a). Nel corso degli ultimi anni, in Italia sono state condotte diverse applicazioni sperimentali a scala di campo, in aree caratterizzate da elevata contaminazione (Ancona et al., 2017b; 2020; Fiorentino et al., 2018; Danelli et al., 2021). I risultati ottenuti da tali sperimentazioni sono stati promettenti ed hanno permesso di evidenziare l'efficienza del biorimedio fito-assistito nel promuovere la riqualificazione ambientale in aree fortemente compromesse dalla contaminazione.

Allo scopo di migliorare l'efficacia di questa tecnologia (riducendone i tempi di realizzazione), diversi tipi di ammendanti (e.g. compost, *biochar*) sono stati testati al fine di valutarne la capacità di: 1) migliorare la qualità del suolo, 2) favorire lo sviluppo delle piante e l'abbondanza microbica, 3) assorbire e/o reagire con i contaminanti (Wiszniewska et al., 2016). Inoltre, di recente l'utilizzo di nanomateriali (particelle aventi dimensioni comprese tra 1 a 100 nm), in applicazioni sperimentali di *phytoremediation*, è stato testato per valutarne le potenzialità nell'incrementare l'efficienza delle fitotecnologie nei processi di decontaminazione (Srivastav et al., 2018; Nwadinigwe et al., 2018; Song et al., 2019). L'elevata area superficiale che caratterizza i nanomateriali, conferisce loro un'alta reattività e favorisce un incremento della loro capacità di diffusione e penetrazione nei suoli contaminati (Davis et al., 2017). I nanomateriali inorganici possiedono dimensioni estremamente ridotte, nanoscopiche appunto, definite tra quelle delle molecole e quelle del materiale massivo corrispondente, che danno luogo a caratteristiche fisico-chimiche originali e dipendenti dalle dimensioni (Song et al., 2019). Tali nanomateriali sono tipicamente eccellenti assorbenti e sono catalizzatori caratterizzati da elevate prestazioni, a causa dell'elevata area superficiale specifica, che si traduce in un elevatissimo numero di siti di assorbimento, in una grande modulabilità della dimensione dei pori e nella peculiare chimica

superficiale (Tang et al., 2014; Cai et al., 2019). Queste proprietà uniche rendono i nanomateriali ideali candidati per nel migliorare i processi di fitorisanamento, quindi per contribuire alla protezione dell'ambiente. L'uso di nanomateriali, quali ad esempio nanoparticelle (NP) di ossido di grafene e fullerene, è stato dimostrato essere in grado di aumentare il trasporto di inquinanti come fenantrene, polliclorobifenile e naftolo, nel suolo (Qi et al., 2014; Zhang et al., 2011). Tale caratteristica può migliorare l'efficienza della rimozione degli inquinanti dall'ambiente contaminato da parte di piante e microrganismi (Gong et al., 2018). I nanomateriali possono essere utilizzati anche come vettori e fonti di nutrienti per le piante. Ciò favorisce la crescita e lo sviluppo delle piante, oltre a favorire i processi di fitodecontaminazione (Gong et al., 2018).

La combinazione di biorimedio fito-assistito e nanotecnologie per la bonifica di suoli inquinati è conosciuta come nanofitorimedio (Srivastav et al., 2018). L'efficacia del PABR è incrementata dall'utilizzo di nanoparticelle (NP) di opportuna composizione. Il presente lavoro mira a descrivere i principi del nanofitorimedio illustrando le potenzialità dell'utilizzo di nanomateriali in applicazioni di biorimedio fito-assistito per il recupero di suoli contaminati. Vengono descritti i possibili effetti (positivi e negativi) sullo sviluppo delle specie vegetali dovuti all'uso di NP ed è inoltre riportato un focus sull'impiego del TiO_2 in esperimenti di *Plant-Assisted BioRemediation* già condotti e attualmente in corso.

2. IL NANOFITORIMEDIO

L'applicazione dei nanomateriali in trattamenti di biorimedio fito-assistito per il recupero di suoli contaminati deve basarsi su una attenta valutazione dello stato di contaminazione del suolo. Pertanto, la scelta dei nanomateriali deve prendere in considerazione innanzitutto le caratteristiche chimico-fisiche e biologiche del suolo inquinato nonché la tipologia di inquinante, la sua concentrazione nella matrice suolo e le dimensioni delle NP.

Al fine di promuovere l'efficienza del biorimedio fito-assistito nella riduzione della contaminazione dei suoli, le NP devono essere testate e selezionate affinché abbiano le seguenti caratteristiche:

- i) essere atossiche per le piante selezionate,
- ii) essere in grado di stimolare la germinazione e lo sviluppo della pianta attraverso un aumento della produzione di ormoni della crescita e di fitoenzimi,
- iii) essere capaci di legare/interagire con i contaminanti e aumentarne la biodisponibilità (Srivastav et al., 2018).

L'efficacia di bonifica mediante le fitotecnologie è aumentata dai nanomateriali attraverso il miglioramento della crescita delle piante (Figura 1).

I nanomateriali possono svolgere un ruolo nell'aumentare la resilienza delle piante agli inquinanti e migliorarne la crescita attraverso: l'aumento del *rate* dei processi fotosintetici, la regolazione delle comunità microbiche nei suoli e il miglioramento dello stress abiotico. È stato dimostrato che i nanomateriali migliorano il funzionamento

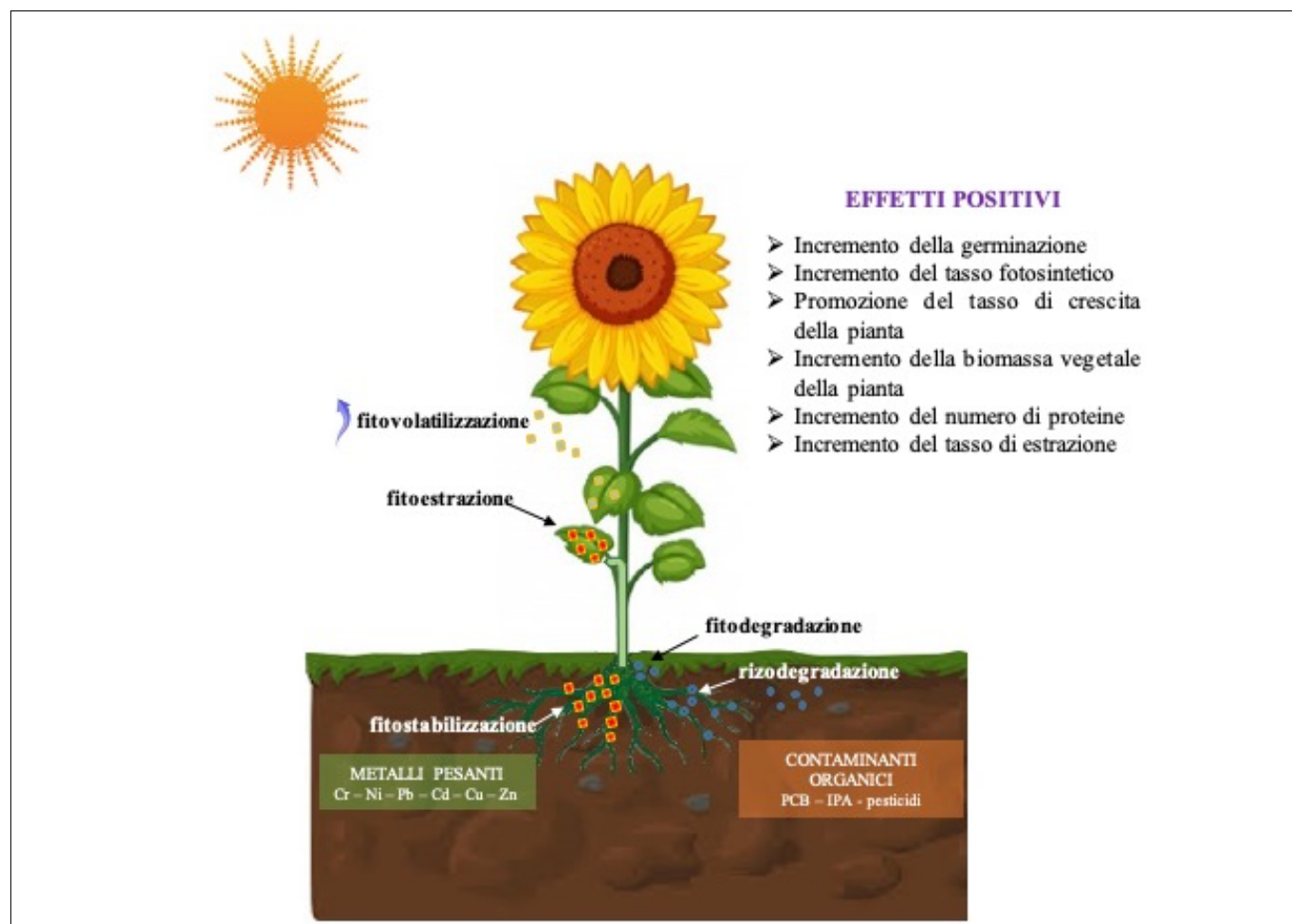


FIGURA 1. Potenziamento del biorimedio fito-assistito mediante l'applicazione di NP.

dei rizobatteri sotto pressione abiotica (Song et al., 2019; Timmusk et al., 2018).

Negli ultimi anni, numerosi studi sono stati condotti nel campo del nanofitorimediazione, poiché i nanomateriali sono in grado di interagire con un'ampia gamma di contaminanti (dai metalli ai composti organici, anche volatili). Sono stati raccolti importanti risultati che hanno mostrato l'efficacia di questa nuova tecnologia, sulla base della tipologia di materiale utilizzato per sintetizzare le NP e del contaminante presente nel suolo. In Tabella 1 sono riportati alcuni tra gli studi più recenti che riportano i risultati ottenuti utilizzando diversi tipi di NP in applicazioni della tecnologia PABR.

3. I NANOMATERIALI E L'INTERAZIONE CON LE PIANTE

I numerosi sviluppi nel campo delle nanotecnologie e gli studi condotti per valutare l'utilizzo delle NP negli interventi di recupero ambientale, hanno dimostrato che tali materiali hanno un grande potenziale per un vasto numero di applicazioni di risanamento di matrici ambientali contaminate (Chong et al., 2010; Petronella et al., 2017; Yu et al., 2018).

Con riferimento all'utilizzo di tali materiali in applicazioni di *Plant Assisted BioRemediation* (PABR), si evince la necessità di condurre ulteriori ricerche finalizzate ad approfondire le interazioni specifiche dei nanomateriali con

Tabella 1. Studi condotti per testare l'utilizzo dei nanomateriali in applicazioni di biorimediazione fito-assistita

Nanomateriale	Contaminante	Pianta	Riferimento bibliografico
Ferro nano zerovalente (nZVI)	Cd,	<i>Glycine max</i> (L.) Merr.	Huang et al., 2016
	Pb	<i>Lolium perenne</i> L.	Huang et al., 2018
	As	<i>Hordeum vulgare</i> L.	Gil-Diaz et al., 2016
	Trinitrotoluene Endosulfan	<i>Panicum maximum</i> <i>Alpinia calcarata</i> , <i>Ocimum sanctum</i> L., <i>Cymbopogon citratus</i>	Jiamjitrpanich et al., 2012 Pillai e Kottekkottil, 2016
TiO ₂	As, Cd, Pb, Zn		Vitkova et al., 2018
	Cd	<i>Helianthus annuus</i> L., <i>Lolium perenne</i> L. <i>Boehmeria nivea</i> L.	Gong et al., 2017
	Pb Tetraciclina Antracene, fenantrene, pirene, fluorantene, benzopirene, esaclorobenzene, p,p'-DDE, decaBDE Cd ¹³³ Cs Sb Sb Pb	<i>Oryza sativa</i> L. <i>Oryza sativa</i> L. <i>Ipomoea aquatica</i> , <i>Cucumis sativus</i> L., <i>Zea mays</i> L., <i>Spinacia oleracea</i> L., <i>Cucurbita moschata</i>	Cai et al., 2017 Ma et al., 2017 Wu et al., 2018
C ₆₀ fullereni Nanotubi di carbonio	p,p'-DDE	<i>Glycine max</i> L. <i>Glycine max</i> L. <i>Sorghum bicolor</i> <i>Sorghum bicolor</i> <i>Pelargonium hortorum</i>	Singh e Lee, 2016 Singh e Lee, 2018 Zand e Heir, 2020 Zand et al., 2020 Gul et al., 2020
	p,p'-DDE Cd, Cu, Pb Pirene Pirene, metilpirene Carbamazepina Fenantrene	<i>Cucurbita pepo</i> L., <i>Glycine max</i> L., <i>Solanum lycopersicum</i> L. <i>Cucurbita pepo</i> L. <i>Oryza sativa</i> L. <i>Cucumis sativus</i> L. <i>Zea mays</i> L. <i>Brassica oleracea</i> L. <i>Zea mays</i> L.	Torre-Roche et al., 2012 Kelsey e White, 2013 Liang et al., 2018 Shen et al., 2018 Zhang et al., 2017 Deng et al., 2017 Wang et al., 2016a
	CeO ₂	<i>Helianthus annuus</i> L. <i>Glycine max</i> L. Merr.	Tassi et al., 2016 Rossi et al., 2018
	AgNP	<i>Cucurbita pepo</i> L.	De la Torre-Roche et al., 2013

gli scambiatori del suolo (minerali, sostanza organica, ecc), con i contaminanti nella rizosfera, e poter quindi identificare benefici ed eventuali criticità nell'impiego nell'ambito del risanamento ambientale (accumulo delle NP nelle specie vegetali, percentuali di rimozione dei contaminanti del suolo, destino dei nanomateriali all'interno della matrice ambientale).

Un aspetto fondamentale nella valutazione delle conseguenze dell'esposizione delle piante alle NP è la comprensione dei meccanismi del loro *uptake* nelle cellule vegetali attraverso la membrana plasmatica, la quale agisce come una barriera al passaggio delle sostanze. Di seguito sono riportati possibili meccanismi di ingresso delle NP nelle cellule vegetali:

- i) diffusione diretta: possibile, ma fortemente influenzata da caratteristiche di base delle NP quali, dimensione, forma, composizione, carica e idrofobicità, oltre che dalle caratteristiche della membrana stessa (Verma *et al.*, 2008);
- ii) endocitosi: mediata da recettori o pinocitosi (Rejman *et al.*, 2004);
- iii) attraverso legame con proteine di trasporto e canali di membrana (Ho *et al.*, 2010).

Una volta a contatto con la pianta, i nanomateriali possono: 1) causare la variazione del contenuto di clorofilla e carotenoidi, 2) aumentare le proteine vegetali, 3) modificare il tasso fotosintetico della pianta con effetti evidenti sulla crescita e sullo sviluppo della parte ipogea ed epigea, 4) modificare il grado di reazione del suolo (Du *et al.*, 2015; Ding *et al.*, 2017) e 5) influenzare la disponibilità dei contaminanti organici e inorganici per le piante.

Nonostante i numerosi vantaggi del nanofitorimedia dovuti agli effetti positivi per la pianta e per la bonifica, in alcuni studi sono stati evidenziati effetti negativi poiché i nanomateriali, se impiegati ad alte concentrazioni e per un uso prolungato nel tempo, possono risultare tossici per le piante (Benn e Westerhoff, 2008; Choi e Hu, 2008; Asharani *et al.*, 2009). Di seguito si riporta una breve descrizione degli effetti, sia positivi che negativi indotti sulle specie vegetali dall'applicazione di nanomateriali. Tali aspetti sono fondamentali per la progettazione di interventi di biorimedia fito-assistito combinati con nanomateriali per il recupero di suoli inquinati.

3.1 Effetti positivi dei nanomateriali sulle specie vegetali

Le ricerche scientifiche condotte nell'ultimo decennio hanno dimostrato che l'utilizzo dei nanomateriali può comportare numerosi effetti positivi sulle piante e, conseguentemente, anche sull'efficienza del biorimedia fito-assistito. I meccanismi attraverso i quali le NP possono promuovere lo sviluppo delle piante sono differenti. Chakravarty *et al.*, 2015 hanno evidenziato che le NP possono agire in qualità di nanofertilizzanti e pesticidi; altri autori (Khodakovskaya *et al.*, 2013) hanno rilevato che esse possono attivare il sistema riproduttivo vegetale e quindi, favorire la crescita delle piante. È stato, inoltre, scoperto che in molti casi l'aggiunta di NP può portare ad una facilitazione dell'assor-

bimento di acqua e nutrienti dal suolo e, di conseguenza, può consentire un aumento del contenuto di clorofilla e carotenoidi favorendo l'incremento del tasso di fotosintesi (Singh e Lee, 2016, 2018; Song *et al.*, 2019).

Singh e Lee (2016) hanno testato l'utilizzo di TiO_2 per promuovere l'*uptake* di cadmio (Cd) dal suolo in presenza della specie vegetale *Glycine max*. I risultati ottenuti hanno evidenziato un aumento della cattura di Cd in presenza di tale nanomateriale, secondo un meccanismo per il quale le NP di TiO_2 (< 100 nm) possono entrare all'interno dei cloroplasti e accelerare i processi di trasferimento elettronico, aumentando, di conseguenza, la velocità del processo fotosintetico. Inoltre, le NP possono aumentare il pH che può influenzare positivamente i processi di decontaminazione, e al contempo possono incrementare il volume della biomassa vegetale in funzione del tempo di esposizione agli stessi nanomateriali (Du *et al.*, 2015; Ding *et al.*, 2017). A tal riguardo, è stato ampiamente dimostrato che il periodo di esposizione delle specie vegetali ai nanomateriali è un fattore che può influenzare significativamente l'accrescimento della pianta (Huang *et al.*, 2015; Romeh, 2018).

Diverse tipologie di nanomateriali (NP di TiO_2 , *nanozero valent iron*-NZVI-, *nanocarbon black*-NCB), hanno evidenziato effetti positivi nello stimolare la germinazione e lo sviluppo della pianta (Huang *et al.*, 2016; Lu *et al.*, 2017; Singh e Lee, 2018). Inoltre, le NP possono agire per aumentare la tolleranza nelle piante per gli inquinanti attraverso la regolazione dell'espressione genica degli enzimi antiossidanti ed una riduzione dei livelli di ROS- *reactive oxygen species* (Tripathi *et al.*, 2020; Praveen *et al.*, 2018).

La fitodisponibilità degli inquinanti è un fattore chiave che va ad influenzare profondamente la riuscita del biorimedia fito-assistito, soprattutto nei processi di fitoestrazione. Poiché le piante assorbono gli inquinanti solo quando questi sono in una forma disponibile dipendente dalla speciazione chimica e dalla distribuzione nel suolo, sono stati proposti differenti metodi per aumentare la fitodisponibilità dei contaminanti. Questi metodi prevedono una grande varietà di tecniche (una buona gestione agronomica, utilizzo di additivi chimici, trattamenti di *bioaugmentation* e *biostimulation*), ma è stato osservato che anche i nanomateriali possono intervenire sulla disponibilità delle sostanze contaminanti nel suolo, funzionando come trasportatori quando riescono ad entrare nelle cellule radicali (Wild & Jones, 2009; Su *et al.*, 2013). Le NP, infatti, possiedono una notevole capacità di adsorbimento che varia in funzione della loro composizione. Tale capacità rende le strategie basate sull'utilizzo di nanomateriali sfruttabili nei casi di bonifica dei suoli contaminati, essendo loro in grado di interagire con gli inquinanti presenti nel suolo e di diminuirne la fitotossicità (Song *et al.*, 2019). A causa delle ridotte dimensioni, infatti, le NP presentano una elevata area superficiale e, di conseguenza, una elevata superficie di contatto/interazione sia con le particelle di suolo che con i contaminanti stessi (Yang *et al.*, 2016). Dunque, i nanomateriali, a causa della loro capacità di adsorbimento, possono legare a sé i contaminanti, diminuendone la disponibilità per l'*uptake* della pianta.

3.2 Effetti negativi sulle specie vegetali

L'esposizione alle NP metalliche è stata riportata avere effetti tossici per le piante, influenzati da una serie di fattori legati alle caratteristiche delle NP, che includono, ma non sono limitati a, dimensioni, forma, rivestimento, supporto e metodi sperimentali di applicazione. La rilevazione e lo studio della tossicità nel suolo e nei sistemi idroponici è reso complesso a causa dell'agglomerazione di NP in ciascuno dei due mezzi (Cox et al., 2017). La tossicità delle NP è stata verificata a più livelli, ad esempio, è stata messa in relazione alla generazione dello stress ossidativo, citotossicità, genotossicità, tassi di germinazione, crescita e sviluppo di radici e germogli. Oltre alle caratteristiche delle NP, la risposta delle piante alla loro esposizione sembra essere genotipo-dipendente (Cox et al., 2017). Recenti studi hanno mostrato che i nanomateriali possono inibire l'assorbimento dei nutrienti delle piante (Chen et al., 2018) e hanno rivelato effetti negativi sulla biomassa vegetale quali necrosi delle foglie e riduzione del peso fresco della biomassa vegetale specialmente dell'apparato ipogeo rispetto a quello epigeo (Wang et al., 2016b; Zand e Heir, 2020). Inoltre, in alcuni casi, nonostante l'evidenza sia stata riscontrata in maniera discordante, si è visto che i nanomateriali possono ridurre il contenuto di clorofilla e carotenoidi (con una riduzione inversamente proporzionale alla concentrazione delle NP), portando quindi ad una diminuzione della biomassa (Priester et al., 2017).

Tra tutti gli effetti, la genotossicità è particolarmente rilevante per il danneggiamento dello sviluppo e delle normali funzionalità della pianta, influenzando così l'efficienza della tecnologia di biorimedio fito-assistito applicata in combinazione con l'utilizzo di NP (Singh et al., 2009; Mehrian et al., 2016). Nonostante la genotossicità delle NP nelle piante non sia stata ancora del tutto esplorata, essa può avvenire secondo meccanismi diretti e indiretti.

Sono state distinte tre modalità che comportano la tossicità:

- i) interazione diretta delle NP con strutture biologiche quali DNA, organelli cellulari o membrane attraverso l'entrata nella cellula fino anche nella membrana nucleare, alterando per esempio l'espressione e la regolazione genica o andando a interrompere e disturbare il normale funzionamento delle strutture cellulari (Asharani et al., 2009; Brunner et al., 2006). Fondamentali risultano le dimensioni delle particelle per questo tipo di interazione, per determinarne l'entrata o meno nel nucleo e i bersagli biologici (Singh et al., 2009; Barillet et al., 2010);
- ii) interazione indiretta attraverso il contatto con le proteine nucleari o la generazione e il rilascio nel mezzo di esposizione di ioni tossici coinvolti nella formazione di specie reattive dell'ossigeno (ROS) che vanno a danneggiare il DNA (Brunner et al., 2006; Kruszewski et al., 2011)
- iii) la generazione di ROS attraverso l'interazione di superficie delle NP con il mezzo di esposizione (Yang et al., 2009; Asharani et al., 2009), con la conseguente inibizione dell'attività proteica e col disturbo del ciclo cellulare. Molti studi hanno osservato danni al DNA a

carico dei ROS (Kumari et al., 2011; Panda et al., 2011; Shukla et al., 2011) e hanno riportato anche una inibizione della difesa antiossidante (Barillet et al., 2010; Jadhav et al. 2011).

4. NANOMATERIALE PER IL NANOFITORIMEDIO: IL BLOSSIDO DI TITANIO - TiO_2

Il TiO_2 è un ossido del titanio e tale ossido semiconduttore è tra i più utilizzati al mondo, per questo motivo la sua produzione globale è aumentata fino a 10.000 tonnellate all'anno (Servin et al., 2013). L'ampia richiesta sul mercato di questo materiale è dovuta alle sue specifiche caratteristiche che lo rendono particolarmente utilizzato in molteplici applicazioni: farmaci, settore alimentare, per la preparazione del cibo, cosmesi, vernici e smalti, industria della plastica e carta. A causa delle ingenti quantità prodotte e utilizzate di TiO_2 si è reso necessario studiare e comprendere in maniera esaustiva gli effetti di questo materiale sull'ambiente e sulla salute pubblica (Shi et al., 2013; Robertson et al., 2010; Chavan et al., 2020).

L'utilizzo di questo nanomateriale è stato largamente investigato con interessanti risultati nei processi di fotodegradazione di contaminanti organici (Comparelli, 2019; Petronella et al., 2019; Truppi et al., 2019). Sebbene il TiO_2 nanostrutturato sia stato testato in esperimenti di biorimedio fito-assistito per la riqualificazione di suoli inquinati da xenobiotici organici, è stato maggiormente investigato per promuovere la decontaminazione di suoli da metalli pesanti. Obiettivo comune di tali sperimentazioni, è stato quello di verificare l'efficacia di differenti concentrazioni di NP di TiO_2 nel promuovere la rimozione del contaminante, al fine di trovare il compromesso giusto tra effetti positivi ed eventuali effetti negativi sullo sviluppo delle specie vegetali utilizzate.

Singh e Lee (2016) hanno investigato gli effetti del TiO_2 in suolo contaminato da cadmio (Cd) in presenza di *Glycine max*. I risultati ottenuti hanno mostrato che il Cd ha causato un significativo decremento dello sviluppo della pianta, sia in termini di biomassa che come contenuto di proteine e pigmenti. L'applicazione del TiO_2 ha favorito notevolmente l'incremento del bioaccumulo del metallo nella pianta (da 128 a 507.6 μg /pianta), registrando un aumento progressivo dell'*uptake* del Cd in funzione dell'incremento della concentrazione del TiO_2 .

Il TiO_2 è stato, inoltre, testato a differenti concentrazioni (100, 200 e 300 ppm) in esperimenti di biorimedio fito-assistito con il suolo contaminato da Cesio (Singh e Lee, 2018). Anche in questo caso, l'applicazione del TiO_2 si è dimostrata efficiente nel migliorare l'*uptake* e l'accumulo del contaminante nella pianta, evidenziando una elevata quantità di Cesio soprattutto nelle radici e nel fusto. L'aumento della concentrazione delle NP di TiO_2 ha incrementato l'accumulo del Cesio negli organi vegetali, poiché ha favorito l'aumento del tasso fotosintetico promuovendo una rapida ed elevata crescita della pianta.

Zand e Heir (2020) hanno investigato l'uso di NP di TiO_2 in esperimenti di biorimedio fito-assistito di un suolo

contaminato da Antimonio (Sb) in presenza di *Sorghum bicolor*. In tale lavoro scientifico, è stato testato un ampio range di concentrazioni di TiO_2 (0, 50, 100, 250, 500 e 1000 ppm). I risultati ottenuti hanno evidenziato una diminuzione del tasso di germinazione di sorgo alle concentrazioni più elevate di TiO_2 (500 e 1000 ppm). È stato osservato, inoltre, che lo sviluppo della biomassa totale (specialmente della parte epigea) è favorito nei trattamenti a più basse concentrazioni di TiO_2 (da 50 a 250 ppm) e ne risulta compromesso in presenza di concentrazioni più elevate di NP. Lo sviluppo dell'apparato radicale ha invece mostrato un leggero decremento in funzione dell'aumento della concentrazione del nanomateriale. Al fine di valutare la capacità di bioaccumulo del Sb nella specie vegetale saggiata (*Sorghum bicolor*), sono stati calcolati il fattore di bioconcentrazione (BCF) e il fattore di traslocazione (TF). Le risultanze analitiche ottenute hanno mostrato che valori di BCF e TF notevolmente più elevati sono stati osservati nel trattamento con 250 ppm di TiO_2 rispetto alla condizione di controllo (senza l'aggiunta di NP di TiO_2). Al contempo l'analisi del contenuto del Ti negli organi vegetali delle piante dopo 80 giorni dall'inizio del trattamento, ha mostrato valori di BCF e TF più elevati nei trattamenti con concentrazioni pari a 250 e 1000 ppm.

L'utilizzo di NP di TiO_2 è stato, inoltre, testato in trattamenti con biochar in esperimenti di biorimedia fito-assistito di suolo contaminato da Sb (Zand et al., 2020). Lo scopo è stato quello di studiare gli effetti dei due substrati, NP di TiO_2 e *biochar*, sia in combinazione che individualmente, sull'assorbimento e la traslocazione di Sb e Ti e sullo sviluppo della biomassa vegetale. I risultati ottenuti hanno evidenziato che l'uso del *biochar* sia efficace per attenuare la fitotossicità delle alte concentrazioni di TiO_2 , ma al contempo, la capacità del *biochar* di adsorbire i metalli è in grado di ridurre l'*uptake* del Sb nella pianta, interferendo così con l'azione delle NP. Nel complesso, la copresenza di TiO_2 e *biochar* ha dimostrato di essere in grado di promuovere lo sviluppo della biomassa vegetale e di favorire la crescita in altezza del *Sorghum bicolor*, sebbene la presenza del TiO_2 abbia causato alterazioni della struttura delle foglie. I valori più elevati di decontaminazione del suolo da Sb sono stati osservati nel trattamento con la concentrazione di TiO_2 pari a 250 ppm in combinazione con l'aggiunta di 2,5% di *biochar*.

Recentemente, Gul et al. (2020) hanno condotto un esperimento basato sull'utilizzo del TiO_2 a diverse concentrazioni (20, 60, 100 ppm) per lo studio del biorimedia fito-assistito di suolo contaminato da Piombo (Pb), in parallelo a quello di altri tipi di ammendanti come compost (2, 6, 10%), EDTA (2, 4, 5 mmol kg^{-1}), nitrato di ammonio (2, 6, 10 mmol kg^{-1}) e acido citrico (2, 6, 10 mmol kg^{-1}). I risultati ottenuti hanno confermato l'efficacia degli ammendanti nel promuovere il fito-accumulo dell'inquinante, anche se con effetti differenti. Nello specifico, il TiO_2 si è visto essere in grado di ridurre la mobilità del contaminante, favorendone la stabilizzazione nel suolo e di conseguenza, riducendone l'*uptake* negli organi vegetali. Al contempo le NP di TiO_2 hanno promosso un aumento della biomassa

della pianta del 19,5% rispetto alla condizione di controllo, rappresentata dal trattamento condotto in assenza di NP e di altri ammendanti.

5. BIORIMEDIO FITO-ASSISTITO E NANOTECNOLOGIE: IL PROGETTO PON TARANTO

Nell'ambito del progetto "PON TARANTO: Tecnologie e processi per l'abbattimento di inquinanti e la bonifica di siti inquinati con il recupero di materie prime e produzione di energia totally green" (Avviso PON RICERCA E INNOVAZIONE 2014-2020, n° domanda ARS01_00637) i gruppi di ricerca dell'IRSA-CNR (Bari e Roma) in collaborazione con l'IPCF-CNR di Bari e l'Università degli studi di Bari stanno sviluppando protocolli innovativi di biorimedia fito-assistito in combinazione con le nanotecnologie per il recupero di suoli multi-contaminati dell'Area di Crisi Ambientale di Taranto. Nello specifico, le attività di ricerca, attualmente in corso sono finalizzate all'allestimento di microcosmi sperimentali (suolo multi-contaminato da policlorobifenili (PCB) e metalli pesanti, proveniente dall'area di studio) con la specie vegetale girasole (*Helianthus annuus L.*) e l'utilizzo di NP di TiO_2 , a concentrazioni iniziali definite, per la messa a punto di protocolli innovativi di biodegradazione dei contaminanti organici e di rimozione di quelli inorganici. Tali obiettivi sono perseguiti attraverso un approccio multidisciplinare volto a valutare a seguito del trattamento con NP di TiO_2 : *i*) le concentrazioni degli inquinanti e delle NP nella matrice suolo e negli organi vegetali (radici, foglie), pre- e post-trattamento, *ii*) l'abbondanza e l'attività delle comunità microbiche del suolo, *iii*) il contenuto degli essudati radicali (e.g. amminoacidi, acidi organici, composti fenolici). Una delle principali sfide perseguite dalla comunità scientifica in questo campo è rivolta all'aumento delle conoscenze relative alle interazioni tra piante e microrganismi nella rizosfera e consiste nell'identificazione degli essudati radicali. Queste molecole agiscono come segnali chiave alla base dei processi pianta-microrganismi che promuovono la decontaminazione dei suoli inquinati. Inoltre, è necessario verificare, attraverso un'analisi microbica dettagliata della struttura e del funzionamento della comunità microbica del suolo, il potenziale dei microrganismi per la degradazione dei contaminanti organici persistenti e per la rimozione delle sostanze inorganiche dal suolo inquinato (Ancona et al., 2021).

In principio la fattibilità economica di approcci basati sulla tecnologia PABR, può essere supportata dall'impiego della biomassa derivante da applicazioni di biorimedia fito-assistito per la produzione di energia o nuovi materiali. Tuttavia, particolare cautela va prestata nella progettazione di tali soluzioni, in quanto la biomassa PABR potrebbe immagazzinare composti tossici (*potentially Toxic elements*, PTE) quando si verificano processi di fitoestrazione o deposizione di inquinanti nell'aria. In un'ottica di utilizzo della biomassa PABR a fini energetici, è fondamentale valutare la qualità della biomassa sia per indagarne l'idoneità ad essere trattata con efficaci strategie di smaltimento (pirrolisi, gassificazione, torrefazione) sia per valutare la pre-

senza di eventuali residui inquinanti (Ancona et al., 2021). Nell'ambito del progetto PON TARANTO si intende sviluppare protocolli analitici per la caratterizzazione della qualità della biomassa prodotta nei microcosmi sperimentali da destinare a trattamenti di valorizzazione energetica.

6. CONCLUSIONI

Le attività antropiche rilasciano continuamente sostanze nocive nell'ambiente a danno della salute umana e dell'ambiente. L'utilizzo del biorimedio fito-assistito in combinazione con l'impiego di nanomateriali si sta rivelando una strategia tecnologica più efficiente ed economica per la rimozione di inquinanti organici e inorganici dall'ambiente rispetto ai metodi convenzionali fisici o chimici. Le NP aumentano la fitodisponibilità dei contaminanti se applicate come veicolo fogliare o del suolo alle piante oltre a migliorare il tasso di fotosintesi e la composizione del microbioma della rizosfera delle piante trattate, aumentando così la produzione di biomassa delle piante e la capacità di resistere agli stress dovuti all'aumento delle attività degli antiossidanti.

In particolare, l'uso di NP di TiO_2 saggiato in trattamenti sperimentali di biorimedio fito-assistito rappresenta una interessante strategia per incrementare l'efficienza di riqualificazione di suoli contaminati.

Al fine di migliorare l'efficacia dell'applicazione di nanomateriali del biorimedio fito-assistito è opportuno investigare nel dettaglio le interazioni che avvengono all'interno della rizosfera tra le comunità microbiche direttamente coinvolte nei processi di decontaminazione, le NP ed il sistema pianta. Pertanto, l'applicazione del nanofitorimedio richiede una indagine approfondita e test adeguati a sostenere il processo di bonifica dei suoli, evitando, al contempo, che risulti tossica per l'ambiente.

BIBLIOGRAFIA

- ANCONA V., GRENNI P., BARRA CARACCILO A., CAMPANALE C., DI LENOLA M., RASCIO I., URICCHIO V.F., MASSACCI A. (2017a). *Plant-Assisted Bioremediation: An Ecological Approach for Recovering Multi-contaminated Areas*. In: LUKAC M., GRENNI P., GAMBONI M. (eds), *Soil Biological Communities and Ecosystem Resilience. Sustainability in Plant and Crop Protection*. Springer, Cham.
- ANCONA V., BARRA CARACCILO A., GRENNI P., DI LENOLA M., CAMPANALE C., CALABRESE A., URICCHIO V.F., MASCOLO G., MASSACCI A. (2017b). *Plant assisted bioremediation of a PCB historically contaminated area in Southern Italy*. *New Biotechnology Journal* 38: 65-73.
- ANCONA V., BARRA CARACCILO A., CAMPANALE C., RASCIO I., GRENNI P., DI LENOLA M., BAGNUOLO G., URICCHIO V.F. (2020). *Heavy metal phytoremediation of a poplar clone in a contaminated soil in Southern Italy*. *Journal Chemical Technology & Biotechnology*. 95: 940-949.
- ANCONA V., RASCIO I., AIMOLA G., BARRA CARACCILO A., GRENNI P., URICCHIO V.F., BORELLO D. (2021). *Chapter 2 - Plant-assisted Bioremediation: Soil recovery and energy from biomass*. In: *Assisted Phytoremediation*, Eds Elsevier, pages 25-48.
- ASHARANI, P.V., LOW KAH, M.G., HANDE, M.P., VALIYAVEETIL, S. (2009). *Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells*. *ACS Nano*, 3: 279-290.
- BARILLET, S., JUGAN, M.L., LAYE, M., LECONTE, Y., HERLIN-BOIME, N., REYNAUD, C., CARRIÈRE, M. (2010). *In vitro evaluation of SiC nanoparticles impact on A549 pulmonary cells, cyto-, genotoxicity and oxidative stress*. *Toxicology Letters*, 198: 324-330.
- BENN T.M. AND WESTERHOFF P. (2008). *Nanoparticle Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics*. *Environmental Science & Technology*, 42, 11: 4133-4139. <https://doi.org/10.1021/es7032718>
- BRUNNER, T.J., WICK, P., MANSER, P., SPOHN, P., GRASS, R.N., LIMBACH, L.K., BRUININK, A., STARK, W.J. (2006). *In vitro cytotoxicity of oxide nanoparticles, comparison to asbestos, silica, and the effect of particle solubility*. *Environmental Science & Technology*, 40: 4374-4381.
- CAI F., WU X., ZHANG H., SHEN X., ZHANG M., CHEN W., GAO Q., WHITE J.C., TAO S., WANG X. (2017). *Impact of TiO_2 nanoparticles on lead uptake and bioaccumulation in rice (*Oryza sativa* L.)*. *NanoImpact*, 5: 101-108.
- CAI, C., ZHAO, M., YU, Z., RONG, H., ZHANG, C. (2019). *Utilization of nanomaterials for in-situ remediation of heavy metal(loid) contaminated sediments: A review*. *Science of The Total Environment* 662, 205-217.
- CHAKRAVARTY D., ERANDE M.B., LATE D.J. (2015). *Graphene quantum dots as enhanced plant growth regulators: Effects on coriander and garlic plants*. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95: 2772-2778.
- CHAVAN S., SARANGDHAR V., NADANATHANGAM V. (2020). *Toxicological effects of TiO_2 nanoparticles on plant growth promoting soil bacteria*. *Emerging Contaminants*, 6: 87-92.
- CHO O. AND HU Z. (2008). *Size Dependent and Reactive Oxygen Species Related Nanosilver Toxicity to Nitrifying Bacteria*. *Environmental Science & Technology*, 42, 12: 4583-4588.
- CHEN M., ZHOU S., ZHU Y., SUN Y., ZENG G., YANG C., XU P., YAN M., LIU Z., ZHANG W. (2018). *Toxicity of carbon nanomaterials to plants, animals and microbes: recent progress from 2015-present*. *Chemosphere*, 206: 255-264.
- CHONG, M.N., JIN, B., CHOW, C.W.K., SAINT, C. (2010). *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*. *Water Res.* 44, 2997-3027.
- COMPARELLI, R. (2019). *Special issue: Application of photoactive nanomaterials in degradation of pollutants*. *Materials*, 12, 2459.
- COX, ASHLEY & PERUMAL, VENKATACHALAM & SAHI, SHIVENDRA & SHARMA, NILESH (2017). *Reprint of: Silver and titanium dioxide nanoparticle toxicity in plants: A review of current research*. *Plant physiology and biochemistry: PPB / Societe francaise de physiologie vegetale*. 110. 10.1016/j.plaphy.2016.08.007.

- DANELLI T., SEPULCRI A., MASETTI G., COLOMBO F., SANGIORGIO S., CASSANI E., ANELLI S., ADANI F., PILU R. (2021). *Arundo donax L. Biomass Production in a Polluted Area: Effects of Two Harvest Timings on Heavy Metals Uptake*. Applied Sciences, 11 (3): 1147.
- DAVIS A.S., PRAKASH P., THAMARAISELVI K. (2017). *Nanobioremediation technologies for sustainable environment*. In: Prashanthi M (ed) *Bioremediation and sustainable technologies for cleaner environment*. Environmental Science. Springer International Publishing AG, Cham: 13–33
- DE LA TORRE-ROCHE R., HAWTHORNE J., MUSANTE C., XING B., NEWMAN L.A., MA X., WHITE J.C. (2013). *Impact of Ag nanoparticle exposure on p,p-DDE bioaccumulation by Cucurbita pepo (Zucchini) and Glycine max (Soybean)*. Environmental Science & Technology, 47: 718–725.
- DENG Y., EITZER B., WHITE J. C., XING B. (2017). *Impact of multiwall carbon nanotubes on the accumulation and distribution of carbamazepine in collard greens (Brassica oleracea)*. Environmental Science: Nano, 4: 149–159.
- DING L., LI J., LIU W., ZUO Q., LIANG S.-X. (2017). *Influence of nano-hydroxyapatite on the metal bioavailability, plant metal accumulation and root exudates of ryegrass for phytoremediation in lead-polluted soil*. International Journal of Environmental Research and Public Health, 14:532.
- DIXIT, R., MALAVIYA, D., PANDIYAN, K., SINGH, U.B., SAHU, A., SHUKLA, R., SINGH, B.P., RAI, J.P., SHARMA, P.K., LADE, H. (2015). *Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: an overview of principles and criteria of fundamental processes*. Sustainability 7, 2189–2212.
- DU W., GARDEA-TORRESDEY J.L., JI R., YIN Y., ZHU J., PERALTA VIDEA J.R., GUO H. (2015). *Physiological and biochemical changes imposed by CeO₂ nanoparticles on wheat: a life cycle field study*. Environmental Science & Technology, 49 (19): 11884–11893.
- FIorentino N., MORI M., CENVINZO V., DURi L.G., GIOIA L., VISCONTI D., FAGNANO M. (2018). *Assisted phytoremediation for restoring soil fertility in contaminated and degraded land*. Italian Journal of Agronomy, 13 (s1).
- GIL-DIAZ M., DIEZ-PASCUAL S., GONZALEZ A., ALONSO J., RODRIGUEZ-VALDES E., GALLEG0 J.R., LOBO M.C. (2016). *A nanoremediation strategy for the recovery of an As-polluted soil*. Chemosphere, 149: 137–145.
- GONG X., HUANG D., LIU Y., ZENG G., WANG R., WAN J., ZHANG C., CHENG M., QIN X., XUE W. (2017). *Stabilized nanoscale zerovalent iron mediated cadmium accumulation and oxidative damage of Boehmeria nivea (L.) Gaudich cultivated in cadmium contaminated sediments*. Environmental Science & Technology, 51: 11308–11316.
- GONG, X., HUANG, D., LIU, Y., PENG, Z., ZENG, G., XU, P., CHENG, M., WANG, R., WAN, J. (2018). *Remediation of contaminated soils by biotechnology with nanomaterials: bio-behavior, applications, and perspectives*. Crit. Rev. Biotechnol. 38 (3), 455–468.
- GUL I., MANZ00R M., KALLERHOFF J., ARSHAD M. (2020). *Enhanced phytoremediation of lead by soil applied organic and inorganic amendments: Pb phytoavailability, accumulation and metal recovery*. Chemosphere, 258: 127405.
- HUANG D.-L., CHEN G.-M., ZENG G.-M., XU P., YAN M., LAI C., ZHANG C., LI N.J., CHENG M., HE X.X., HE Y. (2015). *Synthesis and application of modified zero-valent iron nanoparticles for removal of hexavalent chromium from wastewater*. Water Air Soil Pollut, 226.
- HUANG, D., XUE, W., ZENG, G., WAN, J., CHEN, G., HUANG, C., ZHANG C., CHENG M., XU P. (2016). *Immobilization of cd in river sediments by sodium alginate modified nanoscale zero-valent iron: impact on enzyme activities and microbial community diversity*. Water Research, 106: 15–25.
- HUANG D., QIN X., PENG Z., LIU Y., GONG X., ZENG G., HUANG C., CHENG M., XUE W., WANG X., HU Z. (2018). *Nanoscale zero-valent iron assisted phytoremediation of Pb in sediment: impacts on metal accumulation and antioxidative system of Lolium perenne*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 153: 229–237.
- JADHAV, S.B., PHUGARE, S.S., PATIL, P.S., JADHAV, J.P. (2011). *Biochemical degradation pathway of textile dye Remazol red and subsequent toxicological evaluation by cytotoxicity, genotoxicity and oxidative stress studies*. International Biodeterioration & Biodegradation, 65: 733–743.
- JIAMJITR PANICH W., PARKPIAN P., POLPRASERT C., KOSANLAVIT R. (2012). *Enhanced phytoremediation efficiency of TNT-contaminated soil by nanoscale zero valent iron*. 2nd International Conference on Environment and Industrial Innovation, 35: 82–86. Singapore: IACSIT Press.
- KELSEY J.W. AND WHITE J.C. (2013). *Effect of C60 fullerenes on the accumulation of weathered p,p'-DDE by plant and earthworm species under single and multispecies conditions*. Environmental Toxicology and Chemistry, 32: 1117–1123.
- KHODAKOVSKAYA M. V., KIM B. S., KIM J. N., ALIMHAMMADI M., DERVISHI E., MUSTAFA T., CERNIGLA C. E. (2013). *Carbon nanotubes as plant growth regulators: Effects on tomato growth, reproductive system, and soil microbial community*. Small, 9 (1): 115–123.
- KRUSZEWSKI, M., BRZOSKA, K., BRUNBORG, G., ASARE, N., DOBRZYNSKA, M., DUSINSKA, M., MARIE FJELLSBO, L., GEORGANTZOPOULOU, A., GROMADZKA-OSTROWSKA, J., GUTLEB, A.C., LANKOFF, A., MAGDOLENOVA, Z., PRAN, E.R., RINNA, A., INSTANES CH SANDBERG, W.J., SCHWARZE, P.E., MACIEJ STĘPKOWSKI, T., WOJEWÓDZKA, M., REFSNES, M. (2011). *Toxicity of silver nanomaterials in higher eukaryotes*. Advances in Molecular Toxicology 5:179-218.
- KUMARI, M., KHAN, S.S., PAKRASHI, S., MUKHERJEE, A., CHANDRASEKARAN, N. (2011). *Cytogenetic and genotoxic effect of Zinc Oxide nanoparticles on root cells of Allium cepa*. Journal of Hazardous Materials, 90: 613–621.

- LIANG C., XIAO H., HU Z., ZHANG X., HU J. (2018). *Uptake, transportation, and accumulation of C60 fullerene and heavy metal ions (Cd, Cu, and Pb) in rice plants grown in an agricultural soil.* Environmental Pollution, 235: 330–338.
- LU K., YANG X., GIELEN G., BOLAN N., OK Y.S., NIAZI N.K., XU S., YUAN G., CHEN X., ZHANG X., LIU D., SONG Z., LIU X., WANG H. (2017). *Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil.* Journal of Environmental Management, 186: 285–292.
- MA X., and WANG C. (2010). *Fullerene nanoparticles affect the fate and uptake of trichloroethylene in phytoremediation systems.* Environmental Engineering Science, 27: 989–992.
- MEHRIAN S. K. AND DE LIMA R. (2016). *Nanoparticles cyto and genotoxicity in plants: Mechanisms and abnormalities.* Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 6: 184–193.
- NWADINIGWE A.O. and UGWU E.C. (2018). *Overview of Nano-phytoremediation Applications.* In: ANSARI A., GILL S., GILL R., R. LANZA G., NEWMAN L. (eds) *Phytoremediation.* Springer, Cham.
- PANDA, K.K., ACHARY, V.M.M., KRISHNAVENI, R., PADHI, B.K., SARANGI, S.N., SAHU, S.N., PANDA, B.B. (2011). *In vitro biosynthesis and genotoxicity bioassay of silver nanoparticles using plants.* Toxicology in Vitro, 25: 1097–1105.
- PETRONELLA, F., TRUPPI, A., INGROSSO, C., PLACIDO, T., STRICCOLI, M., CURRI, M.L., AGOSTIANO, A., COMPARELLI, R. (2017). *Nanocomposite materials for photocatalytic degradation of pollutants.* Catal. Today, 281, 85–100.
- PETRONELLA, F., TRUPPI, A., DELL'EDERA, M., AGOSTIANO, A., CURRI, M.L., COMPARELLI, R. (2019). *Scalable synthesis of mesoporous TiO₂ for environmental photocatalytic applications.* Materials, 12, 1853.
- PILLAI H. P. AND KOTTEKOTIL J. (2016). *Nano-phyto-technological remediation of endosulfan using zero valent iron nanoparticles.* Journal of Environmental Protection, 7: 734–744.
- PRAVEEN A., KHAN E., NGIIMEI S., PERWEZ M., SARDAR M., GUPTA M. (2018). *Iron Oxide Nanoparticles as Nano-adsorbents: A Possible Way to Reduce Arsenic Phytotoxicity in Indian Mustard Plant (Brassica juncea L.).* Journal of Plant Growth Regulation, 37 (2): 612 – 624.
- PRIESTER J.H., MORITZ S.C., ESPINOSA K., GE Y., WANG Y., NISBET R.M., SCHIMEL J.P., GOGGI S.A., GARDEA-TORRESDEY J.L., HOLDEN P.A. (2017). *Damage assessment for soybean cultivated in soil with either CeO₂ or ZnO manufactured nanomaterials.* Science of the Total Environment, 579: 1756–1768.
- QI, Z., HOU, L., ZHU, D., JI, R., CHEN, W. (2014). *Enhanced transport of phenanthrene and 1-naphthol by colloidal graphene oxide nanoparticles in saturated soil.* Environ. Sci. Technol. 48 (17), 10136–10144.
- REJMAN O., OBERLE V., ZUHORN I., HOEKSTRA D. (2004). *Size-dependent internalization of particles via the pathways of clathrin- and caveolae-mediated endocytosis.* Biochemical Journal, 377: 159–169.
- ROBERTSON T.A., SANCHEZ W.Y., ROBERTS M.S. (2010). *Are commercially available nanoparticles safe when applied to the skin?* Journal of Biomedical Nanotechnology, 6 (5): 452–468.
- ROMEY A.A.A. (2018). *Green silver nanoparticles for enhancing the phytoremediation of soil and water contaminated by Fipronil and degradation products.* Water Air Soil Pollution, 229.
- ROSSI L., SHARIFAN H., ZHANG W., SCHWAB A.P., MA X. (2018). *Mutual effects and in planta accumulation of co-existing cerium oxide nanoparticles and cadmium in hydroponically grown soybean (Glycine max (L.) Merr.).* Environmental Science: Nano, 5: 150–157.
- SERVIN A.D., MORALES M.I., CASTILLO-MICHEL H., HERNANDEZ-VIEZCAS J.A., MUNOZ B., ZHAO L., NUNEZ J.E., PERALTA-VIDEA J.R., GARDEA-TORRESDEY J.L. (2013). *Synchrotron verification of TiO₂ accumulation in cucumber fruit: a possible pathway of TiO₂ nanoparticle transfer from soil into the food chain.* Environmental Science & Technology, 47: 11592–11598.
- SINGH N., MANSHAN B., JENKINS G.J.S., GRIFFITHS S.M., WILLIAMS P.M., MAFFEIS T.G.G., WRIGHT C.J., DOAK S.H. (2009). *Nano Genotoxicology, The DNA damaging potential of engineered nanomaterials.* Biomaterials, 30: 3891–3914.
- SINGH J. AND LEE B.K. (2016). *Influence of nano-TiO₂ particles on the bioaccumulation of Cd in soybean plants (Glycine max): A possible mechanism for the removal of Cd from the contaminated soil.* Journal of Environmental Management, 170: 88–96.
- SINGH J. and LEE B.K. (2018). *Effects of Nano-TiO₂ particles on bioaccumulation of ¹³⁷Cs from the contaminated soil by Soybean (Glycine max).* Process Safety and Environmental Protection, 116: 301–311.
- SHAH V., DAVEREY A. (2020). *Phytoremediation: A multidisciplinary approach to clean up heavy metal contaminated soil.* Environmental Technology & Innovation, 18: 100774. ISSN 2352-1864.
- SHEN X., LI S., ZHANG H., CHEN W., YANG Y., LI J., TAO S., WANG X. (2018). *Effect of multiwalled carbon nanotubes on uptake of pyrene by cucumber (Cucumis sativus L.): Mechanistic perspectives.* NanoImpact, 10: 168–176.
- SHI H., MAGAYE R., CASTRANOVA V., ZHAO J. (2013). *Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data.* Particle and Fibre Toxicology, 10 (15).
- SHUKLA, R.K., SHARMA, V., PANDEY, A.K., SINGH, S., SULTANA, S., DHAWAN, A. (2011). *ROS-mediated genotoxicity induced by titanium dioxide nanoparticles in human epidermal cells.* Toxicology In Vitro, 25: 231–241.
- SONG B., XU P., CHEN M., TANG W., ZENG G., GONG J., ZHANG P., YE S. (2019). *Using nanomaterials to facilitate the phytoremediation of contaminated soil.* Critical Reviews in Environmental Science and Technology.
- SRIVASTAV A., YADAV K.K., YADAV S., GUPTA N., SINGH J.K., KATIYAR R., KUMAR V. (2018). *Nano-phytoreme-*

- diation of Pollutants from Contaminated Soil Environment: Current Scenario and Future Prospects. In: ANSARI A., GILL S., GILL R., R. LANZA G., NEWMAN L. (eds) *Phytoremediation*. Springer, Cham.
- SU Y., YAN X., PU Y., XIAO F., WANG D., YANG M. (2013). *Risks of single-walled carbon nanotubes acting as contaminants-carriers: Potential release of phenanthrene in Japanese medaka (Oryzias latipes)*. Environmental Science & Technology, 47: 4704–4710.
- TAK, H.I., AHMAD, F., BABALOLA, O.O. (2013). *Advances in the application of plant growth-promoting rhizobacteria in phytoremediation of heavy metals*. In: WHITACRE, D.M. (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer, New York, pp. 33–52.
- TANG, W.-W., ZENG, G.-M., GONG, J.-L., LIANG, J., XU, P., ZHANG, C., HUANG, B.-B. (2014). *Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: a review*. Sci. Total Environ. 468, 1014–1027.
- TASSI E., GIORGETTI L., MORELLI E., PERALTA-VIDEA J.R., GARDEA-TORRESDEY J.L., BARBAFIERI M. (2016). *Physiological and biochemical responses of sunflower (Helianthus annuus L.) exposed to nano-CeO₂ and excess boron: Modulation of boron phytotoxicity*. Plant Physiology and Biochemistry, 110: 50-58. ISSN 0981-9428.
- TIMMUSK, S., SEISENBAEVA, G., BEHERS, L. (2018). *Titanium (TiO₂) nanoparticles enhance the performance of growth promoting rhizobacteria*. Sci. Rep. 8, 1–13.
- TORRE-ROCHE R.D.L., HAWTHORNE J., DENG Y., XING B., CAI W., NEWMAN L. A., WANG C., MA X., WHITE J.C. (2012). *Fullerene-enhanced accumulation of p,p-DDE in agricultural crop species*. Environmental Science & Technology, 46: 9315–9323.
- TRIPATHI S., SINGH V.K., SRIVASTAVA P., SINGH R., DEVI R.S., KUMAR A., BHADOURIA R. (2020). *Chapter 4 - Phytoremediation of organic pollutants: current status and future directions*. Editor(s): Pardeep Singh, Ajay Kumar, Anwesha Borthakur. Abatement of Environmental Pollutants, Elsevier: 81-105. ISBN 9780128180952.
- TRUPPI, A., PETRONELLA, F., PLACIDO, T., MARGIOTTA, V., LASORELLA, G., GIOTTA, L., GIANNINI, C., SIBILLANO, T., MURGOLO, S., MASCOLO, G., et al. (2019). *Gram-scale synthesis of UV-vis light active plasmonic photocatalytic nanocomposite based on TiO₂/Au nanorods for degradation of pollutants in water*. Appl. Catal. B, 243, 604–613.
- VERMA A., UZUN O., HU Y., HU Y., HAN H.S., WATSON N., CHEN S., IRVINE D.J., STELLACCI F. (2008). *Surface structure-regulated cell-membrane penetration by monolayer-protected nanoparticles*. Nature Materials, 7: 588–595.
- VITKOVA M., PUSCHENREITER M., KOMAREK M. (2018). *Effect of nano zero-valent iron application on As, Cd, Pb, and Zn availability in the rhizosphere of metal(loid) contaminated soils*. Chemosphere, 200: 217–226.
- WANG X., LIU Y., ZHANG H., SHEN X., CAI F., ZHANG M., GAO Q., CHEN W., WANG B., TAO S. (2016a). *The impact of carbon nanotubes on bioaccumulation and translocation of phenanthrene, 3-CH₃-phenanthrene and 9-NO₂-phenanthrene in maize (Zea mays) seedlings*. Environmental Science: Nano, 3: 818–829.
- WANG J., FANG Z., CHENG W., YAN X., TSANG P.E., ZHAO D. (2016b). *Higher concentrations of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in soil induced rice chlorosis due to inhibited active iron transportation*. Environmental Pollution, 210: 338–345.
- WEI Z., LE Q.V., PENG W., YANG Y., YANG H., GU H., LAM S.S., SONNE C. (2021). *A review on phytoremediation of contaminants in air, water and soil*. Journal of Hazardous Materials, 403: 123658. ISSN 0304-3894.
- WILD E. and JONES K.C. (2009). *Novel method for the direct visualization of in vivo nanomaterials and chemical interactions in plants*. Environmental Science & Technology, 43: 5290–5294.
- WISZNIEWSKA A., HANUS-FAJERSKA E., MUSZYŃSKA E., CIARKOWSKA K. (2016). *Natural organic amendments for improved phytoremediation of polluted soils: A review of recent progress*. Pedosphere, 26 (1): 1–12.
- WU X., WANG W., ZHU L. (2018). *Enhanced organic contaminants accumulation in crops: Mechanisms, interactions with engineered nanomaterials in soil*. Environmental Pollution, 240: 51–59.
- YANG, H., LIU, C., YANG, D., ZHANG, H., XI, Z. (2009). *Comparative study of cytotoxicity, oxidative stress and genotoxicity induced by four typical nanomaterials, the role of particle size, shape and composition*. Journal of Applied Toxicology, 29: 69–78.
- YANG Z., FANG Z., ZHENG L., CHENG W., TSANG P.E., FANG J., ZHAO D. (2016). *Remediation of lead contaminated soil by biochar-supported nano-hydroxyapatite*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 132: 224–230.
- YU, Z., GAO, X., YAO, Y., ZHANG, X., BIAN, G.-Q., WU, W.D., CHEN, X.D., LI, W., SELOMULYA, C., WU, Z., et al. (2018). *Scalable synthesis of wrinkled mesoporous titania microspheres with uniform large micron sizes for efficient removal of Cr(vi)*. J. Mater. Chem. A, 6, 3954–3966.
- ZAND A.D. AND HEIR A.V. (2020). *Phytoremediation: Data on effects of titanium dioxide nanoparticles on phytoremediation of antimony polluted soil*. Data in Brief, 31: 105959.
- ZAND A.D., TABRIZI A.M., HEIR A.V. (2020). *Co-application of biochar and titanium dioxide nanoparticles to promote remediation of antimony from soil by Sorghum bicolor: metal uptake and plant response*. Heliyon, 6: e04669.
- ZHANG, L., WANG, L., ZHANG, P., KAN, A.T., CHEN, W., TOMSON, M.B. (2011). *Facilitated transport of 2, 2', 5, 5'-polychlorinated biphenyl and phenanthrene by fullerene nanoparticles through sandy soil columns*. Environ. Sci. Technol. 45 (4), 1341–1348.
- ZHANG H., LIU Y., SHEN X., ZHANG M., YANG Y., TAO S., WANG X. (2017). *Influence of multiwalled carbon nanotubes and sodium dodecyl benzene sulfonate on bioaccumulation and translocation of pyrene and 1-methylpyrene in maize (Zea mays) seedlings*. Environmental Pollution, 220: 1409–1417.

Celle a combustibile microbiche terrestri: uno strumento efficace nel recupero di suoli contaminati e nella produzione di energia

Terrestrial microbial fuel cells: an effective tool in the recovery of contaminated soils and in the production of energy

VALERIA ANCONA¹, DOMENICO BORELLO², FERRARA VINCENZO⁴, PAOLA GRENNI³, GABRIELE GAGLIARDI², GIORGIA AIMOLA¹, ANDREA PIETRELLI^{5,6}, ANNA BARRA CARACCILO^{3*}

¹ Water Research Institute (IRSA), National Research Council (CNR), Bari, Italy

² Dep. of Mechanical and Aerospace Engineering, Sapienza University of Rome, Italy

³ Water Research Institute (IRSA), National Research Council (CNR), Bari, Italy

⁴ Dep. of Information Engineering, Electronics and Telecommunications, Sapienza University of Rome, Italy

⁵ Univ Lyon, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Ecole Centrale de Lyon, CNRS, Ampère, Villeurbanne, France

⁶ ECP Lab., Université Lumière Lyon 2, 86 Rue Pasteur, 69007, Lyon, France

* Corresponding author: barracaracciolo@irsa.cnr.it

E-mail: ancona@irsa.cnr.it (V. Ancona), domenico.borello@uniroma1.it (D. Borello), grenni@irsa.cnr.it (P. Grenni), gabriele.gagliardi@uniroma1.it (G. Gagliardi), giorgia.aimola@ba.irsa.cnr.it (G. Aimola), vincenzo.ferrara@uniroma1.it (F. Vincenzo), andrea.pietrelli@univ-lyon2.fr (A. Pietrelli)

SOMMARIO

Una cella a combustibile microbica (MFC) è un sistema bio-elettrochimico che utilizza un microrganismo attivo come biocatalizzatore per la produzione di elettricità. Essa è costituita da due comparti, uno anodico ed uno catodico, separati da una membrana di scambio protonico. L'energia chimica di legame, disponibile grazie alla presenza di un substrato biodegradabile, viene trasformata direttamente in energia elettrica per azione microbica, che catalizza la rimozione degli elettroni dal substrato. I batteri presenti nella camera anodica, o comunque nel mezzo in cui è immerso l'anodo, sono in grado di convertire un'enorme varietà di substrati organici (acetato, glucosio, cellulosa, reflui di varia origine, contaminanti organici) in CO₂, acqua ed energia.

Tra le MFC, le Celle a Combustibile Microbiche Terrestri (*Terrestrial Microbial Fuel Cells* - TMFC), hanno come elettrolita il suolo. Esso è una matrice molto più complessa rispetto all'acqua, variando nella composizione granulometrica, nella capacità di ritenzione idrica, nella capacità di scambio cationico, nonché nella distribuzione dei contaminanti; pertanto le TMFC sono dei dispositivi di cui è ancora necessario esplorare tutte le potenzialità di applicazione per il recupero di suoli contaminati.

Parole chiave: celle microbiche terrestri, contaminazione del suolo, biorimediazione, biofilm, energia

ABSTRACT

A microbial fuel cell (MFC) is a Bio-electrochemical system (BES) relying on active microorganisms which act as biocatalysts for electricity production. An MFC consists of an anodic and cathodic compartment, divided from a

protonic exchange membrane. Microorganisms transform bond chemical energy, available thanks to a biodegradable compound, to electrical energy, catalysing electron removal from a substrate. Microorganisms associated to anode compartment, are electroactive bacteria, able to transform a wide variety of organic compounds (glucose, acetate, various organic waste, organic contaminants) in CO₂, water and energy. Among MFCs, Terrestrial Microbial Fuel Cells (TMFCs) have as an electrolyte soil. Soil is a very complex matrix; in fact, its characteristics can be significantly different in terms of texture, mineralogy, water holding capacity, organic carbon content, exchange cation capacity, pH, microbial activity, diversity, abundance and contaminant distribution. All these abiotic and abiotic factors can influence a TMFC functioning and effectiveness in contaminant removal.

On the other hand, TMFC configuration (e.g. electrode material, open/close circuit) has a key role in promoting a toxic compound degradation. Owing to soil complexity, TMFCs have been less studied than the aquatic MFCs so far; however, an increasing interest has raised thanks to encouraging results on polycyclic aromatic hydrocarbon, pesticide and polychlorinated biphenyl degradation and heavy metal detoxification.

Keywords: terrestrial microbial fuel cell, soil contamination, bioremediation, biofilm, energy

1. INTRODUZIONE

Le problematiche relative alle numerose aree interessate da contaminazione multipla e diffusa causata dalle numerose attività antropiche riguardano sia la salute dell'uomo, che quella degli ecosistemi. Il processo di industrializzazio-

ne ha portato all'introduzione di migliaia di molecole xenobiotiche e tossiche nell'ambiente, l'agricoltura intensiva ha immesso nei suoli numerosi prodotti di sintesi quali fitofarmaci e fertilizzanti chimici, e l'espansione della industria petrolchimica ha causato una contaminazione diffusa dei suoli, delle acque e dell'aria. La gamma dei contaminanti presenti è veramente molto ampia e comprende composti di diversa natura, organici e inorganici. Nonostante siano state realizzate numerose azioni di risanamento di siti fortemente contaminati, molte aree restano ancora da bonificare. Negli ultimi anni è cresciuto l'interesse per lo sviluppo di tecnologie di riqualificazione sempre più sostenibili e a basso costo, al fine di ridurre il livello di contaminazione globale il più possibile. Diverse sono le tecnologie proposte per il contenimento e la rimozione delle sostanze contaminanti, e tra queste il biorimedio ha destato un forte interesse. Il biorimedio si basa sulla conoscenza e sfruttamento delle comunità microbiche presenti naturalmente nella matrice ambientale contaminata, le quali possono essere in grado di trasformare e/o degradare i contaminanti presenti attraverso i loro normali processi metabolici e possono essere stimolate migliorando l'efficienza di rimozione dei contaminanti ambientali (Juwarkar et al., 2014; Adams et al., 2015; Abatenh et al., 2017).

Tra le tecnologie sviluppate di recente per decontaminare i suoli e le acque, vi sono i sistemi bioelettrochimici (BioElectrochemical Systems – BES) (Shroder et al., 2014; Pisciotta e Dolceamore, 2016). Diversi sono i tipi di BES che sono stati messi a punto: celle di elettrolisi microbica (MEC), celle di desalinizzazione microbica (MDC), celle a combustibile fotomicrobiche (fotoMFC), elettrosintesi microbica (MES), ma tra queste, negli ultimi vent'anni, le Celle a Combustibile Microbiche (Microbial Fuel Cell - MFC) hanno catturato l'attenzione della comunità scientifica come una promettente tecnologia di biorimedio in grado di sfruttare le interazioni tra cellule microbiche presenti nella matrice ambientale e gli elettrodi posti nel sistema cella (Kumar et al., 2017; Santoro et al., 2017; Slate et al., 2019). Le *Microbial Fuel Cells* sono sistemi in cui l'energia intrappolata nei legami chimici della materia organica viene convertita in energia elettrica. Ciò è reso possibile grazie alla presenza di due elettrodi collegati elettricamente tra loro (anodo e catodo), sui quali si va a formare un biofilm microbico. All'interno del biofilm, sono presenti dei microorganismi naturali, detti esoelettrogeni, i quali sono in grado di utilizzare gli elettrodi come catalizzatori per le proprie attività metaboliche (reazioni di ossido/riduzione), promuovendo in questo modo la degradazione di eventuali contaminanti presenti e creando così una corrente elettrica (Bajracharya et al., 2016; Santoro et al., 2017). Questi dispositivi, oltre al basso costo, presentano numerosi altri vantaggi nel loro utilizzo rispetto ad altre tecnologie, quali: 1) la possibilità di avere un accurato controllo delle variabili (pH, temperatura, ecc.) durante il processo/funzionamento; 2) la possibilità di monitorare la *performance* della cella attraverso la registrazione dell'elettricità prodotta; 3) la possibilità di trattare contaminanti di diversa natura (organici e inorganici), 4) un limitato ri-

lascio di sottoprodotti tossici; 5) una bassa manutenzione e 6) una soddisfacente riduzione dei tempi di bonifica. Si definiscono Celle a Combustibile Microbiche Terrestri (*Terrestrial Microbial Fuel Cells* - TMFC), le MFC nelle quali l'elettrolita è il suolo (Ancona et al., 2020). Il suolo è una matrice molto più complessa rispetto all'acqua, poiché è una matrice eterogenea e controllare le sue condizioni richiede una maggiore attenzione, motivo per il quale le TMFC sono dei dispositivi di cui è ancora necessario esplorarne le potenzialità (Abbas et al., 2021).

2. LE CELLE MICROBICHE ED IL LORO FUNZIONAMENTO

2.1 Principio di funzionamento di una MFC

Una cella a combustibile microbica (MFC) è un bioreattore in cui alcuni microorganismi anaerobi esplicano la loro azione metabolica, catalizzando la conversione dell'energia immagazzinata nei legami chimici di composti organici in essa alimentati. Il risultato che si ottiene è la produzione diretta di energia elettrica a partire da popolazioni microbiche, abbattendo al contempo il contenuto organico del substrato introdotto nella cella. Le celle a combustibile microbiche, quindi, differiscono dalle altre celle operanti a bassa temperatura in due principali aspetti: utilizzano come combustibile molti tipi di biomassa, al posto dell'idrogeno, ed impiegano biofilm batterici per la catalisi dell'ossidazione del combustibile sull'anodo e della riduzione dell'ossigeno al catodo, al posto di catalizzatori. Una cella a combustibile è essenzialmente formata da due elettrodi, anodo e catodo, da un elettrolita, che consente la migrazione di ioni, e da un circuito elettrico esterno. Nel caso delle TMFC, di cui è riportato in Fig. 1 uno schema generale, l'elettrolita è costituito dal suolo.

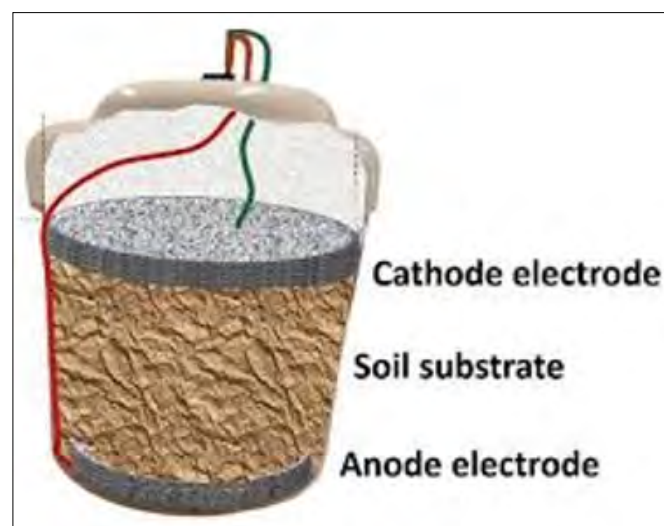
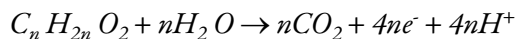


FIGURA 1. Schema di una cella a combustibile microbica terrestre (TMFC).

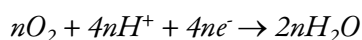
In una MFC, sostanze organiche biodegradabili vengono utilizzate come fonte energetica. In letteratura scientifica sono riportate diverse esperienze di produzione di corrente elettrica a partire da numerosi tipi di substrato organico: acetato, glucosio, cellulosa (Pant et al., 2010),

reflui zootecnici (Zheng et al., 2010), cisteina, scarti di lavorazione dei birrifici (Wen et al., 2009), rifiuti solidi urbani (Lee et al., 2011).

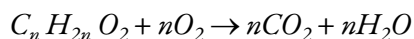
Nel comparto anodico biotico, i batteri attraverso il loro metabolismo sono in grado di ossidare il substrato producendo CO_2 , protoni ed elettroni. L'ossigeno inibisce la produzione di elettricità pertanto deve essere escluso dall'anodo. I batteri fungono da serbatoio di elettroni, prodotti intermedi della degradazione del substrato organico, inizialmente trattenuti dal microrganismo stesso e successivamente trasferiti all'anodo. L'ossidazione della sostanza organica contenuta nel substrato, donatore di elettroni, avviene all'anodo secondo una semi-reazione del tipo:



I protoni vengono condotti nel catodo attraverso l'elettrolita e gli elettroni vengono convogliati attraverso un circuito elettrico esterno. Una volta giunti sull'elettrodo, tramite un circuito elettrico esterno alla MFC, gli elettroni sono trasferiti al catodo per effetto della differenza di potenziale che si stabilisce tra i due elettrodi, mentre i protoni giungono al comparto catodico attraversando l'elettrolita. Nel comparto catodico, mantenuto in condizioni aerobiche, avviene la reazione di riduzione di un ossidante che, nel caso in cui si ricorra ad ossigeno (accettore di elettroni), porta alla produzione di acqua:



Sommando le due semi-reazioni che avvengono ai capi dei due elettrodi, si ottiene la reazione:



Questo tipo di reazione è quello che normalmente avviene in una cellula in cui, partendo dall'ossidazione di un substrato ridotto, si ottengono energia e coenzimi ridotti, i quali trasferiscono e^- alla catena di trasporto degli elettroni (dove presente) fino ad un accettore finale di elettroni.

2.2 MFC e applicazioni

Le celle a combustibile microbiche hanno molti utilizzi potenziali. Il primo è l'utilizzo dell'elettricità prodotta come sorgente energetica. Virtualmente si può usare qualsiasi materia organica per alimentare la pila. Il vantaggio è che questo tipo di pile rappresenta un metodo pulito ed efficiente per la produzione energetica, infatti, le loro emissioni di gas serra sono molto al di sotto dei valori fissati dalle leggi specifiche. Le pile microbiologiche usano l'energia molto efficientemente, in teoria una pila di questo tipo è in grado di avere un'efficienza energetica molto superiore al 50%.

Un potenziale utilizzo della tecnologia delle MFC è la realizzazione di sensori per l'analisi delle sostanze inquinanti e nel monitoraggio e controllo dei processi *in situ* (Chang et al., 2005). Infatti, le normali batterie hanno una durata limitata e devono essere sostituite o ricaricate; al

contrario, essendo una riserva di energia auto-rinnovabile, le MFC sono adatte per alimentare sensori elettrochimici e sono piccoli sistemi di telemetria per trasmettere i segnali ottenuti ai ricevitori remoti. Per progettare questo tipo di sistema, disporre delle opportune reazioni catodiche e anodiche è il primo passaggio da effettuare. È possibile utilizzare le MFC come sensori di richiesta di ossigeno biologico (BOD), ed è stato dimostrato che questo tipo di sensore BOD ha un'eccellente sostenibilità operativa e riproducibilità e può essere mantenuto operativo per 5 anni. Sono stati sviluppati anche diversi tipi di sensori enzimatici di glucosio.

Le MFC sono impiegate maggiormente nel trattamento delle acque reflue, ma possono avere molti altri utilizzi. Una prima e pratica applicazione delle MFC ha previsto l'impiego di questo sistema per il recupero di energia in infrastrutture idriche sostenibili (Du et al., 2007). Anche un potenziale rimedio di sostanze tossiche, come fenoli e composti del petrolio, è un'altra applicazione per le MFC (Luo et al., 2009). Sono state anche proposte come possibile applicazione sulle astronavi in quanto potrebbero fornire elettricità degradando i rifiuti generati a bordo (Chan and Li, 2014).

3. BIORIMEDIO E CELLE A COMBUSTIBILE MICROBICHE TERRESTRI (TMFC)

Sebbene inizialmente le TMFC si siano affermate quali metodi alternativi per la produzione di energia (Du et al., 2007; Logan, 2008), grazie alla possibilità di utilizzare una grande varietà di substrati e materiali per la produzione di bioenergia, l'attenzione è stata rivolta anche alla possibilità di trattare matrici contaminate per rimuovere i composti inquinanti. Questa tecnologia si è rivelata alquanto utile, ma molte variabili vanno considerate e una TMFC deve essere progettata *ad hoc* a seconda del tipo di contaminante che si vuole trattare, sia esso organico o inorganico.

3.1 Contaminanti organici

Le TMFC si sono recentemente rivelate utili nel promuovere la degradazione di alcuni xenobiotici organici, come alcuni composti organici persistenti (POP), (Abbas et al. 2021). In esse, infatti, viene ricreata la condizione di anossia necessaria per favorire la degradazione di tali composti.

Nelle TMFC il catodo è a contatto con una fonte di ossigeno facilmente accessibile (sia esso acqua o aria) e funziona come un accettore di elettroni terminale (Gustave et al., 2019a), mentre l'anodo è posto in condizioni anossiche nel suolo ed è il sito nel quale avviene l'ossidazione dei composti organici da parte dei microrganismi (Xu et al., 2017).

Molte sono le ricerche che hanno testato questa interessante tecnologia con diversi tipi di molecole organiche tossiche. Xu et al., (2015) hanno verificato la degradazione dei policlorobifenili (PCB) in una TMFC, impiegando anche alcune tipologie di surfattanti (Tween80, sodio dodecilsolfato SDS) per stimolare ulteriormente l'attività metabolica delle comunità microbiche. I risultati hanno mostrato una degradazione maggiore dei PCB quando sono stati usati

sia gli elettrodi che i surfattanti, dimostrando così che il loro uso può realmente promuovere la degradazione del contaminante.

Il fenolo, contaminante del suolo e delle acque, che può interferire con la degradazione di altri composti organici, è un'altra delle molecole studiata. Per esempio, Huang et al., (2011) hanno riscontrato una rimozione del fenolo maggiore nella condizione con TMFC piuttosto che in quella senza. Inoltre, gli stessi autori hanno rilevato una percentuale di degradazione del 90,1% nella condizione a circuito chiuso (più elevata rispetto a quella a circuito aperto: 27,6%) e in linea con una maggiore attività microbica. Yu et al., (2017) hanno testato le TMFC in presenza di fenolo clorurato e hanno osservato una diminuzione della sua concentrazione, confermando che la degradazione di tale molecola avviene attraverso una dealogenazione in corrispondenza dell'anodo (Miran et al., 2017).

Anche gli Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono stati testati con le MFC poiché sono composti organici recalcitranti, ubiquitari, idrofobi e tossici sia da un punto di vista ambientale che umano. Sherafatmand e Yong, (2015) hanno lavorato con alcune molecole di questa classe di composti, testando condizioni anaerobiche e aerobiche oltre a condizioni di controllo realizzate in assenza di MFC, e hanno trovato una percentuale di rimozione maggiore nei reattori anaerobici (76,9% di naftalene, 52,5% di acenafte-ne e 36,8% di fenantrene in MFC contro il 29,3%, 29% e 12,3% delle stesse molecole nella condizione in assenza di MFC). Le condizioni anaerobiche sono state più efficienti nella rimozione rispetto a quelle aerobiche, poiché gli IPA si degradano più facilmente in anaerobiosi soprattutto con aggiunta di solfati e nitrati, considerato che i batteri che li utilizzano nel loro metabolismo promuovono la degradazione degli IPA.

Pham et al., (2009) hanno lavorato con il dicloroetano (DCA), un prodotto chimico industriale pericoloso, largamente utilizzato in molti ambiti applicativi. Le condizioni sperimentali testate sono state quattro: due con comunità microbiche coltivate sull'anodo (in condizioni anerobiche o aerobiche), e due senza comunità microbica (sempre in condizione aerobica o anaerobica). Ogni condizione è stata sottoposta anche a una ulteriore prova di circuito aperto e chiuso.

L'aggiunta dei batteri coltivati sull'anodo prima dell'inizio dell'esperimento ha dimostrato un evidente miglioramento delle prestazioni sia nella degradazione del DCA, che nella produzione di energia (98% e 93% per circuito chiuso e aperto). Le condizioni in assenza di batteri coltivati hanno mostrato, invece, una rimozione del DCA impossibilitata proprio dall'assenza di comunità microbiche in caso di circuito aperto, mentre quando si è chiuso il circuito la rimozione è salita al 95%.

Recentemente è stato pubblicato un lavoro scientifico relativo a un caso di studio di utilizzo di TMFC per la rimozione di DDE (2,2-bis (diclorodifenil-dicloroetilene o p-clorofenil)-1,1-dicloroetilene), un metabolita persistente del pesticida DDT (diclorodifenil-tricloroetano), Fig. 2. I risultati ottenuti dopo 2 mesi dall'inizio dell'esperimento,



FIGURA 2. Allestimento TMFC per la rimozione del DDE.

hanno evidenziato che le MFC hanno promosso una degradazione significativa del contaminante (39%), rispetto alla condizione realizzata in assenza di TMFC. Inoltre, è stato riscontrato che l'aggiunta di carbonio organico (compost) ha stimolato l'attività delle comunità microbiche del suolo ed ha migliorato le prestazioni elettriche delle celle microbiche (Borello et al., 2021).

3.2 Metalli pesanti

Le TMFC si sono rivelate una tecnologia di bonifica interessante anche per quanto riguarda la contaminazione del suolo dovuta a metalli, i quali a differenza dei contaminanti organici non possono essere degradati, ma possono essere trasformati in composti meno pericolosi con meccanismi di rimozione di vario tipo (Mathuriya e Yakhmi, 2014).

Il meccanismo principale per il recupero dei metalli è la riduzione a livello del catodo. A seconda del potenziale redox dello ione metallo, l'ossigeno o gli ioni metallici possono essere gli accettori finali di elettroni: ioni con basso potenziale redox tenderanno a usare l'ossigeno come accettore terminale di elettroni, mentre ioni con elevato potenziale redox che si trovano nella zona del catodo possono competere con l'ossigeno come accettori terminali di elettroni e riducendosi possono passare dalla forma ionica allo stato elementare per poi precipitare ed essere facilmente separati dal suolo (Wu et al., 2017a; Abbas et al., 2021; Mathuriya e Yakhmi, 2014).

Diversi gruppi di ricerca hanno lavorato testando metalli differenti. Ad esempio Habibul, (2016) ha presentato un lavoro sul cadmio e sul piombo (Cd e Pb) nel quale è stata riportata una migrazione dei due ioni dalla camera anodica a quella catodica generata dal debole campo elettrico dovuto alle MFC.

Questa migrazione è stata accompagnata da una diminuzione del pH e della conducibilità elettrica in zona anodo man mano che i metalli passavano verso il catodo, il quale ha invece registrato un aumento di pH e conducibilità elettrica. Nonostante il fenomeno della migrazione sia stato osservato per entrambi i metalli, l'efficienza di rimozione è risultata essere differente, probabilmente per la loro mobilità e i diversi tempi di trattamento. Le concentrazioni iniziali dei due metalli nel suolo sono così diminuite e la conclusione è che un campo elettrico di bassa intensità potrebbe portare alla rimozione anche di altri metalli pesanti.

4. PRINCIPALI FATTORI CHE INFLUENZANO L'EFFICIENZA DELLE TMFC NELLA DECONTAMINAZIONE

4.1 Composizione degli Elettrodi, configurazione dei sistemi BES, fattori abiotici

La tipologia dei materiali degli elettrodi può significativamente influenzare le prestazioni delle celle per le differenti proprietà di scambio di elettroni con il biofilm elettrochimico attivo. Esistono molti materiali per elettrodi con differenze di porosità, area superficiale e conducibilità che influiscono direttamente sull'adesione dei microbi. Per ottenere una migliore produzione di elettricità e favorire l'attacco del film microbico, il materiale dell'elettrodo deve avere alcune proprietà importanti come biocompatibilità, conduttività elettronica, stabilità chimica, elevata superficie volumetrica, elevata porosità superficiale e dovrebbe essere a basso costo.

Tutte queste caratteristiche influenzano significativamente l'efficienza complessiva del processo (Wang et al., 2016a). Gli elettrodi a base di carbonio come carta carbone, spazzola di carbone, feltro di carbonio, tessuto di carbonio, maglia di carbonio, asta di grafite, stuoia di grafite tessuta, sono ampiamente applicati negli MFC (Zhou et al., 2011). Il feltro di carbonio è un altro materiale per elettrodi usato comunemente e la sua consistenza offre più spazio per il biofilm.

Il pH sembra svolgere un ruolo chiave nello sviluppo e per la massima produzione di biofilm elettroattivi microbici anodici, regolando la via metabolica del biocatalizzatore. Svolge anche un ruolo cruciale per mantenere l'equilibrio nelle condizioni redox. Generalmente si è visto che gli enzimi microbici funzionano molto bene ed efficacemente a pH neutro, il che è ottimale per l'attività dei batteri. Da condizioni di pH neutro, qualsiasi suo eccessivo aumento o diminuzione (cioè estremo acido o basico) si traduce in una sostanziale riduzione delle prestazioni del biofilm. Numerosi studi effettuati con un pH compreso tra pH 6 e 9 hanno confermato che il processo microbico si svolge preferibilmente con un pH neutro di 7 ± 1 . Il pH iniziale, tuttavia, può essere tollerato dai batteri elettrogenici fino a un valore di 10. I risultati hanno suggerito l'importanza del valore del pH per la formazione del biofilm dato che un pH inferiore a 5 e superiore a 11 ne provoca il distacco e quindi un danno anodico irreversibile. Durante l'avvio delle celle microbiche è quindi desiderabile che il pH sia compreso tra 7 e 9 (Sajana et al., 2016).

È stato poi studiato l'effetto della temperatura e i limiti di temperatura nei quali operano solitamente i biofilm microbici anodici sulla corrente. Questi studi hanno riscontrato una riduzione del tempo necessario per stabilire il biofilm attivo da 40 giorni a 15°C a 3,5 giorni a 35°C. A temperature inferiori a 15°C il biofilm non si forma. Temperature superiori a 50°C invece provocano una disattivazione irreversibile del biofilm. Studi simili hanno confermato una fase di latenza più breve e riscontrato un aumento della densità di potenza a 30°C rispetto a 22°C (Barbato et al., 2017).

La quantità di acqua ha un impatto fondamentale sulle prestazioni di un MFC poiché regola la maggior parte dei processi chimici alla base di questa tecnologia. Il contenuto di acqua è definito come il rapporto tra il peso dell'acqua e il peso della parte solida; in una MFC questo contenuto deve sempre essere vicino alla soglia di saturazione del terreno (con una percentuale di acqua che dipende dalla tessitura del terreno) in modo che la cella possa funzionare a piena capacità e quindi garantire la produzione di energia (Cooke et al., 2010). La generazione di energia aumenta drasticamente all'aumentare del contenuto di acqua e questa tendenza continua fino a quando il suolo raggiunge o supera leggermente la sua capacità di saturazione. La concentrazione di ossigeno disciolto nel comparto catodico deve essere mantenuta il più bassa possibile, compatibilmente con lo sviluppo di reazioni aerobiche; infatti, per concentrazioni maggiori, potrebbe determinarsi una possibile diffusione di ossigeno dal comparto catodico a quello anodico attraverso la membrana di scambio protonico (o attraverso il flusso idrico in assenza di membrana).

4.2 Ruolo delle comunità microbiche elettroattive

La capacità dei microrganismi elettrogeni di formare un sottile biofilm intorno agli elettrodi è il meccanismo alla base del funzionamento e dell'efficacia di questi dispositivi. In modo particolare, la formazione del biofilm intorno all'anodo, posto nella zona anaerobica delle MFC, è di particolare importanza poiché è lì che può avvenire l'ossidazione della sostanza organica presente nel terreno (e la trasformazione di eventuali composti inquinanti), producendo di conseguenza l'elettricità.

La formazione del biofilm è un processo progressivo che comporta la formazione di microcolonie di batteri che si stabiliscono sull'elettrodo aderendo al substrato (Mohan et al., 2014). La capacità di generare corrente dalla propria attività metabolica è propria di alcuni gruppi specifici di batteri che, come menzionato in precedenza, sono in grado di scambiare elettroni con substrati solidi quali gli elettrodi, come per esempio *Geobacter sulfurreducens* e *G. metallireducens* (*Delta-Proteobacteria*), *Shewanella* sp. (*Gamma-Proteobacteria*), *Rhodospirillum rubrum* (*Beta-Proteobacteria*), (Borole et al., 2011; Pisciotta e Dolceamore, 2016). Questi microrganismi hanno sviluppato diversi meccanismi di trasferimento degli elettroni verso l'anodo, diretti o indiretti: con trasferimento indiretto usando biomolecole come "navette" per gli elettroni, con trasferimento aiutato da appendici microbiche conduttive, come nanofili, e con trasferimento diretto attraverso la stessa parete cellulare microbica (Logan e Rabaey, 2012; Shroder et al., 2007; Saratale et al., 2017).

Molti studi hanno osservato una grande differenza nella struttura di comunità delle popolazioni microbiche poste ai due elettrodi anodo e catodo, dovuta probabilmente a una maggiore accessibilità dei substrati biodegradabili e alla maggiore presenza di acqua a livello dell'anodo (Deng et al., 2015, Meng et al., 2017, Seo et al., 2018). L'efficienza dei biofilm elettroattivi nelle MFC generalmente risente

di molte variabili le quali possono essere raggruppate in tre grandi parametri: i parametri di progettazione del sistema, i parametri operativi e i parametri biologici. Parliamo dunque di fattori quali il materiale del substrato degli elettrodi (Zhou et al., 2011) le condizioni operative come pH, umidità, temperatura, ossigeno, tipologia di suolo e sue caratteristiche chimico-fisiche, presenza di ulteriori fonti di carbonio, presenza di contaminanti tossici (Cooke et al., 2010; Sajana et al., 2016; Barbato et al., 2017). Inoltre, il design della camera delle MFC, la spaziatura dei catodi e degli anodi, ed eventualmente il tipo di membrana, influenzano il trasporto di ioni e la formazione dello stesso biofilm (Zhang et al., 2011).

È così dunque molto importante monitorare la comunità microbica e fare in modo che questa si trovi nelle condizioni migliori possibili per affrontare la presenza di un contaminante, al fine di non farsi inibire da questo e di inserirlo nelle proprie attività metaboliche per poterlo poi trasformare e degradare. In modo particolare, l'abbondanza e l'attività microbica dei gruppi elettrogeni sono due parametri fondamentali da osservare. La capacità di produrre corrente sembra influenzare la crescita stessa dell'abbondanza di questi gruppi funzionali, come osservato da Wang et al. (2016b), i quali accrescono la propria popolazione rispetto l'inizio delle sperimentazioni (Wu et al., 2017b, Gustave et al., 2019b). Inoltre, va valutata la tipologia di contaminante presente nel suolo che si vuole trattare per poter valutare anche la possibilità di aiutare le comunità microbiche con fonti di carbonio aggiuntive. Ad esempio, nel caso di contaminanti organici aromatici clorurati, le fonti di carbonio sono consigliate (glucosio, Sodio dodecil solfato SDS, Tween 80) al fine di sostenere l'attività microbica delle popolazioni di elettrogeni presenti della comunità, rallentata a causa dell'elevata tossicità di questi composti e perché la trasformazione di queste molecole avviene per dechlorurazione riduttiva, (Rodrigo et al., 2014; Xu et al., 2015; Li et al., 2016; Barra Caracciolo et al., 2020).

5. PROGETTO COST ACTION PHOENIX CA19123

5.1 Obiettivi e Risultati attesi

Il Progetto Phoenix CA19123 "Protection, Resilience, Rehabilitation of damaged environment" è un *COST Action* (European Cooperation in Science and Technology) finanziato dall'Unione Europea e mira a dimostrare l'efficacia dei sistemi bioelettrochimici (BES). I BES sono sistemi a basso impatto ambientale che sfruttano l'attività biologica di organismi vivi per la riduzione degli inquinanti, il riciclaggio di elementi utili, la sintesi di nuovi prodotti e la produzione di energia elettrica nel caso delle celle a combustibile microbiologiche (MFC). I recenti progressi nel campo dell'elettronica a bassa potenza consentono lo sfruttamento di queste tecnologie sostenibili e rispettose dell'ambiente. Le attività di PHOENIX sono legate alla caratterizzazione delle tecnologie BES e alla loro implementazione come biosensori e bioreattori connessi ad

aspetti di bonifica, di pianificazione urbana sostenibile, educativi e socio-economici.

L'integrazione delle biotecnologie verdi, a nullo o basso impatto, nel contesto urbano è una priorità fondamentale per un recupero di aree e spazi degradati. I sistemi bioelettrochimici utilizzano le capacità naturali dei microorganismi ambientali di resilienza verso i contaminanti ambientali, favorendo le popolazioni microbiche elettrogene. Da millenni i microorganismi modellano gli ecosistemi della Terra e, con il giusto approccio, possono aiutare a reintrodurre l'equilibrio ambientale.

5.1.1 Descrizione della partnership

In Aprile 2020, la proposta di progetto COST nata da un consorzio di 10 nazioni a partire da Italia (Sapienza e CNR), Francia e Regno Unito è risultata vincente dando vita al progetto COST PHOENIX CA19123.

A settembre 2020 si è riunito il primo consiglio di amministrazione composto dai rappresentanti di 36 Nazioni, in cui sono stati eletti all'unanimità i rappresentanti del consiglio di gestione.

Nel 2021 la rete è arrivata a comprendere 42 nazioni nel mondo dalla Nuova Zelanda alla Cina e l'Argentina, tra cui sono presenti tutte le nazioni europee. Inoltre, rappresentanti scientifici della Russia, del Libano e della Giordania (considerate NNC "Near Neighbour Countries") sono presenti nel consiglio di amministrazione con il ruolo di osservatori.

Ulteriori informazioni: www.cost.eu/actions/CA19123/

5.2 Attività in corso

All'interno del programma di finanziamento europeo alla ricerca Horizon2020-Horizon Europe, il COST "European Cooperation in Science and Technology" ha permesso di instaurare solidi consorzi internazionali di ricerca per una durata di 4 anni.

Il progetto proseguirà fino al 2024 permettendo l'organizzazione di eventi scientifici, *Training School*, Conferenze, riunioni dei Gruppi di lavoro, del Consiglio di amministrazione e del Consiglio di gestione, oltre che numerose missioni di interscambio tra le varie nazioni partner. Le prime missioni di interscambio tra laboratori di diverse sono già in corso. Il totale del finanziamento europeo per il progetto PHOENIX è di circa 500K euro in totale.

Il progetto è diviso in 5 *Working Group* e 12 *Tasks* per l'organizzazione delle diverse attività e collaborazioni scientifiche tra le scienze sociali le scienze naturali e l'ingegneria.

6. CONCLUSIONI

Le celle a combustibile microbiche terrestri sono considerate sostenibili dal punto di vista ambientale e convenienti per il biorisanamento del suolo inquinato e la produzione di energia. Attualmente non è disponibile un modello di TMFC ottimale sia per la generazione di energia che per la bonifica del suolo. La produzione di energia non è la priorità chiave per il biorisanamento del suolo.

Per questo obiettivo, l'adeguata tensione esterna può essere impiegata per indurre il biorisanamento del suolo *in situ*. Ad oggi, un numero limitato di studi è stato focalizzato sul biorisanamento di suoli contaminati da inquinanti complessi basati su ricerche scientifiche condotte solo a scala di laboratorio. Pertanto, in futuro, la priorità sarà il biorisanamento di contaminanti organici persistenti del suolo e la messa punto di metodologie per lo scale up dei sistemi BES per applicazioni a scala di campo. A tal fine un approccio multi-disciplinare basato sulla combinazione di differenti discipline (scienza dei materiali, ecologia microbica, biotecnologia, fisica, informatica e bioelettrochimica) sarà fondamentale per affrontare le sfide applicative dovute ai limiti della attuale tecnologia.

BIBLIOGRAFIA

- ABATENH E., GIZAW B., TSEGAYE Z., WASSIE M. (2017). *The Role of Microorganisms in Bioremediation-A Review*. Open Journal of Environmental Biology, 2 (1): 038-046.
- ABBAS S.Z., RAFATULLAH M. (2021). *Recent advances in soil microbial fuel cells for soil contaminants remediation*. Chemosphere, 272: 129691.
- ADAMS G.O., FUFEYIN P.T., OKORO S.E., Ehinomen Y. (2015). *Bioremediation, Biostimulation and Bioaugmentation: A Review*. International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation, 3, (1): 28-39.
- ANCONA V., BARRA CARACCILO A., BORELLO D., FERRARA V., GRENNI P., PIETRELLI A. (2020). *Microbial fuel cell: an energy harvesting technique for environmental remediation*. International Journal of Environmental Impacts, 3 (2): 168–179.
- BAJRACHARYA S., SHARMA M., MOHANAKRISHNA G., BENNETON X.D., STRIK D., SARMA P.M., PANT D. (2016). *An overview on emerging bioelectrochemical systems (BESs): Technology for sustainable electricity, waste remediation, resource recovery, chemical production and beyond*. Renewable Energy, 98: 153 – 170.
- BARBATO R.A., FOLEYA K.L., TORO-ZAPATA J.A., JONESA R.M., REYNOLDS C.M. (2017). *The power of soil microbes: Sustained power production in terrestrial microbial fuel cells under various temperature regimes*. Applied Soil Ecology, 109: 14-22.
- BARRA CARACCILO A., GRENNI P., GARBINI G.L., ROLANDO L., CAMPANALE C., AIMOLA G., FERNANDEZ-LOPEZ M., FERNANDEZ-GONZALEZ A.J., VILLADAS P.J. AND ANCONA V. (2020). *Characterization of the Belowground Microbial Community in a Poplar-Phytoremediation Strategy of a Multi-Contaminated Soil*. Frontiers in Microbiology 11:2073. doi: 10.3389/fmicb.2020.02073
- BOROLE A.P., REGUERA G., RINGEISEN B., WANG Z.-W., FENG Y., HONG KIM B. (2011). *Electroactive biofilms: Current status and future research needs*. Energy & Environmental Science, (4): 4813-4834.
- BORELLO D., GAGLIARDI G., AIMOLA G., ANCONA V., GRENNI P., BAGNUOLO G., GARBINI G.L., ROLANDO L., BARRA CARACCILO A. (2021). *Use of microbial fuel cells for soil remediation: A preliminary study on DDE*. International Journal of Hydrogen Energy, 46: 10131-10142.
- CHAN Y., LI C. Y. V. (2014). *Electrochemically Enabled Sustainability: Devices, Materials and Mechanisms for Energy Conversion*. CRC Press, 109.
- CHANG I. S., MOON H., JANG J. K., KIM B. H. (2005). *Improvement of a microbial fuel cell performance as a BOD sensor using respiratory inhibitors*. Biosensors and Bioelectronics, 20: 1856–1859.
- COOKE K.G., GAY M.O., RADACHOWSKY S.E., GUZMAN J.J., CHIU M.A. (2010). *BackyardNet™: Distributed Sensor Network Powered by Terrestrial Microbial Fuel Cell Technology*. SPIE Defense, Security, and Sensing.
- DENG H., JIANG Y., ZHOU Y., SHEN K., ZHONG W. (2015). *Using electrical signals of microbial fuel cells to detect copper stress on soil microorganisms*. European Journal of Soil Science, 66: 369-377.
- DU Z., LI H., GU T. (2007). *A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy*. Biotechnology Advances, 25: 464-482.
- GUSTAVE W., YUAN Z.-F., SEKAR R., REN Y.-X., LIU J.-Y., ZHANG J., CHEN, Z. (2019a). *Soil organic matter amount determines the behavior of iron and arsenic in paddy soil with microbial fuel cells*. Chemosphere 237: 124459.
- GUSTAVE W., YUAN Z.-F., SEKAR R., REN Y.-X., CHANG H.-C., LIU J.-Y., CHEN Z. (2019b). *The change in biotic and abiotic soil components influenced by paddy soil microbial fuel cells loaded with various resistances*. Journal of Soils and Sediments, 19: 106-115.
- HUANG D.Y., ZHOU S.G., CHEN Q., ZHAO B., YUAN Y., ZHUANG L. (2011). *Enhanced anaerobic degradation of organic pollutants in a soil microbial fuel cell*. Chemical Engineering Journal, 172: 647– 653.
- HABIBUL N.Y. H.-P. (2016). *Microbial fuel cell driving electrokinetic remediation of toxic metal contaminated soils*. Journal of Hazardous Materials, 318: 9-14.
- JUWARKAR A.A., MISRA R.R., SHARMA J.K. (2014). *Recent trends in bioremediation*. In *Geomicrobiology and Biogeochemistry*. Springer Berlin Heidelberg: 81-100.
- KUMAR R., SINGH L., ZULARISAM A.W., HAI F.I. (2018). *Microbial fuel cell is emerging as a versatile technology: a review on its possible applications, challenges and strategies to improve the performances*. International Journal of Energy Research, 42: 369–394.
- LEE Y., NIRMALAKHANDAN N. (2011). *Electricity production in membrane-less microbial fuel cell fed with livestock organic solid waste*. Bioresource Technology, 102: 5831-5835.
- LI X., WANG X., WAN L., ZHANG Y., LI N., LI D., ZHOU Q. (2016). *Enhanced biodegradation of aged petroleum hydrocarbons in soils by glucose addition in microbial fuel cells*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 91: 267-275.
- LOGAN B.E., RABAAY K. (2012). *Conversion of Wastes*

- into Bioelectricity and Chemicals by Using Microbial Electrochemical Technologies. *Science*, 337: 686-690.
- LUO H., LIU G., ZHANG R., JIN S. (2009). *Phenol degradation in microbial fuel cells*. *Chemical Engineering Journal*, 147: 259-264.
- MATHURIYA A.S. & YAKHMI J.V. (2014). *Microbial fuel cells to recover heavy metals*. *Environmental Chemistry Letters*, 12 (4): 483-494.
- MENG F., ZHANG S., OH Y., ZHOU Z., SHIN H.-S., CHAE S.-R. (2017). *Fouling in membrane bioreactors: an updated review*. *Water Research*, 114: 151-180.
- MIRAN W., NAWAZ M., JANG J., LEE D.S. (2017). *Chlorinated phenol treatment and in situ hydrogen peroxide production in a sulfate-reducing bacteria enriched bio-electrochemical system*. *Water Research*, 117: 198-206.
- MOHAN S.V., VELVIZHI G., MODESTRA J.A., SRIKANTH S. (2014). *Microbial fuel cell: Critical factors regulating bio-catalyzed electrochemical process and recent advancements*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40: 779-797.
- PANT D., VAN BOGAERT G., DIELS L., VANBROEKHOVEN K. (2010). *A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production*. *Bioresource Technology*, 101: 1533-1543.
- PHAM H., BOON N., MARZORATI M., VERSTRAETE W. (2009). *Enhanced removal of 1,2-dichloroethane by anodophilic microbial consortia*. *Water Research*, 43 (11): 2936-46.
- PISCIOTTA J.M., DOLCEAMORE J.J. JR (2016). *Bioelectrochemical and conventional Bioremediation of environmental Pollutants*. *Journal of Microbial & Biochemical Technology*, 8 (4).
- RODRIGO M.A., OTURAN N., OTURAN M.A. (2014). *Electrochemically assisted remediation of pesticides in soils and water: a review*. *Chemical Reviews*, 114: 8720-8745.
- SAJANA T.K., GHANGREKAR M.M., MITRA A. (2016). *In Situ Bioremediation Using Sediment Microbial Fuel Cell*. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 21.
- SANTORO C., ARBIZZANI C., ERABLE B., IEROPOULOS I. (2017). *Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review*. *Journal of Power Sources*, 356: 225-244.
- SARATALE G.D., SARATALE R.G., SHAHID M.K., ZHEN G., KUMAR G., SHIN H.S., CHOI Y.G., KIM S.H. (2017). *A comprehensive overview on electro-active biofilms, role of exoelectrogens and their microbial niches in microbial fuel cells (MFCs)*. *Chemosphere*, 178: 534-547.
- SEO Y., KANG H., CHANG S., LEE Y.-Y., CHO K.-S. (2018). *Effects of nitrate and sulfate on the performance and bacterial community structure of membrane-less single-chamber air-cathode microbial fuel cells*. *Journal of Environmental Science and Health*, 53: 13-24.
- SCHRÖDER U. (2007) *Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9: 2619-2629.
- SCHRÖDER U., HARNISCHB F., ANGENENT L.T. (2015). *Microbial electrochemistry and technology: terminology and classification*. *Energy & Environmental Science*, 8: 513-519.
- SHERAFATMAND M., NG H.Y. (2015). *Using sediment microbial fuel cells (SMFCs) for bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*. *Bioresource Technology*, 195: 122-130.
- SLATE A.J., WHITEHEAD H.A., BROWNSON D.A.C., BANKS C.E. (2019). *Microbial fuel cells: An overview of current technology*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101: 60-81.
- WANG J., SONG X., WANG Y., ABAYNEH B., DING Y., YAN D., BAI J. (2016a). *Microbial community structure of different electrode materials in constructed wetland incorporating microbial fuel cell*. *Bioresource Technology*, 221: 697-702.
- WANG C., DENG H., ZHAO F. (2016b). *The remediation of chromium (VI)-contaminated soils using microbial fuel cells*. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 25: 1-12.
- WEN Q., WUA Y., CAO D., ZHAO L., SUN Q. (2009). *Electricity generation and modelling of microbial fuel cell from continuous beer brewery wastewater*. *Bioresource Technology*, 100: 4171-4175.
- WU M., XU X., ZHAO Q., WANG Z. (2017a). *Simultaneous removal of heavy metals and biodegradation of organic matter with sediment microbial fuel cells*. *The Royal society of Chemistry*, (7): 53433-53438.
- WU M., YE X., CHEN K., LI W., YUAN J., JIANG X. (2017b). *Bacterial community shift and hydrocarbon transformation during bioremediation of short-term petroleum-contaminated soil*. *Environmental Pollution*, 223: 657-664.
- XU X., ZHAO Q.L., WU M.S. (2015). *Improved biodegradation of total organic carbon and polychlorinated biphenyls for electricity generation by sediment microbial fuel cell and surfactant addition*. *The Royal society of Chemistry*, (5): 62534.
- XU X., ZHAO Q., WU M., DING J., ZHANG W. (2017). *Biodegradation of organic matter and anodic microbial communities analysis in sediment microbial fuel cells with/without Fe (III) oxide addition*. *Bioresource Technology*, 225: 402-408.
- YU B., TIAN J., FENG L. (2017). *Remediation of PAH polluted soils using a soil microbial fuel cell: influence of electrode interval and role of microbial community*. *Journal of Hazardous Materials*, 336: 110-118.
- ZHANG X., CHENG S., LIANG P., HUAN X., LOGAN B. E. (2011). *Scalable air cathode microbial fuel cells using glass fiber separators, plastic mesh supporters, and graphite fiber brush anodes*. *Bioresource Technology*, 102: 372-375.
- ZHENG X., NIRMALAKHANDAN N. (2010). *Cattle wastes as substrates for bioelectricity production via microbial fuel cells*. *Biotechnology*, 32: 1809-1814.
- ZHOU M., CHI M., LUO J., HE H., JIN T. (2011). *An overview of electrode materials in microbial fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 196: 4427-4435.

Applicazioni di biorisanamento in contesto agricolo (fitodegradazione e biopile)

Bioremediation of a farming area by Phytodegradation and Biopile Technologies

PAOLO ANGELINI¹, MARCELLO MANCINI¹, MARCELLO PIANU¹, ANDREA FRANZETTI^{3,2}, SANDRA CITTERIO², ENRICO CASATI², TATIANA STELLA³, ALBERTO FRANCIOLI⁴, GABRIELE CERUTTI^{4*}

¹ ENI –Energy Evolution Green / Traditional Refining & Marketing

² Dipartimento di Scienze dell’Ambiente e della Terra, Università degli Studi di Milano-Bicocca, Milano.

³ M3R-Monitoring and Management of Microbial Resources Srl, Milano

⁴ HPC Italia s.r.l, Milano

*Corresponding author

E-mail: gabriele.cerutti@hpc.ag

SOMMARIO

Il presente lavoro illustra gli esiti del test pilota di risanamento biologico propedeutico al POB relativo ad un’area agricola oggetto di uno sversamento di idrocarburi avvenuto il 15/12/2015 a seguito di un’effrazione dolosa. Dopo una dettagliata caratterizzazione pedologica, chimica e microbiologica dei terreni insaturi, e sulla base dell’AdR sito-specifica (Art.242 D.Lgs 152/06), sono risultati contaminati circa 3000 m² fino a ca. 3 m da p.c.. L’intervento di risanamento è stato progettato con l’intento di salvaguardare le funzionalità ecosistemiche dei suoli contaminati contenendo l’impatto degli interventi di bonifica sugli equilibri (agro)ecologici per poter restituire in tempi relativamente brevi un’area idonea all’uso agricolo. Si è pertanto optato per l’impiego di tecnologie di biorisanamento integrando due tipi di interventi: fitodegradazione e biopile. Quest’ultima tecnica è stata sperimentata sui terreni più contaminati con l’allestimento ex-situ di due biopile con e senza aggiunta di ammendante compostato verde e fungino. Il test ha dimostrato un abbattimento del 90% della concentrazione di idrocarburi nella biopila ammendata contro il 64% nella biopila non ammendata, oltre che una riduzione della tossicità della matrice e una selezione di microrganismi potenzialmente capaci di degradare gli idrocarburi. Nell’area meno impattata si è implementato un test di fitorisanamento, con la messa a dimora di 5 cloni di pioppo, per verificare la tolleranza agli idrocarburi in termini di vitalità, crescita ed efficacia nello stimolare l’attività biodegradativa della popolazione microbica. I risultati hanno mostrato una elevata tolleranza di tutti i 5 cloni utilizzati ed una diffusione in profondità degli apparati radicali con una significativa selezione di microrganismi degradatori nel suolo rizosferico e di microrganismi PGPR. I dati ottenuti dai test pilota hanno fornito tutte le informazioni necessarie per la valutazione di un intervento “full scale”.

Parole chiave: Fitodegradazione, biopile, biorisanamento, area agricola, bonifica

ABSTRACT

The project deals with the pilot-scale test for the biological treatment, preliminary to a Remediation Project, related to a farming area contaminated by hydrocarbons after a spill. As the spill occurred in this area, Emergency Safety Actions and preliminary environmental investigations were immediately carried out in order to define a Conceptual Model and to perform a site-specific Risk Analysis. Detailed pedological, chemical and microbiological analyses showed that the organic pollutants (mainly C>12 hydrocarbons) affected the unsaturated materials up to 3 m just above the water table level in a scattered, non-continuous way. Moreover, PGPR (Plant Growth-Promoting Rhizobacteria) microorganisms and fungi potentially able to degrade hydrocarbons and to establish a symbiotic relationship with the plant roots, were detected in the site. Based on a both environmental and technical-economic sustainability and feasibility assessment, the best remediation option was an integration of two different bioremediation technologies: phytoremediation and biopiles. The choice of biological technologies was mainly made with the aim of safeguarding as much as possible the ecosystem functions of contaminated soils by limiting the impact on the existing (agro) ecological equilibria in order to re-establish a safe area suitable for its traditional use in a relatively short time. *Biopile pilot-scale test:* the most impacted soil was excavated and treated in a “off-site” treatment plant. Two biopiles were set up (volume about 8 m³ each) to test two different conditions: biostimulation by aeration and biostimulation/bioaugmentation by aeration and addition of green compost and spent mushroom compost. The test shows the removal of more than 90% of the initial concentration of C>12 in the amended biopile, the reduction of the toxicity of the soil and a significant increase in bacteria and fungi potentially involved in the aerobic biodegradation process of hydrocarbons.

Phytoremediation pilot-scale test: the phytoremediation test has been implemented in the less or unpolluted area.

The depth and the concentration of pollutants suggested the use of poplar (*Populus* spp.) as arboreal species associated with spontaneous herbaceous plants during spring-summer and with leguminous species during fall-winter time. The purpose was to develop a deep root system in the soil with a rhizosphere/endosphere rich of hydrocarbon-degrading microorganisms, supported by an intense biological activity in the upper soil horizon related to the grown of spontaneous herbaceous plants and through the nitrogen enrichment of soil by nitrogen-fixing bacteria associated with leguminous plants. Specifically, five different poplar clones were tested for their resistance to pollutants on the basis of their above ground and root system growth. The spontaneous herbaceous plants were most from the green compost spread on surface as soil conditioner; these herbaceous species were enriched by the fall seeding of *Vicia sativa* appropriately inoculated with specific rhizobium bacteria to furnish N-fertilization. The pilot scale test lasted for 24 months, during which morpho-functional plant traits were monitored. Chemical analyses of organic pollutants and heavy metals, microbiological analyses for the determination of the bacterial and fungal community structure, ecotoxicological analysis (germination test) were carried out every six months. The trial showed minor differences in the vitality of clones and in the depth of their root system mainly due to different suitability to soil and climatic constraints rather than to pollutant content. These results suggested some improvements in planting techniques especially in less favourable soil conditions (high stoniness, lower water capacity) such as the use of longer stems and greater planting depth or a closer distance among trees to promote the deepening of the root system. In both tests, a detailed monitoring plan was fundamental to optimize the remediation processes. Results of both tests provide all information useful for the “full scale” application of the bioremediation technologies, in order to reach the remediation goals.

Keywords: phytodegradation, biopile, bioremediation, farming area, remediation

1. INTRODUZIONE

A seguito di uno sversamento di idrocarburi raffinati in un'area a destinazione d'uso agricola, avvenuto nel dicembre del 2015 a causa di un'effrazione dolosa su oleodotto, sono state attuate immediate misure di Messa in Sicurezza di Emergenza per la chiusura del punto illecito di prelievo e rimozione del terreno derivante dallo scavo per l'intervento. Sono state successivamente realizzate indagini preliminari per la definizione del modello concettuale che, non essendo ancora in vigore il Regolamento per il ripristino ambientale delle aree agricole del 1° marzo 2019 (D.M. n. 46/2019), sono state condotte secondo quanto previsto dall'Art. 242 del D.Lgs 152/06.

Sono state pertanto eseguite indagini di caratterizzazione geologica, idrogeologica, chimico-fisica dell'area, così come previsto dalla normativa per l'elaborazione dell'AdR sanitaria-ambientale, che ha portato ad individuare circa

3000 m² come superficie contaminata sia per i Suoli Superficiali che Profondi (fino a ca. 3 m da p.c.), con concentrazioni massime di idrocarburi C>12 dell'ordine dei 3/4.000 mg kg⁻¹. Ad integrazione dei parametri sito specifici necessari alla redazione dell'AdR, sono state acquisite informazioni di dettaglio relative alla pedologia e microbiologia dei terreni in esame per completare il quadro di informazioni necessario alla valutazione di tecnologie, in particolare di biorisanamento.

Diversamente i monitoraggi periodici sulle acque sotterranee, a seguito degli interventi di MISE, non hanno evidenziato la necessità di specifici interventi di bonifica.

Stante la peculiare posizione dell'area, in un contesto dedito alla produzione agricola, si è da subito considerato l'impiego di tecniche biologiche di risanamento, come l'ipotesi operativa di maggior salvaguardia della risorsa suolo che comportasse cioè, il minore impatto sulle sue funzionalità ecosistemiche e sul ripristino delle potenzialità produttive in un tempo relativamente breve. Le tecnologie alternative potenzialmente applicabili avrebbero portato alla rimozione e sostituzione del suolo contaminato o ad interventi che ne avrebbero compromesso l'equilibrio e la futura capacità produttiva.

Sulla base di tale presupposto, delle dimensioni del sito, delle specificità ambientali, della profondità e del tipo di contaminazione, è stato definito di proseguire attraverso la sperimentazione di un intervento di bonifica basato sull'integrazione di due diverse tecnologie di risanamento biologico:

- i) intervento *in situ* tramite fitodegradazione;
- ii) intervento *ex situ/off site* mediante biopile.

Il progetto, presentato alle PP.AA. ed approvato nel luglio 2018, prevedeva la messa in opera di una prima fase sperimentale finalizzata a valutare l'applicabilità dei trattamenti biologici e quindi propedeutica al definitivo Progetto Operativo di Bonifica (POB) nella configurazione “full scale”. In particolare, la fase sperimentale ha comportato anzitutto un aggiornamento del modello concettuale basato su nuove misure dei livelli di contaminazione nel suolo più superficiale (0-1 m) e profondo (1-2.5m), eseguite tra dicembre 2018 e marzo 2019, ed un contestuale approfondimento delle caratteristiche pedologiche e microbiologiche dei suoli. A seguire è stata sviluppata la progettazione ed esecuzione di un test pilota a scala di campo di fitorisanamento e biopile.

2. MATERIALI E METODI

2.1 Test pilota di biorisanamento mediante biopile

Sulla scorta di esperienze pregresse, analoghe per tipologia di terreni e contaminazione, e dei risultati ottenuti dai relativi test pilota a scala di laboratorio, si è proceduto con la verifica dell'applicabilità della tecnologia biopile per i terreni più impattati. Sono pertanto stati escavati e trasportati presso un impianto di trattamento autorizzato ca 20 ton di terreno prelevato nell'intorno del punto di effrazione. Lo stesso è stato sottoposto a vagliatura e rimozione dello scheletro inerte grossolano di diametro > 2 cm. Il trat-



FIGURA 1. Aree sottoposte alle due diverse tecnologie di risanamento (azzurro biopile, giallo fitorimediazione).

tamento della frazione grossolana, gestita dall'impianto di trattamento, prevede il lavaggio della stessa ed il trattamento delle acque di lavaggio e, nel momento in cui si presenti decontaminata, il riutilizzo come sottoprodotto.

La frazione risultante dalla vagliatura è stata sottoposta al trattamento biologico. Sono state allestite due biopile

(volume di terreno circa 8 mc cad.) di sezione trapezoidale per valutare due diverse condizioni di trattamento:

- Biopila A: biostimolazione mediante aerazione;
- Biopila B: biostimolazione/bioaugmentation mediante aerazione e aggiunta di 1 mc di ammendante compostato verde.



FIGURA 2. Biopila B (a sinistra) e biopila A (a destra).

La durata complessiva del test pilota di biorisanamento mediante biopile, inizialmente ipotizzata di 6 mesi, è stata prolungata fino a 8 mesi (marzo-novembre 2019).

Le biopile sono state sottoposte a monitoraggio di tipo chimico-fisico (ogni settimana), chimico ed ecotossicologico (ogni 21 giorni per un totale di n.11 tempi analitici), microbiologico-molecolare (ca. ogni 3 mesi) e speciazione MADEP al T0, al T6 (agosto 2019) ed al T10 (novembre 2019).

Per stimolare il processo di degradazione della frazione alifatica C13-C36, si è deciso di prolungare il test pilota e di aggiungere alla biopila B (in coincidenza del T7) un secondo ammendante, recuperato da scarti della filiera agroalimentare ovvero lo "spent mushroom compost" del fungo white-rot *Pleurotus ostreatus*. Tale ammendante rappresenta un substrato "low cost" con ottime capacità di trasformare un ampio spettro di contaminanti, grazie alla capacità di questi funghi di produrre enzimi extracellulari che sono in grado di ossidare anche i contaminanti organici più recalcitranti. Inoltre, le ife fungine riescono a penetrare facilmente e diffusamente nel suolo e agire anche sui contaminanti meno biodisponibili.

2.1.1 Monitoraggio dei parametri chimico-fisici

I parametri pH, temperatura ed umidità sono stati valutati settimanalmente, mentre le concentrazioni degli idrocarburi (C<12, C>12, BTEX) sono state monitorate ogni 3 settimane.

Gli interventi di rivoltamento hanno consentito, quando necessario, di correggere il contenuto di acqua delle biopile, mantenendolo l'umidità intorno al 10-12%.

2.1.2 Monitoraggio ecotossicologico

Le analisi ecotossicologiche sono state svolte mediante il test di germinazione secondo la procedura RTI CTN_TES 1/2004 APAT. Il test, dalla durata di 72 ore, consente di determinare l'effetto del contaminante sulla germinazione e sull'allungamento radicale, espresso come Indice di Germinazione percentuale (IG%). Le analisi sono state eseguite sui campioni prelevati dalle biopile nei tempi analitici da T0 a T10, in concomitanza con il prelievo per le analisi chimiche, e sono state condotte per monitorare l'eventuale formazione di metaboliti tossici durante il processo degradativo degli idrocarburi.

2.1.3 Monitoraggio microbiologico-molecolare

Durante il test in biopila, è stato eseguito un monitoraggio microbiologico mediante le seguenti tecniche biomolecolari:

- Ultrasequenziamento del gene 16S rRNA e della regione intergenica ITS1 per valutare la presenza, rispettivamente, di batteri e funghi capaci di degradare gli idrocarburi e valutare le loro dinamiche nelle diverse fasi di trattamento;
- Quantificazione mediante PCR quantitativa (qPCR) del gene 16S rRNA per valutare il numero totale dei batteri (anche non coltivabili) e del gene catabolico *alkB* codificante per l'enzima alcano monoossigenasi che è

direttamente coinvolto nel processo degradativo aerobico degli idrocarburi per avere indicazioni circa la presenza e l'eventuale selezione di batteri potenzialmente in grado di degradare gli idrocarburi.

Sono state effettuate le analisi nelle seguenti fasi:

- I monitoraggio T0 – (Sequenziamento gene 16S rRNA; qPCR gene 16S rRNA e *alkB*);
- II monitoraggio T4 – (Sequenziamento gene 16S rRNA; qPCR gene 16S rRNA e *alkB*);
- III monitoraggio T7 – (Sequenziamento gene 16S rRNA e ITS1);
- IV monitoraggio T10 – (Sequenziamento gene 16S rRNA e ITS1; qPCR gene 16S rRNA e *alkB*);

Le analisi di ultrasequenziamento della regione fungina ITS1 sono state svolte solo su alcuni campioni prelevati dalla biopila B a partire dal momento in cui è stato aggiunto l'ammendante fungino al terreno.

2.2 Prosecuzione test di biorisanamento (mesocosmi)

In funzione dei risultati del test pilota mediante biopile, al fine di verificare la possibilità di rimuovere un ulteriore quantitativo di idrocarburi più recalcitranti, si è deciso di proseguire la fase di sperimentazione utilizzando un'aliquota di terreno prelevato dalla biopila B, per l'allestimento a scala di laboratorio di n. 6 diverse linee di sperimentazione.

Sono state dunque testate n. 6 condizioni, in duplicato, per un totale di 12 mesocosmi (1,5 kg di terreno ciascuno):

- terreno aerato (condizione di controllo);
- terreno aerato e aggiunta di ammendante compostato verde (10% v/v);
- terreno aerato e aggiunta di ammendante fungino (10% v/v);
- terreno aerato e aggiunta di prodotto commerciale "A" contenente enzimi e tensioattivi;
- terreno aerato e aggiunta di prodotto commerciale "B" contenente tensioattivo (0.01% w/w);
- terreno aerato e aggiunta di prodotto commerciale "B" contenente tensioattivo (0.1% w/w).

Il protocollo ha previsto un rivoltamento periodico manuale del terreno di tutti i mesocosmi, durante tutta la durata del test, per garantire una corretta aerazione della matrice. Inoltre, il tenore di umidità necessario a garantire le migliori condizioni di crescita e di attività della comunità microbica è stato mantenuto attraverso misurazioni del contenuto di acqua ogni 7 giorni e correzioni dello stesso, mantenendo l'umidità ad un valore del 10-12%.

La durata complessiva del test di laboratorio è stata di 120 giorni ed il piano di monitoraggio ha previsto analisi ecotossicologiche e microbiologiche-molecolari al tempo iniziale e finale e chimiche, per il solo parametro C>12, in 5 tempi:

- T0, ovvero corrispondente al T10 eseguito sulla biopila;
- T1, dopo 30 giorni;
- T2, dopo 60 giorni;
- T3, dopo 90 giorni.
- T4, dopo 120 giorni.

Esclusivamente per il suolo trattato con il prodotto commerciale “A” contenente enzimi e tensioattivi, si è aggiunto un tempo analitico dopo 15 giorni dal T0.

2.2.1 Monitoraggio

Per il monitoraggio dei mesocosmi sono state effettuate le medesime analisi eseguite sulle biopile: analisi chimico-fisiche (T, umidità, C>12), microbiologico-molecolari (qPCR ed ultrasequenziamento del gene 16S rRNA), ecotossicologiche.

2.3 Test pilota di fitorisanamento in campo

L'impiego di vegetali per la degradazione di composti organici si basa sull'interazione pianta - microrganismi del suolo. La pianta agisce solo in parte direttamente sul processo di degradazione degli idrocarburi, tramite l'assorbimento e la loro trasformazione nelle radici e/o il rilascio nella loro immediata vicinanza di specifici enzimi degradativi e sostanze biosurfattanti; l'azione più efficace che svolge è invece quella di stimolare la proliferazione di microrganismi nell'intorno delle radici (rizosfera), i quali rappresentano, nel suolo, i principali agenti diretti del processo di degradazione degli idrocarburi che vengono usati come substrato. Le radici nel loro insieme costituiscono pertanto, non solo un elemento di incremento e di selezione della popolazione microbica, ma anche un vettore che ne consente la diffusione anche a grande profondità, favorendo l'approvvigionamento di ossigeno che rende più efficiente i processi metabolici-degradativi.

Nelle condizioni specifiche, per la tipologia e la distribuzione areale e verticale della contaminazione, si è deciso di utilizzare una specie arborea con sviluppo radicale profondo ma fascicolato quale il pioppo (*Populus* spp.), associata ad una copertura erbacea in grado di incrementare le caratteristiche biologiche nell'orizzonte superficiale nel corso dell'intera stagione vegetativa. L'area interessata dall'intervento di fitorisanamento è pari a circa 3'200 m², per una profondità sino a 3 m da p.c. e soggiacenza della falda freatica compresa fra 1.5 – 3.0 m. Il suolo presenta un drenaggio libero e una buona disponibilità di ossigeno fino agli orizzonti più profondi, con solo locali modesti fenomeni di idromorfia nel substrato. Nell'area, i suoli si differenziano per la quantità di scheletro (ghiaia e ciottoli) che, se assente in alcune zone, può arrivare ad occupare più del 50% del volume di suolo in altre.

Nel marzo 2019, in corrispondenza delle aree meno o non impattate (ricomprese al fine di avere delle parcelle di controllo) si è impiantato un pioppeto utilizzando n.5 diversi cloni (*Populus* spp.) per un totale di 490 individui, mentre altri 20 individui sono stati piantati nell'area più contaminata (originariamente destinata al trattamento con biopile) per testarne la resistenza alle peggiori condizioni presenti.

Gli astoni di circa 1 metro sono stati collocati con sesto di impianto di 3x2 m, a circa 50 cm di profondità in buche parzialmente riempite da ammendante compostato verde. Per arricchire di sostanza organica il suolo, il cui originale orizzonte A era stato rimosso o fortemente costipato

durante la messa in sicurezza e la cantierizzazione dell'area, esso è stato fertilizzato per integrare in particolare le concentrazioni di carbonio organico ed, in minor misura, azoto. Non sono state eseguite altre lavorazioni e pratiche agronomiche.

Per la copertura erbacea, originariamente prevista come alternanza di colture primaverili estive (*Zea mais*) e autunno vernine (*Lupinus albus*), si è optato per proseguire con la vegetazione cresciuta spontaneamente sulla superficie, costituita da specie erbacee in parte già molto diffuse nell'area ed in parte apportate dal compost, talune (*Sorghum halepense*) citate dalla bibliografia come specie sperimentate per il fitorisanamento. Questa opzione ha consentito di ovviare alla messa in opera delle necessarie lavorazioni colturali nell'interfila che avrebbero potuto interferire con lo sviluppo iniziale degli apparati radicali dei pioppi. Ad integrazione delle specie sviluppatesi spontaneamente al termine della prima stagione vegetativa (ottobre 2019) sono state traseminate due specie di veccia (*V. sativa* e *V. villosa*) opportunamente inoculate con specifici ceppi di microrganismi azoto fissatori (*Rhizobium* spp), al fine di aumentare la disponibilità di azoto alla ripresa della successiva stagione vegetativa senza ulteriori apporti di fertilizzanti.

2.3.1 Monitoraggio dell'andamento del test pilota

La tolleranza dei cloni di pioppo, ed i cambiamenti quali-quantitativi della componente microbica del suolo nell'intorno delle radici, sono indicatori significativi dell'attività biologica volta alla degradazione degli idrocarburi. Nel corso dei 2 anni di sperimentazione sono stati monitorati differenti parametri morfo-funzionali delle piante sia della parte aerea che radicale ed analizzati campioni di suolo prelevati a differenti profondità in corrispondenza dell'avvio del test (T0 mar '19) ed al termine delle stagioni vegetative (T1: ott '19; T2: ott-nov '20). Le misure sono state effettuate su campioni di 60 piante (12 piante per ciascun clone) distribuite in modo da essere rappresentative delle diverse condizioni pedologiche e del grado di contaminazione. I suoli sono stati raggruppati in 2 categorie pedologiche: suoli molto ghiaiosi e suoli non o poco ghiaiosi entro il primo metro. Per ogni unità pedologica, sono state individuate n.2 aree di saggio, una in zona contaminata e l'altra non contaminata. In ciascuna sono state scelte n.3 differenti “sotto-aree test”, ognuna contenente tutti i 5 cloni di pioppo, cui si sono riferite le misure dei parametri e i campionamenti del suolo.

Le profondità di prelievo ed il conseguente numero di campioni analizzati sono state commisurate alla crescita delle piante: 0.5-0.7 m (T0+T1+T2); 0.8-1.0m (T0+T1+T2); 1.2-1.4 m (T1+T2), 1.5-2.0 m (T2). Su questi campioni sono state eseguite analisi di laboratorio per la determinazione dei nutrienti maggiori (azoto, fosforo e potassio) e del carbonio organico, oltre alla presenza di composti organici contaminanti. Su un numero limitato sono state effettuate inoltre determinazioni microbiologico-molecolari ed ecotossicologiche. Complessivamente sono stati prelevati 115 campioni al T0, 160 campioni al T1 e 142 campioni al T2.

Su medesimi campioni di 60 piante sono stati misurati nel corso del primo anno i seguenti tratti morfo-funzionali per descrivere la crescita e la vitalità dei diversi cloni:

- altezza;
- diametro del fusto all'altezza dell'inserzione della gemma apicale sul fusto;
- numero di gemme e di foglie sviluppate;
- indice di efficienza fotosintetica (PEA), misurata in ottobre 2019 sulle foglie con apposito strumento.

Le prime tre misure sopra elencate sono state eseguite ad intervalli di tempo differenti a seconda delle fasi di crescita, con cadenza tra i 6 ed i 15 giorni nel periodo aprile e settembre 2019. Nel secondo anno (2020), durante il quale non si è potuto effettuare alcun rilievo per le restrizioni operative dovute alla pandemia, si è misurato solo l'incremento del diametro del fusto poco prima della ripresa vegetativa (febbraio 2021). I valori incrementali dei parametri, sono stati raggruppati in indici, elaborati come sommatoria di un punteggio attribuito agli intervalli dei valori rilevati al termine della prima stagione vegetativa, sia dell'insieme dei parametri (indice completo) che dei soli incrementi di altezza e diametro del fusto (indice di crescita). L'analisi statistica della varianza delle mediane rispetto ai relativi errori standard ha consentito di confrontare la variabilità interna e la significatività ($p < 0.05$) tra le misure aggregate per tipi di clone, concentrazione di contaminazione e tipo di suolo su cui sono cresciuti.

Inoltre, alla fine delle due stagioni vegetative, in corrispondenza di alcune piante "campione" e su individui cresciuti nell'area con i più elevati livelli di contaminazione (area biopile), sono stati descritti gli apparati radicali mediante l'esecuzione di scavi in prossimità degli astoni per evidenziare le radici visibili e valutarne l'andamento, la geometria e la profondità massima raggiunta, nonché prelevare campioni di suolo rizosferico per le analisi microbiologiche.

Queste ultime hanno avuto lo scopo di caratterizzare in prossimità delle radici (rizosfera) e nell'insieme del suolo (bulk) la comunità batterica e fungina a diverse profondità e nelle diverse condizioni, dopo 7 e 18 mesi dall'impianto. Il confronto con le determinazioni preliminari ha consentito di verificare l'eventuale selezione di specifiche popolazioni microbiche e fungine differenti a seguito della piantumazione dei cloni di pioppo. Su ciascuno dei campioni sono state eseguite analisi di ultrasequenziamento del gene 16S rRNA e della regione intergenica ITS1 dei geni 18S-5.8S rRNA per valutare, rispettivamente, la presenza di batteri e funghi capaci di degradare gli idrocarburi e valutare le loro dinamiche durante il trattamento in atto del test pilota.

Oltre alle determinazioni microbiologiche, si sono eseguite delle prove ecotossicologiche con un test di germinazione per evidenziare l'eventuale presenza di composti tossici, intermedi della degradazione degli idrocarburi.

Infine, sull'intero pioppeto, si è stimato nel tempo lo stato di salute delle piante arboree valutando visualmente, per ciascun clone, differenze di crescita, di vigoria e l'insorgere di eventuali patologie o parassitosi, se non la morte di alcuni individui.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Test pilota di biorisanamento (scala di campo-biopile)

3.1.1 Risultati del monitoraggio dei parametri chimico-fisici

Le reazioni di degradazione delle molecole organiche, attraverso ossidazione, sono reazioni cataboliche esoergoniche durante le quali parte dell'energia prodotta viene liberata sotto forma di calore, mentre una parte viene inglobata in un prodotto finale. A livello generale, durante il test si è verificato un aumento della temperatura, con degli andamenti altalenanti. Quando il processo degradativo è più spinto, la temperatura interna delle biopile risulta sempre maggiore alla temperatura esterna.

Per di più, la temperatura nella biopila B tra il T1 ed il T2 ha subito un rapido aumento, raggiungendo valori di 5°C maggiori rispetto ai valori di temperatura nella biopila A. Questa differenza di temperatura è in accordo con le cinetiche degradative e dimostra che i microrganismi trovano condizioni operative migliori nel sistema aerato ed ammendato con compost verde rispetto al sistema esclusivamente aerato. L'incremento di temperatura nella seconda fase è più lento, in accordo con il rallentamento della degradazione degli idrocarburi C>12.

3.1.2 Risultati del monitoraggio della contaminazione residua

Per quanto riguarda gli idrocarburi C>12, la loro concentrazione iniziale era di ca. 3000 mg kg⁻¹.

In entrambi gli allestimenti si è osservata la degradazione degli idrocarburi C>12, ma con due andamenti degradativi differenti nel tempo:

- nella prima fase, ossia nei primi 80 giorni di trattamento (da T0 a T4), nella biopila B la degradazione dei C>12 è stata molto rapida, seguendo una cinetica degradativa di primo ordine;
- dopo circa 80 giorni di trattamento, la curva della biopila B ha teso verso un valore asintotico di concentrazione di C>12 di 300 mg kg⁻¹, con una degradazione media di 6 mg kg⁻¹ di idrocarburi C>12 giornaliera, rispetto alla degradazione iniziale media di 30 mg kg⁻¹d⁻¹. La degradazione nella biopila A, nella seconda fase, ha mostrato un rallentamento meno drastico.

Questo cambio nell'andamento può essere stato dettato da modifiche nella composizione del contaminante residuo. I batteri, infatti, sono più efficienti nella degradazione della frazione idrocarbureca leggera e/o biodisponibile; quando questa frazione comincia a diminuire, la cinetica degradativa rallenta, data l'incapacità dei microrganismi di metabolizzare la frazione di idrocarburi recalcitrante più pesante e/o meno biodisponibile.

L'aggiunta del substrato fungino al T7 non ha portato alla riattivazione del sistema, dove la concentrazione è infatti rimasta stabile intorno a un valore di 300 mg kg⁻¹ fino alla fine del test (T10), evidenziando la permanenza delle frazioni più pesanti e recalcitranti di idrocarburi.

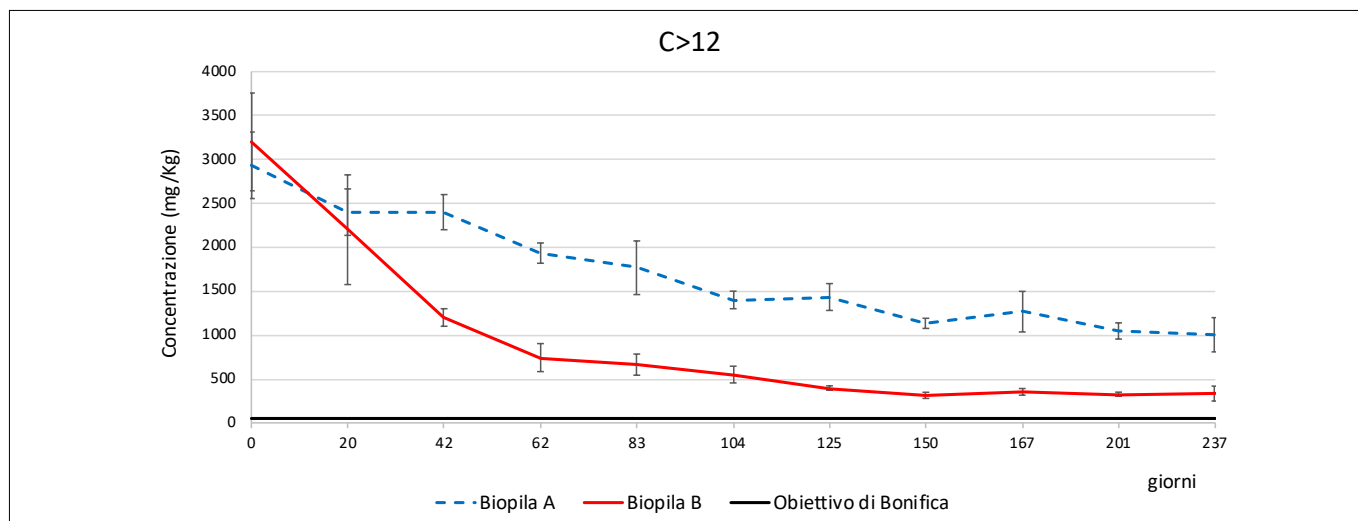


FIGURA 3. Andamento concentrazione idrocarburi C>12 nelle biopile A e B.

Nel complesso, nella biopila B, ammendata, è stata raggiunta una percentuale di abbattimento del 90% durante il test, mentre nella biopila A, non ammendata, è stata abbattuta in una percentuale del 64%.

I risultati confermano che il trattamento mediante biopile è una tecnologia efficiente nel risanamento di suoli contaminati da idrocarburi e che l'aggiunta di un ammendante può influenzare, in determinate condizioni, positivamente e significativamente il processo biodegradativo, portando rese migliori di quelle ottenute esclusivamente dall'aerazione e riducendo significativamente i tempi di trattamento di terreni contaminati da idrocarburi.

L'aggiunta di un ammendante compostato verde ha contribuito a migliorare l'efficienza del processo degradativo determinando una maggiore porosità della matrice da trattare e fornendo una fonte di nutrienti facilmente assimilabili dalla biomassa, favorendone lo sviluppo e la proliferazione.

3.1.3 Risultati del monitoraggio microbiologico-molecolare

Le analisi microbiologiche hanno evidenziato, nel tempo, un significativo aumento di batteri appartenenti all'ordine degli *Actinomycetales* in entrambe le biopile, con un'abbondanza percentuale che al T4 raddoppia nella biopila A (30%) e triplica nella biopila B (47%) rispetto all'inizio del test pilota. Questi batteri sono notoriamente capaci di degradare gli idrocarburi in condizioni aerobiche. Inoltre, l'incremento maggiore verificatosi nella biopila B rispetto alla biopila A lascia dedurre che la presenza dell'ammendante compostato verde abbia stimolato ulteriormente la crescita di questi microrganismi.

La PCR quantitativa (qPCR), condotta per la quantificazione del gene 16S rRNA nei tempi analitici T0, T4 e T10, ha permesso di fare una stima assoluta del numero di batteri presenti nei campioni, rilevando, un incremento generale del numero di microrganismi nelle biopile, in particolare nella biopila B nelle prime fasi di trattamento.

Infine anche la quantificazione del gene *alkB* ha permesso di riscontrare un incremento più significativo nel numero di copie di tale gene nella biopila ammendata nelle prime fasi; alla fine del test (T10), si osserva invece una leggera

diminuzione del numero di copie di questo gene catabolico in linea con quanto osservato dalle analisi di sequenziamento (diminuzione di gruppi batterici potenzialmente coinvolti nel processo biodegradativo) e con i dati chimici (rallentamento del processo biodegradativo).

3.1.4 Risultati del monitoraggio ecotossicologico

In entrambe le biopile, confrontando il valore di IG% al T0 con i valori finali si osserva un aumento dell'indice di germinazione a dimostrazione della mancata formazione di metaboliti tossici durante il processo biodegradativo e della diminuzione della tossicità iniziale della matrice trattata. In particolare, sin dai primi tempi analitici, gli indici di germinazione nella biopila B risultano più elevati di quelli della biopila A.

3.2 Proseguimento Test di biorisanamento (scala di laboratorio -mesocosmi)

3.2.1 Risultati del monitoraggio chimico

Il test pilota in biopila ha mostrato, nel caso della biopila ammendata con ammendante compostato verde, una riduzione della concentrazione di idrocarburi pari al 90% rispetto a quella iniziale. Al fine di valutare la possibilità di ridurre ulteriormente la concentrazione della frazione residua più recalcitrante, è stato effettuato un test in laboratorio allestendo diverse linee di trattamento. Tra queste, le linee in cui è stato utilizzato un prodotto commerciale ("A") a base di enzimi e tensioattivi ha mostrato i risultati migliori in termini di efficienza di trattamento, determinando un abbattimento ulteriore (65%) delle concentrazioni fino a valori prossimi ai valori limite Tab. 1 colonna A, D.Lgs 152/06. Anche i risultati della linea di trattamento con il prodotto ("B") ad azione surfattante e della linea in cui è stato aggiunto l'ammendante fungino, hanno evidenziato un apprezzabile abbattimento della concentrazione degli idrocarburi (43-45%). Dal confronto dei risultati ottenuti, i funghi rappresentano una valida alternativa ai prodotti commerciali a base di surfattanti di sintesi, in particolare per la loro natura biologica e la loro azione biodegradativa rispetto ai contaminanti più recalcitranti, favorita dalla presenza delle ife, che raggiungono più facilmente il substrato, e dalla produzione di enzimi ligninolitici extracellulari. Inol-

tre, in linea con i principi dell'economia circolare, l'utilizzo di ammendante fungino nel trattamento di matrici contaminate consente di valorizzare questo scarto dell'industria agro-alimentare e rendere ancora più sostenibile, sia da un punto di vista ambientale che economico, il trattamento biologico.

3.2.2 Risultati del monitoraggio microbiologico molecolare

I dati delle analisi di qPCR mostrano, per tutti i campioni, un elevato numero di batteri nel tempo, ad indicare che nessuno dei trattamenti applicati ha negativamente influenzato la crescita microbica nel terreno. In particolare, non si osservano significative variazioni tra le diverse condizioni applicate, né rispetto al tempo iniziale né confrontandole tra loro.

Per quanto riguarda la struttura della comunità batterica, nei mesocosmi in cui si è verificata una maggiore degradazione dei contaminanti (idrocarburi C>12), è evidente un significativo aumento delle abbondanze di gruppi batterici capaci di degradare gli idrocarburi.

3.2.3 Risultati monitoraggio ecotossicologico

Il primo dato che risulta evidente osservando i risultati è un significativo aumento dell'IG% in tutte le condizioni testate alla fine del test rispetto al tempo iniziale (T0-mesocosmi=T10 biopile). Questo suggerisce che la tossicità della matrice trattata diminuisce dopo 120 giorni di trattamento. Osservando più nel dettaglio si nota inoltre che l'IG% è generalmente in linea con i risultati chimici: un IG% maggiore corrisponde infatti ad una concentrazione finale di C>12 minore.

3.2.4 Conclusioni sulla tecnica "biopile"

Complessivamente, il test pilota per il trattamento in biopila dimostra che:

- terreni che presentano contaminazioni da idrocarburi nell'ordine di alcune migliaia di mg/kg⁻¹ e che difficilmente possono essere trattate con tecnologie *in situ*, data anche la profondità in cui si trova la contaminazione, possono essere trattati mediante tecnologie biologiche *ex situ* come le biopile;
- l'aggiunta di ammendanti fornisce nutrienti, oltre che carica microbica, che consentono di accelerare il processo di biodegradazione riducendo così i tempi di trattamento della matrice contaminata;
- l'utilizzo di scarti di filiere agro-alimentari e/o ammendanti compostati verdi ottenuti da stralci di verde urbano/agricolo e residui vegetali rende la tecnologia delle biopile ancora più sostenibile sia in termini economici che di impatto ambientale.

3.3 Test di fitorisanamento in campo

3.3.1 Risultati del monitoraggio chimico fisico Idrocarburi

A conclusione del test è possibile evidenziare una riduzione del contenuto di idrocarburi nel profilo più superficiale 0-100 cm, in corrispondenza delle aree caratterizzate da concentrazioni di contaminazione medio-bassa (idrocar-

buri C>12 <1500 mg kg⁻¹). In particolare in una porzione dell'area nord del sito, che presentava concentrazioni superiori alle CSC (comprese tra 350 e 1400 mg kg⁻¹) nel T0, è stato riscontrato al T2 un trend di degradazione compreso tra il 40% ed il 60%, confermando quanto osservato al T1 sulle aree meno impattate e dimostrando l'efficacia sulle aree con concentrazioni dell'ordine dei 1500 mg kg⁻¹, nonché la potenzialità su aree con concentrazioni anche maggiori.

Analisi dei suoli

Le analisi chimiche sui suoli sono state effettuate per verificare che le condizioni edafiche si siano mantenute sufficientemente adeguate allo sviluppo delle piante e dei microrganismi nelle varie aree di saggio. Dopo 18 mesi, grazie anche alla semina delle leguminose, non si sono riscontrate diminuzioni negli orizzonti più superficiali dei nutrienti principali (N, P, K) e della sostanza organica, tali da far supporre significative interferenze sulla crescita delle piante. Anche nello strato più profondo, non ancora raggiunto dalle radici, non si è rilevata una variabilità significativa dei valori medi nelle differenti aree analizzate, sebbene in alcuni casi, nelle aree con maggior frequenza di contaminanti, si sia potuto riscontrare una diminuzione del rapporto C/N, indice di una possibile riduzione degli idrocarburi.

3.3.2 Risultati monitoraggio della tolleranza dei cloni di pioppo

L'analisi della *vitalità* dei diversi cloni, valutati in relazione alle condizioni edafiche ed alla presenza di idrocarburi, ha evidenziato nell'insieme una elevata tolleranza da parte di tutti i cloni alla presenza di contaminazione, anche a fronte di una non trascurabile influenza delle caratteristiche pedologiche particolarmente limitanti lo sviluppo radicale, soprattutto in corrispondenza dei suoli più ghiaiosi e con minor capacità di ritenzione idrica.

L'analisi dei dati dei tratti vegetativi del germoglio misurati nel corso del primo anno di sviluppo non ha evidenziato particolari differenze nella crescita dei vari cloni: le curve di crescita e gli incrementi diametrali del fusto si sono in media equivalsi in presenza di contaminanti o meno. Anche l'efficienza fotosintetica non ha segnalato differenze significative. Di contro gli apparati radicali, indipendentemente dal tipo di clone, hanno mostrato di risentire del differente grado di contaminazione, sviluppandosi tendenzialmente in un volume di suolo più prossimo alla verticale del fusto rispetto agli apparati radicali più fascicolati ed espansi delle piante cresciute in aree poco o non contaminate. Nel corso del secondo anno vegetativo si è potuto verificare una crescita dei pioppi sia nelle aree contaminate che in quelle di controllo. Tuttavia, la crescita è stata più lenta nelle condizioni di maggior svantaggio edafico (orizzonti ghiaiosi e debole idromorfia) e/o più contaminate. È confermato l'effetto predominante delle condizioni edafiche rispetto alla contaminazione sullo sviluppo radicale.

In queste condizioni, si è confermata la tendenza di alcuni cloni di pioppo ad incrementare gli apparati radicali in profondità per quantità e dimensione, lasciando supporre l'adozione da parte delle singole piante di una crescita, nel-



FIGURA 4. Crescita delle piante: T0 – T1 – T2.

le condizioni meno vantaggiose, volta verso uno sviluppo dell'apparato radicale che privilegia un approfondimento piuttosto di una sua espansione orizzontale.

3.3.3 Risultati analisi microbiologiche-molecolari (batteri e funghi)

I risultati delle analisi molecolari indicano un'influenza significativa dei pioppi sulla componente microbiologica dei suoli. Fin dalla prima stagione vegetativa si è osservata la capacità del pioppo di stimolare la crescita selettiva dei microrganismi nella rizosfera favorendo quella dei degradatori di idrocarburi. Al tempo T1 è stata infatti osservata una presenza significativamente maggiore di microrganismi degradatori di idrocarburi nel suolo rizosferico, rispetto al suolo senza radici di pioppo, (gruppi batterici quali *Actinomycetales* e *Xanthomonadales* e gruppi fungini quali *Agaricales* e *Tremellales*). Inoltre, è stata anche osservata la capacità del pioppo di selezionare ceppi batterici e fungini, conosciuti per favorire la crescita delle piante, soprattutto in condizioni sfavorevoli, edafiche e di contaminazione.

L'analisi della variazione della struttura della comunità microbica del suolo ha infine permesso di accertare la capacità del pioppo di arricchire gli strati più profondi del suolo veicolando con le radici microrganismi degradatori, migliorando l'ossigenazione e quindi promuovere i processi di fitorisanamento.

3.3.4. Risultati analisi ecotossicologiche

I risultati del test di germinazione non hanno mostrato criticità per quanto riguarda un eventuale aumento della tossicità della matrice trattata. Variazioni non significative dell'IG% nel corso di un processo biodegradativo possono verificarsi come "transitorie" (es. diminuzione dell'IG % dovuto all'aumento della biodisponibilità dei contaminanti in alcune fasi del trattamento).

3.3.5 Conclusioni sul test di fitorisanamento

Complessivamente i parametri analizzati indicano:

- la tolleranza del pioppo ai livelli di idrocarburi presenti nel sito;
- la capacità del pioppo di sviluppare in profondità le radici e di incrementare la disponibilità di ossigeno negli orizzonti più profondi;
- la capacità del pioppo di stimolare la crescita di selezionati ceppi batterici e fungini importanti per la crescita delle piante e per la degradazione degli idrocarburi;
- la capacità del pioppo di veicolare i microrganismi coinvolti nella degradazione degli idrocarburi negli orizzonti più profondi del suolo;
- l'importanza delle specie erbacee spontanee e delle leguminose nell'arricchimento della qualità microbiologica e nutrizionale del suolo;
- la potenziale applicabilità della fitodegradazione a terreni che presentino concentrazioni di contaminazione da idrocarburi superiori a quelle inizialmente ipotizzate come limite applicativo della tecnologia (idrocarburi C>12 >2000 mg Kg⁻¹)

Tutto ciò, considerato insieme alle analisi dell'andamento delle concentrazioni di contaminazione nel suolo,

suggerisce il buon funzionamento del sistema pedo-biologico utilizzato e la sua adeguatezza a ridurre i livelli di contaminanti presenti nell'area.

4. CONCLUSIONI

Gli interventi di risanamento sono stati ideati mirando in primis alla salvaguardia della "risorsa suolo", evitando interventi che implicassero un impatto sugli equilibri ecosistemici che hanno portato alla formazione del suolo, per poter così restituire in tempi relativamente brevi il suolo stesso, da subito idoneo al tradizionale uso agricolo. L'intervento, proposto alle PP.AA. nel 2018, ha sostanzialmente rispettato, sin dalle prime fasi di caratterizzazione di dettaglio, il contenuto del successivo DM 46/19 ed i suoi intenti, dimostrando l'applicabilità e l'efficacia dei trattamenti biologici testati. In generale, l'integrazione delle tecnologie biologiche si è dimostrata una strategia adatta al risanamento del sito in oggetto, che presentava livelli di contaminazione distribuiti in modo disomogeneo sia arealmente che verticalmente.

In particolare, il risanamento con "tecnologia biopile" si è dimostrata efficace per il trattamento di terreno con più alte concentrazioni di idrocarburi (>3000 mg Kg⁻¹ idrocarburi C>12), raggiungendo valori prossimi alle CSC (Tab. 1 colonna A, D.Lgs 152/06) ed individuando la necessità di abbinare prodotti commerciali a base di enzimi e tensioattivi o ammendante fungino all'utilizzo del compost verde nella fase 1 dell'intervento full scale.

Il fitorisanamento è risultato una tecnologia valida per i suoli superficiali e profondi meno contaminati (<1500 mg Kg⁻¹ idrocarburi C>12), dimostrando nel tempo la potenziale applicazione su aree con concentrazioni superiori. Resta in ogni caso necessario considerare che non sempre sia possibile adottare tecniche biologiche per il risanamento del suolo e che tali tecnologie vadano valutate di volta in volta a seconda delle peculiarità del sito e delle caratteristiche di contaminazione presente.

BIBLIOGRAFIA

- GKOREZIS P, BOTTOS EM, VAN HAMME JD, *et al.* (2015). *Draft Genome Sequence of Arthrobacter sp. Strain SPG23, a Hydrocarbon-Degrading and Plant Growth-Promoting Soil Bacterium*. Genome Announc. 2015;3(6):e01517-15. Published 2015 Dec 23. doi:10.1128/genomeA.01517-15
- PENG H., YIN H., DENG J., YE J-S., CHEN S-N., HE B-Y., ZHANG N. (2012). *Biodegradation of Benzo[a]pyrene by Arthrobacter oxydans B4*. Pedosphere. 22: 554-561.
- GUTIERREZ T. (2019). *Aerobic Hydrocarbon-Degrading Gammaproteobacteria: Xanthomonadales*. In: McGenity T. (eds) *Taxonomy, Genomics and Ecophysiology of Hydrocarbon-Degrading Microbes*. Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology. Springer, Cham
- SERESS D., DIMA B., KOVÁCS G.M. (2016). *Characterisation of seven *Inocybe ectomycorrhizal* morphotypes from a semiarid woody steppe*. Mycorrhiza. 26: 215-225.
- BAUM C., MAKESCHIN F. (2000). *Effects of nitrogen and phosphorus fertilization on mycorrhizal formation of*

- two poplar clones (*Populus trichocarpa* and *P. tremula x tremuloides*) *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163: 491-497.
- SZULC, A., AMBROŻEWICZ, D., SYDOW, M., ŁAWNICZAK, Ł., PIOTROWSKA-CYPLIK, A., MARECIK, R., et al. (2014). *The influence of bioaugmentation and biosurfactant addition on bioremediation efficiency of diesel-oil contaminated soil: feasibility during field studies.* *J. Environ. Manage.* 132, 121–128.
- VIÑAS M, SABATÉ J, ESPUNY MJ, SOLANAS AM. (2005). *Bacterial community dynamics and polycyclic aromatic hydrocarbon degradation during bioremediation of heavily creosote-contaminated soil.* *Appl Environ Microbiol.* 2005;71(11):7008-7018.
- PAGÈ et al. (2015). *Salix purpurea stimulates the expression of specific bacterial xenobiotic degradation genes in a soil contaminated with hydrocarbons.* PLOS ONE| DOI: 10.1371/journal.pone.0132062.
- CHENG M., ZENG G., HUANG D., YANG C., LAI C., ZHANG C., LIU Y. (2018). *Tween 80 surfactant-enhanced bioremediation: toward a solution to the soil contamination by hydrophobic organic compounds.* *Critical Reviews in Biotechnology*, 38 (1): 17-30.
- STELLA (2020). *Mycoremediation of Contaminated Soils.* *Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment.* pp 445-465. *Applied Environmental Science and Engineering for a Sustainable Future.* Springer, Cham.
- YU, C. P.; CHU, K. H. (2005). *A quantitative assay for linking microbial community function and structure of a naphthalene-degrading microbial consortium.* *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39 (24), 9611–9619.
- LU C., HONG Y., LIU J., GAO Y., MA Z., YANG B., LING W., WAIGI M.G. (2019). *A PAH-degrading bacterial community enriched with contaminated agricultural soil and its utility for microbial bioremediation.* *Environmental Pollution.* 251: 773-782.
- SCHIPPERS A., SCHUMANN P., SPROER C. (2005). *Nocardioides oleivorans sp. nov., a novel crude-oil-degrading bacterium.* *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 55, 1501–1504.
- OLAJIRE A.A., ESSIEN J.P. (2014). *Aerobic Degradation of Petroleum Components by Microbial Consortia.* *J Pet Environ Biotechnol*, 5:5.
- BRZESZCZ, J., KASZYCKI, P. (2018). *Aerobic bacteria degrading both n-alkanes and aromatic hydrocarbons: an undervalued strategy for metabolic diversity and flexibility.* *Biodegradation* 29, 359–407.
- SORKHOH N.A., GHANNOUM M.A., IBRAHIM A.S., STRETTON R.J., RADWAN S.S. (1990). *Crude oil and hydrocarbon-degrading strains of Rhodococcus rhodochrous isolated from soil and marine environments in Kuwait.* *Environmental Pollution.* 65: 1-17.
- CHANDRA, S., R. SHARMA, K. SINGH, A. SHARMA (2013). *Application of bioremediation technology in the environment contaminated with petroleum hydrocarbon.* *Annals of Microbiology* 63: 417-431
- COOK RL, LANDMEYER JE, ATKINSON B, MESSIER JP, NICHOLS EG (2010). *Field note: successful establishment of a phytoremediation system at a petroleum hydrocarbon contaminated shallow aquifer: trends, trials, and tribulations.* *Int J Phytoremediation* 12:716–732
- COOK, R.L., HESTERBERG, D. (2013). *Comparison of trees and grasses for rhizoremediation of petroleum hydrocarbons.* *Int. J. Phytorem.* 15, 844–860 (10).
- DAS, N., CHANDRAN, P. (2010). *Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: an overview.* *Bio-technol. Res. Int* 2011, 1-13.
- FATIMA, K., A. IMRAN, I. AMIN, Q.M. KHAN AND M. AFZAL (2017). *Successful phytoremediation of crude-oil contaminated soil at an oil exploration and production company by plants-bacterial synergism.* *International Journal of Phytoremediation* (in press).
- GASKIN, S., SOOLE, K., BENTHAM, R. (2008). *Screening of Australian native grasses for rhizoremediation of aliphatic hydrocarbon-contaminated soil.* *Int. J. Phytorem.* 10, 378-389.
- HALL, J., SOOLE, K., BENTHAM, R. (2011). *Hydrocarbon phytoremediation in the family Fabacea —a review.* *Int. J. Phytorem.* 13, 317-332.
- HUTCHINSON, S.L., BANKS, M.K., SCHWAB, A.P. (2001a). *Phytoremediation of aged petroleum sludge.* *J. Environ. Qual.* 30, 395–403.
- KAIMI, E., MUKAIDANI, T., MIYOSHI, S., TAMAKI, M. (2006). *Ryegrass enhancement of biodegradation in diesel-contaminated soil.* *Environ. Exp. Bot.* 55, 110–119.
- KANG JW (2014). *Removing environmental organic pollutants with bioremediation and phytoremediation.* *Bio-technol Lett* 36:1129–1139
- LACALLE, R.G., GÓMEZ-SAGASTI, M.T., ARTETXE, U., GARBISU, C., BECERRIL, J.M. (2018). *Brassica napus has a key role in the recovery of the health of soils contaminated with metals and diesel by rhizoremediation.* *Sci. Total Environ.* 618, 347e356
- LIM, M.W., LAU, E.V., POH, P.E. (2016). *A comprehensive guide of remediation technologies for oil contaminated soil - present works and future directions.* *Mar. Pollut. Bull.* 109, 14-45.
- LIU, R., JADEJA, R.N., ZHOU, Q., LIU, Z. (2012). *Treatment and remediation of petroleum-contaminated soils using selective ornamental plants.* *Environ. Eng. Sci.* 29, 494-501.
- Macci C, Doni S, Peruzzi E, Bardella S, Filippis G, Ciccanti B, Masciandaro G (2013) *A real-scale soil phytoremediation.* *Biodegradation* 24:521–538
- NEWMAN, L.A., REYNOLDS, C.M. (2004). *Phytodegradation of organic compounds.* *Curr. Opin. Biotechnol.* 15, 225-230.
- Phillips LA, Greer CW, Farrell RE, Germida JJ (2012) *Plant root exudates impact the hydrocarbon degradation potential of a weathered-hydrocarbon contaminated soil.* *Appl Soil Ecol* 52:56-64.
- QIXING, Z., ZHANG, C., ZHINENG, Z., WEITAO, L. (2011). *Ecological remediation of hydrocarbon contaminated soils with weed plant.* *J. Resour. Ecol.* 2, 97–105.
- TANG, J.C., WANG, R.G., NIU, X.W., WANG, M., CHU, H.R., ZHOU, Q.X. (2010a). *Characterization of the rhizoremediation of petroleum-contaminated soil: effect of different influencing factors.* *Biogeosciences* 7, 3961–3969.

Dehalogenimonas: un nuovo gruppo di batteri capace di degradare composti clorurati come PCE e TCE ad etene

Dehalogenimonas: a novel bacterial species able to degrade chlorinated compounds such as PCE and TCE to harmless ethene

FEDERICA BROGIOLI*
Orvion BV, The Netherlands
E-mail: fbroglioli@orvion.nl

MARC VAN BEMMEL
Orvion BV, The Netherlands
E-mail: mvanbemmel@orvion.nl

*Corresponding author

SOMMARIO

Gli idrocarburi clorurati sono ampiamente utilizzati nell'industria come intermedi chimici o solventi. A causa del loro stoccaggio improprio e di fuoriuscite, questi composti si trovano frequentemente nell'ambiente, nel quale sono tossici e persistenti. La biodegradazione degli idrocarburi clorurati è un processo importante e spesso utilizzato per la bonifica di siti contaminati. Fino a poco tempo fa, si pensava che la degradazione completa degli eteni clorurati (PCE e TCE) in etene fosse a carico esclusivamente di organismi di un solo genere: *Dehalococcoides*. Recentemente è stato scoperto che anche i batteri del genere *Dehalogenimonas* sono capaci di dechlorazione completa in etene. Nel nostro studio, presentiamo i risultati di analisi molecolari del DNA da 14 pozzi di monitoraggio da un sito nella città 's Hertogenbosch nell'Olanda meridionale, che mostrano un alto numero di batteri del genere *Dehalogenimonas* vicino a uno strato di TCE in prodotto puro, indicando sostanziale degradazione naturale a carico di questi batteri. Con l'aiuto di nuove tecniche di analisi del DNA (Next Generation Sequencing e PCR quantitativa) presso il laboratorio di Orvion, è stato possibile identificare la popolazione microbica a monte, vicino alla zona del prodotto puro e a valle del sito. Fino all'80% della popolazione batterica vicino alla zona di origine del TCE è costituita da batteri del genere *Dehalogenimonas*, mentre il genere *Dehalococcoides* non risulta particolarmente dominante. L'analisi qPCR ha misurato concentrazioni di batteri *Dehalogenimonas* vicine a 5 milioni di cellule ml⁻¹, paragonabili a colture attive commerciali. Inoltre, in uno dei pozzi di monitoraggio analizzati, è stato rilevato il gene *cerA*. Questo gene codifica per un enzima coinvolto nelle fasi finali della completa degradazione in etene, ed è l'unico conosciuto finora dal genere *Dehalogenimonas*. I risultati di questo studio sono importanti per l'applicazione di tecniche di biorisanamento, poiché indicano altre possibilità oltre a *Dehalococcoides*. Infatti, anche il genere *Dehalogenimonas* dovrebbe essere analizzato quando si cercano prove della presenza di attenuazione naturale dei composti clorurati in siti contaminati.

Parole chiave: biorisanamento, analisi molecolari, *Dehalogenimonas*, *Dehalococcoides*, siti contaminati

ABSTRACT

Chlorinated hydrocarbons are widely used as in the industry as chemical intermediates or solvents. Due to improper storage and spills, these compounds can be found frequently in the environment, in which they are toxic and persistent. Biodegradation of chlorinated hydrocarbons is an important process and often used for the active remediation of contaminated sites. Until recently, complete degradation of chlorinated ethenes (PCE and TCE) to harmless ethene was thought to be performed exclusively by organisms of only one genus: *Dehalococcoides*. Recently it was found that bacteria of the genus *Dehalogenimonas* are also capable of complete dechlorination to ethene. In our study, we present DNA results from 14 monitoring wells from a site in the city 's Hertogenbosch in Southern Holland, that show high numbers of *Dehalogenimonas* near a pure-product TCE layer, indicating substantial natural degradation by this species. With the help of novel DNA techniques (Next Generation Sequencing and quantitative PCR) at the laboratory of Orvion, it was possible to screen and identify the microbial population upstream, near the pure product zone and downstream at the site. Up to 80% of the bacterial population near the TCE source zone consists of bacteria of the genus *Dehalogenimonas*, while genus *Dehalococcoides* is not highly enriched. The qPCR analysis measured concentrations of *Dehalogenimonas* bacteria close to 5 million cells ml⁻¹, comparable to commercial active cultures. Additionally, in one of the monitoring wells analyzed, gene *cerA* was detected. This gene is involved in the final steps of the complete degradation to ethene, and it is the only one known so far from genus *Dehalogenimonas*. The findings of this study are important for bioremediation applications, as they point towards more possibilities other than *Dehalococcoides*. In fact, *Dehalogenimonas* should also be analyzed when searching for proof of natural attenuation of chlorinated compounds in contaminated sites.

Keywords: bioremediation, molecular analysis, *Dehalogenimonas*, *Dehalococcoides*, contaminated sites

1. INTRODUCTION

Chlorinated hydrocarbons are widely used as solvents and raw materials for the synthesis of various useful products, such as cleaning agents, pesticides and poly vinyl chloride (PVC). However, there is concern regarding the toxicity and carcinogenic properties of some of these compounds. They are widely present in the environment because of incidental spills and improper disposal. These compounds can easily reach the groundwater and drinking water aquifers, and they can reach concentrations close to their solubilities, forming pure product zones. Additionally, they tend to accumulate at the bottom of the water table, forming DNAPL (dense nonaqueous phase liquids) layers. These can slowly dissolve in flowing groundwater, acting as continuous source of release of contaminants (Fogel, M. M. et al., 1986).

Chlorinated ethenes such as trichloroethylene (TCE) and perchloroethylene (PCE) are mainly used for dry cleaning, metal degreasing, as chemical intermediates and as solvents. They are persistent in the environment and their degradation is very limited under aerobic conditions (Czinnerová, M. et al, 2020). Biological degradation is better achieved under anoxic conditions and until recently, bacteria of the genus *Dehalococcoides* were believed to be the only ones able to perform complete degradation of these compounds to non-toxic ethene. Studies in the early '90s showed that an anaerobic PCE-dechlorinating enrichment culture converted high concentrations of PCE to ethene at unprecedented rates and that hydrogen was used as electron donor for dechlorination. Other species (*Dehalobacter*, *Desulfuromonas*, *Desulfitobacterium*, *Geobacter*) were known to be able to degrade chlorinated compounds to less chloride-rich ones, such as dichloroethylene (cis-DCE) and vinyl chloride (VC). The latter is especially toxic and suspected carcinogenic, thus its removal

wells were sampled and analysed by qPCR for selected bacterial targets. On 4 of them, a NGS analysis was also performed to gain insight in the whole bacterial population and dominant species. The aim of the project was to quantify known degraders in the samples and identify the dominant species present in the contaminated wells and their correlation with the degradation of the contaminants of interest. Based on this knowledge, it would be possible to assess the potential for natural attenuation and suggest the best options for stimulating the degradation of the contaminants to be applied in a bioremediation plan. In our analysis, we found *Dehalogenimonas* to be dominant and present at higher concentrations than *Dehalococcoides* in the source zone of the site.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Samples collection and processing

The wells were sampled following the Dutch guidelines for groundwater sampling. Samples were selected in the source (high concentrations of TCE in particular) at various depths and in the plume. Clean reference monitoring wells have been selected as well, at three depths. The samples were filtered with a 0,2 μm cellulose filter (Carl Roth) and the DNA was isolated using the PowerFecal Pro kit (Qiagen).

2.2 Molecular analyses - qPCR

On all 14 samples qPCR analysis were performed on the following targets: *Dehalococcoides* spp., *Geobacter* spp., *Dehalogenimonas* spp., *etnC* and *cerA* (VC degradation genes). The procedures used have been developed by Orvion and are confidential. More information can be found at the link in the references list ("Quality of ORVIDetect analyses").

FIGURE 1. IDENTIFICATION OF THE THREE WATER FLOW PATHS UNDER ANALYSIS AT THE SITE

Flow path 1:					
PB23 (4-10) Reference	4 (3.5-4.5)	PB3 (4-10)	PB4 (11-17)	PB4 (18-24)	
Flow path 2:					
PB12 (18-24) Reference	PB01 (18-23)	PB4 (18-24)			
Flow path 3 (aquifer):					
PB41 (30-50) Reference	PB27 (29-39)	PB28 (29-39)	PB34 (29-38)	PB40 (30-50)	PB36 (32-52)

is desirable in a bioremediation approach (Löffler, F. E. et al., 2013). Only recently, in 2017, one study showed that *Dehalogenimonas* species were also able of complete dehalogenation of PCE and TCE to ethene (Yang, Y. et al., 2017).

In our study we used a combination of Next Generation Sequencing (NGS) and qPCR techniques to investigate the bacterial population of a site in the city 's Hertogenbosch, the Netherlands. The site was previously a production site and is contaminated by particularly high concentrations of TCE, cis-DCE and VC. In total 14 monitoring

2.3 Molecular analyses – NGS

On 4 samples, a NGS analysis was performed using the Oxford Nanopore Technology. More information can be found on their website, with reference to the library prep kits. The raw data has been analysed using a software developed by Orvion.

The DNA reads produced by the NGS analysis were compared to a custom-made nucleotide database and the bacterial population in the samples was identified up to genus level. The results were visualised in graphs, available also as interactive files.

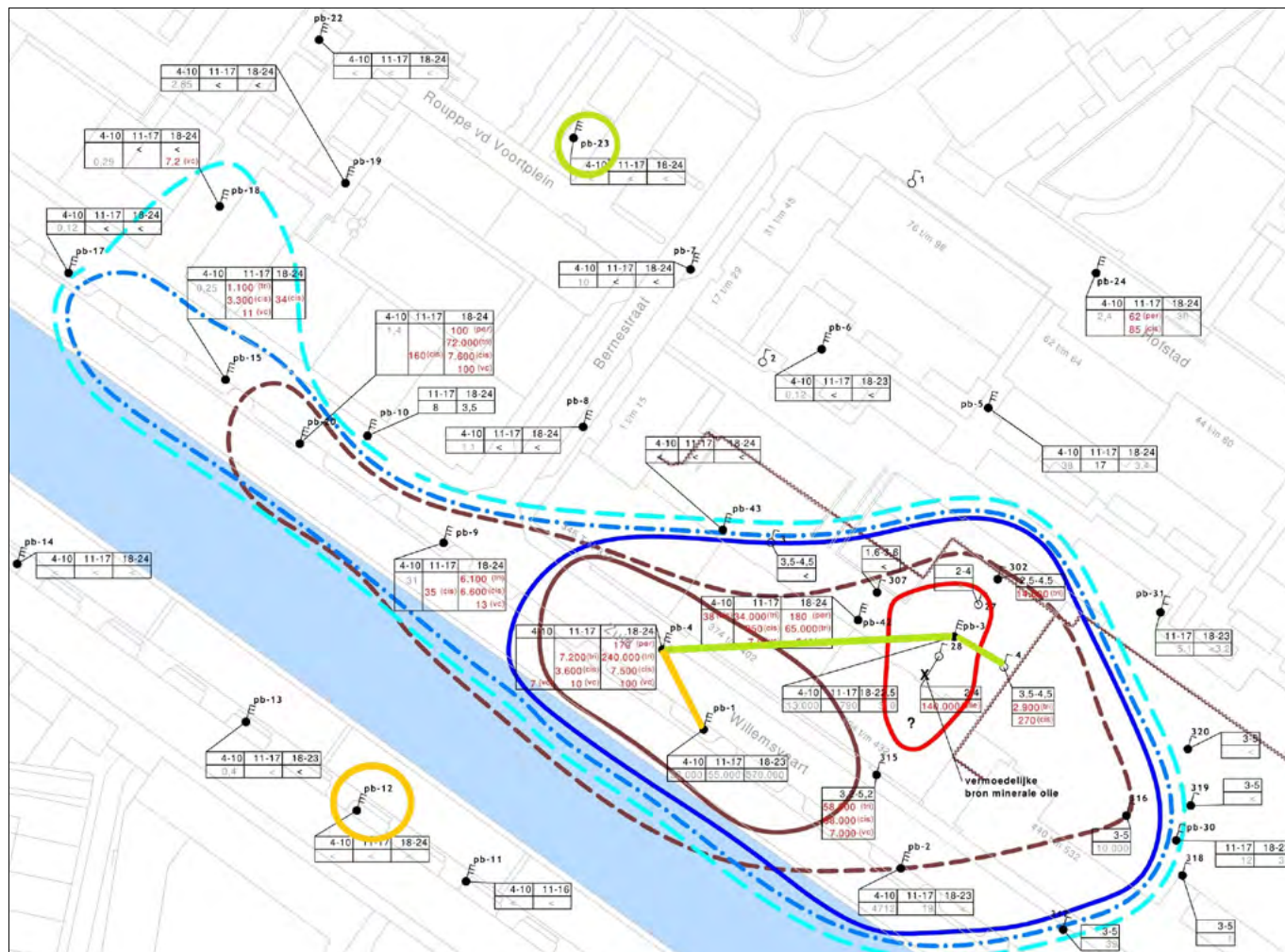


FIGURE 2. Flow path 1 (green) and 2 (yellow) with the references (circled in green and yellow).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Water flow path analysis

Three water flow paths were identified at the site and their composition is shown in the scheme below (Figure 1).

The first flow path runs from shallow (3.5-4.5 m-sl) to deeper (18-24 m-sl). The high concentration of TCE is located on a less permeable layer (loam/clay) that is present at approximately 24 m-sl. Due to the high concentration of TCE (140,000 µg/l) there may be a layer of pure product. Even higher concentrations have been measured in the past, which makes the presence of pure product TCE very likely. However, the presence of pure product has not been conclusively established. The second flow path runs just over the loam layer at 24 m-sl, from monitoring well 1 to the source in monitoring well 4. The third flow path is located in the first aquifer, which starts at approximately 28 m-sl. There is leaching of contamination from the separating layer, as there is a long plume in the first aquifer. The flow path starts in monitoring well 27 and runs to the tip of the plume (monitoring well 36), which is situated about 500 m downgradient. The flow paths are represented in Figures 2 and 3 below.

3.2 qPCR results

The results of the qPCR analyses are presented in Appendix. Visually, the results are shown in Figure 4.

3.2.1 Dehalococcoides sp.

Bacteria of the genus *Dehalococcoides* were not found in the references, with the exception of a low number in monitoring well 12 (18-24 m-sl). This shows that *Dehalococcoides* does not or hardly occur naturally in the groundwater. These bacteria are able to completely reductively dechlorinate PCE and TCE to the harmless ethylene/ethane. The results show that the numbers in flow paths 1 and 2 are only slightly increased, on the order of 100 to 1,000 cells ml⁻¹. In the first aquifer (flow path 3), this species was not present in the reference, but was clearly elevated in the plume up to monitoring well 40, where about 20,000 cells ml⁻¹ were found. In the most downstream monitoring well 36, *Dehalococcoides* was however not found (< 44 cells ml⁻¹). Natural attenuation thus occurs in the plume of the first aquifer up to monitoring well 40. No or considerably less natural attenuation by *Dehalococcoides* occurs in the tip of the plume.

3.2.2 Geobacter

Bacteria of the genus *Geobacter* are widespread in the soil. *Geobacter* bacteria are able to effectively break down PCE and TCE into cis-DCE. Further degradation to VC and ethylene/ethane is not known from *Geobacter*. Because *Geobacter* species are motile, they grow towards high concentration zones of PCE and/ or TCE. *Geobacter* was detected in all three references. Higher numbers were found in the heavily polluted monitoring wells (PB 4, 11-17 m-sl

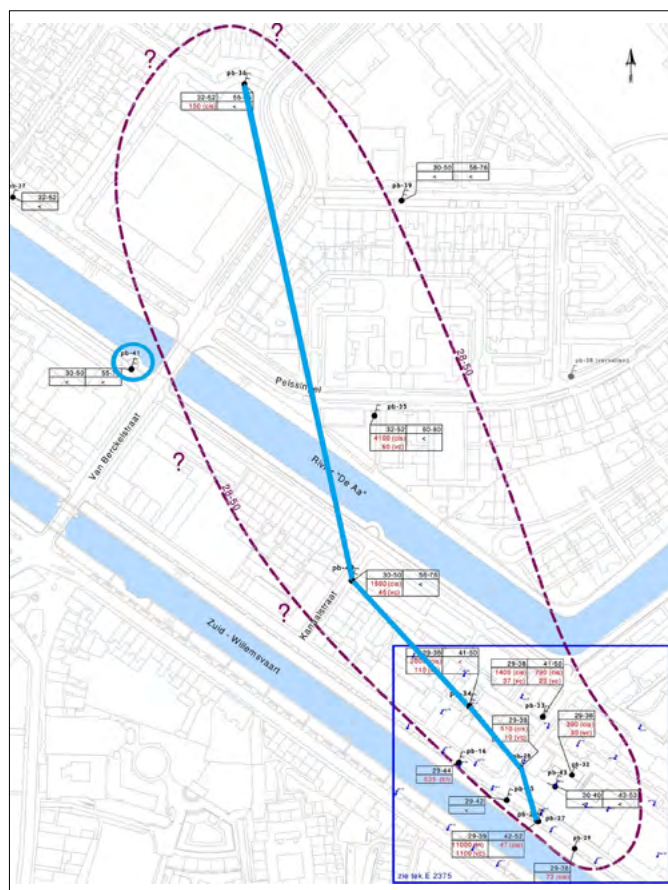


FIGURE 3. Results of the NGS analyses (relative abundance, %, left axis) related to dehalogenation and concentrations of the contaminants ($\mu\text{g/l}$, right axis). Bars colours: *Dehalogenimonas* (blue), *Geobacter* (yellow), *Dehalococcoides* (orange). Line colour: TCE (orange).

and 18-24 m-sl). *Geobacter* was present, up to 98.000 cells ml^{-1} , in the deepest and most contaminated filter (PB4, 18-24 m-sl). This means that *Geobacter* actively contributes to the conversion of TCE to cis-DCE in the source zone. In the first aquifer, *Geobacter* does not have a significant role in the degradation of the chlorinated ethenes, as the numbers are not increased compared to the reference.

3.2.3 *Dehalogenimonas* and *cerA*

In the core, high numbers of *Dehalogenimonas* were found (4.600.000 cells ml^{-1}). Also, in the plume (first aquifer), the numbers have clearly increased compared to the reference and quite high numbers were found up to the tip of the plume (monitoring well 36, 100.000 cells ml^{-1}). These results indicate that, particularly in the source but also in the plume, degradation of chlorinated ethenes by *Dehalogenimonas* takes place. Whether the degradation occurs everywhere and whether it is complete to ethene/ethane is not certain. To gain more certainty about this, additional analyses were performed on DNA encoding the *cerA* gene. This gene is specific for *Dehalogenimonas* and is used to convert vinyl chloride to ethene. The *cerA* gene was only found in monitoring well 34 (29-38 m-sl) in the first aquifer. In this spot it is then sure that *Dehalogenimonas* breaks down the chlorinated ethenes to ethene/ethane. However, this can still also be the case in other places, due to the fact that knowledge of the *cerA* gene is still very lim-

ited and the genetic basis for designing the qPCR assay is still very narrow. This means that it is quite possible that the current analysis cannot detect all *cerA* DNA sequences at the moment. Given the high concentrations of *Dehalogenimonas*, in the source contamination (pure product TCE) there is a significant biological process happening that we have not encountered before under natural conditions at this intensity. *Dehalogenimonas* plays an important role in natural breakdown of chlorinated ethenes also in the plume, based on the results of the qPCR analysis.

3.2.4 *etnC*

Analyses were also performed on DNA encoding the *etnC* gene. This gene is used by various bacteria for aerobic/microaerophilic degradation of cis-DCE and VC. This requires oxygen and the compounds are broken down into chloride and CO_2 . The gene is present in shallow flow path 1 and is most commonly found in shallow monitoring well 4 (3.5-4.5 m-sl). This has to do with the availability of oxygen, which is greater in shallow layers. Thus, some aerobic degradation of cis-DCE and VC also occurs in the shallow soil layers. This process is not present in the deeper soil and in the first aquifer.

3.3 NGS results

With NGS analysis, the biodiversity in reference monitoring well 12 (18-24 m-sl), monitoring well 1 (18-23 m-sl), monitoring well 4 (18-24 m-sl) and monitoring well 40 (30-50 m-sl) was determined. The results are presented in an interactive file, of which a screenshot of the species related to dehalogenation can be found in figure 3 below.

The results show that in the source (PB4, 18-24 m-sl) 83% of the bacterial population consists of *Dehalogenimonas*. Also, in monitoring wells 1 and 40, the dominance of *Dehalogenimonas* is significant (50% and 16%, respectively). An undefined bacterium was also found in monitoring wells 1, 4 and 40; because it does not appear in the reference, this could be a yet unknown species involved in dechlorination processes (not shown). In monitoring well 4 in the source, more than 1% of the bacteria is of the genus *Desulfococcus*. These bacteria can break down BTEX anaerobically. Because these bacteria are only found in the core, it is conceivable that aromatics are present as secondary contamination in pure product and serve as a carbon source for the dechlorinating bacteria.

The results of the biodiversity analysis confirm the dominance of *Dehalogenimonas*, especially in the source, but to a lesser extent also in the plume. The bacterial population differs greatly from the natural population, both in source and plume. The presence of the TCE contamination leads to a strong increase of specialized dechlorinating bacteria.

4. CONCLUSIONS

The conducted research highlighted the presence in the source zone, which is heavily contaminated with TCE, of a bacterial population that is specialized in dehalogenation. Specifically, bacteria of the genus *Dehalogenimonas* have been found in high densities (comparable to commercially grown cultures); these bacteria play an important role in

natural degradation, both in the source and in the plume of the contamination. In the source, *Geobacter* also plays a role in TCE breakdown (not in the plume), while for *Dehalococcoides* the opposite is found, with higher densities in the plume than in the source.

This research confirms and elaborates on the findings of recent studies that identified in *Dehalogenimonas* a new dechlorinator able to completely degrade TCE, next to the already known *Dehalococcoides*. The complete degradation to ethene was found only in one of the analysed monitoring wells. Better knowledge in the genomic diversity of the gene(s) involved in this process, such as *cerA*, is needed to better investigate this subject.

REFERENCES

CZINNEROVÁ, M., VOLOŠČUKOVÁ, O., MARKOVÁ, K., ŠEVČŮ, A., ČERNÍK, M., & NOSEK, J. (2020). *Combining nanoscale zero-valent iron with electrokinetic treatment for remediation of chlorinated ethenes and promoting biodegradation: A long-term field study*. *Water research*, 175, 115692.

FOGEL, M. M., TADDEO, A. R., & FOGEL, S. (1986). *Biodegradation of chlorinated ethenes by a methane-utilizing mixed culture*. *Applied and Environmental Microbiology*, 51(4), 720.

LÖFFLER, F. E., RITALAHTI, K. M., & ZINDER, S. H. (2013). *Dehalococcoides and reductive dechlorination of chlorinated solvents*. In *Bioaugmentation for groundwater remediation* (pp. 39-88). Springer, New York, NY.

QUALITY OF ORVIDETECT ANALYSES – ORVION – LET NATURE DO THE JOB!. 2021. Quality of Orvi-Detect analyses – Orvion – Let Nature do the Job!. [ONLINE] Available at: <https://en.orvion.nl/products/orvidetect-bacterial-quantification/quality-of-orvidetect-analyses/>. [Accessed 03 June 2021].

YANG, Y., HIGGINS, S. A., YAN, J., ŞİMŞİR, B., CHOUREY, K., IYER, R., ... & LÖFFLER, F. E. (2017). *Grape pomace compost harbors organohalide-respiring Dehalogenimonas species with novel reductive dehalogenase genes*. *The ISME journal*, 11(12), 2767-2780.

APPENDIX - QPCR RESULTS

Sample number	Sample name	Sample type	Sample number	Sample name	Sample type
001	PB12 (11-17)	Groundwater	008	PB27 (29-39)	Groundwater
002	PB12 (18-24)	Groundwater	009	PB3 (4-10)	Groundwater
003	PB34 (29-38)	Groundwater	010	PB41 (30-50)	Groundwater
004	PB28 (29-39)	Groundwater	011	4 (3,5 - 4,5)	Groundwater
005	PB01 (18-23)	Groundwater	012	PB23 (4 - 10)	Groundwater
006	PB4 (11-17)	Groundwater	013	PB40 (30-50)	Groundwater
007	PB4 (18-24)	Groundwater	014	36 (32-52)	Groundwater

qPCR target	Unit	001	002	003	004	005
<i>Dehalococcoides</i> spp.	copies/ml	<23	88	3,2x10 ³	3,2x10 ³	<20
<i>Geobacter</i> spp.	copies/ml	1,8x10 ³	2,5x10 ²	1,3x10 ²	1,1x10 ²	7,1x10 ²
<i>Dehalogenimonas</i> spp.	copies/ml	44	24	1,9x10 ⁴	8,1x10 ³	3,9x10 ⁴
etnC	copies/ml	<23	<11	<24	<25	<20
cerA	copies/ml	<23	<11	6,8x10 ²	<25	<20

qPCR target	Unit	006	007	008	009	010
<i>Dehalococcoides</i> spp.	copies/ml	<105	1,8x10 ²	90	1,3x10 ³	<25
<i>Geobacter</i> spp.	copies/ml	5,5x10 ³	9,8x10 ⁴	4,9x10 ²	2,0x10 ³	2,4x10 ²
<i>Dehalogenimonas</i> spp.	copies/ml	8,7x10 ⁴	4,6x10 ⁶	7,8x10 ⁴	1,6x10 ³	1,4x10 ²
etnC	copies/ml	47	<12	<12	23	<25
cerA	copies/ml	<12	<12	<12	<12	<25

qPCR target	Unit	011	012	013	014
<i>Dehalococcoides</i> spp.	copies/ml	<19	<28	2,0x10 ⁴	<44
<i>Geobacter</i> spp..	copies/ml	3,9x10 ²	4,4x10 ³	2,6x10 ²	2,1x10 ²
<i>Dehalogenimonas</i> spp.	copies/ml	64	4,6x10 ²	1,2x10 ⁵	1,0x10 ⁵
etnC	copies/ml	4,6x10 ²	<6	<16	<44
cerA	copies/ml	<12	<13	<16	<44

Studio degli effetti degli idrocarburi residui nel terreno in aree agricole sulla crescita delle piante coltivate e dell'assorbimento degli idrocarburi da parte dei vegetali

The effect of residual hydrocarbons in soil in farming area on the growth of plants and study of hydrocarbons uptake by vegetables

MARTINA GRIFONI¹, IRENE ROSELLINI¹, GIANNIANTONIO PETRUZZELLI¹, BEATRICE PEZZAROSSA¹, PAOLO ANGELINI², MARCELLO MANCINI², MARCELLO PIANU², GABRIELE CERUTTI^{3*}, ALBERTO FRANCIOLI³, EMANUELE AGOSTONI³

¹ Istituto di Ricerca sugli Ecosistemi Terrestri, Consiglio Nazionale delle Ricerche - Pisa, Italia

² Eni –Energy Evolution Green / Traditional Refining & Marketing; Genova, Italia

³ HPC Italia – Milano, Italia

*Corresponding author: gabriele.cerutti@hpc.ag

SOMMARIO

Il presente studio illustra alcuni casi sperimentali eseguiti su scala di laboratorio e di pieno campo ed un'esperienza reale, finalizzati alla valutazione dell'assorbimento ed accumulo di composti organici nelle piante cresciute su terreni contaminati da idrocarburi. La valutazione della possibilità di passaggio dei composti organici di origine petrolifera dal terreno ai vegetali risulta di primaria importanza per poter effettuare la valutazione del rischio agroalimentare sanitario (VdR) ed appurare se le concentrazioni nei terreni siano compatibili o meno con la coltura o l'allevamento effettivo o potenziale dell'area, così come previsto dal decreto ministeriale n. 46 del 1 marzo 2019 (d.m. 46/19). Gli studi sono stati condotti analizzando il potenziale trasferimento di contaminanti organici dal suolo alla pianta ed i loro effetti sulla crescita:

- caso A – *Zea mays*:
 - ✓ Scala di laboratorio (microcosmo e mesocosmo)
 - ✓ Scala di campo (ca. 100m²)
- caso B – *Lupinus albus* e *Raphanus sativus*:
 - ✓ Scala di laboratorio in mesocosmi
- caso C – *Zea mays* e *Triticum sp*:
 - ✓ Caso reale (ca. 5500 m²).

I risultati di campo e di laboratorio hanno confermato che le piante crescono con migliori risultati in un suolo non contaminato rispetto ad un suolo contaminato da idrocarburi. Nonostante lo sviluppo limitato della biomassa, le piante che sono cresciute nel terreno contaminato non hanno mostrato alcuna significativa variazione di concentrazione di idrocarburi, in comparazione con le piante di controllo. Il minor rendimento della pianta non si attribuisce pertanto all'accumulo di idrocarburi nel tessuto della pianta, ma è riconducibile più verosimilmente alla riduzione di fertilità del suolo, che influenza negativamente la crescita delle piante. I risultati sperimentali dimostrano che gli idrocarburi di

origine petrolifera presenti nel suolo non sono stati assorbiti dalle piante e non si sono accumulati nei tessuti edibili delle piante coltivate, quindi non è stato rilevato alcun passaggio dei contaminanti dal terreno alla catena alimentare.

Parole chiave: Contaminazione del suolo; idrocarburi petroliferi; assorbimento delle piante; idrocarburi biogenici; catena alimentare

ABSTRACT

The project deals with some experimental cases carried out at a laboratory and field scale as well as a real experience in areas contaminated after a flood event; the aim of these studies was to evaluate the hydrocarbons uptake and accumulation in plants, i.e., *Zea mays*, *Triticum sp*, *Lupinus albus* and *Raphanus sativus*, grown on soil contaminated by petroleum hydrocarbons.

The evaluation of the potential transfer of petroleum hydrocarbons from soils to the plants is essential in order to carry out the agri-food risk assessment and determine whether the hydrocarbons concentrations in the soils are compatible or not with the actual or potential crop or farm of the area, as provided by ministerial decree n. 46 of 1st March 2019 (d.m. 46/19) "Regulation concerning remediation, environmental restoration and emergency, operational and permanent safety measures in areas designated for agricultural production and livestock farming, according to article 241 of legislative decree n. 152 of 3 April 2006".

The potential transfer of the organic contaminants from the soil to the plant and their effects on plant growth have been investigated in the three settings, as follows:

- setting A – *Zea mays*:
 - ✓ Laboratory test (microcosm and mesocosm)
 - ✓ Field test (area about 100m²)

- setting B – *Lupinus albus* e *Raphanus sativus*:
✓ Laboratory mesocosm test
- setting C – *Zea mays* and *Triticum sp*:
✓ Real case (area about 5500 m²)

The results from both laboratory and field tests confirmed that the plants grew better in uncontaminated soils than in hydrocarbon-contaminated soils. Although the limited biomass development, the plants grown in contaminated soils did not show any significant differences in C>12 concentration, either in shoots or roots, compared to the plants grown on control soils. Therefore, the decrease in plant yield might not be attributed to the hydrocarbons accumulation in the plant tissues, but was more likely due to the reduction of soil fertility, which negatively affected plant growth. The results showed that the petroleum hydrocarbons accumulated in soils were not absorbed by the plants and did not accumulate in the edible plant tissues, thus suggesting that no contaminants were passed into the food chain.

Keywords: Soil pollution; Petroleum hydrocarbon (PHC); Plant uptake; Biogenic hydrocarbons; Food chain.

1. INTRODUZIONE

I principali tipi di idrocarburi di origine petrolifera (PHCs) consistono in una miscela di composti con differenti proprietà chimiche, es. idrocarburi, sostituiti derivanti da idrocarburi, idrocarburi policiclici aromatici (PAH), benzene, toluene, etilbenzene e xilene (BTEX), alcani lineari, cicloesani, e altri composti organici polari (Wang et al., 2009). La concentrazione cumulativa di PHCs nelle matrici ambientali è generalmente misurata come idrocarburi totali (TPHs), presentando numero di carbonio generalmente da C10 a C40 (Pinedo et al., 2013).

La contaminazione da PHC può ridurre la qualità del suolo modificando le sue caratteristiche come il pH, il contenuto di sostanza organica e la conducibilità (Wyszkowski and Sivitskaya 2012), riducendo la diffusione di aria attraverso i pori (Sutton et al., 2013) e, conseguentemente, alterando anche proprietà fisiche come il limite di Atterberg, l'umidità del suolo e la conducibilità idraulica. La modifica delle caratteristiche chimico-fisiche e, quindi, della qualità del suolo dovuta alla contaminazione da PHC può influenzare la crescita delle piante (Adieze et al., 2012, Arthar et al., 2016). I contaminanti entrano nelle piante attraverso le foglie o tramite assorbimento dalle radici. L'assorbimento attraverso la parte aerea può essere dovuto alla deposizione atmosferica sulle foglie o alla penetrazione della polvere contaminata o delle particelle di suolo contaminato re-volatilizate. L'assorbimento di idrocarburi da parte delle radici e il loro trasferimento negli apparati aerei dipende invece da diversi fattori, come le proprietà chimico-fisiche del suolo e dei contaminanti, la specie di pianta e la popolazione microbica nel suolo (Fismes et al., 2002, Khan et al., 2008). Inoltre, il peso molecolare e le proprietà idrofobe/lipofile dei contaminanti determinano la loro solubilità nell'acqua e conseguentemente anche il loro assorbimento e trasferimento nella pianta. Idrocarburi che presentano un

alto peso molecolare (HMWs) sono generalmente meno solubili nell'acqua rispetto a quelli con un peso molecolare più basso (LMWs). Come i contaminanti lipofili, gli HMWs hanno una forte affinità con i componenti lipidici, ma anche se sono prontamente assorbiti sulle particelle del suolo e sulle superfici delle radici, il loro trasferimento nella parte aerea della pianta è limitata (Patowary et al., 2017). Nonostante gli LMWs siano invece molto più mobili e disponibili per l'assorbimento della pianta, a causa dell'alta solubilità nell'acqua e della tendenza ad essere assorbiti sulle superfici delle radici (Khan et al., 2008), sono anche facilmente rilasciati dal suolo, quindi risultano meno persistenti nel terreno (Petruzzelli et al., 2016). Gli idrocarburi sono anche presenti naturalmente nel tessuto della pianta come risultato della biosintesi endogena (Tran et al., 1997; Wang et al., 2009). Sebbene la concentrazione di idrocarburi biogenici rappresenti una piccola componente del totale di idrocarburi presenti nella pianta e nel suolo, questo contributo biogenico deve essere considerato nella valutazione del rischio di un sito. Infatti, i composti organici biogeni sono tipicamente estratti con i composti del petrolio e potrebbero perciò essere erroneamente identificati come PHC sia nel suolo che nelle piante (Kelly Hooper et al., 2013, Wang et al., 2012). In letteratura esistono pochi studi (Hunt et al., 2009; Li and Ma, 2016) che riportano gli effetti della contaminazione di suoli agricoli da prodotti petroliferi sulle piante coltivate e la valutazione dell'assorbimento e trasferimento di PHC dal suolo ai vegetali. I PHCs potrebbero potenzialmente entrare nella catena alimentare e rappresentare un serio rischio per la salute, pertanto valutare gli effetti della loro presenza nel suolo sulla qualità del raccolto in agricoltura è fondamentale. Il principale scopo di questi studi è stato quello di valutare l'assorbimento di idrocarburi e il loro accumulo nelle piante di mais (*Zea mays* L. - Poaceae), ravanella (*Raphanus sativus* L. - Brassicaceae), lupino (*Lupinus albus* L. - Leguminosae) e frumento (*Triticum sp* - Poaceae) cresciute in suoli impattati da idrocarburi. Le specie testate sono diffusamente coltivate nelle aree oggetto di studio ed in particolare la specie *Z. mays* è stata selezionata in virtù anche della sua elevata biomassa e adattabilità alle condizioni avverse, come in un suolo contaminato da PHC (Issoufi et al 2006; Liste and Prutz 2005). Sono stati pertanto analizzati gli effetti della contaminazione sulla crescita dei vegetali e il potenziale trasferimento di idrocarburi dal suolo alla pianta, conducendo sperimentazioni sia in laboratorio che in campo e prendendo in considerazione anche un caso reale relativo ad un evento di contaminazione a seguito di alluvione.

2. MATERIALI E METODI

2.1 Verifica uptake in *Zea mays* – CASO A

2.1.1 Descrizione dell'area e campionamento

Il sito di studio è ubicato in un'area agricola del nord d'Italia, interessata nel 2015 da uno sversamento di idrocarburi raffinati dovuto ad un prelievo illecito da oleodotto. Successivamente alle attività di messa in sicurezza di emergenza

nell'area coinvolta da sversamento, che hanno previsto la chiusura del punto di prelievo illecito e la rimozione e smaltimento del terreno derivante dallo scavo realizzato per il ripristino dell'oleodotto, è stata condotta una caratterizzazione ambientale preliminare, per stabilire la distribuzione dei contaminanti e l'estensione del volume di suolo contaminato. Le analisi chimiche sul terreno contaminato hanno evidenziato concentrazioni comprese tra 5,50 e 252 mg kg⁻¹ per idrocarburi leggeri (C<12) e tra 81,9 e 7859 mg kg⁻¹ per idrocarburi pesanti (C>12). Per l'allestimento dei test di laboratorio sono stati prelevati con escavatore (fino ad 1 m di profondità) circa 250 kg di campione di suolo in tre diversi punti nell'area impattata (OS-Soil) e circa 250 kg di suolo non contaminato (Control), in tre diversi punti di un'altra area limitrofa non impattata e con caratteristiche simili dal punto di vista della composizione e caratteristiche del suolo. I campioni prelevati nei tre punti diversi di ciascuna area, sono stati setacciati attraverso una maglia di 5 mm e omogeneizzati in sito per ottenere un campione composito per ogni area campionata. Ogni campione di suolo è stato poi suddiviso e conservato in un contenitore inerte ed ermetico per il trasporto in laboratorio.

2.1.2 Caratterizzazione dei suoli

Per la caratterizzazione dei suoli, sui campioni essiccati all'aria, setacciati a 2 mm ed omogeneizzati sono state eseguite le seguenti analisi chimiche secondo metodiche ampiamente consolidate:

- Determinazione del pH e della conducibilità elettrica
- Determinazione della capacità di scambio cationica (CEC)
- Misurazione del carbonio organico totale (C) e dell'azoto totale (N)
- Determinazione della frazione disponibile di potassio (K), calcio (Ca) e magnesio (Mg)
- Determinazione del fosforo disponibile (P)
- Analisi granulometriche.

Tutti i campioni sono stati eseguiti in n. 3 repliche ed è stato calcolato il valore medio.

Oltre alle determinazioni sopra indicate, al fine di valutare la fitotossicità degli idrocarburi accumulati nel suolo, è stato effettuato un test usando la specie vegetale *Lepidium sativum* L. frequentemente usata come indicatore biologico per lo screening della tossicità del suolo. La sensibilità di *L. sativum* al fattore di fitotossicità consente analisi istantanee, rapide, attraverso l'elaborazione dell'indice di germinazione (GI%) e l'inibizione dell'estensione radicale (Inib%).

L'influenza del suolo contaminato sulle piante di mais è stata valutata a scala di microcosmo, mesocosmo e di campo. Il piano sperimentale è stato sviluppato usando un design causale. Nell'esperimento di microcosmo e mesocosmo, sono state impiegate due tesi sperimentali: "suolo+mais" (vegetato) e "solo suolo" (non vegetato), per valutare in maniera più accurata come i PHCs si comportino nel suolo.

2.1.3 Test in microcosmo

Il microcosmo consiste in un beaker in vetro contenente circa 500 g di suolo. L'esperimento è stato condotto

allestendo 10 microcosmi, 5 per OS-Soil e 5 per Control, ognuno seminato con 8 semi di *Z. mays*. Sono stati allestiti ulteriori 5 microcosmi non vegetati per ciascun suolo. I beakers sono stati successivamente posizionati in una camera di crescita (CCL300BH-AS S.p.A., Perugia, Italy) sotto condizioni controllate di luce e temperatura, ovvero fotoperiodo di 14 ore di luce a 24 °C e 10 ore di buio a 19 °C, con densità di flusso fotone fotosintetico (PPFD) di 130 μmol m⁻² s⁻¹. L'umidità relativa è stata mantenuta al 70%. Tutti i microcosmi (vegetati e non vegetati) sono stati inumiditi giornalmente con acqua potabile, senza l'aggiunta di nutrienti. Il periodo di crescita è stato di 30 giorni, alla fine del quale piante e suolo di ogni microcosmo sono stati raccolti. Le piante sono state poi separate in radici e parte aerea (fusto e foglia), registrandone il peso fresco e secco.

2.1.4 Test in mesocosmo

Il test in mesocosmo è stato impostato usando gli stessi suoli, OS-Soil e Control, e la stessa specie di pianta, *Z. mays*, utilizzata per il test in microcosmo. Il mesocosmo consiste in un recipiente di polipropilene contenente 5 kg di suolo e seminato con 15 semi di *Z. mays* ognuno. Inoltre sono state allestiti 5 mesocosmi non vegetati per entrambi i suoli. Il test è stato effettuato in una serra per 60 giorni, ad una temperatura di 18-25 °C con cicli naturali giorno/notte. Durante il periodo di crescita il mesocosmo è stato irrigato giornalmente senza l'applicazione di nutrienti aggiuntivi. Come nel test in microcosmo, alla fine del periodo di crescita, piante e suolo di ogni mesocosmo sono stati raccolti e le piante sono state separate in radici e parte aerea, registrandone il peso fresco e secco.

2.1.5 Test in campo

L'esperimento di campo è stato condotto dopo il completamento del test di mesocosmo, nella stessa area dove sono stati raccolti i campioni OS-Soil e Control. È stato pertanto identificato un plot di circa 100 m² per ogni tipo di suolo (OS-Soil e Control). Ogni plot è stato arato e poi seminato nel giugno 2019 con una densità di 10 piante m² con uno spazio tra le file di 45-50 cm. La media della pioggia registrata è stata di 78.8 mm, la media minima e massima della temperatura dell'aria è stata rispettivamente di 18.5 °C e 30.1 °C e l'umidità relativa di 55%. Le piante sono state bagnate attraverso un sistema di irrigazione a gocciolamento. Le piante sono state raccolte una volta raggiunta la maturità commerciale, ovvero 90 giorni dopo la semina. Il più lungo ciclo di crescita, confrontato con i test di microcosmo e mesocosmo, permette alle piante di raggiungere il loro stato riproduttivo e la formazione delle cariossidi. La biomassa aerea e radicale per metro quadro è stata calcolata con il prelievo di tutte le piante in 5 sub-plots di 1 m² ciascuno. Per ogni plot è stato prelevato, in modo casuale, un totale di 20 piante, suddividendole poi in radici, parte aerea e cariossidi. Per ciascun campione vegetale ottenuto (radice, parte aerea e cariossidi), sono stati selezionati casualmente 5 sub-campioni dopo opportuna omogeneizzazione. Per ogni plot sono stati inoltre raccolti 20 campioni di suolo, fino a 1 m di profondità e del peso di

circa 1 kg, in corrispondenza delle piante campionate. Da un totale di 20 kg di suolo omogeneizzato si sono prelevati 5 sub-campioni di suolo, ognuno del peso di 3 kg, per le analisi del contenuto di idrocarburi. Il suolo rimanente è stato smaltito.

2.1.6 Analisi degli idrocarburi nel suolo e nella pianta

I campioni di piante, lavati con acqua deionizzata, e i campioni di suolo (vegetati e non vegetati) prelevati prima di iniziare la coltivazione (TØ) e alla fine di ogni test (TF), sono stati analizzati per la determinazione del contenuto di PHCs. I PHCs sono stati suddivisi in 4 frazioni, in ragione delle loro proprietà chimiche e del loro peso molecolare:

- VOCs (benzene, ethylbenzene, toluene, styrene, m,p-xylene, o-xylene, xylene),
- PAHs (benzo(a)anthracene, benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(g,h,i)perylene, chrysene, dibenzo(a,e)pyrene, dibenzo(a,l)pyrene, dibenzo(a,i)pyrene, dibenzo(a,h)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, indeno(1,2,3-c,d)pyrene, pyrene)
- C<12
- C>12.

2.1.7 Analisi statistica dei dati

I dati ottenuti sono stati interpretati con analisi statistiche, effettuate utilizzando la STATISTICA version 6.0 (Statsoft, Inc., Tulsa, OK, USA). L'analisi della varianza è stata eseguita per verificare la differenza tra i parametri; sono state confrontate le differenze tra le medie tramite il post-hoc Tukeys Honestly Significant Difference test ($p < 0.05$).

2.2 Verifica uptake in *Lupinus albus* e *Raphanus sativus* – CASO B

2.2.1 Descrizione dell'area, campionamento e caratterizzazione

Il sito di studio è ubicato in una porzione della medesima area agricola utilizzata per il test con *Z. mays*; il range e la tipologia di contaminazione sono pertanto identici a quelli indicati per il precedente caso di studio. Le procedure di campionamento e le tipologie di analisi utilizzate sono le medesime del caso sperimentale "A"; in questo caso però la sperimentazione è avvenuta solamente a scala di mesocosmo.

2.2.2 Test in mesocosmo

Il test in mesocosmo ha previsto l'utilizzo di 5 kg di suolo non contaminato (NC) o contaminato da idrocarburi petroliferi (HC) per ciascun mesocosmo.

Per ciascuno suolo sono stati allestiti cinque vasi seminati con 15 semi di *L. albus*, cinque vasi seminati con 2 g di semi di *R. sativus*, e cinque vasi non vegetati (NV).

La procedura di crescita (serra, irrigazione, durata) e la preparazione dei campioni sono le medesime del caso sperimentale "A".

2.3 Verifica uptake in *Zea mays* e *Triticum sp* – CASO C "Reale"

A seguito di un evento alluvionale verificatosi nel novembre 2019, alcune aree agricole situate nella provincia torinese sono state interessate dall'erosione del reticolo idrico situato a monte. L'inondazione ha portato alla diffusione di contaminazione da idrocarburi nelle aree coinvolte. In seguito all'evento alluvionale, sono stati eseguiti sopralluoghi ed indagini preliminari nei territori circostanti per la verifica dello stato delle aree interessate ed il prelievo di campioni dello strato superficiale di suolo e di acqua da ristagni nei terreni e da corsi d'acqua superficiali. I campioni prelevati, seppur non rappresentativi della qualità ambientale secondo quanto previsto dalla normativa vigente, sono stati acquisiti al fine di una valutazione preliminare sia qualitativa che quantitativa delle aree potenzialmente coinvolte dall'evento. Sono stati inoltre prelevati campioni di acque sotterranee da tre piezometri, facenti parte della rete di monitoraggio locale ed ubicati a valle idrogeologica del deposito, e da alcuni dei pozzi privati presenti nell'area in esame; i risultati hanno mostrato conformità della matrice acque sotterranee alle CSC (tabella 2, allegato 5, parte IV D.Lgs. 152/2006), escludendo pertanto tale comparto dalle matrici potenzialmente impattate dall'evento occorso. Le verifiche ed attività preliminari che hanno interessato una superficie di circa 200 ha, definita a seguito dei sopralluoghi condotti e delle segnalazioni degli enti locali, hanno permesso di discriminare le aree non interessate dall'evento, da quelle potenzialmente interessate e quindi da sottoporre a caratterizzazione. In particolare, per circa 104 ha è emersa la necessità di caratterizzazione secondo d.m. 46/19. Le aree individuate come potenzialmente interessate dall'evento sono state suddivise a seconda della destinazione d'uso prevista dal piano regolatore comunale in:

- aree agricole con procedimento ai sensi del d.m. 46/19;
- aree non agricole con procedimento ai sensi dell'articolo 242 del D.Lgs. 152/06.

Per la caratterizzazione delle aree agricole è stato seguito quanto richiesto dall'allegato 1 del d.m. 46/19. In particolare, in considerazione delle tipologie di coltivazioni erbacee in uso sulle aree indagate, i campioni elementari sono stati prelevati mediante vanga, tra piano campagna e ca. 0,35 m di profondità, vagliati in campo per la rimozione della frazione oltre i 2 cm, e sono stati utilizzati per comporre, tramite miscelazione e quartatura, il campione globale rappresentativo di ogni area. I campioni globali rappresentativi di ogni area omogenea sono stati quindi analizzati per la ricerca degli idrocarburi C10-C40 e PAH. Considerata la natura della potenziale contaminazione, il set analitico dei campioni di terreno è stato integrato anche per la ricerca di ulteriori parametri tipici delle contaminazioni da idrocarburi (C<12, BTEXs, MtBE, EtBE), quantunque non previsti dall'allegato 2 del d.m. 46/19. Data l'assenza di una metodica analitica accreditata ed applicabile per la determinazione della concentrazione di idrocarburi di origine petrolifera nei prodotti alimentari, necessaria per eseguire la valutazione del rischio agroalimentare sanitario mediante il confronto con il parametro tossicologico

RfD (Reference Dose), è stato condiviso con le pubbliche amministrazioni un protocollo metodologico ed analitico propedeutico alla realizzazione della VdR. Tale procedura è stata proposta alle pubbliche amministrazioni per superare le lacune analitiche al momento esistenti, che non permettono di discriminare gli idrocarburi di origine vegetale da quelli petroliferi eventualmente presenti nella pianta. Il protocollo proposto ha previsto:

- campionamento ed analisi delle piante cresciute in corrispondenza di aree contaminate;
- campionamento ed analisi delle piante cresciute in corrispondenza di un'area non contaminata;
- confronto dei risultati analitici.

Il campionamento è stato eseguito con le seguenti modalità:

- prelievo di n. 3 campioni di *Z. mays* e *Triticum* coltivati in area non conforme alle CSC previste dal d.m. 46/19 (campioni *Zea mays* / *Triticum* 1, 2, 3);
- prelievo di n. 2 campioni di *Z. mays* e *Triticum* coltivati in area non interessata dall'evento di contaminazione, quali campioni di controllo (campioni *Z. mays* / *Triticum* 4 e 5).

L'analisi chimica sul mais è stata eseguita su campioni rappresentativi di tutti i tessuti aerei delle piante prelevate, in considerazione dell'utilizzo dell'intera coltura come trinciato per alimentazione animale. L'analisi chimica sul *Triticum* è stata eseguita invece solo sul fusto e sulla granella. La determinazione degli idrocarburi C10-C40 è stata condotta adottando la metodica ISO 16703:2004; in seguito, è stata eseguita la speciazione MaDEP per la determinazione delle frazioni di idrocarburi alifatici C13-C18 e C19-C36 e delle frazioni di idrocarburi aromatici C11-C12, C13-C22 e C23-C40 all'interno dei campioni di trinciato di mais.

3. RISULTATI E DISCUSSIONI

3.1 Verifica uptake in *Zea mays* – Caso “A”

3.1.1 Caratterizzazione suolo

La presenza di idrocarburi ha modificato alcune proprietà fisico-chimiche del suolo (Tabella 1). Nel suolo contaminato da PHC è stata osservata infatti una significativa riduzione di EC, CEC, e del contenuto di P, Ca e Mg disponibili, rispetto al suolo di controllo.

La contaminazione da idrocarburi ha determinato una diminuzione di carbonio organico e azoto totale. Similmente Kisic et al., 2010, hanno osservato durante il primo anno della loro sperimentazione che il petrolio greggio causa delle alterazioni nelle caratteristiche chimiche del suolo contaminato, oltre a modificare la densità e la resa delle piante.

3.1.2 Test di Fitotossicità

La presenza di PHCs ha influenzato la germinazione dei semi di *L. sativum*. La percentuale di GI è stata del 70% nei suoli Control e del 15% nei suoli OS-Soil, mentre la percentuale di Inib% è stata di 30.8% in Control e 69.5%

Tabella 1. proprietà chimico-fisiche dei terreni contaminati (OS-Soil) e non contaminati (Control)

	OS-Soil	Control
pH	7.77±0.03	7.31±0.02
EC (dS cm ⁻¹)	0.18±0.012	0.37±0.009
Textural class (IUSS*)	Sand	Sand
CEC (Cmol ₍₊₎ kg ⁻¹)	12.4±0.03	21.7±1.2
Available P (mg kg ⁻¹)	37.6±1.23	74.5±2.95
Total organic C (mg kg ⁻¹)	5600±100	7700±500
Total N (mg kg ⁻¹)	400±30	1000±100
Available Ca(mg kg ⁻¹)	0.68±0.02	2120±7.50
Available Mg (mg kg ⁻¹)	49.8±1.51	140±2.44
Available K (mg kg ⁻¹)	76.9±2.68	61.4±1.36

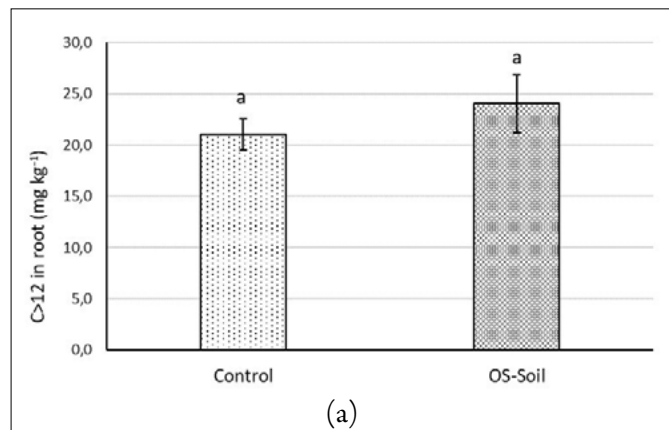
*IUSS: International Union of Soil Sciences Soil Texture Triangle

in OS-Soil. Tali risultati suggeriscono che la presenza di idrocarburi nel suolo contaminato potrebbe aver influenzato la crescita del mais.

3.1.3 Test in microcosmo

Le piante di *Z. mays* sono sopravvissute e si sono sviluppate sul suolo contaminato da idrocarburi; il confronto tra peso fresco e secco della biomassa aerea delle piante cresciute su suolo contaminato (rispettivamente 4.94±2.16 g e 0.52±0.23 g) ha mostrato una significativa riduzione del 41.2% rispetto alla biomassa aerea fresca e secca delle piante cresciute sui suoli di controllo (rispettivamente 8.41±0.67 g e 0.89±0.05 g). Di contro non sono state trovate significative differenze tra le misure del peso fresco (media di 4.38±0.85 g) e peso secco (media di 0.28±0.06 g) delle radici cresciute su OS-Soil e sul Control. Questi risultati sono in accordo con Adieze et al., 2012, il quale ha osservato una diminuzione della crescita di *Z. mays* all'aumento di concentrazione di petrolio greggio nel suolo del microcosmo. Nella presente sperimentazione le piante cresciute sul suolo contaminato, nonostante la ridotta biomassa aerea, non hanno mostrato alcuna significativa differenza di concentrazione di C>12, sia nelle radici che nella parte aerea, rispetto alle piante di controllo (Fig. 1). Inoltre, la presenza di idrocarburi C>12, sia nelle piante cresciute in terreno contaminato che nelle piante cresciute in assenza di idrocarburi, lasciano presupporre che la frazione C>12 sia di origine biogenica e non di origine petrolifera. Le piante infatti producono idrocarburi endogeni, in particolare a catena lunga come gli n-alcani, i quali rappresentano il 50% dei costituenti lipidici superficiali in diversi tessuti vegetali (Rommerskirchen et al., 2006). Pertanto, la riduzione della biomassa aerea non risulta dovuta all'accumulo di idrocarburi nel tessuto della pianta, ma piuttosto alla riduzione della fertilità del suolo che influenza negativamente la crescita della pianta. La contaminazione da idrocarburi spesso riduce la qualità del suolo giocando verosimilmente un ruolo chiave nello sviluppo della pianta. Questi composti idrofobici possono alterare il rapporto suolo-pianta-acqua, agendo come barriera fisica all'acqua e ai nutrienti per la

pianta (Adam and Duncan 2002; Rusin et al., 2017), nonché comportare una diminuzione del contenuto microbico nel suolo, riducendo così i microrganismi che non usano gli idrocarburi come sorgente di carbonio (Hazaimeh et al., 2019; Merkl et al., 2005).



queste piante (rispettivamente 27.6 ± 1.61 g e 3.06 ± 0.28 g) mostrano una diminuzione di circa il 70% rispetto alle piante cresciute sul suolo di controllo (rispettivamente 92.6 ± 1.11 g e 10.4 ± 0.92). Non sono state riscontrate significative differenze nella biomassa delle radici delle

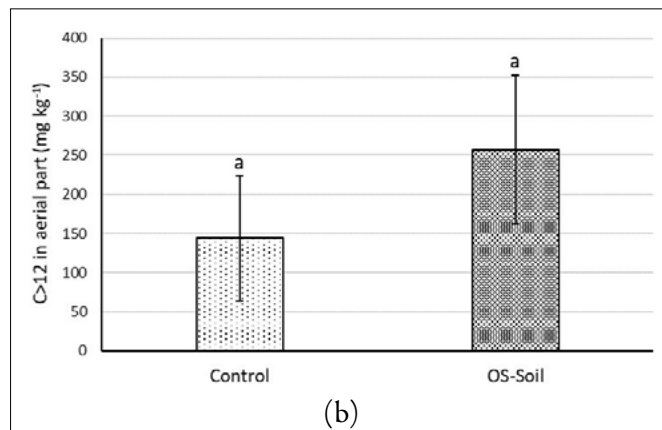


FIGURA 1. Concentrazioni di idrocarburi C>12 nelle radici (a) e nelle parti aeree (b) delle piante di *Z. mays* cresciute in microcosmi con suoli non contaminati (Control) e contaminati (OS-Soil). I dati rappresentano la media (\pm SD) di 5 repliche. I valori con la stessa lettera non sono significativamente differenti al livello di probabilità del 5% (Tukey's test).

Gli idrocarburi C<12 sono stati trovati solo nelle piante cresciute nella porzione di terreno contaminato, in una concentrazione media di 2.43 ± 0.04 mg kg⁻¹, mentre il contenuto di BTEX, altri VOCs e PAHs nel tessuto vegetale è stato identificato al di sotto del limite di rilevamento dello strumento. I composti C<12, oltre a influenzare negativamente le proprietà del suolo, possono influenzare direttamente la crescita della pianta, in quanto possono entrare facilmente nelle membrane della cellula; gli effetti tossici degli idrocarburi volatili C<12 hanno una durata più breve e perciò causano meno danni alla pianta rispetto alla frazione C>12 (Adam and Duncan, 2002). Le analisi dei suoli all'avvio del test in microcosmo (TØ) hanno mostrato che OS-Soil conteneva principalmente C>12 ad una concentrazione di 980 ± 175 mg kg⁻¹. Dopo 30 giorni, è stata osservata una leggera diminuzione, anche se non significativa, nel contenuto di C>12 sia nei microcosmi vegetati (750 ± 210 mg kg⁻¹) che non vegetati (870 ± 219 mg kg⁻¹), probabilmente dovuta al processo di attenuazione naturale che può essere stimolato dalla presenza delle piante. Il contributo di tali processi degradativi nel suolo originale e in assenza di piante è stato dell'11%, mentre nel microcosmo vegetato la percentuale di C>12 rimossa è stata pari a circa il 23%. Questo trend può essere attribuito all'incremento dell'attività microbica nel suolo in presenza di piante di mais. La frazione C<12 nei suoli non è stata valutata in quanto le concentrazioni erano al di sotto del limite di rilevamento dello strumento. Le concentrazioni di PAHs rilevate nel suolo contaminato in tempi diversi mostrano un basso contenuto di PAHs durante il periodo del test, sia nei microcosmi vegetati che in quelli non vegetati.

3.1.4 Test in mesocosmo

Nel test in mesocosmo, come nel microcosmo, tutte le piante cresciute sul suolo contaminato sono sopravvissute. Tuttavia, la biomassa secca e fresca della parte aerea di

piante cresciute sul suolo OS-Soil e sul suolo di controllo (9.79 ± 2.3 g peso fresco e 0.72 ± 0.18 g peso secco). Gli esperimenti di Athar et al. (2016) riportano una significativa riduzione nella biomassa fresca e secca di germogli e radici di *Z. mays* cresciuto su suolo contaminato con 2.5% e 5% (v/w) di olio greggio. Gli effetti inibitori degli idrocarburi sulla crescita delle piante sono ampiamente documentati in letteratura (Ogboghodo et al., 2004; Adam and Duncan, 2002; Balliana et al., 2017; Rusin et al., 2017). In alcuni casi è difficile prevedere il risultato di una contaminazione. Liao et al. (2015b) sostengono che vi siano, per alcune concentrazioni di olio greggio, addirittura dei benefici. Tali autori non hanno infatti riscontrato significative differenze tra la biomassa aerea del mais cresciuto su terreni di controllo rispetto a quella delle piante cresciute su suoli contaminati con idrocarburi petroliferi con concentrazioni comprese tra 3047 mg kg⁻¹ e 6373 mg kg⁻¹, ma solamente un piccolo incremento (non significativo) nelle piante cresciute su terreni con concentrazioni intorno ai 2147 mg kg⁻¹, rispetto a quelle sui terreni di controllo. I risultati relativi al peso fresco e secco nelle radici riscontrati da Liao et al. (2015b) sono simili a quelli riscontrati nel presente studio, nel quale non si sono rilevate significative differenze tra le piante nei diversi trattamenti. Nonostante la biomassa aerea tenda a diminuire nelle piante cresciute su suolo contaminato, la concentrazione di idrocarburi C>12 nelle radici e nella parte aerea è risultata maggiore nelle piante cresciute in terreno non contaminato rispetto a quelle cresciute nel suolo contaminato (Fig.2).

Come nel test in microcosmo, la riduzione della biomassa aerea non può essere attribuita all'accumulo di idrocarburi nel tessuto vegetale, ma al deterioramento della qualità del suolo, che influenza la crescita della pianta. Nella presente sperimentazione, per quanto riguarda il contenuto di C<12, non sono state individuate significative differenze nella biomassa aerea tra le piante

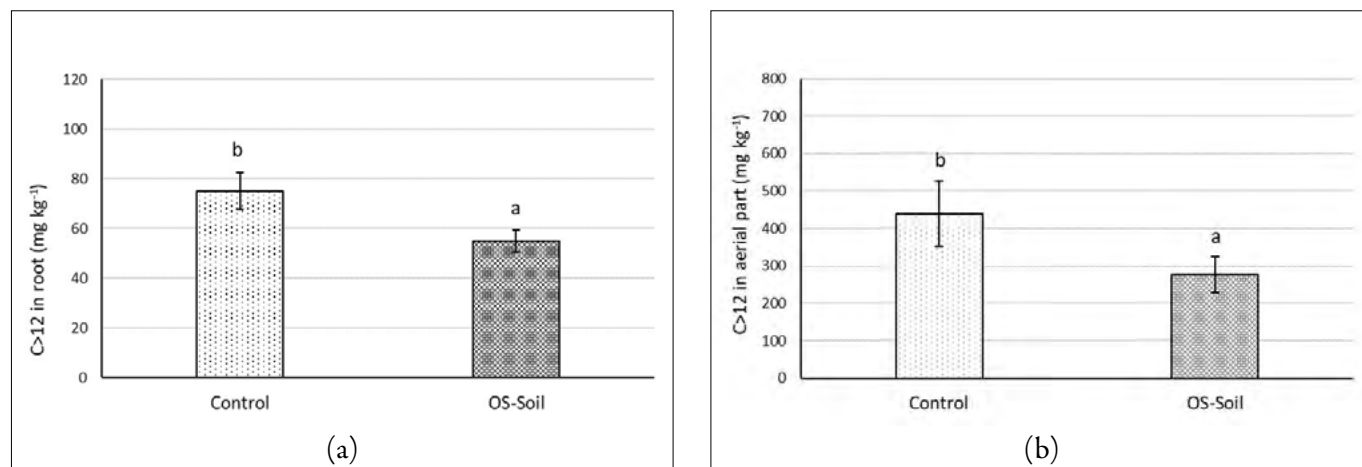


FIGURA 2. Concentrazioni di idrocarburi C>12 nelle radici (a) e nelle parti aeree (b) delle piante di *Z. mays* cresciute in mesocosmi con suoli non contaminati (Control) e contaminati (OS-Soil). I dati rappresentano la media (\pm SD) di 5 repliche. I valori con la stessa lettera non sono significativamente differenti al livello di probabilità del 5% (Tukey's test).

cresciute nel suolo di controllo ($51.0 \pm 6.30 \text{ mg kg}^{-1}$) e sul suolo contaminato ($64.0 \pm 8.20 \text{ mg kg}^{-1}$). Nelle radici, il contenuto di C<12 era sempre più basso del limite di quantificazione, mentre VOCs e PAHs non sono stati rilevati nelle analisi del tessuto vegetale. Come nel test in microcosmo, anche nei mesocosmi sono stati trovati PHCs nel suolo contaminato; la concentrazione iniziale di C>12 (TØ) era compresa tra 405 e 589 mg kg^{-1} ed è diminuita con il tempo (60 giorni), sia nel terreno OS-Soil non vegetato (TF-NV) che vegetato (TF), rispettivamente del 51% e 62% (Fig. 3). Questo trend può essere attribuito ai processi naturali di attenuazione, ulteriormente incrementato dalla crescita delle piante nei trattamenti vegetati, confermando quanto era stato osservato nel test in microcosmo.

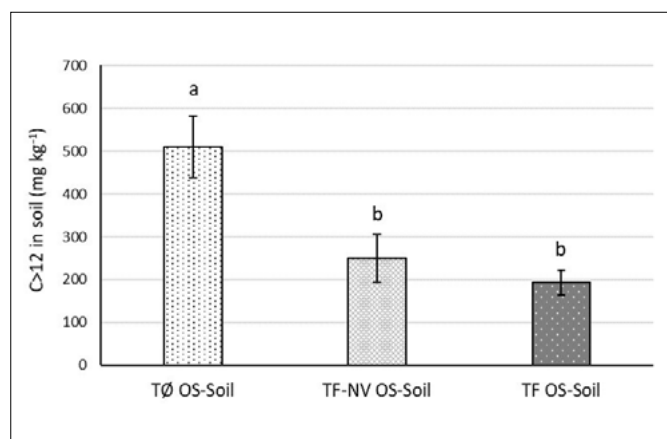


FIGURA 3. Concentrazioni di idrocarburi C>12 all'inizio (TØ) ed alla fine del test in mesocosmo in terreni contaminati (OS-Soil) non vegetati (TF-NV) e vegetati (TF). I dati rappresentano la media (\pm SD) di 5 repliche. I valori con la stessa lettera non sono significativamente differenti al livello di probabilità del 5% (Tukey's test).

Inoltre, sono state osservate concentrazioni più basse di PAHs nel suolo contaminato durante il test mesocosmo, rispetto a quelle trovate nel microcosmo; è ipotizzabile, pertanto, che il tempo trascorso tra la sperimentazione in microcosmo e quella in mesocosmo, abbia portato ad una riduzione di concentrazione di idrocarburi nei terreni OS-Soil. Tuttavia, il contenuto di PAHs rilevabili è diminui-

to con lo stesso trend riscontrato nel test in microcosmo, mentre i VOCs erano al di sotto del limite di rilevabilità.

3.1.5 Test in campo

La resa delle piante raccolte nel plot di controllo risultavano in accordo con la resa media di *Z. mays* nel nord Italia (Amaducci et al., 2000; González-García et al., 2013). La biomassa totale delle piante cresciute nel suolo OS-Soil è stata invece pari a 12.8 kg m^{-2} , circa il 34% in meno rispetto alla biomassa delle piante cresciute nei terreni di controllo, i.e. 19.4 kg m^{-2} . Gli idrocarburi accumulati nelle radici, nella parte aerea e nella granella di mais (cariosside) sono rappresentati principalmente da C>12 e la concentrazione non è risultata significativamente diversa tra piante cresciute nel suolo OS-Soil e Control (Fig. 4). Nella granella sono stati rilevati anche idrocarburi C<12, ma non sono state riscontrate differenze tra le concentrazioni rilevate nelle piante cresciute sui suoli di controllo ($6.0 \pm 0.85 \text{ mg kg}^{-1}$) rispetto a quelle cresciute sui suoli contaminati ($6.10 \pm 0.34 \text{ mg kg}^{-1}$).

La presenza di C>12 nelle piante cresciute nel suolo dove i PHCs non erano presenti, come già evidenziato nel test in micro e mesocosmo, suggerisce ancora un'origine biogenica e non petrolifera di questi composti. Questi risultati confermano che lo scarso raccolto delle piante di mais cresciute in terreno contaminato non sia dovuto all'assorbimento da parte delle piante di idrocarburi, ma ad un deterioramento delle qualità del suolo. Riguardo alla presenza nel suolo delle frazioni di C>12, queste sono state esclusivamente individuate nel OS-Soil (Fig. 5), mentre le concentrazioni di PAHs, VOCs, e C<12 erano sotto il limite di quantificazione in entrambi i suoli OS-Soil e Control.

Il processo di aratura utilizzato per la preparazione della semina potrebbe aver contribuito alla degradazione di PAHs originariamente presenti nel suolo contaminato. Le pratiche agronomiche, infatti, possono agire sul suolo in modo simile alle tecnologie di trattamento del suolo di landfarming (Franchi et al., 2016). Nelle presenti condizioni sperimentali, gli idrocarburi nel suolo contaminato non sono stati assorbiti dalle piante e non si sono accumulati nei tessuti vegetali o nella granella, escludendo il rischio di accumulo nella catena alimentare.

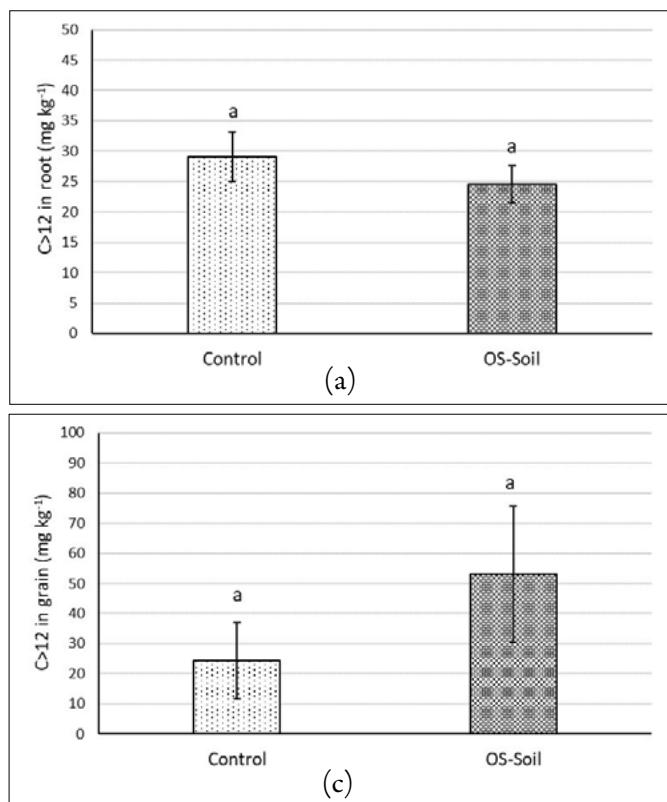


FIGURA 4. Concentrazioni di idrocarburi C>12 nelle radici (a), germogli (b) e granella (c) di *Z. mays*, cresciuto in terreni non contaminati (Control) e contaminati (OS-Soil). I dati rappresentano la media (\pm SD) di 5 repliche. I valori con la stessa lettera non sono significativamente differenti al livello di probabilità del 5% (Tukey's test).

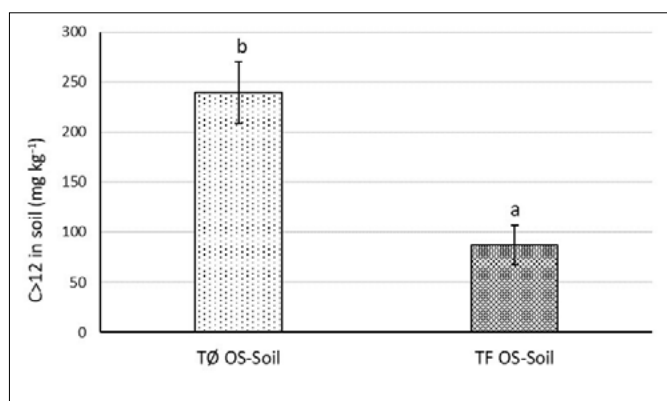
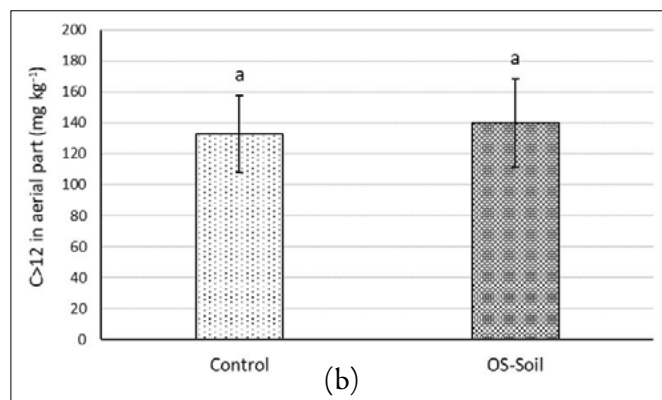


FIGURA 5. Concentrazioni di idrocarburi C>12 in campioni di OS-Soil all'inizio (TØ) ed alla fine (TF) del test di campo. I dati rappresentano la media (\pm SD) di 5 repliche. I valori con la stessa lettera non sono significativamente differenti al livello di probabilità del 5% (Tukey's test).

3.2 Verifica uptake in *Lupinus albus* e *Raphanus sativus* – Caso “B”

3.2.1 Caratterizzazione suolo

Gli idrocarburi trovati esclusivamente nel suolo contaminato erano rappresentati dalla sola frazione C>12 in concentrazione di 340 ± 31 mg kg⁻¹. Il suolo contaminato mostra (Tabella 1) una tendenza dei valori del pH a spostarsi leggermente verso la basicità, mentre il P disponibile sembra non essere influenzato dalla contaminazione da idrocarburi. Il contenuto di carbonio organico totale è ri-



sultato significativamente più alto nel suolo contaminato da PHC di circa il 64% rispetto al suolo non contaminato. Gli idrocarburi nel suolo possono alterare il bilancio degli elementi, come osservato nel suolo contaminato per il rapporto C:N (21:1) che è risultato molto più alto rispetto ai valori che si riscontrano generalmente nei suoli agricoli (circa 10:1), dove invece la mineralizzazione e l'umidificazione sono ben bilanciate. Trends simili sono stati riportati in letteratura, dove è stato visto che un incremento degli idrocarburi nel suolo comporta un aumento del contenuto di carbonio organico totale ed una conseguente alterazione del rapporto C:N (Devatha et al., 2019). La considerevole riduzione della disponibilità di Ca e Mg e, meno evidente, di K, sono probabilmente dovuti all'effetto della pellicola che gli idrocarburi formano sui siti di scambio carichi negativamente. La presenza di idrocarburi, infatti, diminuisce l'assorbimento di elementi minerali da parte delle piante e riduce la produzione di biomassa. La durata di questi effetti, che sono particolarmente evidenti nella rizosfera e possono influenzare l'assorbimento di nutrienti e contaminanti da parte della pianta (Koshlaf and S Ball, 2017), dipende dalle condizioni del suolo e dell'ambiente.

Tabella 2. proprietà chimico-fisiche dei terreni contaminati da idrocarburi (PHC) e non contaminati (NC). I valori sono la media di n. 3 repliche (\pm SD).

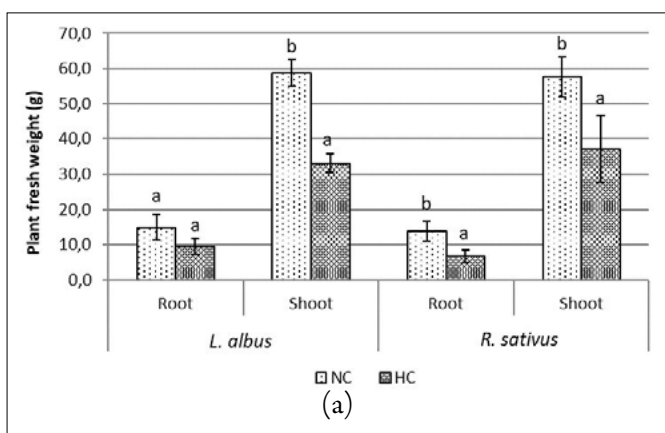
	NC	HC
Textural class (IUSS ^a)	Sand	Sand
pH	7.23 \pm 0.03	7.81 \pm 0.02
EC (dS cm ⁻¹)	0.41 \pm 0.01	0.26 \pm 0.02
CEC (Cmol ₍₊₎ kg ⁻¹)	20.3 \pm 0.9	10.5 \pm 0.02
TOC (mg kg ⁻¹)	4822 \pm 120	7900 \pm 113
Total N (mg kg ⁻¹)	387 \pm 62	372 \pm 24
Available Ca (mg kg ⁻¹)	2018 \pm 6.32	0.66 \pm 0.05
Available Mg (mg kg ⁻¹)	125 \pm 1.39	46.5 \pm 1.22
Available K (mg kg ⁻¹)	68.3 \pm 0.99	58.3 \pm 1.94
Available P (mg kg ⁻¹)	57.8 \pm 1.58	59.6 \pm 1.14
C:N	12.5	21.4

3.2.2 Test in mesocosmo

Anche se tutte le piante di *L. albus* e *R. sativus* sono sopravvissute, quelle cresciute sui suoli contaminati mostra-

no una significativa riduzione della (Fig. 6). Solo le radici di lupino non hanno mostrato alcuna variazione di biomassa tra suolo non contaminato e suolo contaminato.

Un'alta riduzione della crescita è stata osservata nelle piante di *R. sativus*. Il peso fresco e secco delle radici cresciute in suolo contaminato (rispettivamente 6.74 ± 1.72 g



differenti famiglia botanica. Le leguminose sono in grado di bloccare l'azoto atmosferico attraverso un'associazione simbiotica con i batteri e sono generalmente meno influenzati dallo squilibrio nutrizionale del suolo (C:N ratio) causato dalla presenza di PHCs (Hall et al., 2011; Kaur et al., 2017). Inoltre, la maggiore dimensione dei semi di lupino

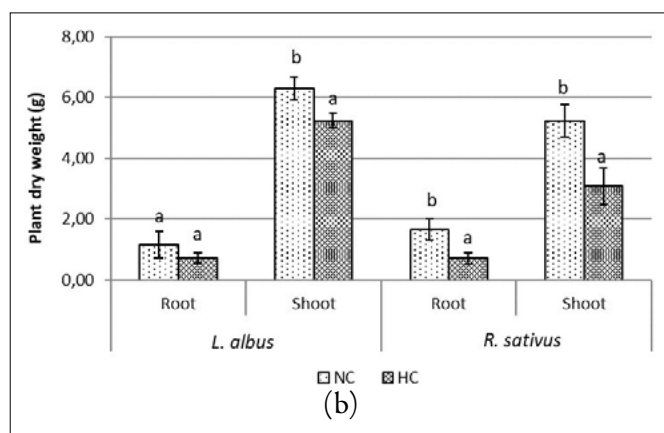


FIGURA 6. Peso fresco (a) e peso secco (b) di *L. albus* e *R. sativus* cresciuti in suoli non contaminati (NC) e contaminati da PHC (HC). I dati sono riportati come medie ($n=5$) \pm SD e sono espressi in g. Le differenze significative tra i suoli sono indicate da lettere differenti al livello di probabilità del 5% (Tukey's HSD test).

e 0.71 ± 0.19 g) erano più bassi del 51.2% e 57.2% rispetto al suolo controllo (13.8 ± 2.86 g peso fresco e 1.66 ± 0.50 g peso secco). Similmente, riduzioni del 35.5% e 41.2% sono state trovate nel peso fresco e secco delle radici e della parte aerea delle piante cresciute su suolo contaminato (rispettivamente 37.2 ± 9.45 g e 3.07 ± 0.60 g), in confronto a quelle cresciute su suolo non contaminato (57.7 ± 5.69 g peso fresco e 5.22 ± 0.54 g peso secco). Relativamente al *L. albus*, i PHCs hanno ridotto il peso fresco (33.1 ± 2.61 g) e secco (5.22 ± 0.25 g) della biomassa rispettivamente del 43.7% e 17.0%, in confronto alle piante cresciute su suolo non contaminato (58.8 ± 3.79 g peso fresco e 6.29 ± 0.38 g peso secco). I pesi freschi e secchi delle radici di lupino sono risultati simili in entrambi i suoli. Nonostante l'inibizione della crescita delle radici primarie e la diminuzione del numero laterale delle radici delle piante che crescono in suoli contaminati da PAH, i risultati non hanno mostrato alcuna significativa differenza nel peso secco delle radici totali (radici primarie e laterali) raccolte da suoli contaminati e di controllo. Anche in questo caso la riduzione della crescita della pianta è stata probabilmente dovuta alla limitata disponibilità di acqua e nutrienti nel suolo causata dai PHCs, i quali si comportano da barriera fisica, come indicato da Kaur et al. (2017) e Lassalle et al. (2020). Un ulteriore fattore di inibizione dell'assorbimento di acqua e nutrienti può essere la formazione di una pellicola di PHC sul seme o sulla superficie della radice (Riskuwa-Shehu et al., 2017). Sebbene si conoscano molto bene gli effetti inibitori di PHCs sulla crescita della pianta, alcuni studi hanno riportato come i PHCs influenzano lo sviluppo della pianta in relazione alla specie vegetale, al tipo e concentrazione di idrocarburi petroliferi nel suolo e alle condizioni di crescita adottate (Liao et al., 2015a; Khan et al., 2018). Nel presente studio, la minor influenza dei PHCs sulla biomassa di lupino rapportato al ravanello può essere attribuita alla

rispetto ai semi di ravanello potrebbe aver corrisposto con una maggior riserva di nutrienti ed energia nella prima fase di crescita della piantina, rendendola indipendente dalle riserve del suolo (Merkl et al., 2004). I risultati delle analisi di PHC sui tessuti della pianta ha evidenziato un'alta concentrazione di idrocarburi C>12 nelle colture cresciute sul suolo non contaminato rispetto a quelle cresciute sul suolo contaminato. Nel *L. albus* la concentrazione di C>12 nei germogli e nelle radici nel suolo non contaminato è stata rispettivamente quattro e due volte maggiore, in confronto al suolo contaminato. Nel *R. sativus*, il contenuto di C>12 nei germogli e nelle radici nel suolo non contaminato era rispettivamente due e tre volte maggiore, rapportato a quelle cresciute nel suolo contaminato. Nel suolo contaminato, i germogli di entrambe le specie contengono una concentrazione simile di C>12, mentre nel suolo non contaminato, un alto contenuto è stato identificato nella parte aerea di *R. sativus*. Le radici di ravanello hanno sempre mostrato un significativo contenuto di C>12 rispetto alle radici di lupino in entrambi i suoli. Al contrario, idrocarburi C<12 sono stati identificati esclusivamente nella parte aerea di entrambe le specie, e non nelle radici, a concentrazioni non significativamente differenti tra piante cresciute in suoli non contaminati e contaminati (Tabella 3). Le concentrazioni di PAHs e VOC analizzate nei tessuti vegetali erano sempre al di sotto del limite di rilevabilità.

Nel nostro studio, così come riscontrato in letteratura e nel caso sperimentale "A", l'alto contenuto di C>12 nelle piante cresciute nei suoli non contaminati e l'assenza di altre frazioni di idrocarburi nei tessuti analizzati suggeriscono l'origine biogenica di C>12. Queste osservazioni sembrano confermare che anche in questo caso i PHC hanno un'influenza negativa sullo sviluppo della biomassa delle piante cresciute in un suolo contaminato non attribuibile all'assorbimento di idrocarburi, ma al deterioramento

Tabella 3. concentrazioni (mg kg⁻¹) di idrocarburi C<12 e C>12 nelle radici e nei germogli di *L. albus* e *R. sativus* cresciuti in terreni non contaminati (NC) e contaminati da PHC (HC)

	Soil	C<12		C>12	
		Root	Shoot	Root	Shoot
<i>L. albus</i>	NC	< ql	4.94±1.26 a	28.4±5.40 b	313±18.6 b
	HC	< ql	3.12±0.54 a	13.4±2.07 a	75.6±8.91 a
<i>R. sativus</i>	NC	< ql	14.5±1.16 a	246±17.8 b	329±38.3 b
	HC	< ql	10.4±3.07 a	81.6±24.0 a	145±29.8 a

delle condizioni naturali del suolo. Alla fine del presente esperimento, la frazione di C>12 è stata individuata solo nel suolo contaminato, mentre la frazione di C<12 era al di sotto del limite di quantificazione per entrambi i suoli contaminato (HC) e non contaminato (NC). La concentrazione iniziale di C>12 (TØ) nel suolo HC aveva una media di 340±29 mg kg⁻¹ ed è stata registrata una diminuzione significativa del contenuto di C>12 nel tempo (60 giorni) sia nel suolo non vegetato (210±35 mg kg⁻¹) sia nel suolo vegetato (*L. albus* vegetato: 152±13 mg kg⁻¹ e *R. sativus* vegetato: 194±17 mg kg⁻¹). La diminuzione di idrocarburi nel suolo contaminato da PHC potrebbe essere dovuta a processi naturali, all'incremento della rizodegradazione microbica stimolata dalla presenza delle piante, e dalla degradazione facilitata dalla secrezione di enzimi da parte delle piante nella rizosfera (Balasubramaniam 2015). I risultati ottenuti in questa sperimentazione relativi al contenuto di PHC nelle piante indicano che l'assorbimento della pianta non ha contribuito alla diminuzione di PHCs nei terreni. Le misure di emergenza ed il tempo intercorso tra lo sversamento ed il suolo nel tempo TØ potrebbero aver contribuito ad una rapida volatilizzazione, percolazione o degradazione della frazione più mobile e dei composti a peso molecolare più basso, originariamente presente nel suolo contaminato.

3.3 Verifica uptake su *Zea Mays* – Sito “C” – CASO REALE

I campioni di mais 1, 2 e 3 sono cresciuti in un'area con range di contaminazione dei terreni lievemente superiore alle CSC previste da d.m. 46/19 (dell'ordine dei 60 mg kg⁻¹), mentre i campioni di mais 4 e 5 sono cresciuti in un'area non impattata. Le concentrazioni di idrocarburi C10-C40 riscontrate nei campioni di mais 1, 2 e 3 sono risultate essere comprese tra 52 e 65 mg kg⁻¹, mentre le analisi sui campioni mais 4 e 5 hanno restituito concentrazioni di idrocarburi C10-C40 rispettivamente di 89 e 110 mg kg⁻¹ (Tabella 4).

I campioni di *Triticum* 1, 2 e 3 sono cresciuti in un'area con range di contaminazione dei terreni superiori alle CSC previste da d.m. 46/19 (concentrazioni di idrocarburi C10-C40 comprese tra 97 e 770 mg kg⁻¹), mentre i campioni di *Triticum* 4 e 5 sono cresciuti in un'area non impattata.

Le concentrazioni di idrocarburi C10-C40 riscontrate nei campioni di *Triticum* 11÷3 sono risultate essere comprese tra 56 e 96 mg kg⁻¹ nella granella e tra 180 e 860 mg kg⁻¹ nei fusti, mentre le analisi sui campioni *Triticum* 4 e 5 hanno restituito concentrazioni di idrocarburi C10-C40 rispettivamente di 130 e 110 mg kg⁻¹ nella granella e 800 e 970 mg kg⁻¹ nei fusti (Tabella 5).

Tabella 4. Esiti delle analisi eseguite sui campioni di trinciato di mais (senza radici) e sui campioni di *Triticum* (granella e fusto)

Parametro	ID Campione	Z. mays 1	Z. mays 2	Z. mays 3	Z. mays 4	Z. mays 5
	u.m.					
Idrocarburi (C10-C40)	(mg kg ⁻¹)	52	65	52	89	110
Alifatici C13-C18	(mg kg ⁻¹)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Alifatici C19-C36	(mg kg ⁻¹)	49	64	52	89	110
Aromatici C11-C12	(mg kg ⁻¹)	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Aromatici C13-C22	(mg kg ⁻¹)	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Aromatici C23-C40*						
*riferito solo ai dibenzo_pireni: dibenzo (a,b), (a,l), (a,i), (a,e) pirene	(mg kg ⁻¹)	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Parametro	ID Campione	Tipo campione	Triticum 1	Triticum 2	Triticum 3	Triticum 4
	u.m.					
Idrocarburi (C10-C40)	(mg kg ⁻¹)	Granella	72	96	56	130
Idrocarburi (C10-C40)	(mg kg ⁻¹)	Fusto	860	180	370	800

Alla luce di tali esiti si potrebbe ipotizzare l'assenza di contributi apprezzabili di idrocarburi di origine petrolifera nei campioni analizzati, attribuendo le differenze di concentrazioni riscontrate alla variabilità degli idrocarburi di origine biogenica presenti all'interno delle piante analizzate, anche se non è possibile dimostrarlo con specifica metodica analitica.

È stato inoltre osservato come l'evento abbia verosimilmente causato una diminuzione della resa dei raccolti, non determinabile in maniera accurata (si stima circa 20-25%), sia per il tardivo raccolto, sia per la contaminazione non omogeneamente distribuita. Similmente a quanto osservato negli altri test, la riduzione della produzione di biomassa ed il conseguente scarso raccolto, ai quali non corrisponde un significativo accumulo di concentrazione di idrocarburi nel tessuto della pianta, risulta attribuibile al generale deterioramento della qualità del suolo contaminato.

Ad oggi, a fronte dello scoglio tecnico normativo circa l'inapplicabilità della valutazione del rischio agroalimentare sanitario sulle matrici vegetali in aree contaminate da idrocarburi, indicatore utile per la valutazione del ripristino delle condizioni dei terreni ante-evento sembra essere individuabile nei parametri di crescita e sviluppo della pianta e nella ripresa della produzione di biomassa nei range ante evento.

4. CONCLUSIONI

La drastica riduzione della crescita della pianta è il principale effetto dovuto allo sversamento di prodotti petroliferi in un suolo agricolo. La diminuzione del raccolto non corrisponde ad un significativo accumulo di concentrazione di idrocarburi e PAH nel tessuto della pianta ed è piuttosto da attribuire ad una riduzione della fertilità del suolo. I risultati del presente studio indicano che la contaminazione del suolo da idrocarburi non ha corrisposto con un trasferimento degli stessi nella catena alimentare. Per ripristinare la produttività del suolo, dopo le prime azioni di emergenza, è necessario indirizzare la progettazione del risanamento verso interventi di bonifica che migliorino l'attività metabolica della popolazione microbica così da accelerare la degradazione degli idrocarburi.

Secondo la normativa italiana (i.e. d.m.46/19) il suolo contaminato da idrocarburi può essere utilizzato ad uso umano quando la concentrazione di idrocarburi nel suolo è al di sotto di livelli soglia (CSC, allegato 2, d.m. 46/19) o quando la valutazione del rischio agroalimentare sanitario dimostra che le concentrazioni di idrocarburi presenti nelle piante non comportino rischio al consumatore. Tuttavia, le frazioni di idrocarburi $C > 12$ e $C < 12$ eventualmente presenti nel tessuto vegetale potrebbero avere indistintamente sia origine biogenica che petrolifera.

Non essendoci una metodica analitica valida ed accreditata per valutare l'origine dell'idrocarburo, l'unica strada percorribile per supportare l'ipotesi dell'origine biogenica sembra sia la comparazione tra i campioni raccolti nelle aree contaminate con quelli delle aree limitrofe non interessate dalla contaminazione, che possono essere utilizzate come controllo.

BIBLIOGRAFIA

- ADAM, G., DUNCAN, H., 2002. *Influence of diesel fuel on seed germination*. *Environ. Pollut.* 120, 363–370. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00119-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00119-7).
- ADIEZE, I.E., ORJI, J.C., NWABUEZE, R.N., ONYEZE, G.O.C., 2012. *Hydrocarbon stress response of four tropical plants in weathered crude oil contaminated soil in microcosms*. *Int. J. Environ. Stud.* 69, 490–500. <https://doi.org/10.1080/00207233.2012.665785>.
- AMADUCCI, S., AMADUCCI, M.T., BENATI, R., VENTURI, G., 2000. *Crop yield and quality parameters of four annual fibre crops (hemp, kenaf, maize and sorghum) in the North of Italy*, in: *Industrial Crops and Products*. pp. 179–186. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(99\)00063-1](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(99)00063-1).
- ATHAR, H. UR R., AMBREEN, S., JAVED, M., HINA, M., RASUL, S., ZAFAR, Z.U., MANZOOR, H., OGBAGA, C.C., AFZAL, M., AL-QURAINY, F., ASHRAF, M., 2016. *Influence of sub-lethal crude oil concentration on growth, water relations and photosynthetic capacity of maize (Zea mays L.) plants*. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 18320–18331. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6976-7>.
- BALASUBRAMANIAM A. (2015). *The influence of plants in the remediation of petroleum hydrocarbon-contaminated sites*. *Pharm Anal Chem Open Access* 1:1–11. <https://doi.org/10.4172/paco.1000105>.
- BALLIANA, A.G., MOURA, B.B., INCKOT, R.C., BONA, C. (2017). *Development of Canavalia ensiformis in soil contaminated with diesel oil*. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 979–986. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7674-1>.
- DEVATHA CP, VISHNU VISHAL A, PURNA CHANDRA RAO J (2019). *Investigation of physical and chemical characteristics on soil due to crude oil contamination and its remediation*. *Appl Water Sci* 9:3. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0970-4>.
- EEA (2014). *Progress in management of contaminated sites - Indicator Assessment | Data and maps*. Copenhagen, Denmark.
- EGIG (2018). *Gas pipeline incidents. 10th Report of the European Gas Pipeline Incident Data Group (period 1970 – 2016)*.
- EPA - UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2007a). *Method 3545A Pressurized fluid extraction (PFE)*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- EPA - UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2007b). *Method 8015C Nonhalogenated organics by gas chromatography*.
- EPA - UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2014). *Method 5021A Volatile organic compounds in various sample matrices using equilibrium headspace analysis*. Duluth, MN, USA
- EPA - UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2014a). *Priority Pollutant List*.
- EPA - UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2014b). *Method 5021A Volatile organic com-*

- pounds in various sample matrices using equilibrium headspace analysis. Duluth, MN, USA.
- EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2017). *Method 8260D Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- EPA - UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2017). *Method 8270E Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- FISMES, J., PERRIN-GANIER, C., EMPEREUR-BISSONNET, P., MOREL, J.L. (2002). *Soil-to-root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soils*. J. Environ. Qual. 31, 1649. <https://doi.org/10.2134/jeq2002.1649>.
- FRANCHI, E., AGAZZI, G., ROLLI, E., BORIN, S., MARASCO, R., CHIABERGE, S., CONTE, A., FILTRI, P., PEDRON, F., ROSELLINI, I., BARBAFIERI, M., PETRUZZELLI, G. (2016). *Exploiting hydrocarbon-degrading indigenous bacteria for bioremediation and phytoremediation of a multicontaminated soil*. Chem. Eng. Technol. 39, 1676–1684. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500573>.
- GONZÁLEZ-GARCÍA, S., BACENETTI, J., NEGRI, M., FIALA, M., ARROJA, L. (2013). *Comparative environmental performance of three different annual energy crops for biogas production in Northern Italy*. J. Clean. Prod. 43, 71–83. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.017>.
- HALL J, SOOLE K, BENTHAM R (2011). Hydrocarbon phytoremediation in the family *Fabaceae*- A review. Int. J. Phytoremediation 13:317–332.
- HAZAIMAH, M., ALMANSOORY, A.F., MUTALIB, S.A., KANAAN, B. (2019). *Effects of plant density on the bioremediation of soils contaminated with polyaromatic hydrocarbons*. Emerg. Contam. 5, 123–127. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2019.03.001>.
- HUNT LJ, DUCA D, DAN T, KNOPPER LD (2019). *Petroleum hydrocarbon (PHC) uptake in plants: A literature review*. Environ Pollut 245:472–484. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2018.11.012>.
- ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (2004). ISO 16703:2004 - Soil quality - Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography.
- ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (2016). ISO 18763:2016 - Soil quality - Determination of the toxic effects of pollutants on germination and early growth of higher plants.
- KAUR N, ERICKSON TE, BALL AS, RYAN MH (2017). *A review of germination and early growth as a proxy for plant fitness under petrogenic contamination — knowledge gaps and recommendations*. Sci. Total Environ. 603–604:728–744.
- KHAN MAI, BISWAS B, SMITH E, et al. (2018). *Toxicity assessment of fresh and weathered petroleum hydrocarbons in contaminated soil - a review*. Chemosphere. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.08.094>.
- Khan, S., Aijun, L., Zhang, S., Hu, Q., Zhu, Y.G., 2008. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in lettuce grown in the soils contaminated with long-term wastewater irrigation. J. Hazard. Mater. 152, 506–515. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.014>
- Kelly-Hooper, F., Farwell, A.J., Pike, G., Kennedy, J., Wang, Z., Grunsky, E.C., Dixon, D.G., 2013. Is it clean or contaminated soil? Using petrogenic versus biogenic GC-FID chromatogram patterns to mathematically resolve false petroleum hydrocarbon detections in clean organic soils: A crude oil-spiked peat microcosm experiment. Environ. Toxicol. Chem. 32, 2197–2206. <https://doi.org/10.1002/etc.2285>
- Kisic, I., Jurisic, A., Durn, G., Mesic, H., Mesic, S., 2010. Effects of hydrocarbons on temporal changes in soil and crops. African J. Agric. Res. 5, 1821–1829.
- Koshlaf E, S Ball A (2017) Soil bioremediation approaches for petroleum hydrocarbon polluted environments. AIMS Microbiol 3:25–49. <https://doi.org/10.3934/microbiol.2017.1.25>
- Lassalle G, Fabre S, Credoz A, et al (2020) Monitoring oil contamination in vegetated areas with optical remote sensing: A comprehensive review. J. Hazard. Mater. 393:122427
- Legislative Decree 152/2006 (2006) Rules in environmental field. Italian Official Journal
- Liao C, Xu W, Lu G, et al (2015a) Accumulation of hydrocarbons by maize (*Zea mays* L.) in remediation of soils contaminated with crude oil. Int J Phytoremediation 17:693–700. <https://doi.org/10.1080/15226514.2014.964840>
- LIAO, C., XU, W., LU, G., LIANG, X., GUO, C., YANG, C., DANG, Z. (2015b). Accumulation of hydrocarbons by maize (*Zea mays* L.) in remediation of soils contaminated with crude oil. Int. J. Phytoremediation 17, 693–700. <https://doi.org/10.1080/15226514.2014.964840>.
- MADep - MASSACHUSETTS DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION (2002). *Characterizing risks posed by petroleum contaminated sites: Implementation of the MADep VPH/EPH approach*. Final Policy. Boston, MA.
- MERKL N, SCHULTZE-KRAFT R, INFANTE C (2004). *Phytoremediation in the Tropics-The effect of crude oil on the growth of tropical plants*. Bioremediat J 8:177–184. <https://doi.org/10.1080/10889860490887527>
- MERKL, N., SCHULTZE-KRAFT, R., ARIAS, M. (2005). Influence of fertilizer levels on phytoremediation of crude oil-contaminated soils with the tropical pasture grass *Brachiaria brizantha* (Hochst. ex a. rich.) Stapf. Int. J. Phytoremediation 7, 217–230. <https://doi.org/10.1080/16226510500215662>.
- OGBOGHODO, I.A., IRUAGA, E.K., OSEMWOTA, I.O., CHOKOR, J.U. (2004). An assessment of the effects of crude oil pollution on soil properties, germina-

- tion and growth of maize (*Zea mays*) using two crude types - Forcadors light and escravos light. *Environ. Monit. Assess.* 96, 143–152. <https://doi.org/10.1023/B:EMAS.0000031723.62736.24>.
- PATOWARY R, PATOWARY K, DEVI A, et al. (2017). Uptake of total petroleum hydrocarbon (TPH) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by *Oryza sativa* L. grown in soil contaminated with crude oil. *Bull Environ Contam Toxicol* 98:120–126. <https://doi.org/10.1007/s00128-016-1990-5>.
- PETRUZZELLI G, PEDRON F, ROSELLINI I, et al. (2016). *Polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metal contaminated sites: phytoremediation as a strategy for addressing the complexity of pollution*. In: ANSARI AA, SARVAJEET SINGH G, RITU G, et al. (eds) *Phytoremediation*. Springer International Publishing, pp 61–90.
- PINEDO, J., IBÁÑEZ, R., LIJZEN, J.P.A., IRABIEN, Á. (2013). *Assessment of soil pollution based on total petroleum hydrocarbons and individual oil substances*. *J. Environ. Manage.* 130, 72–79. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2013.08.048>.
- RISKUWA-SHEHU ML, IJAH UJJ, MANGA SB, BILBIS LS (2017). *Evaluation of the use of legumes for biodegradation of petroleum hydrocarbons in soil*. *Int J Environ Sci Technol* 14:2205–2214. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1303-5>.
- ROMMERSKIRCHEN, F., PLADER, A., EGLINTON, G., CHIKARAISHI, Y., RULLKÖTTER, J. (2006). *Chemo-taxonomic significance of distribution and stable carbon isotopic composition of long-chain alkanes and alkan-1-ols in C₄ grass waxes*. *Org. Geochem.* <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.12.013>.
- RUSIN, M., GOSPODAREK, J., NADGÓRSKA-SOCHA, A., BARCZYK, G. (2017). Effect of petroleum-derived substances on life history traits of black bean aphid (*Aphis fabae* Scop.) and on the growth and chemical composition of broad bean. *Ecotoxicology* 26, 308–319. <https://doi.org/10.1007/s10646-017-1764-9>.
- SUTTON, N.B., MAPHOSA, F., MORILLO, J.A., AL-SOUD, W.A., LANGENHOFF, A.A.M., GROTENHUIS, T., RIJNAARTS, H.H.M., SMIDT, H. (2013). *Impact of long-term diesel contamination on soil microbial community structure*. *Appl. Environ. Microbiol.* 79, 619–630. <https://doi.org/10.1128/AEM.02747-12>.
- TRAN, K., YU, C.C., ZENG, E.Y. (1997). Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California. 2. Petrogenic and biogenic sources of aliphatic hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 189–195. <https://doi.org/10.1002/etc.5620160213>.
- UNIONE PETROLIFERA (2019). *Annual Report 2019*.
- WANG, Z., YANG, C., KELLY-HOOPER, F., HOLLEBONE, B.P., PENG, X., BROWN, C.E., LANDRIAULT, M., SUN, J., YANG, Z. (2009). *Forensic differentiation of biogenic organic compounds from petroleum hydrocarbons in biogenic and petrogenic compounds cross-contaminated soils and sediments*. *J. Chromatogr. A* 1216, 1174–1191. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.12.036>.
- WANG, Z., YANG, C., KELLY-HOOPER, F., HOLLEBONE, B.P., PENG, X., BROWN, C.E., LANDRIAULT, M., SUN, J., YANG, Z. (2009). *Forensic differentiation of biogenic organic compounds from petroleum hydrocarbons in biogenic and petrogenic compounds cross-contaminated soils and sediments*. *J. Chromatogr. A* 1216, 1174–1191. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.12.036>.
- WANG Z, YANG C, YANG Z, et al. (2012). *Fingerprinting of petroleum hydrocarbons (PHC) and other biogenic organic compounds (BOC) in oil-contaminated and background soil samples*. *J Environ Monit* 14:2367–2381. <https://doi.org/10.1039/c2em30339f>.
- WYSZKOWSKI, M., SIVITSKAYA, V. (2012). *Changes in the content of organic carbon and available forms of macronutrients in soil under the influence of soil contamination with fuel oil and application of different substances*. *J. Elem.* 17, 139–148. <https://doi.org/10.5601/jelem.2012.17.1.12>.

Nature Based Solution per la bonifica in ambito urbano: un esempio di percorso interdisciplinare condiviso tra arte e scienza

Nature Based Solution for remediation in urban environment: an example of interdisciplinary path between art and science

LAURA PASSATORE*

Istituto di Ricerca sugli Ecosistemi Terrestri (IRET) - CNR, Monterotondo (Roma)

E-mail: laura.passatore@cnr.it

ANDREA CONTE

Associazione Climate Art Project, Andreco Studio

E-mail: info@andreco.org

*Corresponding author

SOMMARIO

Le Nature Based Solutions (NBS) costituiscono un importante strumento di ripristino ambientale che, oltre a garantire la bonifica o la messa in sicurezza dell'area di intervento, contribuisce agli obiettivi individuati a livello Europeo e Nazionale per un efficace contrasto del cambiamento climatico, la conservazione e il recupero della biodiversità, una migliore qualità della vita e della salute umana.

Nel presente capitolo verrà descritto il percorso ideato dall'artista e ingegnere ambientale Andreco che, attraverso progetti tra arte e scienza in collaborazione con il CNR e diverse Università, ha portato allo studio e alla realizzazione di soluzioni sostenibili per mitigare la contaminazione in ambiente urbano. I due progetti che verranno presentati, *Remediation* e *Flumen*, concentrandosi sullo studio di un ecosistema ripariale interno alla città di Roma, hanno affrontato diverse tematiche relative all'interazione pianta-contaminante: fitotecnologie, orti urbani, NBS, servizi ecosistemici, trasferimento dei contaminanti e monitoraggio ambientale. Gli studi sono stati condotti con un approccio multidisciplinare prevedendo, parallelamente all'analisi scientifica, percorsi partecipativi, culturali, sociali ed artistici che hanno coinvolto le comunità. I progetti hanno dimostrato che il dialogo tra arte e scienza contribuisce a costruire un senso di consapevolezza nei cittadini, tracciando un percorso che guarda alla vita e alle sue complessità per far fronte all'urgenza dell'attuale crisi ambientale.

Parole chiave: Ecosistema urbano, fitotecnologie, arte, bonifica, Nature Based Solutions

ABSTRACT

Nature Based Solutions (NBS) are an important restoration tool that, besides guaranteeing the site reclamation, contribute to the objectives fixed at European and National level for the climate challenge, for the conservation of biodiversity and for an improvement of life quality and human health.

An increasing number of case studies demonstrated the effectiveness of NBS both from a technical point of view, for the reclamation of polluted areas and for environmental

restoration, and from a cultural and social point of view. In fact, NBS are well suited to be included in multidisciplinary projects that consider, in addition to the scientific aspects, participatory, cultural, social and artistic activities.

This chapter describes a process devised by the artist and environmental engineer Andreco. This path, developed through projects on art and science, in collaboration with the Italian CNR and Universities, led to the study and implementation of sustainable solutions to mitigate contamination in the urban ecosystem. The two projects described in this paper, *Remediation* and *Flumen*, focused on the study of a riparian ecosystem within the city of Rome and addressed various issues related to plant-contaminant interaction: phytotechnologies, urban gardens, NBS, ecosystem services, transfer of contaminants and environmental monitoring. The studies were carried-out through a multidisciplinary approach that, in addition to the scientific analysis, included participatory, cultural, social and artistic activities that involved citizens. The participatory survey on metal pollution highlighted the strict interconnection among environmental matrices (soil/water/bioma) and thus the risk of contamination transfer. A pilot experiment of phytoremediation demonstrated how differently plant species respond to contamination, activating different physiological systems that regulate the translocation of contaminants from soil to the roots, up to the leaves. Realising the "Aula Verde", the Authors wanted to create an NBS and a land-art work that serve as a paradigm and public space to explore the multiple benefits associated with Nature Based Solutions. The art expressed through installations, sculptures, tapestries and performances raised curiosity about scientific issues and contributed to spread environmental information making concepts easily understandable. The projects showed that the dialogue between art and science contributes to build a sense of awareness in citizens, tracing a path involving life and its complexities in order to cope with the urgency of the current environmental crisis.

Keywords: Urban ecosystem, phytotechnologies, art, remediation, Nature Based Solutions

1. INTRODUZIONE

Sempre più pressante è l'esigenza di recuperare spazi urbani e periurbani inutilizzati perché interessati da contaminazione. Aree portuali, cave o complessi industriali dismessi e inglobati nel tessuto urbano attirano l'interesse di imprenditori e Amministrazioni Comunali che mirano alla loro riconversione. Purtroppo, tali spazi spesso rimangono inutilizzati per decine di anni a causa delle difficoltà amministrative ed economiche legate ad una loro bonifica. L'utilizzo delle piante nella riconversione di queste aree è una soluzione che offre sostenibilità a livello economico e ambientale ma che purtroppo trova ancora ostacoli dal punto di vista amministrativo-procedurale. Mentre stiamo assistendo ad un graduale adattamento della normativa a questo tipo di interventi, rimane essenziale diffondere l'informazione e la conoscenza sui processi alla base delle fitotecnologie perché si possa presto passare anche in Italia ad una loro applicazione su larga scala.

Sempre più casi studio dimostrano l'efficacia di tali tecnologie sia dal punto di vista tecnico, nella decontaminazione delle aree inquinate con risultati anche nei servizi ecosistemici, che da un punto di vista culturale e sociale. Infatti, le fitotecnologie si prestano ad essere inserite in progetti multidisciplinari che considerano, oltre alla parte scientifica, percorsi partecipativi, culturali, sociali ed artistici che coinvolgono gli abitanti.

1.1 Nature Based Solutions e fitotecnologie

A partire dagli anni '80 nuovi concetti come "sviluppo sostenibile", "biodiversità", "capitale naturale" e "servizi ecosistemici" hanno iniziato ad emergere e diffondersi, sono stati elaborati diventando oggetto di studio ed entrando nella normativa Nazionale e Internazionale. Tali principi hanno aperto la strada ad una rivalutazione in chiave antropocentrica dell'utilità di "soluzioni basate sulla natura" riconosciute ormai a livello internazionale come "*Nature-Based Solutions* (NBS)", concetto introdotto specificatamente per promuovere la natura come strumento per far fronte alle sfide di adattamento e mitigazione alla crisi climatica (Nesshöver *et al.*, 2017).

Il termine è poi comunemente entrato nelle linee guida Europee ed il suo significato è stato esteso a tutte le "azioni che mirano a sostenere le comunità nell'affrontare le diverse sfide ambientali, sociali ed economiche in modo sostenibile. Le NBS sono azioni ispirate, supportate o imitate dalla natura" (Bauduceau *et al.*, 2015).

In questo ampio spettro di soluzioni che rientrano nel significato con cui la Comunità Europea ha identificato le NBS, oltre a ripristino di ecosistemi, forestazione e controllo delle inondazioni, sono compresi i sistemi di bonifica che sfruttano processi basati sulle piante. Quando le NBS sono applicate come strumenti di ripristino ambientale si parla di "fitotecnologie", che comprendono anche la bonifica tramite le piante, spesso identificata come "fitorimedio". Tali tecnologie si basano sull'utilizzo di piante erbacee o arboree per il trattamento di contaminanti come metalli pesanti, elementi radioattivi e composti organici nel suolo, nelle acque di falda, nelle acque superficiali ed in scarichi

di origine agricola, civile o industriale. Alcune di queste tecnologie sono diventate interessanti alternative ai sistemi di depurazione e bonifica convenzionali, grazie ai costi relativamente bassi e alle numerose esternalità positive connesse a tali interventi (paesaggio, biodiversità, funzionalità ecologica, assorbimento CO₂, regolazione flussi di acqua). Altre fitotecnologie sono applicate in ambito urbano per l'attenuazione dei carichi inquinanti nell'aria e nelle acque di prima pioggia, in questo caso spesso si parla di "*green infrastructures*", i cui benefici vanno ben al di là degli obiettivi di mitigazione della contaminazione.

L'approccio fitotecnologico comprende una vasta gamma di tecniche che possono essere applicate in diversi contesti; in alcuni casi, può agire contemporaneamente su combinazioni di contaminanti di natura diversa.

Ormai che i processi base delle fitotecnologie sono stati ampiamente dimostrati sul piano scientifico, e che in alcuni paesi come Stati Uniti e Canada le tecnologie "fito" vengono comunemente applicate al pari delle più convenzionali soluzioni di bonifica, anche in Italia si sta risvegliando l'interesse per le fitotecnologie. Tuttavia, molti sono ancora gli ostacoli da superare per una loro effettiva applicazione nella bonifica di siti contaminati e nella pianificazione di *green infrastructures* nelle nostre città. Le criticità che ad oggi ostacolano l'applicazione su larga scala di queste tecniche sono fondamentalmente di tipo normativo-procedurale e sociale. Le prime riguardano l'iter applicativo che spesso non si adatta allo standard delle tradizionali bonifiche, la valutazione dei benefici a lungo termine, l'assimilazione dei benefici per la società e l'ambiente all'interno delle valutazioni progettuali e l'indeterminatezza tecnica che rendono difficile prevederne i tempi di intervento e stabilirne aprioristicamente alcuni parametri progettuali; per questi argomenti si rimanda ad un lavoro pubblicato nel 2019 dallo stesso autore (Passatore *et al.*, 2019). Le criticità di tipo sociale invece sono legate alla scarsa diffusione delle conoscenze relative alle fitotecnologie tra i professionisti che lavorano nel campo delle bonifiche e della pianificazione urbana e in generale ad una scarsa coscienza sociale circa le potenzialità delle piante nella mitigazione della contaminazione.

Il presente articolo vuole far luce proprio su questi temi, presentando un'esperienza pluriennale che ha coinvolto i cittadini in eventi sociali tra arte e scienza con l'obiettivo di esplorare e divulgare le potenzialità del mondo vegetale nel far fronte a criticità ambientali e sfide globali.

1.2 Fitotecnologie e coscienza sociale, esempi di esperienze passate

Perché le fitotecnologie realizzino il loro pieno potenziale, devono essere sviluppate attraverso un approccio inclusivo e partecipato, coinvolgendo le comunità locali e tutti i portatori di interesse; solo così tali soluzioni contribuiranno alla sostenibilità, intesa in ogni sua declinazione (Esteves, 2017; Nesshöver *et al.*, 2017; Keestra *et al.*, 2018). Specialmente quando applicate in contesti urbani e periurbani, le azioni di "*phytomanagement*" dovrebbero essere pianificate e implementate in connessione con le comunità locali al fine di informarle circa le problematiche e le opportunità del

sito dove si interviene adattando il progetto alle esigenze dei cittadini (Cundy *et al.*, 2016; Keestra *et al.*, 2018). Esistono solo pochi esempi di progetti di bonifica basati sulle fitotecnologie che abbiano perseguito anche l'obiettivo di coinvolgere nel processo le comunità locali (Wilschut *et al.*, 2013; Ware *et al.*, 2018). Certamente la gestione di un progetto di fitorimediazione in connessione con una platea di portatori di interesse diventa molto più complessa dovendone condividere e discutere gli step di progettazione ed eventualmente anche le attività *in situ*, tuttavia tali processi partecipativi, uniti alla trasparenza nelle operazioni, possono moltiplicare i vantaggi di una bonifica "fito", aumentando la fiducia verso questo tipo di interventi (Kumar *et al.*, 2020). Uno dei primi esempi di progetto di fitorimediazione partecipato è stato realizzato nel contesto della riconversione di un'area portuale contaminata nella città di Amsterdam (*Buiksloterham port*), gli obiettivi sono stati la bonifica (principalmente da zinco e idrocarburi policiclici aromatici) tramite fitorimediazione, accoppiato a produzione di biomassa e il recupero della funzionalità del luogo come parco pubblico e spazio per uffici. Le azioni, coordinate dallo studio *DEVLA Landscape Architects*, in collaborazione con Università di Ghent, sono state portate avanti secondo un approccio "bottom-up" con coinvolgimento nel progetto degli abitanti, e di volontari e studenti che hanno lavorato all'interno del parco (Wilschut *et al.*, 2013). Un secondo progetto di bonifica che ha posto particolare attenzione alla comunicazione e divulgazione dei risultati è stato realizzato tra il 2018 e il 2020 vicino Sydney, nella *White Bay Power Station*, ex sito industriale contaminato da idrocarburi e metalli pesanti. Oltre alla bonifica dei terreni, l'obiettivo è stato l'utilizzo dei processi ecologici come arte, gioco ed educazione al fine di creare un laboratorio urbano e un progetto dimostrativo; è attivo un sito web dedicato al progetto (<https://powerplantsphytoremediation.com/>) che descrive, anche attraverso filmati ripresi in continuo da telecamere fisse, l'attività di bonifica e gli eventi performativi organizzati sul sito. Il progetto è stato ideato e realizzato da "Urban Growth NSW", agenzia governativa per lo sviluppo urbano con la collaborazione di Università di Sydney e Newcastle. Purtroppo, è raro trovare esempi in cui attività di divulgazione e attività tecnico-scientifiche di bonifica e recupero ambientale siano bilanciate. Spesso, ove i progetti sono tecnicamente forti, scientificamente supportati e portati avanti con un serio monitoraggio ambientale, manca la parte divulgativa e viceversa, ove la parte divulgativa è curata, spesso mancano solide basi scientifiche. Infatti, il dialogo tra scienziati, tecnici delle bonifiche, architetti paesaggisti ed esperti in comunicazione è spesso complicato dalla diversità di linguaggi e approcci.

I progetti che verranno descritti nel presente articolo hanno tentato un avvicinamento tra questi diversi linguaggi, aprendo un dialogo tra architetti, scienziati e artisti e mantenendo un filo diretto con la comunità sul tema delle fitotecnologie.

1.3 Il ruolo dell'arte

In tema di fitotecnologie e bonifiche, l'arte ha un ruolo molto più rilevante di quanto si potrebbe pensare.

Aggiungere il punto di vista del linguaggio artistico su un progetto tecnico-scientifico aiuta ad avere una visione più globale del fenomeno e spesso aiuta anche a farlo recepire meglio. Rompere le barriere tra le discipline aiuta a considerare maggiormente la complessità del reale, dell'ecosistema mondo in cui ogni nostra azione ha una conseguenza e soprattutto una reazione. In primo luogo, una progettazione della forma dell'intervento, e un'attenzione all'estetica della piantumazione nel paesaggio deve far parte di ogni progetto di ripristino ambientale, soprattutto se questa avviene in ambito urbano e periurbano. Quando si opera tramite fitotecnologie, l'utilizzo delle specie vegetali non dovrebbe limitarsi alle finalità di bonifica e ripristino ambientale, dovrebbe anche avere l'obiettivo di creare composizioni esteticamente e spazialmente armoniche. Un rilevante esempio internazionale di design tramite le fitotecnologie, o Nature Based Solutions, sono le opere del Professor Kongjian Yu del Turenscap Group che ha disegnato paesaggi urbani come infrastrutture ecologiche con funzioni di approvvigionamento, regolazione, supporto alla vita, supporto culturale e spirituale.

Il ruolo dell'arte va oltre la progettazione della forma nello spazio, ma tocca tematiche profonde legate alla connessione tra gli esseri umani e la natura, indagando un rapporto che con gli anni si è andato a sfaldare ed oggi è di primaria importanza riallacciare. "Gli esseri umani sono la natura che prende conoscenza di sé", diceva il geografo francese Elisée Reclus già nella fine dell'800, ricordando che gli esseri umani insieme agli animali, alle piante, ai batteri e a tutti gli organismi viventi sono parte dello stesso complesso ecosistema e che comprometterlo significa compromettere noi stessi. Questa visione "ecocentrica" vuole modificare il punto di vista antropocentrico che ha portato alla compromissione degli ecosistemi terrestri. Il ribaltamento della concezione antropocentrica nei confronti del contesto naturale è uno dei punti di riferimento per l'"Arte Verde" quel filone di arte contemporanea legato agli studi ecologici e filosofici sulla questione ambientale, climatica e sociale. I fondatori dell'ecologia politica come Andre Gorz o Henri Lefebvre e poi i filosofi Felix Guattari, Gilles Deleuze, Bruno Latour e Donna Haraway sono tra i più influenti critici della cultura neoliberista. Questa base teorica si unisce ai pensieri più recenti introdotti anche da italiani come Stefano Mancuso, Emanuele Coccia e Leonardo Caffo, voci interessanti sul tema del rapporto contemporaneo tra natura e società, così come da Serenella Iovino e Marco Armiero nell'ambito delle "environmental humanities" (Lerda, 2018). Anche gli artisti visivi stanno tornando ad affrontare queste tematiche dando un forte contributo al dibattito. Tra quelli impegnati tra gli anni sessanta, settanta e ottanta ricordiamo Richard Long e Robert Smithson del movimento della Land Art, Giuseppe Penone e Mario Merz, del movimento dell'Arte Povera, l'artista concettuale Agnes Denes, Ana Mendieta e Joseph Beuys, con la sua scultura sociale e le settemila querce piantate, insieme a settemila macigni di basalto, durante la mostra *Documenta VII*, a Kassel (1982). Questa tematica viene oggi ripresa da artisti che fanno parte del filone dell'"Arte verde" anche detta Eco-Art o Ecological Art, artisti interessati al

tema ecologico, che con uno sguardo diverso rispetto ai precursori, mantengono un contatto diretto con il mondo della ricerca scientifica che ne influenza l'operato, tra questi si citano Olafur Eliasson, eletto tra gli ambasciatori per le Nazioni Unite sulla questione Climatica, Pierre Huyghe e Andreco (Adorno & Mastrangelo, 2021). Di Andreco, in particolare, viene citato il progetto Climate Art Project (Iovino, 2018).

Fernando Pessoa scriveva che «la scienza descrive le cose come sono; l'arte come sono sentite, come si sente che debbano essere». Il linguaggio dell'arte, parlando alle emozioni più profonde, riesce a trasmettere l'urgenza e l'importanza della questione ambientale in modo diverso rispetto alla divulgazione scientifica o al linguaggio tecnico e politico.

L'arte può suscitare e trasformare le emozioni, far nascere sentimenti di speranza, di responsabilità, di cura e di solidarietà (Ryan, 2016). L'arte può sia veicolare ragionamenti complessi, sia spingere l'immaginazione di chi osserva verso nuove prospettive e futuri desiderabili. L'arte, quindi, aggiunge una componente visiva, estetica, emozionale e concettuale al progetto tecnico della bonifica. Accostare un intervento artistico ad un intervento di bonifica dà la possibilità di far capire meglio quello che avviene durante la bonifica e soprattutto far ragionare sul senso dell'intervento in un quadro più allargato, in un contesto globale.

Questo processo è fondamentale per diffondere nella società una conoscenza ambientale tecnica che deve essere sempre più patrimonio di tutti per far sì che l'ecosistema in cui viviamo venga preservato e con questo la specie umana e le altre specie viventi che lo abitano.

1.4 I servizi ecosistemici e l'importanza della loro valutazione nelle bonifiche

È evidente che in ambienti altamente antropizzati come aree urbane o industriali la presenza di piante migliori la vivibilità dei luoghi. Tuttavia, i vantaggi apportati dagli elementi vegetali, sebbene siano di fondamentale importanza, sono spesso ignorati o non valutati a livello di pianificazione territoriale perché difficilmente quantificabili. Nel caso dell'impianto di specie vegetali per progetti di fitorimediazione gran parte dei vantaggi connessi alla presenza delle piante vanno ben oltre la bonifica del sito; si tratta di esternalità positive che si estendono nel tempo e nello spazio, andando a influire sui cambiamenti globali in atto. Benefici a lungo termine e "a lungo raggio" non trovano lo stesso interesse da parte di amministratori e imprenditori rispetto ai benefici diretti derivanti da un intervento di bonifica; diventa quindi necessario incentivare l'assimilazione dei benefici per la società e l'ambiente all'interno delle valutazioni progettuali.

In questi casi è utile considerare il concetto di "servizi ecosistemici", introdotto dal Millennium Ecosystem Assessment (Leemans *et al.*, 2003) che ha fornito un quadro per classificare i benefici forniti alla società dagli ecosistemi naturali: servizi di approvvigionamento, che forniscono cibo e materiali, servizi culturali, che forniscono benefici estetici e psicologici, e servizi di regolazione che mitigano gli squilibri nelle condizioni e nella qualità ambientale. Ciascuno di questi servizi si basa su processi ecologici fondamentali che sono riconoscibili e nella maggior parte

dei casi misurabili dai membri della comunità scientifica. Qui ci concentriamo sui servizi di regolazione del clima, dell'acqua e dell'atmosfera forniti dallo spazio verde urbano pianificato, inclusi ma non limitati a foreste, parchi e giardini urbani (Pataki *et al.*, 2011).

Nel caso di una bonifica urbana effettuata tramite fitotecnologie, oltre all'impatto sulla contaminazione del suolo espletato dall'ecosistema della rizosfera, si possono considerare numerose altre esternalità connesse all'intervento: miglioramento del paesaggio, mitigazione del microclima, riduzione dei rumori, incremento di biodiversità, stoccaggio di carbonio, assorbimento contaminanti dell'atmosfera, regolazione flussi di acqua (Cundy *et al.*, 2016; Keestra *et al.*, 2018). Sono poi da considerare i benefici sociali legati all'applicazione delle fitotecnologie, tra cui gli effetti misurabili sulla salute e il benessere umano derivanti anche solo dalla vista delle piante (Westphal *et al.*, 2001; Meneguzzo & Zabini, 2020).

I progetti Remediation e Flumen hanno voluto mettere in evidenza il carattere olistico delle NBS, hanno esplorato i molteplici benefici connessi a questo tipo di soluzioni facendone oggetto di ricerca, discussione e arte.

1.5 I progetti Remediation e Flumen

I progetti "Remediation" e "Flumen" sono state due tappe di un percorso interdisciplinare iniziato da diversi anni che sta promuovendo azioni partecipate per il monitoraggio e la mitigazione della contaminazione di diverse matrici ambientali. Entrambi i progetti sono stati ideati dall'artista e ingegnere specializzato in sostenibilità ambientale Andreco, coordinati dall'Associazione culturale Climate Art Project e finanziati dal Comune di Roma. Diverse Università e Centri di Ricerca sono stati partner, assolvendo alla fondamentale "terza missione" cioè la divulgazione delle conoscenze attraverso una relazione diretta con il territorio e con tutti i suoi attori, per favorire l'applicazione, la valorizzazione e l'impiego delle tecnologie sviluppate. Oltre ai ricercatori, numerose altre realtà del mondo artistico e scientifico hanno collaborato contribuendo a creare eventi e occasioni di incontro con le comunità locali. Il primo progetto, Remediation, ha focalizzato l'attenzione sulla problematica della qualità dei suoli e sulla loro contaminazione; il secondo progetto si è invece rivolto al monitoraggio e alla qualità dell'ecosistema ripariale. Entrambi i progetti hanno esplorato e promosso le fitotecnologie applicate alla mitigazione della contaminazione testando tali tecnologie sul territorio in maniera condivisa. Ad una prima fase di monitoraggio partecipato di acque e suoli, è seguita una fase di piantumazione delle specie vegetali più adatte (*Pteris vittata*, *Cannabis sativa*, *Salix Alba* e *Populus alba*). Sia il progetto Remediation che Flumen ha utilizzato pratiche artistiche per coinvolgere la popolazione, riflettere sulle questioni ambientali e restituire nuove prospettive.

2. ATTIVITÀ E RISULTATI DEL PERCORSO INTERDISCIPLINARE INTRAPRESO

Il percorso che presentiamo in questo capitolo è iniziato nel 2019 con il progetto "Remediation" e si sta sviluppando con "Flumen" (2020-2021-2022); entrambi i progetti

sono stati promossi da Roma Culture, e sono stati vincitori degli avvisi pubblici Eureka!Roma, curati dal Dipartimento Attività Culturali del Comune di Roma. I progetti, coordinati dall'associazione culturale *Climate Art Project*, hanno coinvolto una importante rete di partner artistici e scientifici tra cui Consiglio Nazionale delle Ricerche (Istituti IRET e IBPM), Università degli Studi La Sapienza, Università Roma Tre, MAXXI, Azienda Speciale Palaexpo, Fondazione Baruchello, Insieme per l'Aniene Onlus, CSA-Semi di Comunità, Fondazione smART, ARPA Lazio, Agenda Tevere, *Joint Cultural Initiatives*.

Attività e ricerche si sono concentrate sul Municipio IV di Roma, con un focus sulla Riserva Naturale Valle dell'Aniene, un'area protetta inserita nel tessuto urbano di Roma, che comprende l'asta Fluviale dell'Aniene subito prima della sua confluenza con il Tevere. È una zona caratterizzata da una forte partecipazione sociale, venti anni fa i comitati cittadini locali si unirono creando l'associazione chiamata "Insieme per l'Aniene", finalizzata alla conservazione delle risorse storiche e ambientali lungo il tratto urbano del fiume Aniene. Questa associazione, partner dei progetti, è ancora molto attiva sul territorio e gestisce la riserva per conto dell'Ente Regionale.

I progetti hanno coinvolto anche altri ambienti interni alla città di Roma come le sponde del Fiume Tevere e il Parco di Veio, nel presente lavoro ci limitiamo a descrivere

le attività svolte nella Riserva Valle dell'Aniene poiché focalizzate su fitotecnologie e NBS.

Filo conduttore dei progetti è stata una stretta interazione tra arte, scienza e partecipazione sociale sui temi della qualità ambientale e delle *Nature Based Solutions* come rimedio agli squilibri locali e globali generati dalle attività antropiche.

Si è partiti dal monitoraggio delle matrici suolo e acqua per poi progettare due azioni di piantumazione all'interno della riserva, la prima, eseguita nel 2019, ha previsto l'impianto di due specie (*Pteris vittata* e *Cannabis sativa*) conosciute per le loro potenzialità in ambito di fitorimedio, la seconda, eseguita nel 2021, ha visto la creazione dell'Aula Verde, un esempio di NBS in ambito urbano che verrà descritta nelle sezioni che seguono. Per valutare gli effetti delle piantumazioni sull'ambiente circostante e sulla qualità di acqua, suolo e aria, è stato condotto un monitoraggio post-impianto e un tentativo di stima dei servizi ecosistemici connessi alla presenza delle piante inserite. Tutte le attività portate avanti sono state partecipate da scuole o gruppi di cittadini, i risultati sono stati divulgati e presentati attraverso diversi canali che verranno di seguito descritti.

2.1 Eventi sociali, mostre, performances e installazioni

La parte scientifica e tecnica del progetto è stata condivisa con i cittadini attraverso numerosi eventi pubblici nei



FIGURA 1. Performance diretta, nell'ambito del progetto Remediation, dall'artista Andreco nella Cavea dell'Auditorium Parco della Musica, Roma, 2019.



FIGURA 2. Andreco, mostra *Future Landscape* esposta presso lo spazio Arte dell'Auditorium Parco della Musica di Roma, 2019. Foto: Musacchio Ianelli Pasquini.

quali l'arte ha avuto un ruolo fondamentale per trasmettere in modo diretto alle comunità i concetti elaborati nelle ricerche scientifiche.

Il progetto Remediation è stato aperto da una performance organizzata dall'artista Andreco che si è svolta nella Cavea dell'Auditorium Parco della Musica di Roma: cittadini e attivisti ambientali (*Extinction Rebellion* Roma) hanno preso parte alla performance costituita da una grande clessidra formata da piante molto studiate nell'ambito della ricerca in fitorimediazione (*Pteris vittata*); un circolo di persone circondava la forma come mostrato in Fig. 1. La clessidra è simbolo dell'estinzione umana e le piante rappresentano le possibili azioni per contrastarla.

Le stesse piante sono poi state esposte in una mostra (*Future Landscape Exhibition*), allestita tra aprile e maggio 2019 (Fig. 2): individui di felce (*Pteris vittata*) e di canapa industriale (*Cannabis sativa*) sono stati scelti come simbolo delle fitotecnologie. Le piante sono state disposte come trincee, a richiamare l'azione di resistenza contro la contaminazione antropica. Infatti, per Andreco portare delle piante in uno spazio espositivo non significa solo mostrare le specie vegetali in sé, ma tutti i processi chimico-fisici e biologici legati a queste che permettono la depurazione degli inquinanti.



Questa pratica artistica è stata definita da Andreco nel 2011 come "*Nature as Art*", l'operazione che eleva ad opera d'arte i processi chimico fisici e biologici del mondo naturale. Nella mostra *Future Landscape*, l'artista ha voluto ragionare su come cambierà il paesaggio nel futuro; considerando che oggi sono moltissimi i siti contaminati a causa dell'attività antropica, si auspica un impiego sempre maggiore di NBS e attività di fitorimediazione che contribuiscano a migliorare l'ecosistema in cui viviamo. La mostra è stata realizzata utilizzando diversi media; l'installazione di piante posta al centro dello spazio espositivo dialoga con sculture, foto di performance e arazzi, tutte opere che affrontano in modo diverso il complesso tema ecologico. Nello stesso spazio della mostra è stato svolto un dibattito pubblico sui risultati preliminari del progetto pilota dimostrativo di fitorimediazione avviato nella Riserva Valle dell'Aniene e descritto nella sezione 2.3.

La piantumazione dell'Aula Verde, presentata nella sezione che segue, è stata accompagnata da una performance collettiva guidata dall'artista Andreco (Fig. 3). La performance si è svolta in forma di parata in cui i partecipanti, impugnando bandiere raffiguranti le aree verdi e i fiumi del territorio, hanno seguito il trattore che portava gli alberi da impiantare, attraversando la riserva fino al punto individuato per la piantumazione. Le bandiere per l'artista sono un tributo alla natura e vogliono sottolineare l'importanza di salvaguardare gli spazi verdi ed i fiumi, infrastrutture verdi e blu.

Numerosi altri workshop si sono svolti negli anni successivi seguendo le tappe e i risultati delle attività sul campo. Nei workshop, diretti alternativamente a adulti e bambini, i partecipanti sono stati invitati ad approcciare le conoscenze di base del monitoraggio di acqua e suolo, delle fitotecnologie e delle loro possibili applicazioni, aprendo discussioni sul tema del rapporto uomo-ambiente.

Gli eventi hanno raccolto un vivo interesse da parte della cittadinanza, hanno attratto prevalentemente persone con un livello di istruzione medio-alto e provenienti da diversi ambiti del sapere. La partecipazione è stata uniforme coprendo tutte le fasce di età, grazie al coinvolgimento di associazioni locali, gruppi di attivisti, scuole e all'eco del progetto sui media. Giornali, riviste e televisione hanno diffuso le informazioni riguardanti gli eventi che sono state



FIGURA 3. Piantumazione partecipata di pioppi e salici dell'Aula Verde, aprile 2021.

anche condivisi e commentati sui social. In occasione di alcuni degli eventi di Flumen è stato redatto un questionario per capire l'impatto delle attività sui partecipanti in termini di aumento della consapevolezza ambientale.

2.2 Monitoraggio di suolo, biomassa e acque

Il progetto Flumen si è concentrato sulla contaminazione da metalli, tra gli inquinanti più rappresentativi della contaminazione urbana.

Durante la primavera del 2019 è stato condotto un primo monitoraggio di caratterizzazione per descrivere la presenza dei metalli nell'area target della Riserva Naturale Valle dell'Aniene. I campioni di suolo sono stati prelevati dallo strato sub-superficiale (20 cm di profondità) di quattro diverse aree caratterizzate da differenti usi del suolo: orti urbani, pascolo, argini del fiume. Sono state individuate due plot rappresentativi per ogni area e in ciascuno di



FIGURA 4. Monitoraggio partecipato del suolo organizzato nell'ambito del progetto Flumen, aprile 2019.

essi sono stati prelevati due campioni, processati in doppio (Fig. 4).

La campagna di analisi sul suolo ha fatto emergere la presenza di Cd e Pb in concentrazioni medio-alte, condizione abbastanza comune nello strato di suolo superficiale in città. Le concentrazioni più alte sono state misurate nel plot ricadente negli orti urbani, forse per effetto dell'apporto proveniente dall'acqua di irrigazione che potrebbe aver causato un accumulo di questi ultimi nel tempo.

Al fine di valutare l'eventuale passaggio dei metalli presenti nel suolo all'uomo attraverso la rete trofica, sono stati prelevati campioni di foglie di *Lactuca sativa* (insalata) and *Brassica oleracea* (cavolo comune) dagli orti urbani e, do-



po adeguato lavaggio, sono stati sottoposti ad estrazione e analisi di metalli e metalloidi (Fig. 5). I risultati delle analisi sulla biomassa delle piante edibili hanno messo in evidenza l'assenza di accumulo di metalli, anche nella specie di *Brassicaceae* testata, una delle famiglie di piante più soggette ad assorbimento e accumulo di metalli nella parte aerea. Probabilmente il pH subalcalino del suolo (7.65) ha limitato la biodisponibilità di metalli e metalloidi ostacolandone la traslocazione nella parte aerea delle specie ortive analizzate.

L'indagine sulla qualità delle acque ha riguardato campioni prelevati dal Fiume Aniene e dall'acqua del pozzo usato per irrigare gli orti urbani. I campioni sono stati filtrati e acidificati dopo il prelievo prima dell'analisi di metalli e metalloidi (su tutti i campioni) e degli altri parametri comunemente monitorati da ARPA Lazio (solo sui campioni di acque superficiali).

Dalle analisi eseguite dall'Università della Tuscia sui campioni di acqua prelevati dal pozzo il contenuto di Cadmio e Mercurio è risultato sopra i limiti fissati per le acque sotterranee (Allegati alla parte V - D.Lgs. 152/2006 - Allegato 5).

Oltre alle analisi chimiche, per mettere in evidenza l'impatto della contaminazione del fiume sulla vegetazione sono stati condotti test di tossicità con *Lemna minor*, una delle più piccole piante vascolari, nota per la sua sensibilità alla presenza di sostanze tossiche nell'ambiente acquatico dove vive. *L. minor*, o lenticchia d'acqua, viene comunemente usata nei test di ecotossicità anche perché caratterizzata da un alto tasso di moltiplicazione e per l'importante ruolo che riveste all'interno della rete trofica; il test è stato condotto sulla base del protocollo OECD n. 221 del 2006 e presentato alle comunità locali durante due laboratori di monitoraggio condotti sulle rive del fiume Aniene. Sono stati così analizzati campioni del Fiume Aniene e del fiume Tevere, prima e dopo la confluenza con l'Aniene, per valutare l'impatto che le acque dell'Aniene hanno sul Tevere. A seguito del test (7 giorni), sono stati misurati i parametri morfologici e quelli legati all'efficienza fotosintetica così da stimare lo stato ecofisiologico delle piante (Fig. 6). Il test ha messo in evidenza il basso livello di qualità delle acque dei campioni di entrambi i fiumi e una qualità significativamente inferiore delle acque del Tevere dopo la confluenza rispetto a quelle prelevate a monte, segno dell'influenza del carico inquinante apportato dall'Aniene.

Le analisi e i test di tossicità effettuati sulle acque superficiali campionate nell'ambito dei due progetti, sono state confrontate e messe in relazione con le serie temporali registrate da ARPA Lazio in tre stazioni di monitoraggio limi-



FIGURA 5. Specie ortive (*L. sativa* e *B. oleracea*) campionate per analisi della biomassa nell'area degli orti urbani.

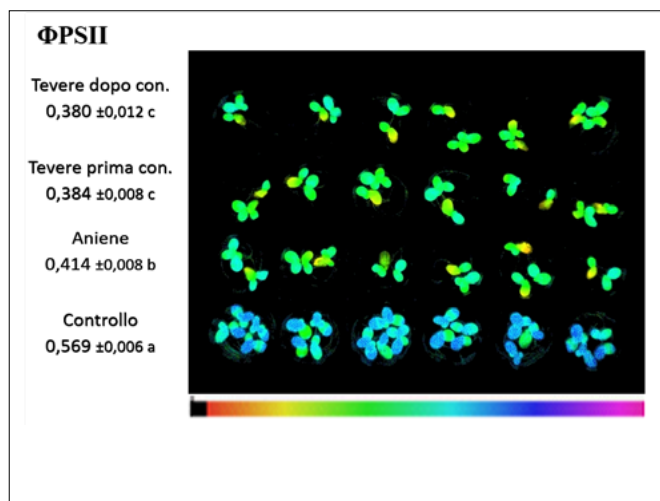
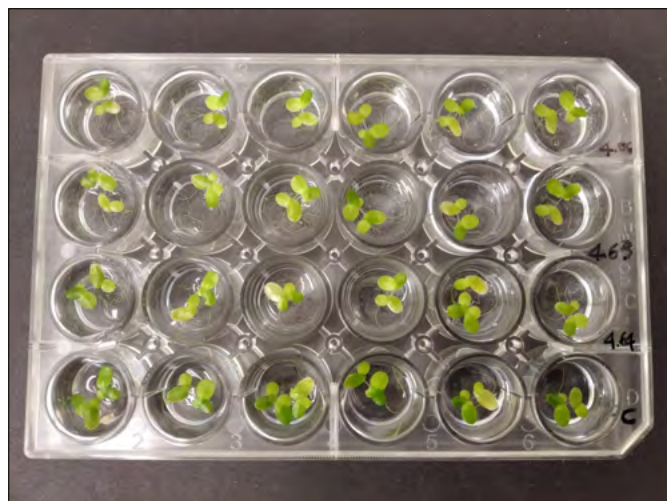


FIGURA 6. Immagini del test di tossicità eseguito con *L. minor* sulle acque del fiume Aniene e Tevere, a confronto con un campione di controllo. La foto di sinistra è stata scattata alla fine del test (7 giorni) e mostra l'effetto della qualità delle acque testate sullo stato eco-fisiologico di *L. minor*; l'immagine di destra rappresenta i valori dell'indice di efficienza fotosintetica (Φ PSII) derivata dall'analisi della fluorescenza a 7 gg secondo una scala di colori dal nero (0, bassa efficienza) al fucsia (1, alta efficienza). I campioni trattati con l'acqua dell'Aniene hanno valori inferiori al controllo e quelli relativi al Tevere valori ancora più bassi. I dati sono la Media \pm Err. St. ($n=6$); le lettere accanto ai numeri indicano la significatività (LSD test $P<0,05$).

trofe, due sul Tevere, a monte e a valle della confluenza con l'Aniene e una sull'Aniene subito prima della confluenza.

Particolare attenzione è stata rivolta alle persone che avevano preso in gestione gli orti urbani, queste sono state coinvolte negli eventi di progetto e supportate dall'Associazione Insieme per l'Aniene nella comprensione dei risultati del monitoraggio. Considerando che la pratica degli orti urbani sta diventando un fenomeno sempre più diffuso, è fondamentale generare consapevolezza sui vantaggi e sui possibili rischi derivanti da questa pratica di "edible landscapes" (He *et al.*, 2018). È necessario diffondere le migliori pratiche colturali che possano permettere la coltivazione di alimenti in ambito urbano riducendo i rischi legati al trasferimento di contaminanti dall'atmosfera e dal suolo fino all'uomo (Calvet-Mir *et al.*, 2016). In questo senso il percorso intrapreso prevede di creare altre situazioni di confronto, incontri e momenti di disseminazione

2.3 Esperimento pilota dimostrativo di fitorimediazione

L'esperimento pilota è stato condotto all'interno della Riserva Valle dell'Aniene, nell'area interessata dagli orti urbani. Il sistema di orti è stato fondato e gestito dall'Associazione Insieme per l'Aniene e comprende un centinaio di appezzamenti coltivabili che vengono assegnati a cittadini, associazioni e cooperative. Negli anni gli orti sono diventati uno spazio di aggregazione sociale, punto di riferimento per i cittadini che vivevano in un'area urbana molto densa.

È stata scelta l'area degli orti perché considerata come area critica per un potenziale passaggio dei metalli dal terreno all'organismo umano.

Due specie di piante sono state scelte come "piante modello" per illustrare alla comunità le due diversi processi alla base delle tecniche di fitorimediazione: *Pteris vittata* e *Cannabis sativa*. Le stesse specie erano state utilizzate per la performance e la mostra organizzate nel 2019 presso l'Auditorium di Roma, come descritto nella sezione 2.1.

Entrambe le essenze vegetali presentano una rilevante tolleranza alla presenza di metalli pesanti nel substrato. La prima specie è rappresentativa del processo di fito-accumulo, capacità di alcune piante nel concentrare i metalli pesanti all'interno di rami, tronco e foglie (parte aerea). *P. vittata* è una felce conosciuta per la sua capacità di iperaccumulo nei confronti di Arsenico e Cadmio (Xiyuan *et al.*, 2008; Yan *et al.*, 2019). La seconda specie, *C. sativa*, rappresenta una diversa attitudine nei confronti dei metalli pesanti: tende ad accumularli nelle radici, limitando il loro trasporto verso la parte aerea (Citterio *et al.*, 2003; Pietrini *et al.*, 2019). Quest'ultima specie è quindi adatta ad interventi di fitostabilizzazione e offre la possibilità di accoppiare la bonifica del suolo alla coltivazione industriale della canapa, ottenendo fibre ed energia dalla biomassa o olio dai semi.

L'esperimento dimostrativo è stato condotto in un'area degli orti urbani nella quale, sulla base della prima caratterizzazione, era stata riscontrata la presenza di metalli pesanti in concentrazione maggiore rispetto alle aree limitrofe e



FIGURA 7. Esperimento pilota dimostrativo di fitorimediazione condotto nell'ambito del progetto Remediation, 2019.

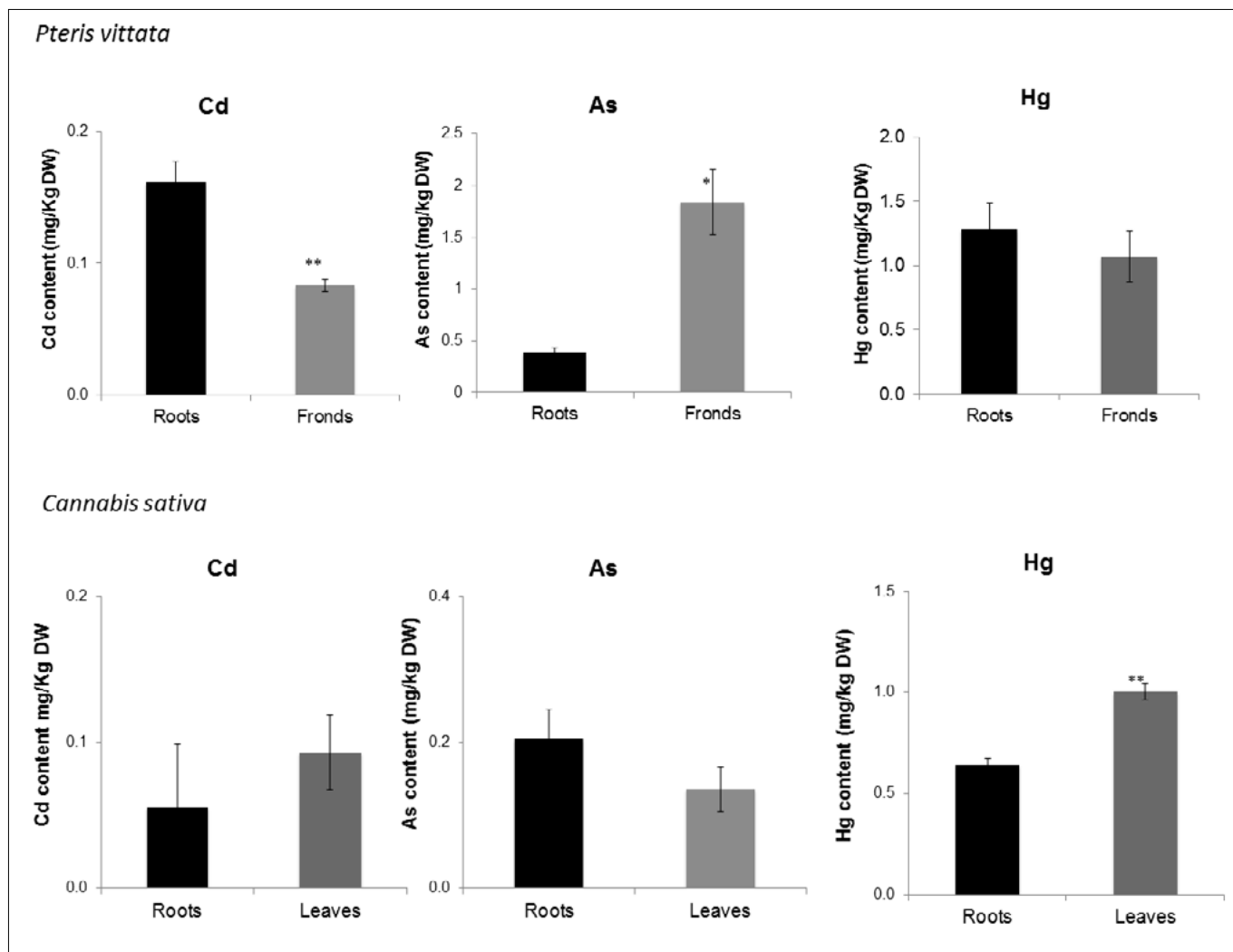


FIGURA 8. Rappresentazione grafica del contenuto di Cadmio, Arsenico e Mercurio nella biomassa di radici e fronde di *P. Vittata* e in radici e foglie di *C. sativa* prelevate dopo 9 settimane dall'impianto. I dati riportati rappresentano valori medi ed errore standard, gli asterischi indicano la significatività (* $P < 0.05$; ** $P < 0.001$, $N = 6$).

in alcuni casi al di sopra delle csc fissate per i terreni agricoli (D.M. n.46/2019). Il disegno sperimentale è stato molto semplice per essere facilmente comprensibile dalle comunità locali che hanno partecipato agli eventi (Fig. 7). Sei piante di *P. vittata* e sei piante di *C. sativa* (cv. Eletta Campana, cultivar italiano di canapa da fibra) sono state fatte crescere per sei settimane nell'area di riferimento sotto un telo ombreggiante che ne riduceva l'insolazione. Alla fine della sperimentazione sono state condotte analisi di metalli e metalloidi (Zn, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Co, As, V, Be, Hg) sulla biomassa di radici e foglie e sui campioni di terreno.

È stato osservato un accumulo di Cadmio, Arsenico e Mercurio nelle specie impiantate, mentre la concentrazione degli altri metalli è risultata essere al di sotto dei limiti di rilevamento dello strumento (Fig. 8).

Le due specie hanno accumulato concentrazioni di Cadmio analoghe. In *P. vittata* il contenuto di Cd era significativamente più alto nelle radici, mentre l'As è stato traslocato principalmente verso le fronde, in accordo con quanto descritto da numerosi autori (Caille *et al.*, 2005; Han *et al.*, 2020) (Fig. 8). Invece in *C. sativa*, soltanto il mercurio è stato accumulato maggiormente nella parte aerea ($p > 0.001$), Cd e As sono stati rilevati in concentrazioni simili in foglie e radici. Sono tuttavia necessari più dati per confermare la di-

stribuzione dei metalli e metalloidi in queste specie; lo scopo principale del presente studio è stato quello di comunicare e dimostrare alle comunità locali la potenzialità delle fitotecnologie nella gestione dei siti contaminati.

Rimandiamo all'articolo Conte *et al.* (2019) per informazioni più dettagliate sulle modalità di campionamento, analisi e sui risultati.

2.4 Impianto Aula Verde e valutazione dei servizi ecosistemici

Nell'ambito del progetto Flumen, nell'aprile 2021 è stata realizzata un'"Aula Verde", esempio di Nature Based Solution in ambito urbano, ma anche opera di land art e spazio pubblico accessibile a tutti (Fig. 3, Fig. 9). Il progetto è stato sviluppato con il lavoro congiunto dell'architetto paesaggista Riccardo Leone, dell'artista Andreco e dell'esperta in fitotecnologie Laura Passatore: due cerchi di alberi concentrici che delimitano uno spazio dedicato all'incontro e alla didattica ambientale. L'aula verde si trova in prossimità di alcune scuole i cui studenti potranno usufruire di questo luogo, così come gli abitanti i visitatori della riserva naturale della Valle dell'Aniene.

L'azione di piantumazione è stata aperta al pubblico, con il supporto di Insieme per l'Aniene Onlus, i partecipanti so-



FIGURA 9. Nell'immagine di sinistra, estratto della planimetria post-operam del progetto dell'Aula Verde (arch. R. Leone). Nell'immagine di destra giornata di piantumazione partecipata dell'Aula Verde, organizzata nell'ambito del progetto Flumen, aprile 2021.

no stati coinvolti nella messa a dimora degli alberi e sono informati circa i benefici connessi alla creazione di una NBS. Sono stati piantati individui di *Salix alba* e *Populus alba*, due specie autoctone tipiche dell'ambiente periferiale (Fig. 3, Fig. 9). La scelta è ricaduta su queste due specie igrofile perché caratterizzate da crescita veloce e un alto tasso di evapotraspirazione, fattori che le rendono particolarmente adatte alla modulazione dei flussi di acqua (suolo/atmosfera) e ad una veloce fissazione del carbonio atmosferico.

Particolare attenzione è stata dedicata ai servizi ecosistemici connessi con la creazione dell'Aula Verde; oltre ad averli descritti e discussi con i cittadini in occasione della giornata di piantumazione, è in corso un tentativo di quantificazione di una parte delle esternalità positive connessi alla creazione di questa NBS. La stima è ancora in corso di definizione ed è stata eseguita con il software "i-Tree". I-Tree è una suite di software disponibile gratuitamente in rete che è stata messa a punto dall' *USDA Forest Service* (Servizio Forestale del Dipartimento di agricoltura degli Stati Uniti). I vari strumenti di questo software aiutano le comunità a rafforzare la gestione e la difesa delle foreste urbane quantificando i servizi ambientali che gli alberi forniscono e la struttura dell'insieme di alberi. L'analisi eseguita dal software utilizza come dati di partenza le caratteristiche di ogni albero, dati che nel nostro caso sono state registrati dai partecipanti alla piantumazione (es. altezza, età, stato della chioma, stato salute, distanza da edifici, esposizione alla luce, ecc.). Tramite algoritmi che integrano i dati di partenza con i parametri misurati dalle centraline di rilevamento nelle vicinanze dell'area, che registrano dati meteo e la presenza di sostanze inquinanti in atmosfera, il software fornisce report dei benefici su base annuale legati all'alberatura in esame (es. tonnellate/anno di contaminanti atmosferici rimossi, di carbonio sequestrato, di ossigeno prodotto, metri cubi di acqua sottratta al ruscellamento, ecc.). I risultati forniti dal software verranno discussi e illustrati durante il terzo e ultimo anno di progetto.

3. CONCLUSIONI

Il percorso presentato in questo capitolo ha toccato molteplici aspetti legati alla contaminazione delle matri-

ci ambientali: monitoraggio, fitotecnologie, NBS, servizi ecosistemici e orti urbani. Ognuna di queste tematiche è stata investigata seguendo il metodo scientifico ma anche osservata attraverso l'occhio dell'arte, rendendone partecipi i cittadini con l'intento ultimo di aumentare la consapevolezza della comunità su questi temi.

Attraverso il monitoraggio partecipato di suoli, acque e biomassa si è messa in evidenza la complessa interconnessione tra le diverse matrici ambientali e le possibili vie di migrazione dei contaminanti all'interno dell'ambiente studiato. I risultati del monitoraggio hanno rilevato criticità che dovranno essere approfondite con ulteriori analisi, come la presenza di Cd e Hg nelle acque sotterranee usate per irrigare gli orti urbani e una potenziale contaminazione da Cd e Pb nel suolo degli orti. Dalle analisi effettuate sulla biomassa vegetale, non sembrerebbe che i metalli siano soggetti a trasferimento all'interno degli ortaggi coltivati, probabilmente a causa del carattere sub-alcino del suolo.

L'esperimento pilota di fitorimediazione ha dimostrato come le specie vegetali reagiscano in modo diverso alla contaminazione, attivando diversi sistemi fisiologici che permettono di regolare la traslocazione degli elementi dal suolo, alle radici, alle foglie.

Attraverso l'impianto dell'Aula Verde si è voluto creare una NBS e un'opera di land art che servissero da paradigma e spazio pubblico accessibile a tutti per esplorare i molteplici benefici connessi alle Nature Based Solutions.

L'arte espressa attraverso installazioni, sculture, arazzi e performances ha acceso la curiosità e ha contribuito a divulgare i concetti scientifici rendendoli facilmente comprensibili. L'arte ha coinvolto il pubblico incidendo direttamente sulle percezioni ed emozioni di ognuno. La grande attenzione e partecipazione riscontrata per le attività organizzate nel contesto dei progetti Remediation e Flumen, ha dimostrato che l'arte contemporanea è un linguaggio, diverso dal linguaggio tecnico, scientifico o politico, meno esplicativo, più astratto, ma capace di toccare la sensibilità delle persone. Un'opera d'arte non informa, non fornisce numeri, non descrive soluzioni ma pone un riflettore sull'attuale urgenza della crisi ambientale.

BIBLIOGRAFIA

- ADORNO P., MASTRANGELO A. (2021), *L'arte del mondo. Il mondo dell'arte*. pp. 408, edizioni D'anna.
- BAUDUCEAU, N., BERRY, P., CECCHI, C., ELMQVIST, T., FERNANDEZ, M., HARTIG, T., ... & NORING, L. (2015), *Towards an EU research and innovation policy agenda for nature-based solutions & re-naturing cities: final report of the Horizon 2020 expert group on 'nature-based solutions and re-naturing cities'*. Publications Office of the European Union: Brussels, Belgium.
- CAILLE, N., ZHAO, F. J., & MCGRATH, S. P. (2005), *Comparison of root absorption, translocation and tolerance of arsenic in the hyperaccumulator Pteris vittata and the nonhyperaccumulator Pteris tremula*. New Phytologist, 165(3), 755-761.
- CALVET-MIR, L., MARCH, H., NORDH, H., & POURIAS, J. (2016), *Motivations behind urban*.
- CITTERIO, S., SANTAGOSTINO, A., FUMAGALLI, P., PRACTO, N., RANALLI, P., & SGORBATI, S. (2003), *Heavy metal tolerance and accumulation of Cd, Cr and Ni by Cannabis sativa L.* Plant and Soil, 256(2), 243-252.
- contaminant phytomanagement strategies. Journal of environmental management, 184, 67-77.
- CONTE, A., BRUNETTI, P., ALLEVATO, E., STAZI, S. R., ANTENOZIO, M. L., PASSATORE, L., & CARDARELLI, M. (2020), *Nature Based Solutions on the river environment: an example of cross-disciplinary sustainable management, with local community active participation and visual art as science transfer tool*. Journal of Environmental Planning and Management, 1-18.
- CUNDY, A. B., BARDOS, R. P., PUSCHENREITER, M., MENCH, M., BERT, V., FRIESL-HANL, W.,... & ecosystem regeneration and social governance at Tamera Eco-village, Portugal. Antipode, 49(2), 357-376.
- ESTEVEZ, A. M. (2017), *Radical environmentalism and "Commoning": synergies between gardening: here I feel alive*. In Urban allotment gardens in Europe (pp. 342-363). Routledge.
- HAN, Y. H., JIA, M. R., WANG, S. S., DENG, J. C., SHI, X. X., CHEN, D. L., ... & MA, L. Q. (2020), *Arsenic accumulation and distribution in Pteris vittata fronds of different maturity: Impacts of soil As concentrations*. Science of The Total Environment, 715, 135298.
- HE, B., & ZHU, J. (2018), *Constructing community gardens? Residents' attitude and behaviour towards edible landscapes in emerging urban communities of China*. Urban forestry & urban greening, 34, 154-165.
- IOVINO, S., (2018), *Creative Writing and Art Population, Ecology, and the Malthusian Imagination*. Ecozon@. Vol 9, n.1, 129-133.
- KESSTRA, SASKIA, JOAO NUNES, AGATA NOVARA, DAVID FINGER, DAVID AVELAR, ZAHRA KALANTARI, AND ARTEMI CERDÀ (2018), "The superior effect of nature based solutions in land management for enhancing ecosystem services." Science of the Total Environment 610: 997-1009.
- LEEMANS, R., & DE GROOT, R. S. (2003), *Millennium Ecosystem Assessment: Ecosystems and human well-being: a framework for assessment*. Washington/Covelo/ London: Island Press - ISBN 9781559634021 - 245
- LERDA, A., (2018), *Nature Creative Balance's*. In: "Iovino, S., E. Casaretti, E. Past, Italy and the Environmental Humanites- Landscapes, Natures, Ecologies. University of Virginia Press, 2018", p.232.
- MENEGUZZO F. & ZABINI F. (2020), *Terapia forestale*. CNR Edizioni, Roma.
- NESSHÖVER, C., ASSMUTH, T., IRVINE, K. N., RUSCH, G. M., WAYLEN, K. A., DELBAERE, B., ... & WITTMER, H. (2017), *The science, policy and practice of nature-based solutions: An interdisciplinary perspective*. Science of the Total Environment, 579, 1215-1227.
- OECD, Organisation for Economic Co-operation and Development, (2006) Guideline n° 221 for static duckweed test.
- PASSATORE L., A. SCONOCCHIA, P. SCONOCCHIA, M. ZACCHINI (2019), "Le fitotecnologie nel risanamento ambientale di suolo ed acque". Articolo in "bonifica dei siti inquinati", Supplemento al n. 2/2019 della Rivista Geologia dell'ambiente, Rivista trimestrale, ISSN: 1591-5352, Editore: SIGEA. - Roma
- PATAKI, D. E., CARREIRO, M. M., CHERRIER, J., GRULKE, N. E., JENNINGS, V., PINCETL, S., ... & ZIPPERER, W. C. (2011), *Coupling biogeochemical cycles in urban environments: ecosystem services, green solutions, and misconceptions*. Frontiers in Ecology and the Environment, 9(1), 27-36.
- PIETRINI, F., PASSATORE, L., PATTI, V., FRANCOCCI, F., GIOVANNOZZI, A., & ZACCHINI, M. (2019), *Morpho-physiological and metal accumulation responses of hemp Plants (Cannabis Sativa L.) grown on soil from an agro-industrial contaminated area*. Water, 11(4), 808.
- VANGRONSVELD, J. (2016), *Brownfields to green fields: realising wider benefits from practical*.
- WARE, S., JOHNSTONE, C., SPARKS, K., ALLAN, P., BRYANT, M., MURRAY, A. (2018), *Power Plants. Phytoremediation Gardens. Stage One Report*. NSW Government, Landcom: Sydney, Australia.
- WESTPHAL L. M., & ISEBRANDS, J. G. (2001), *Phytoremediation of Chicago's brownfields: consideration of ecological approaches and social issues*. In: Brownfields 2001 proceedings; Chicago, II.
- WILSCHUT, M., THEUWS, P. A. W., & DUCHHART, I. (2013), *Phytoremediative urban design: Transforming a derelict and polluted harbour area into a green and productive neighbourhood*. Environmental pollution, 183, 81-88.
- XIYUAN, X. I. A. O., TONGBIN, C. H. E. N., ZHIZHUANG, A. N., MEI, L. E. I., HUANG, Z., XIAOYONG, L. I. A. O., & YINGRU, L. I. U. (2008), *Potential of Pteris vittata L. for phytoremediation of sites co-contaminated with cadmium and arsenic: the tolerance and accumulation*. Journal of Environmental Sciences, 20(1), 62-67.
- YAN, H., GAO, Y., WU, L., WANG, L., ZHANG, T., DAI, C., ... & HE, Z. (2019), *Potential use of the Pteris vittata arsenic hyperaccumulation-regulation network for phytoremediation*. Journal of hazardous materials, 368, 386-396.

Biorisanamento in situ di sorgenti storiche da DNAPL: pozzi a ricircolazione per la ottimale distribuzione di donatori di elettroni e mobilizzazione di contaminanti da zone a bassa permeabilità

In situ bioremediation of historical sources from DNAPL: groundwater circulation wells for the optimal distribution of electron donors and mobilization of contaminants from low permeability layers

MARCO PETRANGELI PAPINI¹, MAURO MAJONE¹, PAOLO CIAMPI^{1*}, EDUARD JOHANN ALESI², ERNST BARTSCH², SIMONA ROSSETTI³, BRUNA MATTURRO³

¹ Sapienza Università di Roma

² IEG Technologie GmbH

³ IRSA-CNR

*Corresponding author

E-mail: mauro.majone@uniroma1.it (M. Majone), paolo.ciampi@uniroma1.it (P. Ciampi), marco.petrangelipapini@uniroma1.it (M. Petrangeli Papini), eduard.alesi@ieg-technology.com (E. J. Alesi), ernst.bartsch@ieg-technology.com (E. Bartsch), rossetti@irsa.cnr.it (S. Rossetti), matturro@irsa.cnr.it (B. Matturro)

SOMMARIO

Nel presente lavoro si intende presentare un esempio, alla scala piena e sul territorio italiano, di progettazione e gestione di un intervento di biorisanamento *in situ* e di mobilizzazione di solventi clorurati, in un sito industriale storicamente contaminato e caratterizzato da una complessa conformazione idrogeologica. In particolare, la presenza di accumuli storici di sostanze clorate in zone a permeabilità molto limitata, con conseguenti lenti fenomeni di retrodiffusione, è stata affrontata con l'impiego di pozzi a ricircolazione, IEG-GCW[®], che consentono la mobilizzazione e trattamento esterno dei contaminanti trattenuti in porzioni dell'acquifero non aggredibili con i tradizionali sistemi di pompaggio. Inoltre, l'accertata presenza di fenomeni di dechlorazione riduttiva limitati dalla carenza di donatore di elettroni è stata affrontata utilizzando la ricircolazione come sistema per la loro continua distribuzione generata dalla fermentazione di un polimero biodegradabile (PHA). Obiettivo del lavoro è anche quello di sottolineare l'importanza di un modello idrogeochimico 3D per la rappresentazione e la comprensione delle dinamiche di contaminazione e dei meccanismi di decontaminazione in un sito industriale altamente contaminato. È stato seguito un approccio multi-fase che permette di gestire e rilasciare dati durante le varie fasi di bonifica, dalla caratterizzazione del sito, attraverso la conduzione di un test pilota, sino alla bonifica su piena scala, consentendo così di monitorare, analizzare e manipolare le informazioni nello spazio-tempo 4D. Scenari multi-sorgente e multi-temporali rivelano l'impatto delle dinamiche idrauliche in corso e descrivono i meccanismi di decontaminazione in relazione agli interventi attuati nel tempo, quantificando la performance complessiva delle strategie adottate in termini di abbattimento delle concen-

trazioni di contaminanti presenti nelle acque sotterranee. I risultati illustrano l'efficacia del sistema di ricircolazione nella progressiva riduzione della massa di contaminanti nelle sorgenti secondarie identificate sia per mobilizzazione dei contaminanti che per accelerazione dei processi di dechlorazione riduttiva biologica *in situ*. Inoltre si conferma l'utilità nella gestione degli interventi e nella rappresentazione dei risultati del modello georeferenziato integrato.

Parole chiave: Pozzi a ricircolazione, dechlorazione riduttiva biologica, modellazione idrogeochimica 3D, biorisanamento in situ, solventi clorurati

ABSTRACT

In this paper, an example, on a full scale and on the Italian territory, of the design and management of an *in situ* bioremediation intervention and the mobilization of chlorinated solvents, in a historically contaminated industrial site characterized by a complex hydrogeological conformation is reported. In particular, the presence of historical accumulations of chlorinated substances in layers with very limited permeability, with consequent slow back diffusion phenomena, has been addressed with the use of groundwater circulation wells, IEG-GCW[®], which allow the mobilization and external treatment of contaminants retained in portions of the aquifer that cannot be attacked with traditional pumping systems. Furthermore, the occurrence of reductive dechlorination phenomena limited by the electron donor deficiency was addressed by using recirculation as a system for their continuous distribution, generated by the fermentation of a biodegradable polymer (PHA). The aim of the work is also to underline the relevance of a 3D hydrogeochemical model for the represen-

tation and understanding of the contamination dynamics and decontamination mechanisms in a highly contaminated industrial site. A multiphase approach was followed allowing the management and release of data during the various phases of remediation, from the characterization of the site, through the conduct of a pilot test, up to full-scale remediation, thus allowing to monitor, analyze and manipulate the information in 4D space-time. Multi-source and multi-temporal scenarios reveal the impact of current hydraulic dynamics and describe the decontamination mechanisms in relation to the interventions implemented over time, quantifying the overall performance of the strategies adopted in terms of reducing the concentrations of contaminants present in groundwater. The results illustrate the effectiveness of the recirculation system in the progressive reduction of the mass of contaminants in the secondary sources identified, both by mobilization of contaminants and by enhancement of the in situ biological reductive dechlorination processes. It also confirms the usefulness in the management of interventions and in the representation of the results the integrated georeferenced model.

Keywords: Groundwater circulation wells, biological reductive dechlorination, 3D hydrogeochemical modeling, in situ bioremediation, chlorinated solvents

1. INTRODUZIONE

I solventi clorurati sono stati ampiamente impiegati, già a partire dagli anni '50, in tutte quelle attività industriali che richiedono lo sgrassaggio dei materiali ma anche la manutenzione ordinaria dei componenti meccanici. Dal punto di vista chimico, i solventi clorurati maggiormente utilizzati a livello industriale sono certamente gli eteni, etani e metani clorurati. Essendo limitatamente solubili in acqua e più densi di questa, appartengono alla categoria dei liquidi non acquosi densi, i cosiddetti Dense Non Aqueous Phase Liquids (DNAPLs). I DNAPLs si infiltrano nel sottosuolo come fase separata dopo eventi di contaminazione primaria e migrano verso il basso, per gravità, verso le porzioni sature del suolo. Essendo più densi dell'acqua, quando incontrano la zona satura continuano la propria migrazione verso gli strati più profondi distribuendosi in modo poco prevedibile in conseguenza della presenza di strati a permeabilità inferiore incontrati nel loro percorso. Una frazione del contaminante (definita come frazione residuale) rimane intrappolata nel suo percorso nelle porosità del sottosuolo, trattenuta da forze di natura fisica (essenzialmente per capillarità) strettamente dipendenti dalla dimensione delle particelle del mezzo attraversato e dalle caratteristiche chimico-fisiche della fase separata. Per lenti fenomeni di diffusione, che comunque diventano quantitativamente rilevanti nel caso di contaminazioni storiche, anche le zone sature con permeabilità molto bassa si caricano di composti che negli interventi di bonifica risulteranno via via meno accessibili. Dopo l'evento primario, i DNAPLs subiscono nel sottosuolo il fenomeno dell'invecchiamento, "aging" (cambia nel tempo la distribuzione della massa residuale tra le zone a bassa ed alta permeabilità), che porta ad una

sua complessa distribuzione, nota anche come architettura del DNAPL (Kueper *et al.*, 2014; Mackay *et al.* 1985). Una volta ridistribuito, il DNAPL persiste in una forma "immobile", per un tempo che dipende principalmente dalle peculiarità del sito, dall'entità dell'evento primario e dal tempo di "invecchiamento". I DNAPLs, soprattutto nel caso di contaminazioni storiche, si comportano quindi come una sorgente persistente di inquinamento, rilasciando componenti, in modo lento e costante, dalle zone a bassa permeabilità nelle porzioni insature e sature del sottosuolo. La persistenza dei solventi clorurati, anche dopo decenni dal primario evento di contaminazione, e soprattutto nelle acque sotterranee, è quindi largamente riconosciuta come ascrivibile ai cosiddetti fenomeni di retrodiffusione e desorbimento dagli strati a bassa permeabilità (Brooks *et al.*, 2021; Brusseau and Guo, 2014; Tatti *et al.* 2019). A seconda della quantità di solventi sversati e delle caratteristiche idrogeologiche del sito, la fase di retrodiffusione può estendersi da molti decenni a centinaia di anni. Inoltre, i solventi clorurati sono soggetti a fenomeni di biodegradazione naturale (declorazione riduttiva biologica, BRD) che solitamente, nei siti contaminati, sono limitati dalla mancanza di donatori di elettroni (Matturro *et al.* 2018) e possono vedere il cammino degradativo interrompersi alla formazione di composti basso clorurati ma con potenzialmente un grave impatto sulla qualità delle matrici ambientali e sui recettori eventualmente presenti (vedi accumulo di cloruro di vinile). La BRD dei solventi clorurati avviene in condizioni redox ottimali, attraverso la progressiva sostituzione degli atomi di cloro presenti sulla molecola con atomi di idrogeno in condizioni anaerobiche (Stroo and Ward, 2010) ad opera di una specifica categoria di microorganismi, *Dehalococcoides mccartyi*. Di conseguenza, le molecole con un grado più elevato di clorurazione (come percloro e triclورو etilene, PCE e TCE) perdono successivamente atomi di cloro, con la formazione di prodotti a livello di clorurazione inferiore, come l'1,2-dicloroetilene (1,2-DCE) e il cloruro di vinile (VC), e potenzialmente fino alla formazione di idrocarburi alifatici semplici e non tossici come l'etilene (Aulenta *et al.* 2005; Sleep *et al.* 2005). La selezione e progettazione di un intervento di bonifica che agisca efficacemente sulle sorgenti secondarie attive di contaminazione deve tener conto di tutto l'insieme delle caratteristiche sopra illustrate e che riguardano la geologia, l'idrogeologia e la storia di contaminazione del sito oltre che le caratteristiche chimico-fisiche dei contaminanti in oggetto e il livello di potenziale attività biodegradativa presente. Nel caso di sorgenti secondarie particolarmente "invecchiate", essendo la massa residuale di contaminanti tipicamente associata alle zone a bassa permeabilità, richiede approcci tecnologici in grado di agire efficacemente su queste zone, tipicamente poco influenzate dai tradizionali sistemi di pompaggio.

In questo quadro, si inseriscono tecnologie innovative di bonifica come i pozzi a ricircolazione delle acque sotterranee (Groundwater Circulation Wells, GCWs). Un elevato gradiente di pressione verticale tra due o più sezioni idraulicamente separate di un pozzo multifenestrato può essere sviluppato dai GCW, inducendo la formazione di

celle di ricircolazione nell'acquifero (Ciampi *et al.* 2019, 2021; Herrling *et al.* 1991a, 1991b; Petrangeli Papini *et al.* 2016; Pierro *et al.* 2017) e consentendo, potenzialmente, di superare la resistenza degli strati a bassa permeabilità con la creazione di un flusso convettivo attraverso di essi. In pratica, l'acqua freatica viene estratta attraverso un tratto fenestrato, si muove attraverso un'unità di trattamento e viene poi reiniettata attraverso una diversa sezione fenestrata direttamente nel corpo dell'acquifero (Figura 1).

La componente verticale del flusso, innescato dal ricircolo, intercetta quindi efficacemente le porzioni di falda potenzialmente caratterizzate dall'accumulo di contaminanti (Tatti *et al.* 2019), consentendo, da una parte, la mobilitazione nel flusso e quindi il trattamento prima della ricircolazione, ma dall'altra la distribuzione dei donatori di elettroni in zone poco accessibili favorendo i naturali processi di biodegradazione *in situ*.

Il caso di studio qui presentato riguarda uno stabilimento metalmeccanico situato in un distretto industriale della Pianura Padana e caratterizzato da un'architettura geologica particolarmente complessa. Fino al 1987 l'impianto, tuttora operativo, ospitava lavatrici industriali che utilizzavano solventi clorurati per lo sgrassaggio di parti meccaniche. Per la prima volta in piena scala, i pozzi a ricircolazione IEG-GCW® accoppiati alla distribuzione continua di donatori di elettroni per stimolare il biorisanamento *in situ* (ISB) sono stati applicati e inseriti in un progetto di Messa in Sicurezza Operativa. Questo accoppiamento tecnologico è stato proposto per integrare, accelerare e potenziare gli sforzi di rimozione degli inquinanti da parte delle attività di bonifica già presenti in sito, mirando direttamente alle sorgenti secondarie di contaminazione attiva. L'approccio tecnologico proposto mira quindi a incrementare la mobilitazione di contaminanti trattenuti in starti profondi dell'acquifero a bassa permeabilità e a stimolare i processi di dechlorazione riduttiva biologica *in situ*, combinando la ricircolazione dell'acqua freatica con un processo continuo di produzione di donatore di elettroni, di cui si costituisce l'unità di trattamento. Il dispositivo di trattamento consiste in un reattore contenente poli-3-idrossibutirrato (PHB), per la produzione continua di donatori di elettroni (mediante fermentazione anaerobica del polimero con

produzione di acidi grassi e idrogeno molecolare) e un reattore contenente ferro zero-valente, materiale reattivo comunemente usato per la riduzione abiotica dei solventi clorurati (Ciampi *et al.* 2019; Petrangeli Papini *et al.* 2016; Pierro *et al.* 2017).

In questo scenario interdisciplinare, i modelli idrochimici 3D potrebbero potenzialmente rappresentare e quantificare l'effetto dell'approccio di bonifica applicato per l'abbattimento degli inquinanti e la mitigazione delle sorgenti di contaminazione secondaria ancora attive. Immagini multi-sorgente e multi-scala descrivono i meccanismi di decontaminazione, seguendo l'applicazione e la modifica delle azioni di bonifica nel tempo e quantificando le prestazioni delle strategie adottate. La simbiosi di tutte le informazioni solitamente accessibili nei siti inquinati, l'assemblaggio e la sintesi dei contributi provenienti da molteplici linee di evidenza chimico-fisica sono prerequisiti cruciali per una efficace progettazione e monitoraggio degli interventi di bonifica, soprattutto nel caso di siti complessi e contaminazioni storiche. In questo senso, questa ricerca persegue la centralizzazione e la sovrapposizione delle conoscenze inerenti alle realtà geologica, idrochimica e ingegneristica in un unico modello concettuale digitale del sito (Ciampi *et al.* 2019).

2. MATERIALI E METODI

Alcune azioni volte alla caratterizzazione e alla bonifica del sito sono state intraprese nel tempo nello stabilimento industriale, in seguito alla comprovata presenza di composti alifatici clorurati nelle acque sotterranee. Le informazioni dedotte da 56 sondaggi geognostici realizzati nell'area sono state impiegate per ricostruire il contesto stratigrafico nel sito. Diversi piezometri con varieghe configurazioni e intervalli fenestrati campionano la qualità della falda idrica. Un sistema di pozzi in emungimento interno allo stabilimento e una barriera idraulica perimetrale sono stati storicamente realizzati come sistemi di Messa in Sicurezza per contenere la potenziale migrazione dei contaminanti disciolti in aree esterne al sito. Sulla base delle diverse azioni adottate in sito negli anni è possibile identificare diversi step di bonifica nel tempo. La prima fase, durata fino al 2013, ha previsto l'estrazione delle acque sotterranee attraverso pozzi in pompaggio tradizionali e pozzi della barriera idraulica e il monitoraggio idrochimico della rete piezometrica. La seconda fase di bonifica riguarda la prima implementazione di GCW su scala pilota nel 2014 nel settore centrale dell'impianto, insieme all'installazione di piezometri cluster e multilivello e la pianificazione di un sistema di controllo distribuito (DCS). L'implementazione della strategia in scala piena segue nel 2019, attraverso la realizzazione di ulteriori due GCW e altri MLWS nella porzione centrale dello stabilimento, intorno all'edificio che ospitava le lavatrici industriali, che costituivano le sorgenti primarie di contaminazione. L'ultima fase di bonifica, corrispondente al 2020, ha visto la rimodulazione e la riduzione delle portate dei pozzi di pompaggio all'interno dello stabilimento. L'installazione di numerosi piezometri e pozzi nel corso degli anni ha favorito un aumento del

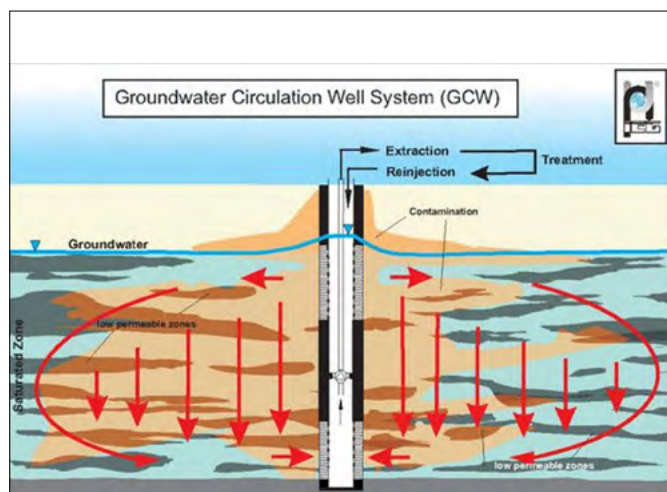


FIGURA 1. Schema di funzionamento di un GCW.

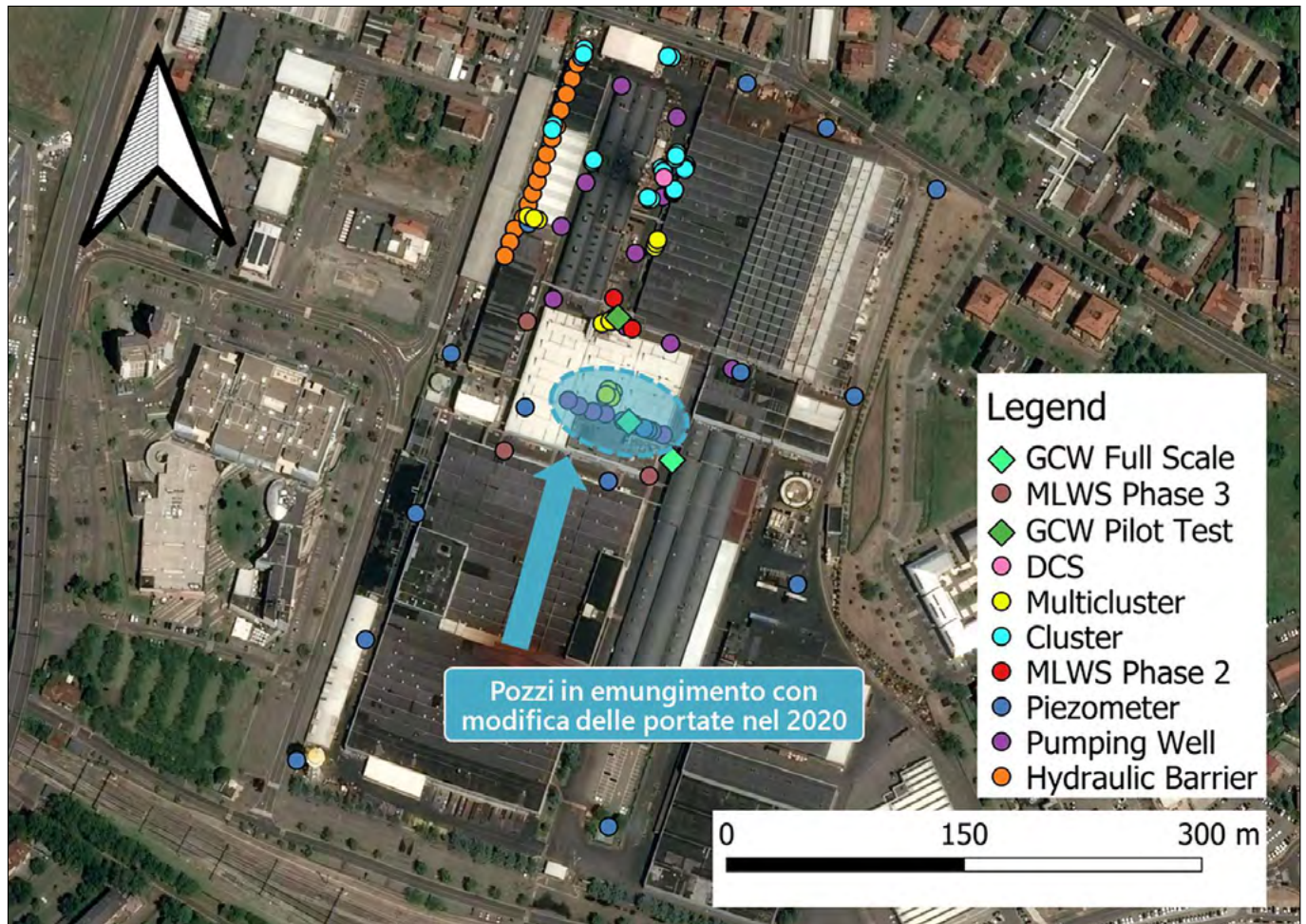


FIGURA 2. Punti di monitoraggio e posizionamento dei diversi interventi di bonifica delle acque sotterranee implementati nel tempo nello stabilimento.

numero di punti di monitoraggio delle acque sotterranee nel tempo (Fig. 2).

La collezione delle informazioni stratigrafiche e idrochimiche, acquisite durante diverse campagne di caratterizzazione e monitoraggio susseguite dal 2001 al 2020, ha popolato un unico geodatabase, capace di gestire in maniera congiunta informazioni di tipo eterogeneo (Ciampi *et al.* 2019). Le attività di modellazione, condotte sui dati immagazzinati all'interno del contenitore di dati integrato, mirano a ricostruire un Modello Concettuale del Sito (MCS), capace di sovrapporre nello spazio-tempo i diversi elementi con lo scopo di fornire spunti rilevanti in merito alla bonifica del sito in relazione agli interventi adottati (Ciampi *et al.* 2021). L'inverse distance weighting (IDW) è stato impiegato come algoritmo per interpolare le variabili geologiche e idrochimiche nel dominio di una mesh 3D composta da voxel. L'interpolazione delle misure piezometriche intende delineare il modello di flusso delle acque sotterranee. L'obiettivo è quello di dimostrare gli effetti della ricircolazione indotta dai IEG-GCW® e dell'emungimento operato dai pozzi in pompaggio sulla dinamica e sui meccanismi del processo di decontaminazione. Per comprendere appieno l'evoluzione dello stato di inquinamento delle acque sotterranee e per valutare l'impatto delle strategie adottate, sono stati costruiti modelli solidi 3D che rappresentano la concentrazione di sostanze chimiche indice in funzione del tempo, a partire dai dati di monitorag-

gio. Le concentrazioni dei contaminanti rilevati nell'acquifero sono rappresentate come isosuperfici all'interno dello spazio 3D georeferenziato (Ciampi *et al.* 2021). Attraverso le isosuperfici, è possibile definire e isolare un volume di acque di falda caratterizzato da una certa concentrazione di inquinanti. Ogni modello di isoconcentrazione prevede di fornire una rappresentazione grafica e un calcolo quantitativo dei livelli di concentrazione di 1,2-dicloroetilene (1,2-DCE) e cloruro di vinile (VC) rilevati nel tempo nella rete piezometrica. I modelli di contaminazione ricoprono un periodo di riferimento che tiene conto delle campagne di monitoraggio effettuate nel 2013 (monitoraggio), 2014 (test pilota), 2019 (scala piena) e 2020 (modifica della configurazione di emungimento), corrispondenti a varie fasi di bonifica. Quanto sopra mira a fornire un quadro evolutivo nel tempo e l'istantanea più aggiornata della distribuzione delle concentrazioni di solventi nello spazio, offrendo la possibilità di valutare l'impatto delle multiple strategie di bonifica applicate per la progressiva mitigazione delle sorgenti di inquinamento ancora attive nel sito. L'imaging multi-temporale e multi-sorgente intende evidenziare le interazioni dinamiche geochemiche e biologiche che si sviluppano in relazione all'adozione di molteplici azioni di bonifica e i meccanismi di decontaminazione del sito, direttamente influenzati dai processi idraulici che si sviluppano in un contesto geologico specifico, verificando l'efficacia della tecnica adottata.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Modello Idrogeologico

L'impianto industriale è ospitato all'interno del contesto geologico caratterizzato da sedimenti di origine fluviale, conoide e depositi alluvionali della Pianura Padana, nel nord Italia. In generale, nel sottosuolo dell'impianto si possono riconoscere i seguenti livelli, in successione stratigrafica dall'alto verso il basso:

- Riporto (backfill), fino ad una profondità di 1-1,5 m;
- Argille limose e limi argillosi (silty clays and clayey silts), spessi in media circa 8,5 m;
- Limi argilloso-sabbiosi, limi sabbiosi e limi argillosi (clayey-sandy silts);
- Sabbie limose e sabbie da fini a medie (silty sands and fine to medium sands);
- Uno strato discontinuo di limi argillosi (clayey silts);
- Uno strato di ghiaia e sabbia (gravel and sand);
- Un orizzonte argilloso-limoso impermeabile (clays) ad una profondità di circa 25 m (Ciampi *et al.*, 2019; 2021).

Le attività di interpolazione e modellazione effettuate sui dati geologici permettono di ricostruire l'architettura idrogeologica del sottosuolo all'interno dell'impianto. Le indagini in sito hanno rivelato un ambiente geologico e idrogeologico molto complesso, caratterizzato da un sistema stratigrafico lenticolare, con una marcata eterogeneità verticale e orizzontale della litologia. Il modello geologico 3D dell'impianto industriale riflette la complessa architettura degli orizzonti stratigrafici (Fig. 3).

Le variazioni litologiche si riflettono sulle modalità di circolazione dell'acqua sotterranea, che risulta essere frazionata in livelli acquiferi con permeabilità diversa, variamente comunicanti tra loro. L'interpolazione delle misure

piezometriche delinea il modello di flusso delle acque sotterranee (Fig. 4).

Le acque sotterranee mostrano una direzione di flusso prevalente da S a N, localmente disturbata dalla presenza di pozzi di pompaggio. Il gradiente idraulico è compreso tra 1,0% e 1,2%. La velocità del flusso d'acqua è di circa 20 m/anno. La barriera idraulica al confine NO del sito, i pozzi di pompaggio interni allo stabilimento e i GCW esercitano le maggiori sollecitazioni sulla circolazione delle acque sotterranee.

3.2 Evoluzione dello Stato di Contaminazione delle Acque Sotterranee

Per comprendere appieno l'evoluzione dello stato di inquinamento delle acque sotterranee e per valutare l'impatto delle strategie adottate, sono stati costruiti modelli solidi 3D che rappresentano la concentrazione di sostanze chimiche indice in funzione del tempo a partire dai dati di monitoraggio. Composti con un più alto grado di clorurazione sono stati riscontrati a concentrazioni considerevolmente più basse di DCE e VC dimostrando una significativa attività di dechlorurazione biologica già attiva nel sito (Ciampi *et al.* 2021). Così, i dati di monitoraggio relativi a 1,2-DCE e VC sono stati utilizzati per generare modelli di isoconcentrazione, differenziati per livelli di contaminazione. I pennacchi 3D rappresentano l'evoluzione dello stato di inquinamento delle acque sotterranee nel tempo e sono inseriti nel quadro stratigrafico del sito. I modelli presentati in Figg. 5 e 6 identificano le porzioni dell'impianto interessate dalla presenza delle maggiori concentrazioni di 1,2-DCE, intorno al pozzo DCS, in corrispondenza dei pozzi periferici della barriera idraulica, e al di sotto dell'edificio che ospitava le lavatrici industriali, dove si è verificato l'evento di contaminazione primario e dove sono collocate i GCW.

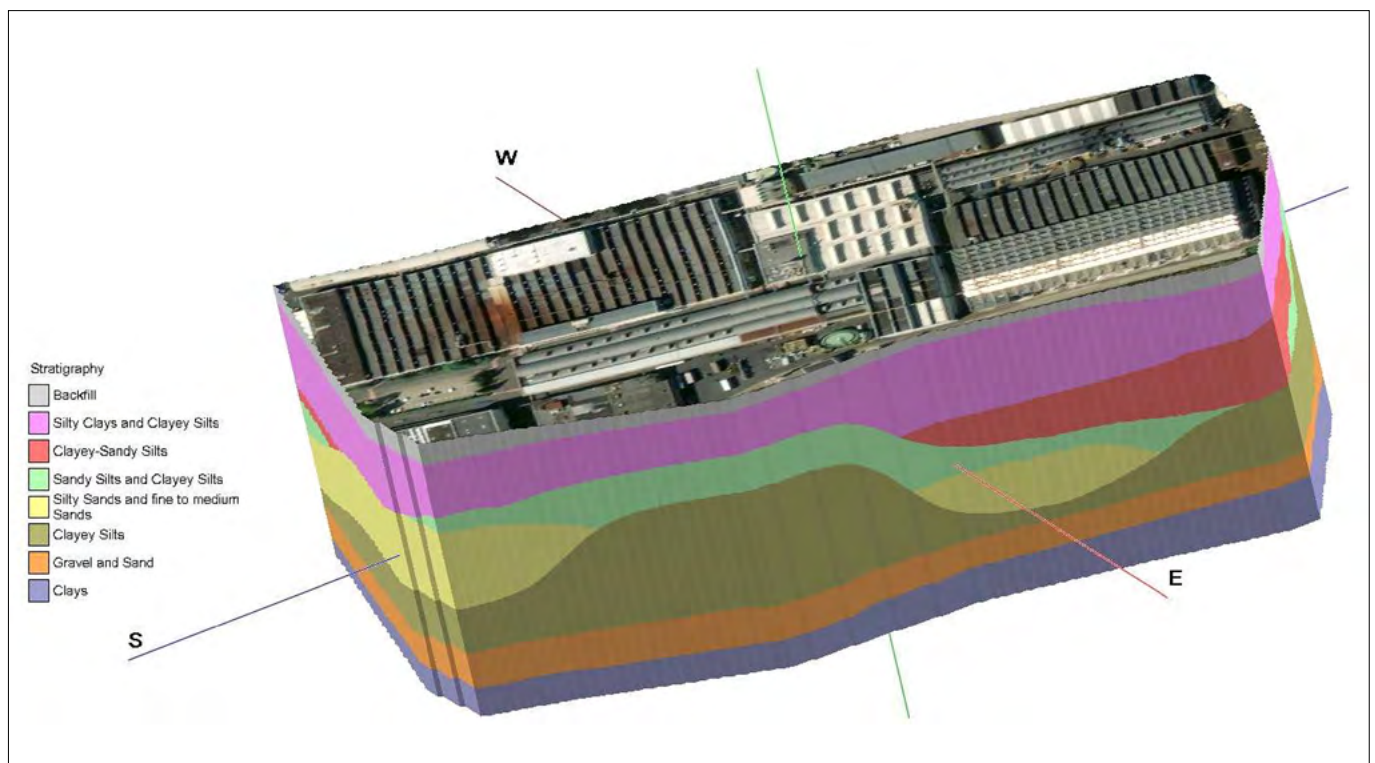


FIGURA 3. Modello geologico-stratigrafico 3D dello stabilimento.

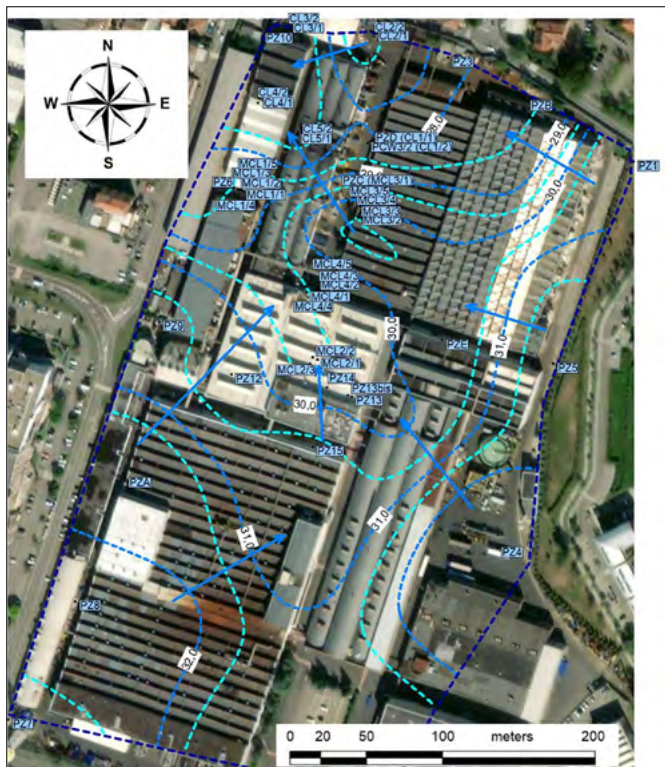


FIGURA 4. Mappa delle isopieziche, con rappresentazione dei vettori di deflusso delle acque di falda nell'area dello stabilimento.

Tali ricostruzioni identificano alcune aree ben delimitate all'interno dell'impianto in cui dovrebbero essere presenti sorgenti secondarie di contaminazione "attive" (Ciampi *et al.* 2019, 2021; Petrangeli Papini *et al.* 2016; Pierro *et al.* 2017). Il confronto tra le immagini rese dal set di figure relative al "2013" e quello del "2014" rivela un'espansione dei volumi di pennacchio di 1,2-DCE nel settore centrale dello stabilimento nel 2014, quando è stato avviato il test pilota, rispetto al 2013. L'osservazione delle ricostruzioni del 2019 e del 2020 evidenzia la comparsa di un pennacchio di contaminazione da 1,2-DCE con un'isoconcentrazione di 6000 $\mu\text{g/L}$, assente nel 2019, sotto l'edificio che conteneva le lavatrici industriali, nell'ultima campagna di monitoraggio disponibile. Questo effetto potrebbe essere legato all'applicazione di GCW a scala piena combinata con la riduzione della portata di emungimento di alcuni pozzi, che potenzialmente esercitavano un disturbo idraulico sui sistemi di ricircolazione delle acque sotterranee in quell'area. Quest'ultimo aspetto suggerisce che l'interferenza delle celle di ricircolazione indotte dai GCW con il cono di depressione risultante dall'estrazione, operata in corrispondenza dei pozzi in pompaggio interni allo stabilimento, può giocare un ruolo chiave nella mobilitazione dei contaminanti in fase residuale ed accelerare quindi il processo di bonifica.

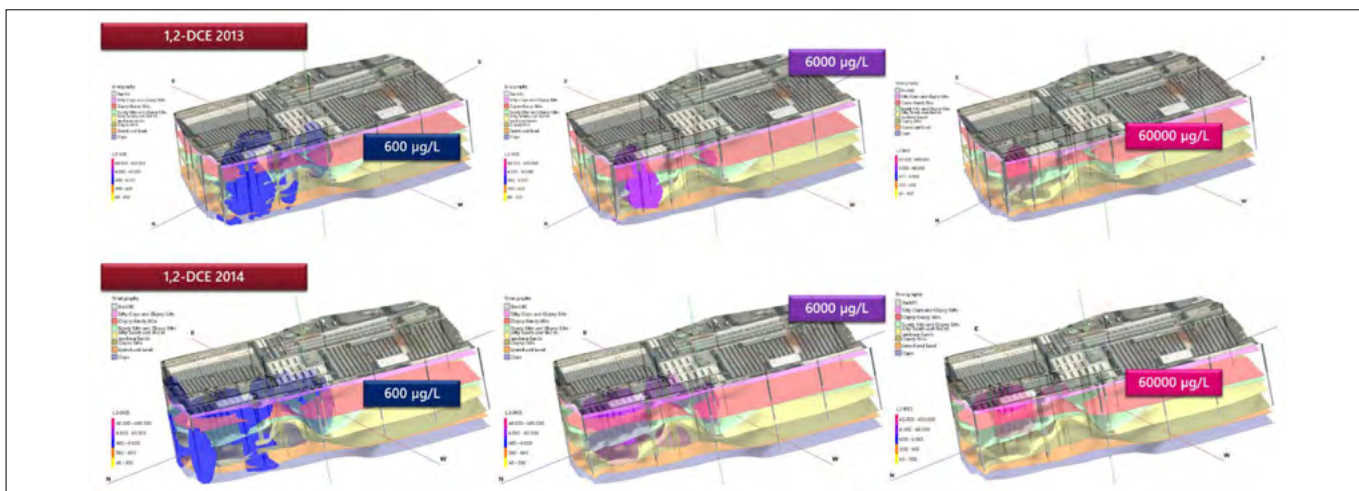


FIGURA 5. Contatti stratigrafici, schema di costruttivo di pozzi e piezometri, plume di contaminazione a diverse concentrazioni di 1,2-DCE rilevate nella rete di monitoraggio nel 2013 e 2014. Le figure si riferiscono alle isosuperfici di isoconcentrazione di 600 $\mu\text{g/L}$, 6000 $\mu\text{g/L}$ e 60000 $\mu\text{g/L}$.

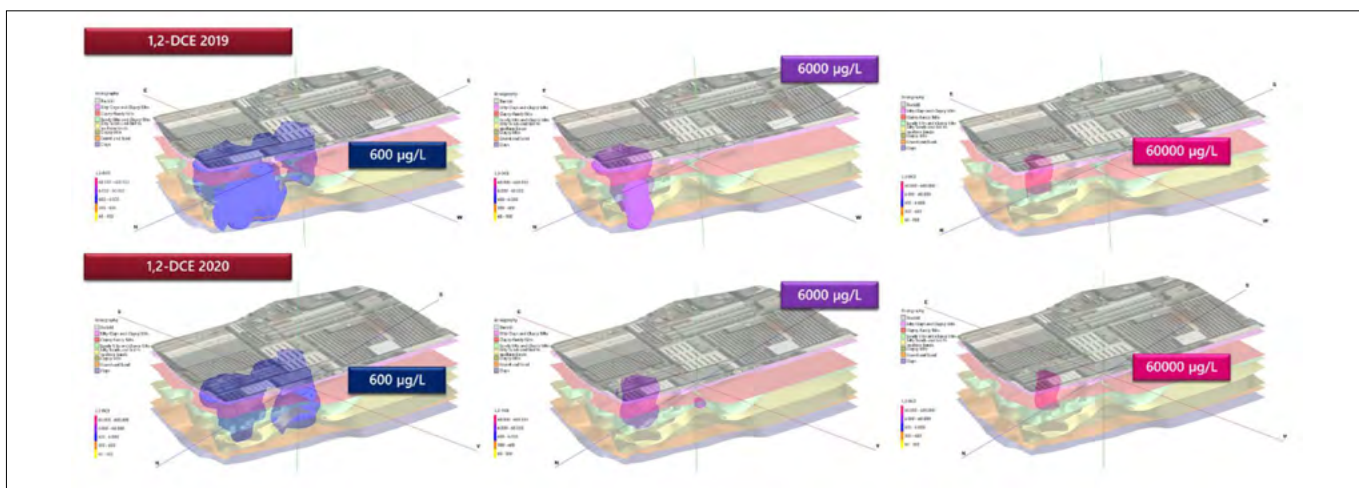


FIGURA 6. Contatti stratigrafici e plume di contaminazione a diverse concentrazioni di 1,2-DCE rilevate nella rete di monitoraggio nel 2019 e 2020. Le figure si riferiscono alle isosuperfici di isoconcentrazione di 600 $\mu\text{g/L}$, 6000 $\mu\text{g/L}$ e 60000 $\mu\text{g/L}$.

Questa analisi fornisce spunti interessanti sulla dinamica dell'inquinamento e della bonifica del sito, a seconda delle azioni intraprese nel tempo. L'installazione del primo GCW alla scala pilota nel 2014 induce la mobilizzazione dell'inquinante e la dissoluzione dell'1,2-DCE nelle acque sotterranee. Il pennacchio di contaminanti è ridotto attraverso l'azione combinata del GCW e dei pozzi di pompaggio all'interno del sito. La modifica della configurazione idraulica nel 2020 provoca la mobilizzazione dei contaminanti invecchiati, che sono adsorbiti alla matrice fine. L'interazione di celle di ricircolazione generate da diversi GCW potenzialmente incrementa la capacità di mobilizzare sorgenti di contaminazione secondaria. Il rilascio di inquinanti, che sono attualmente associati ai livelli a grana fine, è governato dal fenomeno della retrodiffusione ed è accelerato dal pozzo di ricircolazione in condizioni di basso disturbo idraulico.

I modelli idrogeochimici di isosuperficie relativi al VC, mostrano risultati simili. Il confronto delle immagini rela-

tive al 2013 e 2014 rivela un aumento dei volumi dei plume a diversa concentrazione che segue l'implementazione del primo GCW alla scala pilota (Fig. 7). Inoltre, la Fig. 7 dipinge l'apparizione di una isosuperficie a concentrazione significativa di VC (5000 µg/L) in corrispondenza del capannone industriale posto al centro dello stabilimento nel 2019 (upscaling dell'intervento).

La sovrapposizione delle celle di ricircolazione nell'area dove erano ubicate le lavatrici industriali ha permesso di aggredire le sorgenti secondarie di contaminazione, favorendo la mobilizzazione di inquinanti in aree non influenzate dai tradizionali sistemi di estrazione fisica tradizionale delle acque sotterranee. Nel 2020, la riduzione dei plume a diversa concentrazione di VC appare evidente dalla osservazione delle immagini.

Le operazioni di post-processing condotte sui modelli solidi 3D hanno fornito le stime dei volumi racchiusi in ogni isosuperficie a diversa concentrazione di solventi clorurati. Questa analisi fornisce spunti interessanti in merito

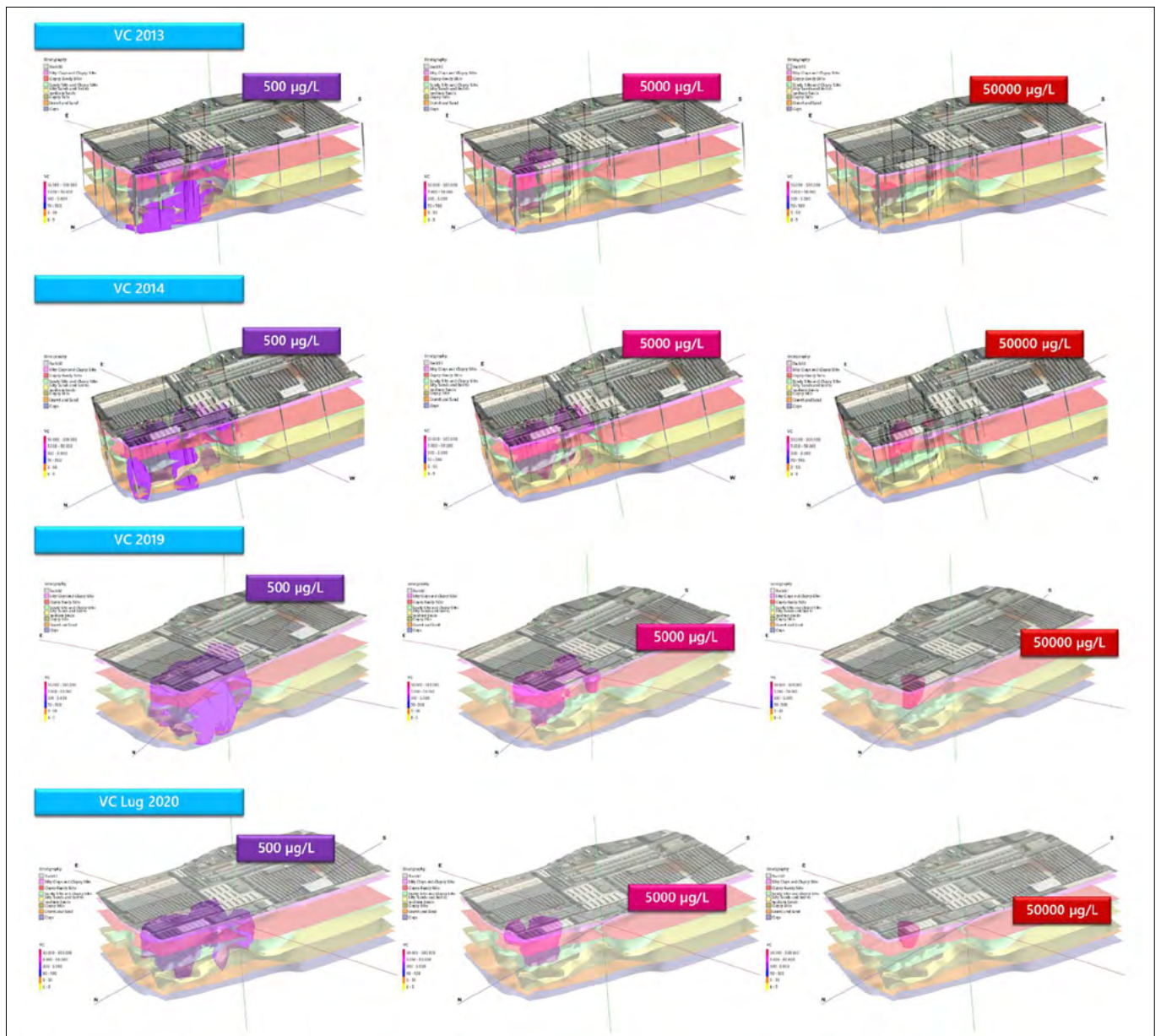


FIGURA 7. Contatti stratigrafici, schema di costruttivo di pozzi e piezometri, plume di contaminazione a diverse concentrazioni di VC rilevate nella rete di monitoraggio nel 2013, 2014, 2019 e 2020. Le figure si riferiscono alle isosuperfici di isoconcentrazione di 500 µg/L, 5000 µg/L e 50000 µg/L.

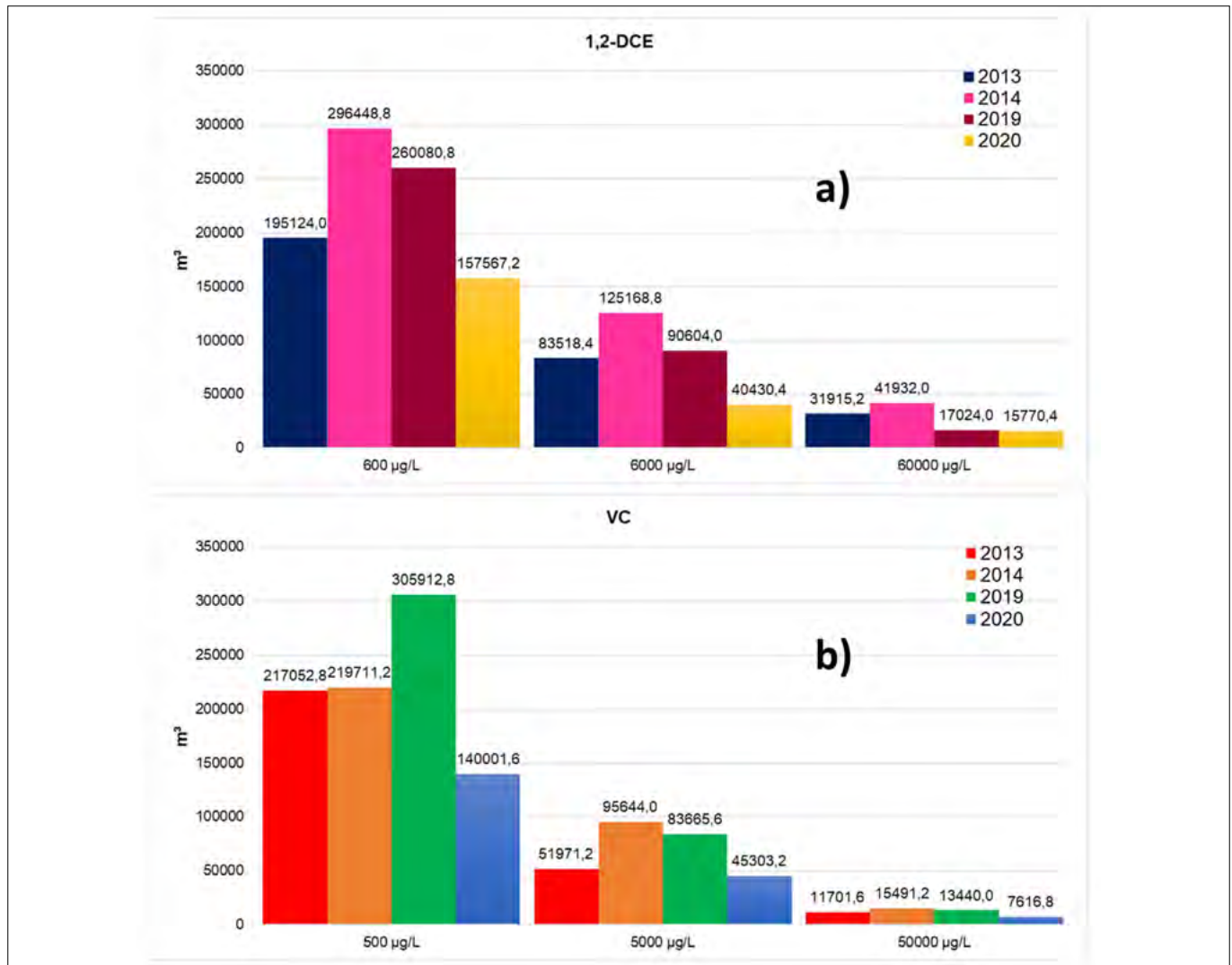


FIGURA 8. Andamento dei volumi dei pennacchi a diverse concentrazioni di 1,2-DCE (a) e VC (b) nel tempo.

alla dinamica dell'inquinamento e alla bonifica del sito, a seconda delle azioni intraprese nel tempo (Fig. 8).

Piccole quantità di inquinanti sono state rimosse o mobilitate nonostante sia i pozzi in emungimento interni che quelli della barriera perimetrale fossero in funzione nel 2013. D'altra parte, dal 2014, quando il test alla scala pilota è stato lanciato, si è manifestato un crescente potenziale di mobilitazione di grandi quantità di inquinanti da sorgenti secondarie di inquinamento (Petrangeli Papini *et al.* 2016; Pierro *et al.* 2017). Analizzando i dati per il 2014 (test pilota), il 2019 (scala reale) e il 2020 (modifica della configurazione di pompaggio), un calo costante dei volumi di acque sotterranee impattati dalla presenza di 1,2-DCE e VC risulta evidente. I volumi calcolati per l'isosuperficie di 500 µg/L VC si discostano da questa tendenza generale, mostrando un grande aumento nel 2019 prima di diminuire nuovamente nel 2020.

Questo risultato è associato alla stimolazione della de-clorazione biologica riduttiva da parte del donatore di elettroni (Maturro *et al.* 2018), legata all'implementazione dell'intervento in piena scala. Questo fenomeno potrebbe essere più pronunciato per il pennacchio identificato tramite una isosuperficie a bassa concentrazione per il suo maggior dettaglio risolutivo di discretizzazione delle peculiarità idrochimiche, che porta a una conseguente migliore

capacità di catturare e spiegare i meccanismi di decontaminazione alla scala sito-specifica. A differenza di quanto osservato in altri siti che registrano accumuli di VC, il sistema compensa la mancanza di un donatore di elettroni sostenendo le reazioni BRD (Aulenta *et al.* 2005; Sleep *et al.* 2005). Infatti, gli ultimi due anni di monitoraggio hanno evidenziato un drastico calo delle concentrazioni di VC attribuibile ai processi biologici promossi dalla continua fornitura di elettroni. Inoltre, le figure 8a e 8b illuminano l'efficacia della regolazione della configurazione della strategia di bonifica adottata negli ultimi due anni monitorati, in termini di capacità di abbattimento dei composti organoalogenati disciolti nelle acque sotterranee. In questo scenario, la mancanza di donatore di elettroni non potrebbe permettere il completamento del percorso di de-clorazione con l'accumulo di composti a basso grado di clorurazione. L'impianto di bonifica associato ai IEG-GCW® è infatti come detto dotato di un sistema che può fornire continuamente un donatore di elettroni, concludendo il processo di de-clorazione riduttiva biologica *in situ* (Petrangeli Papini *et al.* 2016; Pierro *et al.* 2017). I risultati che dimostrano una contrazione dei volumi del pennacchio VC, evidentemente legata alla biodegradazione del cloruro di vinile da parte dell'attività biologica, sostengono ampiamente questa affermazione.

4. CONCLUSIONE

Nel presente lavoro si intendeva presentare un approccio tecnologico alla bonifica e al continuo monitoraggio per un sito interessato da contaminazione storica da solventi clorurati, in un contesto idrogeologico particolarmente complesso. La creazione di un geodatabase associato a strumenti di post-processing delle diverse e numerose informazioni disponibili, è stato ed è di ausilio in tutte le fasi della bonifica, dall'affinamento della caratterizzazione, attraverso la selezione di una strategia operativa, la realizzazione del test alla scala pilota e l'upscaling dell'intervento in piena scala. Gli orizzonti a bassa permeabilità caratteristici del sito, si comportano come zone di adsorbimento e intrappolamento degli inquinanti in fase residuale, non influenzati dai sistemi di estrazione fisica convenzionali. Il modello 3D guidato dai dati contestualizza le dinamiche di inquinamento e i meccanismi di decontaminazione all'interno del quadro geologico, in funzione degli stress idraulici e dei processi biologici e in relazione alle strategie di bonifica attuate nel tempo. L'integrazione dei dati spazio-temporali offre una panoramica qualitativa e quantitativa delle prestazioni del primo approccio in scala reale. I sistemi di ricircolazione aggrediscono le sorgenti di contaminazione secondaria, accelerando la mobilizzazione degli inquinanti. Contemporaneamente l'unità di trattamento che impiega un sistema continuo di produzione del donatore di elettroni associato al sistema IEG-GCW[®] promuove il completamento del percorso di biorisanamento in situ, stimolando la dechlorazione riduttiva biologica. Tutti questi risultati attestano il successo dell'intervento adottato nella rimozione dei solventi clorurati e nella mobilizzazione degli inquinanti adsorbiti nella fase residuale, così come la sostenibilità e le prestazioni della tecnologia rispetto ai tradizionali sistemi di emungimento.

BIBLIOGRAFIA

- AULENTA F., BIANCHI A., MAJONE M., PETRANGELI PAPINI M., POTALIVO M., TANDOI V. (2005), *Assessment of natural or enhanced in situ bioremediation at a chlorinated solvent contaminated aquifer in Italy: A microcosm study*. Environ. Int. 31: 185–190. DOI: 10.1016/j.envint.2004.09.014.
- BROOKS M.C., YARNEY E., HUANG J. (2021), *Strategies for Managing Risk due to Back Diffusion*. Groundwater Monit. R. 41: 76–98. <https://doi.org/10.1111/gwmr.12423>.
- BRUSSEAU M.L., GUO Z. (2014), *Assessing contaminant-removal conditions and plume persistence through analysis of data from long-term pump-and-treat operations*. Journal of Contaminant Hydrology. 164, 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.05.004>.
- CIAMPI P., ESPOSITO C., PETRANGELI PAPINI M. (2019), *Hydrogeochemical Model Supporting the Remediation Strategy of a Highly Contaminated Industrial Site*. Water. 11(7), 1371. <https://doi.org/10.3390/w11071371>.
- CIAMPI P., ESPOSITO C., BARTSCH E., ALES E.J., PETRANGELI PAPINI M. (2021), *3D dynamic model empowering the knowledge of the decontamination mechanisms and controlling the complex remediation strategy of a contaminated industrial site*. Science of The Total Environment, 148649. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148649>.
- HERRLING B., STAMM J., BUERMANN W., (1991a), *Hydraulic circulation system for in situ bioreclamation and/or in situ remediation of strippable contamination*. In: Hinchee, R.E., Olfenbuttel, R.F. (Eds.), *In Situ Bioreclamation*. Butterworth-Heinemann, Boston, MA, USA, pp 173–195.
- HERRLING B., STAMM J., ALES E.J., BRINNEL P., HIRSCHBERGER F., SICK M.R. (1991b), *In situ groundwater remediation of strippable contaminants by vacuum vaporizer wells (UVB): Operation of the well and report about cleaned industrial sites*. Proceedings, Third Forum on Innovative Hazardous Waste Treatment Technologies: Domestic and International. Dallas, TX, USA, June 11–13. EPA/540/2-91/016, pp 1–13.
- KUEPER B.H., STROO H.F., VOGEL C.M., WARD C.H. (2014), *Chlorinated Solvent Source Zone Remediation*. Springer, New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-6922-3>.
- MACKAY D.M., ROBERTS P.V., CHERRY J.A. (1985), *Transport of organic contaminants in groundwater. Distribution and fate of chemicals in sand and gravel aquifers*. Environ. Sci. Technol. 19, 384–392. <https://doi.org/10.1021/es00135a001>.
- MATTURRO B., PIERRO L., FRASCADORE E., PETRANGELI PAPINI M., ROSSETTI S. (2018), *Microbial Community Changes in a Chlorinated Solvents Polluted Aquifer Over the Field Scale Treatment With Poly-3-Hydroxybutyrate as Amendment*. Frontiers in Microbiology. 9, 1664. <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmicb.2018.01664>.
- PETRANGELI PAPINI M., MAJONE M., ARJMAND F., SILVESTRI D., SAGLIASCHI M., SUCATO S., ALES E. (2016), *First pilot test on integration of gcw (groundwater circulation well) with ena (enhanced natural attenuation) for chlorinated solvents source remediation*. Chemical Engineering Transactions. 49, 91–96. DOI: 10.3303/CET1649016.
- PIERRO L., MATTURRO B., ROSSETTI S., SAGLIASCHI M., SUCATO S., ALES E., BARTSCH E., ARJMAND F., PETRANGELI PAPINI M. (2017), *Polyhydroxyalkanoate as a slow-release carbon source for in situ bioremediation of contaminated aquifers: From laboratory investigation to pilot-scale testing in the field*. New Biotechnol. 37, 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2016.11.004>.
- SLEEP B.E., BROWN A.J., LOLLAR B.S. (2005), *Long-term tetrachlorethene degradation sustained by endogenous cell decay*. Journal of Environmental Engineering and Science. 4 (1), 11–17. <https://doi.org/10.1139/s04-038>.
- STROO H., WARD H. (2010), *In situ remediation of chlorinated solvent plumes*. Springer, New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1401-9>.
- TATTI F., PETRANGELI PAPINI M., TORRETTA V., MANCINI G., BONI M.R., VIOTTI P. (2019), *Experimental and numerical evaluation of Groundwater Circulation Wells as a remediation technology for persistent, low permeability contaminant source zones*. Journal of Contaminant Hydrology. 222, 89–100. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2019.03.001>.

Tecniche di biorisanamento per il recupero di falde contaminate da cromo esavalente

Enhanced bacterial-mediated natural attenuation of hexavalent chromium for recovering polluted groundwater

MARINA TUMOLO¹, CLAUDIA CAMPANALE¹, DOMENICO DE PAOLA², DANIELA LOSACCO¹, VITO FELICE URICCHIO¹, ANGELA VOLPE¹, VALERIA ANCONA^{1*}

¹ Istituto di Ricerca sulle Acque (IRSA), Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)

² Istituto di Bioscienze e Biorisorse (IBBR), Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)

*Corresponding author

E-mail: marina.tumolo@ba.irsa.cnr.it (M. Tumolo), claudia.campanale@ba.irsa.cnr.it (C. Campanale), domenico.depaola@ibbr.cnr.it (D. De Paola), daniela.losacco@ba.irsa.cnr.it (D. Losacco), vito.uricchio@ba.irsa.cnr.it (V. F. Uricchio), angela.volpe@ba.irsa.cnr.it (A. Volpe), ancona@irsa.cnr.it (V. Ancona)

SOMMARIO

La contaminazione delle acque sotterranee da Cr(VI) in concentrazioni sensibilmente superiori ai limiti di legge è una problematica ambientale ampiamente diffusa, connessa alle numerose applicazioni industriali del Cr(VI) e alla non corretta gestione di acque di processo e sottoprodotti. Il risanamento delle acque contaminate può essere convenientemente realizzato mediante la riduzione del Cr(VI) a Cr(III). A tale scopo, un trattamento biologico può risultare più vantaggioso, in termini di sostenibilità economica ed ambientale, rispetto a strategie di intervento di tipo chimico e fisico, soprattutto nel caso di grandi volumi di acqua. Numerosi batteri, isolati da matrici ambientali contaminate, possiedono vie metaboliche per detossificare l'ambiente circostante la cellula, incluse quelle coinvolte nella riduzione biologica del Cr(VI). Tuttavia, si tratta generalmente di microorganismi eterotrofi, che necessitano di una fonte esterna di nutrienti, al fine di sostenerne la crescita e riproduzione in ambienti oligotrofici, quali sono le acque sotterranee. Pertanto, la scelta di un opportuno ammendante, in grado al contempo di sostenere la produzione di biomassa batterica e fornire elettroni per i processi riduttivi, risulta strategica al fine di potenziare i fenomeni di attenuazione naturale della contaminazione. Il presente lavoro descrive in dettaglio lo schema sperimentale, le procedure operative e le risultanze analitiche ottenute a valle di un esperimento preliminare di biorisanamento in scala di microcosmo, condotto utilizzando matrici artificialmente contaminate da Cr(VI). Il test ha mostrato l'efficacia dell'azione dei microrganismi, con un tasso di rimozione del Cr(VI) dipendente dal tipo di ammendante impiegato. L'effettiva capacità della comunità microbica nativa, opportunamente stimolata, di promuovere il biorisanamento è, tuttavia, sito-specifica. Gli studi in corso e futuri, sono, quindi, orientati all'ottimizzazione di quanto sviluppato

per l'applicazione ad un caso studio reale, un'area industriale contaminata da Cr(VI) nel territorio della città di Barletta, in Puglia.

Parole chiave: biorimediazione, cromo, falda, comunità batterica nativa, ammendante

ABSTRACT

Cr(VI) detected in groundwater, at a concentration above the legal limit, represents a widespread environmental issue. It is strictly related to the use of Cr(VI) in several industrial applications (energy production, manufacturing of metals and chemicals, tanning, etc.), and the corresponding inadequate waste and wastewater management. Cr(VI) remediation is generally based on the reduction to the less toxic and less mobile trivalent state. Cr(VI) can be easily reduced even in natural environments by sulphur compounds, Fe(II), and organic matter, either dissolved or as particulate. On the contrary, the trivalent form of chromium is stable and its oxidation is not favoured, because of the high E° value of the Cr(III)/Cr(VI) redox couple. Among the strategies commonly used for chromium reduction, bioremediation shows some advantages in terms of economic and environmental sustainability, especially in the case of large volumes of water to be treated. A number of bacteria, isolated from contaminated environmental matrices, show metabolic pathways for minimizing toxicity around the cells, including enzymatic and non-enzymatic Cr(VI) reduction reactions. Several studies on Cr(VI) bioremediation with positive outcomes, using a bacterial single strain, have been published in scientific literature. However, *in situ* treatments cannot rely on single strain inoculation, because no single strain can compete with native microbial communities. Therefore, the latter have to

play a key role for successful bioremediation intervention. In order to study and evaluate the capabilities of native microorganisms to remediate groundwater Cr(VI) pollution, Next Generation Sequencing (NGS) technologies are fundamental. Particularly, the 16S rDNA sequencing allow to investigate the bacterial community composition in environmental samples. The most of bacteria capable of Cr(VI) reduction are heterotrophic, and, in oligotrophic environments, such as groundwater, they need additional nutrients from external sources. A key factor for a successful enhanced natural attenuation process is to select the most suitable amendment, which can sustain both bacterial growth and reduction processes. Yeast extract, sodium lactate, polyhydroxybutyrate are some of the organic substances which have been successfully used as electron donors in Cr(VI) bioremediation experiments. This work details the operating procedures and protocols developed during a preliminary experiment of enhanced natural attenuation of Cr(VI) pollution. Microcosms were set up with groundwater and soil in ratio 4:1. The soil was powdered limestone, and groundwater was spiked with $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ of Cr(VI) as $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Four different conditions were tested: abiotic, biotic, biotic amended with yeast extract and biotic amended with lactate. The highest rate of Cr(VI) removal was achieved in the yeast extract-amended microcosm set, reaching almost 99% removal after seven days.

Work is currently in progress to optimise the experimental setup and protocol, in order to apply the bioremediation procedure to real environmental matrices collected from an industrial site located in the Barletta Municipality, Apulia, Southern Italy. Previous monitoring campaigns, carried out in the study area in 2016 and 2020, evidenced groundwater Cr(VI) concentration of about $100 \mu\text{g L}^{-1}$, which exceeded the Italian legal limit of $5 \mu\text{g L}^{-1}$. A multidisciplinary approach, including chemical, molecular and spectroscopic techniques, will be used for a comprehensive investigation of the enhanced natural attenuation of Cr(VI) pollution.

Keywords: bioremediation, chromium, groundwater, native bacterial community, amendment

1. INTRODUZIONE

Il cromo è l'unico contaminante ambientale ad essere regolamentato mediante concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) diverse a seconda del suo stato di ossidazione, in relazione al differente grado di tossicità. In natura gli stati di ossidazione stabili predominanti sono Cr(III) e Cr(VI), ai quali corrispondono comportamenti ambientali molto diversi.

Il cromo trivalente è presente nelle rocce contenenti cromite, il suo più comune minerale, costituito da ossido di cromo e ferro, la cui erosione rappresenta la principale fonte naturale di immissione di questo elemento nell'ambiente. Rari sono invece i minerali in cui esso si trova nello stato di ossidazione +6.

In soluzione acquosa, le specie prevalenti del Cr(III) sono Cr^{3+} , $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$; a pH neutro e basico

tende a formare l'idrossido $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e idrossidi misti con il ferro, che precipitano velocemente. Pertanto, esso è poco mobile e poco biodisponibile.

Per contro, il Cr(VI) esiste prevalentemente in forma di cromato CrO_4^{2-} e idrocromato (HCrO_4^-) i cui sali sono altamente solubili, quindi risulta più mobile e biodisponibile. Il Cr(VI) è attualmente classificato dall'International Agency for Research on Cancer (IARC) come agente cancerogeno di classe I per l'uomo, poiché è in grado di attraversare la membrana cellulare via canali anionici non specifici come quelli per lo ione solfato. L'attività genotossica non è determinata direttamente dal Cr(VI) ma dalla sua riduzione a Cr(III), a seguito di processi enzimatici e non-enzimatici che generano intermedi altamente reattivi, come Cr(V) e radicali ossidrilici, responsabili di instabilità genomica e cancerogenesi (Hossini et al., 2016; Zhitkovich, 2011).

Le due forme ossidative del cromo, Cr(III) e Cr(VI), possono interconvertirsi mediante reazioni di ossidazione e riduzione. La forma trivalente del cromo è favorita nella maggior parte degli ambienti naturali grazie all'elevato valore di E° della coppia redox Cr(III)/Cr(VI) (Kimbrough et al., 1999). Pertanto, senza il contributo dato dalle attività antropiche il Cr(VI) sarebbe presente nell'ambiente in concentrazioni minori e non rappresenterebbe una minaccia da un punto di vista eco-tossicologico. Tuttavia, la produzione a livello industriale di composti contenenti Cr(VI) a partire dall'ossidazione della cromite ha generato in molti casi gravi fenomeni d'inquinamento ambientale, legati allo smaltimento improprio dei reflui industriali (Lai et al., 2016; Tumolo et al., 2020). Le applicazioni del cromo esavalente interessano numerosi processi quali la produzione di cemento, mattoni refrattari, acciaio inox, vernici, la placcatura dei metalli, la concia delle pelli (Saha and Orvig, 2010).

Il Cr(VI), a causa della sua mobilità, attraversa i diversi comparti ambientali e può interagire con i recettori ecologici. Molti microorganismi hanno sviluppato processi enzimatici di riduzione a Cr(III), che fungono da meccanismi di difesa detossificando l'ambiente intorno alla cellula, ma permettono anche di immagazzinare energia metabolica utile per la crescita cellulare (Mtimunye et al., 2017). Negli ultimi anni l'attenzione verso i microrganismi coinvolti nella riduzione del cromo esavalente e relativi enzimi, noti genericamente come cromato reductasi, è cresciuta molto. Questo in ragione del fatto che i metodi tradizionali di trattamento ex-situ o in-situ con agenti chimici riducenti (i.e. ferro zerovalente e bivalente, solfuri) non sono vantaggiosi, in termini di costi-benefici, per risanare grandi volumi di acqua da concentrazioni modeste di cromo esavalente e sono talvolta responsabili di contaminazione secondaria.

Grazie alla loro diversità, versatilità e adattabilità, i microrganismi, ed in particolare i batteri, rappresentano una valida alternativa dal punto di vista economico ed ecologico per la biotrasformazione del Cr(VI) nella sua forma meno mobile e non tossica, Cr(III) (Tumolo et al., 2020). Differenti cromato reductasi sono state identificate sia nella frazione solubile della cellula che legate alla membrana

cellulare esterna, ma data la complessità dei pathways associati alla riduzione del cromo, le conoscenze ottenute sono ancora insufficienti. Un tipo di riduzione non-enzimatica è operata da batteri ascrivibili ai *Dissimilatory Metal Reducing Bacteria* (DMRB). Questi ultimi possono ridurre il cromo esavalente per via indiretta, accoppiando l'ossidazione di composti organici o di H₂ alla riduzione di ossidi e idrossidi di metalli (Wielinga et al., 2001).

Tuttavia, sebbene la bioriduzione del cromo esavalente ad opera di batteri isolati da matrici contaminate sia stata testata su scala di laboratorio già in numerosi studi con ottimi risultati (Bharagava and Mishra, 2018; Cheng and Li, 2009), la sua applicazione in un contesto ambientale reale non può essere basata sull'inoculo di un singolo ceppo batterico. Infatti, è difficile che un ceppo batterico inoculato possa competere con la comunità microbica nativa, già adattata alle condizioni sito-specifiche. Pertanto, per la buona riuscita di interventi di biorisanamento *in situ* è necessario che sia la comunità microbica nativa, opportunamente stimolata, a giocare un ruolo fondamentale (Wang et al., 2016).

In quest'ottica, il presente lavoro ha l'obiettivo di illustrare i risultati di una sperimentazione preliminare, condotta in scala di microcosmo su matrici ambientali artificialmente contaminate da Cr(VI) (Ancona et al., 2020). Tale attività è stata propedeutica alla messa a punto di protocolli operativi ed alla pianificazione di un'ulteriore sperimentazione da condurre con matrici (acqua e suolo saturo profondo) provenienti da una falda contaminata, ricadente nell'area industriale della Città di Barletta, in Puglia. Sono inoltre riportati i primi dati di caratterizzazione del suolo saturo profondo, prelevato dal sito oggetto di indagine.

2. VALUTAZIONE DELLA POSSIBILITÀ DELLA ATTENUAZIONE NATURALE

2.1 Proprietà chimico-fisiche delle matrici ambientali

Il destino ambientale del cromo è il risultato di numerose interazioni sia abiotiche che biotiche. I processi chimico-fisici che determinano la ripartizione tra le specie Cr(VI) e Cr(III) sono determinati dalla presenza e dalla concentrazione di specie ossidanti e riducenti, dal potenziale elettrochimico delle reazioni redox, dal pH, dalla presenza di complessanti e fasi adsorbenti e da reazioni di precipitazione (Fig. 1).

L'interconversione tra Cr(III) e Cr(VI) può avvenire in presenza di una coppia redox che scambia con il Cr tre elettroni. Negli ambienti acquatici, la riduzione del Cr(VI) avviene principalmente a carico dei solfuri, del Fe(II) e della sostanza organica (Richard and Bourg, 1991), sia disciolta che in sospensione. In ambienti anaerobici, come ad es. nei sedimenti, la presenza di elevate concentrazioni dei sopra citati riducenti e la rapida cinetica della riduzione del Cr(VI) fanno sì che la forma prevalente sia il Cr(III). La riduzione del Cr(VI) può, tuttavia, avvenire anche in condizioni ossidanti, in presenza di minerali ferrosi a valenza mista contenenti Fe(II) (Tomaszewski et al., 2017). Altri

possibili riducenti sono NH₄⁺, NO₂⁻ e V₂⁺, che possono essere presenti come co-contaminanti.

In seguito alla riduzione, nell'intervallo di pH 6-10, il Cr(III) prodotto può venire immobilizzato attraverso la precipitazione in forma di idrossidi insolubili. Al contrario, la complessazione con la sostanza organica naturale, sia disciolta che colloidale (Gustafsson et al., 2014; Li et al., 2020), ne fa aumentare la mobilità. La mobilità dello ione Cr(III) non complessato non è invece significativa nelle acque naturali, perché questa specie prevale solo a pH < 3,6.

Un ulteriore processo che influisce sul destino del Cr nelle matrici ambientali è l'adsorbimento da parte delle superfici minerali. Nonostante si ritenga generalmente che il Cr(VI) sia scarsamente adsorbito, minerali amorfi che presentano siti superficiali carichi positivamente possono adsorbire le specie anioniche del cromo (Bradl, 2004). L'adsorbimento viene descritto dal modello della complessazione superficiale ed è fortemente dipendente dal pH e dalla forza ionica; il Cr adsorbito può venire successivamente ridotto (Veselská et al., 2019). Inoltre, la co-precipitazione con altri metalli, come Ba (Prieto et al., 2002), Sr, Pb, Zn (Kimbrough et al., 1999) e Fe (Yu et al., 2021), in seguito alla formazione di sali insolubili o soluzioni solide può contribuire all'immobilizzazione del Cr(VI).

La specie Cr(VI) può essere anche prodotta nelle matrici naturali in seguito all'ossidazione del Cr(III). Ciò può avvenire a partire dai minerali naturali del Cr(III), ma anche in seguito ad operazioni di risanamento, in quanto il Cr(VI) prima ridotto ed immobilizzato come precipitati di Cr(III) può, nel lungo termine e in determinate condizioni ambientali, essere nuovamente mobilizzato (Varadharajan et al., 2017). Nonostante sia termodinamicamente possibile in presenza di numerosi ossidanti, compreso l'ossigeno molecolare, per ragioni cinetiche l'ossidazione del Cr(III) avviene quasi esclusivamente a carico di ossidi e idrossidi di manganese (III) e (IV). L'ossidazione avviene in seguito all'adsorbimento delle specie disciolte del Cr(III) sulle superfici cariche degli (idr)ossidi di Mn, che è fortemente dipendente dal grado di cristallinità di questi ultimi e dal pH. A causa di tale meccanismo, la reattività degli (idr)ossidi di Mn è limitata dalla speciazione iniziale del Cr(III) (ad es., se complessato dalla sostanza organica, esso risulta resistente all'ossidazione) e da tutti quei fenomeni alla superficie degli (idr)ossidi che ostacolano l'adsorbimento del Cr(III), come la passivazione della superficie, l'adsorbimento di altri metalli che competono con il Cr(III) e la formazione di complessi con vari leganti e materia organica (Gorny et al., 2016). Oltre al ruolo degli (idr)ossidi di Mn, è stata anche riportata la potenziale ossidazione del cromo da parte del Fe(III) (Apollaro et al., 2019). Per quanto sopra esaminato, la previsione della potenziale ossidazione del Cr(III) nelle acque naturali è alquanto complessa e richiede l'elaborazione di nuovi modelli geochimici di trasporto (Pan and Giammar, 2020).

Infine, nel determinare la ripartizione tra le specie Cr(VI) e Cr(III), la composizione della matrice ha un ruolo importante, oltre che sull'insieme dei processi chimico-fisici, anche sulle trasformazioni biologiche operate dai microrganismi

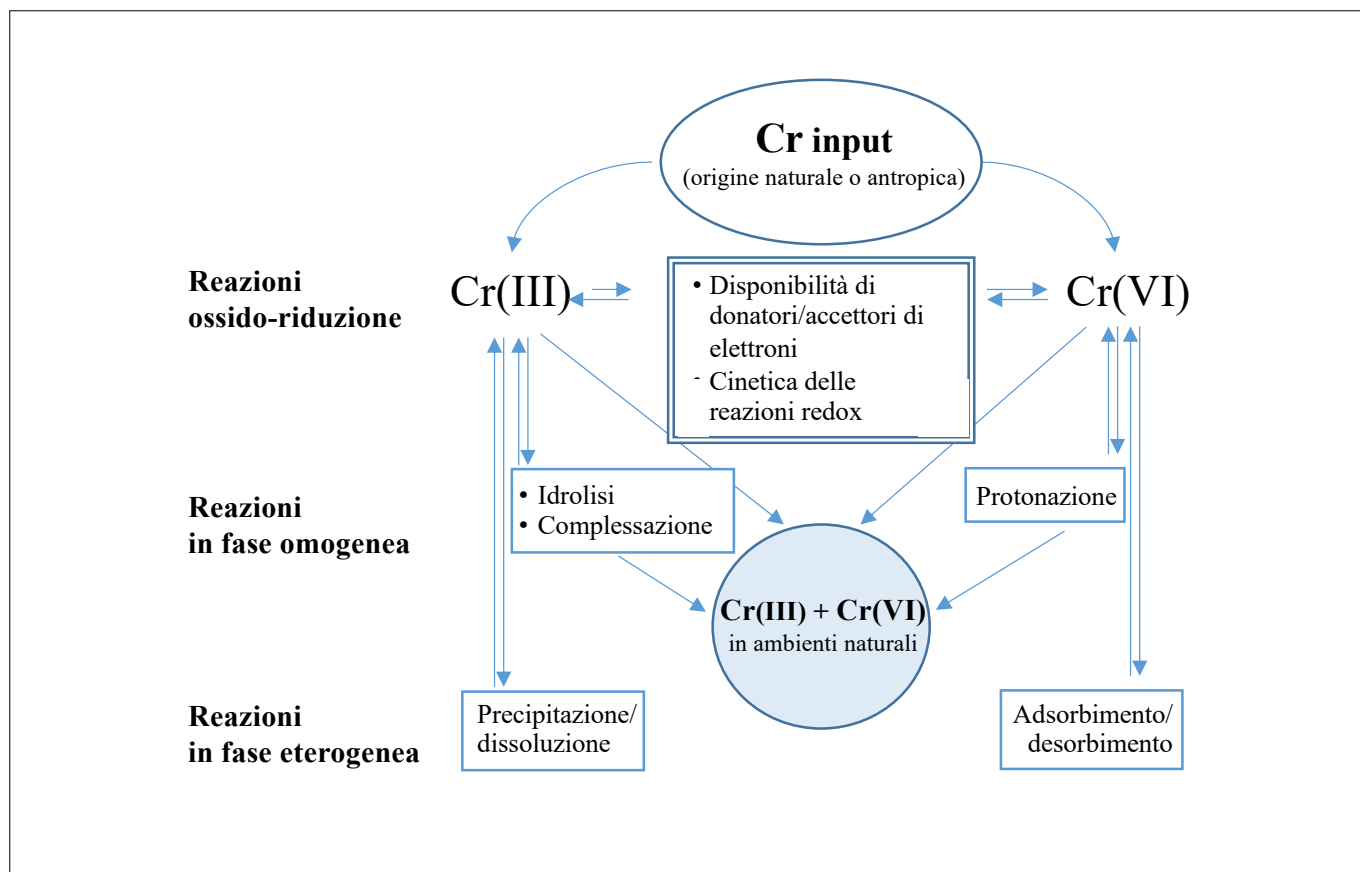


FIGURA 1. Processi geochemici che governano la speciazione del Cr nelle acque naturali. (Adattata da (Richard and Bourg, 1991).

ambientali. Tra i vari componenti che influenzano l'attività dei microrganismi, è necessario tenere conto della presenza di altri contaminanti che possono competere con il Cr nella riduzione biologica (Ceballos et al., 2020).

2.2 Composizione della comunità batterica naturale

L'avvento delle piattaforme di sequenziamento ad alta processività (High-Throughput Sequencing, HTS) ha rivoluzionato il campo della genomica. L'enorme potenziale di produzione di dati è stato applicato all'ecologia microbica e portato gli studi ambientali classici a un livello superiore, ovviando ad alcuni limiti delle tecniche della microbiologia tradizionale. La messa in coltura, l'isolamento e l'identificazione risultano, infatti, non applicabili nel caso di microrganismi particolarmente esigenti, tali da non essere coltivabili in laboratorio.

Le tecnologie di sequenziamento del DNA hanno consentito l'affermarsi della "metagenomica" per lo studio dell'intera comunità batterica di qualsiasi ecosistema, inclusi quelli compromessi da contaminanti di varia tossicità, anche al fine di valutare la fattibilità dei processi di attenuazione naturale mediati dai microrganismi (De Mandal et al., 2019; Oulas et al., 2015). Una tecnica standard della microbiologia moderna per lo studio della diversità batterica è l'analisi della sequenza 16S rDNA, una porzione del genoma lunga circa 1600 paia di basi, caratterizzata da nove regioni variabili utili all'identificazione tassonomica di generi e specie batteriche (Bukin et al., 2019; Kress et al., 2015). Fra i principali microrganismi implicati nel processo di riduzione del Cr(VI) ritroviamo i batteri appartenen-

ti ai generi *Bacillus* (Tan et al., 2020), *Shewanella* (Gang et al., 2019), *Halomonas* (Biswas et al., 2018), *Flexivirga* (Yan and Chen, 2019), *Arthrobacter* (Xiao et al., 2017). In condizioni anaerobiche, i microrganismi *Pseudomonas aeruginosa*, *Pelosinus* e *Stenotrophomonas* sono tra i batteri più studiati, con un'efficacia di risanamento compresa fra 90 e 99% (Beller et al., 2013; Liu et al., 2019; Salamanca et al., 2013).

3. STRATEGIE PER MIGLIORARE L'EFFICIENZA DELLE TECNICHE DI BIORISANAMENTO

3.1 Bioaugmentation e biostimulation

La necessità di bonificare siti contaminati ha portato allo sviluppo di nuove tecnologie volte al risanamento delle matrici ambientali. Nel suddetto ambito, il biorisanamento rappresenta una strategia di bonifica, economica ed ecologica, di decontaminazione di suoli e acque inquinante da metalli pesanti e/o inquinanti organici (Tyagi et al., 2011), attraverso la stabilizzazione *in situ* o l'estrazione degli inquinanti (Cundy et al., 2013). Nello specifico, per biorisanamento si intende l'insieme di tecnologie di bonifica basate sul potenziale metabolico dei microrganismi che, opportunamente stimolati, degradano e rendono meno nocive le sostanze inquinanti. Le operazioni di biorisanamento prevedono, il più delle volte, applicazioni *in situ*, quindi, senza la rimozione e movimentazione della matrice inquinata. La *bioaugmentation* e la *biostimulation* rappresentano i due approcci generalmente scelti per il biorisanamento delle acque sotterranee.

La tecnica di *bioaugmentation* prevede l'arricchimento di microrganismi isolati e coltivati in laboratorio, opportunamente selezionati per la loro resistenza ai contaminanti d'interesse, accoppiata alla capacità di trasformarli nelle relative forme non tossiche. I microrganismi idonei ai processi di *bioaugmentation* sono, quindi, solitamente caratterizzati da un'ampia tolleranza di crescita in condizioni ambientali, capacità di sintetizzare specifici enzimi di degradazione extracellulari e sostenere la solubilizzazione di composti organici anche in presenza di potenziali inibitori (Herrero and Stuckey, 2015). Recentemente, la ricerca scientifica ha messo in evidenza l'efficacia di consorzi di Attinobatteri nel ridurre alte concentrazioni di Cr(VI) in matrici inquinate (Aparicio et al., 2018; Karthik et al., 2017; Lacalle et al., 2020). Tuttavia, l'efficacia della *bioaugmentation* mostra dei limiti applicativi dovuti alla ridotta sopravvivenza dei batteri inoculati, influenzata dalle caratteristiche della matrice stessa e dalle comunità microbiche native (Cycoń et al., 2017).

La *biostimulation* invece consta nell'aggiunta di specifici nutrienti al fine di stimolare e sostenere la crescita di batteri autoctoni in grado di degradare in modo efficace i contaminanti. La maggior parte delle specie microbiche in grado di ridurre il Cr(VI) sono, infatti, eterotrofe e in ambienti oligotrofici, quale è la falda, necessitano di una fonte nutritiva addizionale (Ancona et al., 2020). In generale, il potenziamento dell'attività di riduzione del Cr(VI) in Cr(III) è associato alla disponibilità di donatori di elettroni durante la respirazione cellulare, consentendo al contempo sia l'accrescimento biologico che la trasformazione dei contaminanti (Ceci et al., 2019; Poopal and Laxman, 2009; Rahman and Thomas, 2021). L'utilizzo di donatori di elettroni per la riduzione del Cr(VI) può essere specie specifico, ed il tasso di riduzione variare a seconda delle fonti nutritive (Zhang et al., 2018). Per giunta, è probabile che diversi percorsi di riduzione, caratterizzati da efficienze variabili, possano essere adoperati per diversi donatori di elettroni in specie distinte (Rahman and Thomas, 2021). Negli ultimi anni, la sinergia microbica è stata utilizzata per accoppiare vari donatori di elettroni al fine di incrementare l'efficienza del processo di riduzione del Cr(VI) (Shi et al., 2020, 2019).

3.2 Composti donatori di elettroni

Glucosio, fruttosio, lattosio, piruvato, lattato, citrato, glicerolo, acetato, formiato, NADH/NADPH e glutathione ridotto rappresentano alcune tra le molecole organiche studiate per migliorare l'efficienza di riduzione del Cr(VI) sia in condizioni aerobiche che anaerobiche (Ahmad et al., 2012; Murugavelh and Mohanty, 2013; Salamanca et al., 2013). Nei composti organici, generalmente sono i gruppi funzionali contenenti ossigeno (C–O, CO–OH, C–OH, e C–O–R) a fungere da donatori di elettroni.

Nel caso del lattato, la fermentazione ad acetato e propionato aumenta ulteriormente la disponibilità di elettroni; la formazione di un complesso lattato-Cr(VI), inoltre, favorisce la riduzione abiotica del Cr(VI) (Brodie et al., 2011). Altri composti non fermentabili che possono fun-

gere da donatori di elettroni e sostenere la bioriduzione del Cr(VI) sono il butirrato, il citrato e l'acetato (Zhang, 2012). Anche l'estratto di lievito si è dimostrato efficiente nel promuovere la riduzione sia in test in scala di laboratorio che *in situ* (Cifuentes et al., 1996).

Nelle applicazioni *in situ*, l'uso di un donatore di elettroni rapidamente degradabile comporta la continua aggiunta di ammendante per lunghi periodi. Questo inconveniente può essere superato utilizzando donatori di elettroni a lento rilascio come i poliidrossialcanoati, biopolimeri che vengono sintetizzati per via fermentativa a partire da materiali di scarto. Si è mostrato molto efficace, in particolare, il poliidrossibutirrato (PHB), prodotto del metabolismo secondario di oltre 75 generi batterici differenti, sintetizzato in condizioni di stress quali carenza di azoto o altri nutrienti (McAdam et al., 2020). Risultati incoraggianti per l'impiego di PHB come biostimolante di consorzi batterici in trattamenti di biorisanamento *in situ* di falde contaminate sono stati descritti da Baric et al. (2014).

4. CASO STUDIO: AREA INDUSTRIALE DEL COMUNE DI BARLETTA, PUGLIA

Le attività di seguito descritte fanno capo al "Protocollo d'Intesa per un monitoraggio ambientale nel territorio della città di Barletta", stipulato tra la Provincia Barletta-Andria-Trani e Regione Puglia, Comune di Barletta, ARPA Puglia, ASL BAT e l'Istituto di Ricerca sulle Acque (CNR-IRSA). Nello specifico, il CNR-IRSA ha in carico lo svolgimento delle attività sperimentali descritte nell'Allegato 3 "Analisi di fattibilità degli interventi di messa in sicurezza e bonifica, noti i profili degli inquinanti rilevati e delle relative misure di contenimento" approvato dalla Regione Puglia con nota prot.15710 del 22/12/2017.

La città di Barletta sorge in riva al mare Adriatico, più precisamente sulla costa 5 km a sud-est dalla foce dell'Ofanto ed è ubicata su di un bassopiano compreso tra i 10 e i 15 metri sul livello del mare alle coordinate Latitudine Nord 41°19' Longitudine Est Greenwich 16°17'17".

Geologicamente, il territorio di Barletta è caratterizzato da un substrato di roccia calcarea, nota come "Piattaforma Carbonatica Apula", attribuibile alla formazione del "Calcarea di Bari" nel Cretaceo medio-superiore. Su tale substrato poggiano depositi calcarenitici di "Calcarenite di Gravina" a diversa granulometria, localmente detta "tufo", ed "Argille sub-appennine", che si rinvengono circa alla profondità di 35 m dal piano campagna. Le stratigrafie dei livelli meno profondi sono caratterizzate, invece, da litologie sabbiose (sabbie quarzose fini) e arenacee, calcarenitico-siltose, subordinatamente argillose e siltose (Caldara et al., 1996).

In base alle caratteristiche litostratigrafiche, nel territorio di Barletta risultano presenti due falde idriche sotterranee distinte. Quella a maggior portata è coincidente con la "falda idrica profonda pugliese auct." e circola in pressione a profondità non inferiori a 30 m. L'elevata permeabilità per fessurazione e carsismo della Piattaforma carbonatica Pugliese, unitamente a fattori antropici, i.e. l'emungimento da pozzi non registrati e l'infiltrazione di percolati provenienti da discariche incontrollate, determinano una elevata

vulnerabilità della falda in oggetto. La seconda falda idrica più superficiale circola lievemente in pressione tra -4 e i -15 m dal piano campagna ed ha sede negli strati sabbiosi, in certi casi delimitata superiormente dagli strati argillosi. I livelli di soggiacenza di questa falda superficiale risultano fortemente influenzati dalla variabilità delle precipitazioni meteoriche e il deflusso è orientato in direzione del mare (Lattanzio et al., 1994).

L'area Industriale di Barletta, integrata nel contesto abitativo, si estende da nord ovest parallelamente alla costa per circa 7 km di lunghezza e per circa 5 km dal litorale sud della città verso l'entroterra. Dal 2016 tale sito è stato oggetto di indagini ambientali nell'ambito delle quali il Comune ha predisposto la realizzazione di una rete di n.41 pozzi spia, di cui n.21 realizzati nel 2020 per intensificare i punti di monitoraggio nelle aree a maggior rischio di contaminazione.

Dall'analisi delle risultanze analitiche trasmesse, è emerso come nella falda oggetto di indagine sia il cromo esavalente il contaminante ambientale che desta maggiori

preoccupazioni. In particolare, le concentrazioni più elevate di Cr(VI) riscontrate nelle campagne del 2016 e del 2020 sono risultate prossime a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (Intini and Milella, 2020) a fronte di un limite normativo, CSC, di $5 \mu\text{g L}^{-1}$ (si veda D.Lgs. 152/2006).

Due piezometri, GWG e PN17B, ricadenti all'interno di un'area maggiormente contaminata da Cr(VI) (Fig. 2), sono stati selezionati per testare su matrici reali i protocolli per l'attenuazione naturale potenziata, sviluppati nel corso della sperimentazione preliminare descritta nel paragrafo che segue.

4.1 Sperimentazione preliminare

È stato condotto dal gruppo di ricerca del CNR-IRSA di Bari un allestimento di microcosmi sperimentali alla concentrazione di $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ di Cr(VI), per valutare la cinetica di riduzione del contaminante a carico della popolazione microbica e l'effetto della *biostimulation*, indotta da due diversi ammendanti (lattato ed estratto di lievito).

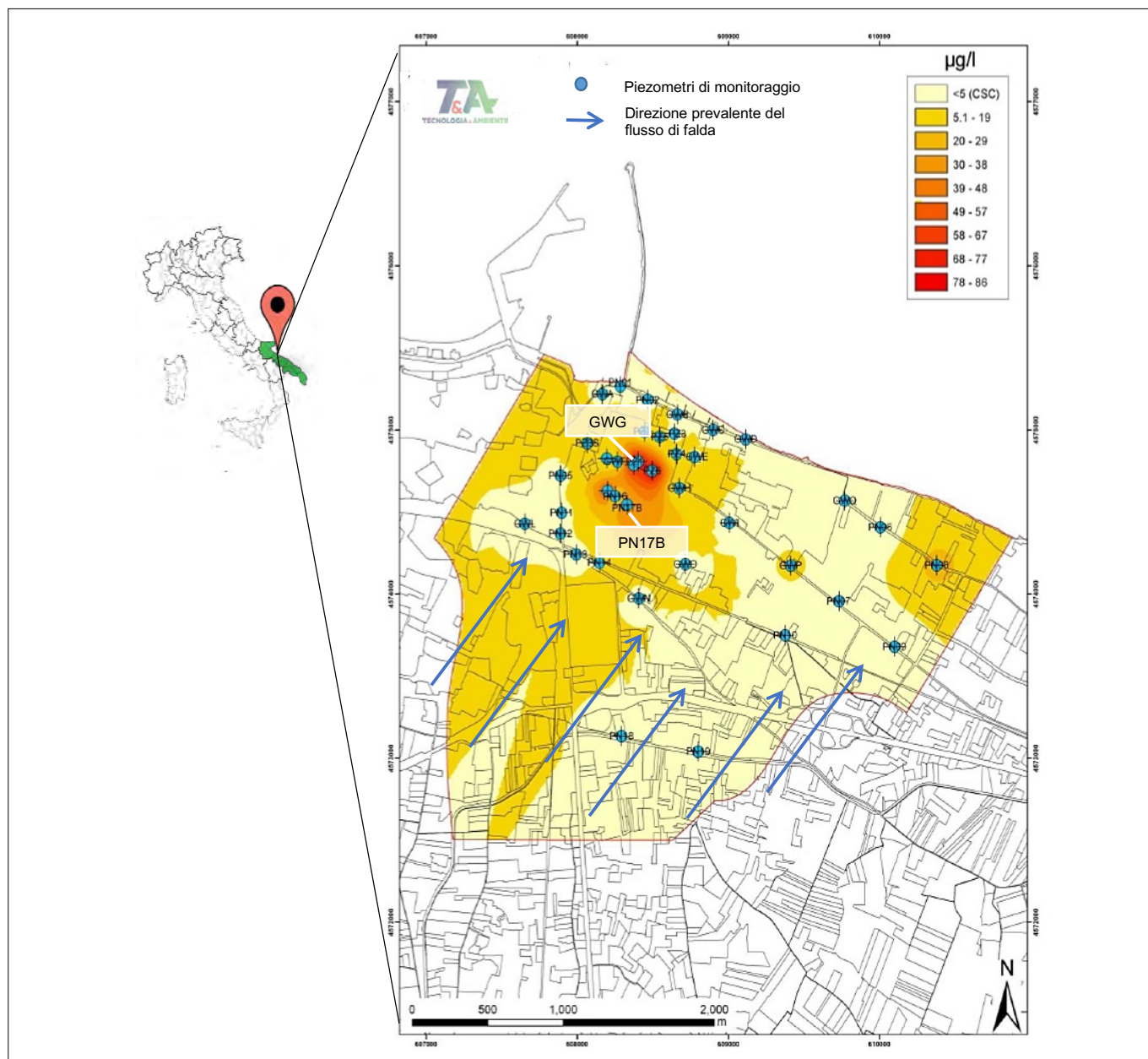


FIG. 2. Inquadramento dell'area oggetto di indagine e dettaglio della distribuzione spaziale del Cr(VI). I piezometri GWG e PN17B sono stati selezionati per testare su matrici reali l'efficienza dell'attenuazione naturale potenziata (modificata da Intini and Milella, 2020).

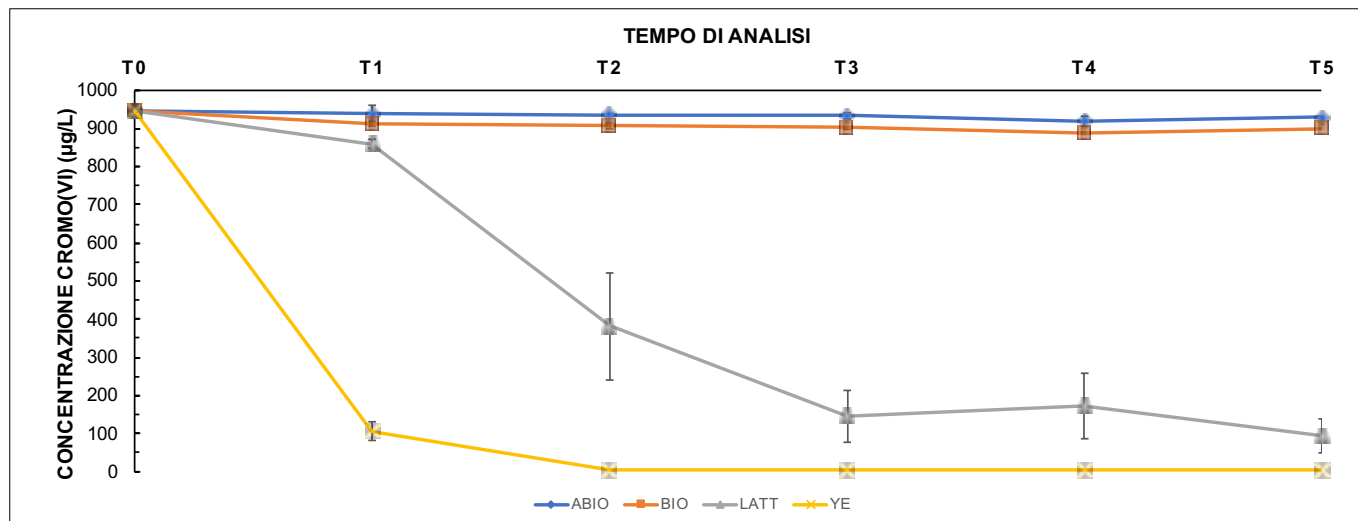


FIGURA 3. Concentrazioni di Cr(VI) osservate in tutte le condizioni sperimentali (ABIO, BIO, LATT e YE) a diversi tempi di incubazione (T0=0, T1=4, T2=7, T3=11, T4= 14 e T5= 28 giorni) (Ancona et al., 2020 modificata).

Ciascun microcosmo è stato allestito utilizzando acqua di falda prelevata da piezometro situato all'interno dell'area del CNR-IRSA ed una matrice solida di composizione simile a quella rilevata nella falda oggetto di studio (calcarene), in rapporto 4:1.

Sono state, quindi, testate le seguenti condizioni sperimentali:

- un test in assenza di ammendanti, per valutare processi di attenuazione naturale (BIO);
- due test in cui è stato confrontato l'effetto di due diversi ammendanti, lattato (LATT) ed estratto di lievito (YE), selezionati a valle di un approfondito studio bibliografico e ritenuti pertanto idonei a stimolare la proliferazione batterica (*biostimulation*);
- test di controllo in condizioni sterili (ABIO), condotti sia in assenza che in presenza di ammendanti, per valutare una possibile riduzione chimica rispettivamente dovuta alla interazione tra contaminante e matrici (acqua-suolo) e/o tra Cr(VI) ed ammendanti.

Le analisi condotte sugli allestimenti di prova hanno previsto:

- Determinazione del Cromo totale;
- Determinazione del Cr(VI);
- Estrazione del DNA genomico e verifica della qualità/quantità dell'estratto;
- Approfondimento con tecniche di biologia molecolare, quali la Polymerase Chain Reaction (PCR), nelle sue varianti PCR end point e real-time PCR, per valutazioni sulla componente microbica.

Le analisi hanno evidenziato che nei microcosmi ABIO non è stata rilevata alcuna riduzione di Cr(VI), mentre nel microcosmo ammendato con estratto di lievito è stata osservata una riduzione del Cr(VI) pari al 99.47% già dopo 7 giorni. Inoltre, anche la biostimolazione con lattato è stata efficiente, seppur più lenta rispetto all'altro ammendante (Fig. 3). Il fenomeno di attenuazione naturale, osservabile nei microcosmi BIO, ha determinato solo una minima riduzione dei 1000 µg/l iniziali di cromo esavalente: dopo 14 giorni, infatti, la percentuale di rimozione è stata pari circa al 5%.

Analisi di real-time PCR (qPCR) sono state condotte allo scopo di avere maggiori delucidazioni sul processo di bioriduzione del Cr(VI) osservato. Ciò ha consentito, non solo di identificare il segnale specifico del target batterico *Shewanella oneidensis*, microorganismo modello per lo studio della bioriduzione del Cr(VI), ma anche di quantificarlo ai diversi tempi di monitoraggio.

I risultati ottenuti hanno evidenziato che la capacità proliferativa di *Shewanella oneidensis* è stata notevolmente inibita dalla concentrazione iniziale di Cr(VI), pari a 1000 µg/L (Fig. 4), in linea con quanto riportato da Viamajala et al., (2004).

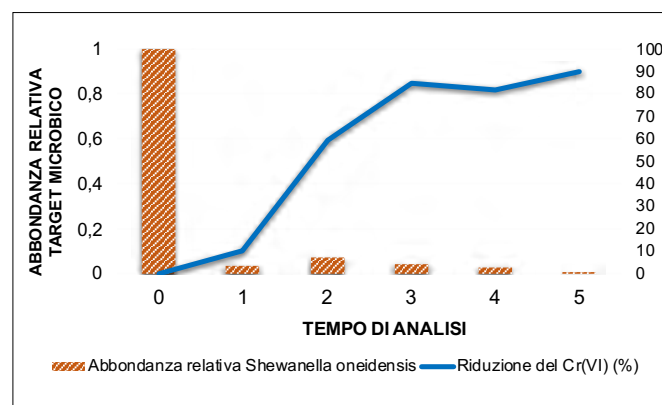


FIGURA 4. Confronto tra la rimozione percentuale del cromo esavalente (linea continua blu) e l'abbondanza relativa di *Shewanella oneidensis* nel corso della sperimentazione (modificato da Ancona et al., IJERPH 2020).

4.2 Sperimentazione in corso

Le attività sperimentali in corso sono volte a testare l'efficienza dei processi di attenuazione naturale potenziata sulle matrici reali dell'area di studio inquinate da Cr(VI). Per tale finalità, in concomitanza con le operazioni di scavo per la realizzazione dei nuovi piezometri nel 2020 a carico del Comune di Barletta, sono stati prelevati i suoli saturi profondi, corrispondenti o immediatamente prossimi ai pozzi PN17B e GWG (campionato il suolo di PN04, Fig. 2). Tale scelta è stata il risultato di una attenta analisi dei dati disponibili sulla contaminazione ambientale.

Tabella 1. Caratterizzazione dei suoli saturi prelevati per la sperimentazione con matrici reali

ID pozzo		PN04 (GWG)	PN17B
Profondità dei livelli saturi (m dal p.c.)	da	-9	-9.5
	a	-30	-30
Tessitura (USDA)		sabbioso-franco	franco-sabbioso
pH in KCl		6.72	6.62
umidità (%)		21	27.4
C organico (gC gSuolo ⁻¹)		1.5	0.5
Capacità di Scambio Cationico (meq per 100 gsuolo)		7.7	13.3
Conducibilità (μS)		205.4	704.5
Calcare totale (gCaCO ₃ Kgsuolo ⁻¹)		236	263
Cr (mg Kgsuolo ⁻¹)		18.27	16.93
Mn (mg Kgsuolo ⁻¹)		464.02	356.40
Fe (mg Kgsuolo ⁻¹)		11160.87	10869.78

In Tab. 1 sono elencati i parametri di caratterizzazione dei suoli saturi campionati, analizzati in accordo con i Metodi Ufficiali di Analisi Chimica del Suolo (Ministero per le Politiche Agricole e Forestali, 1999). La determinazione dei metalli è stata eseguita in triplicato con ICP-MS previa digestione acida dei campioni (ISO 11466, 1995).

Le acque sotterranee e relativi suoli saturi profondi selezionati saranno impiegati nella realizzazione di nuovi test di microcosmo, seguendo i protocolli operativi definiti nella sperimentazione preliminare. Quali donatori di elettroni, saranno testati l'estratto di lievito, più efficiente in confronto al lattato (§ 4.1), ed il polioidrossibutirrato.

5. CONCLUSIONI

L'efficacia di un processo di biorisanamento è dipendente dalle specifiche condizioni ambientali. L'attività sperimentale preliminare ha permesso la definizione di un protocollo tecnico, per valutare la fattibilità di interventi di biorisanamento *in situ* di falde contaminate da Cr(VI). I nuovi allestimenti di microcosmo, utilizzando le matrici reali, consentiranno la definizione delle più adatte condizioni sperimentali (tipologia e concentrazione degli ammendanti) e la comprensione dei meccanismi di bioriduzione del Cr(VI). L'approccio metodologico proposto nel presente lavoro è funzionale alla valutazione della fattibilità delle tecniche di biorisanamento per il recupero della falda oggetto di indagine.

BIBLIOGRAFIA

AHMAD, M., SOO LEE, S., YANG, J.E., RO, H.-M., HAN LEE, Y., SIK OK, Y. (2012). *Effects of soil dilution and amendments (mussel shell, cow bone, and biochar) on Pb availability and phytotoxicity in military shooting range soil*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 79, 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.01.003>

ANCONA, V., CAMPANALE, C., TUMOLO, M., DE PAOLA, D., ARDITO, C., VOLPE, A., URICCHIO, V.F. (2020). *Enhancement of Chromium (VI) Reduction in Micro-*

cosms Amended with Lactate or Yeast Extract: A Laboratory-Scale Study. *IJERPH* 17, 704. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030704>

- APARICIO, J.D., RAIMONDO, E.E., GIL, R.A., BENIMELI, C.S., POLTI, M.A. (2018). *Actinobacteria consortium as an efficient biotechnological tool for mixed polluted soil reclamation: Experimental factorial design for bioremediation process optimization*. *J Hazard Mater* 342, 408–417. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.041>
- APOLLARO, C., FUOCO, I., BROZZO, G., DE ROSA, R. (2019). *Release and fate of Cr(VI) in the ophiolitic aquifers of Italy: the role of Fe(III) as a potential oxidant of Cr(III) supported by reaction path modelling*. *Science of The Total Environment* 660, 1459–1471. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.103>
- BARIC, M., PIERRO, L., PIETRANGELI, B., PAPINI, M.P. (2014). *Polyhydroxyalkanoate (PHB) as a slow-release electron donor for advanced in situ bioremediation of chlorinated solvent-contaminated aquifers*. *New Biotechnology* 31, 377–382. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2013.10.008>
- BHARAGAVA, R.N., MISHRA, S. (2018). *Hexavalent chromium reduction potential of Cellulosimicrobium sp. isolated from common effluent treatment plant of tannery industries*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 147, 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.040>
- BRADL, H.B. (2004). *Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents*. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.005>
- BRODIE, E.L., JOYNER, D.C., FAYBISHENKO, B., CONRAD, M.E., RIOS-VELAZQUEZ, C., MALAVE, J., MARTINEZ, R., MORK, B., WILLET, A., KOENIGSBERG, S., HERMAN, D.J., FIRESTONE, M.K., HAZEN, T.C. (2011). *Microbial community response to addition of polylactate compounds to stimulate hexavalent chromium reduction in groundwater*. *Chemosphere* 85, 660–665. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.021>

- CALDARA, M., LOPEZ, R., PENNETTA, L. (1996). *L'Entrotterra di Barletta (Bari): Considerazioni sui Rapporti tra Stratigrafia e Morfologia*. Il Quaternario, Italian Journal of Quaternary Science 9, 337–344.
- CEBALLOS, E., MARGALEF-MARTÍ, R., CARREY, R., FREI, R., OTERO, N., SOLER, A., AYORA, C. (2020). *Characterisation of the natural attenuation of chromium contamination in the presence of nitrate using isotopic methods. A case study from the Matanza-Riachuelo River basin, Argentina*. Science of The Total Environment 699, 134331. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134331>
- CECI, A., PINZARI, F., RUSSO, F., PERSIANI, A.M., GADD, G.M. (2019). *Roles of saprotrophic fungi in biodegradation or transformation of organic and inorganic pollutants in co-contaminated sites*. Appl Microbiol Biotechnol 103, 53–68. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9451-1>
- CHENG, G., LI, X. (2009). *Bioreduction of chromium (VI) by Bacillus sp. isolated from soils of iron mineral area*. European Journal of Soil Biology 45, 483–487. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2009.06.009>
- CIFUENTES, F.R., LINDEMANN, W.C., BARTON, L.L. (1996). *Chromium sorption and reduction in soil with implications to bioremediation*. Soil Science 161, 233–241.
- CUNDY, A.B., BARDOS, R.P., CHURCH, A., PUSCHENREITER, M., FRIESL-HANL, W., MÜLLER, I., NEU, S., MENCH, M., WITTERS, N., VANGRONVELD, J. (2013). *Developing principles of sustainability and stakeholder engagement for “gentle” remediation approaches: The European context*. Journal of Environmental Management 129, 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.07.032>
- CYCOŃ, M., MROZIK, A., PIOTROWSKA-SEGET, Z. (2017). *Bioaugmentation as a strategy for the remediation of pesticide-polluted soil: A review*. Chemosphere 172, 52–71. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.129>
- GORNY, J., BILLON, G., NOIRIEL, C., DUMOULIN, D., LESVEN, L., MADÉ, B. (2016). *Chromium behavior in aquatic environments: a review*. Environ. Rev. 24, 503–516. <https://doi.org/10.1139/er-2016-0012>
- GUSTAFSSON, J.P., PERSSON, I., OROMIEH, A.G., VAN SCHAIK, J.W.J., SJÖSTEDT, C., KLEJA, D.B. (2014). *Chromium(III) Complexation to Natural Organic Matter: Mechanisms and Modeling*. Environ. Sci. Technol. 48, 1753–1761. <https://doi.org/10.1021/es404557e>
- HERRERO, M., STUCKEY, D.C. (2015). *Bioaugmentation and its application in wastewater treatment: A review*. Chemosphere, Wastewater-Energy Nexus: Towards Sustainable Wastewater Reclamation 140, 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.033>
- HOSSINI, H., MAKHDOUMI, P., MOHAMMADI-MOGHADAM, F., GHAFARI, H.R., MIRZAEI, N., AHMADPOUR, M. (2016). *A review of toxicological, environmental and health effects of chromium from aqueous medium; Available Removal Techniques* 7.
- INTINI, G., MILELLA, L. (2020). *Relazione di sintesi e Modello Concettuale Definitivo (Relazione tecnica)*. T&A, Tecnologia e Ambiente spin off del Politecnico di Bari.
- ISO 11466 (1995). *Soil Quality – Extraction of Trace Elements Soluble in Aqua Regia*. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- KARTHIK, C., VIJAYAN, S.R., PUGAZHENDHI, A., KUMAR, G., ARULSEVI, P. (2017). *Biosorption and biotransformation of Cr(VI) by novel Cellulosimicrobium funkei strain AR6*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 17, 0–0. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.11.006>
- KIMBROUGH, D.E., COHEN, Y., WINER, A.M., CREELMAN, L., MABUNI, C. (1999). *A Critical Assessment of Chromium in the Environment*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 29, 1–46. <https://doi.org/10.1080/10643389991259164>
- LACALLE, R.G., APARICIO, J.D., ARTETXE, U., URION-ABARRENETXEA, E., POLTI, M.A., SOTO, M., GARBISU, C., BECERRIL, J.M. (2020). *Gentle remediation options for soil with mixed chromium (VI) and lindane pollution: biostimulation, bioaugmentation, phytoremediation and vermiremediation*. Heliyon 6, e04550. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04550>
- LAI, C.-Y., ZHONG, L., ZHANG, Y., CHEN, J.-X., WEN, L.-L., SHI, L.-D., SUN, Y.-P., MA, F., RITTMANN, B.E., ZHOU, C., TANG, Y., ZHENG, P., ZHAO, H.-P. (2016). *Bioreduction of Chromate in a Methane-Based Membrane Biofilm Reactor*. Environ. Sci. Technol. 50, 5832–5839. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06177>
- LATTANZIO, M., SALVEMINI, A., VENTRELLA, N.A. (1994). *Le Falde Idriche Sotterranee nel Territorio di Barletta (Bari-Puglia): Tipizzazione e Connessioni con Talune Problematiche Idrogeologiche ed Ingegneristiche*. Geologica Romana 30, 525–544.
- LI, B., LIAO, P., XIE, L., LI, Q., PAN, C., NING, Z., LIU, C. (2020). *Reduced NOM triggered rapid Cr(VI) reduction and formation of NOM-Cr(III) colloids in anoxic environments*. Water Research 181, 115923. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115923>
- MCADAM, B., BRENNAN FOURNET, M., McDONALD, P., MOJICEVIC, M. (2020). *Production of Polyhydroxybutyrate (PHB) and Factors Impacting Its Chemical and Mechanical Characteristics*. Polymers 12, 2908. <https://doi.org/10.3390/polym12122908>
- MINISTERO PER LE POLITICHE AGRICOLE E FORESTALI (1999). *Metodi Ufficiali di Analisi Chimica del Suolo*. Decreto Ministeriale del 13 September 1999. Gazz. Uff. Suppl. Ordin. n. 248 del 21 October 1999. [WWW Document]. URL <https://www.gazzettaufficiale.it/eli/gu/1999/10/21/248/so/185/sg/pdf> (accessed 6.8.21).
- MTIMUNYE, P.J., LUTSINGE, T.B., MOLOKWANE, P.E., CHIRWA, E.M.N. (2017). *Cr(VI) remediation in groundwater aquifer media using natural organic matter as carbon source*. Chemical Engineering Transactions 61, 1831–1836. <https://doi.org/10.3303/CET1761303>

- MURUGAVELH, S., MOHANTY, K. (2013). *Isolation, identification and characterization of Cr(VI) reducing Bacillus cereus from chromium contaminated soil*. Chemical Engineering Journal 230, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.049>
- PAN, C., GIAMMAR, D. (2020). *Interplay of transport processes and interfacial chemistry affecting chromium reduction and reoxidation with iron and manganese*. Front. Environ. Sci. Eng. 14, 81. <https://doi.org/10.1007/s11783-020-1260-y>
- POOPAL, A.C., LAXMAN, R.S. (2009). *Studies on biological reduction of chromate by Streptomyces griseus*. Journal of Hazardous Materials 169, 539–545. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.126>
- PRIETO, M., FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, Á., MARTÍN-DÍAZ, R. (2002). *Sorption of chromate ions diffusing through barite-hydrogel composites: implications for the fate and transport of chromium in the environment*. Geochimica et Cosmochimica Acta 66, 783–795. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00821-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00821-3)
- RAHMAN, Z., THOMAS, L. (2021). *Chemical-Assisted Microbially Mediated Chromium (Cr) (VI) Reduction Under the Influence of Various Electron Donors, Redox Mediators, and Other Additives: An Outlook on Enhanced Cr(VI) Removal*. Front. Microbiol. 11, 619766. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.619766>
- RICHARD, F.C., BOURG, A.C.M. (1991). *Aqueous geochemistry of chromium: A review*. Water Research 25, 807–816. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90160-R](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90160-R)
- SAHA, B., ORVIG, C. (2010). *Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents*. Coordination Chemistry Reviews 254, 2959–2972. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.06.005>
- SALAMANCA, D., STRUNK, N., ENGESSER, K.-H. (2013). *Chromate Reduction in Anaerobic Systems by Bacterial Strain Pseudomonas aeruginosa CRM100*. Chemie Ingenieur Technik n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/cite.201200144>
- SHI, C., CUI, Y., LU, J., ZHANG, B. (2020). *Sulfur-based autotrophic biosystem for efficient vanadium (V) and chromium (VI) reductions in groundwater*. Chemical Engineering Journal 395, 124972. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124972>
- SHI, J., ZHANG, B., QIU, R., LAI, C., JIANG, Y., HE, C., GUO, J. (2019). *Microbial Chromate Reduction Coupled to Anaerobic Oxidation of Elemental Sulfur or Zerovalent Iron*. Environ. Sci. Technol. 53, 3198–3207. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05053>
- TOMASZEWSKI, E.J., LEE, S., RUDOLPH, J., XU, H., GINDER-VOGEL, M. (2017). *The reactivity of Fe(II) associated with goethite formed during short redox cycles toward Cr(VI) reduction under oxic conditions*. Chemical Geology, Adsorption of metals by geomeia III: Fundamentals and implications of metal adsorption 464, 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.01.029>
- TUMOLO, M., ANCONA, V., DE PAOLA, D., LOSACCO, D., CAMPANALE, C., MASSARELLI, C., URICCHIO, V.F. (2020). *Chromium Pollution in European Water, Sources, Health Risk, and Remediation Strategies: An Overview*. IJERPH 17, 5438. <https://doi.org/10.3390/ijerph17155438>
- TYAGI, M., DA FONSECA, M.M.R., DE CARVALHO, C.C.C.R. (2011). *Bioaugmentation and biostimulation strategies to improve the effectiveness of bioremediation processes*. Biodegradation 22, 231–241. <https://doi.org/10.1007/s10532-010-9394-4>
- VARADHARAJAN, C., BELLER, H.R., BILL, M., BRODIE, E.L., CONRAD, M.E., HAN, R., IRWIN, C., LARSEN, J.T., LIM, H.-C., MOLINS, S., STEEFEL, C.I., VAN HISE, A., YANG, L., NICO, P.S. (2017). *Reoxidation of Chromium(III) Products Formed under Different Biogeochemical Regimes*. Environ. Sci. Technol. 51, 4918–4927. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06044>
- VESELSKÁ, V., ŠILLEROVÁ, H., GÖTTLICHER, J., MICHÁLKOVÁ, Z., SIDDIQUE, J.A., ČÍHALOVÁ, S., CHRASTNÝ, V., STEININGER, R., MANGOLD, S., KOMÁREK, M. (2019). *The role of soil components in synthetic mixtures during the adsorption and speciation changes of Cr(VI): Conjunction of the modeling approach with spectroscopic and isotopic investigations*. Environment International 127, 848–857. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.066>
- WANG, Y., CHAI, L., LIAO, Q., TANG, C., LIAO, Y., PENG, B., YANG, Z. (2016). *Structural and Genetic Diversity of Hexavalent Chromium-Resistant Bacteria in Contaminated Soil*. Geomicrobiology Journal 33, 222–229. <https://doi.org/10.1080/01490451.2015.1054006>
- WIELINGA, B., MIZUBA, M.M., HANSEL, C.M., FENDORF, S. (2001). *Iron Promoted Reduction of Chromate by Dissimilatory Iron-Reducing Bacteria*. Environ. Sci. Technol. 35, 522–527. <https://doi.org/10.1021/es001457b>
- YU, P., FU, F., SUN, G., TANG, B. (2021). *Effects of oxalate and citrate on the behavior and redistribution of Cr(VI) during ferrihydrite-Cr(VI) co-precipitates transformation*. Chemosphere 266, 128977. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128977>
- ZHANG, Q., AMOR, K., GALER, S.J.G., THOMPSON, I., PORCELLI, D. (2018). *Variations of stable isotope fractionation during bacterial chromium reduction processes and their implications*. Chemical Geology 481, 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.02.004>
- ZHITKOVICH, A. (2011). *Chromium in Drinking Water: Sources, Metabolism, and Cancer Risks*. Chem. Res. Toxicol. 24, 1617–1629. <https://doi.org/10.1021/tx200251t>

RINGRAZIAMENTI

Il presente lavoro è stato redatto nell'ambito del progetto "Analisi di fattibilità degli interventi di messa in sicurezza e bonifica, noti i profili degli inquinanti rilevati e delle relative misure di contenimento", Convenzione tra Comune di Barletta e CNR-IRSA di Bari dell'8 febbraio 2018.

3.

BONIFICHE



impianto di trattamento del percolato, Discarica di Scarpino (GE). Amiu S.p.A. Capacità: 220 m3/h.

SIMAM Società del Gruppo Acea, è una realtà ad approccio integrato, con alte competenze ingegneristiche di processo, operative e gestionali, per lo sviluppo e la sostenibilità ambientale.

SIMAM offre servizi e consulenze in campo ambientale a 360°: caratterizzazione, messa in sicurezza e bonifica di siti contaminati, gestione dei rifiuti, progettazione e realizzazione impianti di trattamento acque e di bonifica, decommissioning ex siti produttivi, permitting, V.I.A., A.I.A.

Dalla progettazione alla costruzione e sino alla gestione, **SIMAM** affianca il cliente in ogni fase del processo con vari servizi ad alto valore aggiunto.

SIMAM è specializzata nel trattamento del percolato di discarica, caratterizzato da una composizione eterogenea, con un elevato carico di inquinanti. SIMAM è a fianco di tutte le aziende/ Enti che vogliono gestire in modo corretto e responsabile il percolato, consigliando al meglio sulle strategie da adottare.

- Project financing
- Assistenza c/o Enti territoriali e di controllo, permitting
- Prove di trattabilità in sito o c/o il proprio centro prove
- Progettazione, costruzione, montaggio e collaudo dell'impianto
- Servizi integrati in global service

SIMAM propone impianti basati su processi riconducibili alle varie tecnologie di filtrazione su membrana. La loro combinazione permette di rispondere al meglio sia alle esigenze imposte dalle caratteristiche di ogni percolato, sia da eventuali richieste specifiche del cliente.

SIMAM propone soluzioni impiantistiche, secondo principi di sostenibilità ambientale, puntando al recupero e alla valorizzazione di sottoprodotti di varia natura, quali fertilizzanti, acqua deionizzata, acqua ad uso industriale ed irriguo. Gli impianti sono costituiti da unità prefabbricate ed installate su skid compatti, modulari ed assemblabili secondo le configurazioni impiantistiche derivanti dalle esigenze del Cliente, dalle caratteristiche chimico-fisiche del liquido da trattare e dagli obiettivi da raggiungere.

GLOBAL SERVICE

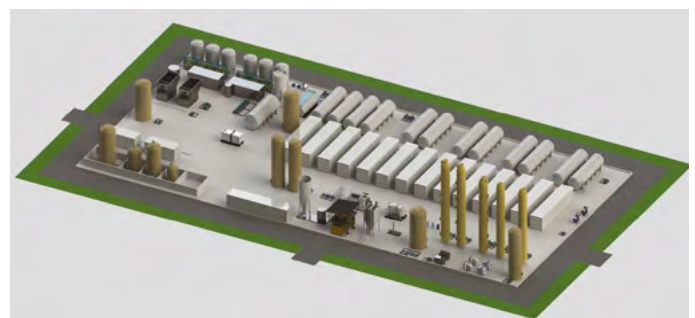
TRATTAMENTO PERCOLATO

TRATTAMENTO ACQUE REFLUE CIVILI ED INDUSTRIALI

TRATTAMENTO ACQUE DI FALDA

BONIFICHE E RIFIUTI

RICERCA E SVILUPPO/FORMAZIONE



Disarmo ferroviario e gestione del pietrisco contenente amianto. Il caso dello scalo Greco-Breda, Milano

Railway dismantling and asbestos occurring ballast managing. Milano's Greco-Breda railway yard case study

MAURIZIO BERETTA*, CLAUDIA BITETTO
Stantec S.p.A.

*Corresponding author

E-mail: maurizio.beretta@stantec.com (M. Beretta), claudia.bitetto@stantec.com (C. Bitetto)

SOMMARIO

A Milano è in corso un imponente piano di rigenerazione di aree inutilizzate o dismesse, anche attraverso il programma di respiro mondiale "C40 Reinventing Cities". Alcune di queste aree comprendono anche scali ferroviari dismessi. Dal 2017 il percorso di rigenerazione urbana intrapreso dalla città di Milano ha interessato 7 ex scali. Il disarmo ferroviario costituisce l'attività propedeutica e necessaria per poter procedere alle successive fasi di riqualificazione dell'area. Questa attività comporta la produzione di diverse tipologie di rifiuti, alcuni dei quali classificabili come "pericolosi", che devono essere gestiti con procedure specifiche al fine di non arrecare danno all'ambiente e alla salute umana. Tra questi rifiuti è compreso il pietrisco ferroviario (generalmente denominato "ballast") che, in funzione della cava di provenienza, può contenere minerali amiantiferi. L'amianto, riconosciuto come sostanza pericolosa e cancerogena per inalazione, richiede procedure particolari per la sua corretta gestione, dalla fase di caratterizzazione sino a quella dello smaltimento. Questo caso studio descrive le attività di disarmo ferroviario effettuate presso l'ex scalo ferroviario di Greco-Breda a Milano, con particolare riferimento alle procedure adottate per la corretta classificazione del ballast, le procedure di confezionamento ed invio a smaltimento presso discariche autorizzate off-site.

Parole chiave: amianto; ballast; disarmo ferroviario; rigenerazione urbana, rifiuti

ABSTRACT

In Milan, an impressive plan is underway to regenerate unused or abandoned areas, also through the worldwide program "C40 Reinventing Cities". Some of these areas also include disused railway yards. Since 2017, the urban regeneration path undertaken by the city of Milan has involved 7 former railway yards. The railway dismantling is the preparatory and necessary activity to be able to proceed with the subsequent phases of redevelopment of the area. This activity involves the production of different types of waste, some of which can be classified as "hazardous",

which must be managed with specific procedures in order not to cause damage to the environment and human health. Among these wastes is included the railway crushed stone (generally called "ballast") which, depending on the quarry of origin, may contain asbestos minerals. Asbestos, recognized as a dangerous and carcinogenic substance by inhalation, requires special procedures for its correct management, from the characterization phase to the disposal one. This case study describes the railway dismantling activities carried out at the former Greco-Breda railway station in Milan, with particular reference to the procedures adopted for the correct classification of the ballast, the packaging procedures and sending for disposal at authorized off-site landfills.

Keywords: asbestos; ballast; railway dismantling; urban regeneration, waste

1. INTRODUZIONE

A partire dal 2017 è in corso un programma di valorizzazione e rigenerazione di 7 scali ferroviari nella città di Milano (Greco-Breda, Farini, San Cristoforo, Porta Romana, Porta Genova, Rogoredo e Lambrate) a mezzo della sottoscrizione dell'Accordo di Programma stipulato tra Regione Lombardia, Comune di Milano e il Gruppo Ferrovie dello Stato Italiane.

Mediante questo Accordo, FS Sistemi Urbani, società appartenente al Gruppo Ferrovie dello Stato Italiane che gestisce la valorizzazione e commercializzazione del patrimonio immobiliare non più funzionale all'uso ferroviario, sta attuando un processo di gestione delle tematiche ambientali riguardanti la riqualificazione dei siti ferroviari dismessi, dove vengono abitualmente ritrovati materiali contenenti amianto naturale (NOA – Naturally Occuring Asbestos).

2. LE TEMATICHE AMBIENTALI LEGATE AL DISARMO FERROVIARIO

Le attività di disarmo ferroviario portano alla produzione di diversi rifiuti, alcuni facilmente recuperabili e riciclabili come il ferro dei binari o i cavi elettrici aerei di alimen-

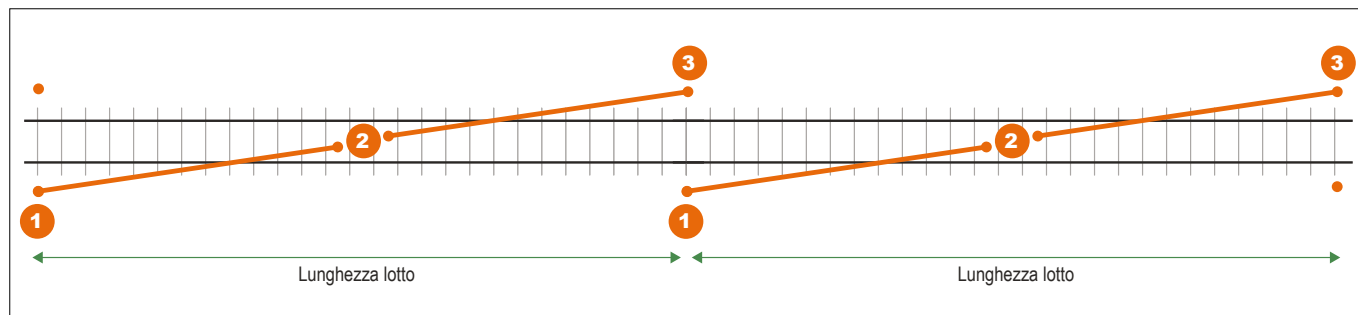


FIGURA 1. Schema campionamento pietrisco ferroviario.

tazione, altri di più complessa gestione, come le traverse in legno (caratterizzate dal contenuto in oli per aumentarne la durabilità) o certi tipi di ballast, contenenti amianto.

L'Italia, per la sua conformazione geologica, è caratterizzata dalla presenza di affioramenti rocciosi denominati comunemente "pietre verdi" che possono contenere amianto naturale, ossia un gruppo di sei minerali fibrosi (Crisotilo (tra i più diffusi in Italia), Crocidolite, Amosite, Tremolite, Antofillite e Actinolite) largamente sfruttati e commercializzati nel passato per le eccezionali caratteristiche tecniche: rientra in questa casistica il *ballast*, ovvero il pietrisco, derivato da frantumazione di rocce, impiegato nelle massicciate ferroviarie¹.

Il "Rapporto sui Rifiuti Speciali" pubblicato da ISPRA nel 2020 e 2021 mette in luce che la quantità di pietrisco ferroviario contenente amianto (classificabile come pericoloso, codice EER 17.05.07*) rimosso ed esportato fuori dall'Italia nel 2018 e nel 2019 risulta rispettivamente pari a 130.000 ton e 92.000 ton. Queste stime risultano ragionevolmente in crescita alla luce dello scenario di riqualificazione urbana in atto, che interessa non solo i 7 scali milanesi già citati, ma anche lo scalo ferroviario di Pavia Via Rismondo, lo scalo ferroviario di Verona Porta Nuova e l'area dello scalo di Bergamo Porta Sud.

3. LA PROGETTAZIONE DEL DISARMO FERROVIARIO

La progettazione del disarmo ferroviario dello scalo Greco-Breda a Milano, condotta da Stantec S.p.A. per conto di REDO SGR S.p.A. – Società Benefit che gestisce il Fondo Immobiliare Lombardia (FIL), ha seguito le seguenti fasi preliminari tese a raccogliere le informazioni necessarie a sviluppare la progettazione dell'intervento:

- Studio del sito e raccolta di informazioni dal personale dello scalo per ipotizzare la provenienza delle rocce, ossia risalire alla fornitura e dunque al contesto geologico del sito di estrazione; tale passaggio aveva lo scopo di effettuare una prima discriminazione tra rocce che sicu-

ramente non contengono minerali di amianto e rocce potenzialmente contenenti NOA.

- Quantificazione e valutazione in sito attraverso campionamenti ed analisi di caratterizzazione geologica, petrografica e mineralogica del pietrisco contenente NOA.

I risultati delle indagini condotte hanno permesso di classificare preliminarmente il pietrisco dello scalo di Greco Breda come:

1. ballast completamente privo di minerali di amianto;
2. ballast costituito da rocce con minerali di amianto in concentrazione >1000 mg/kg;
3. ballast costituito da rocce con minerali di amianto in concentrazione <1000 mg/kg.

Relativamente alle fasi di intervento, il primo step di approfondimento ha riguardato l'esecuzione di una serie di trincee esplorative a mezzo di escavatore meccanico, finalizzate a rilevare le informazioni di interesse da impiegare per le stime preliminari relative alla tipologia e alla quantità del pietrisco ferroviario presente sull'area, misurandone lo spessore e prelevandone alcuni campioni da sottoporre ad analisi di laboratorio, con lo scopo di valutarne il contenuto in amianto. Tale attività è stata condotta riferendosi alle modalità di classificazione impiegate da Italferr/RFI: normalmente, le società citate operano suddividendo ogni linea in lotti che sottendano un volume di pietrisco pari all'incirca a 1000 mc.

Per ogni lotto sono stati effettuati n. 3 campionamenti di materiale come mostrato nella Fig. 1, di cui n. 1 al centro della massicciata (tra le traverse) e n. 2 nei pressi del ciglio della massicciata, agli estremi della tratta considerata. Il materiale prelevato è stato miscelato con lo scopo di formare un unico campione di circa 50 kg, rappresentativo dell'intero lotto.

Il campionamento ha interessato tutta la profondità della massicciata, così da prelevare tutte le diverse qualità di pietrisco eventualmente presenti e potenzialmente depositate nel tempo nel corso dei lavori di manutenzione che prevedono anche il rinfianco con nuovo materiale. È possibile, infatti, rinvenire pietrisco amiantifero nella parte più profonda della massicciata, dove il materiale è più vecchio, e meno probabile nella porzione superficiale, dove i rinfianchi vengono effettuati con materiale più recente, che normalmente risulta essere esente da amianto.

Nel caso dello scalo Greco-Breda, oggetto di studio, è emerso che alcuni lotti erano caratterizzati dalla presenza di pietrisco contenente amianto, mentre altri no (all'in-

¹ Il ballast è costituito da pietrisco a spigoli vivi di pezzatura tra 30 e 60 mm, disposti secondo un profilo di un trapezio isoscele con i lati inclinati di 3/4, di spessore minimo variabile a seconda delle caratteristiche della linea ferroviaria, per dimensioni e carichi previsti. Le rocce di provenienza del ballast hanno generalmente caratteristiche di elevata resistenza a compressione; le cosiddette Pietre Verdi sono state spesso utilizzate a questo scopo ("Amianto naturale e ambienti di lavoro" – Indicazioni Operative per la Prevenzione, INAIL 2021 Collana Salute e Sicurezza).

circa nella stessa percentuale). Sulla base di questi dati è stato elaborato un progetto di disarmo ferroviario, la cui parte preponderante era costituita dalla gestione del pietrisco ferroviario. Tale documento è stato impiegato a base di gara d'appalto per l'affidamento delle opere di disarmo.

4. LE INDAGINI DI APPROFONDIMENTO ESEGUITE IN FASE PRE-OPERATIVA

Terminata la fase progettuale e quella di assegnazione dei lavori, si è passati alla fase operativa di cantiere. Prima dell'inizio dei lavori che hanno interessato il pietrisco contenente amianto l'impresa esecutrice ha elaborato il Piano di Lavoro, previsto dalla normativa vigente (art. 256 D.Lgs 81/2008 e s.m.i.); tale documento è stato trasmesso all'Ente competente attraverso il portale istituito dalla Regione Lombardia (GEMA – Gestione Manufatti Amianto).

Come già anticipato, le indagini eseguite in fase progettuale sul pietrisco erano di carattere preliminare; pertanto, già a livello progettuale era stata prevista un'attività di classificazione più approfondita sul pietrisco, a carico dell'impresa affidataria. Infatti, durante le fasi preliminari di indagine, era già emersa la presenza di settori caratterizzati da pietrisco esente da amianto (costituito esclusivamente da rocce di origine granitica oppure calcarea) e altri settori dove erano evidenti "pietre verdi", per le quali era fortemente probabile ipotizzare un contenuto d'amianto. In collaborazione con l'impresa appaltatrice e dopo avvenuta scarifica dell'asfalto che ricopriva parte dei binari dello scalo ferroviario, si è proceduto a suddividere in sub-lotti i lotti d'intervento individuati a progetto, utilizzando, in una prima fase, un criterio di tipo visivo (presenza o meno di pietre verdi) per poi passare al campionamento e all'analisi per la ricerca di amianto. In tale fase d'indagine, mirata anche ad individuare il corretto flusso di smaltimento del pietrisco (attribuendo o meno la qualifica di rifiuto pericoloso), facendo riferimento a quanto previsto all'Allegato 4 del DM 14/05/1996, si è richiesto al laboratorio incaricato di procedere anche al calcolo del "indice di rilascio". Tale indice, che può essere calcolato secondo la seguente formula

$$\text{Indice di rilascio} = \text{amianto liberato} [\%] / \text{densità relativa} [\%]$$

determina la tendenza del pietrisco a liberare fibre di amianto. Qualora il valore calcolato sia $<0,1$ il rifiuto viene classificato come "non pericoloso"; per valori $>0,1$ il rifiuto è classificato "pericoloso". Nel caso in studio tutti i campioni sottoposti a tale analisi hanno mostrato valori $<0,1$. Una volta determinato questo aspetto, era necessario effettuare un'ulteriore verifica sul rifiuto per definirne la pericolosità, facendo riferimento alla normativa sui rifiuti (Allegato D, Parte IV, D.Lgs. 152/2006 e s.m.i.). Considerato che l'amianto è una sostanza cancerogena, qualora rilevato nel pietrisco in concentrazione maggiore dello 0,1% in peso (equivalente a 1.000 mg/kg), a tale rifiuto deve essere attribuita la classe di pericolo HP7. In quest'ottica, dopo la determinazione dell'indice di rilascio, sono state eseguite verifiche mediante microscopio elettronico a scansione (SEM): tale strumento ha permesso di definire il conte-

nuto di amianto nel pietrisco, mettendo in luce, per alcuni lotti di materiale da rimuovere, concentrazioni di amianto superiori ai 1.000 mg/kg: tali partite di pietrisco sono state classificate dal produttore (l'impresa affidataria) come "rifiuto pericoloso".

5. LA FASE OPERATIVA

Una volta definita la situazione dell'area, individuando le porzioni di pietrisco con amianto e portato a termine l'iter amministrativo relativo al Piano di Lavoro, si è passati alle vere e proprie attività di disarmo ferroviario. Il primo passaggio è stato quello di eliminare l'asfalto (dove presente), per passare, poi, alla rimozione dei binari e delle traverse con l'ausilio di escavatore dotato di pinza. L'attività ha permesso di separare il ferro (da inviare in acciaieria) e delle traverse (inviata a smaltimento come rifiuto pericoloso in ragione del contenuto di oli utilizzati per la conservazione dell'elemento nel tempo). La rimozione del pietrisco contenente amianto è avvenuta operando secondo quanto previsto dal DM 06/09/1994, trattandosi di un intervento su Materiale Contenente Amianto (MCA).

Prima di procedere a rimuovere tale rifiuto, si è proceduto all'allestimento di cantieri specifici per ognuna delle celle (sub-lotti) presso le quali doveva essere movimentato il pietrisco amiantifero. L'area di lavoro è stata delimitata con reti metalliche di cantiere; sulle stesse sono stati fissati teli in polietilene allo scopo di inibire la dispersione nell'ambiente di eventuali fibre liberate durante la movimentazione del materiale. Per massimizzare il contenimento di eventuali fibre aerodisperse, durante le operazioni è stato impiegato anche un *cannon fog* per la nebulizzazione di acqua, rivolto verso l'area di lavoro. In questo caso è stato necessario fare molta attenzione agli aspetti di sicurezza del cantiere e delle aree circostanti, al fine di evitare l'interazione tra l'acqua nebulizzata dal cannone e le linee elettriche di alimentazione dei treni, nonché alla possibile presenza di passeggeri sulle banchine della stazione; infatti, alcune zone dell'ex scalo presso le quali dovevano essere realizzate le opere di disarmo si trovavano in posizione adiacente ai binari ancora attivi della stazione ferroviaria.

La vera e propria rimozione del pietrisco è stata effettuata avendo cura di nebulizzare continuamente prodotto incapsulante di tipo D (secondo quanto previsto dal DM 20/08/1999); tale prodotto collante è stato cosparso sul pietrisco prima, durante e dopo la rimozione, che è stata eseguita mediante escavatore meccanico di piccole dimensioni. Il pietrisco rimosso è stato quindi scaricato direttamente in sacchi di polipropilene (big bags) specifici per amianto, sostenuti per le apposite cinghie da un muletto. Una volta completato il riempimento del big bag e l'incapsulamento del pietrisco in esso riversato, il sacco è stato sigillato utilizzando le appendici in dotazione e rifinendo la chiusura con una nastratura a "caramella".

I big bags, una volta sigillati e preparati per il trasporto, sono stati temporaneamente accumulati all'interno di ogni area di lavoro, dove era stato creato uno spazio appositamente allestito con telo a terra, in attesa dell'invio a smaltimento presso siti autorizzati off-site.

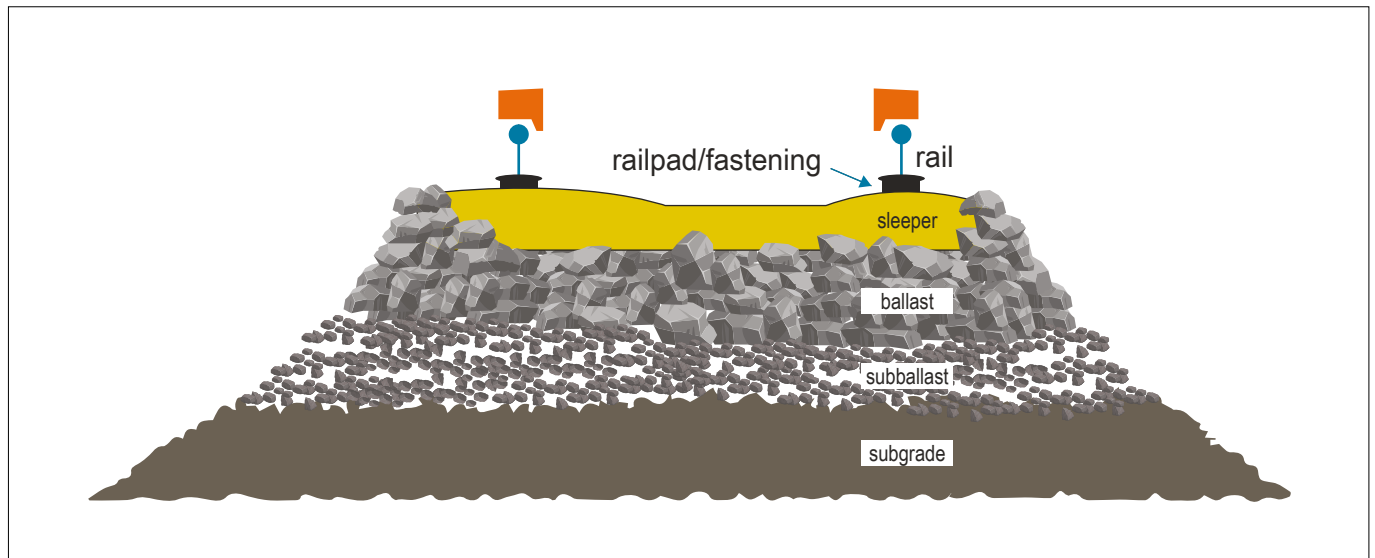


FIGURA 2. Sezione tipo di sedime ferroviario.

L'ultimazione delle attività presso ogni sub-lotto dove era stato riconosciuta la presenza di pietrisco contenente NOA (allo scopo di accertare l'avvenuta completa rimozione del ballast) è stata certificata dalla direzione lavori, che ha effettuato verifiche di tipo visivo; in diversi casi la verifica è stata effettuata in contraddittorio con l'ATS competente.

6. LA SICUREZZA DEL CANTIERE

Relativamente alla sicurezza sui luoghi di lavoro, tra gli apprestamenti del cantiere è stato previsto l'approntamento di una Unità di Decontaminazione del Personale (UDP): tale struttura, in conformità con quanto previsto dal DM 06/09/1994, è stata utilizzata dagli operatori per le corrette procedure di preparazione prima di entrare in cantiere (spogliatoio per indossare i DPI specifici a protezione contro l'amianto) e di decontaminazione al termine (o per le pause) del turno di lavoro (rimozione dei DPI monouso e doccia). Il fatto che si operasse a cielo aperto e non all'interno di una camera di confinamento statico e dinamico non ha determinato un abbassamento del livello di guardia nell'impiego dei DPI sugli operatori; questi si sono protetti con l'uso di tute in carta monouso, guanti, stivali in gomma e sistemi di protezione delle vie respiratorie rappresentati da semi maschere facciali in gomma con filtri di classe P3. Complessivamente, nell'ambito delle attività di disarmo ferroviario condotte presso lo scalo Greco-Breda sono stati rimossi ed inviati a smaltimento circa 14.700 ton di pietrisco, oltre alla rimozione e smaltimento del sub-ballast.

7. CONCLUSIONI

L'attività di disarmo ferroviario porta alla produzione di significative quantità di materiali pericolosi, anche in aree dove sarebbe possibile intervenire con tecniche che non portino necessariamente alla rimozione e smaltimento del ballast, pratica che va a gravare sull'ambiente con le attività di movimentazione su mezzi di trasporto, nonché con lo smaltimento presso siti di destino extra regionali e sempre più frequentemente esteri (es. Germania, Svezia);

questo determina costi di smaltimento elevati e pressioni ambientali locali sempre meno sostenibili. Ad oggi, in Italia, i mezzi di trasporto pesanti contribuiscono per circa il 25% delle emissioni di CO₂ all'interno del settore dei trasporti, e globalmente per il 6% rispetto alle emissioni complessive in Unione Europea² – dato ancora molto lontano dagli obiettivi di decarbonizzazione previsti per il 2030.

Nell'esperienza maturata da Stantec presso lo scalo Greco-Breda e in vista delle numerose opportunità di rigenerazione urbana degli scali ferroviari che si stanno concretizzando in Italia, in particolar modo a Milano, sarebbe opportuno individuare modalità e tecniche di intervento per perseguire una gestione più sostenibile del flusso di rifiuti pericolosi prodotti nell'ambito di tali iniziative (ad esempio, destinando il pietrisco contenente NOA ai siti minerari italiani inattivi, spesso coincidenti con quelli di produzione) piuttosto che mediante la gestione in sito di tali materiali attraverso procedure di Messa in Sicurezza Permanente, ove i progetti di riqualificazione lo consentano. Infatti, non si deve dimenticare che il pietrisco ferroviario è costituito sostanzialmente da materiali inerti, con buone caratteristiche meccaniche, che non danno luogo a fenomeni di lisciviazione e che richiedono, per una buona gestione nel rispetto della salute umana e dell'ambiente, di non essere soggetti alla liberazione delle fibre pericolose dalle quali risultano caratterizzati.

BIBLIOGRAFIA

INAIL - COLLANA SALUTE E SICUREZZA (2021). *Amianto naturale e ambienti di lavoro – Indicazioni Operative per la Prevenzione.*

² Dati pubblicati dall'Agenzia Europea dell'Ambiente (EEA - European Environment Agency).

I procedimenti di bonifica in Lombardia: criticità e proposte di intervento

Remediation procedures in Lombardy: critical issues and intervention proposals

ANTONIO DAL BIANCO^{1*}, SERENA GHIRLANDI², MARIANO TENUTA^{3,4}

¹ PoliS-Lombardia- Istituto regionale per il supporto alle politiche della Lombardia, Milano, Italia

² PwC Public Sector s.r.l., Milano, Italia

³ Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione e dell'Informazione, Università degli studi Guglielmo Marconi, Roma, Italia

⁴ Dipartimento di Biologia, Ecologia e Scienze della terra - Università della Calabria, Arcavacata di Rende, Italia

*Corresponding author: antonio.dal.bianco@polis.lombardia.it

SOMMARIO

In Lombardia, secondo gli ultimi dati aggiornati al 2019, sono 5663 i procedimenti di bonifica innescati a causa del superamento delle CSC (concentrazioni soglia di contaminazione). Di questi, il 33% fa riferimento a siti ancora contaminati, potenzialmente contaminati o che necessitano di ulteriori interventi da parte delle autorità preposte.

L'analisi dell'Anagrafe siti contaminati AGISCO ha evidenziato tre principali criticità: (i) presenza di procedimenti di bonifica aperti da oltre 10 anni (al 2019 rappresentano circa il 22% dei procedimenti aperti), che per cause di natura, tecnica o amministrativa, non riescono ad essere chiusi nei tempi previsti; (ii) tempi medi di conclusione dei procedimenti inferiori in media di quasi due anni se gestiti da un soggetto privato anziché che da un soggetto pubblico; (iii) criticità legate all'anagrafe dei siti contaminati che limitano la fruibilità e l'efficacia delle informazioni riportate.

Per superare tali criticità si propone di realizzare un nuovo sistema di gestione dei procedimenti basato sul coinvolgimento di attori pubblici e privati e di un geodatabase che permetta una maggiore integrazione di sistemi GIS con la stessa anagrafe regionale.

I possibili vantaggi dell'implementazione del nuovo sistema AGISCO sono: (i) facilità di notifica di contaminazione; (ii) riduzione drastica dei tempi di gestione; (iii) creazione di un database condiviso, (iv) sviluppo di un sistema, che verifichi la presenza di incongruità spaziotemporali nei procedimenti; e infine (v) gestione automatizzata e aggiornata delle varie fasi di un procedimento di bonifica.

Parole chiave: Anagrafe siti contaminati, gestione siti contaminati, bonifiche, AGISCO

ABSTRACT

According to the latest data updated to 2019, 5663 reclamation procedures have been triggered due to the exceeding the CSC (contamination threshold concentrations) in Lombardy.

Of these, 33% refer to sites that are still contaminated, potentially contaminated or in need of further interventions by the authorities in charge.

The analysis of the Register of Contaminated Sites AGISCO has highlighted three main criticality: (i) presence of proceedings of reclamation open for over 10 years (in 2019 they represent about 22% of open proceedings), which for causes of a technical or administrative nature, they fail to be closed on schedule; (ii) average completion times of the lower proceedings on average by almost two years if managed by a private subject rather than by a subject public; (iii) criticality related to the register of contaminated sites that limit the usability and effectiveness of the information reported.

To overcome these critical issues, it is proposed to create a new procedural management system based on involvement of public and private actors and a geodatabase which allows for greater integration of GIS systems with the same regional registry.

The possible advantages of implementing the new AGISCO system are: (i) ease of notification of contamination; (ii) drastic reduction of management times; (iii) creation of a shared database, (iv) development of a system, which verifies the presence of space-time incongruities in proceedings; and finally (v) automated management and updated of the various phases of a procedure quenching and tempering.

Keywords: Register of contaminated sites, management of contaminated sites, remediation, AGISCO

1. INTRODUZIONE

Il Programma regionale di sviluppo della XI Legislatura ha posto come obiettivo prioritario per combattere il degrado del suolo, una serie di azioni di bonifica di siti contaminati, relativi soprattutto ad aree industriali dismesse che rappresentano la maggioranza dei siti contaminati lombardi (Piano Regionale di Bonifica delle Aree inquinate – Regione Lombardia, 2014; Lodigiani et. al., 2019). Un suolo contaminato da metalli pesanti ed idrocarburi ha infatti importanti ricadute non solo sull'ambiente, ma an-

che sulla salute umana (Bianchi et al., 2004,2006; Duruibe et al., 2007; Pirastu et al., 2010; Pasetto & Fabri, 2020).

Nel corso degli anni si sono susseguiti diversi provvedimenti volti a riconoscere e ripristinare i siti contaminati. Con il D.Lgs. 152 del 2006 è stato affidato alle Regioni il compito di gestire i procedimenti tecnico-amministrativi dei processi di bonifica; ed in particolare l'art. 251 ha assegnato alle Regioni la competenza relativa alla predisposizione dell'Anagrafe Regionale dei Siti da Bonificare. Tale anagrafe, in Lombardia nota come *Anagrafe Gestione Integrata dei Siti Contaminati (AGISCO)*, viene gestita in maniera condivisa da ARPA Lombardia e da Regione Lombardia.

Già il Primo rapporto di monitoraggio integrato PRB 2014-2020 ha sottolineato una serie di criticità, come la lungaggine dei procedimenti, la difficoltà a individuare i responsabili dell'inquinamento ed i costi dei processi di bonifica. Problematiche causate, anche in parte, da lacune riguardanti la struttura stessa del database, spesso mancante di informazioni aggiornate.

Tali criticità potrebbero suggerire la necessità di una semplificazione e razionalizzazione della regolazione regionale, sia ai fini di un adeguamento dovuto agli interventi del giudice amministrativo, sia al fine di introdurre una nuova modalità di gestione dell'Anagrafe regionale dei siti da bonificare.

A partire da queste premesse il Consiglio regionale della Lombardia ha promosso una missione valutativa in tema di "Bonifica delle aree inquinate in Lombardia" da cui sono tratte alcune delle considerazioni presentate di seguito.

2. STATO DELL'ARTE

In Lombardia sono presenti circa il 30% dei procedimenti di bonifica censiti in tutta Italia (Araneo & Bartolucci, 2021). Il numero totale dei procedimenti di bonifica censiti nel database AGISCO è pari a 10.481. Di questi, escludendo i procedimenti preliminari e quelli relativi ai Siti di Interesse Nazionale, ne rimangono 5.663, comprensivi

dei procedimenti attivi sui siti contaminati che ricadono sul territorio di un solo comune e dei siti contaminati che ricadono sul territorio di due o più comuni, che rappresentano il focus della presente ricerca.

Dei 5.663 procedimenti di bonifica contenuti nel database AGISCO, 2.607 (circa il 46%) riguardano siti bonificati, in aumento dell'87% rispetto ai 1396 del 2012. In aumento anche i siti contaminati 957 nel 2019 rispetto agli 818 del 2018 (+ 16%).

Per quanto riguarda i restanti risultano: 721 siti non contaminati, 455 non contaminati a seguito di analisi di rischio, 850 potenzialmente contaminati e 73 i procedimenti da accertare o che necessitano di ulteriori interventi da parte delle autorità preposte.

3. METODOLOGIA

L'approccio di indagine della missione valutativa realizzata per il Consiglio regionale della Lombardia è stato quello di analizzare il database AGISCO. AGISCO costituisce la banca dati regionale dei dati anagrafici, amministrativi e tecnici dei siti contaminati e delle bonifiche.

Dato l'enorme volume dei dati forniti (10.481 procedimenti) e dei relativi campi di compilazione (121), al fine di una più corretta gestione e facilità di utilizzo, i dati sono stati inseriti all'interno di un sistema per la gestione di basi di dati (DBMS).

Nello specifico, la scelta è ricaduta sul software PostgreSQL 10, DBMS ad oggetti rilasciato con licenza libera che ha permesso l'esecuzione di query sui dati.

La scelta di tale software ai fini della missione valutativa è stata legata anche alla possibilità di utilizzo della sua estensione PostGIS 2.5.3.

L'utilizzo di PostgreSQL ha così consentito di modificare/integrare la parte semantica (attributi) tramite SQL, mentre PostGIS ne ha permesso la gestione della componente 'spaziale'.

La creazione del database spaziale ha permesso inoltre: (1) la definizione di uno schema logico PostgreSQL/PostGIS

Tabella 1. Tempistiche procedimenti di bonifica in Lombardia*

	Lombardia
Numero pratiche aperte	2468
Numero pratiche chiuse	2924
Totale pratiche	5392
Rapporto tra pratiche chiuse/pratiche totali (%)	49%
Tempo medio apertura-chiusura pratica (anni)	4.19
numero dei procedimenti aperti da più di 10 anni	1193
% dei procedimenti aperti da più di 10 anni	22%
numero dei procedimenti chiusi durati più di 10 anni	271
procedimenti potenzialmente sospesi (aperti da più di 10 anni o chiusi e durati almeno 10 anni)	1464

*nel numero non sono stati considerati i procedimenti in cui la data di apertura e/o chiusura risulta sconosciuta

Fonte: Elaborazione PoliS-Lombardia su database AGISCO

necessario per l'implementazione del progetto; (2) l'import dei dati spaziali in PostGIS; (3) il collegamento di un sistema GIS con il database PostGIS per l'utilizzo e la modifica dei dati spaziali.

L'incompletezza di molti dei campi di AGISCO hanno tuttavia limitato la capacità di indagine necessaria ai fini della missione valutativa, che è stata compensata con un'ulteriore indagine qualitativa.

4. L'ANALISI DELLE CRITICITÀ

4.1 LA DURATA DEI PROCEDIMENTI

Circa il 60% dei procedimenti di bonifica in Lombardia sono stati conclusi in meno di 4 anni, sebbene per circa il 10% dei casi ne siano stati necessari oltre 10. Per quanto riguarda il tempo medio, lo stesso è stato stimato in circa 4 anni.

L'analisi temporale dei procedimenti ha mostrato che il numero dei procedimenti censiti è cresciuto notevolmente nel corso degli anni, passando da poco più di 200 procedimenti nel 2000 ad oltre 5.000 alla fine del 2019.

Sebbene molti dei procedimenti di bonifica avviati nel corso degli anni abbiano raggiunto lo stato di "Bonificato" o di "non contaminato", nel corso degli anni si è accumulata in maniera parallela una quota di procedimenti rimasti aperti (tab. 1). In particolare, sono in crescita i procedimenti di bonifica con una durata superiore ai dieci anni, spesso caratterizzati da complessità di natura tecnica e amministrativa, che fanno lievitare anche i costi delle operazioni di ripristino. Tali procedimenti nel 2019 rappresentano circa il 22% dei procedimenti attualmente aperti.

L'analisi condotta sul database AGISCO ha puntato l'attenzione soprattutto sugli aspetti del procedimento amministrativo all'origine dell'allungamento dei tempi di ripristino dei siti contaminati.

Nello specifico circa il 16% del totale dei procedimenti aperti risultano bonificati a seguito di certificazione di avvenuta bonifica, o a seguito di interventi di bonifica e/o MISP e/o MISO concluso e certificato o con MISP conclusa (certificazione MISP). Tali procedimenti dovrebbero risultare chiusi in quanto sono state concluse tutte le fasi dell'iter che porta alla chiusura del procedimento; a ciò si aggiunge un ulteriore 6% di procedimenti indicati come "Siti con intervento (bonifica/MISO/MISP) concluso in attesa di certificazione". In questo caso si tratta di siti "tecnicamente" bonificati, per i quali manca la certificazione che attesta il passaggio del procedimento da "contaminato" a "bonificato".

I procedimenti aperti da più di 10 anni sono interessati da una superficie contaminata media maggiore (17.375 mq per procedimento) rispetto a quella dei procedimenti totali (11.064 mq per procedimento); da un maggior tasso di interventi pubblici nelle procedure di bonifica (18% dei casi per i procedimenti aperti da più di 10 anni rispetto a una media del 11%) e da una maggiore frequenza di casi in cui la contaminazione interessa anche la falda (22% dei casi per i procedimenti aperti da più di 10 anni rispetto a una media del 16%).

4.2 L'INTERVENTO PUBBLICO NELLA GESTIONE DEI PROCEDIMENTI DI BONIFICA

In genere, i procedimenti di bonifica sono a carico di soggetti privati, siano essi responsabili dell'inquinamento o proprietari/gestori dell'area. L'intervento pubblico risulta quindi solo residuale e limitato a quei casi in cui non sia possibile individuare con certezza il responsabile dell'inquinamento o in cui il responsabile dell'inquinamento non provveda a bonificare il sito.

In questo caso, le lacune riscontrate in AGISCO, condivise da altre anagrafi regionali dei siti contaminati, riguardano la mancanza di specificazione delle informazioni sul soggetto responsabile delle operazioni di bonifica. In AGISCO l'informazione è presente solo nel 34% dei procedimenti di bonifica considerati. Inoltre, sotto la voce soggetto pubblico (meno del 10% dei procedimenti) vengono compresi gli interventi effettuati da soggetti di diritto pubblico, sia che questi agiscano come responsabili della contaminazione o proprietari delle aree, sia che intervengano in sostituzione del soggetto responsabile inadempiente. Al tempo stesso sotto la voce soggetto privato (quasi il 90% dei procedimenti) sono compresi gli interventi realizzati da soggetti privati, siano essi responsabili dell'inquinamento, proprietari non responsabili del sito o altri soggetti interessati.

L'analisi della durata dei procedimenti di bonifica risente della natura del soggetto responsabile del procedimento: nei casi in cui è il soggetto privato a farsi carico delle operazioni di bonifica, la durata dei procedimenti è in media inferiore di quasi due anni rispetto a quella di un intervento effettuato da un soggetto pubblico (rispettivamente 4,96 e 6,53 anni). È verosimile che tale differenza sia imputabile all'interesse che il soggetto incaricato della bonifica (di norma non responsabile dell'inquinamento) ha di mettere a frutto l'investimento sostenuto (o minimizzarne il costo) per il ripristino delle aree cercando di accorciare i tempi dei processi di bonifica.

L'analisi dei procedimenti (Fig. 1) mostra inoltre sostanziali differenze riguardo al tipo di attività che ha causato la contaminazione. L'intervento privato si concentra prevalentemente sulle aree industriali dismesse o attive (53% dei procedimenti) e in misura minore su serbatoi di carburante e impianti di stoccaggio o adduzione carburanti (17%) e su altre aree (14%). L'intervento pubblico è quasi equamente ripartito tra discariche autorizzate o abusive (36% dei procedimenti), altri siti (attività agricole, minerarie etc.) (27%) e aree industriali dismesse o in attività (26%).

L'analisi degli interventi pubblici apre un'ulteriore considerazione sulle problematiche di gestione dei procedimenti da parte dei Comuni di minori dimensioni.

La dimensione dell'ente locale dove è ubicato il sito oggetto di procedimenti di bonifica non sembra avere una particolare significatività sulla durata degli stessi. La situazione cambia se vengono considerati i soli procedimenti con intervento pubblico. In questo caso, le competenze di cui dispongono gli enti locali per gestire gli interventi di

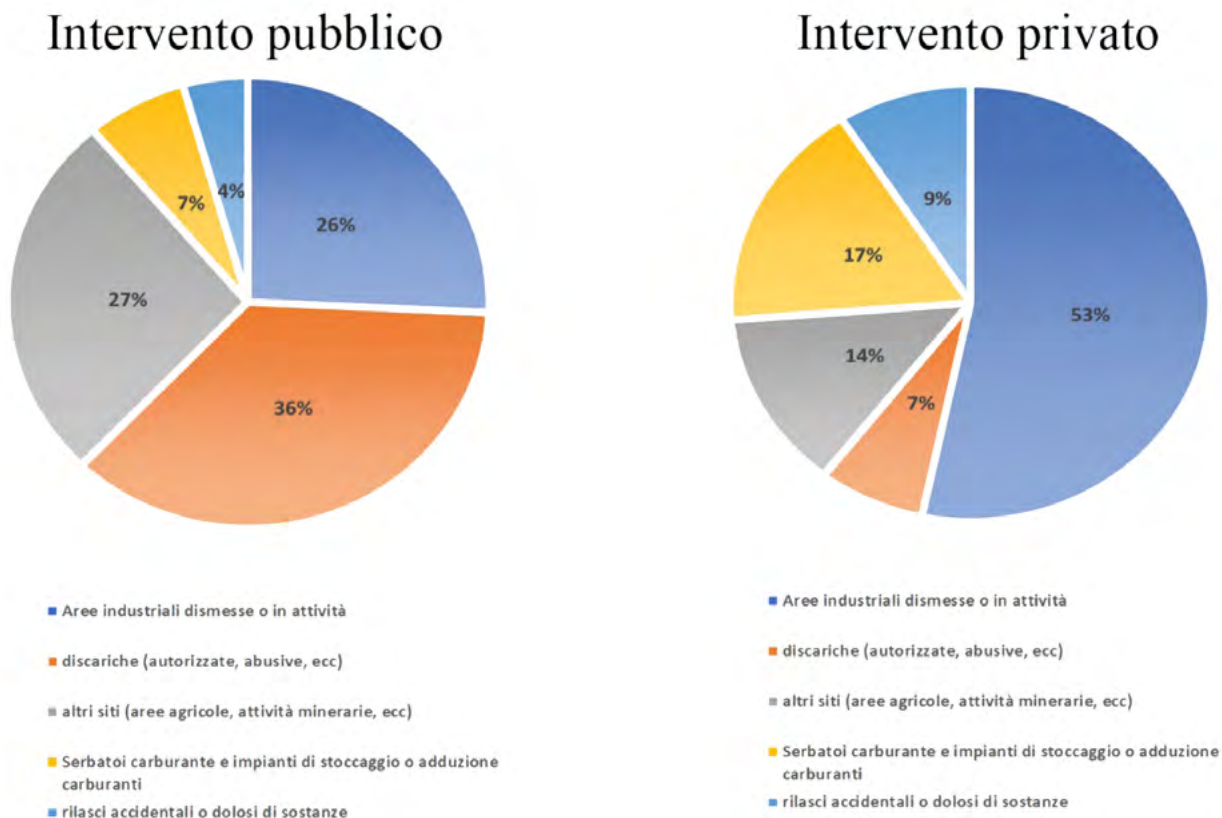


FIGURA 1. Classificazione dei siti per tipologia di attività che ha causato la contaminazione e distinti per soggetto finanziatore
 Fonte: Elaborazione PoliS-Lombardia su database AGISCO.

bonifica possono fare la differenza. Nello specifico il tempo medio di gestione di un procedimento di bonifica con intervento pubblico che si verifica in un comune con una popolazione inferiore a 10.000 abitanti è di 7,5 anni rispetto a una media di 5,9 anni per i comuni con dimensioni superiori ai 10.000 abitanti che equivale ad un aumento di circa il 30% nel tempo di gestione del procedimento di bonifica (Fig. 2).

4.3 LE PRINCIPALI CRITICITÀ DEL DATABASE AGISCO

Nonostante il database AGISCO rappresenti uno strumento fondamentale per l'analisi e il monitoraggio dei procedimenti di bonifica in Lombardia, la banca dati allo stato attuale presenta alcune criticità che limitano la fruibilità e l'efficacia delle informazioni riportate. Una delle principali criticità del database AGISCO è riconducibile all'incom-

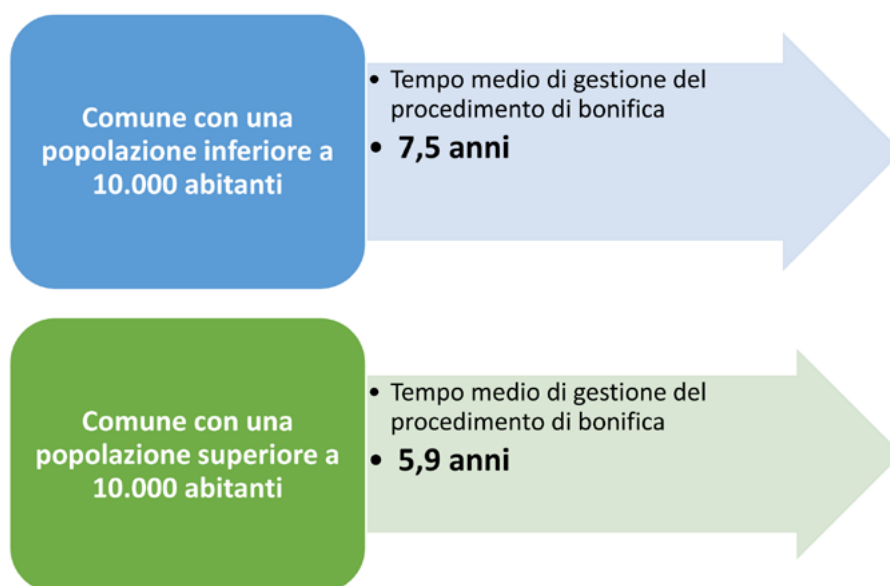


FIGURA 2. Tempo medio di gestione di un procedimento di bonifica realizzato dal settore pubblico in funzione della dimensione del comune.



FIGURA 3. Principali criticità riscontrate in AGISCO.

pletezza dei dati. Non sempre, infatti, le informazioni sui procedimenti di bonifica vengono inserite in maniera dettagliata e in alcuni casi parte dei campi di compilazione del database resta incompleta. La Fig. 3 mostra in dettaglio, le principali criticità riscontrate.

5. INDICAZIONI PER L'IMPLEMENTAZIONE DEL DATABASE AGISCO

La missione valutativa realizzata per Consiglio regionale della Lombardia, insieme al confronto con i tecnici di ARPA Lombardia e della DG Ambiente e Clima, ha permesso identificare possibili soluzioni per il miglioramento dei processi di raccolta delle informazioni sui procedimenti di bonifica. È indubbio, infatti, che alcune informazioni sui soggetti responsabili dell'inquinamento, sulla natura della proprietà delle aree, sull'esito dei processi di rivalsa, sulle risorse spese potrebbero migliorare il quadro conoscitivo sulle bonifiche a disposizione del policy maker regionale.

Uno dei principali problemi riscontrati è la registrazione manuale delle informazioni sui procedimenti di bonifica che rende onerose le operazioni di aggiornamento della banca dati anche considerando il numero elevato di procedimenti censiti.

Per tali motivi gli aspetti che potrebbero essere migliorati dovrebbero riguardare (i) la gestione dei flussi informativi in ingresso, (ii) l'implementazione di alcuni campi già presenti nell'anagrafe che richiedono attenzione perché funzionali ad un attento monitoraggio dell'avanzamento dei procedimenti di bonifica. Sul primo aspetto, al fine di garantire il costante aggiornamento delle informazioni si ritiene necessario superare l'attuale modalità di registrazione manuale delle informazioni, prevedendo uno stru-

mento di gestione condiviso da tutte le Amministrazioni coinvolte nel procedimento di bonifica. Tale procedura, oltre a ridurre gli errori di trascrizione e accorciare i tempi di gestione dei flussi informativi, consentirebbe di responsabilizzare chi immette i dati in piattaforma.

Per raggiungere tali obiettivi bisognerebbe rivedere l'approccio metodologico con cui finora è stato costruito e gestito il database prevedendo il coinvolgimento attivo degli attori interessati (Fig. 4).



FIGURA 4. Nuovo approccio di coinvolgimento attivo degli attori interessati.

Una possibile soluzione potrebbe essere quella di integrare AGISCO con un apposito geodatabase, costruito attraverso Postgis, per permettere la georeferenziazione automatica di tutta una serie di informazioni territoriali (*uso del suolo, litologia, acquiferi, aree protette, distanza dai corsi d'acqua, etc.*).

Il sistema denominato "AGISCO 2.0" basandosi così esclusivamente sulle coordinate spaziali del sito inserito calcolerebbe automaticamente tutti i parametri necessari quali distanza da corsi d'acqua più vicini, presenza di aree protette, informazioni sulle litologie su cui è ubicato il sito, uso del suolo, etc.

I vantaggi dell'implementazione del nuovo sistema AGISCO potrebbero essere diversi, tra cui:

- I. Una maggiore facilità di notifica dei casi di contaminazione;
- II. La creazione di un database condiviso, con notevole implementazione dei dati presenti, senza maggiori oneri in termini di risorse umane per la PA;
- III. Lo sviluppo di un sistema che verifichi la presenza di incongruità spazio-temporali nei procedimenti;
- IV. La gestione automatizzata e aggiornata delle varie fasi di un procedimento di bonifica.

6. CONCLUSIONI

A fronte della complessità delle procedure per le operazioni di bonifica dei siti contaminati è evidente come sia necessaria una disanima delle possibili semplificazioni burocratiche che possano contenere i tempi di realizzazione di ripristino dei siti contaminati (Parisi, 2020). La missione valutativa ha permesso di fotografare la situazione dei siti contaminati e dei procedimenti di bonifica in Lombardia evidenziando l'esistenza di alcune criticità nella gestione dei procedimenti di bonifica, soprattutto nei casi in cui non sia possibile individuare il responsabile dell'inquinamento e non vi siano altri soggetti interessati a farsene carico, costringendo l'ente pubblico ad agire d'ufficio. Le criticità sembrano acuirsi nel caso in cui il sito da bonificare si trovi in un comune di piccole dimensioni. In questi casi, infatti, si verifica un allungamento dei tempi di espletamento delle procedure, ben oltre la media regionale.

Tuttavia, la carenza di informazioni complete rende queste prime considerazioni non ancora generalizzabili ai procedimenti di bonifica attivi e conclusi in Lombardia. Proprio la complessità del procedimento di bonifica e la coesistenza di diversi soggetti titolari a intervenire, oltre alla numerosità dei siti contaminati presenti sul territorio lombardo, rende necessario anche un ripensamento delle modalità di compilazione dell'anagrafe, che oggi grava su ARPA Lombardia.

BIBLIOGRAFIA

- ARANEO F., BARTOLUCCI E. (2021). *Lo stato delle bonifiche dei siti contaminati in Italia: i dati regionali - Edizione 2021*. ISPRA, Rapporti 337/21.
- BIANCHI F., BIANCA S., LINZALONE N., MAEDDU A. (2004). *Surveillance of con-genital malformations in Italy: an investigation in the province of Siracusa*. *Epidemiol.* 28: 87-93.11.
- BIANCHI F., BIANCA S., DARDANONI G., LINZALONE N., PIERINI A. (2006). *Congenital malformations in*

newborns residing in the Municipality of Gela (Sicily, Italy). *Epidemiol.* 30: 19-26.

- DURUIBE J., OGWUEGBU M.O.C., EGWURUGWU J. (2007). *Heavy Metal Pollution and Human Biotoxic Effects*.
- LODIGIANI A., TENUTA M., TOLUSSO E. (2019). *Goal 15 Proteggere, ripristinare e favorire un uso sostenibile dell'ecosistema terrestre*; in Rapporto Lombardia 2019 di Polis-Lombardia, Edizioni Angelo Guerini e Associati srl, Milano, Dicembre 2019 [ISBN 978-88-6250-785-1]
- PARISI E. (2020), *La bonifica di siti inquinati: l'illusione della semplificazione amministrativa*. *Rivista Giuridica dell'Ambiente*, 3. 523-555.
- PASETTO R., FABRI A. (2020). *Environmental Justice nei siti industriali contaminati: documentare le disuguaglianze e definire gli interventi*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; (Rapporti ISTISAN 20/21).
- PIRASTU R., ANCONA C., IAVARONE I., MITIS F., ZONA A., COMBA P. (2010). *SENTIERI Working Group. SENTIERI Project. Mortality study of residents in Italian polluted sites: evaluation of the epidemiological evidence*. *Epidemiol.* 5-6 (Suppl. 3): 1-96.
- REGIONE LOMBARDIA (2014). *Piano Regionale di Bonifica delle Aree inquinate*.

Gestione sostenibile di un plume di contaminazione da solventi clorurati combinando interventi in situ fisici, chimici e biologici

Sustainable management of a chlorinated solvent contamination plume by combining in situ physical, chemical, and biological interventions

CHRISTIAN NIELSEN¹, LAURA LEDDA¹, PAOLO CIAMPI^{2*}, MARCO PETRANGELI PAPINI², PAOLA GORIA³, MARCELLO CARBONI³, EDUARD JOHANN ALESI⁴, ERNST BARTSCH⁴

¹ TAUW Italia

² Sapienza Università di Roma

³ Regensis

⁴ IEG Technologie GmbH

* Corresponding author

E-mail: c.nielsen@tauw.com (C. Nielsen), l.ledda@tauw.com (L. Ledda), paolo.ciampi@uniroma1.it (P. Ciampi), marco.petrangelipapini@uniroma1.it (M. Petrangeli Papini), PGoria@regensis.com (P. Goria), MCarboni@regensis.com (M. Carboni), eduard.alesi@ieg-technologie.com (E. J. Alesi), ernst.bartsch@ieg-technologie.com (E. Bartsch)

SOMMARIO

La presenza di solventi clorurati nelle acque sotterranee in aree industrializzate e urbanizzate rappresenta un problema ambientale. Un impianto industriale in un quartiere urbano densamente popolato di una grande città italiana ha storicamente generato un pennacchio diffuso di contaminazione da tetracloroetilene (PCE) nell'acquifero sottostante. La gestione del pennacchio nelle aree esterne ha richiesto un approccio ponderato a causa del complesso contesto idrogeologico e della limitata accessibilità. Attraverso un approccio multiscala e idrogeochimico accoppiato, è stata sviluppata una strategia di bonifica che consiste nella applicazione di diverse tecnologie che intercettano il pennacchio in considerazione del livello di concentrazione e delle caratteristiche logistiche e idrogeologiche specifiche. Da un lato, i pozzi di circolazione coassiale delle acque sotterranee (CGC) accoppiati con l'air sparging (AS) sono state impiegate, nelle zone a più elevata concentrazione, per promuovere il trasferimento in situ di PCE dalle matrici contaminate in un flusso gassoso che viene poi trattato in superficie. Dall'altro, l'iniezione di reagenti in falda ha l'obiettivo di stimolare la riduzione chimica combinata con il rapido adsorbimento in situ, creando zone adsorbenti di contaminanti e stimolando l'attività dechlorante, nelle zone a concentrazione intermedia. L'attenuazione naturale monitorata è stata invece impiegata nelle zone a concentrazione inferiore. Lo sviluppo di un modello concettuale integrato del sito (MCS) cattura le peculiarità geologiche e idrochimiche specifiche del sito a supporto del processo decisionale. Il modello multi-sorgente orienta l'ubicazione, la configurazione e la localizzazione di una strategia di bonifica avanzata che è adattata a particolari condizioni fisico-chimiche. Gli incoraggianti risultati ottenuti nella prima fase di attività dimostrano come, sulla base di un modello

concettuale del sito contaminato sufficientemente robusto, è stato possibile identificare le più adatte tecnologie di intervento in un'area urbana residenziale con vincoli logistici e potenziali impatti secondari particolarmente impegnativi.

Parole chiave: Circolazione coassiale delle acque sotterranee; dechlorazione riduttiva biologica; bonifica da solventi clorurati; carbone attivo colloidale; ferro zero-valente micrometrico

ABSTRACT

The presence of chlorinated solvents in groundwater in industrialized and urbanized areas represents an environmental problem. An industrial plant in a densely populated urban neighborhood of a large Italian city has historically generated a widespread plume of tetrachlorethylene (PCE) in the downgradient aquifer. The management of the plume in the external areas required a thoughtful approach due to the complex hydrological context and limited accessibility. Through a multiscale and coupled hydrogeochemical approach, a remediation strategy was developed consisting in the application of different technologies that intercept the plume in consideration of the level of concentration and of the specific logistic and hydrogeological characteristics. On the one hand, coaxial groundwater circulation wells (CGC) coupled with air sparging (AS) have been used, in the areas with the highest concentration, to promote the in situ transfer of PCE from the contaminated matrices into a gaseous flow which is then treated on site. On the other hand, the injection of reagents into the groundwater has the aim of stimulating chemical reduction combined with rapid adsorption in situ, creating adsorbing areas of contaminants and stimulating the dechlorinating activity, in areas of intermediate concentration. The monitored natural attenuation was instead used in areas with a lower con-

centration. The development of an integrated conceptual model of the site (MCS) captures the specific geological and hydrochemical peculiarities of the site and supports the decision-making process. The multi-source model guides the configuration and localization of an advanced remediation strategy that is adapted to particular physicochemical conditions. The encouraging results obtained in the first phase of the activity show how, on the basis of a sufficiently robust conceptual model of the contaminated site, it was possible to identify the most suitable intervention technologies in a residential urban area with logistical constraints and particularly challenging potential secondary impacts.

Keywords: Coaxial groundwater circulation; biological reductive dechlorination; chlorinated solvent remediation; colloidal activated carbon; micrometric zero-valent iron.

1. INTRODUZIONE

Nel contesto degli ambienti urbani, la bonifica delle acque sotterranee impattate da solventi clorurati è particolarmente importante per proteggere la salute umana (Brusseau and Guo, 2014; Kueper *et al.* 2014; Wu *et al.* 2020). Tra i solventi clorurati, il tetracloroetilene (PCE) è una delle sostanze più frequentemente riscontrate tra i “liquidi densi in fase non acquosa” (DNAPL) a causa del suo ampio uso in ambito industriale. A causa della sua elevata densità e limitata solubilità, il PCE costituisce una fase separata dall’acqua e tende a stratificarsi al di sotto di essa. A seguito di un evento di contaminazione primario, una frazione di PCE in fase separata penetra nel sottosuolo per gravità e viene intrappolata da forze capillari nel mezzo insaturo in forma residuale. Una volta raggiunta la zona satura, il PCE continua a migrare nei sedimenti dell’acquifero, ridistribuendosi fino ad assumere una particolare conformazione nota come architettura del DNAPL, che rappresenta la maggiore incertezza nella definizione dei modelli concettuali dei siti contaminati da solventi clorurati (Kueper *et al.* 2014). Il DNAPL rimane nel sottosuolo in una forma “immobile”, agendo come fonte persistente di contaminazione e rilasciando componenti progressivamente e lentamente anche come risultato dell’oscillazione della superficie piezometrica e del flusso orizzontale della falda che può attraversare gli accumuli di DNAPL nella parte satura del sottosuolo (Brooks *et al.* 2021; Brusseau and Guo, 2014). Inoltre, il PCE è generalmente poco trattenuto dai materiali dell’acquifero attraverso i quali viene trasportato in forma disciolta. Di conseguenza, i pennacchi di solventi clorurati provenienti dall’area di origine raggiungono distanze considerevoli, specialmente nei casi di acquiferi altamente trasmissivi con alte velocità lineari medie di deflusso delle acque sotterranee. A causa della sua volatilità, il PCE può anche essere “mobilizzato” nella fase gassosa della zona insatura e quindi creare un “pennacchio” anche in fase gassosa che si muove per diffusione molecolare piuttosto che per moto convettivo. Inoltre, il PCE può essere ridotto in condizioni anaerobiche attraverso processi di biodegradazione naturale (declorazione riduttiva biologica, BRD), che è comunemente inibita dalla scarsità di

donatori di elettroni. In condizioni ottimali, la BRD procede dal PCE, attraverso il tricloroetilene (TCE), il cis-1,2-dicloroetilene (cis-DCE), e il cloruro di vinile (VC) fino all’etilene (Aulenta *et al.* 2007).

In un quadro così complesso e multidisciplinare, questo articolo affronta l’applicazione di strategie e tecnologie combinate e innovative per bonificare le acque sotterranee, in corrispondenza di una zona urbana densamente antropizzata, contaminate da PCE a causa di eventi primari di contaminazione avvenuti nel passato all’interno di una area industriale. Un sistema di pompaggio e trattamento (P&T) è attivo al confine dell’impianto come barriera idraulica per prevenire la migrazione dei contaminanti nella falda acquifera esternamente al sito (Mackay and Cherry, 1989). Tuttavia, essendo l’evento primario avvenuto molto tempo prima dell’accertamento della contaminazione, la presenza di PCE è riscontrata nelle aree esterne e, seppure in assenza di alcun rischio sanitario, ha richiesto la pianificazione di interventi mirati alla sua progressiva riduzione.

A causa delle caratteristiche idrogeochimiche uniche delle aree di intervento, della loro difficile accessibilità e della grande estensione del pennacchio di contaminazione, sono stati identificati tre distinti approcci di bonifica per il plume esterno a seconda del livello di concentrazione riscontrato. La pianificazione degli interventi è inserita in un Master Plan della durata di 7 anni, approvato dagli enti di controllo ed attualmente all’inizio del terzo anno di applicazione. La prima delle tecnologie adottate è stata indicata per le zone a maggiore concentrazione di PCE e prevede l’applicazione di sistemi di circolazione coassiale delle acque sotterranee accoppiati all’air sparging (IEG CGC-AS®). La tecnica, che rappresenta un’evoluzione dell’in-well air stripping, si basa sul trasferimento *in situ* del PCE dalle matrici contaminate in un flusso gassoso che viene poi trattato esternamente (Goltz *et al.* 2005; Gonen e Gvirtzman, 1997; Katz *et al.* 2000; Leins, 1994; Leins *et al.* 1994) ed è stata identificata in quanto in grado di operare su ridotti spessori di acquifero, come nel caso del sito in esame. La seconda tecnologia, prevista per zone a concentrazione intermedia di PCE, prevede l’iniezione nell’acquifero di carbone attivo in forma colloidale in combinazione con ferro solforato micrometrico zerovalente per la creazione di zone adsorbenti e riducenti *in situ* e la stimolazione dell’attività biologica declorante (Wu *et al.* 2020). Il terzo approccio, applicato alle zone con concentrazione di PCE inferiore, è basato sul monitoraggio dei fenomeni di attenuazione naturale comunque presenti nel sito e già ampiamente riscontrati negli anni precedenti. Questo lavoro ha lo scopo di verificare l’efficacia delle tecnologie innovative adottate e indagare gli effetti associati all’applicazione dei sistemi IEG CGC-AS® e alle iniezioni di reagenti per la rimozione dei solventi clorurati, attraverso lo sviluppo di un unico modello idrogeochimico che diventa lo strumento di supporto al processo decisionale.

2. MATERIALI E METODI

La ricostruzione dettagliata delle caratteristiche sia litostatigrafiche che idrochimiche circostanti il sito, sede dei

passati eventi primari, è stata fondamentale per identificare il posizionamento degli interventi e comprendere le dinamiche correlate con lo stato di contaminazione accertato (Ciampi *et al.* 2021a). Il posizionamento e l'orientamento degli interventi, così come la configurazione delle tecnologie implementabili, si basa sui tratti idrogeologico-tecnici e sulle caratteristiche del contaminante. La ricostruzione del modello concettuale del sito (MCS), sviluppato a seguito delle attività di caratterizzazione, mira a dipingere il quadro idrogeologico e chimico e delineare le dinamiche idrodinamiche e idrochimiche sito-specifiche, anche in risposta agli interventi adottati per la riduzione delle sostanze organoalogenate nelle acque sotterranee. Per ricostruire un MCS robusto, i dati di campo disponibili hanno popolato un geodatabase in formato tabellare, ovvero uno strumento di gestione dei dati multitemporali georeferenziati che può essere aggiornato in tempo reale con nuove informazioni (Ciampi *et al.* 2019a, 2019b, 2021a; 2021b). I dati provenienti da 127 sondaggi geologici e 155 punti di monitoraggio delle acque sotterranee sono stati inseriti nel modello di gestione dei dati. Per discriminare con alta risoluzione la zonazione verticale dell'inquinamento e individuare eventuali zone di accumulo dei contaminanti sono state completate 20 verticali di indagine attraverso la tecnica Membrane Interface Probe (MIP) (McCall *et al.* 2014). La sovrapposizione delle conoscenze afferenti ai campi idrogeologico e fisico-chimico nel geodatabase ha lo scopo di generare un MCS integrato, capace di fondere dati multi-sorgente (Ciampi *et al.* 2021a, 2021b). La partizione idrochimica del geodatabase include misure piezometriche e analisi chimiche su campioni d'acqua raccolti da marzo 2015 a dicembre 2020. La modellazione geologico-fisica e idrochimica è stata eseguita tramite il software Rockworks 17. Le operazioni di modellazione e analisi spaziale che sono state eseguite sui dati idrochimici, concentrandosi sul contaminante indice (PCE), hanno lo scopo di fornire un modello solido 3D e delle rappresentazioni 2D che raffigurano lo stato di contaminazione dell'acquifero nel sito, incorporato nel particolare contesto idrogeologico (Ciampi *et al.* 2021a).

La strategia di bonifica adottata ha previsto quindi l'applicazione della tecnica IEG CGC - AS[®] e l'iniezione accoppiata di ferro zerovalente micrometrico (S-MicroZVI[®], Regensis) e carbone attivo colloidale (PlumeStop[®], Regensis). Le due tecnologie sono adottate lungo profili situati all'esterno e a valle dell'impianto industriale. Diversi pozzi coassiali compongono ogni profilo di intervento caratterizzato da una configurazione a barriera, per impedire la diffusione dei contaminanti nelle acque sotterranee e facilitare la rimozione di PCE nell'immediato intorno all'esterno dello stabilimento. L'adesione del carbone attivo alla matrice solida ha invece lo scopo di generare una barriera adsorbente che impedisca la migrazione degli inquinanti, che il ferro micrometrico zerovalente può potenzialmente integrare favorendo la degradazione abiotica e biotica del PCE (Ciampi *et al.* 2019b; Fan *et al.* 2017; Wu *et al.* 2020).

Un'unità di processo IEG CGC-AS[®] consiste in un pozzo di bonifica specificamente progettato, riempito con

ghiaia e che incorpora un filtro a doppia camicia (double-cased screen), un compressore, uno speciale distributore di aria pressurizzata (posizionato sul fondo), un sistema di estrazione a basso vuoto e un sistema di decontaminazione dell'aria di scarico (tipicamente carbone attivo granulare). Aria compressa pulita viene iniettata in un distributore d'aria posto alla base di un pozzo, posizionato tra la frangia capillare e la base dell'acquifero o la zona contaminata (Leins, 1994; Leins *et al.* 1994). Il design innovativo della tecnologia genera un effetto di sparging d'aria direzionale controllato, regolando il flusso d'aria iniettata in modo che l'aria possa fluire solo verso l'alto all'interno del pozzo. Le bolle d'aria emesse dal distributore d'aria pressurizzata salgono all'interno del pozzo, facendo fluire l'acqua freatica all'interno dell'involucro del pozzo verso l'alto sotto l'effetto di diminuzione della densità causato dall'aria (air-lift) (Goltz *et al.* 2005; Gonen e Gvirtzman, 1997; Katz *et al.* 2000). Tale effetto airlift trasporta l'acqua inquinata dalla base del pozzo, verso il filtro superiore, trasferendo durante la risalita i contaminanti volatili nella corrente gassosa (Gonen e Gvirtzman, 1997). In corrispondenza del filtro a doppia camicia l'aria viene separata dall'acqua depurata e inviata a un sistema di trattamento esterno (filtri a carbone attivo). L'acqua invece è ricircolata nell'acquifero senza veicolazione all'esterno. Questo genera una circolazione continua di acqua sotterranea nell'area che circonda il pozzo coassiale, mobilizzando costantemente nuovi contaminanti alla zona di stripping. Questa configurazione consente anche di indurre una sorta di ventilazione nella porzione insatura dell'acquifero immediatamente sopra la tavola d'acqua, consentendo la rimozione di eventuali contaminanti volatili presenti. Tale tecnologia può essere vantaggiosamente applicata anche nel caso di spessori saturi limitati (non viene effettuato alcun pompaggio che potrebbe prosciugare il pozzo) e la presenza di contaminanti nella parte insatura (azione efficace sui gas). Inoltre, la marcata adattabilità di questi sistemi apre la possibilità di impiegarli come sistemi di contenimento per la potenziale migrazione dei contaminanti verso valle idrologico (Fig. 1).

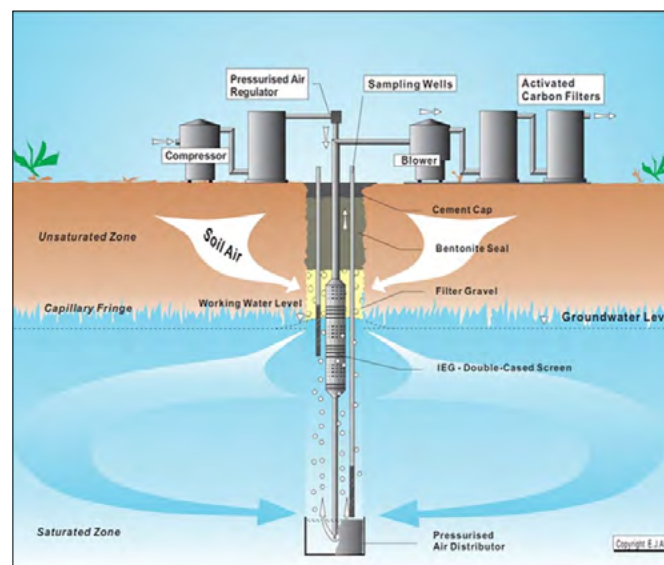


FIGURA 1. Schema operativo di un pozzo IEG CGC-AS[®] con l'impianto di trattamento associato.

I pozzi CGC implicano l'installazione di sistemi di trattamento in superficie. Il sistema per il primo intervento è stato oggetto di due cicli di avviamento e spegnimento per verificare eventuali effetti di "rebound". Per ottenere informazioni sulle prestazioni della tecnologia, il monitoraggio delle acque sotterranee è stato condotto durante i periodi operativi e di arresto nei punti di controllo dell'intervento (CP). Il secondo transetto di trattamento è stato mantenuto in funzione per sei mesi dall'avvio dell'impianto, eseguendo, allo stesso modo, le campagne di monitoraggio delle acque sotterranee presso un CP. Il monitoraggio del sistema IEG CGC-AS[®] comprende anche il campionamento dell'aria estratta da tutti i pozzi del processo di trattamento. Durante le fasi operative dell'unità CGC, il monitoraggio dei vapori estratti mira a quantificare le performance della tecnologia di bonifica in termini di massa.

D'altra parte, l'iniezione di reagente può essere preferibile ai pozzi di ricircolo coassiali in aree con significative restrizioni logistiche o di spazio accessibile. Così, un transetto di iniezione di reagente è stato impostato sul lato nord-est dell'impianto, presso una scuola. Quest'ultima ha suggerito un tipo di intervento che prevede attività di cantiere minimamente invasive e molto brevi. L'iniezione congiunta di carbone attivo micrometrico (PlumeStop[®], Regensis) e ferro colloidale zero-valente (S-MicroZVI[®], Regensis) mira a stimolare l'assorbimento dei solventi clorurati e a migliorare sia la BRD che la riduzione chimica (Aulenta *et al.* 2007). Il PlumeStop[®] è composto da particelle di carbone attivo molto fini (1-2 µm). Può essere iniettato a basse pressioni raggiungendo una distribuzione ottimale e omogenea. Il materiale si comporta come una biomatrice colloidale, legandosi alla matrice solida dell'acquifero, rimuovendo rapidamente i contaminanti

dalle acque sotterranee e promuovendo la biodegradazione (Ciampi *et al.* 2019b; Fan *et al.* 2017). I processi di biodegradazione permettono la rigenerazione del carbone attivo. Il ferro colloidale solforato zero-valente di dimensioni micrometriche (S-MicroZVI[®]) intende sia degradare i contaminanti clorurati attraverso una reazione chimica diretta sia stabilire un ambiente riducente stabile nel tempo che migliora la dechlorazione riduttiva biotica o abiotica (Wu *et al.* 2020).

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Modello Concettuale del Sito

Le numerose indagini stratigrafiche e piezometriche realizzati nella zona, hanno permesso di schematizzare la sequenza geologica fino ad una profondità di circa 30 m di profondità come segue:

- Materiale di riempimento eterogeneo da 0 a 1 m;
- Alternanze di argille, più o meno limose, con limi sabbiosi-argillosi da 1 a 10 m;
- Ghiaie e sabbie che appaiono localmente leggermente limose con rari ciottoli da 10 a 19-20 m;
- Alternanza di argille e argille limose con intercalazioni di limi debolmente sabbiosi, di spessore variabile da 0 a 4-5 m;
- Ghiaie e sabbie, con rari ciottoli, che presentano localmente frazioni debolmente limose, generalmente tra 22 m e 24 m di profondità;
- Argille limose da 24 a 33 m di profondità.

Le informazioni acquisite durante la realizzazione di pozzi e piezometri individuano un unico corpo acquifero principale ospitato nei depositi ghiaiosi situati a 22 m

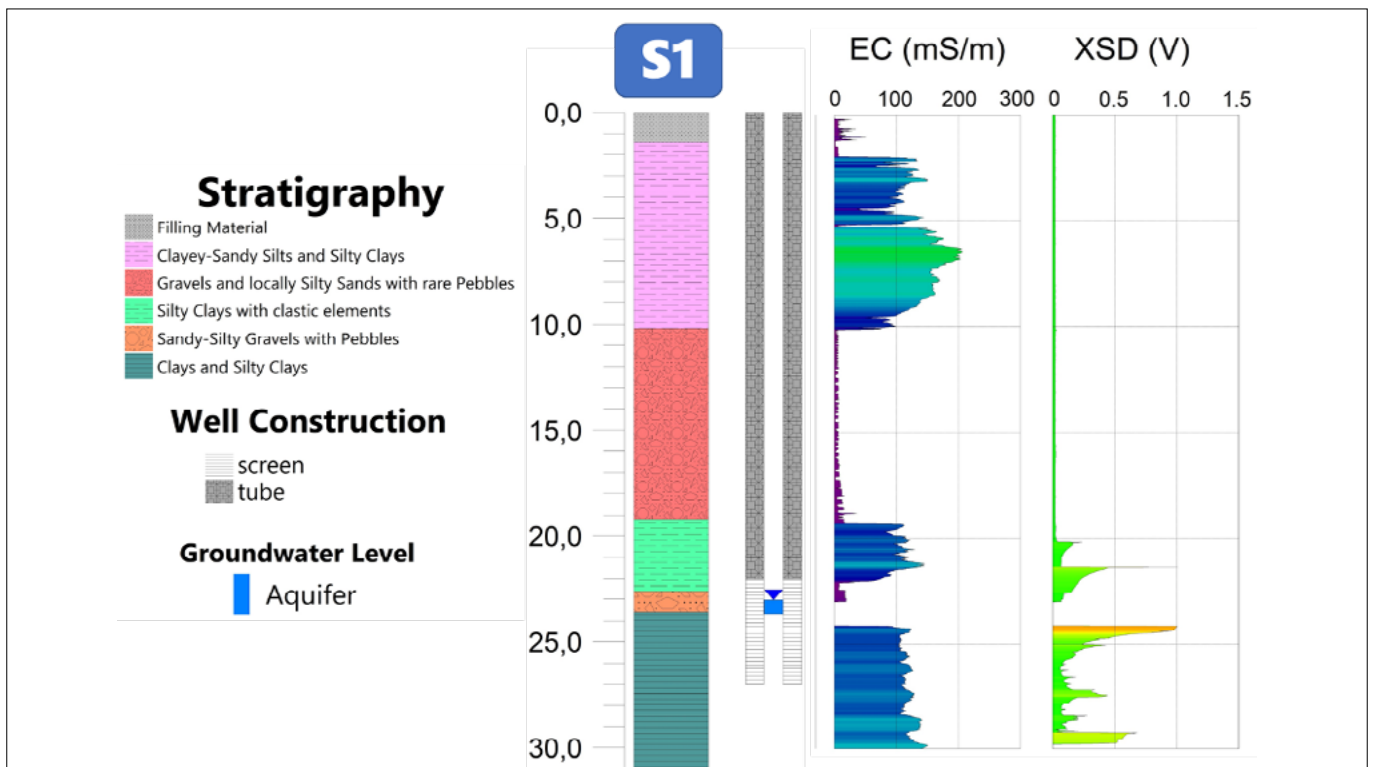


FIGURA 2. Sequenza stratigrafica, livello piezometrico e schema costruttivo del piezometro S1. Profili verticali EC e XSD acquisiti tramite sondaggio MIP nello stesso punto.

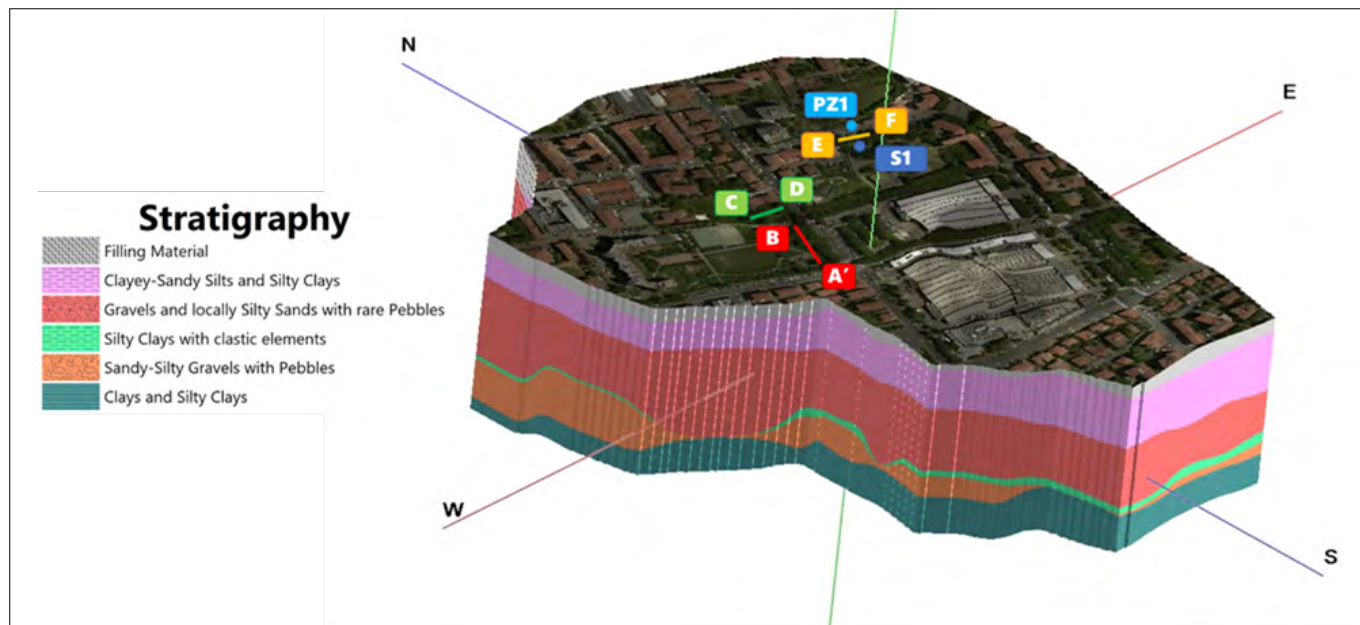


FIGURA 3. Modello geologico nell'intorno dell'area dello stabilimento. Posizione dei transetti di intervento con IEG CGC-AS® (AB, CD) e iniezione di ammendanti (EF). Posizione del punto di indagine S1 e del piezometro di monitoraggio PZ1.

di profondità, che presentano una distribuzione continua sull'area di studio. L'orizzonte acquifero mostra un carattere prevalentemente freatico; localmente il confinamento di alcune lenti di acquifero, dovuto a strutture lenticolari a bassa permeabilità, provoca sensibili variazioni piezometriche anche a pochi metri di distanza. Le argille limose basali delimitano l'acquifero. Gli spessori saturi sono molto ridotti (variano da pochi dm a 1 m nelle zone poste a valle dell'impianto) anche probabilmente a causa del notevole pompaggio operato dalla barriera idraulica per la messa in sicurezza del sito industriale che induce una significativa depressione della superficie piezometrica. I risultati delle indagini MIP associano alti valori di conducibilità elettrica (EC) ad orizzonti fini, mentre i sedimenti grossolani sono caratterizzati da una bassa conducibilità elettrica (McCall *et al.* 2014). Inoltre, il rivelatore XSD (rilevatore di organoalogenati) registra due picchi notevoli di circa 1 V a 21,37 e 24,11 m di profondità. Tali picchi risultano localizzati alla base degli orizzonti a bassa permeabilità e immediatamente sopra gli spessori contenuti di acqua attualmente presenti nell'acquifero. Questi accumuli possono essere stati determinati nel tempo sia dalla diffusione dei contaminanti disciolti verso le zone superiori a bassa permeabilità nei momenti in cui il livello piezometrico poteva ragionevolmente raggiungere tali orizzonti, ma anche dalla concentrazione dei vapori come conseguenza della volatilizzazione dei solventi dagli spessori ridotti saturi sottostanti. L'interpretazione delle informazioni multimodali suggerisce che frazioni di contaminanti invecchiati e residuali siano potenzialmente adsorbite o intrappolate nella matrice dell'acquifero o nei livelli a bassa permeabilità limoso-argillosi.

La ricostruzione del modello geologico 3D illustra i rapporti stratigrafici tra i diversi orizzonti riscontrati in successione (Fig. 3).

La rappresentazione della distribuzione del PCE a valle dell'impianto sottolinea che l'allungamento del pennacchio di contaminazione è orientato coerentemente con la

direzione del flusso delle acque sotterranee, che si deduce dalle misure piezometriche, mostrando un orientamento SE-NW alla scala del sito.

Dal quadro multidisciplinare, appare evidente che la propagazione del pennacchio nelle aree residenziali esterne è inequivocabilmente determinata dalla direzione dei vettori di flusso sotterraneo. Per questo motivo, le barriere di messa in sicurezza sono state disposte ortogonalmente alla direzione del flusso delle acque sotterranee, agendo come una barriera fisica per prevenire la migrazione dei contaminanti disciolti nell'acquifero.

È interessante osservare come i piezometri posti a monte idrologico dell'impianto siano caratterizzati da una concentrazione significativa di PCE, ad indicare comunque un contributo antropico diffuso nell'intorno dello stabilimento, valore di fondo che nel futuro verrà quantificato e una volta concordato con gli enti di controllo utilizzato come obiettivo di bonifica.

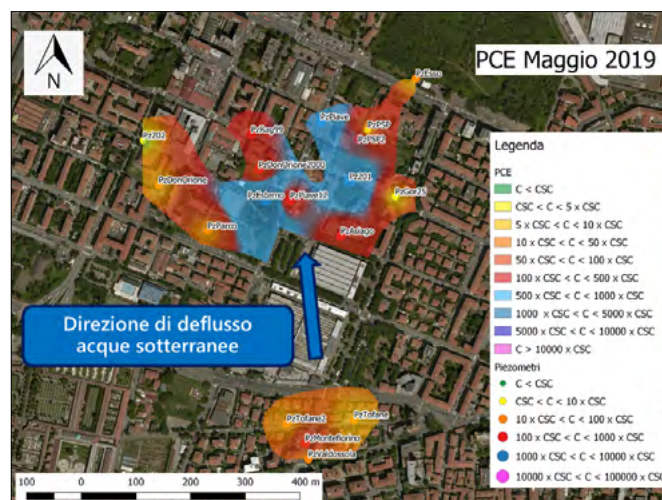


FIGURA 4. Contour map della distribuzione di PCE nelle acque sotterranee nell'area dello stabilimento con sovrapposizione della direzione di deflusso della falda idrica.

3.2 Azioni di bonifica con i sistemi IEG CGC-AS®, iniezioni di carbone attivo e ferro micrometrico zerovalente

Le sezioni estratte dal modello congiunto geologico-idrogeologico illustrano l'irregolarità geometrica locale dei contatti stratigrafici e lo spessore cospicuo dell'acquifero saturo nelle zone di azione. Inoltre, il quadro idrostratigrafico cattura le piccole variazioni del livello piezometrico in corrispondenza dei transetti stratigrafici (Fig. 5).

La configurazione dei CGC è stata personalizzata in base alle peculiarità idrostratigrafiche delle aree. La ricircolazione delle acque sotterranee nel raggio di influenza di ogni CGC può potenzialmente agire sui contaminanti residuali o adsorbiti alla matrice solida saturata. Inoltre, la ricircolazione indotta delle acque sotterranee può provocare la lisciviazione di contaminanti intrappolati nell'orizzonte insaturo.

Per quanto riguarda il primo intervento (traccia A-B di Fig. 3 e Fig. 5), sulla base del monitoraggio periodico dall'avvio dell'impianto alle sezioni di ingresso al trattamento e alla portata del sistema, è stata determinata la massa estratta (in kg) di PCE. Il grafico in Figura 6a rap-

presenta l'andamento della massa di PCE estratta (in kg) dal lancio dell'intervento, comprendente il primo periodo di esercizio (massa estratta 16,2 kg), il secondo periodo di esercizio (massa estratta 28,3 kg) e il terzo periodo di esercizio (massa estratta 11,9 Kg). La massa totale estratta ammonta a circa 56,4 kg. I campionamenti CP1 e CP3 forniscono gli andamenti delle concentrazioni di PCE nel tempo in relazione alle azioni correttive impiegate

La Fig. 6b illustra il trend decrescente delle concentrazioni di PCE rilevate presso il CP1. D'altra parte, le concentrazioni di PCE osservate al CP3 (Fig. 6c) mostrano un andamento fluttuante. Dei picchi anomali con concentrazioni significative, probabilmente attribuibili a possibili effetti di rebound, sono stati registrati quando l'impianto è stato spento. Gli effetti di rebound potrebbero essere potenzialmente associati alla mobilizzazione e al desorbimento delle frazioni contaminanti residue che sono adsorbite alla matrice fine e al lento rilascio della contaminazione al cessare della ricircolazione indotta dai CGC (Brooks *et al.* 2021; Brusseau and Guo, 2014). Dopo il primo periodo di funzionamento, i pozzi del transetto in prossimità del CP3 sono stati ottimizzati e questo potrebbe spiegare la

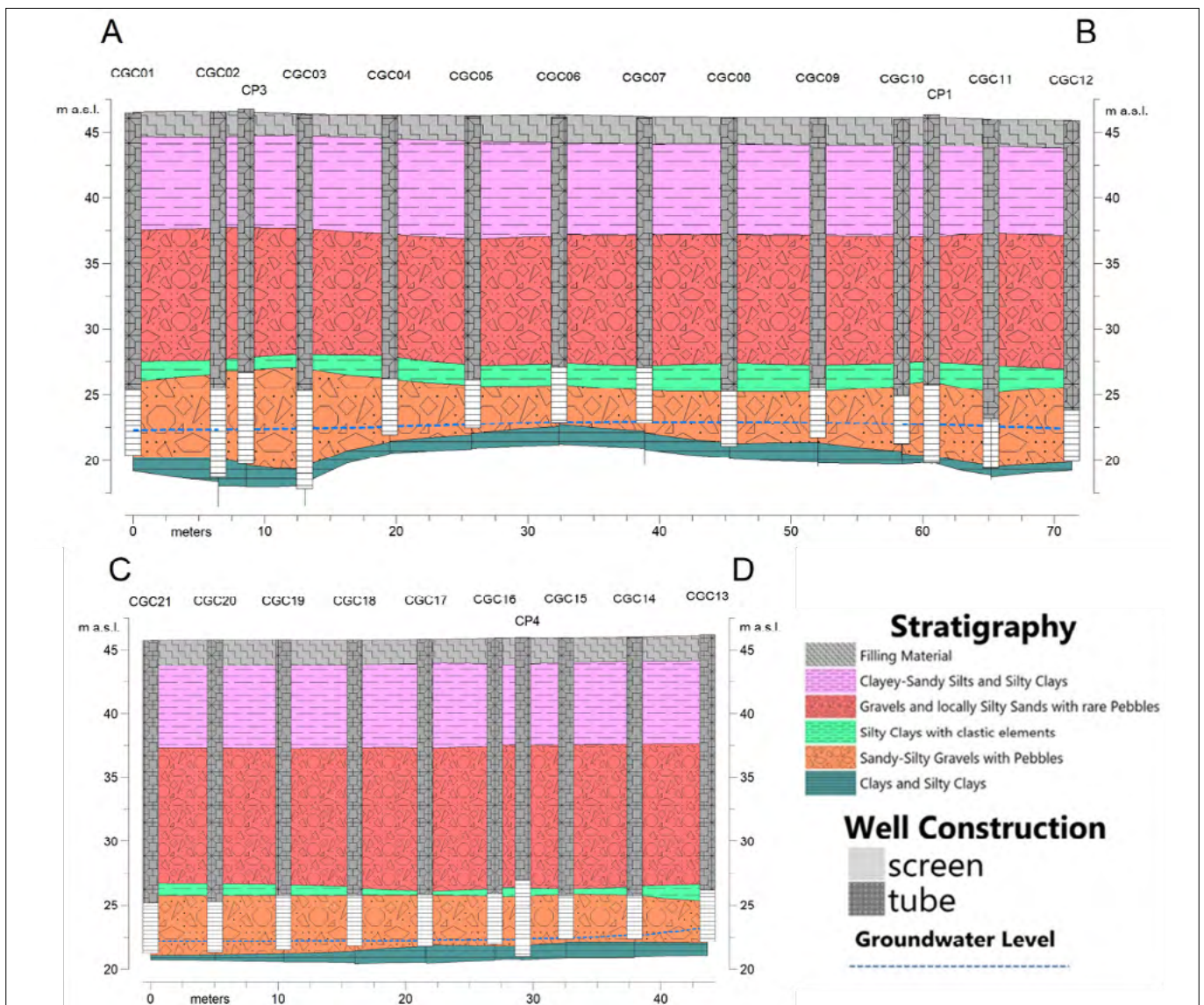


FIGURA 5. Sezioni idrostratigrafiche realizzate in corrispondenza delle barriere di intervento A-B e C-D con tecnologia CGC-AS e sovrapposte sia agli schemi costruttivi dei pozzi che al livello piezometrico misurato.

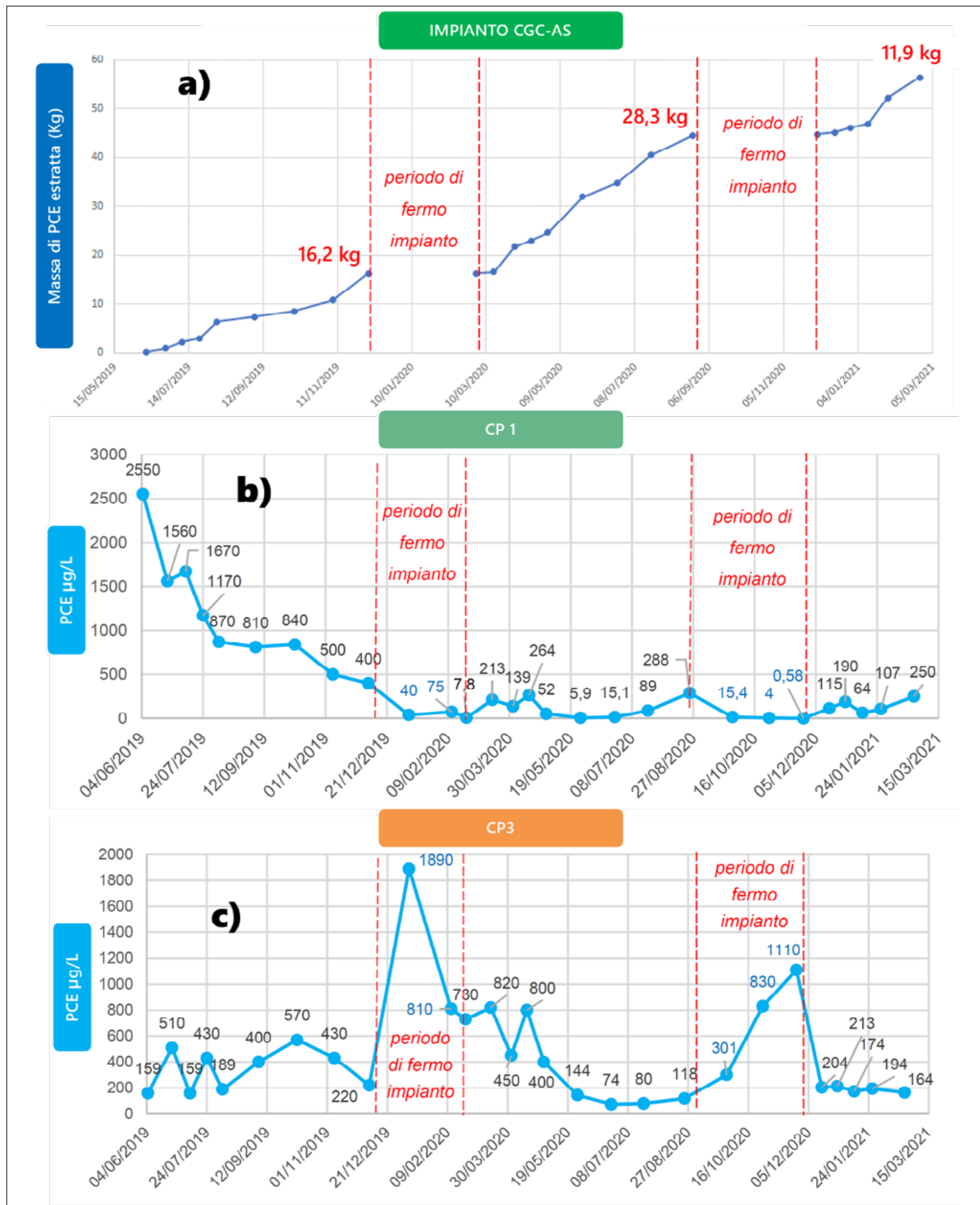


FIGURA 6. Andamento della massa di PCE estratta (in kg) nel tempo, dall'avvio dell'impianto IEG CGC-AS[®] annesso alla barriera A-B (a). Andamento delle concentrazioni di PCE rilevate (µg/L) nel tempo presso il CP1 (b) e al CP3 (c).

maggior efficacia di rimozione nel secondo e terzo periodo. Il rebound osservato conferma però che nella zona di influenza di questa porzione sia necessario continuare a mantenere attivo il sistema.

Per quanto riguarda la seconda installazione, che è stata realizzata lungo la barriera C - C di Fig. 3 e Fig. 5, i dati raccolti confermano l'efficacia della tecnologia applicata

in termini di rimozione della massa di PCE presente nelle acque sotterranee, seppure ancora non si riscontri una stabile e significativa riduzione delle concentrazioni nei piezometri di controllo. La massa rimossa di inquinanti, stimata in base al flusso di trattamento in entrata e alle portate dell'impianto, ammonta a 29,5 kg nei primi sei mesi operativi, confermando anche in questo caso la grande effi-

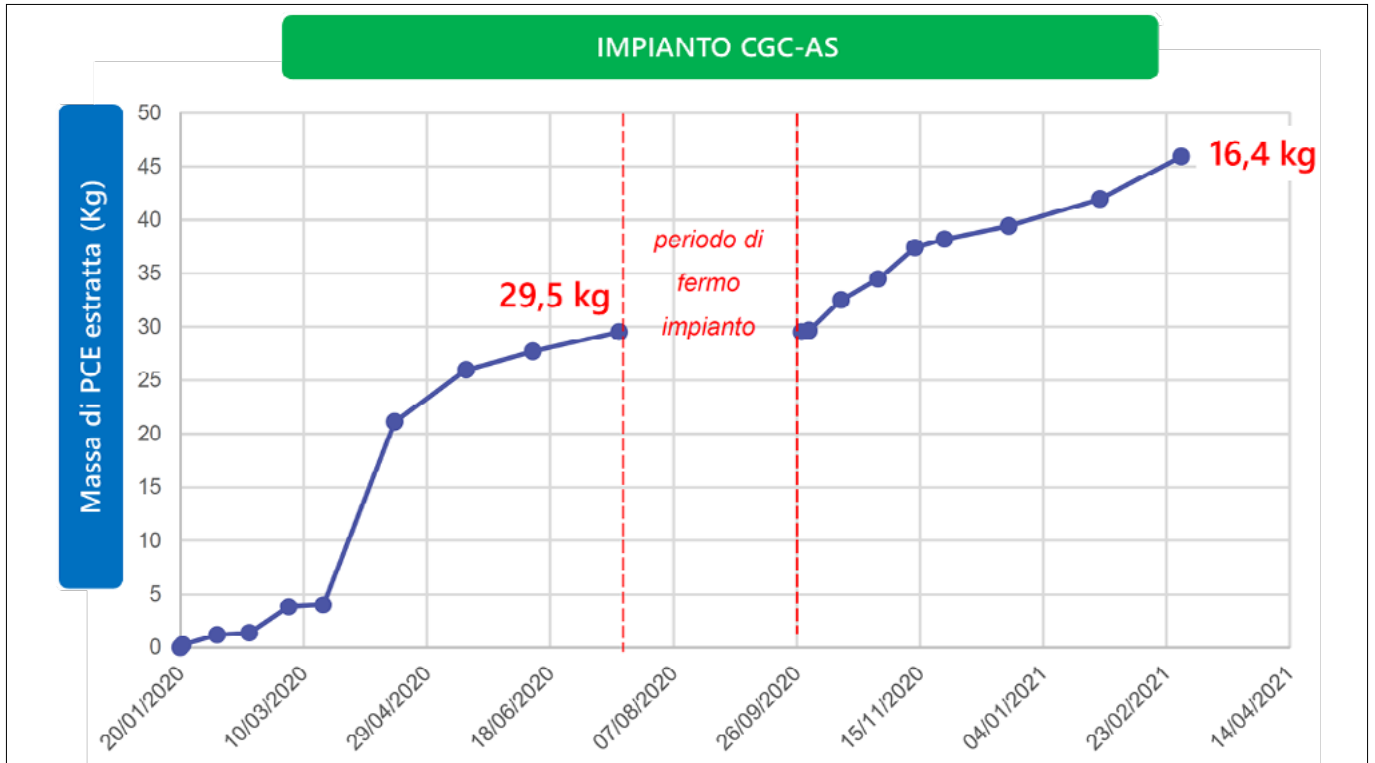


FIGURA 7. Andamento della massa di PCE estratta (in kg) nel tempo dall'avvio dell'impianto IEG CGC-AS[®] annesso alla barriera C-D.

cacia della tecnologia identificata nella peculiare situazione idrogeologica e di contaminazione.

La seconda tecnologia di bonifica implementata ha previsto l'iniezione di reagenti nell'acquifero. Studi di microcosmo condotti su campioni di acquifero e acqua di falda prelevati in sito hanno evidenziato la difficoltà di stimolare efficacemente la dechlorazione riduttiva biologica con un potenziale accumulo di cloruro di vinile. Si è quindi adottata una tecnologia basata sulla combinazione di adsorbimento e riduzione chimica che eviti la potenziale formazione di VC.

I 20 punti di iniezione sono stati posizionati lungo una linea di circa 50 m (E - F in Fig. 3). La sezione stratigrafi-

ca presentata in Fig. 8 dimostra come le iniezioni hanno interessato l'orizzonte sabbioso-ghiaioso dell'acquifero, riscontrato ad una profondità di 22 m.

I risultati restituiti dai primi 6 mesi di monitoraggio al CP7, uno dei piezometri di controllo realizzati nel transetto, evidenziano una rapida riduzione della contaminazione. I valori delle concentrazioni di PCE mostrano una rapida riduzione, di circa il 90%, a partire dai primi due mesi dopo l'iniezione (Fig. 9a). Nel piezometro di monitoraggio, PZ1, che si trova circa 5 m a valle del profilo di iniezione, la rapida e quantitativa diminuzione del PCE si è verificata invece con un successivo aumento della concentrazione di 1,2-DCE (Fig. 9b).

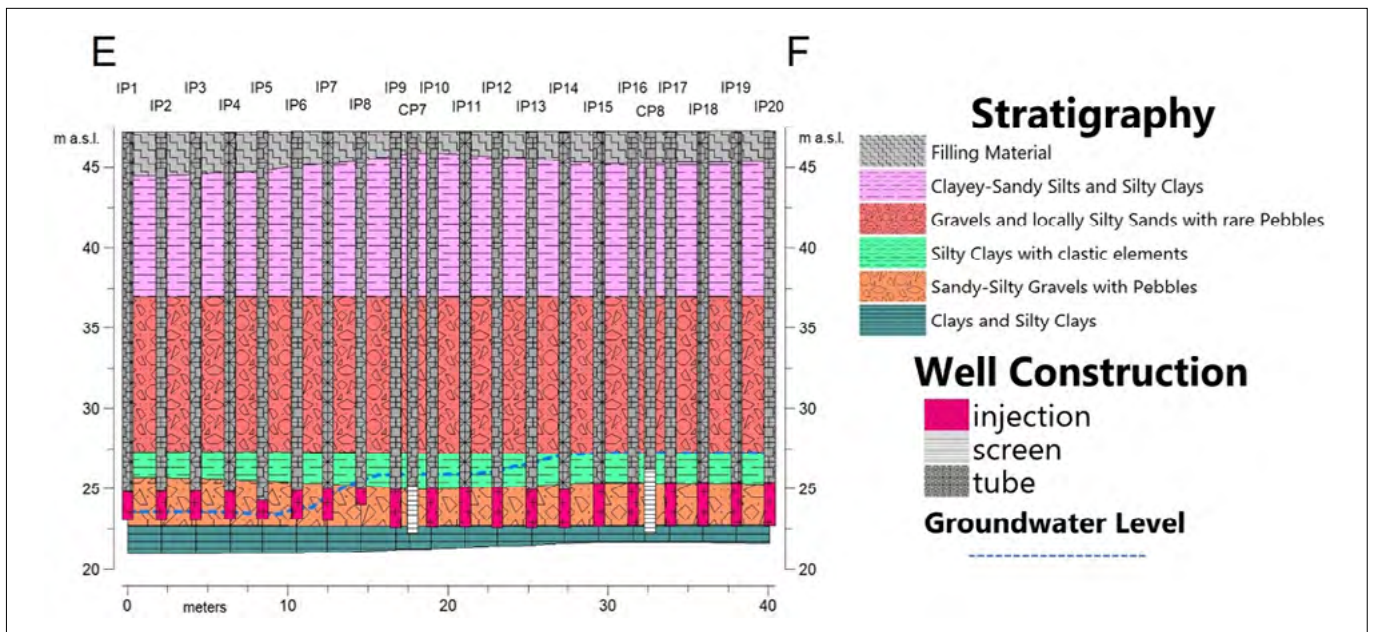


FIGURA 8. Profilo idrostratigrafico della barriera adsorbente e riducente dove sono stati iniettati PlumeStop[®] e S-MicroZVI[®], sovrapposto alla configurazione delle stazioni di iniezione e al livello piezometrico misurato.

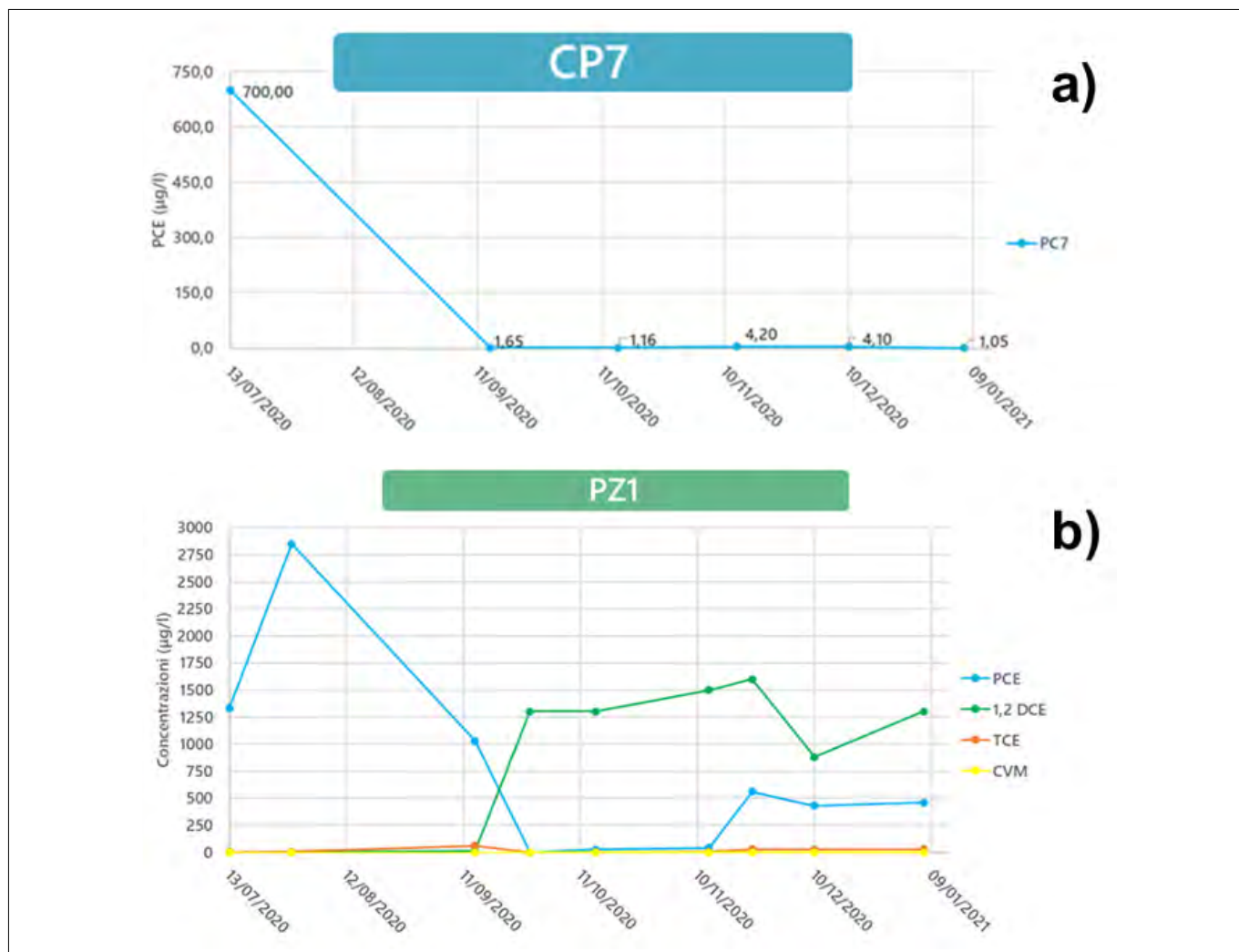


FIGURA 9. Concentrazioni di PCE misurate nel punto di controllo dell'intervento di iniezione CP7 (a). Andamento delle concentrazioni dei parametri PCE, TCE, 1,2-DCE e VC nel piezometro di monitoraggio PZ1 (b).

Mentre la riduzione all'interno del transetto di iniezione sembra ragionevolmente ascrivibile sia all'adsorbimento che al rapido processo di dechlorazione abiotica del PCE, quanto si osserva nel piezometro di monitoraggio PZ1, sembra almeno parzialmente attribuibile ad un evento di biodegradazione da parte di batteri autoctoni (Aulenta *et al.* 2007). La rapida e quantitativa diminuzione del PCE è avvenuta con un successivo aumento della concentrazione di 1,2-DCE, tipico sottoprodotto di degradazione biologica riduttiva e non presente nella riduzione abiotica operata dal ferro. La stimolazione parziale della attività biologica potrebbe essere attribuita alla presenza di carbonio organico fermentabile utilizzato nelle sospensioni di ferro e carbone attivo. Appare comunque ragionevole ipotizzare che l'attività dechlorante dei microrganismi sia destinata ad esaurirsi una volta terminato l'apporto di donatori di elettroni. I dati attualmente raccolti non permettono di discriminare quantitativamente l'effetto di rimozione dovuto all'adsorbimento su carbone attivo, alla riduzione chimica promossa dal ferro zerovalente e alla dechlorazione riduttiva biologica (Wu *et al.* 2020). Tuttavia, la tecnica di bonifica scelta appare al momento particolarmente efficace nell'abbattimento delle concentrazioni di PCE, efficacia che verrà comunque confermata nelle seguenti campagne di monitoraggio previste dal progetto di bonifica.

4. CONCLUSIONE

La integrazione di dati geologici, chimici e fisici ha consentito di irrobustire il MCS, come base indispensabile per la gestione di un pennacchio di contaminazione di derivazione da un evento primario storico e presente in un'area residenziale urbana caratterizzata da molti limiti nella operatività. I risultati ottenuti con campagna integrativa MIP hanno suggerito la presenza sporadica di accumuli di PCE in corrispondenza della base dello spessore dell'acquifero saturo e sopra i limitati spessori di acqua presenti e nei livelli sovrastanti a bassa permeabilità.

L'architettura multidisciplinare del geodatabase e il modello composito multi-sorgente risultante hanno indirizzato la localizzazione, il dimensionamento e la configurazione degli interventi. A seconda del livello di contaminazione riscontrato e delle peculiari caratteristiche logistiche dell'area, sono state identificate tre modalità diverse per la gestione del pennacchio.

Nelle aree a concentrazione inferiore si è mantenuto il monitoraggio della attenuazione naturale, in quelle a concentrazione intermedia sono stati indicati interventi di iniezione di miscele combinate carbone attivo-ferro micro-metrico (PlumeStop® e S-MicroZVI®, Regensis), mentre in quelle a più elevata concentrazione sono stati identificati interventi basati sulla mobilitazione dei contaminanti in

una corrente gassosa da trattare esternamente (tramite pozzi IEG CGC-AS[®]).

Il monitoraggio idrochimico e la stima della massa estratta dimostrano la significativa capacità del dispositivo IEG CGC-AS[®] di abbattere il contaminante primario. Le analisi chimiche dell'acqua campionata presso i CP dimostrano il declino generale delle concentrazioni di PCE disciolto nelle acque sotterranee e consentono di valutare possibili effetti di rebound durante i periodi di interruzione, agendo conseguentemente.

Il monitoraggio del trattamento con PlumeStop[®] e S-MicroZVI[®] rivela la significativa riduzione delle concentrazioni di PCE nei CP (circa il 90% a partire dai primi due mesi dopo l'iniezione) e la contemporanea formazione di DCE leggermente più a valle dei punti di iniezione. Ciò è probabilmente attribuibile all'attività di dechlorazione che sarà comunque limitata dalla mancanza di donatore di elettroni.

I risultati dimostrano come sulla base di modelli concettuali del sito contaminato, sufficientemente robusti, e identificando conseguentemente le più adatte tecnologie di intervento sia possibile una progettazione appropriata e la corretta gestione di aree urbane residenziali con vincoli logistici e potenziali impatti secondari particolarmente impegnativi.

BIBLIOGRAFIA

- AULENTA F., PERA A., ROSSETTI S., PETRANGELI PAPINI M., MAJONE M. (2007), *Relevance of side reactions in anaerobic reductive dechlorination microcosms amended with different electron donors*. Water Research. 41, Issue 1, 27-38. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.09.019>.
- BROOKS M.C., YARNEY E., HUANG J. (2021), *Strategies for Managing Risk due to Back Diffusion*. Groundwater Monit. R. 41: 76-98. <https://doi.org/10.1111/gwmr.12423>.
- BRUSSEAU M.L., GUO Z., (2014), *Assessing contaminant-removal conditions and plume persistence through analysis of data from long-term pump-and-treat operations*. Journal of Contaminant Hydrology. 164, 16-24. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.05.004>.
- CIAMPI P., ESPOSITO C., PETRANGELI PAPINI M. (2019a), *Hydrogeochemical Model Supporting the Remediation Strategy of a Highly Contaminated Industrial Site*. Water 11(7), 1371. <https://doi.org/10.3390/w11071371>.
- CIAMPI P., ESPOSITO C., VIOTTI P., BOAGA J., CASSIANI G., PETRANGELI PAPINI M. (2019b), *An Integrated Approach Supporting Remediation of an Aquifer Contaminated with Chlorinated Solvents by a Combination of Adsorption and Biodegradation*. Appl. Sci. 9(20), 4318. <https://doi.org/10.3390/app9204318>.
- CIAMPI P., ESPOSITO C., BARTSCH E., ALESI E.J., PETRANGELI PAPINI M. (2021a), *3D dynamic model empowering the knowledge of the decontamination mechanisms and controlling the complex remediation strategy of a contaminated industrial site*. Science of The Total Environment, 148649. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148649>.
- CIAMPI P., ESPOSITO C., CASSIANI G., DEIDDA G.P., RIZZETTO P., PETRANGELI PAPINI M. (2021b), *A field-scale remediation of residual light non-aqueous phase liquid (LNAPL): chemical enhancers for pump and treat*. Environ. Sci. Pollut. Res. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14558-2>.
- FAN D., GILBERT E.J., FOX T. (2017), *Current state of in situ subsurface remediation by activated carbon-based amendments*. Journal of Environmental Management 204 (2): 793-803. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.014>.
- GOLTZ M.N., GANDHI R.K., GORELICK S.M., HOPKINS G.D., SMITH L.H., TIMMINS B.H., MCCARTY P.L. (2005), *Field Evaluation of In Situ Source Reduction of Trichloroethylene in Groundwater Using Bioenhanced In-Well Vapor Stripping*. Environmental Science & Technology 39, (22): 8963-8970. DOI: 10.1021/es050628f.
- GONEN O., GVIRTZMAN H. (1997), *Laboratory-scale analysis of aquifer remediation by in-well vapor stripping 1. Laboratory results*. Journal of Contaminant Hydrology 29(1): 23-39. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(96\)00093-9](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(96)00093-9).
- KATZ Y., GVIRTZMAN H. (2000), *Capture and cleanup of a migrating VOC plume by the in-well vapor stripping: a sand tank experiment*. Journal of Contaminant Hydrology 43(1): 25:44. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(99\)00096-0](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(99)00096-0).
- KUEPER B.H., STROO H.F., VOGEL C.M., WARD C.H. (2014), *Chlorinated Solvent Source Zone Remediation*. Springer, New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-6922-3>.
- LEINS C. (1994), *Hydrogeologische Untersuchungen zur Sanierung eines LCKW-Schadensfalles mit Koaxialer Grundwasserbelüftung*. Mitt. Ing.-u. Hydrogeol. Band 56, Universität Aachen, 105 pages.
- LEINS C., ALESI E.J., REHNER G. (1994), *Zirkulationsströmungen im Aquifer infolge koaxialer Grundwasserbelüftung zur Entfernung von LHKW*. TerraTech 4/5: 54-56, Mainz.
- MACKAY D.M., CHERRY J.A. (1989), *Groundwater contamination: pump-and-treat remediation*. Environmental Science & Technology 1989 23 (6): 630-636. DOI: 10.1021/es00064a001.
- MCCALL W., CHRISTY T.M., PIPP D., TERKELSEN M., CHRISTENSEN, A., WEBER, K., ENGELSEN, P. (2014), *Field Application of the Combined Membrane-Interface Probe and Hydraulic Profiling Tool (MiHpt)*. Groundwater Monit R 34: 85-95. <https://doi.org/10.1111/gwmr.12051>.
- WU N., ZHANG W., WEI W., YANG S., WANG H., SUN Z., SONG Y., LI P., YANG Y. (2020), *Field study of chlorinated aliphatic hydrocarbon degradation in contaminated groundwater via micron zero-valent iron coupled with biostimulation*. Chemical Engineering Journal 384. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123349>.

Il manuale IRSA-ISPRA-ARPAV “Sviluppo e valutazione di modelli di flusso in acquiferi porosi”: uno strumento condiviso per favorirne la rappresentatività e l’ utilità

The IRSA-ISPRA-ARPAV manual “Development and evaluation of flow models in porous aquifers”: a shared tool to promote their representativeness and usefulness

EMANUELE ROMANO^{1*}, CHIARA FIORI², MASSIMO MAZZOLA³, ELISABETTA PREZIOSI¹, MAURIZIO GUERRA²

¹ IRSA-CNR Istituto di Ricerca sulle Acque - Consiglio Nazionale delle Ricerche, Area della Ricerca di Roma 1, Montelibretti, Roma

² ISPRA Istituto Superiore per la Ricerca e la Protezione Ambientale, Dipartimento Difesa del Suolo/Servizio Geologico d’Italia, Roma

³ ARPAV – Arpa Veneto, Dipartimento Provinciale di Vicenza, Servizio Monitoraggio e Valutazioni, Vicenza

*Corresponding author: emanuele.romano@irsa.cnr.it

SOMMARIO

L’implementazione di modelli numerici di flusso e di trasporto dei contaminanti nelle acque sotterranee sta acquisendo sempre maggiore importanza, sia nell’ambito dei procedimenti di bonifica dei siti contaminati ai fini della definizione e progettazione degli interventi di messa in sicurezza e bonifica delle acque di falda, sia a scala di bacino o sottobacino per la caratterizzazione e la gestione delle risorse idriche sotterranee. In tale contesto risulta di primaria importanza che le amministrazioni pubbliche e gli organi di controllo, in qualità di revisori o committenti dei modelli stessi, si dotino di un riferimento metodologico che guidi da un lato l’implementazione, dall’altro la valutazione dei modelli numerici.

Nel marzo 2021 l’Istituto di Ricerca sulle Acque del Consiglio Nazionale delle Ricerche, l’Istituto Superiore per la Ricerca e la Protezione Ambientale e l’Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della regione Veneto hanno pubblicato nell’ambito della collana “Manuali e Linee Guida” un manuale del titolo *Sviluppo e valutazione di modelli di flusso in acquiferi porosi* (193/2021). Scopo principale di tale manuale è di proporre degli schemi operativi, elaborati nella forma di *schede di valutazione*, che guidino passo per passo il modellista nel lavoro di sviluppo del modello e l’eventuale valutatore nel formulare un giudizio basato su elementi condivisi. Il documento complessivo fornisce gli elementi necessari per un uso efficace di tali schemi operativi. Una prima scheda riassume obiettivi e prodotti di ogni fase del lavoro: essa può essere utilizzata per una verifica speditiva della completezza del lavoro svolto, senza entrare nel merito della validità del modello. Le rimanenti schede possono essere utilizzate sia in fase di sviluppo del modello, per evidenziare gli eventuali punti critici, che in fase di verifica.

Parole chiave: modelli numerici, flusso in acquiferi porosi, linee guida

ABSTRACT

The implementation of numerical models of flow and transport of contaminants in groundwater is becoming increasingly important, both in the context of remediation procedures of contaminated sites for the purpose of defining and planning interventions for the safety and remediation of water groundwater, both at basin or sub-basin scale for the characterization and management of groundwater resources. In this context, it is of primary importance that public administrations and control agency, as auditors or clients of the models themselves, have a methodological reference that guides the implementation and the evaluation of numerical models on the other.

In March 2021 the Water Research Institute of the National Research Council, the Higher Institute for Research and Environmental Protection and the Regional Agency for Environmental Protection of the Veneto region published as part of the series “Manuals and Guide” a manual entitled *Sviluppo e valutazione di modelli di flusso in acquiferi porosi* (193/2021) (Development and evaluation of flow patterns in porous aquifers). The main purpose of this manual is to propose operational schemes, developed in the form of evaluation sheets, which guide the model maker step by step in the work of developing the model and any evaluator in formulating an opinion based on shared elements. The overall document provides the elements necessary for an effective use of these operational schemes. A first sheet summarizes the objectives and products of each phase of the work: it can be used for a quick check of the completeness of the work performed, without going into the merits of the validity of the model. The remaining cards can be used both in the model development phase, to highlight any critical points, and in the verification phase.

Keywords: numerical models, groundwater in porous media, guidelines

DESCRIZIONE

Il Manuale può quindi essere utilizzato con diversi obiettivi: 1) supportare il modellista nella implementazione del modello evidenziando gli elementi critici e le eventuali lacune esistenti; 2) consentire un agevole scambio di informazioni tra committente e modellista, per una verifica puntuale del lavoro sia in corso d'opera che alla consegna; 3) fornire al committente elementi utili per una valutazione critica del lavoro del modellista.

In tabella 1 è riportata la prima "scheda di valutazione", riassuntiva delle fasi di lavoro proposte per lo sviluppo di un modello di flusso in acquiferi porosi.

Sebbene una parte delle valutazioni suggerite nelle schede di valutazione tecniche necessiti di competenze specifiche, si è tuttavia cercato di introdurre elementi di valutazione concreti, in genere di carattere matematico e quindi quantificabili, per facilitare una valutazione del prodotto finale basata su criteri oggettivi anche da parte di profili privi di una preparazione di tipo strettamente modellistico.

Infatti nell'analisi di letteratura che propedeutica alla redazione del Manuale gli Autori hanno potuto constatare come alcuni degli errori più comuni nello sviluppo di modelli di flusso possano essere evitati facendo riferimento a semplici benchmark che devono essere verificati e in mancanza dei quali la rappresentatività del modello è messa in discussione.

Ne riportiamo due a titolo di esempio.

Comportamento idraulico dell'acquifero sulla frontiera dell'area di interesse e assegnazione delle opportune condizioni al contorno

In fase di elaborazione del modello concettuale di riferimento è necessario identificare il bilancio idrogeologico dell'acquifero ed eventualmente della porzione di acquifero interessata dalla modellazione. Tra gli elementi necessari per la definizione del bilancio, il comportamento idraulico dell'acquifero sulla frontiera dell'area di interesse, che determina le portate di scambio tra il sistema in esame e l'esterno attraverso i suoi margini, assume spesso un ruolo fondamentale.

Quando possibile è opportuno usare i limiti idrogeologici naturali del sistema come confini del modello che frequentemente corrispondono alla presenza di formazioni geologiche a bassa permeabilità o a un esteso corpo idrico superficiale. Limiti di tipo idraulico possono essere definiti in corrispondenza, ad esempio, di uno spartiacque sotterraneo o di linee di flusso (condizioni di flusso imposto pari a zero).

In questi casi occorre valutare la stazionarietà delle condizioni durante il periodo di simulazione, poiché questi confini sono variabili nel tempo. La correttezza nella definizione dei limiti è fondamentale affinché il modello sia rappresentativo della realtà idrogeologica in esame; vanno quindi identificati con attenzione e descritti accuratamente. Qualora i confini dell'area di interesse non coincidano con i limiti idrogeologici dell'acquifero, si suggerisce di definire il bilancio idrogeologico sia sull'intero bacino che sull'area di interesse, dal momento che il bilancio dell'area

di interesse è strettamente legato, almeno sulla frontiera, al flusso a scala di bacino. Il comportamento idraulico dell'acquifero sulla frontiera dell'area di interesse viene implementato matematicamente nel modello numerico mediante l'assegnazione di opportune *condizioni al contorno*. Nell'individuazione di tale comportamento occorre individuare:

1. I tratti della frontiera (o le aree interne al dominio) in corrispondenza delle quali l'altezza piezometrica risulta indipendente dal valore dei termini di sorgente (sulla definizione dei *termini di sorgente* si veda oltre). Tale situazione si verifica tipicamente quando l'acquifero si trova in contatto idraulico con un corpo idrico superficiale e l'altezza piezometrica coincide con l'altezza idrometrica. Situazioni di questo tipo vengono modellate assegnando condizioni al contorno di *Dirichlet* o di *carico imposto* o del *I tipo*.
2. I tratti della frontiera in corrispondenza dei quali sono ipotizzabili scambi idrici con l'esterno nulli. Tale frontiera coincide generalmente con tratti di frontiera paralleli al flusso oppure con superfici caratterizzate da forti contrasti di conducibilità idraulica (ad esempio, strati ghiaioso-sabbiosi limitati da strati argillosi). È questo il caso, ad esempio, del flusso idrico attraverso depositi di versante che alimenta acquiferi di valle. Gli scambi al contorno di questo tipo vengono modellati assegnando condizioni al contorno di *Neumann* o di *flusso imposto* o del *II tipo*.
3. I tratti della frontiera in corrispondenza dei quali sono ipotizzabili scambi idrici con l'esterno diversi da zero. È il caso, ad esempio, di zone pedemontane, in corrispondenza delle quali si infiltra l'acqua di ruscellamento raccolta sui versanti oppure di aree nelle quali avvengono scambi tra corpi idrici superficiali e acquifero governati dalle differenze di potenziale tra essi o, ancora, di tratti di frontiera in corrispondenza dei quali si ipotizzano portate in ingresso / uscita da porzioni di acquifero poste a monte o a valle rispetto al dominio di interesse. Gli scambi al contorno di questo tipo vengono modellati assegnando condizioni al contorno di *Neumann* o di *flusso imposto* o del *II tipo* oppure condizioni al contorno di *Cauchy* o *miste* o del *III tipo*.

Se nell'elaborazione del modello concettuale di riferimento si prendono in considerazione in maniera stringente gli elementi prima elencati è possibile evitare alcuni degli errori più comuni nello sviluppo di un modello di flusso. Tra questi possiamo citare:

- a. L'imposizione di condizioni al contorno di *Dirichlet* o di *carico imposto* o del *I tipo* in assenza di estesi corpi idrici superficiali. In assenza di estesi corpi idrici superficiali è infatti raro che l'altezza piezometrica risulti indipendente dal valore dei termini di sorgente (cioè dal valore delle portate in estrazione o in immissione in punti interni al dominio di flusso)
- b. L'imposizione di condizioni al contorno costanti nel tempo. A meno che i limiti dell'acquifero o dell'area dell'interesse non coincidano con superfici che determinano forti contrasti di conducibilità idraulica (ad

Tabella 1

Fase di lavoro	Punti chiave
Definizione degli obiettivi del modello	<p>Descrizione degli obiettivi del modello</p> <p>Descrizione dei fenomeni da modellare</p> <p>Individuazione dei dati necessari relativi alle variabili di input</p> <p>Individuazione dei dati necessari relativi alle variabili di output</p> <p>Individuazione dei dati necessari relativi ai parametri idrogeologici</p> <p>Individuazione della scala spaziale</p> <p>Individuazione della scala temporale</p>
Analisi dei dati disponibili	<p>Classificazione dei dati disponibili</p> <p>Attribuzione di un range di incertezza ai dati disponibili</p> <p>Valutazione dell'adeguatezza dei dati disponibili rispetto agli obiettivi del modello</p>
Elaborazione del modello concettuale di riferimento	<p>Definizione della geometria dell'acquifero e dell'area di interesse, identificazione dei livelli acquiferi, acquicludi e acquitardi.</p> <p>Individuazione delle condizioni al contorno.</p> <p>Elaborazione della piezometria (o delle piezometrie) di riferimento ed analisi dell'attendibilità delle piezometrie elaborate.</p> <p>Valutazione del bilancio globale dell'acquifero, stima di tutti i termini che possono concorrere alla definizione del bilancio complessivo e relativa incertezza</p> <p>Distribuzione dei parametri idrogeologici (conducibilità o trasmissività, coefficiente di immagazzinamento/porosità efficace) e valutazione del range di incertezza associato.</p>
Scelta del codice di calcolo	<p>Specifiche contrattuali relative ai software utilizzati e alla proprietà dei software stessi</p>
Implementazione del modello numerico	<p>Scelta del regime di flusso</p> <p>Definizione del dominio spaziale e del dominio temporale</p> <p>Definizione degli schemi numerici di discretizzazione spaziale e temporale</p> <p>Definizione delle condizioni al contorno.</p> <p>Assegnazione delle condizioni iniziali</p> <p>Attribuzione dei valori numerici dei parametri idrogeologici ad ogni elemento che costituisce la discretizzazione del dominio di flusso.</p> <p>Attribuzione dei valori numerici dei termini di sorgente ad ogni elemento che costituisce la discretizzazione del dominio di flusso.</p> <p>Implementazione del modello all'interno del codice di calcolo scelto (creazione dei file necessari per la fase di calcolo).</p>
Fase di calcolo	<p>Definizione dei metodi risolutivi adottati e dei criteri di convergenza</p> <p>Altezze piezometriche calcolate nei punti in corrispondenza dei quali sono stati raccolti i dati di piezometria.</p> <p>Tabelle riassuntive del bilancio globale e locale</p>
Calibrazione del modello	<p>Mappe piezometriche simulate</p> <p>Verifica della congruenza tra risultati del modello e osservazioni sperimentali.</p> <p>Mappe della distribuzione spaziale dei parametri soggetti a calibrazione</p>
Validazione del modello	<p>Scelta di una seconda situazione di flusso differente rispetto a quella utilizzata nella fase di calibrazione</p> <p>Verifica della congruenza tra risultati del modello e osservazioni sperimentali.</p> <p>In caso di incongruenza tra modello e simulazioni → verifica della fonte di errore: Stima errata dei parametri idrogeologici o dei valori di input → nuova fase di calibrazione. Inconsistenza fisica del modello concettuale di riferimento → riformulazione del modello concettuale.</p>
Analisi di sensibilità e utilizzo del modello come strumento previsionale	<p>Mappe piezometriche e/o dati relativi ai flussi idrici calcolati in funzione di diversi valori delle variabili di input</p> <p>Analisi di sensibilità sui risultati delle simulazioni predittive</p>
Elaborazione della relazione finale e consegna del modello	<p>Relazione finale nel formato (o nei formati) concordati.</p> <p>Files necessari affinché il committente sia in grado di riprodurre le simulazioni effettuate</p>

esempio in corrispondenza di affioramenti di strati impermeabili o semi-permeabili) e che quindi possano essere modellate mediante condizioni a flusso nullo, occorre verificare molto attentamente se le condizioni al contorno non varino nel tempo ad una scala temporale paragonabile a quella del fenomeno o dei fenomeni che si intendono modellare. In quest'ultimo caso, infatti, le variazioni osservate delle altezze piezometriche possono essere determinate non solo alla variazione nel tempo dei termini di sorgente (ad esempio del termine di ricarica), ma anche alla variazione nel tempo delle condizioni al contorno, inficiando così le successive fasi di calibrazione e di validazione.

La validazione del modello

L'obiettivo della fase di validazione del modello è la valutazione della capacità del modello numerico già calibrato di simulare il comportamento del medesimo sistema acquifero in una situazione di flusso diversa da quella utilizzata per la calibrazione.

Il confronto tra osservato e simulato deve essere effettuato, sia in fase di calibrazione che in fase di validazione, sui valori delle altezze piezometriche calcolati in corrispondenza dei punti di misura. Nel manuale sono proposti i seguenti strumenti, grafici e statistici, per effettuare tale confronto:

- *Grafico di dispersione "valori osservati vs. valori simulati"*.
- *Grafico di dispersione "valori osservati vs. residui"*.
- *Mappa dei residui*.
- *Istogramma dei residui*.
- *Analisi statistica dei residui*. a) analisi di massimi e minimi di residui per la ricerca di outliers; b) mean bias (media dei residui); c) Radice dell'errore quadratico medio (RMSE); d) Coefficiente di asimmetria

Per validare il modello è necessario identificare una situazione di flusso, diversa da quella utilizzata in fase di calibrazione, della quale si conoscano la piezometria di riferimento, le condizioni al contorno e il valore delle variabili di input che si suppone determinino tale situazione di flusso. Una volta introdotti i valori dei parametri di input si procede al confronto tra valori di piezometria osservati e simulati utilizzando gli stessi strumenti grafici e statistici presentati nel paragrafo relativo alla calibrazione del modello. La validazione può essere considerata soddisfacente se i residui o le differenze tra osservazioni e simulazioni sono dello stesso ordine di grandezza o hanno le stesse proprietà statistiche di quelle ritrovate in fase di calibrazione. La fase di validazione è imprescindibile affinché il modello di flusso possa essere considerato attendibile, dal momento che un modello calibrato rispetto ad una sola situazione di flusso non può considerarsi di per sé stesso rappresentativo della realtà in esame. A tale proposito osserviamo che:

- Nella modellazione del flusso in condizioni stazionarie esistono almeno due parametri rispetto ai quali effettuare la calibrazione: il campo delle conducibilità k e la distribuzione dei termini di sorgente Q . In generale possono esistere infinite combinazioni di k e Q che inserite

nel modello come dati di input consentono di simulare la medesima piezometria. Di conseguenza, a meno di non conoscere con esattezza la distribuzione dell'uno o dell'altro (cosa pressoché impossibile), sono necessari almeno due insiemi di dati, relativi a due condizioni di flusso differenti, per poter validare il modello. È inoltre necessario verificare che le piezometrie utilizzate facciano riferimento a condizioni di equilibrio dell'acquifero.

- Nella modellazione del flusso in condizioni transitorie i parametri rispetto ai quali effettuare la calibrazione sono almeno tre (distribuzione di conducibilità idraulica, porosità efficace/coefficiente di immagazzinamento specifico e termine di sorgente). Per tale motivo affinché un modello in condizioni transitorie sia validato è necessario possedere i dati relativi a tre condizioni di flusso differenti. Esse possono essere:
 - Due insiemi di dati indipendenti in stazionario e un insieme di dati in transitorio.
 - Un insieme di dati indipendente in stazionario e due insiemi di dati in transitorio.
 - Tre insiemi di dati indipendenti in transitorio.

Qualora si possieda una serie temporale sufficientemente lunga, è possibile utilizzare i dati relativi ad un primo periodo per la calibrazione e i rimanenti dati per la validazione

In tutti i casi descritti, la disponibilità di nuovi dati, ottenuti anche dopo la validazione del modello, deve essere considerata ed eventualmente portare a revisionare il modello.

Conclusioni

Il manuale proposto, redatto in stretta collaborazione da IRSA-CNR, ISPRA e ARPAV, lungi dall'essere un manuale esaustivo che affronta tutte le problematiche connesse con lo sviluppo di modelli di flusso in acquiferi porosi, si propone tuttavia come uno strumento operativo che possa fungere da base comune per tutti coloro che implementano o utilizzano tale strumento nell'ambito della gestione delle risorse idriche sotterranee o delle bonifiche.

La struttura proposta è organizzata in "schede di valutazione" che possono essere utilizzate innanzitutto come "road-map" del lavoro da svolgere, a partire dalla definizione degli obiettivi e della conseguente raccolta e organizzazione dei dati necessari. Speriamo di esserci riusciti.

Progettazione di una evapotranspiration cover (ET cover) su una vecchia discarica di rifiuti solidi urbani, il caso di Joppolo (VV)

Design of an evapotranspiration cover on an old municipal solid waste landfill, the case of Joppolo

PAOLO SCONOCCHIA^{1*}, ANDREA SCONOCCHIA¹, NINO TARANTINO²

¹ Arpa Umbria, Servizio Bonifiche e Progetti Speciali

² Ufficio commissariale Discariche- Capo Divisione Coordinamento e Attuazione Operativa Interventi

* Corresponding author: p.sconocchia@arpa.umbria.it

SOMMARIO

Nell'ambito di una collaborazione tra il Commissario Straordinario per la Bonifica delle Discariche Abusive Gen. di Brigata CC Giuseppe Vadalà e Arpa Umbria, è stata sviluppata la progettazione di un intervento di ET cover per la messa in sicurezza di una ex discarica di RSU ubicata nel Comune di Joppolo (VV). L'obiettivo di questo articolo è descrivere la progettazione realizzata e il percorso tecnico scientifico che ha guidato le valutazioni e le scelte progettuali fatte. Oltre alle informazioni ambientali derivate dalle attività di caratterizzazione svolte sul sito è stato necessario operare una valutazione delle caratteristiche ecologiche dell'area di intervento basata su un'analisi dei dati climatici. È stato costruito il diagramma climatico di Walter & Lieth e si è proceduto a calcolare diversi indici climatici. La progettazione dell'intervento ha portato all'individuazione di due specie da impiegare, che sono *Phyllirea latifolia* L. e *Pistacia lentiscus* L.; è stato definito il modulo di impianto e il protocollo di gestione della ET cover. Uno specifico piano di monitoraggio della vegetazione è stato ideato per consentire la parametrizzazione delle performance del sistema.

L'attività svolta è servita a definire una linea di approccio preliminare per la progettazione di una ET cover, e a individuare alcuni elementi procedurali necessari a guidare le scelte tecniche per applicare una fitotecnologia con degli obiettivi ambientali specifici.

Parole chiave: ET cover, discariche, fitotecnologia, fitorimedio, messa in sicurezza, fitocapping, green remediation

ABSTRACT

The design of an ET cover intervention for the site securing of a landfill located in the municipality of Joppolo; was developed through a collaboration between the Extraordinary Commissioner for the Reclamation of Abusive Landfills Gen. of Brigade CC Giuseppe Vadalà and Arpa Umbria (Environmental Agency of Umbria Region). The purpose of this article is to describe the design carried out and the technical-scientific path that guided the evaluations and decisions made.

In addition to the environmental information derived from the site characterization it was necessary to make an assessment of the ecological characteristics of the intervention area based on a climatic analysis. The Walter & Lieth climate diagram was realized and various climate indices were calculated. The climatic analysis led to the identification of two species to be employed: *Phyllirea latifolia* L. and *Pistacia lentiscus* L..

We defined the implantation module and the ET cover management protocol. A specific vegetation monitoring plan as been defined to parameterize ET cover performance. The carried out activity allow us to define a preliminary line of approach to design ET cover. We try to identify a procedural approach to guide technical choices to apply phytotechnology with specific environmental objectives.

Keywords: phytoremediation, landfill, site securing, ET cover, green remediation

INTRODUZIONE

La gestione delle vecchie discariche precedenti al DPR 915 del 10 settembre 1982, rappresenta un problema che crea, ancora oggi, molti impatti di natura ambientale, sociale e economica. I problemi di natura ambientale sono legati alle caratteristiche, in molti casi ancora sconosciute, che possono avere queste discariche, mentre i danni economici sono riconducibili sia a quelli indotti dalle passività ambientali generate dalle discariche sia agli effetti della sentenza della Corte di Giustizia Europea del 2 dicembre 2014 n° C-196/13 che condanna l'Italia al pagamento di sanzioni pecuniarie per non aver dato esecuzione alla condanna del 2007 per inadempimento alle direttive europee sui rifiuti. La sentenza della Corte di Giustizia Europea condanna il nostro Paese a pagare una multa per le discariche non conformi. Il Governo Italiano, al fine di risolvere la problematica delle discariche in effrazione ha assegnato al Generale di Brigata CC Giuseppe Vadalà l'incarico di Commissario Straordinario per la Bonifica delle Discariche Abusive. Il Commissario attraverso l'apporto delle risorse umane, strumentali, economiche e logistiche dell'Arma dei Carabinieri, ha il compito di bonificare o mettere in sicurezza

le discariche e restituirle alla collettività. Nell'ambito della sua missione il Commissario nel febbraio 2020 ha stipulato un accordo con Arpa Umbria per il supporto alle attività di caratterizzazione e bonifica necessari all'adeguamento alla normativa vigente delle discariche abusive presenti sul territorio nazionale. Arpa Umbria da anni approfondisce e promuove l'impiego delle fitotecnologie per la risoluzione delle criticità ambientali legate ai siti contaminati, alle discariche e agli ambienti urbani.

Sulla base delle esperienze di Arpa Umbria, vista la volontà del Commissario per le discariche di applicare tecnologie innovative e sostenibili per le operazioni di bonifica e messa in sicurezza delle discariche, è stata individuata nel Comune di Joppolo una ex discarica di RSU sulla quale progettare un impianto di *Evapotranspiration Cover* (ET cover).

Una ET cover è una fitotecnologia che sfrutta le varie componenti del bilancio idrologico per gestire i flussi delle acque meteoriche che interessano un sito.

MATERIALI E METODI

Il sito oggetto di intervento è ubicato nel Comune di Joppolo (VV), in località Calafatoni. L'area di discarica si trova a una quota compresa tra 220 e 240 m s.l.m. e tra gli anni 60 e 70 è stata adibita allo smaltimento dei rifiuti urbani del Comune di Joppolo. L'area, che risulta facilmente accessibile attraverso una strada vicinale a fondo migliorato, è confinante con un mandorleto lungo il confine Sud-Ovest, mentre verso i lati Sud e Est c'è la scarpata che degrada verso il collettore idrologico principale che il Torrente Morte.

In Fig. 1 è riportata una vista aerea del sito risalente all'anno 2012 (fonte Geoportale Nazionale) che consente di inquadrare il posizionamento dell'area di intervento.



FIGURA 1. Vista aerea del sito anno 2012 (da Geoportale Nazionale).

Secondo la classificazione climatica di Koppen l'area oggetto dell'intervento rientra nella fascia della "Regione litoranea ligure-tirrenica, medio adriatica e ionica", più specificatamente nel sottogruppo "Cs temperato-subtropico". Secondo la classificazione fitoclimatica del Pavari l'area oggetto di intervento ricade nella zona fitoclimatica del *lauretum* sottozona calda, in questa sottozona, interessata da siccità estiva, vegetano tutte le specie termofile e soprattutto termoxerofile, tipiche dell'Oleo-ceratonion e

della Macchia mediterranea, e, in misura minore, della Foresta mediterranea sempreverde.

L'area di intervento è sub-pianeggiante e ha una superficie complessiva di circa 180 m².

L'intero sito è stato sottoposto a diverse indagini di caratterizzazione ambientale finalizzate a individuare la presenza di rifiuti e di contaminazione dei terreni o delle acque. L'attività di caratterizzazione ha previsto la realizzazione di sondaggi geognostici, l'analisi di campioni di terreno e un'indagine geofisica basata sulla realizzazione di tomografie elettriche e di sondaggi sismici a rifrazione d'onda.

Le indagini svolte sul sito non hanno evidenziato la presenza di rifiuti interrati e non sono emerse evidenze di effetti negativi sull'ambiente legati a tale presenza; non è stata riscontrata la presenza della falda acquifera, né di terreni contaminati, di percolato e di biogas.

Quanto riscontrato dalle indagini di caratterizzazione risulta compatibile con l'utilizzo storico del sito, che è stato probabilmente interessato da un abbancamento a macchia di leopardo di un ridotto volume di rifiuti urbani che, in funzione della loro natura nell'arco di 50 anni potrebbero essersi mineralizzati. È ipotizzabile che l'eventuale rifiuto presente nel suolo superficiale sia stato rimosso durante la fase di preparazione del terreno avvenuta nel 2012 per la realizzazione del mandorleto nel che in parte interessa il sito.

Sulla base delle risultanze delle indagini ambientali svolte non sussistono ad oggi gli elementi per considerare il sito una discarica non controllata, anche perché dalle indagini ambientali svolte non è emersa la presenza di un corpo di discarica e non sono stati riscontrati effetti negativi sull'ambiente attribuibili alla presenza di rifiuti.

Da quanto emerso con le indagini svolte, non è ipotizzabile la realizzazione di un intervento classico di adeguamento da applicare a una discarica non controllata, tuttavia deve essere considerato che la caratterizzazione svolta non esclude totalmente la possibilità che passa esserci una presenza di residui di rifiuti nel suolo a "macchia di leopardo" in posizioni e quantità talmente esigua da non essere individuata dalle indagini dirette e indirette effettuate.

In relazione a quanto riscontrato, essendo acclarato l'utilizzo fatto in passato del sito a discarica di RSU, nell'ottica della tutela e della sostenibilità ambientale, si è deciso di progettare un intervento che consenta la tutela ambientale nel medio e lungo periodo della ex discarica basata sulla realizzazione di una *Evapotranspiration Cover* (ET Cover).

Quella della ET cover è una tecnologia di copertura di siti contaminati o discariche, che si avvale delle varie componenti del bilancio idrologico per regolare la percolazione nel suolo delle acque meteoriche.

La realizzazione di una ET cover risulta molto più economica e sostenibile rispetto a sistemi di copertura convenzionali che si basano principalmente sull'impiego di geomembrane e argilla. Oltre ad essere più economica delle altre tecnologie, una ET-cover offre molteplici vantaggi sia di natura ambientale che di natura estetico paesaggistica, infatti consente di attuare una rinaturalizzazione dell'area di intervento generando un aumento della biodiversità creando una riconnessione con l'ambiente circostante.

Le specie vegetali impiegate nella realizzazione della ET cover, contribuiranno con la loro biomassa ad assorbire CO₂ atmosferica compensando, in parte, l'anidride carbonica emessa durante le fasi di realizzazione dell'impianto aumentando la sostenibilità dell'intervento.

La realizzazione di una ET cover dal punto di vista pratico, consente anche di occupare fisicamente la superficie del sito sottraendola a ulteriori utilizzi non consentiti, quali ad esempio l'agricoltura, il pascolo o lo smaltimento illecito di rifiuti. Dal punto di vista tecnico, il funzionamento di una ET-cover si basa sull'interazione sinergica di suolo superficiale e piante nel fraporsi alla percolazione dell'acqua nel suolo profondo.

I meccanismi che intervengono nella regolazione del bilancio idrologico di una ET cover possono essere suddivisi in due tipologie: quelli di natura fisica e quelli fisiologici.

Le interazioni di natura fisica che intervengono in una ET cover sono determinate dall'effetto della vegetazione che si frappono, come ostacolo, nel percorso della pioggia verso il terreno.

Le piante infatti, con la loro struttura fatta di foglie rami e fusti, trattengono l'acqua piovana e ne rallentano il percorso verso il suolo. La pioggia intercettata dalla vegetazione ha diversi destini, una parte è trattenuta dai tessuti vegetali e da questi successivamente evapora, mentre una parte percola verso il suolo rallentata dalle rugosità della pianta.

L'acqua che raggiunge il suolo direttamente o attraversando la vegetazione può, a sua volta, subire diversi destini: una parte può venire allontanata dal punto di caduta per effetto della gravità, attraverso il deflusso superficiale che è tanto maggiore quanto maggiore è la pendenza della superficie, una parte viene persa per evaporazione diretta mentre una parte penetra nel primo orizzonte pedologico.

L'acqua che raggiunge il primo strato del suolo può essere suddivisa in 3 aliquote, una inizia un lento deflusso sub-superficiale, favorito dagli apparati radicali e orientato secondo la pendenza del terreno, una viene trattenuta nel suolo dalla capacità di campo del suolo stesso, mentre una quota residuale può percolare verso gli orizzonti più profondi. Le piante avranno poi il compito di consumare, attraverso il processo traspirativo, l'acqua immagazzinata nel suolo. In Fig. 2 è rappresentato uno schema semplificato del bilancio idrologico di una ET cover.

Il complesso suolo-pianta rappresenta quindi un sistema dinamico di immagazzinamento e gestione dell'acqua, che, grazie all'intervento dei processi evaporativi e dei processi traspirativi, viene successivamente consumata e restituita all'atmosfera.

Il progetto descritto è finalizzato a raggiungere i seguenti obiettivi:

- raggiungere e mantenere una stabilità geotecnica dell'area attraverso l'azione degli apparati radicali delle piante impiegate;
- regolamentare il bilancio idrico del sito riducendo i fenomeni di infiltrazione profonda delle acque sia per ridurre al minimo il contatto tra le acque e gli eventuali rifiuti residuali presenti e aumentare la stabilità geotecnica del sito;
- evitare un diverso uso dell'area (agricolo produttivo) orientato alla produzione di beni piuttosto che alla protezione del suolo;
- ricostituire nell'area un habitat naturale il più possibile coerente con l'area geografica di appartenenza.
- definire un sistema di monitoraggio delle prestazioni dell'intervento realizzato capace di verificare l'efficacia tecnica delle soluzioni adottate

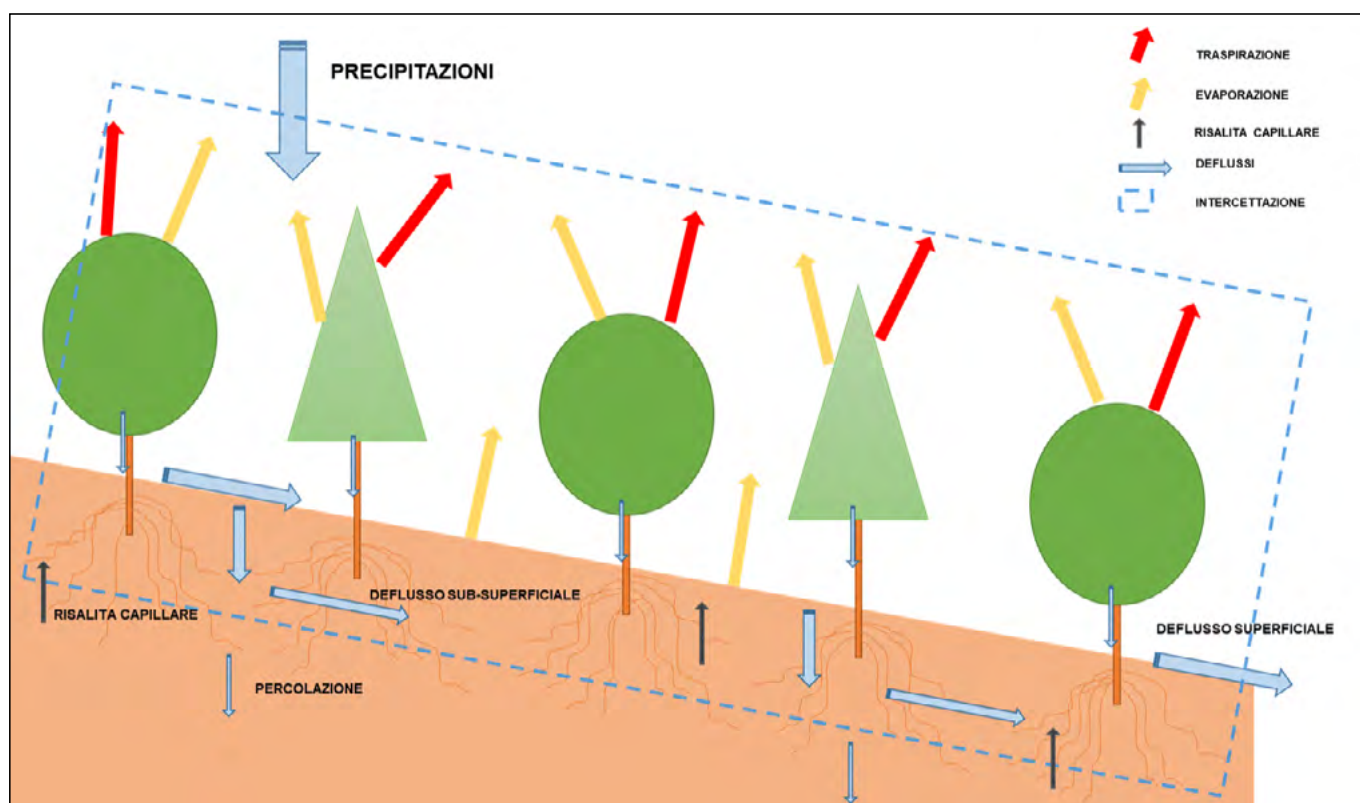


FIGURA 2. Rappresentazione semplificata del bilancio idrologico di una ET cover.

Per la progettazione dell'intervento è stata preventivamente eseguita una analisi climatica del sito, per questa analisi, sono stati elaborati i dati climatici forniti da Arpa, provenienti dalla stazione meteorologica di Joppolo del Centro Funzionale Multirischi della Regione Calabria (https://www.cfd.calabria.it/DatiVari/Dati_Storici/Monografie/2760.pdf).

Per le valutazioni climatiche sono stati considerati i dati di temperatura (media, massima e minima) relativi al periodo 2002-2020 e i dati idrologici relativi al periodo 2002-2020.

che ha consistito nella definizione del diagramma climatico di Walter & Lieght per il Comune di Joppolo e dell'analisi dei seguenti indici climatici:

IL PLUVIOFATTORE DI LANG

Questo indice è rappresentato dal rapporto P/T (dove P è la precipitazione annua in mm e T è la temperatura media annuale in °C) o dal rapporto P/10T.

A seconda della formula applicata che sostanzialmente si basa sull'impiego del dato di precipitazione media annua espresso in mm o cm si possono definire i seguenti rapporti tra indice e zona climatica (da L.Susmel, 1988):

P/T		P/10T	
25-40	Zone litoranee	>5.0	Vegetazione arborea
44-52	Zone sublitoranee	2.0-4.0	Vegetazione macchiatica
53-64	Zone collinari	1.0-2.0	Vegetazione pratense
> 65	Zone montane	0.5-1.0	Vegetazione steppica
		<0.5	Vegetazione desertica

L'INDICE DI ARIDITÀ DI DE MARTONNE

Questo indice modifica lievemente la formula di Lang per evitare valori troppo grandi o negativi nel caso in cui il clima sia freddo e la T media annuale sia inferiore o uguale a 0 mediante l'espressione $I = P/T + 10$ (dove P è precipitazione annua in mm e T temperatura media annua in °C). Il risultato della formula viene valutato attraverso questi: per valori minori di 5 si ha vegetazione desertica; per valori da 5 a 10 si ha vegetazione steppica; per valori da 10 a 20 prateria, ed infine da 20 in poi vegetazione forestale.

L'INDICE DI ARIDITÀ DI CROWTHER

Questo indice è rappresentato dall'equazione $I_a = P - 3,3T$ dove P è la precipitazione totale annua espressa in cm, C è la temperatura media annua espressa in °C e 3,3 una costante numerica.

- $I_a < -30$ = deserto
- $I_a < -15$ = irrigazione continua (semiaridità)
- $I_a < 0$ = irrigazione necessaria
- $I_a < 15$ = irrigazione opportuna
- $I_a < 40$ = irrigazione stagionale
- $I_a > 40$ = autosufficienza idrica

INDICE DI FOURNIER MODIFICATO (IMF)

Questo indice rappresentato dalla formula: $\sum p^2/P$, serve a valutare l'uniformità di distribuzione delle precipitazioni durante l'arco dell'anno, assume valori bassi se la pioggia è uniformemente distribuita, e valori sempre più elevati nel caso in cui le precipitazioni tendano ad essere concentrate solo in alcuni mesi, è in grado di definire l'aggressività climatica degli eventi di pioggia.

Classi Valori

<160	Classe alta
160 – 120	Classe medio alta
120 - 90	Classe media
90 – 60	Classe medio bassa
<60	Classe bassa

RISULTATI

Le elaborazioni dei dati meteoroclimatici hanno consentito di definire in modo chiaro le caratteristiche climatiche dell'area di intervento.

L'analisi del diagramma climatico Fig. 3, ha evidenziato la presenza di un periodo arido corrispondente ai mesi di giugno luglio e agosto, e ha permesso di escludere il rischio di temperature estremamente basse nei periodi invernali e primaverili.

L'analisi degli indici di aridità di De Martonne e di Crowther ha confermato la necessità di un apporto di acqua con irrigazione di tipo occasionale o stagionale nel periodo di siccità estiva, confermando quanto identificato dal diagramma di Walter e Lieth.

Gli indici di aridità, che nascono con una chiara vocazione applicativa alle colture agrarie, in questo caso hanno fornito una importante indicazione progettuale in funzione della definizione delle azioni post intervento, necessari a garantire un efficace sviluppo delle piante messe a dimora e a ridurre le fallanze.

L'Indice modificato di Fournier (IMF) evidenzia una media aggressività delle piogge e suggerisce la necessità di progettare una copertura vegetale capace di sviluppare un buon indice di copertura fogliare e realizzare una copertura omogenea del sito capace di limitare i fenomeni erosivi. In Tab. 1 sono riportati i valori degli indici climatici calcolati.

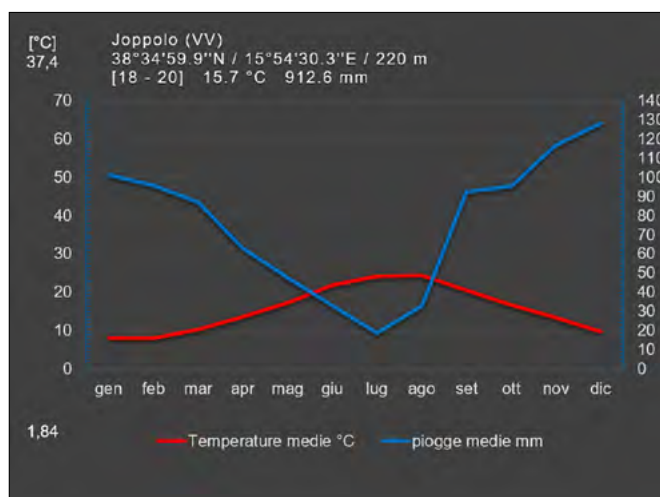


FIGURA 3. Diagramma climatico di Walter e Lieght del Comune di Joppolo.

Tabella 1. Indici climatici della stazione di Joppolo (VV), dati meteorologici riferiti al periodo 2000 - 2020

Indice climatico	valore	Esito
Pluviofattore di Lang	58 – 5.8	Zone collinari - vegetazione arborea
Aridità di De Martonne	35.51	Irrigazione occasionale
Aridità di Crowther	39.46	Irrigazione stagionale
IMF	91.52	Classe media

Le informazioni climatiche acquisite hanno consentito di selezionare due specie per la realizzazione della ET-cover, che sono *Pistacia lentiscus L.* e *Phyllirea latifolia L.*, entrambe sono tipiche della macchia mediterranea, perfettamente adattate agli ambienti costieri e capaci di sopportare prolungati periodi di siccità estiva. Tutte e due le specie scelte sono sclerofille sempreverdi, questo consentirà di mantenere una continua e costante copertura del suolo durante tutto l'arco dell'anno. L'impiego di specie sempreverdi è finalizzato a mantenere costante, durante tutto l'arco dell'anno, il contributo dalle piante nell'intercettazione delle acque di pioggia, al fine di ridurre l'effetto battente al suolo e diminuirne e rallentarne il deflusso verso di esso. Le specie sempreverdi hanno la caratteristica di mantenere un minimo di attività traspirativa anche nei mesi invernali quando le specie caducifoglie sono in riposo vegetativo.

Dal punto di vista morfologico le specie selezionate presentano chiome folte che tendono a allargarsi e a esercitare una buona copertura del suolo, e in caso di condizioni favorevoli possono innalzarsi e passare dal portamento arbustivo a quello arboreo.

Per quanto riguarda le esigenze edafiche entrambe le specie sono poco esigenti, capaci di adattarsi anche a substrati poveri e di scarsa qualità.

Dal punto di vista ecologico le specie scelte hanno comportamento xerofilo, la *Phyllirea latifolia L.* inoltre sopporta bene l'aereosol marino mentre *Pistacia lentiscus L.* resiste bene al passaggio degli incendi e al pascolo.

L'ET cover sarà costituita da un impianto di tipo misto, costituito dalle due specie selezionate, *Pistacia lentiscus L.* e *Phyllirea latifolia L.*

Il sesto di impianto scelto è di tipo quinconce, con lato di 2X2 metri Fig. 4.

La realizzazione della ET-cover prevede l'esecuzione di tre fasi consecutive e distinte che sono rispettivamente la preparazione del terreno, la realizzazione dell'impianto, e la fase di gestione colturale e di monitoraggio.

Gli interventi di preparazione del terreno sono finalizzati a preparare l'area alla messa a dimora delle piante, e a modificare le caratteristiche della superficie di impianto per ottimizzare le interazioni suolo/pianta.

La fase di preparazione del terreno si svolgerà in un arco temporale di 4 mesi, nel quadrimestre agosto – novembre, e sarà caratterizzata dall'esecuzione di quattro attività distinte che sono: lo sfalcio della vegetazione presente, la ripulitura del sito da eventuali rifiuti e pietrame affiorante, la fresatura superficiale, il riporto di terreno vegetale a la normalizzazione della superficie, seguita dall'ammendamento del terreno e da un'epicuratura.

La ripulitura del sito rimuoverà la vegetazione esistente e tutti gli eventuali materiali depositati sull'area, ivi comprese eventuali rocce affioranti di grandi dimensioni. Successivamente verrà eseguita una fresatura superficiale con una profondità di lavorazione compresa tra un minimo di 20 e un massimo di 40 cm dal piano campagna. La fresatura è una lavorazione finalizzata a rompere lo strato superfi-

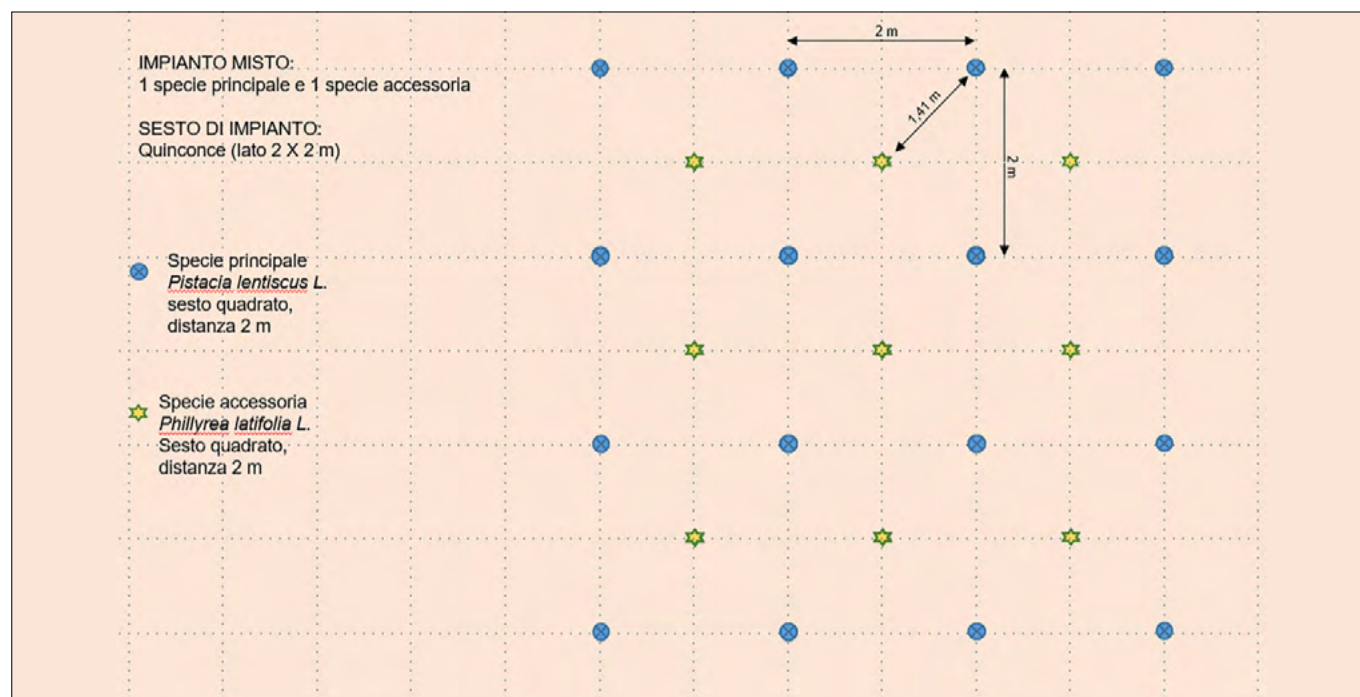


FIGURA 4. Rappresentazione schematica del modulo di impianto e del sesto di impianto delle specie impiegate.

ziale del suolo senza rivoltare il terreno, o eventuale rifiuto interrato, e senza generare fessurazioni profonde. Con questa lavorazione si punta a creare una superficie soffice facilmente penetrabile dalle radici delle piante e capace di facilitare l'adesione con lo strato di terreno di riporto che sarà successivamente aggiunto. In un secondo tempo, verranno riportati sull'area circa 45 mc di terreno di tipo limo-argilloso con media componente in scheletro che sarà modellato in modo tale da ottenere una pendenza del terreno maggiore del 5% per garantire una quota di deflusso superficiale delle acque meteoriche; la pendenza del nuovo piano di campagna sarà orientata seguendo le linee naturali di deflusso del versante di intervento.

Successivamente al rimodellamento della superficie verrà eseguito un ammendamento del terreno utilizzando del compost di qualità che sarà distribuito omogeneamente con un dosaggio di 30 t/ha (3 kg/m²). Il compost ha una duplice funzione, costituirà una fonte di sostanza organica per la copertura vegetale e parallelamente aumenterà la capacità di campo del soprassuolo che sarà quindi in grado di immagazzinare acqua con maggiore efficienza. La fase di preparazione del terreno terminerà con una erpicatura dell'area.

L'erpicatura è una lavorazione superficiale del terreno che consente di sminuzzare le zolle, omogenizzare la superficie e nel contempo di interrare il concime.

Terminata la fase di preparazione del terreno si procederà con le attività di realizzazione della piantagione che consistono nella messa in squadro del terreno e nella messa a dimora delle piante.

Una volta messo in squadro il terreno seguendo il modulo di impianto già illustrato verranno messe a dimora le piante per un totale di 30 esemplari di *Phillirea latifolia* L. e 30 di *Pistacia lentiscus* L..

Le piante messe a dimora avranno una altezza minima di 50 cm e dovranno essere in perfetto stato vegetativo. Al momento della messa a dimora nel fondo di ciascuna buca sarà messa una dose minima di fertilizzante granulare a lento rilascio, e ogni piantina sarà dotata di un tappeto pacciamante in fibra naturale del diametro di 45 cm e con densità di 1000 g/m². Al fine di rendere agevole l'individuazione delle piante durante le attività di manutenzione dell'impianto, ogni pianta sarà accoppiata ad una cannuccia segnaposto alta circa 120 cm. La messa a dimora di ogni pianta sarà accompagnata da una irrigazione per singolo individuo.

Per garantire l'affermarsi dell'impianto e rendere rapidamente efficaci la ET-Cover, saranno necessarie delle attività gestionali che sono: il controllo ordinario, il monitoraggio della vegetazione, l'irrigazione, il diserbo e l'eventuale risarcimento delle fallanze.

L'attività di controllo ordinario è finalizzata a verificare lo stato della piantagione, a evidenziare eventuali problematiche come la necessità di operare un diserbo, un'irrigazione o il risarcimento di fallanze. L'attività di controllo ordinario sarà protratta per tre anni dalla realizzazione della piantagione, e diminuirà progressivamente di intensità seguendo questa tempistica: un controllo ogni 15 giorni

durante il primo anno, uno ogni 30 giorni durante il secondo anno e uno ogni 3 mesi durante il terzo anno.

Le attività di controllo della vegetazione sono finalizzate a acquisire dati che, uniti a quelli meteorologici acquisiti dalla stazione meteorologica di Joppolo, consentiranno di verificare e quantificare le performance della ET-cover. Con queste attività saranno monitorati lo stato fitosanitario e fisiologico delle piante, i tassi di accrescimento di sviluppo della vegetazione. Il monitoraggio consisterà nella misurazione diretta di alcuni parametri biometrici delle piante, quali l'altezza, diametro al colletto, il LAI (*Leaf Area Index*), le dimensioni della chioma e eventuali misurazioni di natura ecofisiologica che saranno definite in corso d'opera. I monitoraggi di controllo della vegetazione saranno in totale 12, e saranno svolti in un arco temporale di 7 anni suddivisi nel seguente modo: 3 con cadenza quadrimestrale durante il primo anno, 6 con cadenza semestrale tra il secondo e il quarto anno, 3 con cadenza annuale per restanti 3 anni.

L'attività di risarcimento delle fallanze sarà svolta in una unica soluzione alla fine del primo anno.

Nonostante le piante selezionate per la realizzazione della ET cover siano fisiologicamente idonee a sopportare periodi prolungati di aridità, un adeguato rifornimento di acqua nei primi anni servirà a ridurre le fallanze e a garantire un efficace sviluppo degli apparati radicali e delle chiome. Una corretta irrigazione nella fase di avvio della ET-cover consentirà una più rapida affermazione della specie impiegate.

L'attività di irrigazione per i primi due anni, nel corso del periodo arido che va dal 1 giugno al 31 agosto, avverrà ogni 15 giorni per un totale di 6 irrigazioni. Le irrigazioni di soccorso saranno eseguite per singola pianta garantendo l'apporto di 9/10 litri di acqua per pianta. Nei restanti periodi dell'anno le irrigazioni saranno effettuate solo nel caso in cui la condizione di siccità si prolungasse per periodi superiori a 14 giorni, in questo caso l'irrigazione sarà eseguita per singola pianta con un apporto idrico minimo di 7/8 litri per pianta. Nel terzo anno dalla realizzazione dell'impianto sarà effettuata esclusivamente 1 irrigazione ogni 30 giorni nei mesi di giugno luglio e agosto con un apporto di acqua di 9/10 litri per pianta.

Le attività di diserbo hanno lo scopo di impedire che la vegetazione infestante rallenti o ostacoli lo sviluppo della ET-cover. Il diserbo sarà svolto meccanicamente e il materiale tagliato sarà lasciato sul posto come letto pacciamante. Complessivamente il controllo delle erbe infestanti prevede un massimo di 18 interventi che saranno distribuiti nell'arco di 40 mesi dalla realizzazione dell'impianto.

Entro il terzo anno dalla realizzazione della ET cover saranno eseguite delle analisi del terreno per determinarne le principali caratteristiche chimico-fisiche. I parametri che dovranno essere determinati sono elencati in Tabella 2.

Sul sito saranno individuati 3 punti di prelievo scelti su una diagonale che attraverserà il sito facendo in modo che le zone di campionamento si posizionino in maniera di investigare il massimo, il medio e il minimo spessore dello strato di terreno riportato sull'area; in ciascun punto di

Tabella 2. Elenco dei parametri chimici e fisici che dovranno essere determinati

Analisi Chimiche	Analisi Fisiche
Capacità di scambio cationico (csc)	Curva granulometrica
pH	Massa volumica apparente
Conduttività elettrica	Determinazione della ritenzione idrica
	Determinazione della conducibilità idraulica del suolo saturo

campionamento le analisi chimiche e fisiche saranno svolte su 2 livelli il primo, più superficiale, interesserà lo strato costituito dal terreno di riporto, il secondo dovrà interessare il livello sottostante al riporto.

L'analisi e la modellizzazione delle performance della ET-cover sarà ottenuta dall'elaborazione dei dati meteo del sito, dei dati derivanti dalle attività di monitoraggio della piantagione e dai dati delle analisi chimico fisiche del suolo.

I costi complessivi stimati per la realizzazione della ET-cover e delle attività ad essa correlate sono di circa 6000 euro, escludendo il costo imputabile al monitoraggio della vegetazione.

DISCUSSIONE

Lo studio e l'analisi dei dati derivanti dalla caratterizzazione ambientale sono stati il primo passo per lo *screening* tecnologico per la scelta della strategia di intervento sulla ex discarica di Joppolo. La scelta di operare con una fitotecnologia, e quindi di progettare una ET cover è stata maturata nell'ambito di una attenta valutazione del contesto operativo e del rapporto costi benefici dell'intervento. La differenza sostanziale tra l'impiego di una tecnologia convenzionale rispetto a quello di una fitotecnologia risiede nel fatto che mentre la prima può, in linea generale avere un impiego ubiquitario, per quanto riguarda l'impiego di una fitotecnologia sono necessarie approfondite valutazioni sulle caratteristiche del contesto operativo. In definitiva mentre un *capping* tradizionale costituito da argilla e geomembrana è in grado di operare con le stesse prestazioni in molteplici contesti ambientali, una ET cover deve essere costruita e progettata per le caratteristiche climatiche della stazione, attraverso una valutazione del contesto ecologico generale del sito e con la definizione di obiettivi nel medio e lungo periodo.

La progettazione della ET cover della ex discarica RSU di Joppolo si è basata sui dati della caratterizzazione ambientale e su uno studio approfondito delle caratteristiche climatiche del sito di intervento, questo ha permesso di individuare le specie da impiegare, il modulo di impianto della ET cover e le cure gestionali per garantirne lo sviluppo. La scelta di utilizzare due specie vegetali diverse è stata fatta per garantire una maggiore resilienza del sistema che sarà in grado di evolversi naturalmente nel tempo.

I dati e le informazioni che sarà possibile acquisire con le attività di monitoraggio della vegetazione, consentiranno di parametrizzare l'evoluzione delle performance della ET cover e di definirne lo sviluppo dei parametri funzionali.

Una riflessione va fatta in merito ai costi dell'intervento, le attività previste nel progetto sono praticamente tutte

regolate dai prezziari regionali relativi alle pratiche agricole e forestali, e nella maggior parte dei casi i prezzi riferiti alle lavorazioni previste sono riferiti a 1 ha di superficie. Il sito di intervento ha dimensioni ridotte che hanno reso il prezzo stimato di realizzazione proporzionalmente più alto di quanto sarebbe stato se avessimo operato su superfici maggiori. Risulta evidente come l'economicità e la sostenibilità di realizzare una ET cover aumenti all'aumentare delle superfici da trattare, infatti più le superfici di intervento aumentano più aumenta il rapporto costi/benefici. Deve anche essere considerato che gli interventi necessari alla realizzazione di ET cover sono costituiti prevalentemente da attività di tipo agricolo eseguite da professionisti con tecnologie facilmente disponibili ovunque sul territorio nazionale.

Con la progettazione di questo intervento è stato possibile tracciare una preliminare linea di approccio per la progettazione e la gestione della delle ET-cover, propedeutica alla definizione di standard generali di progettazione che potranno permettere in futuro di codificare le metodiche di applicazione e l'utilizzo di questa tecnologia massimizzandone l'efficacia e l'efficienza funzionale e gestionale.

CONCLUSIONI

La progettazione di una ET-cover richiede una attenta analisi del contesto ambientale del sito di intervento, devono essere note, oltre alle criticità ambientali presenti, il contesto ecologico in cui si opera e gli obiettivi da raggiungere nel medio e nel lungo periodo.

In generale l'impiego di una ET-cover offre ottime potenzialità di intervento in tutti quei siti, di discarica e non, nei quali i criteri di sostenibilità di screening delle tecnologie rendono inapplicabili le tecnologie convenzionali. La fitotecnologia ET-cover oltre a risultare socialmente e ambientalmente accettabile consente di intervenire con costi contenuti anche in aree a scarsa redditività, come ad esempio i siti orfani, sostituendo all'opzione del *do nothing* una azione concreta e efficace per il recupero del territorio.

L'attenzione nella progettazione di una ET cover è il presupposto fondamentale per garantire che una azione semplice, come quella di piantare alberi, possa garantire con successo gli obiettivi ambientali prefissati in concomitanza dei molteplici servizi ecosistemici accessori a essa correlati.

RINGRAZIAMENTI

Un ringraziamento va ai tecnici del Centro Funzionale Multirischi della regione Calabria per supporto fornito. Un grazie anche al Geol. Ivan Meringolo di Arpa Calabria per il prezioso supporto tecnico.

Applicazione della norma ISO 18504 “Soil Quality – Sustainable Remediation” ad un intervento di bonifica su scala industriale mediante tecnologie di trattamento chimico-fisiche e biologiche

Application of the International Standard ISO 18504 “Soil Quality – Sustainable Remediation” to a full-scale remediation procedure through chemical-physical and biological technologies

EDOARDO ROBORELLA STACUL*, LORENZO MORRA, DAVIDE GRESIA, CARMEN FIORE

Invitalia - Servizi di Ingegneria, Unità Organizzativa Ambiente

*Corresponding author

E-mail: estacul@invitalia.it (E. Robortella Stacul), lmorra@invitalia.it (L. Morra), dgresia@invitalia.it Invitalia (D. Gresia), cfiore@invitalia.it (C. Fiore)

SOMMARIO

Nonostante la Direttiva Europea 2018/851/CE sui rifiuti ponga al livello più basso della scala gerarchica le attività di scavo e smaltimento in discarica autorizzata, tale pratica è attualmente utilizzata quale strumento principale per la gestione delle matrici contaminate quali suoli, sedimenti e riporti.

Tra le tecnologie di trattamento basate sul riutilizzo, quelle di tipo chimico-fisico e biologico hanno ormai consolidato un know-how su scala industriale e vengono utilizzate per la bonifica di siti contaminati quali alternative allo smaltimento sia in termini di efficacia che di sostenibilità per la rimozione di inquinanti organici e inorganici.

Il presente lavoro descrive, in accordo alla norma ISO 18504 “Soil Quality – Sustainable Remediation” il percorso e i risultati ottenuti nell’ambito del Programma di risanamento ambientale e rigenerazione urbana (PRARU) delle aree del SRIN Bagnoli-Coroglio, partendo dalla caratterizzazione ambientale, passando per l’analisi di rischio sito-specifica fino alle prove in campo su scala reale di test di trattamento mediante soil washing, desorbimento termico e phyto-remediation. Passo dopo passo l’intero processo viene sviluppato interessando i principali temi di bonifica, rigenerazione urbana e infrastrutturazione, dimostrando una stretta correlazione tra quanto finora svolto secondo il PRARU negli ultimi cinque anni di attività e i bullet points previsti dalla norma ISO 18504.

Parole chiave: bonifica, soil washing, desorbimento termico, bio-phytoremediation, sostenibilità

ABSTRACT

Despite the European Directive 2018/851/CE on wastes sets at the lower level of its hierarchy the excavation followed by disposal in appropriate landfilling as industrial treatment, such practice is usually still carried out to manage contaminated soils, sediments and polluted materials.

Among the treatment technologies multiple-recycling oriented, soil washing and thermal desorption are the most

commonly used techniques for contaminated site restoration, such brownfields, and they are actually regarded as reliable and permanent treatment alternatives to disposal in order to reduce and remove organic and inorganic pollutants from soils and sediments.

The present work describes, according to the ISO 18504, the path and the results of the Programme of environmental restoration and urban regeneration (PRARU), starting from the characterization and the risk-analysis through a full-scale application of technologies to soil and sediment contaminated with heavy metals and with some organic compounds, related to an Italian dismissed steelwork plant located in the metropolitan area of Naples (Italy) inside the remediation site of national relevance of Bagnoli-Coroglio. Step by step the whole process is developed involving the main themes such as the sustainable remediation, the (re)development and the regeneration, showing a strong correlation between the bullet points of the ISO 18504 and the outcomes achieved in the last five years

Keywords: remediation, soil washing, thermal desorption, bio-phytoremediation, sustainability

1. INTRODUZIONE

La storia del sito industriale di Bagnoli-Coroglio ha inizio nel 1853 quando sulla spiaggia di Bagnoli si insedia l’industria di Ernesto Lefevre e, più a nord, sorge la vetreria Melchiorre Bournique. Nel 1905 sfruttando le opportunità derivanti dalla legge per la rinascita di Napoli, viene fondata a Genova la società ILVA (il nome le deriva dall’antica denominazione che i liguri attribuirono all’isola d’Elba) per la costruzione dello stabilimento di Bagnoli. In essa confluirono: Società Siderurgica di Savona, Società Ligure Metallurgica, Società degli Altoforni, Fonderie ed Acciaierie di Terni. Nello stesso anno inizia la costruzione dell’impianto siderurgico, che si estenderà su una superficie di 120 ha.

Nel 1910 si inaugura lo stabilimento Ilva di Bagnoli dotato di due batterie di forni a coke, tre altiforni da 250 t g⁻¹,

cinque forni Martin-Siemens da 50 t, un reparto di laminazione e due laminatoi.

Le attività industriali sull'area proseguono fino al 1991 quando con la fermata del treno di laminazione per coils, terminano definitivamente tutte le attività produttive dell'Ilva Bagnoli.

La chiusura di Bagnoli così maturata porta la decisione della Commissione della Comunità Europea di dismettere prima l'area a caldo (altiforni ed acciaieria nel periodo ottobre - dicembre 1989), e successivamente nel 1994 il treno di laminazione per coils, la cui attività produttiva era comunque già cessata per problemi di mercato.

Il Comune di Napoli produce lungo questo percorso una variante al Piano Regolatore Generale con specifico riferimento alla zona più ampia del sito siderurgico Bagnoli-Agnano preservando 16 strutture configuranti come archeologia industriale a memoria del passato siderurgico.

La Federconsorzi (già Montecatini/Montedison) cessa ogni forma di attività industriale e viene messa in liquidazione e dal 1994 ha inizio il Piano di Recupero Ambientale di Bagnoli. Il risanamento ambientale della piana di Bagnoli, comprendente le operazioni di smantellamento e rimozione, le demolizioni nonché il risanamento ambientale delle aree dalla presenza di inquinanti, veniva demandato, dapprima, con delibera CIPE del 13 aprile 1994 alla società ILVA in liquidazione S.p.A., e, quindi, con il d.l. 20 settembre 1996, n. 486, convertito nella L. 18 novembre 1996, n. 582, all'Istituto per la Ricostruzione Industriale – IRI attraverso la società di scopo Bagnoli S.p.A.

Con la L. 23 dicembre 2000, n. 388 (Legge finanziaria 2001) l'area veniva poi ricompresa tra i siti ad alto rischio

ambientale per i quali rivestivano carattere di urgenza i necessari interventi di risanamento ambientale e, conseguentemente, veniva istituito Sito di Interesse Nazionale (SIN) di Bagnoli-Coroglio. In particolare, il SIN Bagnoli-Coroglio è stato perimetrato, dapprima, con decreto del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM) del 31 agosto 2001 e, quindi, con successivo decreto del medesimo MATTM in data 8 agosto 2014 (Fig. 1).

Ai sensi della L. 388/2000, il Comune di Napoli acquisiva la proprietà delle aree oggetto di intervento, subentrando alla società Bagnoli S.p.A. nelle relative attività di risanamento ambientale; il 24 aprile 2002 veniva costituita la società a partecipazione pubblica BagnoliFutura STU (Società di Trasformazione Urbana), alla quale veniva affidata la proprietà delle aree del SIN Bagnoli-Coroglio e il compito di realizzare gli interventi di risanamento ambientale e di riconversione post industriale.

Con decreto del 31 luglio 2003, adottato dal MATTM di concerto con il Ministero dell'Economia e delle Finanze, veniva approvato il piano di risanamento ambientale presentato da BagnoliFutura STU.

Nel 2013, il Tribunale penale di Napoli, nell'ambito di procedimenti penali per diversi reati, tra i quali il disastro ambientale, ha sottoposto a sequestro preventivo alcune delle aree del SIN Bagnoli-Coroglio.

Nel 2014 è stata deliberata la messa in liquidazione e successivamente dichiarato il fallimento di BagnoliFutura STU.

Con l'art. 33 del d.l. 12 settembre 2014, n. 133, convertito nella L. 11 novembre 2014, n. 164, sono state emanate disposizioni inerenti il risanamento ambientale e rigenerazione urbana delle aree del SIN Bagnoli-Coroglio (rinominato Sito di Rilevante Interesse Nazionale di Bagnoli-Coroglio ovvero *SRIN*). Alla formazione, approvazione e attuazione del relativo Programma di risanamento ambientale e di rigenerazione urbana (di seguito "PRARU"), sono preposti un Commissario Straordinario di Governo (di seguito Commissario), nominato con d.p.c.m. del 3 settembre 2015, e un Soggetto Attuatore, nominato con d.p.c.m. del 15 ottobre 2015 nell'Agenzia nazionale per l'attrazione degli investimenti e lo sviluppo d'impresa S.p.A. ("INVI-TALIA"), divenuta proprietaria delle aree e degli immobili già di BagnoliFutura STU in fallimento.

L'art. 33 sopra richiamato statuisce che spetti ad INVI-TALIA il compito di predisporre e presentare al Commissario una Proposta di Programma per il Risanamento Ambientale e Rigenerazione Urbana (di seguito *PRARU*). Tale *PRARU* viene sottoposto all'esame delle amministrazioni competenti convocate in Conferenza dei Servizi. All'esito della citata Conferenza, il Programma viene adottato dal Commissario e, successivamente, approvato con d.p.r. previa deliberazione del Consiglio dei Ministri.

In data 19 luglio 2017 è stata sottoscritto tra il Governo Italiano – nella persona del Ministro per la Coesione Territoriale – la Regione Campania e il Comune di Napoli un Accordo Inter Istituzionale per l'aggiornamento del Programma di risanamento ambientale e rigenerazione urbana di cui all'art. 33 del d.l. 133/2014 citato.



FIGURA 1. Perimetrazione del Sito di Interesse Nazionale di Bagnoli - Coroglio.

La prima Cabina di Regia, riunitasi il 4 agosto 2017, ha approvato il sopra citato Accordo Inter istituzionale con i suoi contenuti tecnici, disponendo l'aggiornamento del PRARU mediante l'istituzione degli appositi tavoli tecnici (per le infrastrutture, per il risanamento ambientale, per l'urbanistica e per i Fondi Europei).

Il cardine del programma di risanamento ambientale e rigenerazione urbana del SRIN Bagnoli – Coroglio è stato fin dall'inizio individuato nella sostenibilità nelle sue componenti ambientale ed economica affinché gli interventi previsti avessero un impatto positivo nel lungo termine assicurando un'economicità di gestione e manutenzione delle opere realizzate. Di conseguenza già i progetti di fattibilità tecnico economica sono stati orientati secondo i seguenti principi:

- gestione integrata tra gli interventi a componente ambientale, infrastrutturale e di rigenerazione urbana;
- utilizzo delle risorse locali disponibili (terreno, risorse idriche, risorse energetiche, etc.);
- utilizzo di materiali a basso impatto provenienti dalla filiera del riciclo e inseribile nella stessa filiera a termine del ciclo vita;
- sviluppo di soluzioni basate sulla semplicità di realizzazione e di manutenzione;
- resilienza rispetto alle sollecitazioni ambientali (bradisismo, dissesto idrogeologico, cambiamento climatico, etc.) ed antropiche (numero visitatori stimato nell'ordine di circa 10 milioni anno);
- adozione di piani di manutenzione e di gestione che contengano esplicito riferimento alle stime dei costi e i livelli di servizio attesi per assicurare una funzionalità continuativa ed efficiente delle infrastrutture.

2. MATERIALI E METODI

Sulla base di queste assunzioni si è proceduto ad attivare un percorso logico e progettuale nel sostanziale rispetto dei contenuti dell'Allegato 3 alla Parte IV - Titolo V del D.Lgs. 152/06 e s.m.i. "Criteri generali per la selezione e l'esecuzione degli interventi di bonifica e ripristino ambientale, di messa in sicurezza (d'urgenza, operativa o permanente) nonché per l'individuazione delle migliori tecniche d'intervento a costi sopportabili", considerando che a livello europeo non vi sono specifiche direttive connesse al settore dei siti contaminati.

2.1 Migliori tecniche disponibili (MTD/BAT)

Nel citato Allegato 3 viene introdotto il concetto di migliori tecniche disponibili quali strumento da adottare per il risanamento di un sito contaminato.

La formulazione più evoluta cui deve ispirarsi tale bilanciamento di interessi è data dalla definizione di "migliori tecniche disponibili", contenuta nella direttiva 96/61/CE "Controllo e prevenzione integrata dell'inquinamento" (IPPC) aggiornata della direttiva 2010/75/UE relativa alle emissioni industriali, che per la prevenzione ed il controllo integrati dell'inquinamento di talune categorie di impianti considera tale "la più efficiente ed avanzata fase di sviluppo di attività e relativi metodi di esercizio indicanti l'idoneità

pratica di determinate tecniche a costituire, in linea di massima, la base dei valori limite di emissione intesi ad evitare oppure, ove ciò si riveli impossibile, a ridurre in modo generale le emissioni e l'impatto sull'ambiente nel suo complesso". Viene specificato inoltre che si intende per:

- *tecniche*, sia le tecniche impiegate sia le modalità di progettazione, costruzione, manutenzione, esercizio e chiusura dell'impianto;
- *disponibili*, le tecniche sviluppate su una scala che ne consenta l'applicazione in condizioni economicamente e tecnicamente valide nell'ambito del pertinente comparto industriale, prendendo in considerazione i costi e i vantaggi, indipendentemente dal fatto che siano o meno applicate o prodotte nello Stato membro di cui si tratta, purché il gestore possa avervi accesso a condizioni ragionevoli;
- *migliori*, le tecniche più efficaci per ottenere un elevato livello di protezione dell'ambiente nel suo complesso.

La scelta della migliore tra le possibili tipologie di intervento applicabile in un determinato caso di inquinamento di un sito comporta il bilanciamento di vari interessi in presenza di numerose variabili, sia di ordine generale che soprattutto sito-specifiche, quali in particolare:

- il livello di protezione dell'ambiente che sarebbe desiderabile conseguire;
- l'esistenza o meno di tecniche affidabili in grado di conseguire e mantenere nel tempo detti livelli di protezione;
- l'entità dei costi di progettazione, realizzazione, gestione monitoraggio, etc. da sostenere nelle varie fasi dell'intervento.

Gli strumenti di supporto nel processo decisionale che portano alla scelta sito-specifica della migliore tecnica disponibile da adottare sono costituiti dalle metodiche di analisi costi – efficacia e/o costi - benefici.

Gli obiettivi generali per la gestione ottimale del percorso dalla fase conoscitiva fino alla progettazione dell'intervento di risanamento di un sito contaminato, come indicato in recenti linee guida (ARPA Emilia Romagna, 2020) sono:

1. ottenere con costi sostenibili, un modello concettuale del sito con un adeguato livello di definizione/dettaglio indirizzato da subito ad ottenere le azioni di risanamento tecnicamente fattibili; Identificare i potenziali impedimenti (vincoli) che possono diventare ostacolo all'applicazione delle azioni di bonifica individuate;
2. incorporare le tecnologie innovative e più verdi¹ nel risanamento del sito;

¹ EPA definisce Green Remediation, l'approccio per la ricerca delle azioni di risanamento che consideri tutti gli effetti ambientali e incorpori le opzioni per minimizzare l'impronta ecologica. Una tecnologia "verde" riduce il consumo di energia privilegiando l'utilizzo di energia rinnovabile. Minimizza inoltre la produzione di inquinanti atmosferici a scala locale e globale (Green House Gas), nonché il consumo di acqua e materie prime. L'approccio minimizza inoltre la produzione di rifiuti (promuovendo attività di riutilizzo e riciclo). Vengono infine ridotti gli impatti negativi per gli ecosistemi.

3. migliorare la tempestività, l'utilità e l'obiettività delle decisioni a carico dei responsabili utilizzando criteri trasparenti e misurabili;
4. costruire consenso tra le parti interessate, gestendo una corretta comunicazione all'esterno;
5. ridurre i costi.

La valutazione delle migliori tecniche disponibili è un processo iterativo che si applica, nell'ambito della procedura amministrativa di bonifica, quando emerge la necessità di un intervento di bonifica/messa in sicurezza.

L'iter di valutazione di sostenibilità può essere gestito in fase progettuale, in base alle casistiche specifiche, considerando che, alla luce degli enormi vantaggi derivanti dalla corretta scelta tecnologica, investire il tempo in una prevalutazione risulta estremamente incidente rispetto alla durata complessiva dell'intera procedura di bonifica.

Al fine di massimizzare oggettività e trasparenza, il processo di valutazione delle MTD/BAT può essere standardizzato nelle seguenti fasi:

- identificazione delle tecnologie applicabili;
- formulazione degli scenari di intervento;
- individuazione delle migliori tecnologie fra le alternative applicabili.

2.2 International standard ISO 18504:2017

Al fine di rendere ancora più standardizzato il processo è inoltre stata utilizzato il recente standard ISO 18504:2017 "Soil Quality – Sustainable Remediation".

Tale documento contiene una indicazione delle procedure e dei metodi rilevanti per una bonifica sostenibile da sviluppare step by step attraverso un percorso che vede integrate anche le altre componenti coinvolte, ovvero:

- sustainable remediation, (re)development and regeneration (capitolo 5)
- risk-based contaminated land management (capitolo 6)
- integrated assessments, metrics and evaluations (capitolo 7)
- decision making (capitolo 8)
- economic, social and environmental dimension (capitoli 9, 10 e 11)
- indicators and metrics (capitolo 12)
- communication and promoting sustainable remediation (capitoli 13 e 14)
- the role of governance and institutional structures (capitolo 15)

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Nel presente paragrafo viene effettuato il confronto tra le azioni intraprese con lo schema delineato dalla norma ISO 18504:2017, mostrando punto per punto il sostanziale allineamento tra linee guida e quanto effettivamente attuato.

3.1 Sustainable remediation, (re)development and regeneration

L'approccio integrato tra le varie componenti ambientali e rigenerative è stato sviluppato nel PRARU, quale documento programmatico sotto il profilo tecnico e am-

ministrativo per lo sviluppo nel medio lungo termine del programma di intervento.

Il PRARU si fonda sulla definizione di criteri impiegati per misurare le performance delle alternative progettuali, in termini di aspetti ambientali-rigenerativi, sociali ed economici attraverso opportuni indicatori.

Ogni aspetto rilevante e utile al confronto, per essere concretamente rappresentato, deve inoltre essere tradotto in un criterio non ridondante (indipendente da altri), esaustivo e misurabile (vedasi successivi punti 3.3 e 3.7).

Le risorse impiegate per la valutazione devono essere rapportate alla complessità del caso di studio di interesse (*evaluando*). L'obiettivo da raggiungere è la condivisione dei risultati con il minor sforzo possibile. Si è proposto un approccio di valutazione a complessità crescente basato su tre livelli:

- livello 1 - basato su criteri qualitativi;
- livello 2 - basato su criteri semi-quantitativi;
- livello 3 - basato su criteri quantitativi.

La valutazione ha portato quindi ad individuare lo scenario più sostenibile da un punto di vista ambientale, sociale ed economico, attraverso un percorso condiviso con gli Enti nell'ambito della Conferenza di Servizi che elimina le asimmetrie informative tra i soggetti coinvolti nella progettazione ed approvazione dei vari step del processo di bonifica.

3.2 Risk-based contaminated land management

A seguito di validazione positiva dei risultati analitici del Piano di caratterizzazione integrativo del 2016 da parte del Sistema Nazionale Protezione Ambientale (la realizzazione di n. 257 sondaggi ambientali; prelievo di n. 695 campioni ambientali di terreno da sottoporre ad analisi chimiche hanno evidenziato che i superamenti maggiormente diffusi sul sito sono stati per i parametri PCB, IPA, Idrocarburi pesanti, ed in misura minore metalli quali zinco, piombo e mercurio), si è proceduto all'elaborazione dell'analisi di rischio sanitaria ambientale sito specifica di secondo livello.

L'area è stata suddivisa in tre macrozone:

- Area ex Eternit – su tale area l'AdR verrà eseguita al termine della rimozione integrale dei Materiali Contenenti Amianto e di una caratterizzazione del nuovo piano campagna.
- Area ex Ilva e ex Italsider (Parco dello Sport) – l'area presenta un sistema di nuove infrastrutture già realizzate. È fisicamente separata dalla restante parte dell'area da una strada e pertanto viene trattata autonomamente.
- Area ex Ilva e ex Italsider (restanti aree, esclusa l'area di colmata) – parte dell'area verrà ripristinata al termine della bonifica e rigenerazione a parco urbano con annessi servizi accessori.

3.2.1 Individuazione del modello concettuale del sito

Nell'ambito dell'analisi di rischio sanitario è risultato necessario individuare il modello concettuale del sito (*MCS*) rappresentativo del mondo reale (naturale e antropico). Il *MCS* comprende la ricostruzione dei caratteri

delle tre componenti principali che costituiscono l'analisi di rischio:

- fonti di contaminazione;
- vie di migrazione;
- bersagli della contaminazione.

Il MCS è stato elaborato tenendo in considerazione gli scenari futuri dell'area - in accordo con la futura destinazione d'uso prevista da PRARU che sarà quasi totalmente residenziale/ricreativa, salvo alcune aree ad uso commerciale.

Inoltre, è stato considerato il percorso di lisciviazione off-site, quindi, con trasporto in falda verso i confini delle zone residenziali o commerciali. Per la definizione del modello, non verrà presa in considerazione la matrice acque sotterranee, in quanto è presente un presidio ambientale quale la barriera idraulica costituita da 31 pozzi di estrazione che funge da sistema di messa in sicurezza, posizionata lato mare a valle idrogeologica delle ex aree produttive del SRIN Bagnoli-Coroglio. Le acque emunte dalla barriera idraulica vengono trattate da apposito TAF (impianto trattamento acque di falda) che ne garantisce il disinquinamento.

3.3 Integrated assessments, metrics and evaluations

L'approccio di bonifica integrato prevede di massimizzare l'efficienza impiegando meccanismi d'azione diversi al variare della concentrazione (Fig. 2).

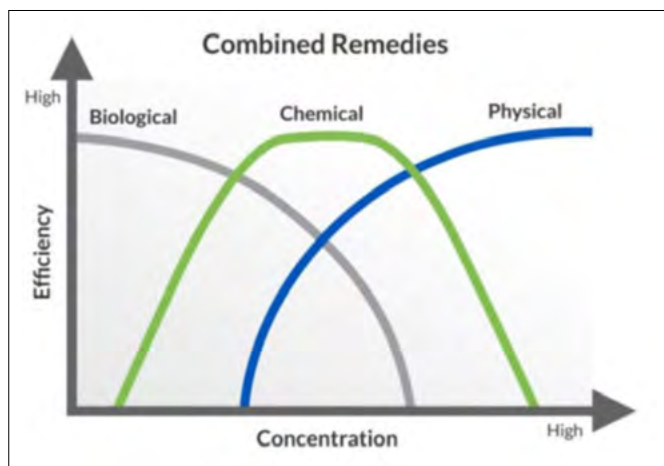


FIGURA 2. Grafico di interazione tra differenti meccanismi di azione di bonifica.

Le evidenze riportate in Fig. 2 indicano che:

- approcci di tipo biologico hanno un'efficienza elevatissima in termini di $\text{kg contaminante } \text{€}^{-1}$ di massa rimossa (crescente al diminuire della concentrazione), mentre presentano una bassa efficienza quando la risorsa da minimizzare è il tempo (d kg^{-1});
- approcci di tipo fisico hanno una elevata efficienza alle concentrazioni elevate, in termini di $\text{kg contaminante } \text{€}^{-1}$, mentre presentano una bassa efficienza a concentrazioni basse;
- approcci di tipo chimico permettono di ridurre rapidamente concentrazioni medio-alte, ma sono inefficienti con fase separata (concentrazione $\gg \text{C}_{\text{sat_res}}$) e concentrazioni basse;
- contaminazioni elevatissime (con fase separata), possono prevedere approcci di tipo fisico con l'utilizzo di

impianti fissi oppure l'uso combinato di mezzi fisici e chimici (desorbenti chimici e/o surfattanti e successivo spurgo), oppure l'utilizzo di adsorbenti da iniettare;

- contaminazioni elevate (fase adsorbita), possono essere affrontate in una prima fase, sia con approcci di tipo fisico (estrazione inquinanti con ausilio di desorbenti chimici o surfattanti) che di tipo chimico (più o meno aggressive). La fase successiva molto probabilmente dovrà essere di tipo biologico oppure (nel caso in cui il trend di diminuzione permetta una previsione temporale del raggiungimento degli obiettivi di bonifica), può essere monitorata l'attenuazione naturale;
- contaminazioni medio-basse, possono prevedere approcci di tipo chimico (poco aggressivo), seguiti da approcci di tipo biologico (composti a lento rilascio di ossigeno o idrogeno), oppure possono essere affrontati interamente con approccio di tipo biologico (con tempi più lunghi).

3.4 Decision Making

Per ogni situazione di inquinamento sono state individuate più combinazioni di tecnologie a diversa intensità e conseguentemente formulati scenari di intervento con diverse performance rispetto alle tre componenti ambientale, sociale ed economica. Le alternative progettuali sono state costruite mediante combinazioni di tecniche di bonifica applicate con logica spaziale (diverse tecniche su diverse aree omogenee) e/o temporale (successioni di tecnologie sulla stessa area omogenea).

L'intensità di uno scenario di trattamento varia in base alla diversa combinazione di approcci di intervento attivi (*active remedial effort*) e approcci di intervento passivi (*passive remedial effort*).

Gli approcci attivi sono basati sull'utilizzo massiccio di energia e reagenti chimici, mentre quelli di tipo passivo sono principalmente basati su meccanismi di carattere biologico.

Nonostante la presenza di esperienze consolidate, si è ritenuto è opportuno inserire un test pilota in fase di progettazione, come previsto tra l'altro dall' art. 242 comma 7 D.Lgs. 152/06 e sulla base degli esiti del test sono stati redatti per lotti geografici i progetti di intervento "full scale" sulle diverse aree da trattare.

3.5 Selezione del miglior intervento

La scelta della migliore tecnica (scenario di intervento/alternativa), come dettagliatamente indicato in recenti pubblicazioni (Guarino et al., 2018, 2019; Zuzolo et al., 2021) ha consentito di definire il miglior bilanciamento tra le risorse da impiegare nell'ambito di un intervento di bonifica, in questo modo è stato possibile massimizzare i potenziali benefici ottenibili dalla bonifica.

3.6 Economic, social and environmental dimension

La dimensione ambientale è strettamente connessa con i temi di sviluppo sociale e sostenibilità economica dell'intero processo.

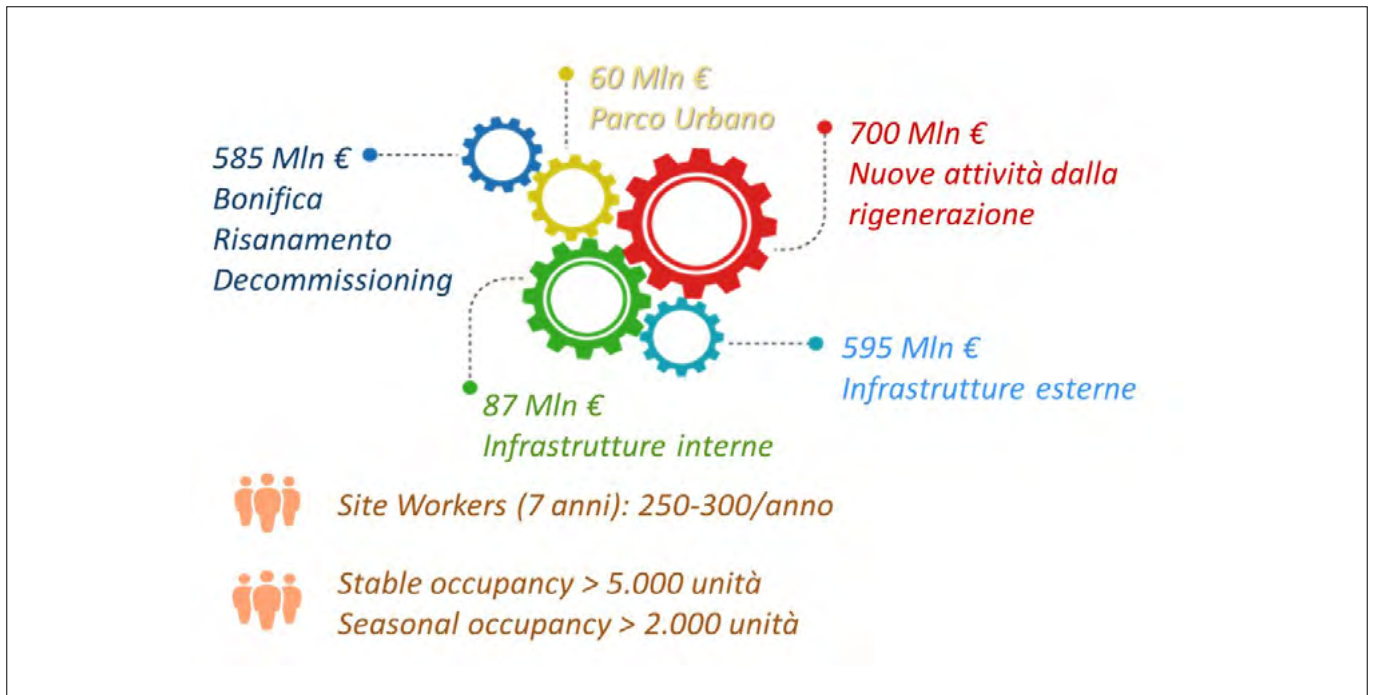


FIGURA 3. Allocazione risorse finanziarie e stime occupazionali.

La Fig. 3 indica i principali macroindicatori associati alle coperture finanziarie per l'attivazione e la gestione dell'intero programma e delle ricadute occupazionali stimate come generabili sia nella fase transitoria che nel medio-lungo termine.

3.7 Indicators and metrics

L'individuazione e lo sviluppo delle metriche idonee a indicare e monitorare le performance degli interventi di risanamento e rigenerazione è dettagliatamente contenuto nel *Piano di Monitoraggio VAS* del PRARU, redatto ai sensi dell'art.10 della direttiva 2001/42/CE, così come recepito dall'art. 18 del d.lgs 152/06 e smi e approvato con decreto ministeriale a doppia firma prot. n. 0000047 del 3 marzo 2019.

Il Piano di Monitoraggio e i relativi report, afferenti alle macroaree del SRIN, sono disponibili sul sito istituzionale: <https://www.invitalia.it/cosa-facciamo/rilanciamo-le-aree-di-crisi-industriale/rilancio-bagnoli>.

3.8 Communication and promoting sustainable remediation

Ai fini comunicativi sono state intraprese fin dal principio due strade: la prima basata sul dialogo con il territorio e i numerosi stakeholders coinvolti – attraverso incontri con i comitati di quartiere, le associazioni di categoria, le rappresentanze sindacali – e una seconda di tipo tecnico scientifico attraverso la promozione/partecipazione a convegni e seminari e la pubblicazione di articoli su riviste internazionali referenziate.



FIGURA 4. Procedimenti amministrativi coinvolti.

In aggiunta, Invitalia e il Commissario sono coinvolti in tavoli tecnici e progetti europei, da ultimo il progetto *LIFE “SedRemed – Bioremediation of contaminated sediments in coastal areas in ex-industrial sites”*.

A supporto concreto sono state inoltre finalizzate iniziative di promozione di azioni sostenibili di bonifica attraverso la stipula di convenzioni con enti di ricerca, quali ad esempio con la *Stazione Zoologica Anton Dohrn* per la rifunzionalizzazione di strutture industriali deputate a laboratori analitici.

3.9 The role of governance and institutional structures

La governance del programma è stata impostata su un approccio interdisciplinare che ha visto coinvolti i processi di risanamento e di rigenerazione in maniera trasversale e iterativa, utilizzando tutti gli strumenti amministrativi disponibili previsti da norma, di cui la Fig. 4 evidenzia i numeri più significativi.

4. CONCLUSIONI

La sostenibilità è un concetto generale a cui vengono associate diverse definizioni. Un intervento di risanamento deve considerare gli aspetti economici e sociali di tutti i soggetti coinvolti, bilanciandoli con quelli ambientali, che diventano prioritari quando si analizzano aspetti di rischio per la salute collettiva.

Per ottenere una soluzione ottimale occorre avere una visione complessiva, in grado di valutare gli elementi coinvolti ma anche le interazioni possibili. Ciò che si ritiene sostenibile lo deve essere nel tempo, tenendo quindi in considerazione le generazioni future, per non riversare su di loro le soluzioni definitive che possono essere assunte oggi, limitando gli sprechi di suolo, recuperando al massimo con trattamenti e valutazioni specifiche le matrici ambientali compromesse, usando energia possibilmente rinnovabile, riducendo la produzione di gas serra, riducendo lo spostamento di inquinanti.

A oggi gli interventi di bonifica utilizzano purtroppo ancora prevalentemente tecnologie poco sostenibili, come lo “scavo e smaltimento” per i terreni e il “Pump & Treat” per le acque sotterranee, tecniche che spesso non risolvono il problema o lo trasferiscono in altra sede (discarica).

Il settore della bonifica dei siti contaminati è inoltre peculiare ed ha caratteristiche diverse dagli altri ambiti inerenti alle autorizzazioni ambientali in senso lato. Infatti, la ratio con cui si seleziona una tecnologia che comporti il minor impatto possibile per un impianto di processo è profondamente differente dal criterio con cui si inquadra un intervento di risanamento per una matrice ambientale, arrivando a volte addirittura ad invertire la scala di valori nelle valutazioni.

Purtroppo, tutto il sistema normativo inerente le BAT è pensato e strutturato sugli impianti produttivi, rimanendo molto lontano dalla specificità dei siti contaminati, la cui reiterazione nella parte applicativa è totalmente lasciata ai singoli responsabili dei procedimenti amministrativi e ad eventuali linee guida tecniche.

L'utilizzo quale linea guida della norma ISO 18504:2017 diventa un utile strumento fin dalla fase di programmazione e di sviluppo di programmi complessi di risanamento e rigenerazione urbana.

BIBLIOGRAFIA

- GUARINO C., ZUZOLO D., MARZIANO M., BAIAMONTE G., MORRA L., BENOTTI D., GRESIA D., ROBORTELLA STACUL E., CICHELLA D., SCIARRILLO R. (2018). *Identification of native-metal tolerant plant species in situ: environmental implications and functional traits*. *Sci. Total Env.*, Feb; 650(2): 3156-3167.
- GUARINO C., ZUZOLO D., MARZIANO M., CONTE B., BAIAMONTE G., MORRA L., BENOTTI D., GRESIA D., ROBORTELLA STACUL E., CICHELLA D., CICHELLA D., SCIARRILLO R. (2019). *Investigation and Assessment for an effective approach to the reclamation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) contaminated site: SIN Bagnoli, Italy*. *Scientific Reports – Nature Research*, 2019 9:11522.
- ISO 18504:2017 “Soil Quality – Sustainable Remediation”.
- Linea Guida 44/DT “Metodologia per l'individuazione delle migliori tecniche disponibili (MTD/BAT) di bonifica e messa in sicurezza di siti contaminati”. Proposta n. PDTD-2020-155 del 19/02/2020 e s.m.i., ARPA Emilia-Romagna
- ZUZOLO D., GUARINO C., POSTIGLIONE A., TARTAGLIA M., SCARANO P., PRIGIONIERO A., TERZANO R., PORFIDO C., MORRA L., BENOTTI D., GRESIA D., ROBORTELLA STACUL E., SCIARRILLO R. (2021). *Overcome the limits of multi-contaminated industrial soils bioremediation: Insights from a multi-disciplinary study*. *J. Haz. Mat.* 421(5):126762

4.

SITI DI INTERESSE NAZIONALE (SIN)



un mondo che cresce

Earthwork opera nell'ambito dei siti contaminati e dei rischi ambientali mettendo al primo posto la tutela della salute umana. Così la tua azienda cresce insieme al mondo che la circonda.



Earthwork Professionisti Associati



www.earthwork.it



Earthwork

SIN di Gela e Priolo. Lo stato dell'arte dei procedimenti di bonifica e il ruolo del SNPA

Sites of National Interest of Gela and Priolo. The state of the art of remediation procedures and the role of SNPA (National Network System for Environmental Protection)

MARCELLO FARINA¹, ROBERTO MAZZITELLI^{2*}

¹ ARPA Sicilia

² ISPRA

*Corresponding author

E-mail: mfarina@arpa.sicilia.it (M. Farina), roberto.mazzitelli@isprambiente.it (R. Mazzitelli)

SOMMARIO

I Siti di Gela e Priolo, per la loro storia industriale pregressa, iniziata negli anni Cinquanta, sono stati tra i primi siti individuati a livello nazionale da sottoporre ad interventi di bonifica. Entrambi i siti, perimetrati tra il 2000 ed il 2006, comprendono sia aree a terra che aree a mare.

Durante le attività di caratterizzazione, eseguite nei primi anni 2000, è stata rilevata una significativa presenza di contaminanti organici ed inorganici nei suoli e nelle acque sotterranee. I progetti più importanti riguardano la bonifica della falda degli stabilimenti multisocietari sia di Gela che di Priolo, che prevedono interventi di contenimento sia fisico che idraulico, che sono stati realizzati tenendo conto dell'assetto idrogeologico dei due siti. In entrambi i casi le acque emunte vengono inviate ad un apposito Impianto di Trattamento delle Acque di Falda (TAF). Nelle bonifiche dei suoli, oltre alla tecnica semplice del "dig & dump", sono state utilizzate tecnologie di trattamento in situ. Tra queste l'esempio più importante è rappresentato dalla bonifica per desorbimento termico della Vasca A Zona 2 della Raffineria di Gela. ISPRA ed ARPA nell'ambito del Sistema Nazionale di Protezione Ambientale (SNPA, ex Legge 132/2016) hanno svolto un ruolo importante sia nell'attività di controllo in campo che nella istruttoria dei procedimenti di bonifica attuati ai sensi dell'art.252 comma 4 del D.Lgs. 152/2006.

Parole chiave: Siti di interesse nazionale, bonifica, barriere idrauliche e fisiche, desorbimento termico, controlli ambientali.

ABSTRACT

The Gela and Priolo sites, due to their previous industrial history, which began in the 1950s, were among the first sites identified at a national level to be subjected to remediation. Both sites, bounded between 2000 and 2006, include both land and sea areas. During the characterization activities, carried out in the early 2000s, a significant presence of organic and inorganic pollutants was detected in soils and groundwater. The most important projects concern the remediation of the groundwater of the mul-

ti-company plants in both Gela and Priolo, which include both physical and hydraulic containment interventions, which were carried out taking into account the hydrogeological structure of the two sites. In both cases the drained waters are sent to a special Groundwater Treatment Plant (TAF). In soils remediation, in addition to the simple "dig & dump" technique, in situ treatment technologies were used. Among these, the most important example is the remediation by thermal desorption of Vasca A Zona 2 of the Gela Refinery. ISPRA and ARPA as a part of the National Environmental Protection System (SNPA, ex Law 132/2016) have played an important role both in the control activity in the field and in the investigation of the remediation procedures implemented pursuant to art. 252 paragraph 4 of Legislative Decree 152/2006.

Keywords: Sites of national interest, remediation, hydraulic and physical barriers, thermal desorption, environmental controls.

1. INTRODUZIONE

Con la Legge 426/98 recante "Nuovi interventi in campo ambientale", i siti di Gela e Priolo sono stati inseriti tra i 14 siti nazionali industriali ad alto rischio ambientale soggetti ad interventi di bonifica e ripristino ambientale.

Con Decreto del Ministero dell'Ambiente del 10.01.2000 è stata definita per entrambi i siti la relativa perimetrazione, che comprende aree del territorio del Comune di Gela per il SIN di Gela e dei Comuni di Augusta, Melilli, Priolo e Siracusa per il SIN di Priolo. Con Decreto del Ministero dell'Ambiente del 10.03.2006 è stata successivamente ampliata la perimetrazione del SIN di Priolo.

È invece *in itinere* la richiesta, inoltrata dal Comune di Gela, di ampliamento della perimetrazione del SIN di Gela, a seguito della quale dovrebbero essere incluse circa 80 aree-pozzo di estrazione del grezzo disseminate nella Piana di Gela, quota parte delle *pipeline* di collegamento di tali aree con il Nuovo Centro Oli e un'area di discarica per rifiuti pericolosi posta leggermente a nord dell'area del Multisocietario.



FIGURA 1. Estensione del SIN di Gela.



FIGURA 2. Estensione del SIN di Priolo.

Questa l'estensione dei due siti:

- Circa 765 *ha* per le aree a terra e 4600 *ha* per le aree a mare nel SIN di Gela (Fig. 1);
- Circa 5814 *ha* per le aree a terra e 10161 *ha* per le aree a mare nel SIN di Priolo (Fig. 2).

Entrambi i siti hanno una storia industriale simile, che inizia già negli anni Cinquanta. Sia a Gela che a Priolo è infatti presente uno stabilimento Multisocietario, comprendente una raffineria, una centrale termoelettrica e industrie chimiche con lavorazioni simili in entrambi i siti, e discariche dei rifiuti prodotti negli stessi cicli industriali.

A questo si aggiungono:

- a Gela alcune aree pozzo di estrazione del petrolio grezzo e n. 2 centri di raccolta olio a sud del Multisocietario;
- a Priolo altre due raffinerie, due industrie chimiche, una cementeria, un inceneritore per rifiuti speciali pericolosi, due centrali termoelettriche, un depuratore di reflui industriali, l'impianto dismesso di trattamento/lavorazione amianto della ex Eternit.

Le aree pubbliche comprendono:

- le aree a mare: litorale e porto di Gela, Rada di Augusta, litorale compreso tra la Rada e Capo Santa Panagia, Porto Grande e Porto Piccolo di Siracusa;
- siti ad elevato interesse naturalistico, quali la Riserva Naturale Orientale del Biviere di Gela e la Riserva Naturale Orientata delle Saline di Priolo, entrambi siti SIC-ZPS appartenenti alla rete Natura 2000;

- discariche pubbliche e private di rifiuti industriali o rifiuti solidi urbani;
- aree interessate dal deposito degli scarti di lavorazioni industriali del Multisocietario di Priolo (Penisola Magnisi a Priolo, campi sportivi "San Focà" ed "Ex Feudo" a Priolo e "Fontana" ad Augusta).

2. I PROCEDIMENTI DI BONIFICA

Sin dai primi anni 2000, tutte le Aziende ricadenti all'interno della perimetrazione del SIN di Gela e Priolo hanno proceduto all'esecuzione delle attività di caratterizzazione dei suoli, inizialmente secondo una maglia 100 m x 100 m e successivamente secondo una maglia 50 m x 50 m. Per quanto riguarda le acque di falda, è stato adottato il criterio previsto dalla normativa allora vigente – allegato 2 del D.M. 471/99 – ovvero quello di eseguire un piezometro ogni 10 sondaggi.

I risultati delle caratterizzazioni hanno evidenziato una preoccupante situazione di contaminazione, con la presenza di sorgenti di contaminazione sia primaria (prodotto surnatante in falda, rifiuti, ecc.) che secondaria (suoli e acque sotterranee con superamenti talora di oltre 10 volte i limiti normativi delle seguenti sostanze: Metalli, BTEXS, Clorurati alifatici cancerogeni e non, THC<12, THC>12, IPA).

Alcune aziende hanno pertanto presentato e avuto autorizzati Progetti di Bonifica secondo la normativa allora vigente, ovvero con obiettivi di bonifica che prevedevano la rimozione delle sorgenti di contaminazione primarie ed il raggiungimento dei c.d. limiti "tabellari" (CLA dell'allegato 1 del D.M. 471/99).

Tra questi citiamo:

- i progetti di bonifica della falda dei Multisocietari di Gela e Priolo;
- i progetti di bonifica delle aree a sud della faglia di Vallone della Neve a Priolo di ENI Rewind e Versalis;
- il progetto di bonifica della Centrale Enel "Tifeo" di Augusta;
- il progetto di bonifica delle aree di Piano San Francesco e Contrada Mortilli a Priolo;
- il progetto di bonifica dell'area CS9 di Syndial a Priolo;
- alcuni progetti di bonifica che prevedevano la tecnica semplice del "dig&dump" (scavo e smaltimento) al fine di restituire agli usi legittimi aree in cui vi era urgenza di realizzare nuovi impianti (aree Impianto CR40, Nuovo Impianto Idrogeno e Impianto Turbogas della Raffineria Isab Nord a Priolo; area impianto TAF di ENI Rewind a Priolo; aree Nuova Unità Recupero Zolfo 2, Impianto Steam Reforming e Serbatoi S111-S112 della Raffineria di Gela).

Con l'entrata in vigore della normativa attualmente vigente – Parte IV Titolo V del D.Lgs. n. 152/2006 – sono state introdotte alcune novità significative nell'iter del procedimento di bonifica:

- 1) L'introduzione della procedura dell'Analisi di Rischio (AdR) per identificare i livelli di concentrazione accettabili sui quali impostare gli eventuali interventi di messa in sicurezza e/o di bonifica;

- 2) La possibilità di adottare, nei siti con attività in esercizio, la c.d. Messa in Sicurezza Operativa (MISO), definita come l'insieme degli interventi atti a garantire un adeguato livello di sicurezza per le persone e per l'ambiente, in attesa di ulteriori interventi di messa in sicurezza permanente o bonifica da realizzarsi alla cessazione dell'attività.

Successivamente all'entrata in vigore della normativa vigente sono stati pertanto autorizzati ulteriori progetti di bonifica o messa in sicurezza, nonché approvate Analisi di Rischio propedeutiche alla successiva presentazione dei progetti di MISO. In particolare:

- le AdR della Raffineria di Gela e della Sasol Italy di Augusta;
- il progetto di bonifica con misure di sicurezza della vasca A zona 2 nell'area delle vecchie discariche della Raffineria di Gela;
- i progetti di bonifica delle isole 1-2-6-17 di Syndial, dell'isola 9 di ISAF e delle isole 10-14 di Versalis nell'ambito del Multisocietario di Gela;
- il progetto di messa in sicurezza permanente della discarica fosfogessi ISAF a Gela;
- il progetto di bonifica dell'area EniMed di Penisola Magnisi a Priolo;
- il progetto di bonifica e messa in sicurezza della raffineria Isab Sud a Priolo;
- il progetto di bonifica delle aree D2 e D3 di Versalis a Priolo.

Una criticità nell'approvazione di alcuni progetti di MISO presentati, è rappresentata dal fatto che, sulla base dei criteri metodologici per l'applicazione dell'AdR¹, tale procedura non può essere applicata laddove siano presenti evidenze dirette o indirette della presenza di sorgenti di contaminazione primaria nel sottosuolo.

A tal fine, seguendo l'approccio tecnico adottato da ISPRA ed ARPA per il SIN di Gela (c.d. «*modello Gela*»), sono stati individuati i criteri secondo i quali doversero essere escluse dall'ADR, per lo meno in prima battuta, tutte le aree che avessero presentato una o più delle seguenti criticità:

- presenza di prodotto surnatante in falda;
- consistente superamento della Csat-residua (concentrazione di saturazione residua) nell'insaturo;
- elevate concentrazioni di contaminanti nei soil gas.

Le sorgenti primarie di contaminazione devono infatti essere rimosse o messe in sicurezza in modo da evitare ulteriore propagazione della contaminazione.

Nel sito del Ministero della Transizione Ecologica è rappresentato in forma grafica lo stato di avanzamento dei procedimenti di bonifica dei SIN di Gela e Priolo². Questa la situazione aggiornata per le aree a terra ai mesi di febbraio 2019 per il SIN di Gela e di maggio 2021 per il SIN di Priolo, con i dati espressi in termini di ettari:

¹ "Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati" (APAT, revisione 2, marzo 2008).

² <https://www.minambiente.it/bonifiche/documenti-sullo-stato-di-avanzamento-delle-procedure-di-bonifica>

Tabella 1

SIN	Superficie	Matrice	Piano Caratterizzazione presentato	Piano Caratterizzazione eseguito	Misure di prevenzione attuata	Progetto bonifica presentato	Progetto bonifica approvato	Aree non contaminate
Gela	795	Falda	794	794	378	429	429	4
		Suoli	784	784		120	101	
Priolo	5814	Falda	3062	2769	559	1512	1053	428
		Suoli	3062	2769	11	1003	737	432

I dati sopra esposti potrebbero fare pensare, a prima vista, ad una fase di stallo nell'*iter* delle bonifiche in quanto le aree non contaminate risultano molto ridotte rispetto all'estensione totale del SIN. Occorre tuttavia osservare che:

- nella perimetrazione del SIN di Priolo risultano inserite diverse aree a destinazione d'uso residenziale o senza alcuna storia industriale pregressa.
- le aree industriali private, la cui superficie totale ammonta a circa 2134 ettari, sono state interamente caratterizzate.
- nelle aree industriali private del SIN di Priolo in cui sono stati presentati progetti di bonifica o messa in sicurezza, rientrano molte aree (i cosiddetti poligoni di Thiessen) in cui le matrici ambientali risultano conformi. La superficie di tali aree è stata stimata in circa 1740 ettari, ovvero circa l'81% delle aree private industriali soggette a caratterizzazione.
- una cospicua parte dell'area del SIN di Gela, in cui deve ancora essere presentato il progetto di bonifica o messa in sicurezza, corrisponde all'area di proprietà della Raffineria di Gela, la cui AdR è stata approvata solo recentemente.

3. LE BONIFICHE DELLA FALDA

I progetti più importanti, sia per il SIN di Gela che per quello di Priolo, sono quelli che riguardano la bonifica delle acque di falda dei due Stabilimenti Multisocietari. Entrambi i progetti prevedono un contenimento fisico ed idraulico delle acque di falda contaminate, nonché l'emungimento e l'invio di tali acque, mediante una rete di raccolta, ad un Impianto Trattamento Acque di Falda (TAF) per il relativo trattamento.

Tuttavia le modalità di realizzazione dei sistemi di contenimento sono differenti, in quanto condizionate dall'assetto idrogeologico dell'area da bonificare.

Nello Stabilimento Multisocietario di Gela è presente un unico acquifero libero, rappresentato da sabbie litorali pleistoceniche che poggiano in discordanza stratigrafica sul substrato delle argille grigie pleistoceniche. Il Progetto di Bonifica delle acque di falda, autorizzato con Decreto Ministeriale del 6/12/2004, prevede, a valle idrogeologico dell'area in oggetto, un doppio sistema di contenimento delle acque di falda costituito da:

- una barriera idraulica di 67 pozzi attrezzati con *dual pump* lungo il fronte mare dello stabilimento.

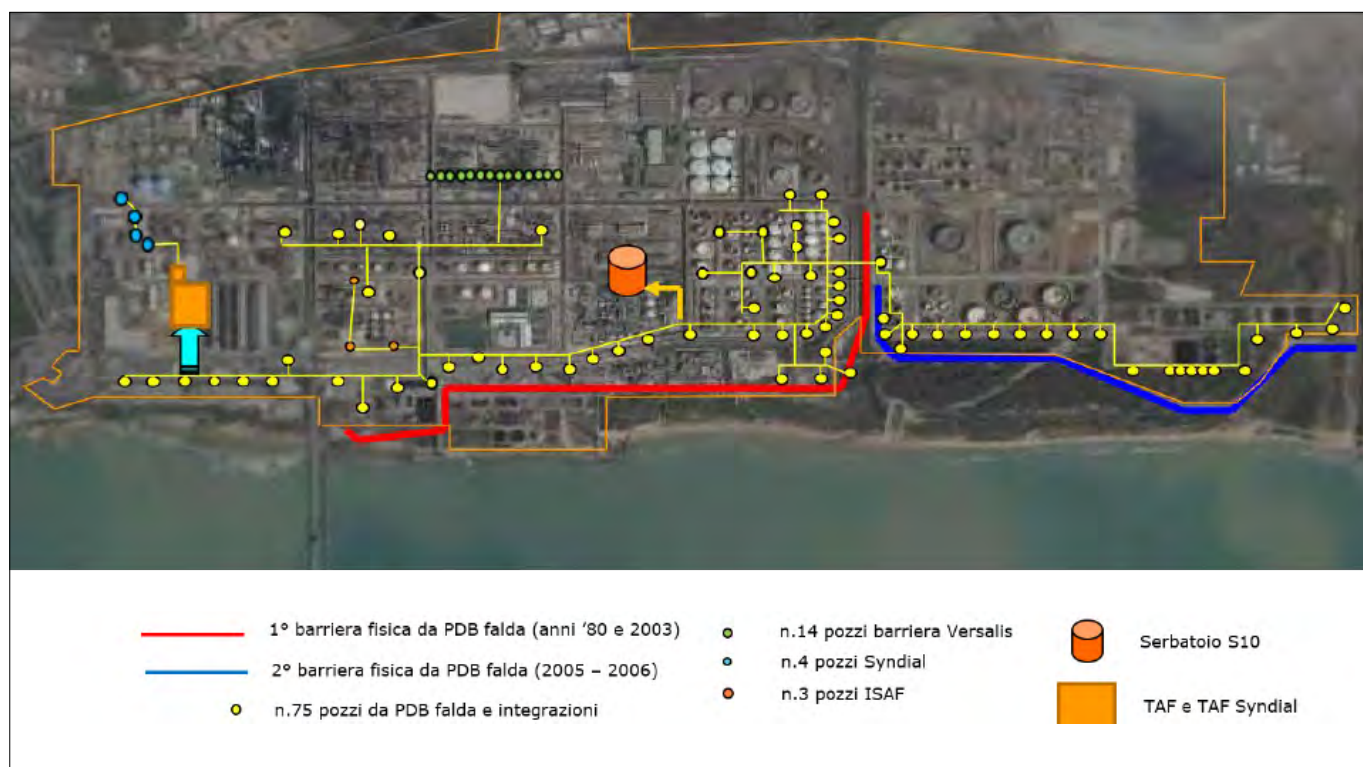


FIGURA 3. SIN Gela: schema sintetico dei sistemi del PDB della falda.

- un diaframma plastico ad ovest ed uno ad est del canale Valle Priolo, ubicati a valle idrogeologico della barriera idraulica, aventi rispettivamente lunghezza 2000 m e di 1600 m circa.
- ulteriori emungimenti da:
 - Barriera idraulica di n. 11 pozzi nelle Isole 11 e 14;
 - Barriera idraulica di n. 4 pozzi nelle Isole 1 e 2;
 - Emungimenti localizzati nella “zona di stagnazione” ubicata a valle del doppio sistema di contenimento;
 - Emungimenti localizzati per recupero prodotto;
 - Emungimenti localizzati delle macroarea T di Eni-Med;
- un sistema di *Interconnecting* che collega i pozzi, costituito da:
 - n. 1 linea adibita all’invio del prodotto surnatante idrocarburo in fase separata al serbatoio S10;
 - n. 2 linee adibite all’invio delle acque di falda al TAF, in particolare:
 - ✓ n. 1 linea adibita alle acque ad alto tenore di Arsenico (linea GWH);
 - ✓ n. 1 linea adibita alle acque a basso tenore di Arsenico (linea GWL).
 - un Impianto TAF, autorizzato per una portata in ingresso di 300 mc/h, con una sezione di pretrattamento chimico-fisico per la linea GWH ed una sezione biologica per le acque in uscita dal pretrattamento chimico-fisico dopo l’unione con le restanti acque della linea GWL.

Nella Fig. 3 è riportato lo schema sintetico³ di quanto sopra descritto:

Nello Stabilimento Multisocietario di Priolo, la presenza delle due faglie di San Cusumano a nord e di Vallone della Neve a sud determina la presenza di tre differenti settori con caratteristiche idrogeologiche omogenee:

- 1) Un acquifero superficiale libero limoso-sabbioso-ghiaioso ed uno profondo confinato calcareo, separati dalla formazione delle argille grigio-azzurre plio-pleistoceniche, in corrispondenza del *graben* a nord della faglia di San Cusumano;
- 2) Un acquifero libero indistinto sabbioso-calcareo in superficie e calcareo in profondità, in corrispondenza dell’*horst* compreso tra la faglia di San Cusumano a nord e quella di Vallone della Neve a sud, nel quale è assente la formazione delle argille grigio-azzurre plio-pleistoceniche;
- 3) Un acquifero superficiale libero sabbioso-calcareo ed uno profondo confinato calcareo, separati dalla formazione delle argille grigio-azzurre plio-pleistoceniche, in corrispondenza del *graben* a sud della faglia di Vallone della Neve.

Vista la complessità del sistema idrogeologico, i sistemi di contenimento della falda previsti nel Progetto di Bonifica (autorizzato con Decreto Ministeriale del 29/12/2004)

lungo la linea di costa di stabilimento sono stati realizzati con funzioni diverse:

- Nel settore 1), immediatamente a nord della faglia di San Cusumano, da ovest verso est:
 - una barriera idraulica costituita da n. 19 pozzi attrezzati con elettropompa sommersa;
 - 440 m di palancolato metallico e n° 12 pozzi/piezometri in emungimento posti a monte della predetta conterminazione;
- Nel settore 2), da nord verso sud:
 - barriera idraulica A1 costituita da n° 9 pozzi in emungimento;
 - il sistema “Baffo Nord - Barriera d’iniezione - Baffo Sud”, nel quale sono presenti n. 13 pozzi in emungimento (n. 8 nel Baffo Nord e n. 5 nel Baffo Sud) e, in mezzo, una barriera d’iniezione di n. 74 pozzi al fine di evitare l’intrusione del cuneo salino;
 - barriera idraulica A3/B1 costituita da n° 6 pozzi in emungimento;
- Nel settore 3) una conterminazione fisica costituita da:
 - 4 km circa di palancolato metallico in acciaio con giunti a tenuta e di diaframma in c.a., entrambi intestati nell’argilla grigio-azzurra;
 - un’opera di protezione spondale di 560 m e profondità sino a 12 m realizzata mediante palancolatura;
 - un sistema di controllo del livello di falda posto a monte idraulico del confinamento fisico costituito da 109 pozzi e da un allineamento well point costituito da 350 punti.

Oltre ai sistemi di contenimento lungo il fronte-mare, ve ne sono altri a presidio del sottosuolo del Comune di Priolo Gargallo: barriere idrauliche (Campi E e F in Contrada Mortilli; area A2; area A4), confinamento fisico di circa 450 m e sistema di controllo del livello di falda posto a monte dello stesso in area PO, sistemi di bonifica *Multi-Phase-Extraction* in aree D2 e Dow, trincea drenante di circa 260 m e sistema di “*well-point*” lungo il Vallone della Neve, dreni orizzontali in area Ex-OXO e n. 11 dreni orizzontali in area SG10, sistema longitudinale per alleggerimento della falda in Piano San Francesco e Contrada Mortilli.

Anche nel Multisocietario di Priolo tutte le acque di falda emunte dai sistemi sopra descritti sono inviate, attraverso una rete di *interconnecting*, a 11 stazioni di rilancio dislocate nelle diverse aree dello stabilimento e, da queste, all’impianto di TAF di sito, autorizzato per una portata in ingresso di 600 mc/h.

Nella successiva Fig. 4 è riportato lo schema sintetico dei sistemi di messa in sicurezza e bonifica⁴.

3.1 Protocollo di monitoraggio delle acque di falda

Lo strumento fondamentale per “tastare il polso” alle bonifiche in atto è rappresentato dal protocollo di moni-

³ Valutazioni sull’efficienza idraulica ed efficacia idrochimica dei sistemi di contenimento delle acque sotterranee. Monitoraggi anno 2018, trasmesso da ENI Rewind SpA con nota prot. PMSICA/21/LG/SO/2020 del 20/01/2020.

⁴ Protocollo unitario di monitoraggio delle acque di falda del Sito multisocietario di Priolo Gargallo - Tavola 01: Planimetria del Sito e Ubicazione dei Sistemi di messa in Sicurezza e Bonifica. URS Italia 2015 (per Syndial S.p.A.).

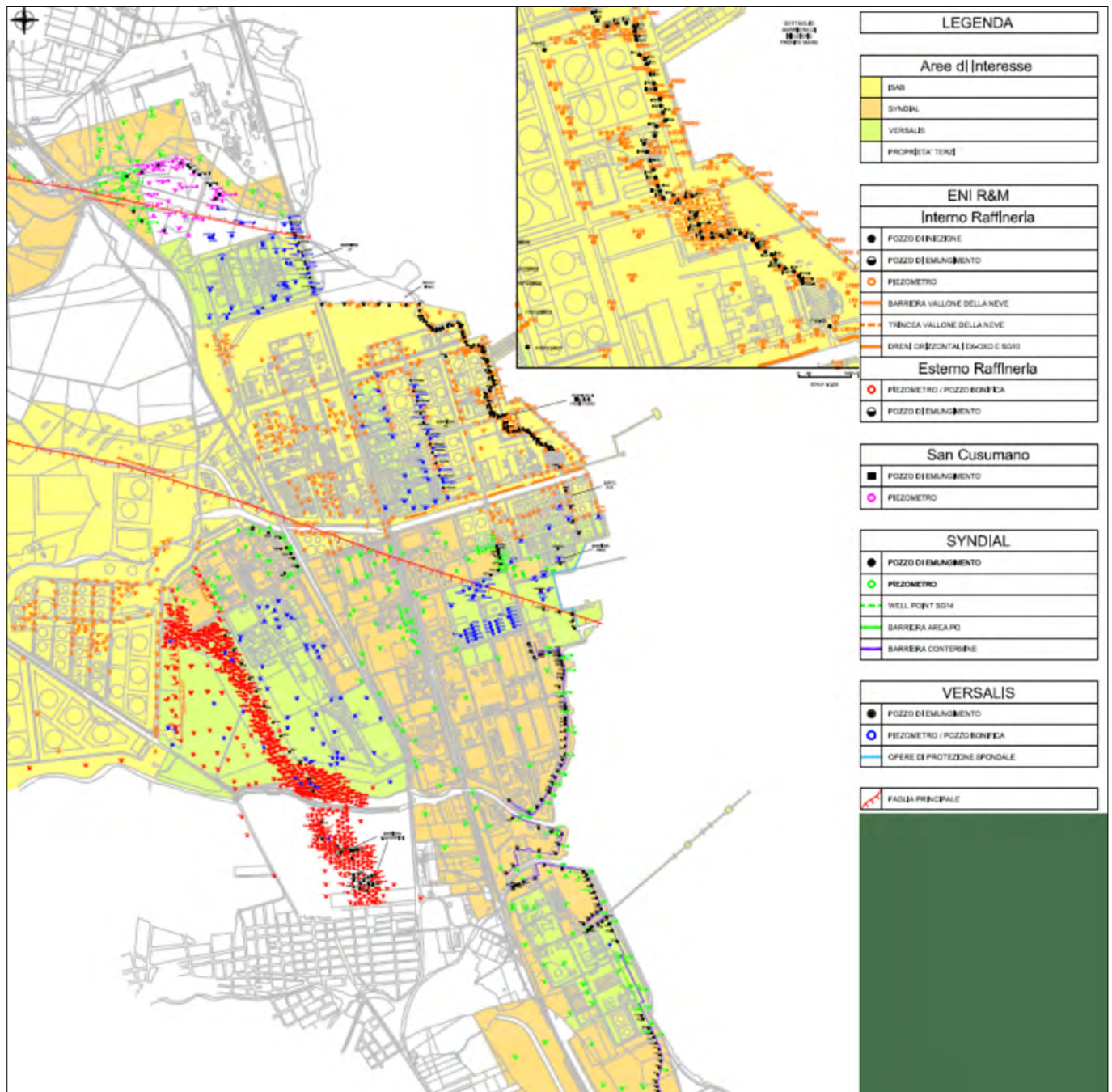


FIGURA 4. SIN Priolo: schema sintetico dei sistemi del PDB della falda.

toraggio delle acque di falda, finalizzato a monitorare, in modo unitario, omogeneo e coerente a scala di sito, l'evoluzione della qualità della falda, nonché il costante e corretto funzionamento degli interventi di contenimento.

Per entrambi i siti sono previsti:

- una rete di monitoraggio per il rilievo freaticometrico, finalizzata alla verifica dell'efficienza idraulica dei sistemi di contenimento. La frequenza dei rilievi è:
 - nel Multisocietario di Gela:
 - ✓ Mensile per la rete completa (n. 449 piezometri);
 - ✓ In continuo, per quanto riguarda registrazione del livello idrico in corrispondenza di n. 3 piezometri dotati di trasduttore di pressione;
 - ✓ Bimestrale per la verifica dell'eventuale presenza del prodotto sottonatante in corrispondenza dei n. 18 punti ubicati a valle di Isola 2.
 - Nel Multisocietario di Priolo:

- ✓ Mensile per i sistemi di presidio dei Punti di Conformità (POC) e per i sistemi di alleggerimento del carico idraulico nel Multisocietario di Priolo;
- ✓ Annuale per la rete completa (n. 811 piezometri).

- Una rete di monitoraggio per il campionamento delle acque di falda o del prodotto surnatante, al fine di verificare l'efficacia idrochimica dei sistemi di contenimento. La frequenza di campionamento è semestrale (n. 304 piezometri per il Multisocietario di Gela e n. 420 piezometri per il Multisocietario di Priolo). È previsto inoltre un monitoraggio multi-livello annuale in n. 31 piezometri, al fine di localizzare le aree a diversa concentrazione e di migliorare le conoscenze delle condizioni locali di flusso, nel Multisocietario di Gela.
- Verifiche impiantistiche giornaliere finalizzate all'acquisizione e registrazione dei dati relativi alle modalità

di esercizio dei sistemi di emungimento, effettuate con frequenze differenti in funzione del parametro di esercizio/attività prevista. In particolare vengono registrati:

- giornalmente lo stato di funzionamento delle pompe di emungimento e le portate delle acque emunte dai singoli sistemi, il totalizzato giornaliero per singolo pozzo, le pressioni sulle linee di mandata;
- mensilmente il livello di falda nei pozzi in emungimento.
- La valutazione della performance dell'Impianto TAF mediante calcolo del carico inquinante in ingresso e in uscita dall'Impianto.
- La verifica dell'ingressione del cuneo salino mediante misurazioni semestrali di conducibilità elettrica, pH e temperatura lungo transetti di pozzi/piezometri disposti ortogonalmente alla linea di costa nel Multisocietario di Priolo.

Tutte le informazioni acquisite vengono archiviate in apposito database, elaborate e rappresentate in un report annuale in forma tabellare o grafica (mappe e diagrammi), al fine di valutare l'efficienza idraulica e l'efficacia idrochimica degli interventi di bonifica della falda.

3.2 Valutazioni sul trend del prodotto surnatante

L'intensa collaborazione tecnica e scientifica che si è andata strutturando tra l'ISPRA e ARPA Sicilia (in particolare con Dipartimento di Siracusa), nell'ambito dell'istituzione del Sistema Nazionale a rete per la Protezione dell'Ambiente, ha portato alla formulazione di numerosi pareri congiunti (ai sensi del 252 c. 4 del D.Lgs. 152/2006) tra i quali quelli relativi ai report annuali sulla "Valutazione dell'efficienza idraulica e sull'efficacia idrochimica dei sistemi di contenimento delle acque sotterranee".

Per quanto riguarda alcune considerazioni tecniche, che sono emerse dalla valutazione negli anni dei report di monitoraggio, il persistere di prodotto in fase separata nelle acque di falda, è stato individuato ed attenzionato, come

una delle criticità ambientali ritenute più significative in quanto considerato una sorgente attiva di contaminazione in grado di diffondersi sia all'interno della stessa matrice sia di migrare in differenti matrici ambientali.

Da questo punto di vista, si può affermare che, nel corso degli ultimi anni, è stato possibile osservare un miglioramento dei trend della contaminazione in fase disciolta e una sensibile riduzione di quella in fase separata (soprattutto prodotto surnatante), in particolare per il SIN di Gela, rispetto a quello di Priolo dove tale trend risulta essere meno consolidato se non altro rispetto al numero complessivo dei punti interessati dalla sua presenza che si mantiene pressoché stabile, anche se con una significativa riduzione degli spessori apparenti rilevati.

Per il SIN di Gela invece, il trend di distribuzione del prodotto surnatante risulta ben consolidato e sembra indicare che gli interventi di MISE adottati a partire dal mese di aprile 2019, in particolare con l'introduzione della recente tecnologia *e-hyrec*® in sostituzione e/o ad integrazione dei tradizionali interventi di aggotamento, sono risultati particolarmente efficaci ai fini della drastica riduzione dello stesso.

Tale tecnologia *e-hyrec*®, costituita da un sistema di pompaggio pneumatico selettivo del prodotto grazie ad un sistema di permeazione con filtro idrofobico, impedendo il recupero della fase acquosa è infatti in grado di elevare sensibilmente le *performance* di recupero.

Le seguenti figure 5 e 6, tratte dai report annuali «Valutazioni sull'efficienza idraulica ed efficacia idrochimica dei sistemi di contenimento delle acque sotterranee. Monitoraggi anno 2018 e 2020» per il SIN di Gela trasmessi da ENI Rewind, mostrano l'andamento dello spessore apparente di prodotto surnatante nel gennaio 2018 e nel febbraio 2020. Nella successiva Fig. 7 è riportato il trend del prodotto recuperato negli anni ed inviato al serbatoio S10 in funzione della portata emunta (aggiornamento a febbraio 2020).



FIGURA 5. SIN Gela: spessore apparente del prodotto surnatante (Gennaio 2018).

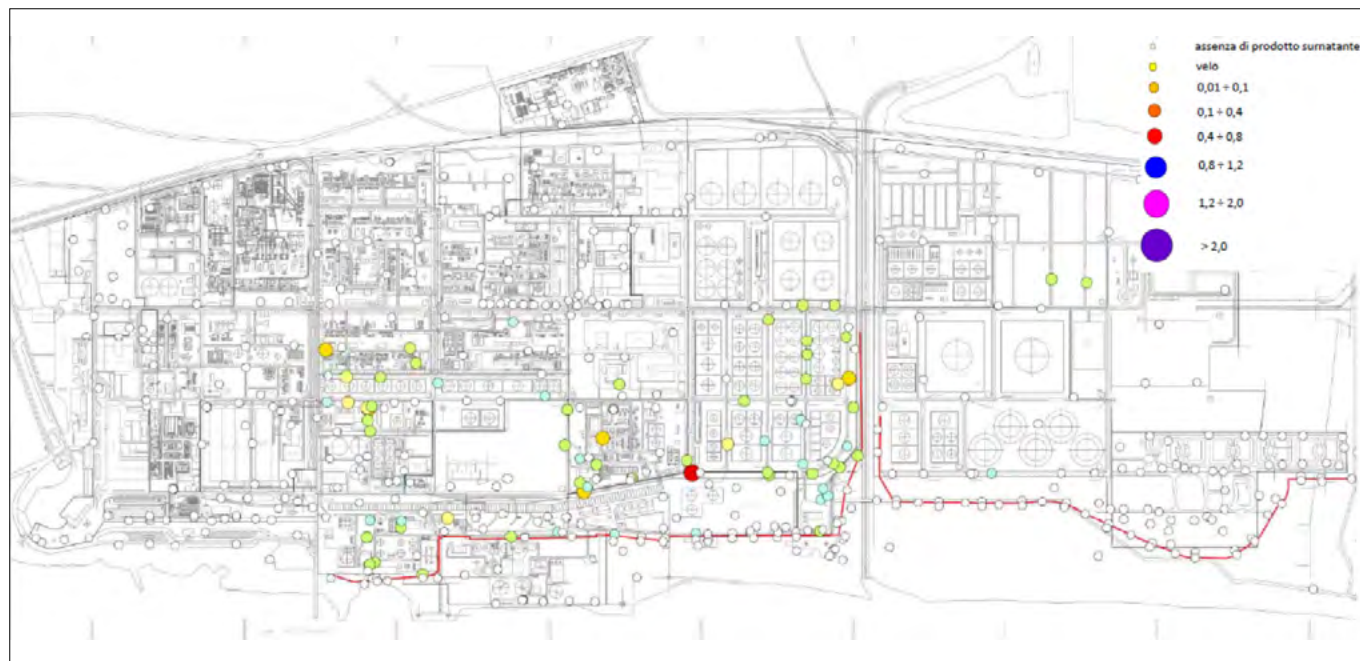


FIGURA 6. SIN di Gela: Spessore apparente di prodotto surnatante (Febbraio 2020).

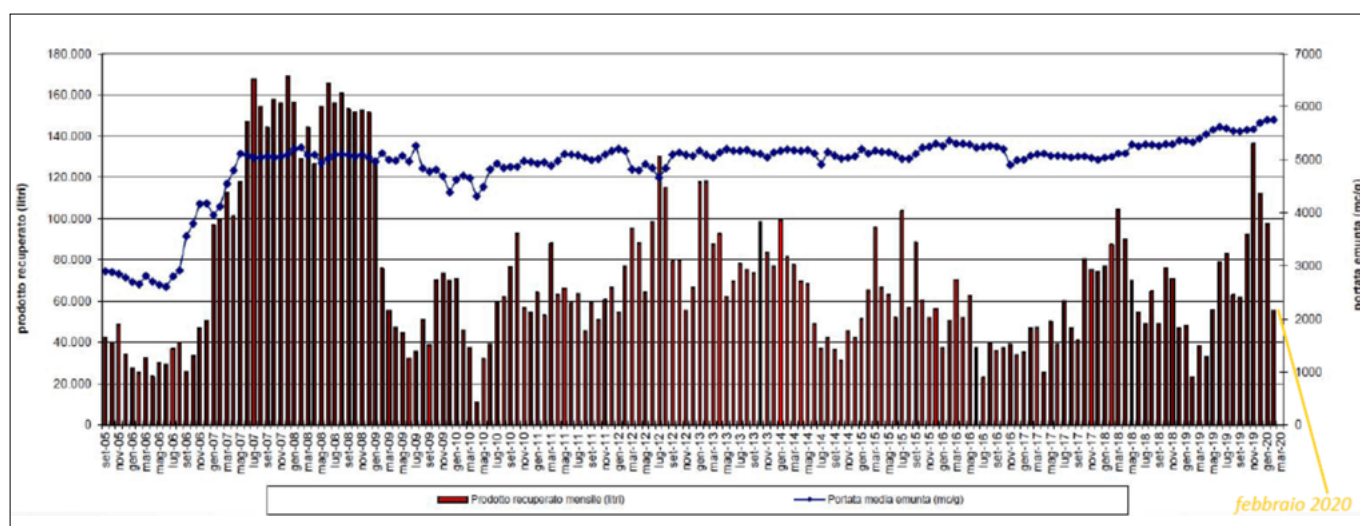


FIGURA 7. SIN Gela: trend del prodotto recuperato negli anni e inviato tank S10 (Febbraio 2020).

4. LE BONIFICHE DEI SUOLI

Le bonifiche dei suoli sono iniziate con un certo ritardo rispetto a quelle, più complesse ed importanti, delle acque di falda. In alcuni casi, tali ritardi hanno comportato la necessità di eseguire delle indagini di *baseline* al fine di verificare se quanto riscontrato in fase di caratterizzazione potesse essere aggiornato.

La maggior parte dei progetti di bonifica completati o *in itinere* prevede, quale tecnologia di risanamento dei suoli, il c.d. *dig & dump* (scavo e smaltimento del terreno contaminato). In particolare tale tecnologia è stata ampiamente utilizzata nel caso di aree da restituire agli usi legittimi al fine di realizzare nuovi impianti.

Occorre comunque evidenziare che, al di là del semplice *dig & dump* – che si configura spesso come un intervento di messa in sicurezza piuttosto che di bonifica – sono state ampiamente utilizzate tecnologie di bonifica *in situ*, con minore impatto ambientale in quanto consentono il trattamento dei suoli contaminati direttamente nella loro sede geologica, senza asportazione degli stessi.

Queste le tecnologie di bonifica dei suoli insaturi, ed in alcuni casi anche saturi, adottate nei SIN di Gela e Priolo in alternativa al *dig & dump*:

- Trattamento *ex situ on-site*
- *Soil washing* e biopile per la rimozione di THC>12 e THC<12 nei terreni rispettivamente a granulometria grossolana e a granulometria fine (bonifica Centrale ENEL Augusta).
- Trattamento *in situ*
 - Desorbimento termico per la rimozione di benzene, THC>12, THC<12, clorometano, cloruro di vinile e 1,2-dicloroetano (bonifica con misure di sicurezza della Vasca A zona 2 della Raffineria di Gela);
 - *Multiphase extraction* per la rimozione di BTEX, THC<12, THC>12, esaclorobenzene, IPA e PCB (bonifica Isole 2-6-17 ENI Rewind Gela, bonifica Isola 9 ISAF Gela, bonifica di Piano San Francesco e Contrada Mortilli a Priolo, bonifica delle Aree D2 e D3 interna Versalis Priolo, bonifica delle aree ENI Rewind e Versalis a sud del Vallone della Neve a Priolo);



FIGURA 8. SIN di Gela: Area Vasca A zona 2 (fonte Google Earth).

- *Soil vapour extraction* per la rimozione di BTEX, THC<12, THC>12, clorurati alifatici cancerogeni ed alifatici alogenati (bonifica di Piano San Francesco e Contrada Mortilli, bonifica delle Aree D2 e D3 interna Versalis Priolo, bonifica area CS9 ENI Rewind a Priolo);
- *Bioventing e biosparging* per la rimozione di BTEX, THC<12 e THC>12 (bonifica di Piano San Francesco e Contrada Mortilli a Priolo, bonifica delle Aree D2 e D3 interna Versalis Priolo a Priolo, bonifica Isole 10-14 Versalis a Gela);
- *Soil flushing* per la rimozione dei metalli (bonifica delle aree ENI Rewind a sud del Vallone della Neve a Priolo);
- Elettrocinesi per la rimozione di metalli, PCB, IPA ed esaclorobenzene (bonifica delle aree ENI Rewind e Versalis a sud del Vallone della Neve a Priolo);
- *In situ chemical oxydation* per la rimozione di clorurati alifatici cancerogeni ed alifatici alogenati (bonifica delle aree ENI Rewind a sud del Vallone della Neve a Priolo).
- *Capping* e cinturazione per isolare il corpo-rifiuti (messa in sicurezza permanente discarica fosfogessi a Gela) o i terreni contaminati da mercurio, THC>12 e THC<12 (bonifica Isola 1 ENI Rewind a Gela).

4.1 Caso studio bonifica Vasca A Zona 2

Tra le bonifiche sopra descritte, quella sicuramente più interessante è la bonifica della “Vasca A Zona 2” della Raffineria di Gela, che rappresenta l’esempio più importante a livello nazionale di risanamento mediante desorbimento termico⁵.

La Vasca A Zona 2 costituisce una delle 5 vasche delle Vecchie Discariche ubicate nella porzione sud-est della Raffineria di Gela, in Isola 32. La vasca si presenta in pianta come un quadrilatero avente una superficie, misurata a piano campagna, pari a circa 5.700 m². Il fondo vasca si trova ad una quota di circa 7,5 m da p.c., mentre la falda freatica risiede in un acquifero sabbioso alla profondità di circa 12-14 m da p.c. La vasca è interessata da interventi di bonifica sulla base di uno specifico progetto autorizzato con Decreto dell’allora Ministero dell’Ambiente nella 1^a versione nel 2004 e nelle successive due varianti nel 2009 e nel 2018.

Tale progetto prevede una prima fase di rimozione dei residui oleosi presenti nella vasca, con smaltimento in impianti autorizzati, e la successiva bonifica dei suoli insatu-

⁵ “Raffineria di Gela – Progetto Definitivo di Bonifica con Misure di Sicurezza della Vasca A Zona 2” AECOM Environment, ottobre 2013



FIGURA 9. SIN di Gela: area Vasca A zona 2 (foto sopralluogo ISPRA/ARPA/Eni del maggio 2019).

ri sottostanti e circostanti la vasca stessa, contaminati da BTEX, THC>12, THC<12, IPA, clorometano, cloruro di vinile e 1,2-dicloroetano.

La rimozione dei residui oleosi è iniziata a gennaio 2011 ed è stata completata a luglio 2011.

Per quanto riguarda la bonifica dei terreni insaturi, al fine di ottemperare ad una precisa prescrizione ministeriale, è sorta la necessità di predisporre un progetto in una unica fase progettuale che contenesse da subito la progettazione *full scale* di tutti gli interventi di bonifica, senza potersi quindi avvalere preliminarmente delle risultanze delle prove pilota a supporto della progettazione. Per tale ragione è stato necessario predisporre il progetto secondo un approccio per lotti che permettesse di modificare la configurazione dei sistemi di bonifica sulla base delle risultanze ottenute per i primi lotti.

La mancata esecuzione di test pilota comporta infatti un minor grado di dettaglio ed un più elevato grado d'incertezza della progettazione ed un conseguente maggior probabilità di incontrare, in fase operativa, condizioni sito specifiche che richiedono una correzione delle scelte progettuali adottate e la conseguente necessità di apportare varianti progettuali.

Tra le possibili tecnologie di bonifica dei terreni insaturi, la scelta è ricaduta sul trattamento *in situ* mediante tecnologie termiche in quanto queste consentono il trattamento di elevate concentrazioni di contaminazione in tempi relativa-

mente brevi rispetto ai meccanismi di rimozione fisica della contaminazione. Inoltre i trattamenti termici sono idonei all'applicazione a siti con caratteristiche geologiche e idrogeologiche ricadenti in un ampio intervallo di variabilità.

Tra i due trattamenti termici possibili, ovvero il desorbimento termico a temperatura compresa tra 90° e 650° e la termodistruzione a temperatura >650°, è stata scelta la prima tecnologia in quanto la bonifica dei terreni insaturi della vasca non necessitava di temperature >500° ed inoltre tale trattamento consente l'eventuale riutilizzo agronomico del terreno.

In particolare la tecnologia di riscaldamento adottata è quella del riscaldamento termico per conduzione, in quanto idonea per il trattamento di un'ampia varietà di contaminanti organici, volatili e semivolatili, prodotti organici liquidi leggeri e pesanti, e di alcuni composti inorganici in terreni con un ampio range di permeabilità; inoltre è quella che meno risente dell'anisotropia dei terreni e delle variazioni di tipologia di suolo.

Considerata la configurazione della vasca (vedi Fig. 10)⁶, il progetto è stato articolato in due fasi temporali:

- una 1^a fase in cui, dopo l'infissione delle palancole a chiusura del perimetro del fondo vasca, viene eseguita

⁶ "Raffineria di Gela – Progetto Definitivo di Bonifica con Misure di Sicurezza della Vasca A Zona 2" AECOM Environment, ottobre 2013.

la bonifica di n. 12 lotti dei terreni insaturi sottostanti il fondo vasca per uno spessore di circa 5 m,

- una 2^a fase in cui, dopo il collaudo dei terreni sottostanti il fondo vasca, viene eseguito il riempimento della vasca sino a p.c. e vengono successivamente bonificati sia i terreni degli argini della vasca che quelli sottostanti gli stessi argini.

5. IL RUOLO DEL SISTEMA NAZIONALE DI PROTEZIONE AMBIENTALE

Fin da quando è stata istituita con Legge Regionale n. 21 del 7 maggio 2001, ARPA Sicilia è stata in prima linea nell'attività di controllo dei procedimenti di bonifica nei SIN di Gela e Priolo.

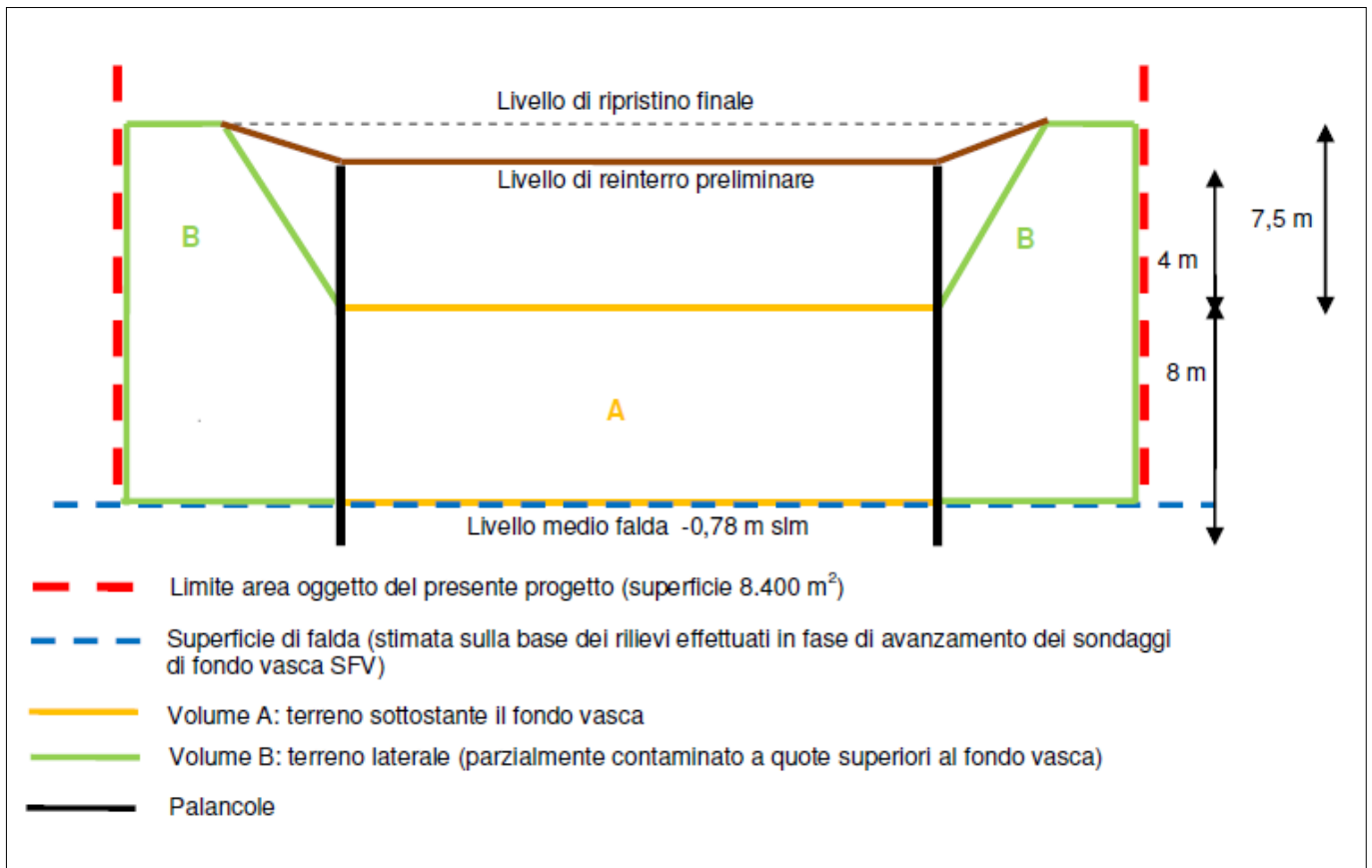


FIGURA 10. SIN di Gela: schema configurazione Area Vasca A zona 2.

Gli elementi scaldanti sono tipicamente posizionati in una configurazione esagonale nella quale, si alternano a punti di estrazione vapori. I punti riscaldanti sono normalmente posti ai vertici e al centro degli esagoni, mentre i punti di estrazione vapori vengono distribuiti nell'area di trattamento presso il centro dei triangoli di punti riscaldanti.

Il riscaldamento del terreno viene prolungato fintanto che nel punto centrale dei triangoli formati dalla configurazione, denominato "punto freddo" in quanto più distante dagli elementi scaldanti, non viene raggiunta e mantenuta la temperatura di progetto.

Schematicamente, la bonifica di ciascun lotto seguirà i seguenti passi principali:

1. Riscaldamento del suolo sino alla temperatura di 100°C;
2. Mantenimento costante della temperatura fino alla completa evaporazione dell'acqua presente;
3. Incremento di temperatura da 100°C fino alla temperatura di massima di 300°C e mantenimento della stessa per massimo 20 giorni;
4. Raffreddamento del suolo sino alla temperatura di circa 60°C che si prevede potrà durare circa un mese, ma potrà variare in base alle temperature esterne ed alle precipitazioni.

Queste le attività principali:

1. Controllo in campo delle attività di caratterizzazione, messa in sicurezza e bonifica.
2. Campionamento in contraddittorio ed analisi di almeno il 10% dei campioni prelevati nelle attività di caratterizzazione o monitoraggio idrochimico ed almeno il 20% nel collaudo di bonifiche (circa n. 700 campioni l'anno).
3. Validazione attività di caratterizzazione o messa in sicurezza e collaudo delle bonifiche.
4. Istruttoria ed espressione di pareri tecnici su piani di caratterizzazione, progetti di bonifica ed analisi di rischio.

Al fine di sopperire alle lacune di carattere tecnico presenti nella normativa vigente, ARPA Sicilia ha predisposto nel 2009, insieme ad ISPRA e ISS, il "Protocollo generale per l'esecuzione delle indagini di caratterizzazione e di collaudo degli interventi di bonifica dei siti contaminati da parte dei soggetti obbligati, ai sensi del D.Lgs. 152/06 e s.m.i. e dell'Accordo di Programma per il Sito di Interesse Nazionale di Priolo".

Tale protocollo, esteso poi dal 2016 anche al SIN di Gela, descrive le modalità con cui devono essere condotte le operazioni di: ubicazione dei punti di campionamento; prelievo di suolo, sottosuolo, materiali di riporto e rifiuti; perforazione e messa in opera di piezometri; prelievo delle acque sotterranee; attività di controllo di ARPA Sicilia;

validazione delle attività; sostanze da analizzare; campionamento da cumuli; campionamento fondo e pareti scavo.

Successivamente, con l'introduzione della Legge 132 del 15/06/2016, al fine di assicurare omogeneità ed efficacia all'esercizio dell'azione conoscitiva e di controllo pubblico della qualità dell'ambiente a supporto delle politiche di sostenibilità ambientale e di prevenzione sanitaria a tutela della salute pubblica, è stato istituito il Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA), del quale fanno parte l'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) e le ARPA-APPA.

Ai sensi dell'art. 252 c. 4 del D.Lgs. 152/06, la procedura di bonifica di cui all'art. 242 del D.Lgs. n. 152/2006 dei siti di interesse nazionale è attribuita alla competenza del Ministero della Transizione Ecologica, il quale "si avvale per l'istruttoria tecnica del Sistema nazionale a rete per la protezione dell'Ambiente e dell'Istituto Superiore di Sanità nonché di altri soggetti qualificati pubblici o privati".

Sulla base del sopracitato articolato normativo, la Direzione RIA del MITE ha quindi comunicato l'intenzione di avvalersi del SNPA ai fini dell'istruttoria tecnica delle procedure inerenti i SIN. È quindi attualmente in corso la definizione di una procedura tesa al conseguimento, laddove possibile, di un unico contributo ISPRA/ARPA-APPA per i pareri rilasciati ai sensi dell'ex art. 252/06.

In tale ambito ISPRA e ARPA Sicilia, nel corso degli ultimi anni, hanno fornito supporto tecnico/scientifico su esplicita e formale richiesta da parte del MITE tramite espressione di pareri tecnici congiunti, partecipazione a tavoli tecnici e Conferenze dei Servizi istruttorie formulando un totale di 80 pareri tecnici tra il 2016 ed il 2020, che rappresenta il numero più rilevante nell'ambito SNPA.

Nel corso degli ultimi 2 anni ISPRA ed ARPA in ottica di SNPA, hanno inoltre collaborato con la Regione Siciliana e dietro indicazione del MITE, nell'ambito di due ulteriori ed importanti attività:

- l'attività finalizzata alla riformulazione degli Accordi di Programma dei SIN di Gela e Priolo, con la parte-

cipazione al "tavolo tecnico permanente DRAR-ISPRA-ARPA Sicilia", che ha visto l'esecuzione di sopralluoghi per la presa visione dei siti potenzialmente interessati alle attività dei redigenti AdP e la predisposizione delle relative "Relazione di sopralluogo" e degli "Allegati tecnici" con le schede sintetiche delle attività candidabili ad essere inserite nei nuovi AdP. Tale attività ha contribuito in maniera fondamentale alla definizione degli interventi successivamente approvati con:

- Decreto n. 191 del 21.12.2020 "concernente l'approvazione dell'Accordo di Programma per la definizione degli interventi di messa in sicurezza e bonifica delle aree comprese nel Sito di Interesse Nazionale di Gela", sottoscritto in data 18.12.2020 tra il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e la Regione Siciliana,
- Decreto n. 200 del 30.12.2020 "concernente l'approvazione dell'Accordo di Programma per la definizione degli interventi di messa in sicurezza e bonifica delle aree comprese nel Sito di Interesse Nazionale di Priolo", sottoscritto in data 29.12.2020 tra il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e la Regione Siciliana.

A solo titolo di esempio, per quel che riguarda il sito di Gela, tra le varie attività candidate, è stata individuata quella relativa alla messa in sicurezza della ex discarica "Cipolla C.da Piana del Signore- Gela (CL)" (Fig. 11) perché ritenuta prioritaria sulla base delle elevate criticità ambientali emerse. Nell'area di discarica sono infatti presenti diverse vasche a cielo aperto che contengono materiale/rifiuto misto a liquido; le vasche sono parzialmente riempite, alcune da acqua e sedimenti/rifiuti di varia natura mentre tre vasche presentano uno strato superficiale di materiale bituminoso, una sorta di morchia catramosa a consistenza e viscosità variabile così come mostrato dalla successiva foto scattata durante il sopralluogo congiunto ISPRA/ARPA/Comune di Gela e Libero consorzio comunale di Caltanissetta del settembre 2020.



FIGURA 11. SIN Gela: discarica ditta Cipolla C.da Piana del Signore-Gela (CL)(Google Earth).



FIGURA 12. SIN Gela: discarica ditta Cipolla foto Vasca n.17 (sopralluogo Enti settembre 2020).

- L'attività finalizzata all'esecuzione delle attività previste nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ISPRA/ARPA/Regione Siciliana inerente il D.M. 29 dicembre 2020 n.269 recante "Programma Nazionale di Finanziamento degli interventi di Bonifica e ripristino ambientale dei siti orfani" - Id. sito n.1033 C.da Marabusca in Gela (CL), ex Discarica per rifiuti speciali della "Ditta Cipolla Gaetano" - Stima Costi d'intervento e Oneri di Spese", con la predisposizione del documento: "Relazione Tecnica a supporto della definizione degli interventi e relativa stima dei costi complessivi" per il sito di discarica individuato dalla Regione Siciliana come candidabile nel Programma

Nazionale di Finanziamento degli interventi di Bonifica e ripristino ambientale dei siti orfani.

Anche per questa discarica è emersa la necessità di provvedere quanto prima alla Messa in Sicurezza dell'area procedendo con la gestione secondo quanto previsto dalle specifiche normative di settore, per i rifiuti presenti sia nelle vasche che nelle porzioni delle aree esterne in virtù del fatto che si configurano come sorgenti di contaminazione primaria ancora attive (Fig. 13). Analogamente a quanto riscontrato nella altra discarica di C.da Piana del Signore della stessa ditta "Cipolla", anche qui è infatti presente una vasca denominata B1 (Figg. 13-14), contenente rifiuto del tutto simile a quel-



FIGURA 13. SIN di Gela: discarica C.da Marabusca (fonte Google Earth).



FIGURA 14. SIN Gela: discarica *C.da Marabusca* foto Vasca B1 (sopralluogo Enti settembre 2020).

lo precedentemente descritto. La vasca risulta parzialmente riempita e presenta uno strato superficiale di materiale bituminoso, una sorta di morchia catramosa a consistenza e viscosità variabile, che sulla base della relazione sulle attività di caratterizzazione condotte da Invitalia nel gennaio 2012, è risultato classificato come rifiuto pericoloso (H14), smaltibile presso idoneo impianto autorizzato.

5.1 Conclusioni e prospettive

La stretta ed intensa collaborazione tecnica e scientifica che si è andata strutturando tra l'ISPRA e ARPA Sicilia nel corso degli ultimi anni, anche in virtù della L. 132 del 2016 di istituzione del Sistema a rete per la protezione dell'ambiente, si sta rilevando estremamente proficua ed in grado di contribuire, con un importante "impulso acceleratore", al conseguimento dell'obiettivo di uniformità ed omogeneizzazione delle valutazioni tecnico/amministrative dei procedimenti di bonifica.

Per quanto riguarda i SIN di Gela e Priolo tale collaborazione ha permesso in particolare di:

- sopperire spesso alle lacune di carattere tecnico presenti nella normativa vigente, tramite l'adozione di protocolli tecnici come nel caso delle indagini caratterizzazione e collaudo;
- sviluppare e consolidare l'adozione di approcci tecnici validi e robusti, come nel caso della definizione del modello concettuale alla base dei procedimenti relativi alla Analisi di Rischio Sanitaria e Ambientale ai sensi del art. 242 D.Lgs 152/2006, il c.d. "modello Gela" che può essere considerato come "apripista" nel panorama nazionale;

- fornire supporto tecnico/scientifico su esplicita e formale richiesta da parte del MITE tramite espressione di numerosi pareri tecnici congiunti, partecipazione a tavoli tecnici e Conferenze dei Servizi istruttorie formulando un totale di circa 80 pareri tecnici tra il 2016 ed il 2020, che rappresenta il numero più rilevante nell'ambito SNPA;
- contribuire in maniera fondamentale:
 - alla ridefinizione degli interventi di messa in sicurezza e bonifica approvati nella riformulazione degli *Accordi di Programma* tra Regione e Ministero;
 - all'inserimento nel "Programma Nazionale di Finanziamento degli interventi di Bonifica e ripristino ambientale dei siti orfani" del sito di discarica individuato dalla Regione Siciliana come prioritario.
 Numerosi gli obiettivi e ambiziosi i traguardi che ancora attendono il SNPA:
- in primis dotarsi di una procedura chiara ed univoca per tutti i SIN tesa al conseguimento, laddove possibile, di un unico contributo ISPRA/ARPA-APPA per i pareri istruttori rilasciati ai sensi dell'ex art. 252 c. 4 del D.Lgs. 152/2006;
- la messa a punto di protocolli tecnici e linee guida per l'esecuzione e la valutazione di indagini ambientali tramite l'utilizzo delle nuove tecnologie che si stanno sempre più affermando nel panorama nazionale ed internazionale;
- la realizzazione a scala di sito di un opportuno database georiferito sul quale impostare uno studio sui valori di fondo, come nel caso della presenza di alcuni metalli riscontrati nella Piana di Gela.

WEB GIS per l'organizzazione, l'elaborazione e la condivisione dei dati ambientali: l'esempio del SRIN di Bagnoli - Coroglio

WEB GIS for the organization, processing and sharing of environmental data: the example of the Superfund Site of Bagnoli - Coroglio

ALESSIO IACOBINI¹, DANIELE BALDI^{1*}, STEFANO VINCI³, ROBERTO MANGOLIN¹, CARMEN FIORE²,
EDOARDO ROBORELLA STACUL²

¹ Earthwork Studio Associato

² Invitalia - Servizi di Ingegneria, Unità Organizzativa Ambiente

³ Consulente senior

* Corresponding author

E-mail: alessio.iacobini@earthwork.it (A. Iacobini), daniele.baldi@earthwork.it (D. Baldi), stefano.vinci@gmail.com (S. Vinci), roberto.mangolin@earthwork.it (R. Mangolin), cfiore@invitalia.it (C. Fiore), estacul@invitalia.it (E. Robortella Stacul)

SOMMARIO

Nell'ambito dei lavori inerenti l'approvazione del "Programma di risanamento ambientale e rigenerazione urbana" del Sito di rilevante Interesse Nazionale di Bagnoli - Coroglio, da ultima la recente Conferenza di Servizi per l'approvazione del "Progetto definitivo di bonifica lotto I - Fondiarie all'interno del Sito di rilevante Interesse Nazionale di Bagnoli - Coroglio" (nel seguito Sito) è pervenuto il parere tecnico redatto dal Sistema Nazionale Protezione Ambiente (SNPA); tra le varie, è stata riportata la seguente osservazione: "al fine di permettere una più agevole valutazione degli interventi proposti, si richiede di fornire, per ciascuna area omogenea/poligono di Thiessen, dei file implementabili in sistemi GIS (shapefile, geojson, geopackage, ecc.) rappresentativi dei diversi livelli informativi di cui sopra".

Al fine di organizzare l'enorme volume di dati ambientali disponibili e renderli fruibili in maniera dinamica e aggiornata, è stato pertanto implementato un sistema Web GIS in ambiente open source.

L'utilizzo di sistemi Web GIS attraverso interfacce user-friendly personalizzabili sulla base delle esigenze specifiche, è il metodo migliore per rendere fruibili i dati e le elaborazioni tra gli stakeholder (enti di controllo, società di consulenza, clienti, cittadini).

Il sistema configurato è aggiornabile ed implementabile e permette attraverso tools estremamente semplici ed intuitivi la creazione di elaborazioni complesse.

Parole chiave: Web GIS, open source, caratterizzazione, bonifica, ottimizzazione, condivisione

ABSTRACT

As part of the work relating to the approval of the "Environmental remediation and urban regeneration program" of the Site of Significant National Interest in Bagnoli - Coroglio, most recently the recent Services Conference for

the approval of the "Final reclamation project, lot I - Land within the Bagnoli - Coroglio Site of Significant National Interest" (hereinafter the Site) the technical opinion drawn up by the National Environmental Protection System has been received; among the various, the following observations were reported: "in order to allow an easier evaluation of the proposed interventions, it is requested to provide, for each homogeneous area / Thiessen polygon, files that can be implemented in GIS systems (shapefile, geojson, geopackage, etc.) representative of the different information levels mentioned above".

In order to organize the enormous volume of available environmental data and make it usable in a dynamic and updated way, a Web GIS system was therefore implemented in an open source environment.

The use of Web GIS systems through user-friendly interfaces that can be customized on the basis of specific needs, is the best method to make data and processing between stakeholders (control bodies, consulting companies, customers, citizens) usable.

The configured system can be updated and implemented, it allows, through extremely simple and intuitive tools, the creation of complex elaborations.

Keywords: Web GIS, open source, characterization, remediation, optimization, sharing

1. INTRODUZIONE

Il Sito in oggetto presenta un'elevata complessità sia sul piano geologico-ambientale che per quanto concerne la gestione dei dati di caratterizzazione ad oggi collezionati.

Nello specifico, a partire dall'anno 2002 fino ad oggi, si sono susseguite diverse campagne di caratterizzazione ambientale relative ai seguenti comparti:

- terreni (riporti e terreni naturali);
- acque di falda;
- sedimenti marini.

Oltre ai dati prettamente ambientali, sono stati condotti diversi rilevamenti archeologici, anch'essi implementati all'interno del Web GIS.

Considerando l'elevata mole di dati e la necessità di effettuare elaborazioni complesse sia sul piano spaziale che temporale, l'utilizzo di un GIS (Geographic Information System) è imprescindibile, così come la centralizzazione dei dati, la loro integrità e la possibilità di essere condivisi tra diversi utenti.

rimetrato con il Decreto Ministeriale del 31 agosto 2001 (All. 2).

Con il successivo Decreto Ministeriale dell'8 agosto 2014 (All. 3), pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale n. 195 del 23 agosto 2014, il perimetro è stato ridefinito, ai sensi dell'articolo 36 - bis, comma 4 del decreto-legge 22 giugno 2012, n. 83, convertito con legge 7 agosto 2012, n.134.

Di seguito la cartografia dell'attuale area del Sito di Interesse Nazionale "Napoli Bagnoli-Coroglio".



FIGURA 1. Perimetrazione del SRIN Bagnoli-Coroglio.

I GIS nascono dall'esigenza di raccogliere, elaborare, gestire e mettere a disposizione di coloro che devono prendere decisioni, una ingente quantità di dati ed informazioni relative al territorio.

A tal fine, considerando la tipologia e quantità di dati, le elaborazioni richieste e la necessità di mettere in condivisione il tutto, si sono valutati diversi ambienti di sviluppo open source per la creazione di un sistema GIS pubblicato sul Web (Web GIS), sviluppato attraverso le seguenti fasi di lavoro:

- reperimento ed iniziale validazione dei dati;
- analisi delle relazioni tra i dati;
- progettazione del database relazionale (RDBMS);
- popolamento del RDBMS;
- validazione finale dei dati;
- progettazione dell'interfaccia Web GIS;
- pubblicazione sul Web.

Il Sito di Interesse Nazionale "Napoli Bagnoli-Coroglio" è stato individuato dall'art. 114, comma 24 della Legge n. 388/2000 (Legge finanziaria 2001) (All. 1) e pe-

2. MATERIALI E METODI

L'architettura del Web GIS è costituita dalle seguenti componenti Open Source:

- **Web Server / Container: Apache Tomcat**
Applicazione software che si occupa di fornire il contenuto HTTP e consente l'esecuzione di Java Web Application.
- **GIS Server: Geoserver**
Web Application in Java che consente la pubblicazione di dati geografici, che vengono forniti sotto forma di Web Services utilizzando protocolli standard OGC (WMS, WFS, ecc.). Qui viene gestita anche la profilazione degli utenti.
- **Spatial Database: PostgreSQL + PostGIS**
RDBMS che utilizza ed estende il linguaggio SQL, con l'estensione spaziale è possibile l'archiviazione di geodatabase; qui sono archiviati i dati tabellari (es. analisi falda, analisi terreni, ecc.) e geografici (es. sondaggi, piezometri, ecc.).
- **Front end: HTML5 + JavaScript + OpenLayers**
Web Mapping Application (WebGIS) che sfrutta la libreria OpenLayers per la creazione di mappe web dinamiche che contengono web layer geografici.

L'architettura, installata su un Windows Server, è stata sviluppata secondo i seguenti passaggi:

1. Installazione Java Runtime Environment (JRE).
2. Installazione di PostgreSQL e dell'estensione spaziale PostGIS, quindi l'import dei dati tabellari e geografici da file MDB e SHP; viene amministrato tramite pgAdmin.
3. Installazione di Apache Tomcat e configurazione SSL.
4. Installazione di Geoserver tramite WAR; qui viene creata una Workspace e uno Store che punta al Geodatabase: tramite lo Store vengono pubblicati i Web Layer tabellari e geografici, questi ultimi sia puntuali che areali e con sistema di riferimento EPSG:32633; viene gestita anche la sicurezza impostando ruoli, gruppi e utenti che possono accedere ai dati.
5. È infine realizzata e pubblicata la Web Mapping Application in HTML5 e JavaScript, sfruttando la libreria OpenLayers.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Il sistema così strutturato, a cui si accede tramite abilitazione (nome utente e password) permette in modo veloce ed intuitivo di svolgere le seguenti elaborazioni:

- interrogazione e visualizzazione di tutte le informazioni contenute nel database e visualizzate in mappa;
 - creazione di mappe tematiche;
 - interpolazione spaziale e relativi profili;
 - creazione di tabelle e grafici dinamici;
 - esportazione delle informazioni nei seguenti formati: formato tabellare (CSV), formato vettoriale (DXF, ESRI shape file), formati grafici PDF, PNG e JPG;
 - interfaccia avanzata per la stampa delle carte tematiche.
- Sono inoltre presenti una serie di tools per una navigazione avanzata delle mappe tematiche. Nella Fig. 4 si riporta la pagina di apertura dopo l'autenticazione dell'utente: sono raffigurate le diverse tipologie puntuali presenti nel database.
- Le mappe di base, che possono essere selezionate a piacimento, sono le seguenti:
- mappa satellitare (ESRI© e Google©);
 - Open Street Map ©;
 - Layout del SIN con la denominazione della destinazione d'uso (se residenziale o commerciale, ai sensi del D.Lgs 152/06);
 - poligoni di Thiessen aree oggetto di bonifica;
 - aree rischio archeologico.

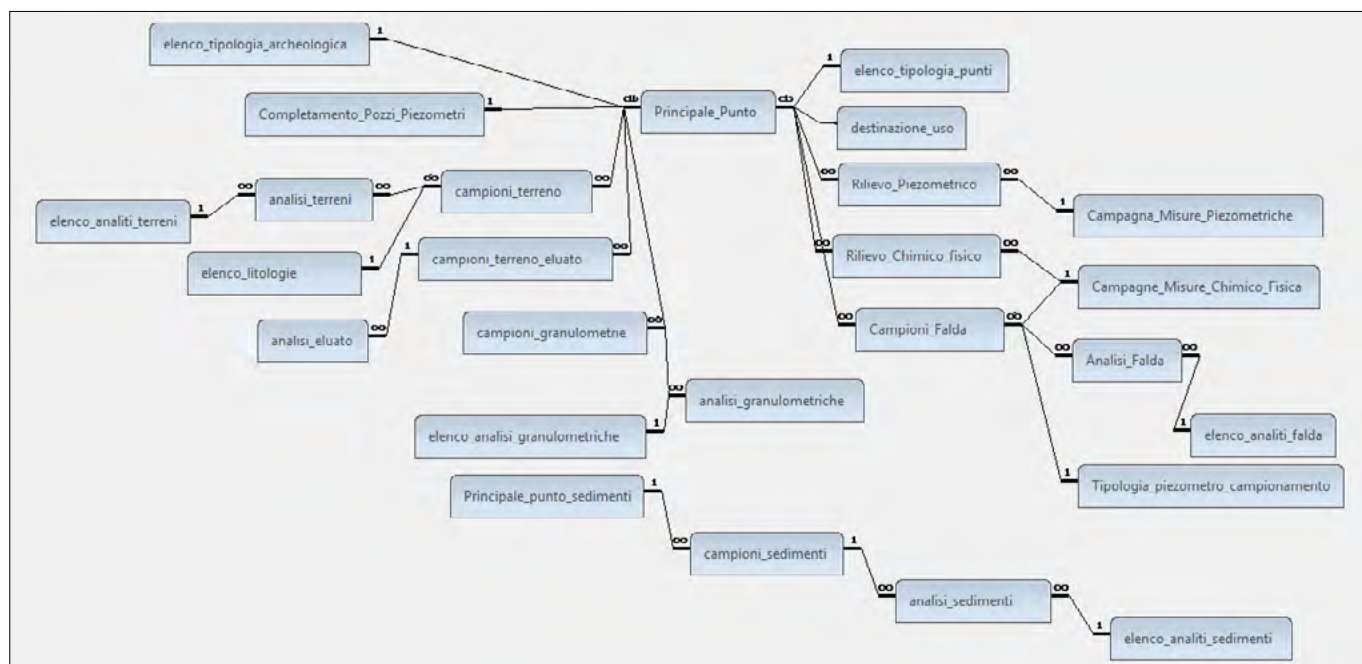


FIGURA 2. Schema relazioni RDBMS.

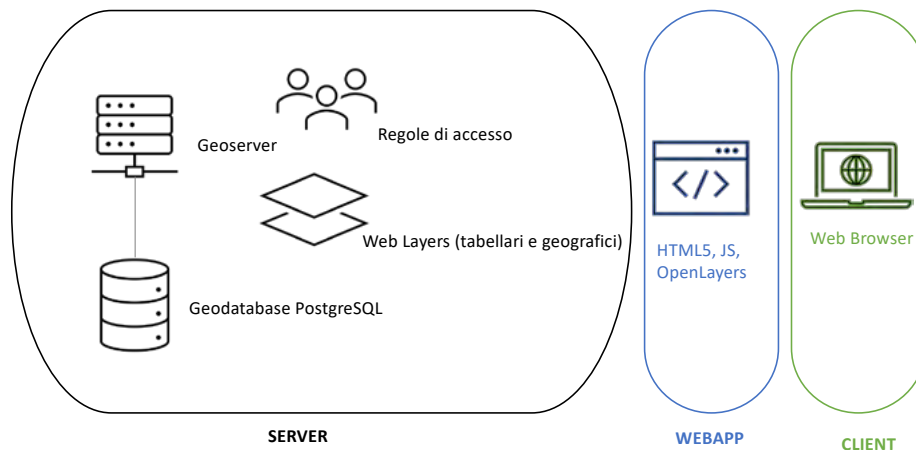


FIGURA 3. Schema architettura Web GIS.

Nelle figure seguenti si riportano degli esempi dei principali servizi forniti dal Web GIS.

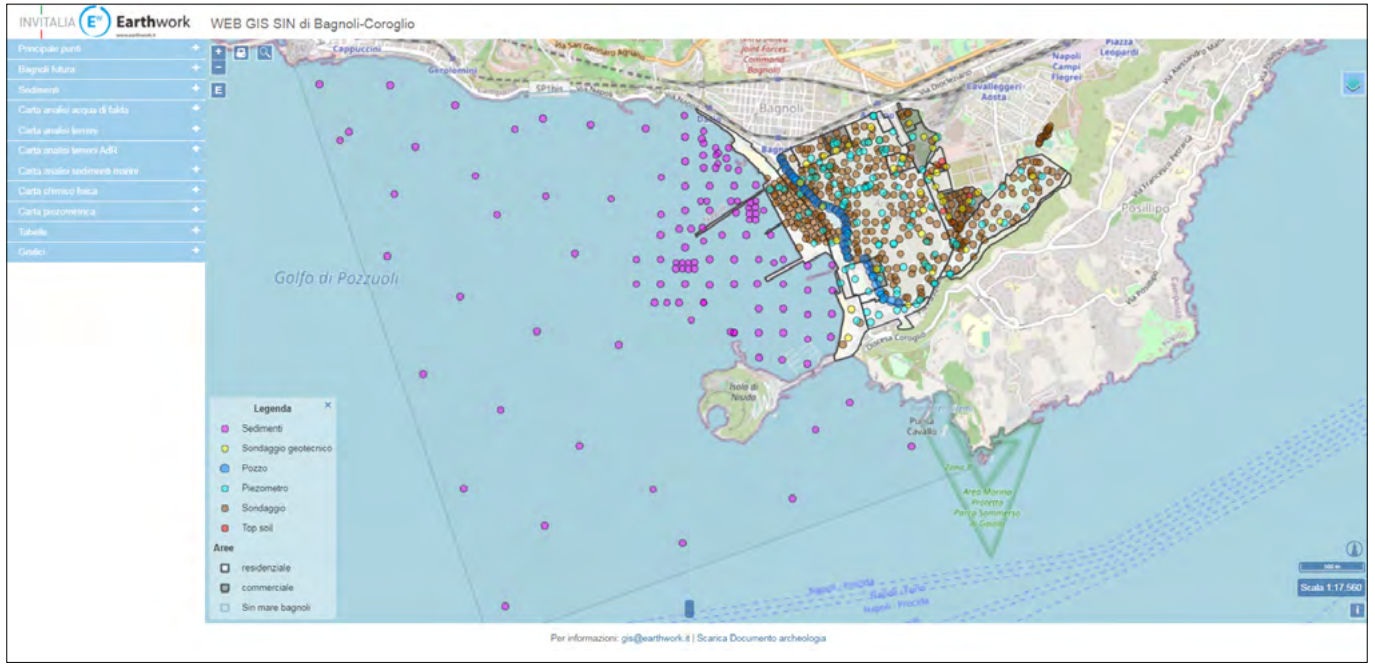


FIGURA 4. Pagina di apertura.

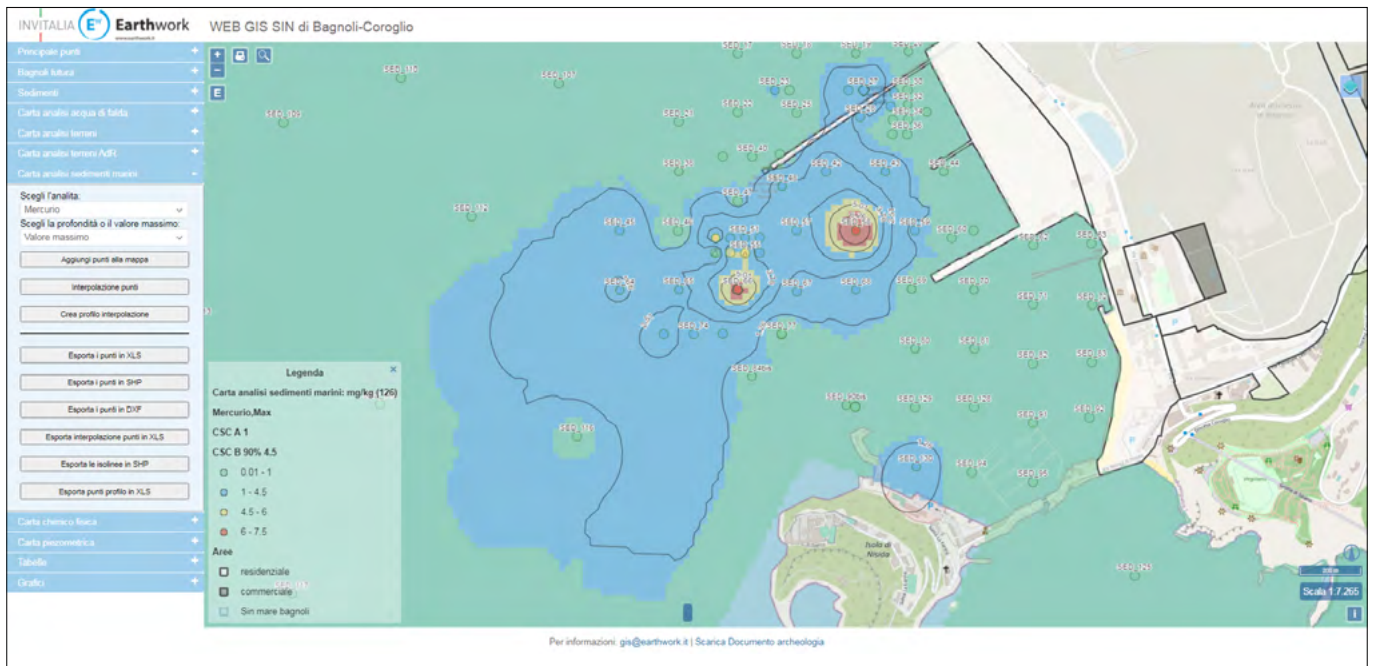


FIGURA 5. Interpolazione spaziale con IDW delle concentrazioni massime di mercurio nei sedimenti marini: il tool permette di selezionare per ogni verticale di indagine il valore massimo rilevato, oppure di selezionare i valori per intervalli di profondità.

4. CONCLUSIONI

Il Web GIS sviluppato per il SRIN di Bagnoli - Coroglio è strutturato per essere ulteriormente implementabile sia con nuovi set di dati ma anche con nuove funzionalità, sempre all'interno di un ambiente di sviluppo open source che non solo garantisce un costo inferiore rispetto ai software licenziati, ma anche un elevato standard tecnologico sempre aggiornato.

Il complesso framework creato è funzionale non solo alla gestione ed elaborazione di grandi data set relativi al comparto ambientale/archeologico ma anche alle attività di bonifica, per le quali il Web GIS può essere utilizzato per semplificare la fase di reportistica ma anche di supporto per

la progettazione e verifica in corso d'opera; ad esempio, nel caso del barrieramento idraulico presente all'interno del SIN, il Web GIS potrebbe implementare dei moduli che automatizzano il calcolo del bilancio di massa sia per l'impianto di trattamento acque di falda che per i singoli pozzi barriera, fornendo di fatto in modo automatizzato un potente strumento per il controllo e l'ottimizzazione della bonifica in corso d'opera.

Applicare a larga scala strumenti di questo tipo, ad esempio per tutti i SIN, non solo faciliterebbe moltissimo il lavoro degli Enti di controllo facendo di conseguenza diminuire i tempi e i costi di gestione dei procedimenti amministrativi, ma fornirebbe in più uno strumento semplice

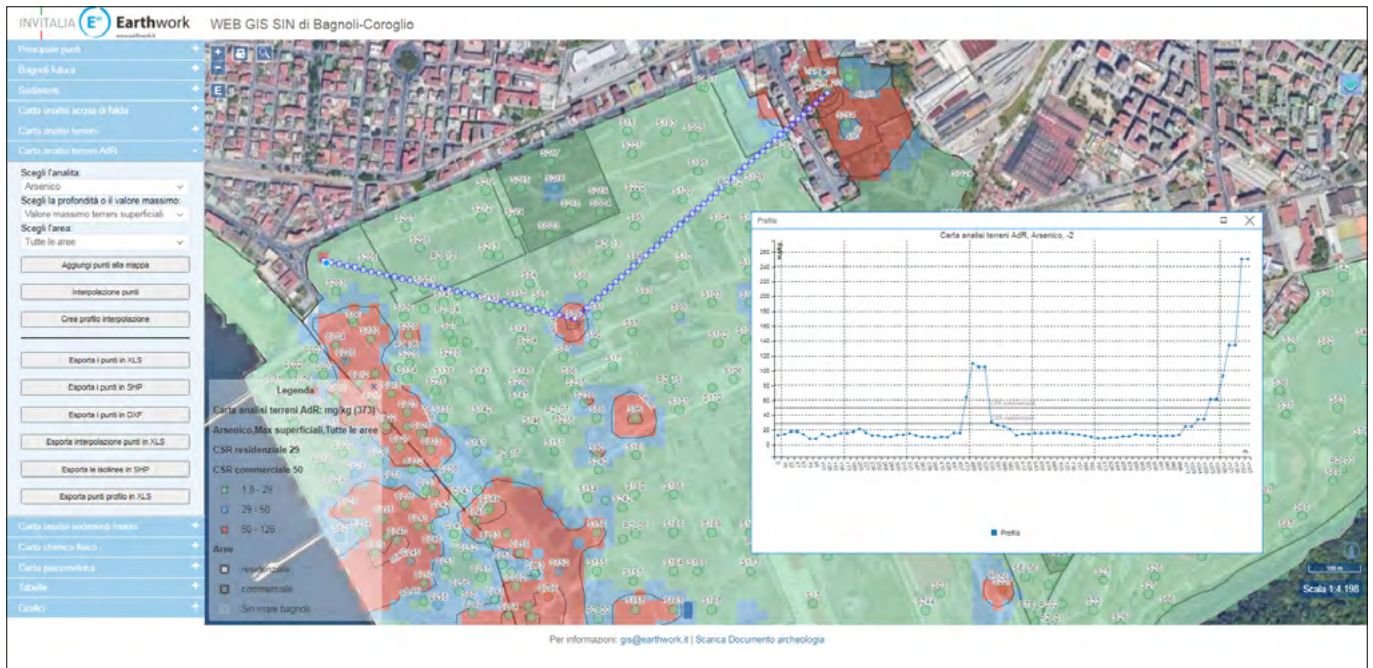


FIGURA 6. Interpolazione spaziale con IDW della massima concentrazione di arsenico nei terreni superficiali (profondità minore-uguale al metro) e grafico andamento valori interpolati lungo il transetto impostato dall'utente direttamente sulla mappa - i valori di riferimento sono le CSR (residenziale ed industriale).

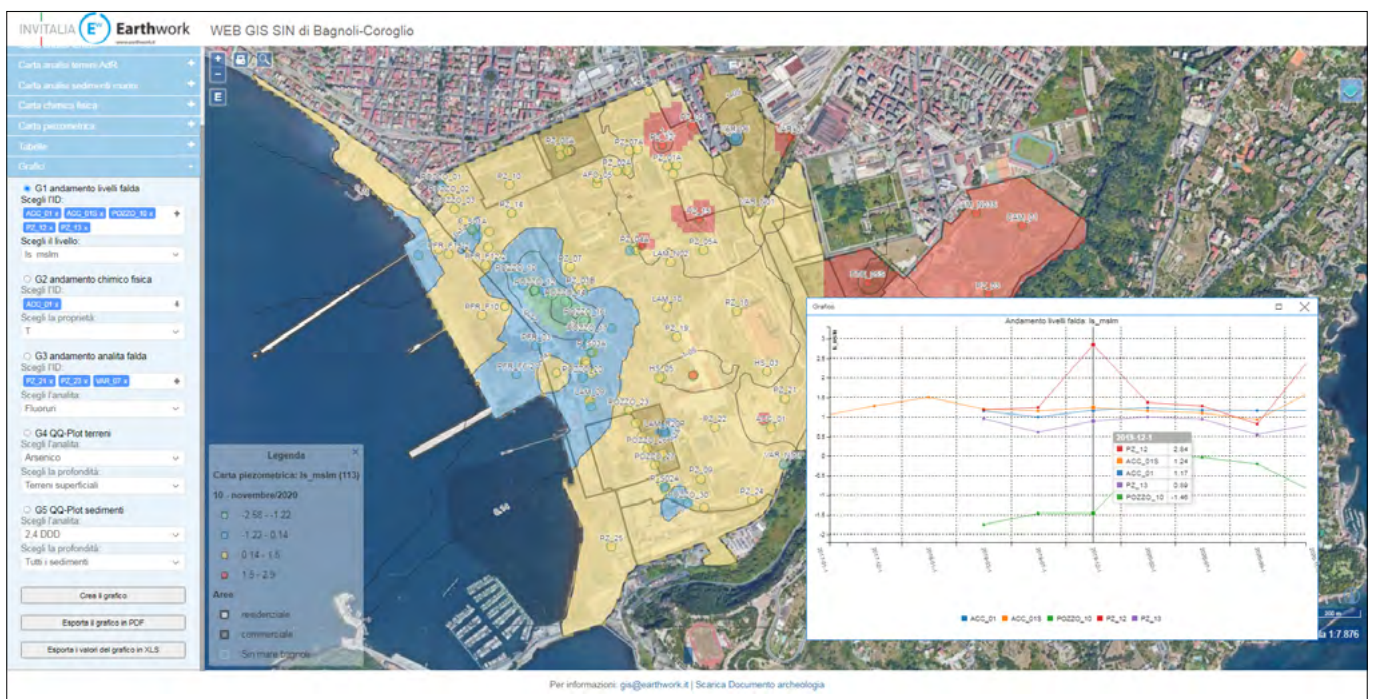


FIGURA 7. Mappa tematica piezometria (in m.slm.) e grafico andamento livelli falda nel tempo nei singoli piezometri.

ed immediato per la pubblicazione dei dati e delle elaborazioni e per la loro condivisione con tutti gli stakeholders, cittadinanza compresa.

In ultimo, la centralizzazione dei dati evita problemi di ridondanza e di perdita degli stessi, permette una loro veloce validazione e sistematizzazione, soprattutto in contesti complessi come i SIN.

BIBLIOGRAFIA

AGRAWAL, SONAM & GUPTA, R.D. (2014), *Development and Comparison of Open Source based Web GIS Frameworks on WAMP and Apache Tomcat Web Servers*. ISPRS - International Archives of the Photo-

grammetry, *Remote Sensing and Spatial Information Sciences*. XL-4. 10.5194/isprsarchives-XL-4-1-2014. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/266897157_Development_and_Comparison_of_Open_Source_based_Web_GIS_Frameworks_on_WAMP_and_Apache_Tomcat_Web_Servers
 DI MARTINO, SERGIO & FERRUCCI, FILOMENA & PAOLINO, LUCA & SEBILLO, MONICA & VITIELLO, GIULIANA & AVAGLIANO, GIUSEPPE (2007), *A WebML-Based Approach for the Development of Web GIS Applications*. 4831. 385-397. 10.1007/978-3-540-76993-4_32. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/221194739_A_Web-

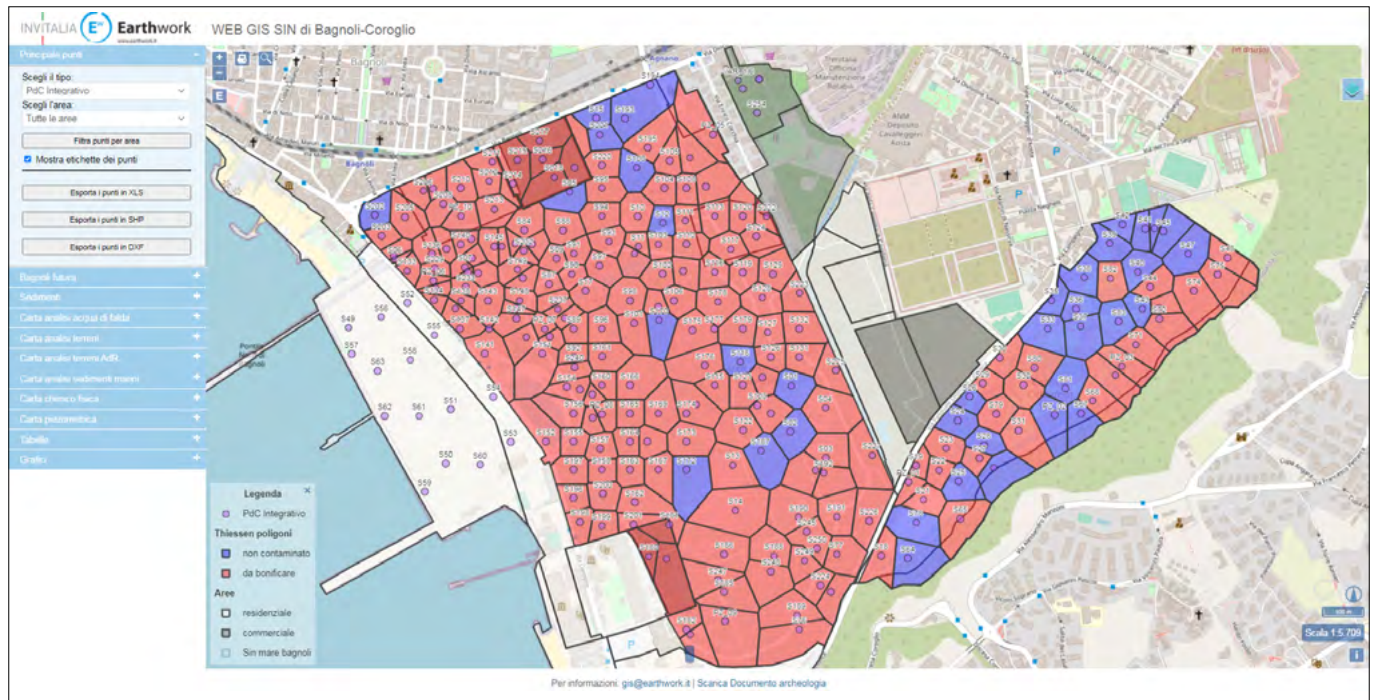


FIGURA 8. Mappa tematica ubicazioni punti di campionamento PdC integrativo e relativi poligoni di Thiessen con indicazione delle azioni di bonifica (se non contaminato o da bonificare).

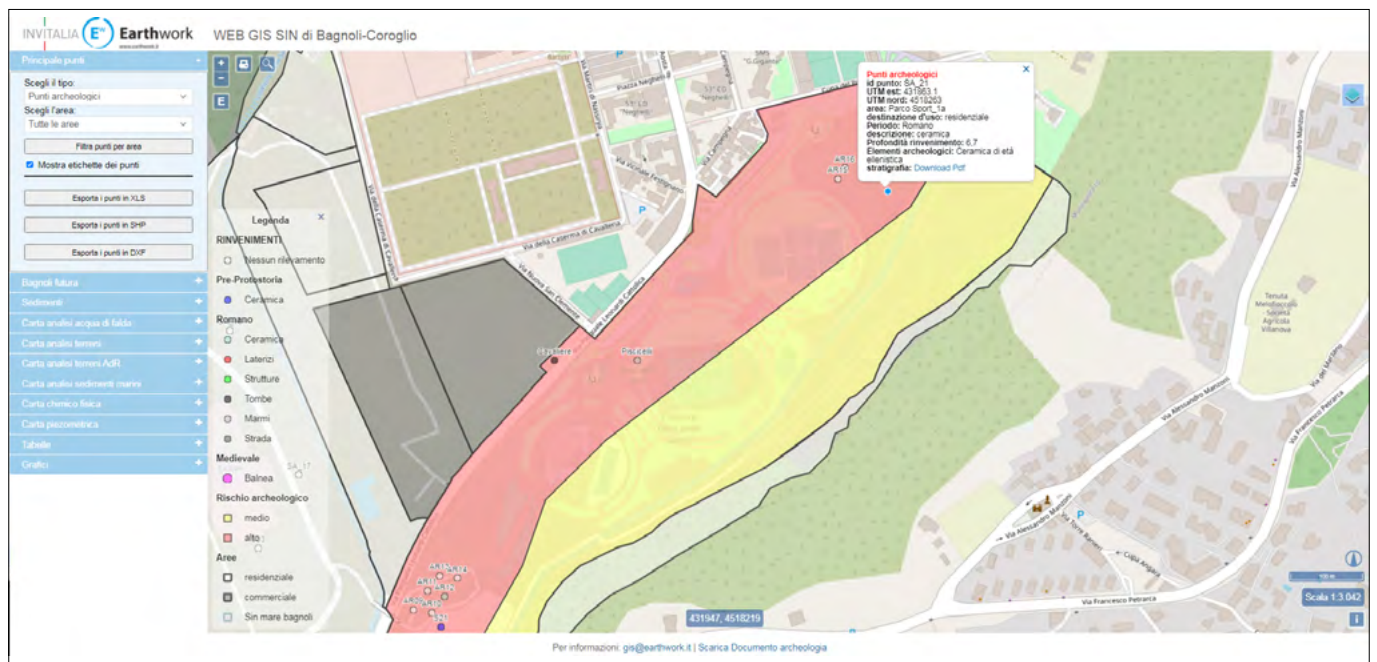


FIGURA 9. Mappa tematica (ingrandimento sull'area Parco Sport) risultati rilievi archeologici.

[ML-Based Approach for the Development of Web GIS Applications](#)

HEDA, M., & CHIKURDE, S.V. (2016), *A Review: Geo-Information Technology for Web-Mapping Application*. Retrieved from <https://ijarcce.com/volume-5-issue-3/>
 KOMMANA, K. (2013), *Implementation of a Geoserver Applicatoim For GIS Data Distribution and Manipulation (Dissertation)*. Retrieved from <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:su:diva-92592>

MISHRA, SHWETA & SHARMA, NEHA (2016), *Webgis based Decision Support System for Disseminating Nowcast based Alerts: Opengis Approach Webgis based Decision Support System for Disseminating Nowcast based Alerts: Opengis Approach*. Global Journal of Computer

Science and Technology. 16. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/321964846_Webgis_based_Decision_Support_System_for_Disseminating_Nowcast_based_Alerts_Opengis_Approach_Webgis_based_Decision_Support_System_for_Disseminating_Nowcast_based_Alerts_Opengis_Approach

SITOGRAFIA

- <http://tomcat.apache.org/>
- <http://geoserver.org/>
- <https://www.ogc.org/>
- <https://www.postgresql.org/>
- <https://postgis.net/>
- <https://openlayers.org/>

L'esperienza del SNPA nel SIN di Porto Torres: stato dell'arte, criticità e prospettive

The experience of the SNPA in the industrial area of Porto Torres: progress, critical issues and perspectives

MARCELLO MANGONE^{1*}, CHIARA FIORI², LUIGI MARANGIO², GIANPIERO CHERCHI¹

¹ ARPAS

² ISPRA

* Corresponding author: mmangone@arpa.sardegna.it

SOMMARIO

Il Sito di Interesse Nazionale "Aree industriali di Porto Torres" è stato perimetrato nel 2003 con Decreto del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio (ora MITE) del 7 febbraio 2003. A circa venti anni dalla sua costituzione, nell'ambito del Sistema Nazionale a rete per la Protezione dell'Ambiente (SNPA, ex Legge 132/2016), ISPRA ed ARPA Sardegna intendono proporre una prima descrizione del quadro ambientale del SIN.

A tal fine, nel presente lavoro, è stata effettuata una disamina dei dati disponibili per le matrici ambientali suolo ed acque di falda, derivanti sia dalle attività di caratterizzazione e bonifica delle aree private e delle aree pubbliche sia delle attività di validazione da parte dell'Arpa Sardegna.

L'unione e la successiva elaborazione di tali dati ha permesso di delineare non solo lo stato dell'arte del Sito di Interesse Nazionale ma anche alcune sue importanti criticità, ambientali ed amministrative.

Nell'ottica della centralità che assume il modello concettuale a scala di intero sito nazionale sono state, inoltre, formulate alcune proposte volte a migliorare la gestione del SIN.

Il lavoro qui presentato è nato nell'ambito delle attività istituzionali che ISPRA ed ARPAS conducono ai sensi dell'art. 252 del D.Lgs. 152/2006 ed è frutto dell'intensa collaborazione tecnica tra ISPRA ed ARPAS, in seno al Sistema Nazionale.

Parole chiave: Sito di Interesse Nazionale di Porto Torres, contaminazione ambientale, sorgente primaria, suolo e sottosuolo, acque di falda

ABSTRACT

The Ministry for the Environment and Territory defined contaminated areas including soil, groundwater and the marine area in front, as "industrial areas of Porto Torres" Site of National Interest (SIN) with act dated 7 February 2003.

About twenty years after its establishment, within the National Network System for Environmental Protection (SNPA, ex L. 132/2016), ISPRA and the Environmental Protection Agency of Sardinia (Department of Sassari)

intend to propose a first description of the environmental framework of the SIN.

To this end, in this work, an examination was implemented on data available for soil and groundwater, deriving from both the characterization and remediation of private areas and public areas and from the validation activities conducted by the ARPA Sardinia. In fact contamination phenomenon that affects groundwater and soil in the SIN area have been monitored by the Agency for several years.

The environmental framework that appeared from the characterization activities carried out shows, for the soil sector, a heterogeneous situation linked to the presence of centers of primary and secondary sources of contamination, located in the landfill area of the petrochemical pole and in the its production area. The contamination, which has affected both superficial and deep soils, is mainly organic and the most represented compounds are: hydrocarbons C>12 and C<12, aromatic compounds (Benzene, Ethylbenzene, Cumene, Toluene, Xylenes, Styrene), chlorinated aliphatic compounds (including the following carcinogens Chloromethane, Dichloromethane, Trichloromethane, 1,2-Dichloroethane, 1,1 Dichloroethylene, Trichlorethylene, Tetrachlorethylene).

Ground waters are characterized by an intrinsic complexity, due to the peculiar geological and hydrogeological setting of the area. Also very important is the spatial and temporal dynamism of the two existing aquifers, altered by the pumping wells installed as emergency measures. Peculiar is the presence of diffuse source of NAPL compound that are extract and monitoring since 2009.

Groundwater contamination, in respect of soil, is distributed throughout the site, it's particularly accentuated in the areas affected by the presence of plants and in those affected by the presence of waste or NAPL.

As regards the petrolchemical plant, during the characterization in 2006 and 2007, groundwater showed a high diffusion of contamination, both organic and inorganic in all the piezometers. The contamination represented by all type of compounds: metals, inorganic contaminants, chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons, total hydrocarbons, chlorobenzenes, IPA, PCB, phenols.

The combination and subsequent processing of these data allowed us to outline not only the state of the art of the Site of National Interest but also some of its important environmental and administrative issues.

For instance, the presence of numerous abandoned facility or tanks still in place whose underlying areas, at present, have not been characterized or the intrinsic hydrogeological complexity of the aquifers, characterized by anisotropy and heterogeneity, do not allow to define a complete conceptual model among the whole site.

Finally, considered the centrality assumed by the conceptual model at the scale of the entire national site, some proposals were also formulated to improve the management of the SIN.

The work proposed here was born as part of the institutional activities that ISPRA and ARPAS conduct pursuant the art. 252 of Legislative Decree 152/2006 and is the result of the intense technical collaboration between ISPRA and ARPAS, within the National System.

Keywords: Industrial area of Porto Torres, environmental contamination, source zone, soil, ground water

1. INTRODUZIONE

Il Sito di Interesse Nazionale “Aree industriali di Porto Torres”, così come definito dalla legge n. 426 del 9 dicembre 1998, è ubicato lungo la costa nord occidentale della Sardegna ed è stato perimetrato con Decreto del Ministero

dell’Ambiente e della Tutela del Territorio (MATTM) del 07/02/2003. Successivamente è stato ripermetrato con Decreto del MATTM del 03/08/2005 mentre con Decreto MATTM del 21/07/2016 è stata rettificata la cartografia del 2005 con l’inclusione nella perimetrazione delle aree a mare. L’estensione complessiva delle aree a terra è pari a 1874 ha, mentre quelle a mare risultano pari a circa 2700 ha. All’interno del SIN possono essere distinte le seguenti macroaree: ex polo petrolchimico, centrale termoelettrica, area delle piccole imprese e depositi costieri, area a mare (Fig. 1).

A seguito dell’intensa collaborazione tecnica e scientifica che si è andata strutturando tra l’ISPRA e l’ARPA Sardegna (Dipartimento di Sassari e Gallura), nell’ambito dell’istituzione del Sistema Nazionale Istituzione del Sistema Nazionale a rete per la Protezione dell’Ambiente (SNPA, ex Legge 132/2016), e a distanza di quasi 20 anni dalla perimetrazione del SIN “Aree Industriali di Porto Torres” si è ritenuto necessario fare il punto della situazione in merito allo stato ambientale, con particolare riferimento alle matrici suolo ed acque sotterranee.

2. MATERIALI E METODI

Il presente lavoro è stato basato principalmente sull’analisi e sulla descrizione dei dati prodotti nell’ambito dei procedimenti di bonifica (ex art. 252 del D.Lgs. 152/2006) da parte dei soggetti privati, dei soggetti pubblici nonché in funzione dei dati elaborati dall’ARPA Sardegna nell’ambito delle proprie attività istituzionali.

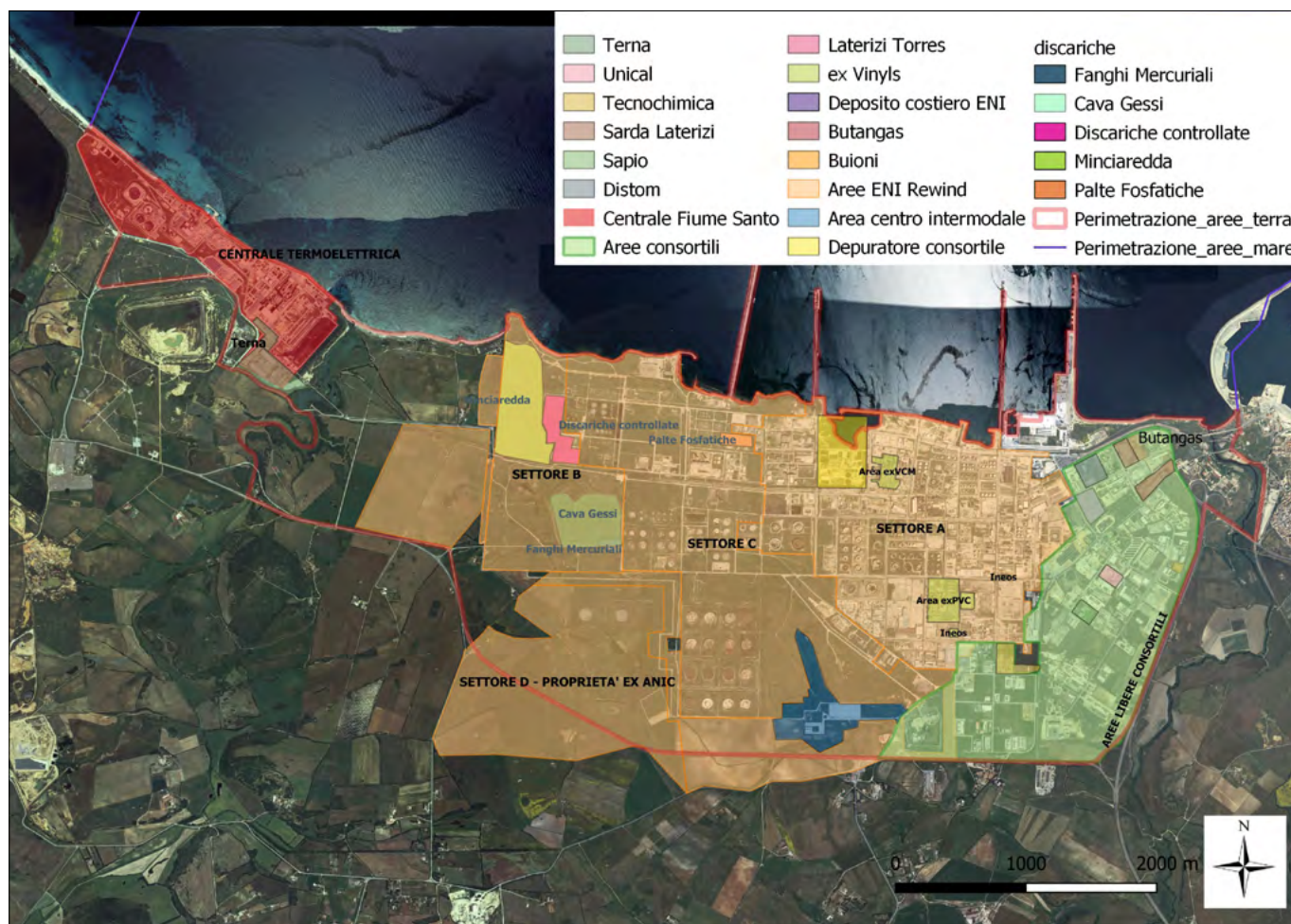


FIGURA 1. Sin Aree Industriali di Porto Torres con individuazione macroaree e discariche.

3. INQUADRAMENTO GEOLOGICO ED IDROGEOLOGICO DELL'AREA IN ESAME

L'area SIN di Aree industriali di Porto Torres, localizzata ad occidente dell'abitato della città di Porto Torres, è delimitata a nord dal Golfo dell'Asinara, ad est dal Rio Mannu e ad ovest dallo Stagno di Pilo.

Morfologicamente l'area industriale di Porto Torres è delineata da un alto strutturale impostato sui calcari bioclastici del Miocene e parzialmente incisi dal Rio Mannu ad est, mentre ad ovest va a chiudersi sui rilievi collinari paleozoico - mesozoici incisi dal Rio Fiume Santo.

L'area è situata su una superficie strutturale pianeggiante, a quota circa 25 slm, debolmente degradante a Nord verso la piana costiera, che definisce un margine residuale della piattaforma carbonatica miocenica immergente in direzione Nord-Est.

Il contesto geologico è estremamente vario poiché comprende formazioni sedimentarie di età compresa tra il Mesozoico ed il Quaternario e una formazione tuftico-ignimbratica di età Oligo - Miocenica.

Dalla cartografia edita nel Geoportale della Regione Autonoma della Sardegna si distingue:

- l'unità calcareo dolomitica mesozoica che affiora nell'area occidentale da ovest fino a Sud Sud-Ovest dell'area è composta da depositi carbonatici di piattaforma immergenti verso Est ed è dislocato da una serie di lineamenti tettonici orientati prevalentemente NO-SE e NE-SO.
- l'unità delle formazioni vulcaniche oligo-mioceniche; costituita da tufi e ignimbriti affiora in discontinuità lungo una stretta cintura orientata NNO-SSE a partire da Punta Minciareda fino a raggiungere la parte centrale e sud orientale del sito
- l'unità calcareo arenacea miocenica: costituisce la formazione più estesa dell'area centro-orientale ed è legata alla fase tettonica distensiva, iniziata nel Miocene inferiore e proseguita per tutto il Miocene
- l'unità dei ricoprimenti recenti: i depositi recenti sono costituiti da depositi da plio-pleistocenici, di origine fluviale associati al Rio Mannu ad Est ed al Fiume Santo ad Ovest, depositi lacustri/palustri dello stagno di Genano (attualmente prosciugato).

Su vaste aree degli stabilimenti si osserva la presenza di riporto e riempimenti artificiali, di natura poligenica e spessore variabile.

La tettonica terziaria ha modificato notevolmente l'assetto litostratigrafico del sito, infatti questa è caratterizzata da una intensa tettonica distensiva di età Oligo-Miocenica che ha prodotto un sistema di semigraben orientati NNO - SSE collegati tra loro da faglie di trasferimento.

La geometria di questa importante struttura tettonica è tale per cui sul lato occidentale emergono le formazioni più antiche rappresentate dal basamento paleozoico e dalle coperture mesozoiche della Nurra, mentre sul lato orientale prevalgono i sedimenti marini miocenici.

La tettonica recente a carattere estensionale ha riattivato i lineamenti pre esistenti disarticolando ulteriormente l'architettura geologica del sito.

Assetto idrogeologico

Tutte le formazioni litologiche del SIN presentano differenti caratteristiche idrogeologiche, anche in relazione all'assetto geo-strutturale del sottosuolo, interessato da importanti eventi tettonici che hanno determinato diffuse dislocazioni stratigrafiche.

Le formazioni litologiche che contengono una significativa circolazione idrica sotterranea sono sede di acquifero e sono di seguito elencate:

- I terreni di riporto: permettono una debole infiltrazione delle acque superficiali di origine meteorica verso l'acquifero calcarenitico e formano delle lenti sature con scarsa continuità laterale. Tipico esempio è stato documentato nell'area Minciareda (Settore Occidentale) dove la copertura artificiale è al tetto di uno strato di residui industriali rappresentati da scarti di lavorazione in parte frammisti a terreno, dello spessore medio di 8-10 m, caratterizzati da elevata eterogeneità e permeabilità compresa tra $10^{-6} \div 10^{-8}$ ms₁.
- l'Acquifero Detritico-Alluvionale Plio-Quaternario della Nurra: comprende i depositi plio-quaternari al tetto della formazione calcarenitica, marnoso-arenacea e conglomeratica. Essi costituiscono un sistema poroso, caratterizzato da valori di conducibilità idraulica estremamente variabili da minimi dell'ordine di 10^{-7} ms₁ per i termini limoso-argillosi fino a massimi dell'ordine di 10^{-4} ms₁, nel caso delle sabbie. Localmente, come nel caso del settore prospiciente lo Stagno di Genano, gli orizzonti fini limoso-argillosi hanno spessori apprezzabili e assumono il ruolo di acquitarzo. Analogamente, nell'area dello stabilimento i depositi sciolti Plio-Quaternari si presentano con granulometria argilloso-limosa e possono quindi avere un comportamento da acquitarzo mentre nell'area Centrale Termoelettrica la permeabilità è localmente è più bassa.
- l'Acquifero Detritico-Carbonatico Oligo-Miocenico del Sassarese: contiene i depositi calcarenitici, marnoso arenacei e conglomeratici miocenici. Detti depositi hanno una permeabilità sia per porosità primaria sia per fratturazione, riconducibile all'attività tettonica e al carsismo. In questo caso si possono avere fenomeni carsici che aumentano sensibilmente la permeabilità complessiva dell'acquifero.
- Acquifero dei depositi vulcanici oligo-miocenici: costituiscono un orizzonte a bassa conducibilità idraulica, con valori di permeabilità stimati tra $1 \cdot 10^{-6}$ e $1 \cdot 10^{-8}$ ms⁻¹, per via della profonda alterazione argillosa; ove l'alterazione argillosa è meno sviluppata si può instaurare una debole e localizzata circolazione idrica.
- Acquifero paleocenico: depositi terrigeni paleocenico-eocenici (area Minciareda): costituiscono un sistema poroso e sono caratterizzati da conducibilità idrauliche di modesta entità con valori dell'ordine dei $10^{-7} \div 10^{-6}$ ms⁻¹;
- Acquifero carbonatico mesozoico della Nurra: contenuto nella formazione carbonatica mesozoica, presenta circolazione idrica sotterranea che avviene prevalentemente attraverso le numerose fratture che caratterizzano i calcari dolomitici ed arenacei.

In generale la direzione di flusso degli acquiferi, ricostruita sulla base della piezometria misurata prima dell'avvio della barriera idraulica fronte mare, è generalmente da Sud verso Nord, anche se localmente può assumere direzioni francamente dirette verso NE legate presumibilmente a variazioni stratigrafiche per la presenza di livelli a permeabilità minore che costituiscono zone di discontinuità idrogeologica come riscontrato nell'area centrale termoelettrica.

4. RISULTATI

4.1 Stato dell'arte

Il polo petrolchimico, la cui estensione complessiva è pari a più di 1100 ha, costituisce per dimensione di impianti oltre che per quantità, varietà e qualità delle sostanze trattate, l'area maggiormente interessata dai fenomeni di contaminazione. I procedimenti di bonifica inerenti queste aree, la maggior parte dei quali tuttora in corso, sono iniziati con la caratterizzazione effettuata nel periodo 2005 - 2007 ai sensi del d.m. 471/1999, poi proseguita con l'analisi di rischio elaborata ai sensi del d.lgs 152/06, approvata in sede di conferenza di servizi tenutasi presso il MATTM il 18/11/2010. Ai fini della caratterizzazione, l'area del polo petrolchimico è stata suddivisa in 4 sub aree: Settore "A", che comprende l'area dello Stabilimento all'interno della recinzione fiscale, nella quale sono concentrati gli impianti produttivi ed i serbatoi in esercizio, con un'estensione di circa 310 ha; Settore "B", che si sviluppa in direzione nord-sud lungo il perimetro occidentale dello Stabilimento e che include le aree denominate "Minciaredda" e "Minciaredda Sud" e l'"ex Cava Gessi", con un'estensione complessiva di circa 100 ha; Settore "C", che comprende la porzione dello Stabilimento inclusa tra il Settore A ed il Settore "B", di estensione pari a circa 320 ha; Settore "D", per un'estensione complessiva di circa 376 ha (tali aree sono estese anche oltre il perimetro del SIN. Le citate aree caratterizzate devono essere considerate al netto delle aree impronta delle numerose strutture impiantistiche ad oggi ancora presenti e per lo più dismesse).

L'area della centrale termoelettrica Fiume Santo e Terna Sapei si estende per circa 140 ha, di cui 75 occupati da impianti industriali per la produzione di energia elettrica, e dislocata verso ovest rispetto al corpo centrale del SIN. Le attività di caratterizzazione delle aree della centrale termica sono state eseguite tra il 2005 ed il 2006; gli esiti sono stati approvati nella conferenza dei servizi presso il MITE (già MATTM) il 18 novembre 2010.

La macroarea delle imprese artigiane, in cui insistono numerose attività produttive, commerciali e di servizio nonché due depositi costieri di carburanti (di cui uno dismesso) e due impianti per lo stoccaggio e imbottigliamento di GPL, è stata in buona misura caratterizzata, attraverso la caratterizzazione delle aree consortili nonché di alcune aree private, come ad esempio i depositi costieri. Restano tuttavia non indagate numerose aree private, su alcune delle quali insistono strutture fatiscenti, in completo stato di abbandono.

Per quanto concerne l'area mare, la Conferenza di Servizi Decisoria del 22/06/04 ha approvato il Piano di Caratterizzazione Ambientale dell'area, redatto da ICRAM. Ad oggi non è stata effettuata la caratterizzazione fatta eccezione per una piccola porzione eseguita da ICRAM per conto della Provincia di Sassari, nell'area antistante "Minciaredda". L'area marino costiera è stata oggetto di alcuni incidenti, connessi all'attività della centrale termoelettrica, con sversamenti di olio combustibile e di un combustibile a base di bitume, l'Orimulsion. L'Accordo di Programma per la definizione degli interventi di MISE e successiva bonifica nel Sito di Interesse Nazionale "Aree industriali di Porto Torres" del 22/09/2009 ha previsto uno stanziamento di fondi destinati alla caratterizzazione e nel 2016 c'è stato un aggiornamento del piano elaborata da ARPAS a cui tuttavia non è stata, ad oggi, data esecuzione.

4.2 Stato ambientale della matrice suolo

Il quadro ambientale emerso dalle attività di caratterizzazione svolte fino ad oggi mostra, per il comparto suolo, una situazione eterogenea, legata alla presenza di alcuni centri di pericolo individuati nonché di sorgenti di contaminazione primarie e secondarie ubicate nell'area discariche del polo petrolchimico e nella sua area produttiva. In particolare, le sorgenti primarie risultano prevalentemente ubicate nel settore B (Fig. 1); fra queste la principale è costituita da rifiuti industriali interrati in un'area di circa 30 ha denominata Minciaredda nella quale sono stati conferiti a partire dagli anni '60 e fino al 1986 rifiuti solidi e melme di decantazione delle acque reflue, prodotti fuori specifica, come materiali plastici contaminati, residui di lavorazione delle gomme nitriliche con presenza di acrilonitrile, peci clorurate, morchie oleose e oli a varia densità.

La discarica fu realizzata secondo la tecnica dell'"attenua e disperdi", effettuando il deposito dei residui sul terreno esistente, in un avvallamento di circa 15 ha degradante verso Nord, senza sistemi di drenaggio e raccolta del percolato. Risultano inoltre l'assenza di una barriera naturale impermeabile al di sotto del corpo rifiuti e l'assenza di una separazione fisica tra le acque di impregnazione e l'acquifero sottostante. Tale area risulta essere il più importante ed esteso sito di discarica non autorizzata di rifiuti industriali dello stabilimento petrolchimico e probabilmente di tutto il nord della Sardegna.

In considerazione della peculiarità delle aree, la progettazione degli interventi di bonifica ha richiesto approfondimenti di indagine, eseguiti dal soggetto obbligato, successivamente alla caratterizzazione del 2005/2007. Il modello geochimico che ne è derivato ha stimato la presenza di circa 380.000 m³ di rifiuti, di cui circa 50.000 sotto falda, una lunghezza di circa 600 m in direzione nord-sud e di circa 600 m est-ovest, profondità variabili tra i 3 metri ed i 15 metri ed un volume complessivo di materiali da asportare, comprensivo di rifiuti e terreni contaminati, pari a circa 800.000 m³. Le analisi condotte sui campioni di rifiuto prelevati in quest'area hanno evidenziato concentrazioni significative di contaminanti cancerogeni e/o tossici, tra i quali: idrocarburi C<12 e C>12, benzene, toluene

ne, etilbenzene, xileni, cumene, stirene, 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano, cloruro di vinile, PCDD/PCDF; in misura minore sono presenti anche contaminanti inorganici quali: Hg, Ni, Sn, V, Zn, Cu.

Nella stessa area insiste un sistema di discariche, fra cui alcune antecedenti all'emanazione del dpr 915/82. Tra queste occorre ricordare la Discarica "Cava Gessi", attualmente oggetto di indagini di approfondimento ai fini della messa in sicurezza permanente (MISP), che interessa una superficie di circa 21 ha ed un volume di residui abbancati pari a circa 2×10^6 m³, principalmente costituiti da fosfogessi, derivanti dagli impianti di produzione acido fosforico e tripolifosfato. Indagini condotte sui percolati di questa discarica hanno mostrato presenza di sostanze estranee ai fosfogessi, quali solventi clorurati, sulla cui origine sono ad oggi in corso approfondimenti da parte del soggetto obbligato.

Una seconda sorgente primaria è stata identificata in un'area di 37000 m², nella zona settentrionale dello stabilimento, nel settore C, oggetto dei depositi denominati "Palte Fosfatiche" costituiti dai residui di produzione e lavorazione dell'acido fosforico che era ottenuto a partire dal minerale grezzo fosforite, dotato di elevati tenori di radioattività naturale. Sono stati stimati rispettivamente circa 9500 m³ e circa 21000 m³ di "palte fosfatiche" e terreni misti a palte da rimuovere. Nell'ambito del progetto di bonifica che ne prevede la rimozione, il soggetto obbligato ha predisposto uno studio sul rischio radiologico da cui, per gli scenari analizzati, sono emersi livelli di esposizione per lavoratori e popolazione inferiori ai livelli fissati dalla normativa vigente.

Una terza sorgente primaria di rilievo è stata rilevata nell'area del deposito "Peci DMT", complessivamente pari a 15000 m², interessata dallo scarico dei residui di produzione, generati dall'impianto del dimetilterefalato (DMT) oggi dismesso. È stata stimata la presenza di circa 9000 m³ di peci e terreno misto a peci, oltre a circa 15000 m³ di terreni contaminati da cobalto, DMT e IC > 12.

Sempre all'interno del polo petrolchimico, occorre evidenziare un'area con un'estensione complessiva di 7 ha nel confine nord ovest del settore C, prossima all'area discariche e oggetto nel 2014 di interventi di messa in sicurezza d'emergenza (MISE) in considerazione del rinvenimento rifiuti sul piano campagna. Tale area è stata dichiarata esente da attività industriali nel passato.

Un'ulteriore sorgente primaria rinvenuta all'interno dell'area dello stabilimento è costituita da uno strato di ceneri di pirite ubicato a nord, prossimo alla costa in posizione centrale rispetto al perimetro dello stabilimento, su un'area stimata conservativamente pari a circa 1200 m², uno spessore medio di circa 30 cm ed un volume totale stimato di circa 360 m³.

Oltre alle sorgenti primarie individuate, appare importante evidenziare come, soprattutto negli ultimi anni, all'interno del Sin, si sia proceduto alla demolizione di alcune importanti infrastrutture impiantistiche, tra cui serbatoi di grande diametro fuori terra caldaie e ciminiera oltre che le infrastrutture legate alla centrale termoelettri-

ca. Pur tuttavia, internamente ed esternamente allo stabilimento petrolchimico residuano ancora numerosi impianti ed edifici dismessi ed in diversi casi in completo stato di abbandono e con fenomeni di crollo, che vanno a costituire centri di pericolo ambientale e sulle cui aree impronta non sono disponibili dati ambientali. Si tratta di strutture impiantistiche per la produzione energia, serbatoi (destinati allo stoccaggio di carburanti, solventi organici clorurati e non, prodotti di sintesi, oli esausti e gas), linee di adduzione, reattori, ecc. Fra questi risultano di particolare rilievo gli impianti di produzione VCM e PVC, il "Parco Serbatoi 80.000", le aree della ex Ferriera Sarda, area ex Cementir, area "Raffineria di Porto Torres" ecc.

Per quanto concerne le sorgenti secondarie di contaminazione individuate nel suolo, all'interno del perimetro del SIN, queste sono prevalentemente concentrate nell'area dello stabilimento petrolchimico dove sono state individuate le sorgenti primarie ed i centri di pericolo; in particolare i settori A e B risultano quelli maggiormente interessati.

In conseguenza della realtà industriale presente, la contaminazione, che ha interessato i suoli superficiali e quelli profondi, è di natura prevalentemente organica e le famiglie di composti maggiormente rappresentate sono gli idrocarburi C > 12 e C < 12, i composti aromatici (Benzene, Etilbenzene, Cumene, Toluene, Xileni, Stirene), i composti alifatici clorurati (tra cui si annoverano i seguenti cancerogeni Clorometano, Diclorometano, Triclorometano, 1,2-Dicloroetano, 1,1 Dicloroetilene, TCE, PCE). Non sono assenti i contaminanti inorganici, come metalli e semimetalli, tra i quali anche mercurio per i primi e arsenico per i secondi, ma risultano essere numericamente e in rapporto al rispettivo limite normativo (CSC) decisamente inferiori. Anche nel settore C sono state identificate alcune sorgenti secondarie di contaminazione nella matrice suolo, ma in misura inferiore rispetto ai settori A e B, mentre il settore D non ha evidenziato superamenti delle CSC nel suolo.

Nell'area della centrale termoelettrica di Fiume Santo sono state identificate alcune aree di intervento su suolo superficiale per contaminazione ascrivibile all'arsenico oltre a diversi interventi di messa in sicurezza dovuti a sversamenti di idrocarburi che hanno interessato superfici di modeste dimensioni.

In relazione alla presenza di arsenico in suoli superficiali e profondi, principalmente concentrati nella porzione occidentale del SIN, occorre evidenziare che i superamenti rilevati sono dello stesso ordine delle CSC e che sono da considerarsi parzialmente riconducibili a materiali di riporto provenienti da aree minerarie e in parte probabilmente ascrivibili alle litologie riscontrate nei suoli profondi. In seguito alle analisi di rischio sito specifiche, in alcuni casi, limitati all'area della centrale termoelettrica, è risultato necessario l'intervento di bonifica.

A titolo puramente esemplificativo della distribuzione della contaminazione nei suoli all'interno del polo petrolchimico, si considera la distribuzione della concentrazione di composti organici aromatici (sommatoria di BTEX) e

della sommatoria composti organici clorurati cancerogeni. La massima concentrazione di composti clorurati in suolo si riscontra nel settore B con un rapporto fino a 1800 rispetto alla CSC di riferimento, analogamente per i composti aromatici tale rapporto raggiunge un valore pari a circa 750. La contaminazione da metalli e semimetalli è risultata, all'interno del SIN di Porto Torres, meno diffusa e di entità decisamente inferiore rispetto a quella dovuta a composti organici di sintesi. Oltre all'arsenico, concentrazioni eccedenti le CSC sono state riscontrate per mercurio, nichel, cromo, rame, zinco, berillio, antimonio e vanadio.

Alcune sorgenti di contaminazione di entità più limitata sono state individuate anche nella macroarea imprese, con contaminazioni da idrocarburi e in alcune piccole aree da metalli.

Degna di nota, inoltre la situazione riscontrata nell'area di produzione del cloruro di vinile monomero, interna al settore A ma non rappresentata nelle figure e facente parte delle società coinsediate. In quest'area sono stati registrati superamenti di CSC in numerosi campioni di suolo ed in particolare su oltre il 30% dei campioni analizzati per il parametro 1,2-dicloroetano per il quale si è raggiunto un rapporto tra concentrazione rilevata e CSC pari a 1200.

4.3 Stato ambientale della matrice acqua di falda

Come evidenziato in precedenza il comparto acque sotterranee è caratterizzato da un'intrinseca complessità, dovuta al peculiare assetto geologico ed idrogeologico dell'area in esame nonché da una dinamicità spaziale e temporale, amplificate e modificate dagli interventi di messa in sicurezza e bonifica attivati a partire dai primi anni 2000 e successivamente implementati ed integrati negli anni successivi.

Ad ovest del Petrolchimico a partire dal 2005 venne avviato l'emungimento dagli 11 pozzi, profondi mediamente 24 m p.c., costituenti la barriera idraulica lato ovest, che si estendeva per circa 800 metri dalla linea di costa verso sud, approssimativamente fino alla torre T4 del carbonodotto.

Nel 2013 il vecchio impianto fu dismesso per essere sostituito con l'esecuzione ed installazione di pozzi maggiormente profondi (in particolare 19 pozzi profondi 60 metri di cui 16 dedicati all'emungimento) per una lunghezza complessiva della barriera di circa 1600 metri ed una portata pari a 4,4 mch₁.

Come per la matrice suolo anche nelle acque sotterranee sono state individuate sorgenti primarie di contaminazione costituite da prodotto in fase libera (LNAPL e DNAPL).

Nonostante le imponenti attività di caratterizzazione condotte negli anni, la distribuzione del prodotto in fase libera non è, ad oggi, ancora del tutto nota. Infatti, anche in tempi molto recenti (2020 - 2021) sono state condotte indagini di approfondimento che ne hanno rilevato la presenza in aree in cui precedentemente non era stata evidenziata.

Come per le sorgenti primarie in suolo, la presenza di NAPL (sia LNAPL e DNAPL) è prevalentemente concentrata nell'area dello stabilimento petrolchimico nei settori A e B, pur tuttavia in tempi recenti sta emergendo la cospicua presenza soprattutto di DNAPL nell'estremità occidentale del settore C.

Nell'area dello stabilimento (settori A e B) sono state messe in atto azioni di MISE finalizzate al recupero di LNAPL a partire dal 2004, misure che sono state progressivamente implementate negli anni e sono costituite da una trincea drenante di circa 1,5 km che si sviluppa parallelamente alla linea di costa nel settore nord-est dello stabilimento pozzi attrezzati con *skimmer* e sistemi *dual pump*. Nelle prime fasi non è stata condotta alcuna azione specifica volta alla rimozione del DNAPL, peraltro individuato in fase di caratterizzazione in un solo punto. Nel 2009 è stato avviato, dal soggetto obbligato, uno specifico piano di monitoraggio del prodotto surnatante, sviluppato su base semestrale e su una rete di controllo di n. 226 punti costituita da pozzi barriera e piezometri, in alcuni casi attrezzati con *skimmer*, allo scopo di monitorare gli spessori del prodotto surnatante presente e garantire il corretto recupero.

Nel 2016, nell'ambito delle attività volte alla rimodulazione del piano di monitoraggio della falda del petrolchimico, è stata condotta una campagna di monitoraggio che ha rilevato presenza di prodotto LNAPL in 51 punti, mentre i punti individuati con presenza di DNAPL sono risultati 5, in 3 dei quali è risultato contestualmente presente LNAPL.

A titolo del tutto esemplificativo delle criticità emergenti, si evidenzia la presenza anche di concentrazioni di 1,2 - dicloroetano fra le più alte registrate nel SIN (2.460.000 µg/l - CSC pari a 3µg/l) e nel 2015 presenza di clorurati con concentrazioni superiori ad 1 milione di µg/l.

Inoltre si segnala che, nella medesima porzione del sito, in un punto di monitoraggio in area sono state rilevate in agosto e settembre del 2016 le più alte concentrazioni di composti organici clorurati mai rilevate nel SIN di Porto Torres pari a 3.600.000 µg/l e 3.700.000 µg/l.

Il piano di monitoraggio delle acque di falda è stato aggiornato nel 2017; si è passati ad un monitoraggio condotto annualmente su oltre 1000 punti ed un monitoraggio semestrale su 584 punti, di cui 160 hanno storicamente presentato LNAPL. Tra questi ultimi 104 risultano ubicati a valle idrogeologica rispetto alla barriera idraulica adottata come sistema di MISE. Per quanto riguarda il DNAPL il piano prevede 408 punti di monitoraggio di cui 204 hanno mostrato concentrazioni di composti alifatici clorurati maggiori di oltre 2 ordini di grandezza rispetto la relativa CSC.

I monitoraggi sono, quindi, proseguiti nel tempo e nel 2018 sono risultati n.71 punti con presenza di LNAPL e 14 punti con presenza di DNAPL; a dicembre 2019 sono risultati invece n. 61 punti con LNAPL e n.11 punti con DNAPL.

Considerando la peculiare situazione ambientale del SIN delle aree industriali di Porto Torres, si evidenzia come la distribuzione degli spessori apparenti di prodotto (LNAPL e DNAPL) risulti di difficile ricostruzione data la situazione dinamica di emungimento delle acque di falda a seguito delle azioni di messa in sicurezza e risanamento attualmente in esercizio. Occorre inoltre evidenziare che la distribuzione areale è stata determinata con sempre maggior dettaglio negli anni e, con particolare riferimento alla presenza di prodotto DNAPL, in tempi recentissimi stanno emergendo ulteriori evidenze in un'area all'estremità ovest del settore C dello stabilimento. L'effetto combinato delle dinamiche

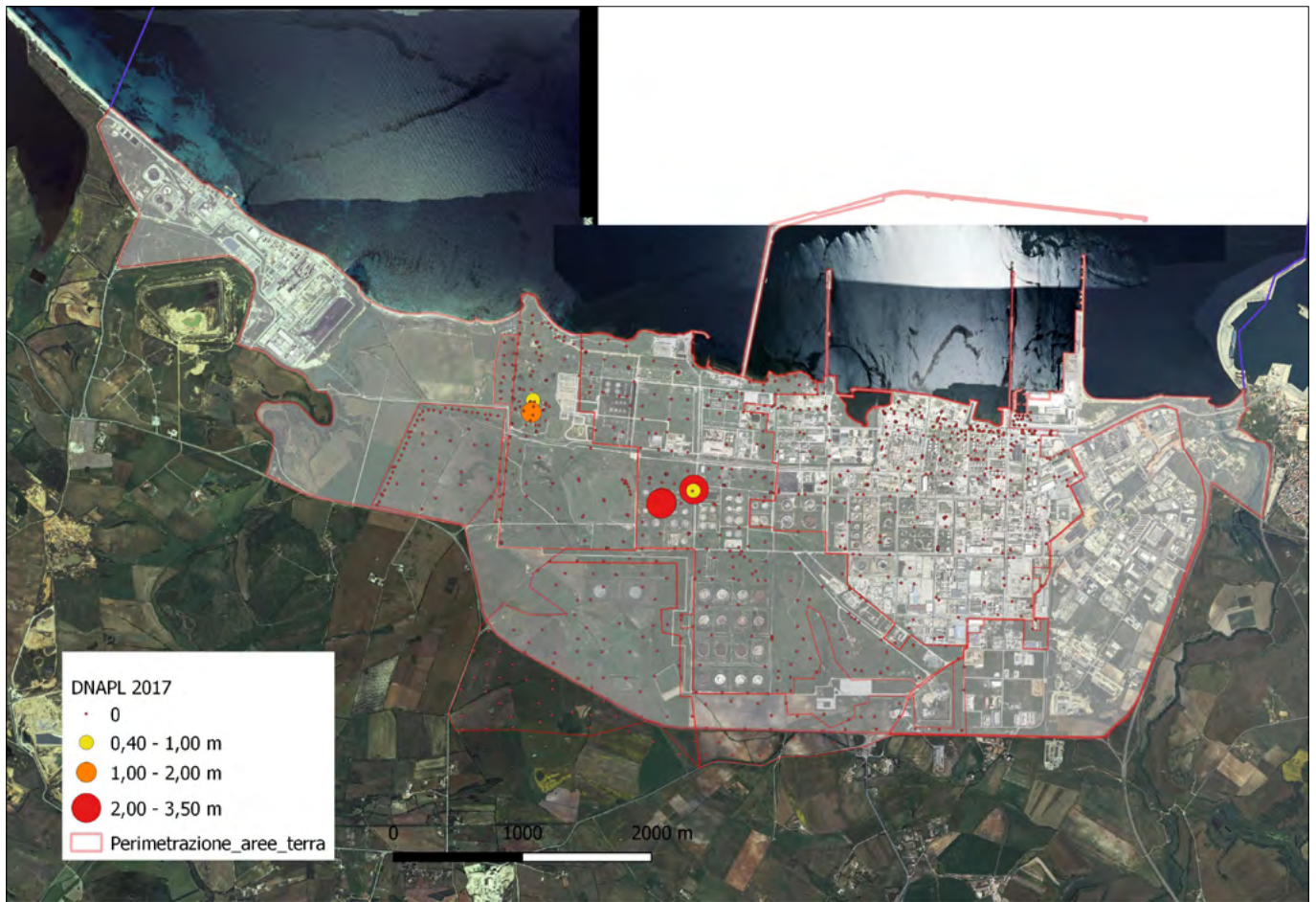


FIGURA 2. Distribuzione DNAPL anno 2017.

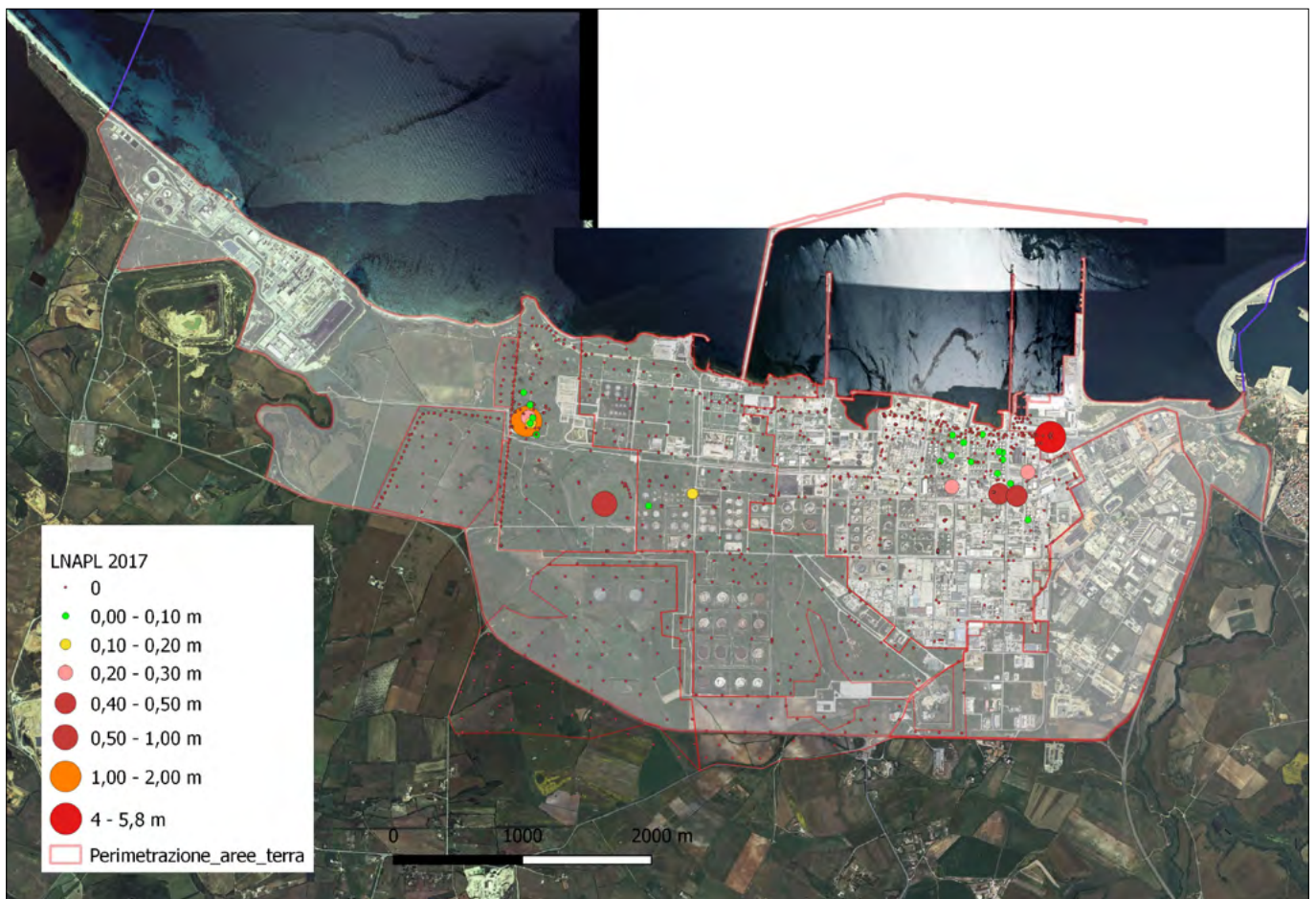


FIGURA 3. Distribuzione LNAPL 2017.



FIGURA 4. Esempificazione dei quantitativi di LNAPL estratti dai sistemi fissi al 2019.

naturali, delle azioni di messa in sicurezza e risanamento e dei nuovi rilievi di DNAPL evidenziano un'estrema variabilità in relazione alla presenza-assenza di fasi separate.

Al fine di illustrare in modo più immediato quanto registrato nel 2017, viene riportata nelle Fig. 2 e 3 la distribuzione degli spessori di prodotti nelle aree maggiormente interessate dal fenomeno.

Inoltre, in Fig. 4 si riporta un'esemplificazione dei quantitativi di prodotto LNAPL estratto da sistemi fissi nel periodo giugno 2006 – dicembre 2019.

In estrema sintesi, complessivamente al dicembre 2016 risultavano estratti oltre 4.000.000 kg di LNAPL miscelato, mentre l'ultima stima al dicembre 2019 è di quasi 5.000.000 Kg. Si evidenzia che nel sito sono operativi anche sistemi mobili di estrazione del prodotto. Inoltre quantità rilevanti vengono estratte negli ultimi anni da sistemi MPE (attivati dal 2016) e da pozzi a largo diametro.

L'andamento dei quantitativi annuali estratti evidenziato in Fig. 5 mostra un trend che appare in netto miglioramento a partire dal 2008 fino al 2016, si passa infatti da un picco di 1.327.760 kg estratti nel 2006 a 40.790 kg del 2016, tuttavia a partire dal 2017 si assiste ad una nuova impennata dei quantitativi estratti al punto che nel 2018 e nel 2019 si raggiungono rispettivamente 380.000 kg e 255.000 kg. A questi devono inoltre essere sommati i quantitativi estratti da sistemi mobili, MPE e pozzi a grande diametro, di cui non si dispone di una serie omogenea di dati per l'intervallo temporale considerato. Per il solo 2019 si segnala tuttavia che il dato complessivo di prodotto estratto diviene di circa 520.000 kg.

Per quanto riguarda il prodotto sottonatante (DNAPL), le attività di rimozione risultano essere organizzate in maniera sistematica solo negli ultimi anni, anche alla luce dei nuovi rilievi avvenuti a partire dal 2013, che sono divenuti molto più numerosi nel 2020/2021. Negli anni 2018/2019, secondo quanto dichiarato dal soggetto obbligato, sono stati recuperati rispettivamente circa 29000 kg e circa 30000 kg di prodotto.

Inoltre, in relazione agli spessori registrati negli anni è opportuno evidenziare che in molti casi hanno raggiunto valori ragguardevoli, come gli oltre 16 m di LNAPL raggiunti nel 2009 nella barriera fronte mare, ma anche in tempi più recenti oltre 5 m di LNAPL raggiunti nel 2016 a valle barriera, 12,29 m di DNAPL nel 2016 nel settore B e 6,16 m di LNAPL raggiunti nel 2019 nel settore A.

Per quanto concerne la contaminazione disciolta in falda, considerata la dinamicità sopra richiamata, sono stati presi in considerazione i dati di monitoraggio relativi a tre annualità con buona disponibilità di dati a supporto. La base dati prin-

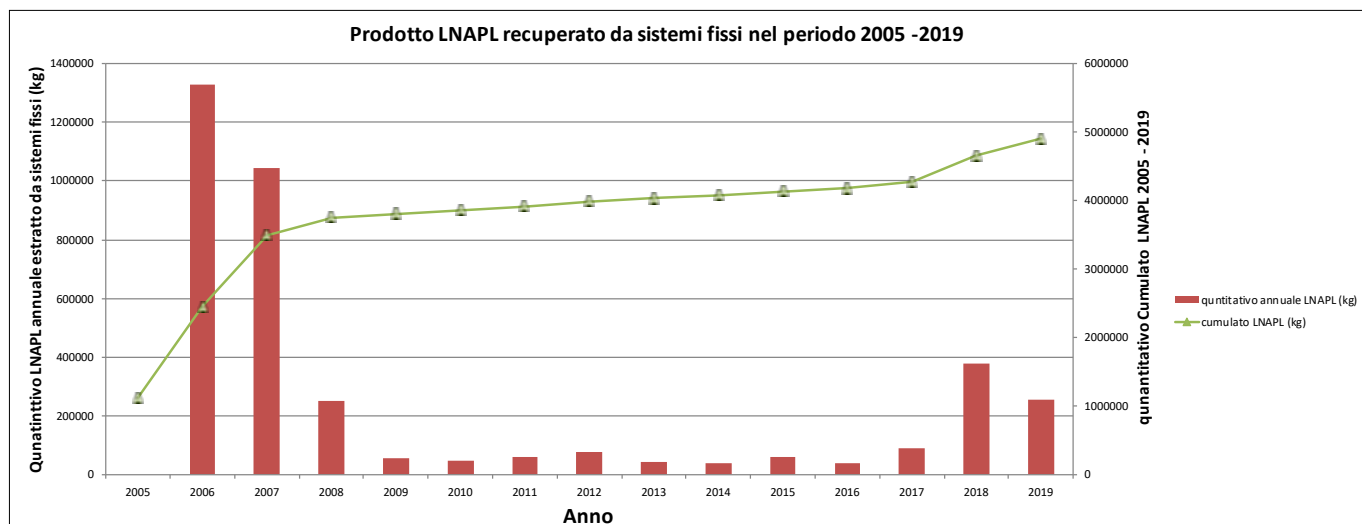


FIGURA 5. prodotto LNAPL recuperato da sistemi fissi nel periodo 2005-2019.

cipale, ma non esclusiva, è costituita dai monitoraggi condotti nell'area dello stabilimento. In riferimento a quest'ultimo sono stati presi in considerazione i dati di caratterizzazione 2006-2007, i dati di monitoraggio 2013 e i dati di monitoraggio 2019. Dati più recenti, relativi all'annualità 2020 sono disponibili, ma non risultano ancora completate le procedure di validazione. In merito alle attività di monitoraggio in area stabilimento, occorre sottolineare che le stesse hanno seguito un percorso in evoluzione a partire dalla messa in opera delle misure di MISE nel 2004/2005. Nel periodo compreso tra il 2005 e il 2017, il monitoraggio idrochimico ha riguardato in misura prevalente, se non quasi esclusiva, l'efficacia della barriera idraulica. Fa eccezione il 2013, anno in cui è stato effettuato un monitoraggio propedeutico alla predisposizione dei progetti di bonifica e che ha interessato l'intero sito. A partire dal 2017, anche in seguito all'approvazione del progetto di bonifica della falda, è stato avviato il nuovo piano di monitoraggio che ha riguardato circa 400 piezometri distribuiti nell'intero sito, ridotti a circa 300 a partire dal secondo semestre 2020. Rispetto alla distribuzione della contaminazione nel suolo, come è naturale attendersi, la contaminazione in falda risulta distribuita in maniera più uniforme nell'intero sito, pur manifestandosi in maniera particolarmente accentuata nelle aree interessate da presenza di impianti e in quelle interessate da presenza di rifiuti e prodotto in fase libera.

Per quanto riguarda l'area dello stabilimento, in fase di caratterizzazione del 2006/2007, le acque sotterranee hanno mostrato una elevata diffusione della contaminazione, sia di tipo organico che inorganico, infatti in tutti i piezometri di validazione ed in tutti i piezometri profondi sono stati infatti registrati superamenti delle CSC per almeno un composto delle seguenti classi: contaminanti inorganici metallici, solfati, nitriti; contaminanti organici: aromatici alifatici clorurati cancerogeni, alifatici clorurati non cancerogeni, idrocarburi totali; clorobenzeni, IPA, PCB, chetoni, fenoli clorurati.

Si possono osservare superamenti delle CSC di notevole entità, arrivando a massimi di oltre un milione di volte le CSC per i BTEX, ed in particolare per il benzene. Per i composti clorurati cancerogeni, in fase di validazione da parte di ARPAS, sono stati registrati superamenti di CSC fino ad oltre le 30000 volte mentre per i non cancerogeni si è arrivati a circa 800 volte.

Risulta particolarmente severa la situazione a carico dei composti alifatici clorurati che, all'interno dei vari settori, presentano superamenti delle CSC in percentuali elevate del totale dei piezometri monitorati, arrivando fino a circa l'80% degli stessi. Nessun settore, come già evidenziato, è esente da contaminazione delle acque ed anche nel settore D, settore nel quale non è stata evidenziata contaminazione a carico dei suoli, si sono riscontrati nel 45% circa dei piezometri indagati superamenti delle CSC per gli alifatici clorurati.

Analizzando in analogia a quanto fatto per i suoli la distribuzione della contaminazione disciolta per composti aromatici e composti clorurati, i settori A e B dello stabilimento risultano quelli maggiormente interessati, tuttavia anche il settore C presenta elevate concentrazioni di entrambe le classi e, come sopra evidenziato, inaspettatamente i composti clorurati si estendono anche al settore D.

Come evidenziato per i suoli, corre l'obbligo di richiamare gli esiti della caratterizzazione relativa alle aree di produzione PVC e VCM, in capo a società coinsediate e non rappresentate nelle figure. In particolare per l'area VCM sono stati riscontrati superamenti di CSC in tutti i piezometri di caratterizzazione, con rapporti tra concentrazioni rilevate e CSC ragguardevoli. Per quanto concerne le altre due macroaree (area della centrale termica e area delle imprese artigiane) non si rilevano particolari criticità derivanti da elevate concentrazioni di contaminanti in area diffusa, ma si registrano alcune aree di contaminazione localizzata da idrocarburi, specie in corrispondenza dei depositi costieri di carburante, in particolare in corrispondenza del deposito costiero dismesso. Inoltre si deve evidenziare per queste aree una diffusa contaminazione, anche se basso tenore, a carico di composti clorurati principalmente cloroformio. In Figg. 6 e 7 si illustra la distribuzione, rispettivamente, di benzene e 1,2-dicloroetano registrata nel monitoraggio condotto nel 2013, mentre in Figg. 8 e 9 viene riportata la distribuzione registrata nel 2019.

La scelta di illustrare lo stato di contaminazione a carico di benzene e 1,2-dicloroetano è stata dettata sia dalla loro diffusione nel sito, sia dalla loro rilevanza ambientale, trattandosi di cancerogeni rispettivamente di categoria 1A e 1B secondo la classificazione del Regolamento (CE) n. 1272/2008 - CLP. Dall'analisi delle distribuzioni di concentrazione sopra illustrato, non è possibile ad oggi individuare significativi trend di riduzione della contaminazione disciolta, per i due contaminanti considerati.

Per quanto riguarda i contaminanti inorganici e in particolare ai metalli, per quanto non del tutto assenti, la diffusione appare molto limitata a casi concentrati in poche aree come quelle in corrispondenza di accumuli di rifiuti, fatta eccezione per ferro, manganese e arsenico che mostrano una larga diffusione in tutto il sito. La presenza di questi metalli disciolti non è stata studiata nel dettaglio, tuttavia, considerato che non vi è una relazione diretta coi processi produttivi, appare con ogni probabilità ascrivibile principalmente alle condizioni redox che tipicamente si instaurano in presenza di contaminazione da idrocarburi e che favoriscono la soluzione dei suddetti metalli, presenti naturalmente nei suoli, in acqua.

4.4 Stato dei procedimenti

Al dicembre 2020, sulla base di quanto riportato nel sito web del MITE, risulta il seguente stato delle procedure per la bonifica: con riferimento alle aree a terra e rispetto alla superficie del SIN risultano 71% di aree caratterizzate per i suoli e 72% per la falda; 50% di aree con progetto messa insicurezza/bonifica presentato per i suoli e 65% per la falda; 8% di aree con progetto di messa insicurezza/bonifica approvato con decreto per i suoli e 65% per la falda; 12% di aree con procedimento concluso (concentrazioni < CSC o CSR.) e 2% per la falda.

A fronte del quadro ambientale riportato, le attività di bonifica completate all'interno del SIN, ad oggi, riguardano una parte esigua delle aree contaminate. Sono stati invece presentati ed approvati progetti di intervento e quelli di maggior rilevanza investono l'area del petrolchimico, sia per quanto

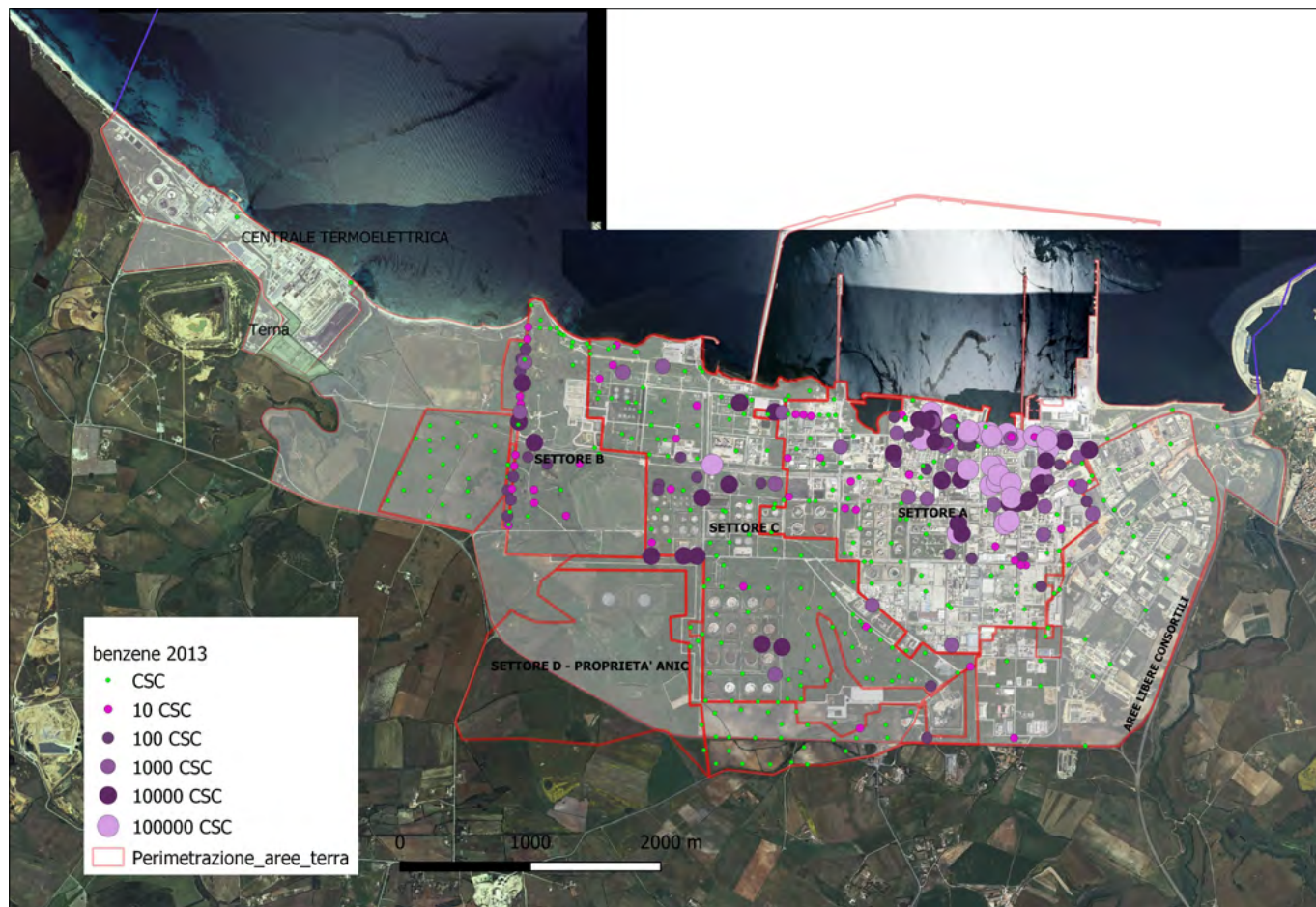


FIGURA 6. Distribuzione benzene anno 2013.

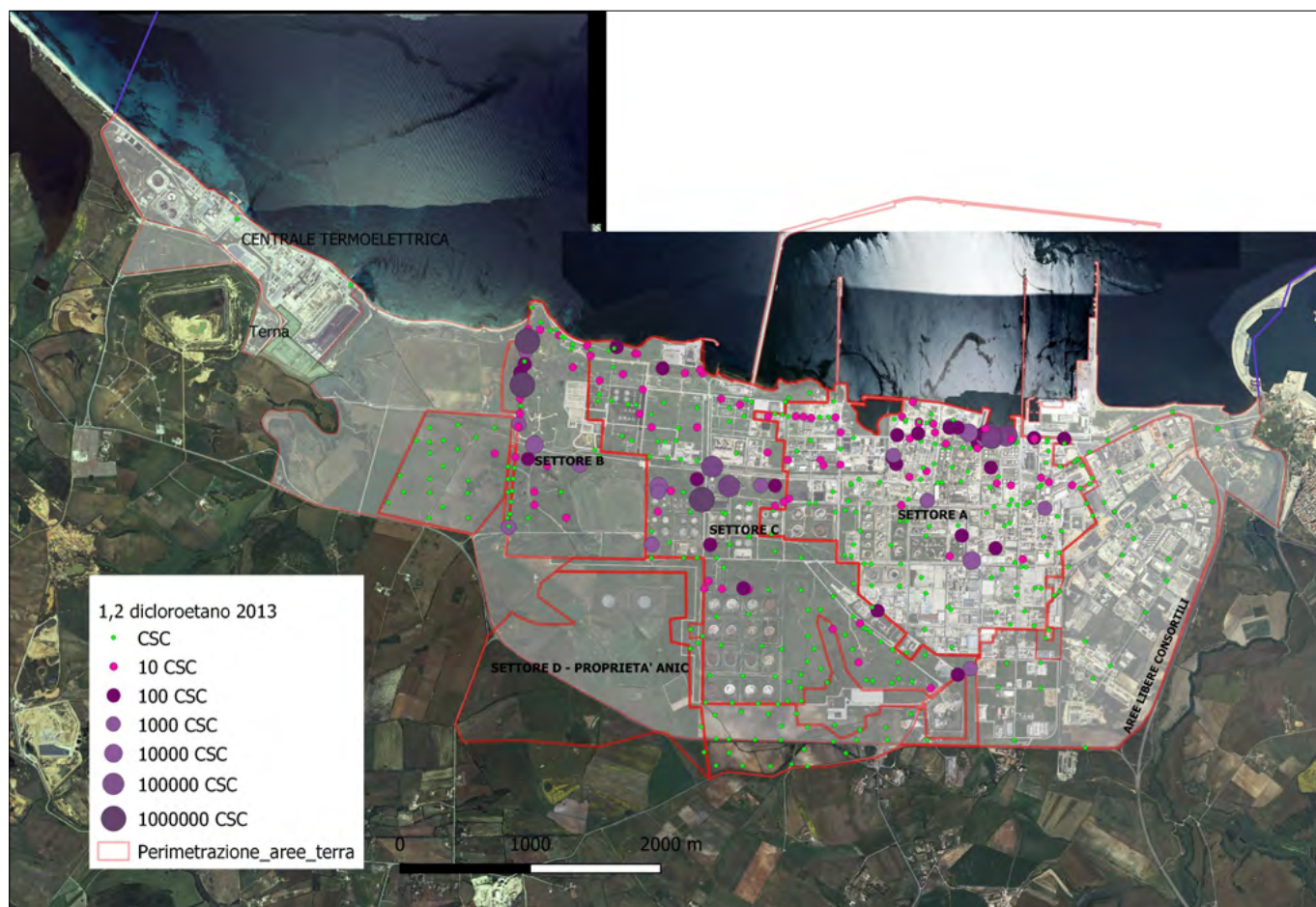


FIGURA 7. Distribuzione 1,2-dicloroetano anno 2013.

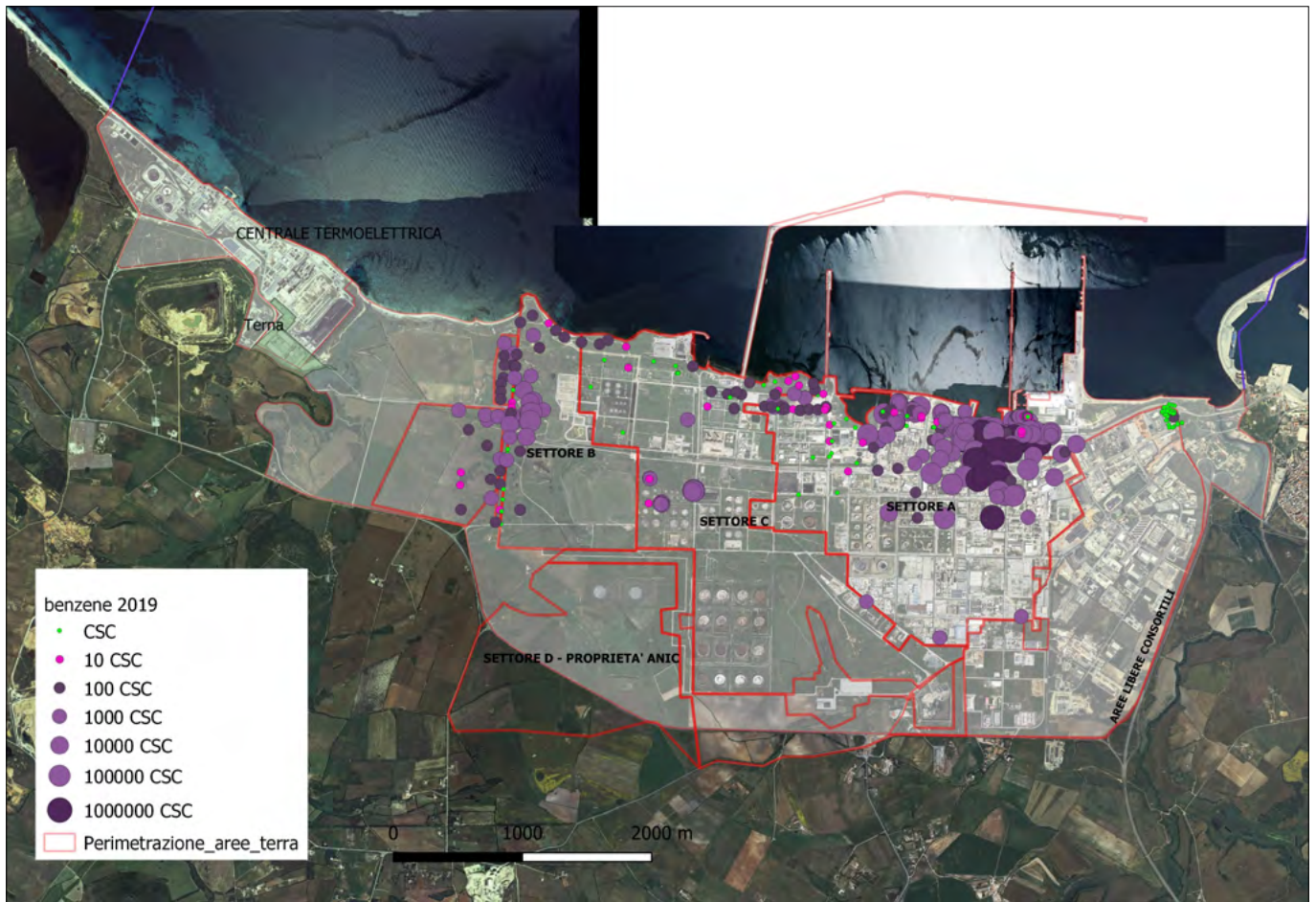


FIGURA 8. Distribuzione benzene anno 2019.

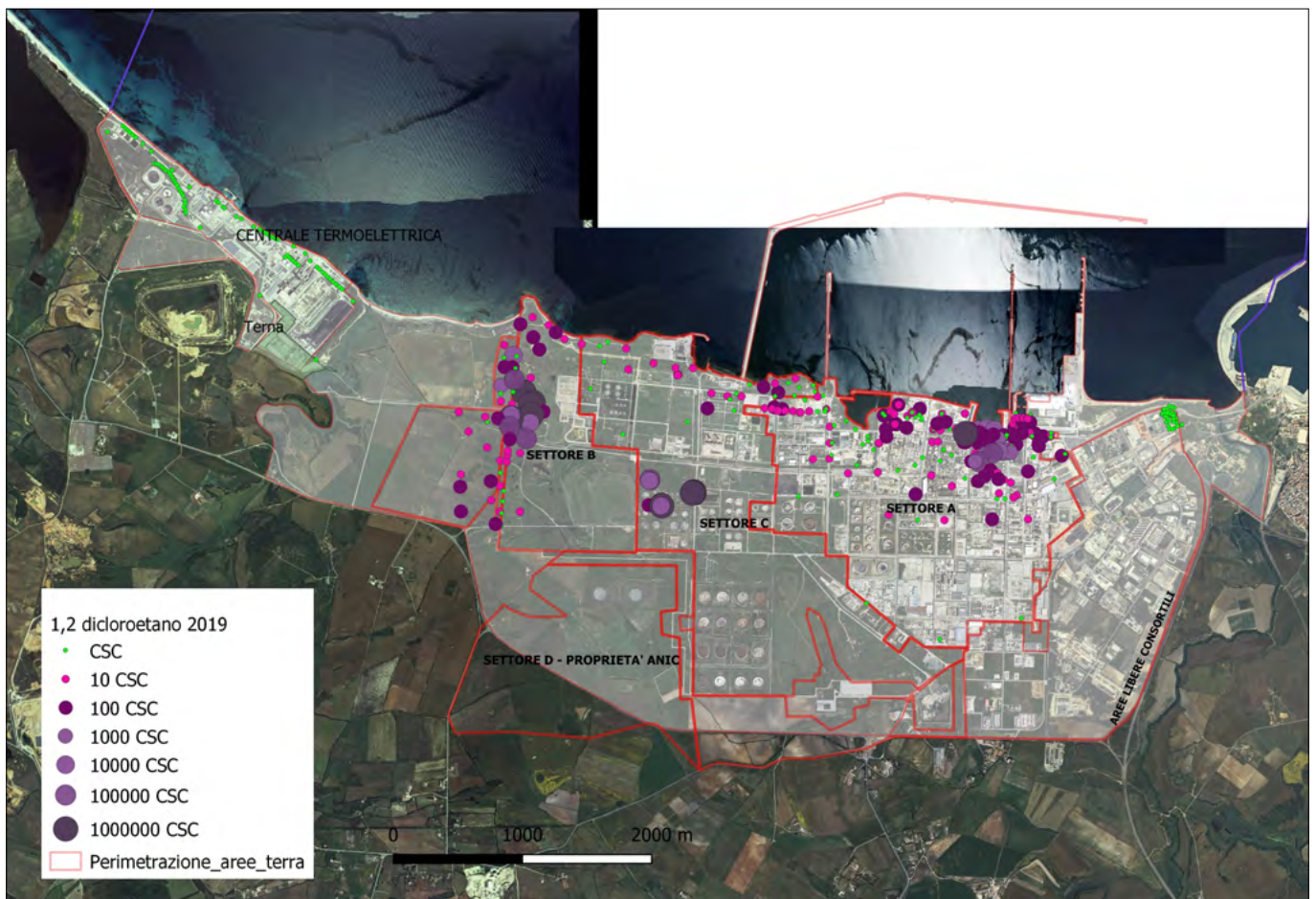


FIGURA 9. Distribuzione 1,2-dicloroetano anno 2019.

riguarda la matrice acque, approvato con Decreto MATTM prot. 382 del 31/08/2017, sia per quanto concerne la matrice suolo, con Decreto MATTM prot. 385 del 26/07/2018. Nelle altre aree SIN a causa della contaminazione diffusa della falda sono state attivate come misure di messa in sicurezza, interventi di *Pump & Treat*. Nell'area della centrale termica, detti sistemi si configurano come interventi di bonifica della falda.

Nell'area dello stabilimento, a partire dal 2005, è stato implementato un barrieramento idraulico che si sviluppa su un fronte pari a circa 7,5 km ed è costituito da 88 pozzi di emungimento di cui 60 distribuiti fronte mare e i restanti su lato ovest. Inoltre le attività di MISE hanno previsto anche la realizzazione di una trincea drenante con 28 pozzi atti ad intercettare le acque più superficiali e che si sviluppa nel settore nord est dello stabilimento; sono infine presenti ulteriori 15 pozzi di emungimento nell'estremità ovest dello stesso. Il Progetto Operativo di Bonifica (POB) prevede il mantenimento del barrieramento idraulico e la realizzazione di ulteriori sistemi di emungimento ubicati in 8 aree strategiche rispetto alla diffusione della contaminazione. Attualmente sono inoltre in funzione 5 moduli di trattamento delle acque di falda (moduli TAF) con una potenzialità massima complessiva pari a $350 \text{ m}_3\text{h}^{-1}$, di cui i primi tre moduli realizzati a partire dal 2005 nell'ambito della MISE, il TAF 4 messo in esercizio nel dicembre 2012, il TAF 5 messo in esercizio in marcia controllata nel 2018. Le portate attualmente trattate si attestano attorno ad una media di $311 \text{ m}_3\text{h}^{-1}$ con una previsione di ampliamento sino a $500 \text{ m}_3\text{h}^{-1}$. È presente inoltre un impianto di demineralizzazione con capacità di trattamento complessiva pari a $200 \text{ m}_3\text{h}^{-1}$, finalizzato al recupero delle acque trattate dai moduli TAF.

Sulla base di quanto prescritto dal Decreto di approvazione del POB falda, I sistemi *pump & treat* devono essere coadiuvati da ulteriori tecniche di risanamento atte ad accelerare la bonifica. La proposta avanzata dal soggetto obbligato contempla alcune (SOW, ENA, MPE e AS), ma gli aspetti operativi non sono stati ancora definiti. A partire dal giugno 2019 è stato messo in esercizio a regime un impianto di "*Multi Phase Extraction (MPE)*", costituito da 4 moduli che operano con 158 punti di estrazione ubicati nell'area nord est dello stabilimento. Il POB prevede la realizzazione di ulteriori 75 punti *Dual Pump*, finalizzati all'estrazione del prodotto in fase libera surnatante, prevalentemente concentrati a nord-est, nell'area impianti. A queste attività occorre poi associare le sopradescritte attività di rimozione del prodotto in fase libera.

Progetto Nuraghe

In relazione alla contaminazione dei suoli, il citato Decreto prot. 385 del 26/07/2018 ha approvato un progetto di bonifica (noto come "Progetto Nuraghe" che riguarda le principali aree di accumulo rifiuti ossia: aree Minciaredda settore B, Palte Fosfatiche e Peci DMT. Il cuore del progetto è rappresentato dalla realizzazione di una piattaforma polifunzionale di trattamento rifiuti e suoli contaminati con annessi bacini di raccolta (SDR), atti all'accoglimento dei materiali trattati non recuperabili e quindi destinati allo smaltimento, previa inertizzazione. Inoltre, all'interno della citata piattaforma è previsto il trattamento di terreni da bonificare provenienti da aree interne del sito.

Il principale intervento è previsto nell'area di "Minciaredda", dalla quale dovranno essere rimossi e trattati circa 800000 m^3 di materiali altamente contaminati. Le attività di rimozione rifiuti saranno precedute da un processo di desaturazione atto a rimuovere liquidi e gas tossici e messo in opera a mezzo di sistemi MPE, con 190 punti di estrazione e con annesso impianto di trattamento acque. Le operazioni di desaturazione hanno avuto inizio nei primi mesi del 2020 con una durata stimata di circa 18 mesi. L'inizio delle operazioni di scavo è previsto nella seconda metà del 2021, e, alla data del 30/06/2021, la piattaforma polifunzionale di trattamento è in fase di ultimazione mentre il modulo SDR risulta ultimato.

Per l'area Palte fosfatiche, che a causa delle problematiche inerenti la radioprotezione è stata stralciata, sarà oggetto di una successiva fase del progetto Nuraghe; ad oggi gli interventi attuati si sono limitati ad una copertura ed isolamento dell'area di stoccaggio avvenuta nel 2016 e nell'esecuzione di un piano di caratterizzazione radiometrico.

Per quanto concerne l'area Peci DMT, è stato completato un primo intervento consistente nello svuotamento di alcuni bacini contenenti peci residue. Sono state rimosse 5300 t di peci e 4000 t di terreni contaminati prelevati dagli argini e dal fondo dei suddetti bacini. Il fondo degli scavi è stato ricoperto con teli impermeabili e ricoperto da materiale di cavea da ulteriore telo in HDPE zavorrato.

Ulteriori interventi riguardano la discarica "Cava Gessi" per la quale sono previsti interventi di messa in sicurezza permanente, per la cui progettazione sono in corso al giugno 2021 indagini di approfondimento. Occorre inoltre evidenziare come approfondimenti di indagine sono in corso anche nell'area a est di "Cava Gessi", sede dei recenti rinvenimenti di prodotto DNAPL.

In ultima analisi occorre fare un focus sulla situazione della darsena servizi del porto industriale di Porto Torres che dal 2010 è sottoposta a controlli che hanno messo in evidenza fenomeni di contaminazione (prevalentemente da benzene) a carico delle acque marine, sotterranee e dell'aria ambiente. Tali fenomeni legati alla complessa idrogeologia del sito, si sono manifestati fin dagli anni '90 con emergenze di acque di falda contaminata nei tratti di costa circostanti. Nel periodo giugno-luglio 2011, sono state svolte indagini ambientali presso tale area ed i risultati sono stati posti alla base di un "Piano di Azione" presentato nei primi mesi del 2012 ed oggetto di Ordinanza Sindacale n. 1 del 6 Marzo 2012, da parte del Sindaco di Porto Torres. Ulteriori modifiche ed ordinanze si sono susseguite fino alla Conferenza di Servizi tenutasi il 10.03.2016 presso il Comune di Porto Torres che ha approvato il progetto di intervento.

4.5 Criticità

Quanto delineato nei precedenti paragrafi è volto ad illustrare il quadro ambientale del sito di interesse nazionale di Porto Torres, desunto in circa 20 anni di attività di caratterizzazione, bonifica e misure di messa in sicurezza, effettuate sia dai soggetti privati che da quelli pubblici. Tale lavoro di unione ed elaborazione dei dati, a disposizione del SNPA, ha anche fatto emergere alcune importanti cri-

ticità, e limitazioni, che si ritiene utile evidenziare al fine di proporre un quadro quanto più esaustivo possibile in merito a cosa implica l'insistenza sul territorio e la gestione (tecnica ed amministrativa) di uno dei 42 SIN individuati in ambito nazionale. Innanzi tutto, come evidenziato nel Par. 3, l'assetto geologico ed idrogeologico della zona in cui è stata costruita l'area industriale di Porto Torres già di per sé risultano essere alquanto complessi.

Infatti, la presenza di unità morfologiche diverse costituite dai terreni della copertura pliopleistocenica, originatisi nel corso dei sollevamenti eustatici quaternari a quote progressivamente decrescenti verso la piana costiera, e la presenza alla base e a differenti profondità del substrato carbonatico mesozoico rendono il territorio estremamente articolato e discontinuo. In particolare, il SIN si viene a collocare sul margine occidentale di tale assetto; sul lato ovest affiorano le formazioni più antiche sulle quali si è strutturato il bacino terziario, rappresentate dalle formazioni calcareo dolomitiche mesozoiche, sul lato orientale trovano invece ampio sviluppo le sequenze sedimentarie mioceniche che colmano la struttura. Interposte tra il basamento mesozoico e le formazioni sedimentarie mioceniche, affiora poi una stretta cintura di vulcaniti, anch'esse di età terziaria, messe in posto durante le prime fasi della tettonica terziaria.

La natura carbonatica dei due principali acquiferi che caratterizzano il SIN implica, necessariamente, la presenza di un'importante permeabilità secondaria, dovuta alla presenza di fratture geologiche di natura strutturale e legata a fenomeni carsici, che rendono il mezzo fortemente anisotropo. Diretta implicazione di tale aspetto è la presenza di vie di migrazione dei contaminanti (in particolar modo disciolti in falda o come prodotto surnatante o sottonatante) spesso non lineari ma strettamente dipendenti dalla numerosità, dalla dimensione e dall'orientamento delle fratture e dei condotti carsici presenti.

A questo si aggiunge che sono presenti importanti morfologie di carattere idrografico (come ad esempio: Fiume Santo ad ovest, Rio Mannu ad est e l'area dell'antico stagno di Genano posta in posizione baricentrica al SIN) che disarticolano ulteriormente sia l'assetto stratigrafico che idrogeologico dell'area.

Appare evidente come tale complessità geologico strutturale non abbia facilitato la cristallizzazione di un modello concettuale unico a scala di intero SIN.

A titolo esemplificativo, e riprendendo quanto riportato nel Par. 4.3, appare evidente come i dati più recenti relativi al recupero del prodotto in fase libera, in parte mostrino un quadro ambientale modificato e, per alcuni aspetti inaspettato. Infatti, a fronte di un aumento dei sistemi di recupero prodotto posti in essere nonché delle tecnologie di bonifica adottate si è verificato negli ultimi anni un incremento notevole del LNAPL recuperato legato, verosimilmente, alla mobilitazione del surnatante in aree dove non si pensava fosse presente ed al ritrovamento, quindi, di nuove sorgenti primarie di contaminazione.

Inoltre, in considerazione della molteplicità dei soggetti privati che operano nell'area industriale nonché dell'ampio intervallo temporale in cui sono state effettuate (ed ancora

si eseguono) le caratterizzazioni delle matrici ambientali suolo, sottosuolo ed acque di falda, si è creata una sorta di parcellizzazione delle caratterizzazioni che, sicuramente, non contribuisce ad un'interpretazione e ad una valutazione omogenea dei dati ambientali.

Un altro aspetto estremamente rilevante e peculiare dell'area industriale di Porto Torres è la presenza di numerose strutture impiantistiche dismesse e di serbatoi ancora in posto le cui aree impronta, allo stato, non sono state caratterizzate. Si evidenzia inoltre la presenza di strutture interrate, quali cavidotti, linee fognarie il cui stato di integrità e conservazione nel migliore dei casi non è stato verificato e che nei decenni passati possono avere assunto un ruolo di veicolazione della contaminazione in aree anche molto distanti di centri di pericolo, rendendo non sempre facile il nesso causale tra sorgente della contaminazione e bersagli. Si aggiunga a tale considerazione che all'interno del SIN, nel corso degli anni, si è assistito a numerosi passaggi di proprietà, fallimenti e abbandono di alcune aree produttive che, attualmente, risultano ancora non caratterizzate o con un iter di bonifica non completato. Anche in tal caso, la mancanza o la non completezza dei dati ambientali rendono difficile la definizione di un modello concettuale che risulti completo a scala di SIN.

Inoltre, la stessa raccolta e la sistematizzazione dei dati ambientali inviati dai diversi soggetti (pubblici e privati) che operano all'interno del SIN non è un processo semplice ed immediato. Infatti, la trasmissione dei risultati delle caratterizzazioni e/o dei monitoraggi avviene, spesso e volentieri, in modo differente da parte dei proponenti e con una struttura di informatizzazione del dato che dipende, sostanzialmente, dalle impostazioni proprie di ciascun soggetto obbligato. Non essendo disponibile un formato standard nell'organizzazione dei dati nella loro acquisizione e gerarchizzazione, risulta alquanto difficile al SNPA la gestione dei dati ambientali che, per loro natura, andrebbero valutati nel loro insieme, in un'ottica di evoluzione spaziale e temporale del loro significato, sempre con lo scopo ultimo di poter giungere ad una conoscenza unitaria del sito. Tale considerazione implica anche ulteriori risvolti pratici come, ad esempio, la possibilità di disporre di una data set completo ed omogeneo al fine di progettare lo studio sui valori di fondo per alcuni metalli riscontrati nell'area in esame.

A corollario si ritiene utile evidenziare che sul sito, considerate la complessità tecnico-amministrativa e la presenza di una pluralità di soggetti a diverso e non sempre lineare grado di responsabilità causale nei fenomeni di contaminazione, sono attualmente pendenti diverse controversie giudiziarie i cui esiti, indipendentemente da chi siano gli attori soccombenti, vanno di fatto a rallentare la gestione dei procedimenti di bonifica sia dal punto di vista amministrativo che da quello tecnico.

Da quanto sopra esposto la criticità maggiore che emerge è ancora l'esistenza, a circa 20 anni dalla perimetrazione del SIN, di margini di incertezza legati alle dinamiche ed ai percorsi di migrazione della contaminazione presente, all'individuazione definitiva delle sorgenti primarie e, conseguentemente, alla gestione ottimale del sito.

5. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE

Come è noto, ai sensi dell'art. 252 comma 1 del D.Lgs.152/2006 e smi i siti di interesse nazionale (SIN) "sono individuabili in relazione alle caratteristiche del sito, alle quantità e pericolosità degli inquinanti presenti, al rilievo dell'impatto sull'ambiente circostante in termini di rischio sanitario ed ecologico, nonché di pregiudizio per i beni culturali ed ambientali". In tale contesto normativo il SIN delle Aree Industriali di Porto Torres rappresenta, nel territorio italiano, uno dei siti maggiormente articolati e pienamente rispondente a tutti i requisiti di complessità, anche in termini di rischio sanitario ed ambientale previsti dalla legge.

In particolare la complessità è data, non solo dalla ricchezza delle lavorazioni industriali che si sono svolte ed avvicinate sul sito a partire dagli anni 60 (anni in cui la normativa e la sensibilità ambientale non erano minimamente presenti, rendendo le attività industriali altamente inquinanti, dall'approvvigionamento delle materie prime alla produzione ed agli smaltimenti, legittime e lecite rispetto alla legge ed al concetto di tutela ambientale all'epoca vigenti), ma da una complessità geologica ed idrogeologica locale che hanno reso la ricostruzione del modello concettuale del sito molto laboriosa e non sempre efficace.

Alle considerazioni su esposte si aggiunga che nei suoli e nelle acque sotterranee del SIN sono state riscontrate quasi tutte le sostanze presenti nell'allegato 5 (tabelle 1 e 2) alla Parte IV del D.Lgs. 152/2006 con ordini di grandezza superiori di anche 10^6 volte i rispettivi limiti di legge.

Tali sostanze, caratterizzate da proprietà chimico fisiche differenti, che ne hanno orientato i diversi meccanismi di trasporto nel sottosuolo ed in falda (basti pensare ai diversi comportamenti nell'acquifero delle sostanze LNA-PL e DNAPL in presenza di un mezzo spesso anisotropo), hanno di fatto reso complessa la ricostruzione a posteriori delle dinamiche di migrazione dal punto di rilievo secondo vie preferenziali e percorsi di minor resistenza non sempre lineari.

Per la prima volta, in virtù della L. 132 del 2016, che ha istituito il Sistema a rete per la protezione dell'ambiente, ISPRA ed ARPA Sardegna stanno mettendo a sistema tutte le informazioni acquisite nel corso degli anni dai soggetti privati e pubblici che operano sul territorio, al fine di superare i limiti anche della vigente normativa in termine di ricostruzione dei singoli modelli concettuali proposti dai soggetti obbligati, ed arrivare alla definizione di un unico modello concettuale valido e robusto per tutto il sito di interesse nazionale.

Le sfide che attendono il SNPA sono molteplici a partire dalla necessità dell'organizzazione omogenea dei dati fin dalla loro acquisizione e per finire con la restituzione degli stessi tramite database unico e georiferito, passando per la necessità di esecuzione di indagini tramite l'implementazione di nuove tecnologie oggi disponibili, volte sia ad individuare nelle situazioni residuali e dubbie le responsabilità della contaminazione, sino ad arrivare alla definizione a scala di sito di un opportuno database sul quale fondare uno studio sui valori di fondo per alcuni metalli riscontrati sul sito.

BIBLIOGRAFIA

- ARCADIS (2016). *Progetto Nuraghe: progetto operativo di bonifica dei suoli delle aree Palte Fosfatice, Minciaredda e Peci.*
- ARPAS (2008). *Relazione conclusiva di Validazione della caratterizzazione aree Syndial S.p.A.*
- Comune di Porto Torres (2014). *Piano Urbanistico Comunale Relazione Ambientale.*
- Ministero della Transizione Ecologica già Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (2017). Decreto prot. 382 del 31/08/2017.
- Ministero della Transizione Ecologica già Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (2018). Decreto prot. 385 del 26/07/2018.
- Rapporti di monitoraggio dei seguenti soggetti obbligati: ENI Rewind S.p.A. già Syndial S.p.A. (2009 - 2019); EP Fiume Santo S.p.A (2017-2019); Esso Italiana S.p.A. (2009-2019); ENI Refining & Marketing and Chemicals S.p.A. (2017-2019); Consorzio Industriale Provinciale di Sassari (2019).
- Regione Autonoma Della Sardegna Assessorato dell'Industria Servizio Partecipazioni Industriali - Progemisa Spa (2009). *Carta Geologica di Base della Sardegna Scala 1:25.000 (Regione autonoma della Sardegna Assessorato degli Enti Locali Finanze ed Urbanistica Direzione Generale della Pianificazione Urbanistica Territoriale e Della Vigilanza Edilizia).*
- Regione Autonoma Della Sardegna (2009). Area industriale di Porto Torres Relazione di sintesi Parte B – Analisi e interpretazione dei risultati dell'indagine. Por Sardegna 2000-2006 – Asse I – Misura 1.7 – Azione C "Interventi di Indagine Preliminare e Realizzazione del Sistema di Monitoraggio Siti Inquinati: Aree Industriali di Assemini, Sarroch, Ottana e Porto Torres".
- Regione Autonoma Della Sardegna Assessorato della Difesa dell'ambiente Servizio della Sostenibilità Ambientale, Valutazione Impatti e Sistemi Informativi Ambientali (2014). *PO FESR 2007-2013 – Obiettivo Operativo 4.1.2. – linea di attività 4.1.2a aggiornamento della rete di monitoraggio dei siti inquinati dell'area industriale di Porto Torres.*
- Regione Autonoma Della Sardegna (2006), Piano di Tutela delle Acque - Piano Stralcio di Settore del Piano di Bacino. Relazioni di caratterizzazione dei seguenti soggetti obbligati: Syndial S.p.A (oggi Eni Rewind) (2007); Endesa S.p.A (2006); Eon S.p.A (2012) Vinyls S.p.A (2007); Sasol Italy S.p.A. (2006-2008); Esso Italiana s.r.l. (2005, 2009 e 2018); ENI Refining & Marketing and Chemicals S.p.A. (2006); Consorzio Industriale Provinciale di Sassari (2017).
- SNAMPROGETTI (2008), *Modello numerico di Flusso 3D Densità Dipendente del sito Syndial di Porto Torres.* SPC 00 BD E94395.
- SYNDIAL S.P.A. (2006). *Progetto di messa in sicurezza permanente area Minciaredda - Stabilimento Syndial – Porto Torres (SS).* Indagini Geofisiche - Relazione - Società promossa e partecipata dall'Università di Padova - SPINOFF Srl. <http://www.sardegnaeoportale.it/webgis2/sardegna-mappe/?map=mappetematiche>

Sito di interesse nazionale “Napoli Orientale”: stato delle procedure di bonifica

Site of national interest “Napoli Orientale”: current status of decontamination procedures

GIANLUCA RAGONE^{1*}, VALENTINA SAMMARTINO CALABRESE¹, LUIGI MONTANINO¹

¹UOC Siti Contaminati e Bonifiche, ARPA Campania

*Corresponding author

E-mail: g.ragone@arpacampania.it (G. Ragone), v.sammartino@arpacampania.it (V. Sammartino Calabrese), l.montanino@arpacampania.it (L. Montanino)

SOMMARIO

Il Sito di Interesse Nazionale “Napoli Orientale” è ubicato nella periferia est di Napoli e insieme al SRIN “Napoli Bagnoli-Coroglio” (Legge n. 388 del 2000) e al recente SIN “Area vasta di Giugliano” (Legge n. 120 del 2020), costituisce uno dei tre SIN presenti in Regione Campania.

Individuato con la legge 426/98, il SIN occupa una superficie di circa 830 ettari a terra e di 1.357 ettari a mare. In Fig. 1 viene rappresentata l’area del SIN attraverso l’individuazione di 4 sub-aree che raggruppano determinate tipologie di attività produttive:

1. polo petrolifero, di circa 335 ha, in cui sono localizzate le principali aziende del petrolchimico, le grandi industrie meccaniche e di mezzi di trasporto;
2. zona Gianturco, di circa 160 ha, in cui sono presenti attività manifatturiere e di commercio all’ingrosso;
3. zona Pazzigno, di circa 245 ha, in cui sorgono aziende di piccole dimensioni;
4. fascia litoranea del quartiere di San Giovanni, di circa 90 ha, in cui sono ubicati grandi insediamenti dismessi, la centrale Termoelettrica di Vigliena e il depuratore di San Giovanni.

All’interno di queste sub-aree sono dislocate, con diversi gradi di densità, le aree ad uso residenziale e sociale e le aree agricole/incolte (RSA).

Parole chiave: Caratterizzazione ambientale, Analisi di rischio, Bonifica, Siti contaminati, SIN “Napoli Orientale”

ABSTRACT

The “Napoli Orientale” Site of National Interest is located in the eastern suburbs of Naples. In addition to “Bagnoli Coroglio” and “Area Vasta di Giugliano”, it constitutes one of the three SIN of the Campania Region (southern Italy). This site has been identified by the law 426/98; it is characterized by a very complicated urban structure, in which an oil refinery and some industrial sites, both active and abandoned, are incorporated within very densely populated residential areas. The SIN occupies an area of approximately 830 dryland hectares and 1,357 sea hectares. Since 2003, ARPA Campania has realized the SIN areas census, frequent updates of which became necessary due to

the strong dynamism which, especially in recent years, has converted industrial sheds in commercial and food services location.

The 40% of the surveyed sites, that is the 50% of “Napoli Orientale” area, have started the Legislative Decree 152/06 procedures, consisting of environmental characterization and, if necessary, in carrying out risk analyzes and remediation procedure.

The most frequent type of contamination of the soil matrix is represented by the presence of metals / metalloids, hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons. Metals / metalloids, aliphatic chlorinated and non-carcinogenic compounds, hydrocarbons and PAH, frequently exceed legal limits also for groundwater. In both environmental matrices, this high presence of metals and metalloids is linked to the volcanic component of the soils. For this reason, Arpa Campania, ISPRA and the Campania Region have produced studies and elaborations that have led to the identification of new limits (background values) for both the soil matrix and groundwater.

Until today, only 5% of the 435 surveyed sites have started the remediation process. Apparently, this is a small percentage, but it actually corresponds to a relatively high area coverage of about 200 ha, which constitutes 35% of the surface of the sites surveyed and 24% of the entire “Napoli Orientale” SIN. In fact, remediation procedures mainly concern huge sites connected with the Oil Pole, abandoned and non-abandoned industrial sites and coastal strip areas, such as port areas, beaches and sea beds. Regarding to remediation technologies, excavation and disposal were mainly adopted for the soil matrix, even though on-site techniques, such as Landfarming, Soil Vapor Extration - which many times are associated with Air sparging and Thermal desorption - have been sometimes preferred.

Groundwater contamination of isolated sites is instead managed through pump and treat interventions and, in some cases, by pump and stock.

Moreover, a larger scale intervention is planned for the Naples Eastern aquifer. This project on the entire SIN area will be implemented through a Pump & Treat system, which will be carried out through the installation of a series of wells located in three specific SIN areas. Wells system

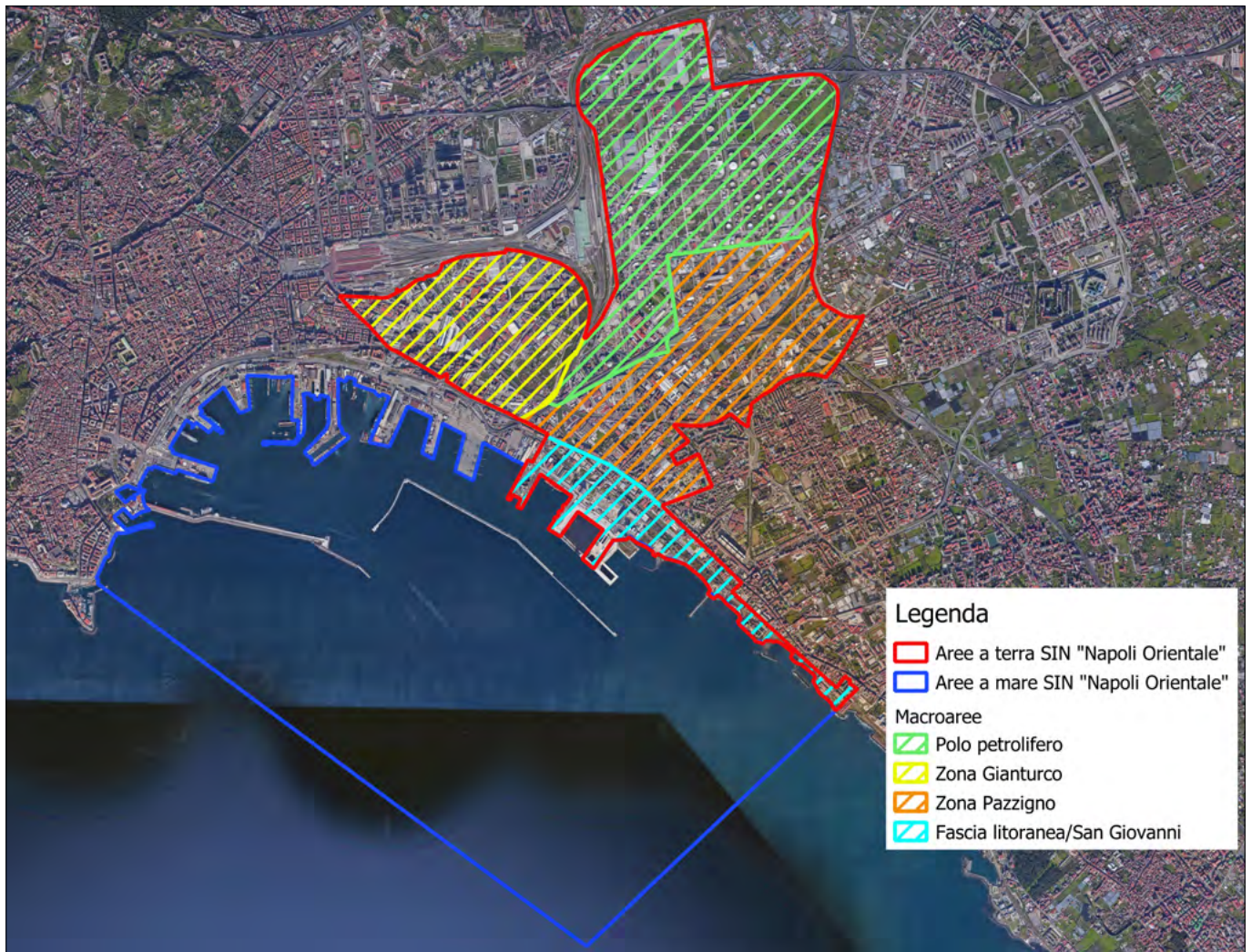


FIGURA 1. SIN "Napoli Orientale", individuazione macroaree e area a mare.

will be also integrated both with the hydraulic barriers built by private citizens, and with the existing physical barriers along the coastal stretch of the SIN. The captured waters will be collected towards a single treatment system located in the north-eastern sector of the SIN, inside the area of the "Napoli Est" Purifier.

Keywords: Environmental characterization, Risk analysis, Remediation, Contaminated sites, SIN "Napoli Orientale"

IL CENSIMENTO

Sebbene la peculiarità del SIN sia attribuibile alla presenza di numerose realtà attive e dismesse di gestione di prodotti petroliferi, all'interno del suo vasto perimetro sono state censite anche numerose aziende di diversa natura ed attività industriali dismesse, tra cui aree sulle quali attualmente vengono svolte attività del terziario che possono essere oggetto di inquinamento indotto o che possono aver cambiato funzione senza aver subito alcun intervento di bonifica. Il censimento dei 435 siti ricompresi nel perimetro del SIN è stato effettuato da ARPA Campania a partire dal 2003 con successivi e costanti aggiornamenti, in quanto si tratta di un'area caratterizzata da un forte dinamismo che, soprattutto negli ultimi anni, ha visto la conversione di capannoni industriali in aree a vocazione commerciale e di accoglienza/ristorazione. Il Piano regionale di bonifica

della Regione Campania contiene, tra l'altro, il censimento di Napoli Orientale e al suo ultimo aggiornamento, dato a 31 dicembre 2020, si fa riferimento per le elaborazioni successive.

Come si evince dal grafico di Fig. 2 e dalla Fig. 3, il 63% della superficie delle aree a terra del SIN (circa 519 ha) è occupata da siti privati, il 12% da aree residenziali, sociali ed agricole (103 ha), il 10% da siti pubblici (85 ha), l'1% da arenili (10 ha) e la rimanente parte di circa 112 ha (14%) da aree non edificate, strade e ferrovie.

Circa il 40 % dei siti censiti ha avviato l'iter di bonifica previsto dal D.Lgs. 152/06. Il rimanente 60% è costituito da piccole aziende o da aree dismesse di cui non è nota la proprietà.

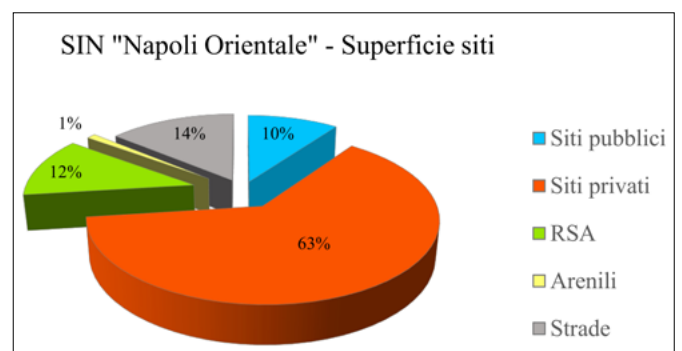


FIGURA 2. SIN "Napoli Orientale", superficie tipologie sito.

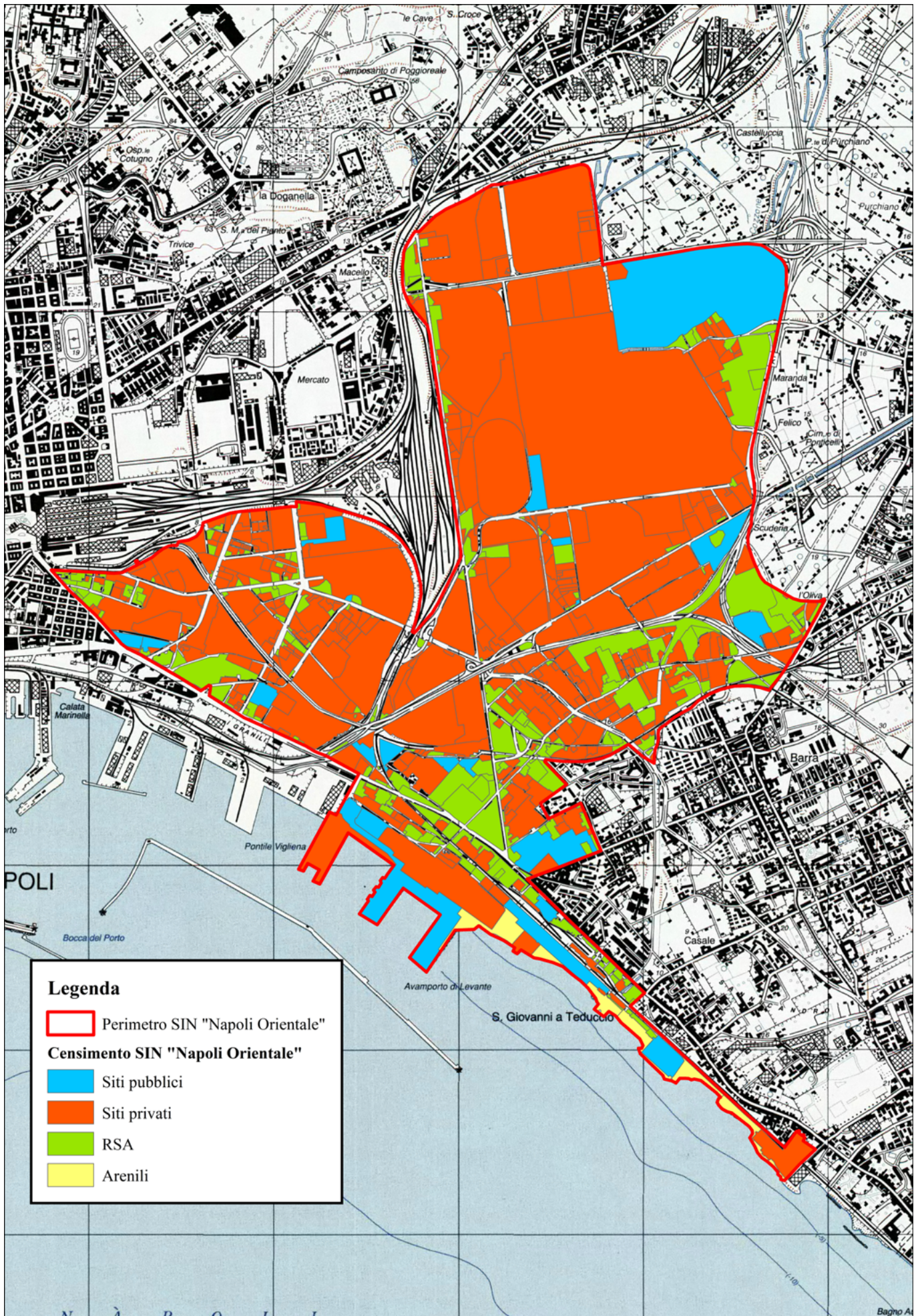


FIGURA 3. Censimento SIN "Napoli Orientale".

Nel grafico di Fig. 4 viene mostrato il numero di siti rispetto allo stato di avanzamento dell'iter procedurale, ovvero:

- in attesa di indagine: (n. 276);
- piano di caratterizzazione: presentato (n. 14), approvato (n. 42) e approvato con procedimento concluso (valori inferiori alle concentrazioni soglia di contaminazione) (n. 1);
- caratterizzazione: piano di caratterizzazione in corso (5) ed eseguito (n. 35);
- analisi di rischio: presentata (n. 20), approvata (n. 24) ed approvata con procedimento concluso (valori inferiori alle concentrazioni soglia di rischio) (n. 2);
- progetto di bonifica: presentato (n. 2) ed approvato (n. 10);

una superficie di 421 ha, pari al 73% della superficie totale dei siti censiti. Per le aree a mare tale percentuale raggiunge addirittura il 100%.

CONTAMINAZIONE RILEVATA

Per i siti che hanno svolto le indagini ambientali è risultato che il 61% (n. 58 siti) presenta superamenti delle concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) di cui al D.Lgs. 152/06 e/o dei valori di fondo naturale (VF), sia nei suoli che nelle acque sotterranee, il 30,5% (n. 29 siti) riporta valori eccedenti i limiti di legge nella sola matrice acque di falda, con e il rimanente 8,5% (n. 8 siti) è caratterizzato da superamenti delle CSC/VF esclusivamente per la matrice suolo. In un solo caso le indagini non hanno evidenziato superamenti delle CSC/VF.

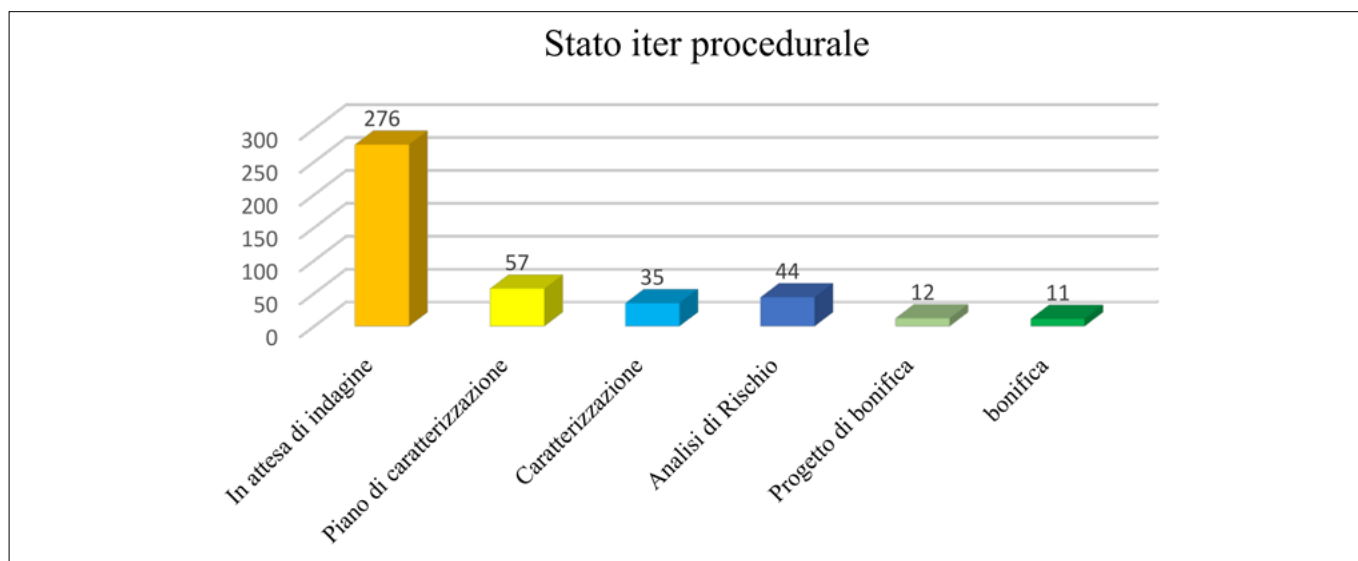


FIGURA 4. Stato dell'iter procedurale.

- bonifica: in corso (n. 8) e conclusa (n. 3).

Nonostante le percentuali sopra indicate possano non sembrare incoraggianti, è bene evidenziare che al dato in termini di numero di siti, corrisponde un'estensione superficiale molto più significativa. Infatti, per quanto riguarda le aree a terra, i siti con iter procedurale avviato coprono

Dal punto di vista qualitativo, relativamente alla matrice suolo, la tipologia di contaminazione più frequente è rappresentata da metalli/metalloidi, idrocarburi e idrocarburi policiclici aromatici.

Tutti gli altri contaminanti sono stati rinvenuti con percentuali inferiori al 20% (Fig. 6).

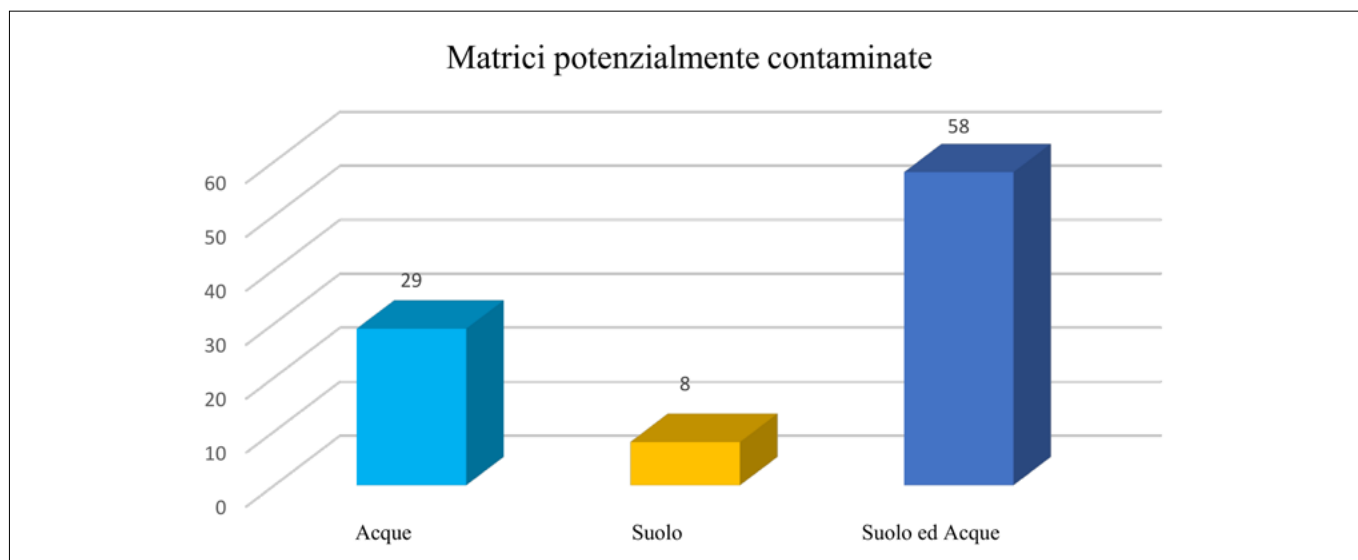


FIGURA 5. Matrici potenzialmente contaminate.

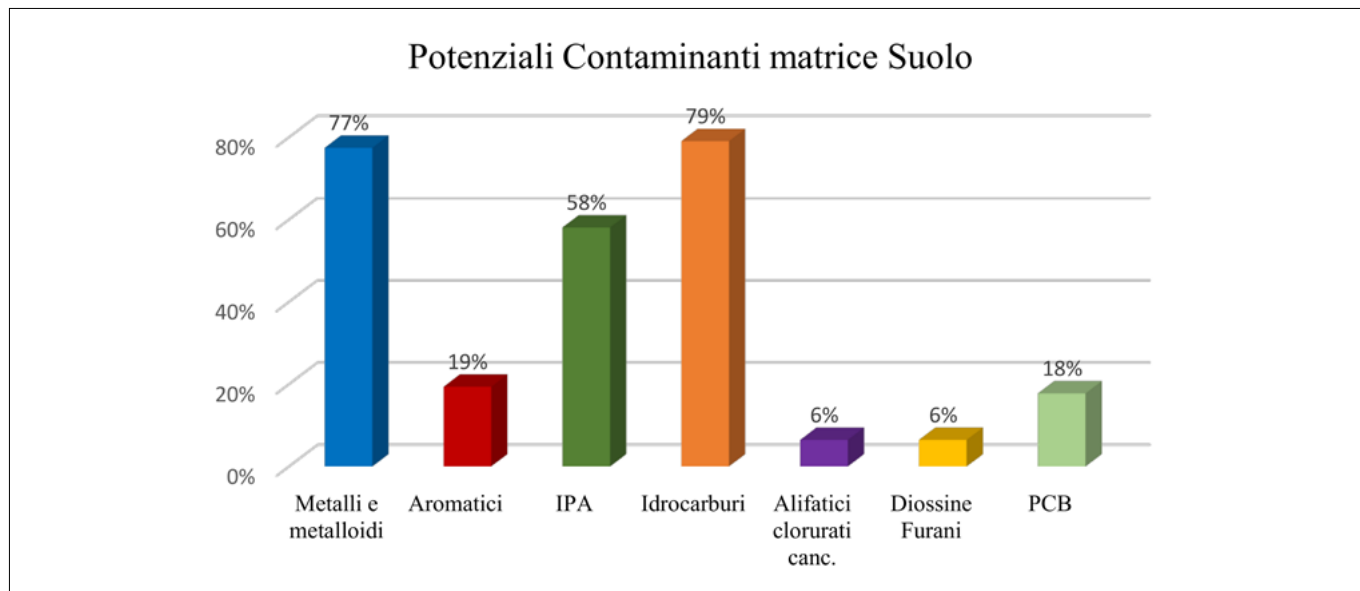


FIGURA 6. Contaminanti presenti nella matrice suolo.

Relativamente alle acque sotterranee, nel 98% dei casi i superamenti sono riconducibili alla famiglia dei metalli/metalloidi, nel 76% ai composti alifatici clorurati cancerogeni, seguono idrocarburi, IPA ed alifatici clorurati non cancerogeni (Fig. 7).

Dall'esame dei dati relativi ai 58 siti in cui sono presenti superamenti sia nelle acque che nei suoli si evincono le seguenti correlazioni:

- per metalli/metalloidi nel 74 % dei casi;
 - per idrocarburi nel 34 % dei casi;
 - per gli Idrocarburi policiclici aromatici nel 19% dei casi.
- Gli idrocarburi rappresentano il contaminante di origi-

ne dei siti in cui si riscontrano. In realtà la presenza di tali sostanze è stata verificata anche a monte idrogeologico del SIN, con un probabile apporto esterno.

Per ciò che riguarda la presenza di alcuni metalli e metalloidi in entrambe le matrici ambientali, forte è la componente naturale legata alla genesi vulcanica dei terreni in posto. A tal proposito, Arpa Campania ed ISPRA hanno prodotto studi ed elaborazioni che hanno portato all'individuazione di nuovi limiti (valori di fondo) per berillio, stagno e vanadio nella matrice suolo (*Progetto per la determinazione dei valori di fondo nei terreni-SIN "Napoli Orientale, anno 2009*), mentre a luglio 2020 la Regione

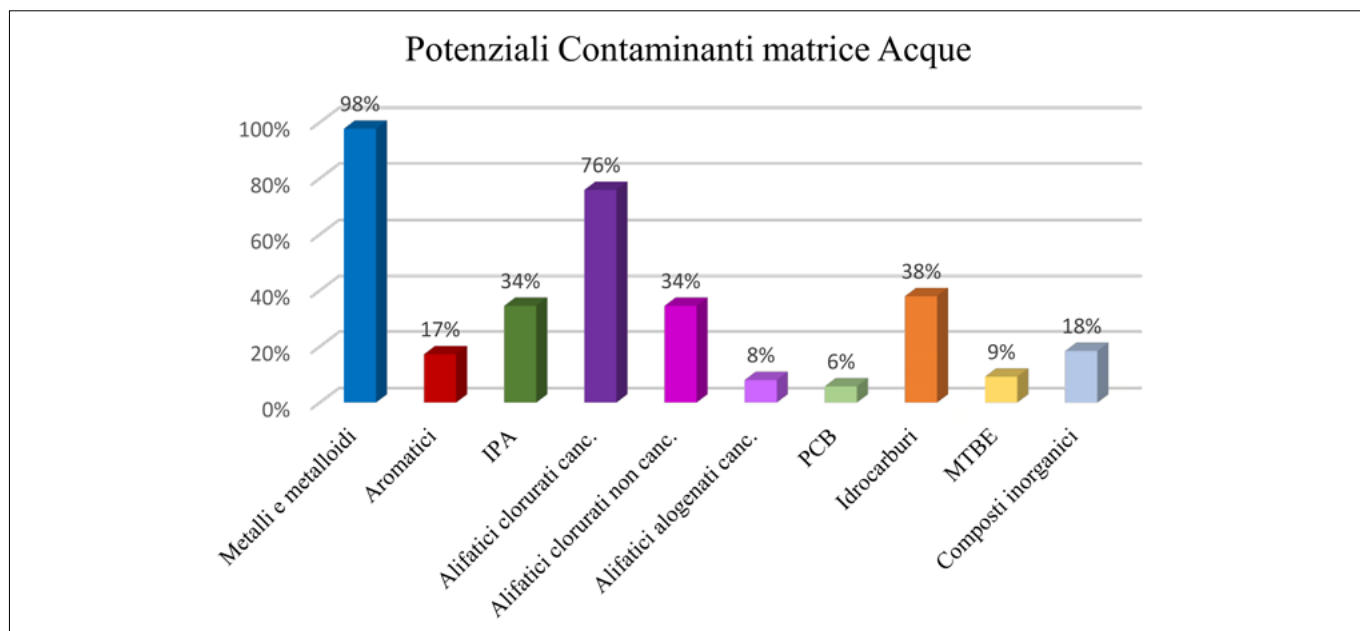


FIGURA 7. Contaminanti presenti nella matrice acque sotterranee.

ne antropica più diffuso sia nei suoli che nelle acque, la cui presenza è correlabile alle attività del polo petrolifero. Di più difficile individuazione, invece, è l'origine della contaminazione da composti alifatici clorurati ed alogenati rinvenuti soprattutto nelle acque di falda, e non sempre riconducibili ai cicli produttivi attuali o pregressi delle at-

Campania ha approvato i valori di fondo per la matrice acque di falda per fluoruri, arsenico, ferro e manganese (*Valori di fondo naturali corpi idrici sotterranei, DD 320/2020*).

Oltre al fattore fondo naturale, è sicuramente importante evidenziare anche la forte presenza di terreni/materiali di riporto utilizzati in passato a scopi edilizi.

Una considerazione a parte è necessaria per le aree residenziali, sociali ed agricole (RSA) che costituiscono le aree su cui sorgono i palazzi destinati ad abitazione e relative pertinenze (garage, parcheggi, giardini, vani destinati a commercio e/o piccole attività artigianali poste al piano terra dei palazzi), aree pubbliche destinate a verde, scuole, chiese, ospedali e le aree destinate a coltivazioni di vario genere e/o attualmente incolte con un uso pregresso di tipo agricolo. Nel 2008 tali aree sono state oggetto di caratterizzate ambientale. I carotaggi ed i piezometri, realizzati essenzialmente lungo le strade dei vari quartieri, hanno consentito di definire l'eventuale presenza ed entità della contaminazione indotta, vista la forte commistione delle aree residenziali con quelle industriali.

I risultati delle investigazioni ambientali hanno mostrato per il suolo una contaminazione costituita principalmente da elementi inorganici (Selenio, Vanadio, Tal-

tali numeri, apparentemente esigui, corrisponde in realtà una copertura areale relativamente elevata, in quanto per le aree a terra si calcolano circa 200 ha, corrispondenti al 34 % della superficie dei siti censiti, mentre per le aree a mare la totalità della superficie censita risulta o in fase di bonifica o di pre-bonifica con progetto presentato ed approvato. Infatti, le procedure di bonifica riguardano soprattutto i siti del Polo petrolifero (KRC, ex I.C.N., ex Deposito ENI, Deposito Benit), siti industriali dismessi e non (Magnaghi Aerospace SpA, ex ETI, ex Magneti Marelli) e aree della fascia costiera, ovvero le aree portuali e pertinenziali come arenili e fondali.

In merito alle tecnologie di bonifica, per la matrice suolo sono stati adottati il Landfarming, il Soil Vapor Extration spesso associato ad Air sparging, il Thermal desorption e lo scavo e smaltimento che in assoluto, purtroppo, rappresenta la pratica maggiormente diffusa. (Fig. 8).

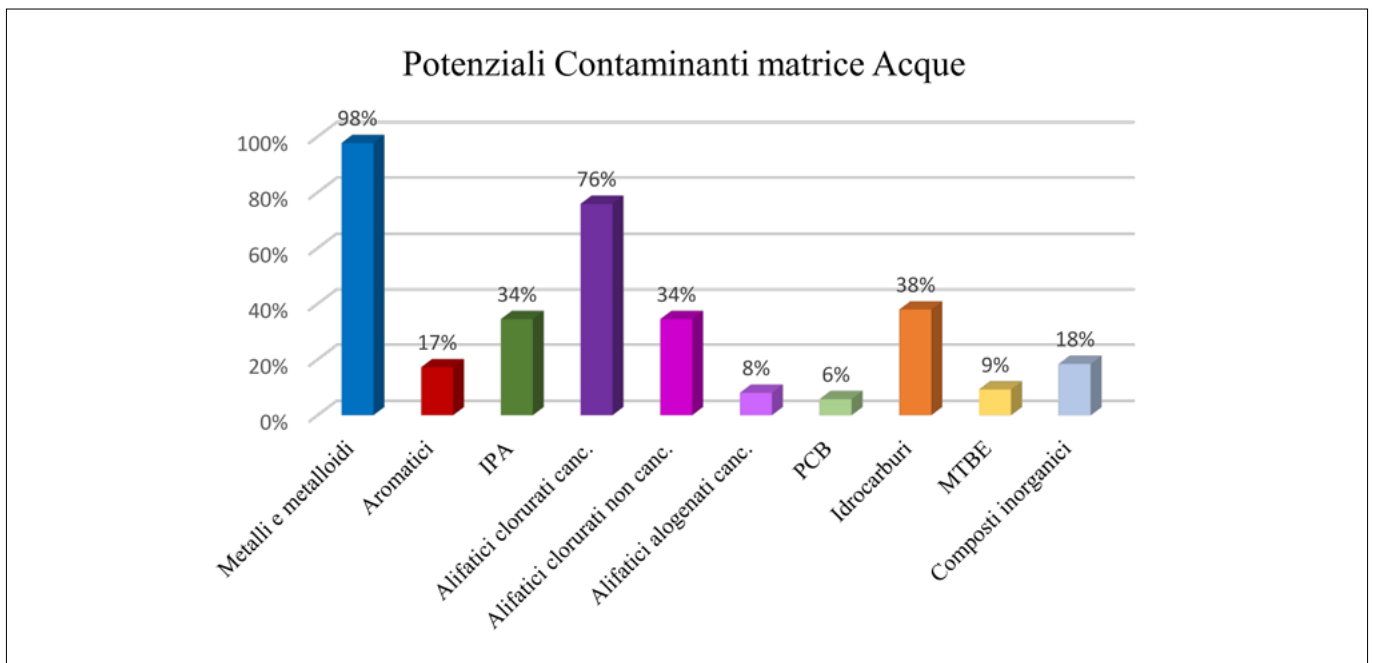


FIGURA 8. Tecnologie di bonifica applicate alla matrice suolo.

lio, Piombo, Cadmio, Berillio), da Idrocarburi policiclici aromatici, da Idrocarburi leggeri e pesanti. Per le acque sotterranee, invece, è risultata una contaminazione diffusa da: Manganese, Ferro, Arsenico, Cromo totale, Nichel e Selenio; Solventi organoalogenati; Idrocarburi totali.

Nel 2017 è stata poi elaborata un'analisi di rischio sito-specifica, il cui intento è stato quello di valutare i risultati di caratterizzazione ottenuti al fine di programmare ulteriori indagini/interventi, di adottare eventuali misure di mitigazione o messa in sicurezza ed eventualmente intervenire sulle fonti attive di contaminazione.

STATO DELLE BONIFICHE

Così come mostrato in Fig. 4, solo il 14% dei siti che ha avviato l'iter di bonifica si colloca in una fase avanzata della procedura, in particolare: 2 hanno presentato il Progetto di bonifica, 10 interventi risultano approvati e sono in fase di pre-realizzazione, per 8 siti le operazioni di bonifica sono in corso e in 3 casi la bonifica è stata attuata e conclusa. A

La contaminazione delle acque sotterranee nei singoli siti è, invece, gestita attraverso interventi di Pump and Treat e a volte di Pump and Stock, che sebbene attuati già da diverso tempo, in molti casi non si sono ancora mostrati risolutivi. A tal proposito si evidenzia che per diversi siti non pervenuti ancora ad una fase di bonifica vera e propria, sono in atto interventi di messa in sicurezza della falda che, sia per l'entità dell'intervento che per la durata, si configurano come veri e propri interventi di bonifica.

Per la falda di Napoli Orientale è previsto, inoltre, un intervento a scala maggiore che interessa tutta la superficie del SIN, da attuarsi attraverso l'“Accordo di Programma per la definizione degli interventi di messa in sicurezza d'emergenza e successiva bonifica nel Sito di Interesse Nazionale – Napoli Orientale”, stipulato il 15 novembre 2007 tra il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, la Regione Campania, la Provincia di Napoli e il Comune di Napoli. L'Accordo ha come finalità principale quella di evitare la dispersione della contaminazione dall'a-

rea industriale di Napoli verso le acque costiere e di generare le condizioni favorevoli e sinergiche al fine di bonificare l'area, mediante un idoneo "sistema di confinamento e trattamento". La progettazione di tale opera di bonifica ha vissuto negli anni diversi momenti. Si è passati dalla proposta di un marginamento fisico fronte mare per circa 5.300 m lineari, all'attuale progetto SOGESID che prevede un marginamento idraulico attraverso un sistema di Pump & Treat da realizzare mediante l'installazione di una serie di batterie di pozzi ubicati in tre aree specifiche all'interno del SIN ed integrati sia con le barriere idrauliche realizzate dai privati, che con le barriere fisiche già presenti lungo il tratto litoraneo del SIN. Le acque captate saranno coltate verso un unico sistema di trattamento ubicato nel settore nord orientale del SIN, ovvero all'interno dell'area del Depuratore di Napoli Est.

Relativamente alle aree a mare, invece, le operazioni di bonifica consistono esclusivamente in operazioni di dragaggio con recupero e smaltimento dei sedimenti contaminati.

CONCLUSIONI

In definitiva, la bonifica delle aree contaminate all'interno del SIN di "Napoli Orientale", stabilita ufficialmente nel 1998 ed avviata nei primi anni del 2000, dopo circa 20 anni, non è ancora arrivata ad una svolta importante. Diverse le motivazioni che possono in parte giustificare tali ritardi, come la notevole estensione del SIN, la contaminazione storica spesso associata ad attività non più presenti, la difficoltà nell'individuazione di alcune delle fonti primarie di contaminazione, la complessa struttura urbanistica che vede la presenza di poli industriali/petroliiferi inglobati all'interno di quartieri residenziali. È da segnalare inoltre il forte ritardo nell'avvio dell'intervento per la bonifica della falda di cui all'Accordo di programma. Ciononostante, è da rimarcare come le attuali operazioni di bonifica riguardino siti di elevata estensione tanto da coprire una superficie di circa 200 ha che sommati alle aree pertinenziali, quali strade e ferrovie, e alle RSA, coprono il 50% dell'area a terra del SIN. Per ciò che riguarda le aree a mare, invece, le operazioni legate alla bonifica dei sedimenti interessa l'intera estensione della superficie perimetrata, ovvero il 100% del sito.

È importante evidenziare anche che per alcune aree contaminate sono in corso rilevanti interventi non solo di bonifica o messa in sicurezza permanente, ma anche di riqualificazione vera e propria attraverso la creazione di spazi pubblici e servizi alla cittadinanza, nell'ottica della valorizzazione e rigenerazione di aree degradate.

Un esempio è dato dalla riconversione dell'ETI. Si tratta di una area di circa 153.000 metri quadrati, in passato adibita alla lavorazione del tabacco ed alla produzione di sigarette. L'attività produttiva si è conclusa nel marzo 2002 e lo stabilimento è stato completamente dismesso nei primi mesi del 2003. La riqualifica complessiva dell'area sarà operata intervenendo sia in maniera conservativa su alcuni degli edifici esistenti (archeologia industriale), sia con la realizzazione di nuove strutture, come opere a rete e siste-

mazioni esterne, quali strade, piazze, sottoservizi e verde pubblico, mentre gli edifici avranno diverse funzionalità, essendo destinati sia ad uso residenziale o equiparabile (edifici scolastici, uffici) sia ad uso commerciale. Nell'area è prevista la realizzazione anche di un parco urbano con una piena fruibilità da parte della popolazione, che assolverà alla funzione di connessione con il tessuto urbano esistente.

Ulteriore esempio di bonifica con successiva riqualificazione è rappresentato dal sito della KRC. L'Area Stabilimento ha un'estensione di circa 90 ettari ed è composto da un settore in cui sono localizzati gli impianti di raffinazione del petrolio, gli impianti per la produzione di prodotti petrolchimici e dall'area dei depositi. Per tali aree la variante al Piano Regolatore Generale del Comune di Napoli prevede un mutamento delle destinazioni d'uso con la realizzazione di un grande parco urbano e la riconversione di parte delle aree in complessi produttivi e commerciali.

I dati presentati mostrano, dal punto di vista dello stato ambientale, la complessità dell'area e le difficoltà connesse ad un'efficace e rapida bonifica delle matrici ambientali.

Solo attraverso l'adozione di azioni sinergiche, di tecnologie di bonifica adeguate ed innovative e il costante impegno delle istituzioni, gli obiettivi di recupero del territorio di "Napoli Orientale" potranno essere raggiunti attraverso l'ottimizzazione del processo già in atto.

Definizione delle caratteristiche geomorfodinamiche dei SIN: aspetti metodologici per la messa a punto di un protocollo di indagini

The development of a survey protocol for the geomorphodynamic characterization of contaminated sites

ANGELA RIZZO^{1*}, GENNARO CAPASSO³, VERA CORBELLI³, FRANCESCO DE GIOSA², STEFANIA LISCO¹, GIUSEPPE MASTRONUZZI¹, MASSIMO MORETTI¹, GIOVANNI SCARDINO¹, GIOVANNI SCICCHITANO¹, ELIANA VALENZANO¹, RAFFAELE VELARDO³

¹ Dipartimento di Scienze della Terra e Geoambientali, Università degli Studi di Bari "Aldo Moro"

² Environmental Surveys S.R.L., Taranto

³ Autorità di Bacino Distrettuale dell'Appennino Meridionale, Caserta

*Corresponding author

E-mail: angela.rizzo@uniba.it (A. Rizzo), francescodegiosa@ensu.it (F. De Giosa), stefania.lisco@uniba.it (S. Lisco), giuseppe.mastronuzzi@uniba.it (G. Mastronuzzi), massimo.moretti@uniba.it (M. Moretti), giovanni.scardino@uniba.it (G. Scardino), giovanni.scicchitano@uniba.it (G. Scicchitano), eliana.valenzano@uniba.it (E. Valenzano), g.capasso@distrettoappenninomeridionale.it (G. Capasso), r.velardo@distrettoappenninomeridionale.it (R. Velardo), vera.corbelli@distrettoappenninomeridionale.it (V. Corbelli)

SOMMARIO

Negli ultimi anni il Dipartimento di Scienze della Terra e Geoambientali dell'Università degli Studi di Bari Aldo Moro è stato coinvolto nella realizzazione delle indagini conoscitive previste nell'ambito dell'Accordo di Collaborazione (ex art. 15 della L. 241/90) "Attività di interesse comune propedeutiche alla realizzazione degli interventi per la bonifica, ambientalizzazione e riqualificazione del Mar Piccolo di Taranto" stipulato nel 2015 fra il Commissario Straordinario per gli interventi urgenti di bonifica, ambientalizzazione e riqualificazione di Taranto, l'Università degli Studi di Bari "Aldo Moro" e il Consiglio Nazionale delle Ricerche. Le indagini furono volte alla caratterizzazione geomorfodinamica e ambientale del bacino del Mar Piccolo, il quale è incluso nel SIN di Taranto. Partendo dall'esperienza maturata nell'ambito del succitato Accordo, le attività di ricerca attualmente in corso mirano alla messa a punto di un protocollo di indagini per la definizione delle analisi da eseguire a supporto della realizzazione del modello geomorfodinamico delle aree costiere contaminate. Il modello rappresenta uno strumento informativo propedeutico alla caratterizzazione geo-ambientale dei siti contaminati e alla valutazione della potenziale redistribuzione degli inquinanti in essi presenti. Le indagini di caratterizzazione che saranno considerate come prioritarie permetteranno di definire il modello geologico del sito ed i suoi caratteri stratigrafici, sedimentologici e geochimici. Tali informazioni rappresentano la base scientifica necessaria per la definizione delle strategie di bonifica più adatte per la riduzione del rischio sanitario e ambientale nei siti costieri contaminati. Il protocollo rappresenterà dunque uno strumento operativo di riferimento che potrà portare alla definizione di un sistema di analisi dei siti costieri contaminati uniforme sull'intero

territorio regionale e che potrà essere eventualmente esportato a scala nazionale ed internazionale.

Parole chiave: Siti costieri contaminati, modello geomorfodinamico, linee guida, bonifiche, Taranto

ABSTRACT

In recent years, the University of Bari Aldo Moro has been extensively involved in the execution of the cognitive investigations provided for under the Collaboration Agreement "Activities of common interest preparatory to the implementation of the interventions for the reclamation, environmentalisation and requalification of the Mar Piccolo of Taranto" signed in 2015 between the Extraordinary Commissioner for the urgent interventions of reclamation, environmentalisation and requalification of Taranto, the University of Bari Aldo Moro and the National Research Council. The investigations were aimed at defining the geo-morphodynamic characterisation of the Mar Piccolo basin in Taranto (Southern Italy), which is included in the perimeter of the Site of National Interest "Taranto" (established by the National Law 426/1998 and delimited by the Ministerial Decree of 10/01/2000) for which urgent environmental remediation is required. The area of Taranto has been affected by intensive environmental changes due to the strong industrialization that has taken place since the second half of the XIX century. Due to the high concentration of industrial activities, the Mar Piccolo basin is nowadays one of the most polluted sites in Italy. Despite the high pollution level that characterizes the area, the Mar Piccolo has a relevant geomorphological and ecological value for the presence of several coastal landforms and habitats with very high biodiversity, including threatened marine species. To favour the reclamation of the contaminated ma-

trices and support the implementation of tailored risk mitigation measures, the coastal area of Taranto has been deeply investigated under the interdisciplinary activities carried out in the framework of the above-mentioned Collaboration Agreement, which provided insights into the geomorphological, chemical, and biological features of the area.

Starting from the experience gained in the previous activities, ongoing research actions aim at developing a protocol of integrated investigations for the definition of priority analyses to support an effective geo-environmental characterisation of contaminated coastal areas with particular geomorphological and morphological-sedimentological features for which innovative and high-resolution investigation methodologies are required. The suggested investigations, which will be considered as priority for the effective characterization of a contaminated coastal site, will therefore allow obtaining the geological model of the investigated site and its stratigraphic, sedimentological, and geochemical features. This set of information will therefore represent the scientific basis for defining the most suitable remediation and protection strategies for reducing health and environmental risks. Activities envisaged under the ongoing research project include: i) literature desk review and setup of a geodatabase for cataloguing available data for the regional contaminated sites; ii) integrated data analysis for the identification of the potential correlation factors between the geological setting of the site and the contamination features; iii) analysis of morphodynamic factors that may induce changes in the coastal environment resulting in redistribution of pollutants; iv) definition of potential environmental risk scenarios; v) final release of the survey protocol. The protocol will represent an operational tool that may lead to the definition of a uniform investigation system for the integrated characterization of the contaminated coastal areas to be eventually exported to other national and international sites.

Keywords: Coastal polluted sites, geo-morphodynamic model, guidelines, reclamation activities, Taranto

1. INTRODUZIONE

A partire dalla seconda metà del secolo scorso, il territorio di Taranto è stato caratterizzato da un'elevata concentrazione di distretti industriali ad alto impatto ambientale, tra cui la più grande acciaieria d'Europa (Acciaierie d'Italia S.p.A. - ex-ILVA) inaugurata nel 1965, la raffineria ENI completata nel 1964 e operativa dal 1967, la Centrale termoelettrica di Taranto (ex Enipower S.p.A.), il cementificio della Cemitaly (ex-Cementir), varie discariche e numerose piccole e medie aziende. A Taranto è inoltre presente la più estesa base navale della Marina Militare con il relativo arsenale marittimo. La presenza dei numerosi impianti industriali ha determinato forti criticità ambientali le cui conseguenze interessano le varie matrici ambientali (suolo, aria, acque e sedimenti marini) e per questo motivo Taranto è considerata una delle città più inquinate d'Italia e dell'Europa occidentale. Inoltre, l'area costiera di Taranto, ed in particolare il bacino del Mar Piccolo, risultano significativamente interessate dalle attività di acqui-

coltura intensiva di mitili (Caroppo *et al.*, 2012; Caroppo e Portacci, 2017) e dalla presenza di estesi allevamenti di pesce.

In relazione alle caratteristiche del sito, alle quantità e alla pericolosità degli inquinanti presenti, al rilievo dell'impatto sull'ambiente circostante in termini di rischio sanitario ed ecologico, nonché di pregiudizio per i beni antropici e ambientali (cfr. art. 252, comma 1 del D.Lgs 152/06 e ss.mm.ii.), l'area di Taranto è stata inserita nella lista dei Siti di Interesse Nazionale (SIN) per i quali la procedura di bonifica (di cui all'art. 242 del D.Lgs 152/06 e ss.mm.ii.) è attribuita alla competenza del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (ora MiTE – Ministero della Transizione Ecologica).

In particolare, il Sito di Interesse Nazionale di Taranto (Fig. 1), istituito con la Legge 426/1998 e perimetrato con il Decreto Ministeriale del 10/01/2000, occupa una superficie totale di 115 km² ed include le aree marino-costiere dei bacini del Mar Grande e del Mar Piccolo (con un'estensione totale della superficie a mare di 73,1 km², di cui 51.1 km² nel Mar Grande e 22 km² nel Mar Piccolo).

In contrasto con il forte impatto antropico, il territorio di Taranto è caratterizzato da un elevato valore paesaggistico e ambientale dovuto in particolar modo alle peculiari caratteristiche idrogeologiche che hanno permesso la diffusione di specie e habitat costieri di grande rilevanza e tutelati a livello internazionale nell'ambito della Convenzione di Barcellona tramite il protocollo relativo alle "Zone Specialmente Protette e alla Biodiversità nel Mediterraneo".

La consapevolezza del diffuso rischio ambientale presente nell'area di Taranto (Cardellicchio *et al.*, 2016a, 2016b; Giandomenico *et al.*, 2016), i dati epidemiologici che indicano valori al di sopra della media nazionale (Pirastu *et al.*, 2013) e l'esigenza di tutelare un territorio caratterizzato da un'elevata rilevanza socio-economica e geo-ambientale ha portato, nel 2014, alla nomina di un Commissario Straordinario per gli interventi urgenti di bonifica, miglioramento ambientale e riqualificazione di Taranto ("Commissario Straordinario") il quale ha promosso uno studio finalizzato alla caratterizzazione interdisciplinare del sistema costiero del Mar Piccolo. Lo studio, principalmente volto ad approfondire la conoscenza dell'evoluzione nel tempo della contaminazione del sito in esame al fine di identificare le aree che richiedono con maggiore urgenza la definizione di interventi a medio-lungo termine, ha permesso la realizzazione di intense attività di acquisizione dati tramite l'esecuzione di rilievi diretti ed indiretti utili per definire un quadro di dettaglio delle caratteristiche geologiche, sedimentologiche, chimiche e biologiche del bacino del Mar Piccolo. In questo contesto, il Dipartimento di Scienze della Terra e Geoambientali dell'Università degli Studi di Bari Aldo Moro è stato ampiamente coinvolto nella realizzazione delle indagini conoscitive previste nell'ambito dell'Accordo di Collaborazione (ex art. 15 della L. 241/90) "Attività di interesse comune propedeutiche alla realizzazione degli interventi per la bonifica, ambientalizzazione e riqualificazione del Mar Piccolo di Taranto" stipulato nel 2015 fra il Commissario Straordinario, l'Università degli Studi di Bari Aldo Moro e il Consiglio Nazionale delle Ricerche.

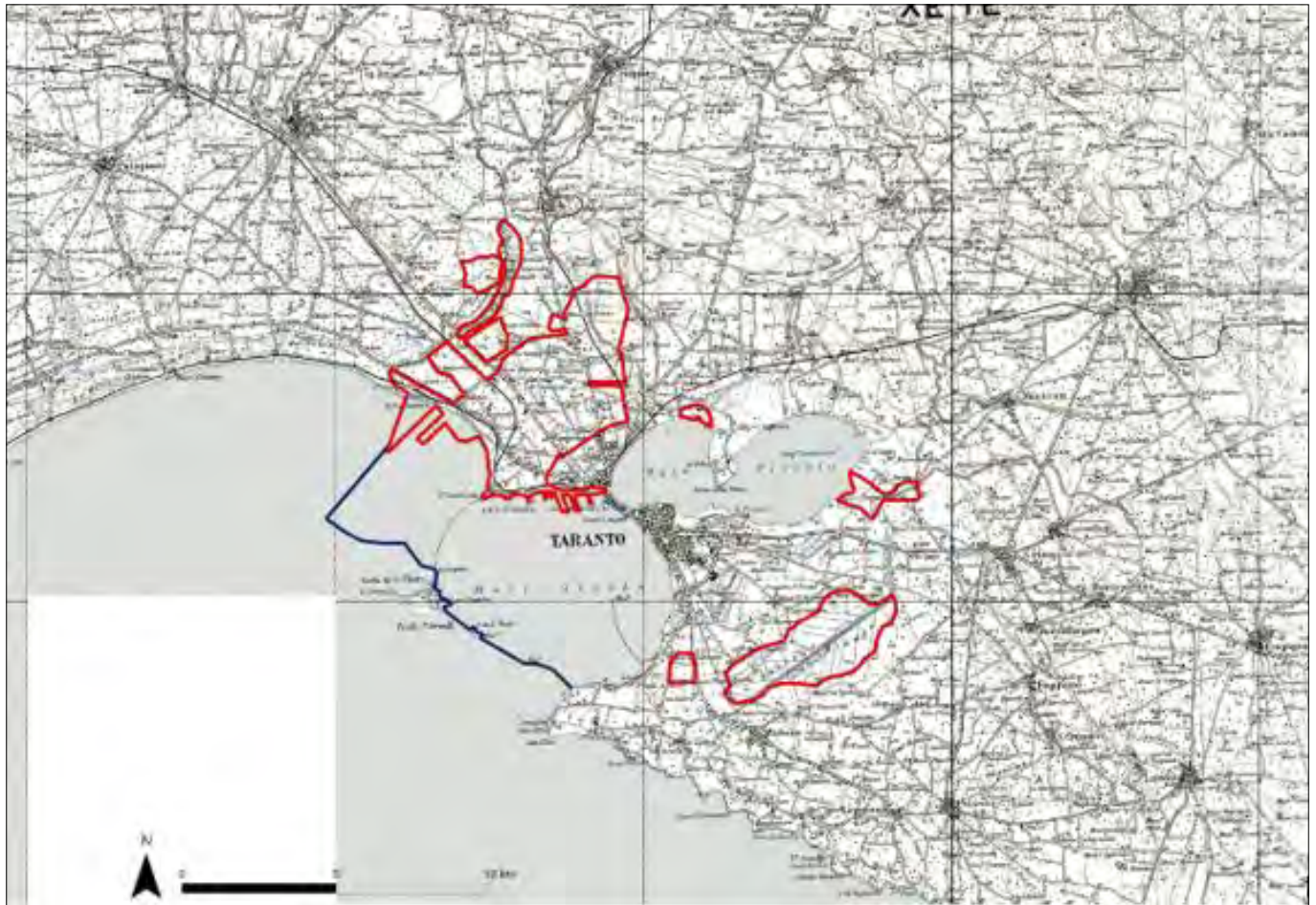


FIGURA 1. Il Sito di Interesse Nazionale di Taranto (fonte: MATTM - ora Mite). In rosso è indicato il perimetro delle aree a terra, in blu il perimetro delle aree a mare.

A seguito dell'esecuzione delle indagini svolte nell'ambito del succitato Accordo di Collaborazione, la Regione Puglia ha ritenuto opportuno finanziare nell'ambito del Programma Operativo Regionale 2014-2020 un progetto di ricerca volto alla messa a punto di un protocollo di indagini per la caratterizzazione geomorfodinamica dei siti costieri contaminati. Tale progetto, attualmente in corso, è stato finanziato attraverso il Fondo Europeo di Sviluppo Regionale e il Fondo Sociale Europeo (POR Puglia FESR FSE 2014-2020) - Azione 10.4 "Research for Innovation" (REFIN) nell'ambito della quale è stato attivato presso il Dipartimento di Scienze della Terra e Geoambientali dell'Università degli Studi di Bari Aldo Moro un contratto di ricerca triennale.

Partendo dall'esperienza svolta nell'ambito dell'Accordo di Collaborazione per la caratterizzazione del Mar Piccolo del SIN di Taranto, il progetto ha l'ambizioso obiettivo di effettuare una valutazione dell'efficacia delle indagini eseguite al fine di individuare le modalità di integrazione dei risultati più idonee per la definizione della distribuzione della contaminazione dei siti costieri a supporto dell'individuazione delle relative azioni di gestione e bonifica. In questo lavoro viene dunque presentata una sintesi delle attività e delle indagini eseguite nell'ambito del precedente Accordo di Collaborazione la cui analisi rappresenta la base informativa propedeutica ad un percorso metodologico per la definizione di specifiche linee guida a supporto della programmazione delle attività di caratterizzazione geomorfodinamica dei siti costieri contaminati.

2. IL CASO STUDIO DEL MAR PICCOLO DI TARANTO

2.1 Inquadramento territoriale

L'area costiera di Taranto è suddivisa in due bacini subcircolari, il Mar Grande e Mar Piccolo, quest'ultimo suddiviso dal promontorio di Punta Penna in due insenature più piccole, chiamate Primo Seno (sul lato occidentale) e Secondo Seno (sul lato orientale) le quali presentano una morfologia a forma di otto (Fig. 2).

I depositi più antichi dell'area afferiscono alla Formazione del Calcarea di Altamura (Cretaceo superiore). Essi sono disposti a gradinata dalla Murgia verso il Golfo di Taranto per la presenza di faglie con andamento circa NO-SE e E-O. I calcari micritici mesozoici affiorano a pochi metri di quota a Nord del Mar Piccolo e a circa 200 m sotto il livello medio marino a Sud, verso Capo San Vito. Sull'unità calcarea, al di sopra di una superficie di *unconformity*, si rinvencono la Calcarenite di Gravina e le eteropiche argille subappennine (Pliocene - Pleistocene inferiore) (Ricchetti *et al.*, 1988; Mastronuzzi e Sansò, 1998). A tali unità seguono i depositi marini terrazzati del Pleistocene medio e superiore (Ciaranfi *et al.*, 1988). Fra questi, nelle aree che circondano il Mar Piccolo affiorano le unità tirreniane che le datazioni U/Th riferiscono al MIS 5.5 (Belluomini *et al.*, 2002; Amorosi *et al.*, 2014). Il quadro stratigrafico locale è completato da depositi alluvionali recenti ed attuali di esiguo spessore e una serie di depositi di natura antropica.

Per quanto riguarda il bacino del Mar Piccolo, esso ha un'estensione di circa 20 km² ed una profondità massima del fondale che raggiunge i 20 m (nel Primo Seno) e presenta una potenza considerevole di sedimento olocenico con spessori che raggiungono anche i 40 m (Valenzano *et al.*, 2018). La sequenza stratigrafica che caratterizza l'area del Mar Piccolo, dal basso verso l'alto, è costituita dal Calcarea di Altamura, dalla Calcarenite di Gravina che passa verso l'alto e verso Sud alle eteropiche argille subappennine, e dalle unità del Pleistocene superiore e dell'Olocene (Lisco *et al.*, 2015; Valenzano *et al.*, 2018).

Il Primo Seno del Mar Piccolo è in connessione con il Mar Grande solo tramite la presenza di due canali di cui uno di origine naturale (Canale di Porta Napoli) e l'altro di origine artificiale (Canale Navigabile) scavato nell'unità tirreniana (localmente caratterizzata da calcareniti) alla fine del XIX secolo (Mastronuzzi *et al.*, 2013). Il bacino dunque, a causa delle sue caratteristiche di mare interno, presenta un basso idrodinamismo (Mossa *et al.*, 2021; Zuffianò *et al.*, 2015). Tuttavia, la presenza di diverse risorgive sottomarine di acqua dolce, chiamate con il termine locale "citri", determina l'apporto costante di acqua dolce mescolata con acqua salmastra a diverso contenuto di sali (Fig. 3a, c). Ad oggi, i citri sono stati individuati principalmente nella parte settentrionale dei due Seni del Mar Piccolo (14 nel Primo Seno e 15 nel Secondo Seno - Valenzano *et al.*, 2020). La loro distribuzione sembra essere in relazione con la presenza di linee tettoniche con orientazione NNE-SSW; tali faglie dirette dislocano le unità carbonatiche costituite da Calcarea di Altamura e Calcarenite di Gravina mettendo

in contatto verticale la falda con le argille subappennine (Cotecchia *et al.*, 1990; Mastronuzzi *et al.*, 2015). L'acqua dolce che risale ad alta pressione lungo le fratture proviene dunque da un acquifero carsico sviluppato nel substrato carbonatico (De Filippis *et al.*, 2016; Zuffianò *et al.*, 2015). I citri sono associati a sorgenti carsiche subcircolari di larghezza e profondità variabili. Recenti rilievi batimetrici hanno mostrato che nel Primo Seno la profondità media dei citri è di circa 15 m rispetto al livello medio del mare. Di particolare rilevanza è il citro Galeo, localizzato a circa 220 m dalla linea di riva la cui sorgente è posta a 19 m al di sotto della superficie del mare. Nel Secondo Seno del Mar Piccolo, le sorgenti sono legate a depressioni con dimensioni maggiori e con profondità massima che raggiunge i 30 m (Valenzano *et al.*, 2020). Nel Mar Grande, la profondità del citro "San Cataldo", situato in prossimità della città vecchia, è di 50 m. La presenza di queste risorgive carsiche ha favorito la formazione di un ambiente costiero con caratteristiche tipiche degli ambienti di transizione e lagunari e con un'elevata presenza di specie e *habitat* di particolare rilevanza biologica. In particolare, il bacino del Mar Piccolo ospita numerose specie d'interesse comunitario quali il bivalve *Pinna nobilis* (Linnaeus, 1758), la spugna *Geodia cydonium* (Linnaeus, 1767) e i cavallucci marini *Hippocampus hippocampus* (Linnaeus, 1758) e *H. guttulatus* (Cuvier, 1829). La presenza di tali specie contribuisce ad aumentare la biodiversità locale ed il valore ecologico del bacino del Mar Piccolo (Tursi *et al.*, 2018) per la cui conservazione e protezione è stato istituito un Sito di Interesse Comunitario (SIC IT9130004 "Mar Piccolo" - Fig. 3c) di circa



FIGURA 2. Inquadramento territoriale dell'area di Taranto. In rosso sono indicati i perimetri semplificati dei principali stabilimenti industriali (l'ex-Ilva, l'ex-Cementir, e la raffineria ENI), in verde sono indicate le aree di pertinenza della Marina Militare ed in arancione le aree dei cantieri navali ex-Tosi. Le frecce indicano i canali di collegamento tra il Mar Piccolo e il Mar Grande ("1": Canale di Porta Napoli; "2": Canale Navigabile).

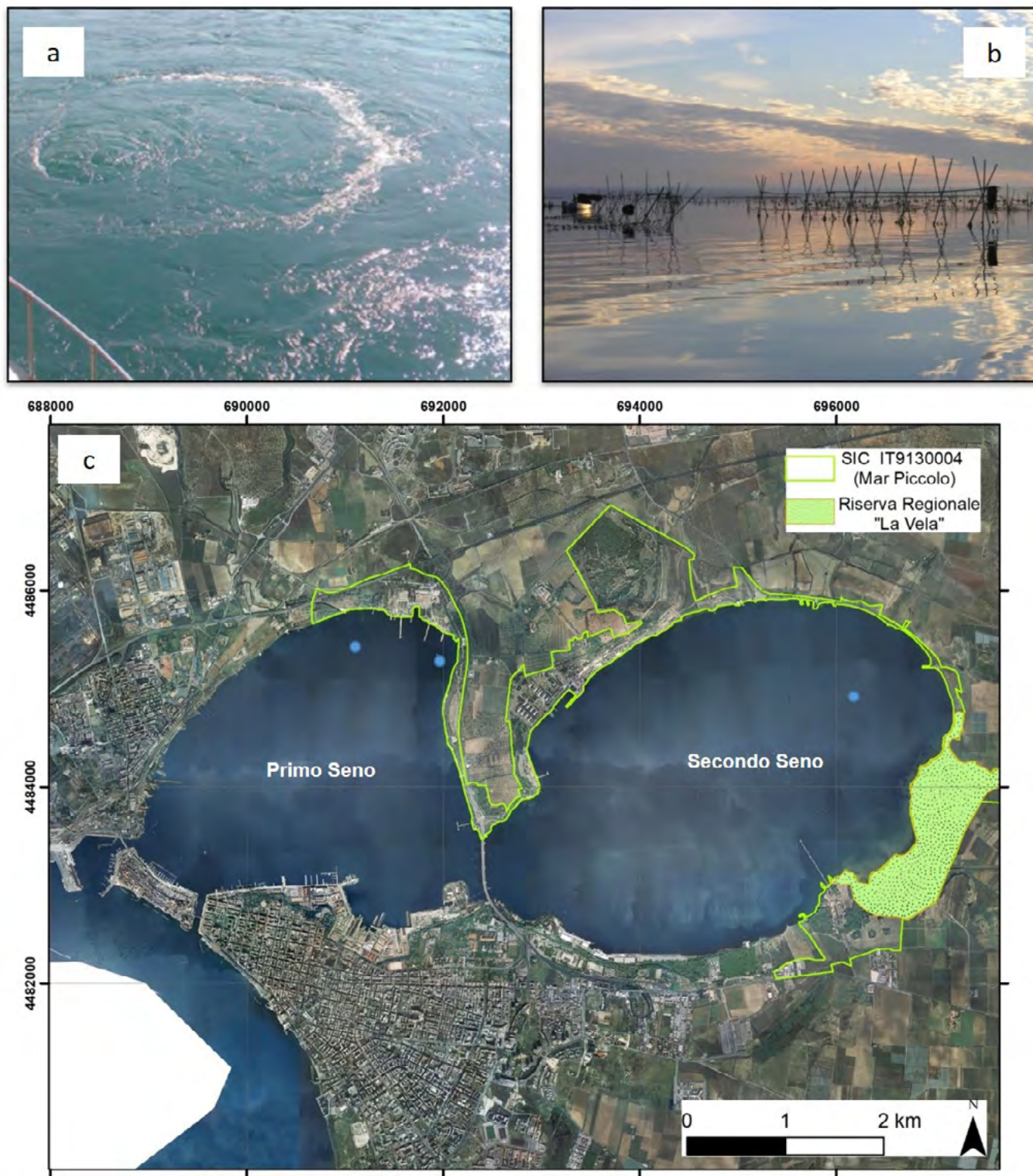


FIGURA 3. Aspetti idrogeologici ed ecologici del Mar Piccolo. a) Risalita in superficie del citro Galeo; b) impianti di mitilicoltura (crediti: Caterina Longo); c) limiti del SIC “Mar Piccolo” e della Riserva Regionale “La Vela”. Nell’immagine sono inoltre indicate in azzurro le posizioni dei principali citri presenti nel Mar Piccolo (Galeo e Citrello nel Primo Seno e Le Copre nel Secondo Seno).

14 km² che comprende depressioni umide costiere con vegetazione alofila e subalofila fortemente minacciata in quanto interessata dalle bonifiche effettuate per favorire gli insediamenti urbani e le aree agricole. Inoltre, il SIC include la riserva Naturale Regionale Orientata “Palude la Vela”.

Le peculiari caratteristiche idrogeologiche dell’area costiera di Taranto hanno inoltre favorito negli anni lo sviluppo di allevamenti di mitili (*Mytilus galloprovincialis* - Lamarck 1819) rendendo per lungo tempo il Mar Piccolo uno dei siti di mitilicoltura più importanti d’Europa

(Cotecchia *et al.*, 2021). Le aree di mitilicoltura coprono rispettivamente il 4 % e il 61 % della superficie totale del Mar Grande e del Mar Piccolo (Fig.3b). La produzione di cozze è stimata essere di circa 64.000 tonnellate all’anno, ma è prevalente nel Primo Seno, dove la produzione ammonta al 52% e impiega circa 800 persone (Cardellicchio *et al.*, 2016).

Dal punto di vista geologico-geomorfologico, l’area di Taranto presenta un elevato numero di siti di alto interesse. A livello regionale, questi siti sono stati mappati nell’ambi-

to del Progetto “Geositi”, un progetto finanziato nel 2015 dal “Fondo europeo per lo sviluppo regionale” (Mastroianni *et al.*, 2015; 2020). Il catalogo risultante comprende 440 siti di rilevanza geologica distribuiti su tutto il territorio della regione Puglia. In particolare, i siti “Masseria Santa Teresiola”, “Punta Penna” e “Il Fronte” (Fig. 4), localizzati nell’intorno del Mar Piccolo, presentano una notevole rilevanza di tipo stratigrafico in quanto in essi è stato possibile individuare con buona continuità un deposito di mare poco profondo attribuito al Pleistocene superiore (MIS 5.5) e rappresentato da un’unità marnoso-sabbiosa ricca di indicatori di fauna senegalese con esemplari di *Thetystrombus latus* (= *Strombus bubonius*, Gmelin, 1791) (Hearty and Pra, 1992; Belluomini *et al.*, 2002) e colonie di *Cladocora caespitosa* (Dai Pra and Stearns, 1977; Peirano *et al.*, 2009). In particolare, l’importanza del record sedimentario presente nel sito “Il Fronte” è tale che il sito è stato proposto alla Commissione Internazionale di Stratigrafia

come limite mondiale del Pleistocene superiore (Sezioni e punti stratigrafici globali – *Global Stratigraphic Section and Point* – GSSP) (Antonioli *et al.*, 2008; Amorosi *et al.*, 2014; Negri *et al.*, 2015; 2016).

Nonostante l’elevato valore biologico, ecologico, geomorfologico e stratigrafico, i bacini dell’area di Taranto sono stati fortemente impattati dal processo di industrializzazione che ha interessato il territorio tarantino nell’ultimo secolo compromettendone le condizioni chimico-fisiche naturali e lo stato di salute degli ecosistemi acquatici (Bracchi *et al.*, 2016; Tursi *et al.*, 2018). Le pressioni antropiche sono dovute principalmente alla presenza di industrie pesanti (quali acciaierie, raffinerie di petrolio e cementifici, Fig. 5) e, per quanto riguarda il Mar Piccolo, alle attività svolte nei cantieri navali della Marina Militare e nei bacini di carenaggio (Cardelicchio *et al.*, 2016; Caroppo *et al.*, 2012; Bracchi *et al.*, 2016) e alla presenza di scarichi urbani e agricoli (Bellucci *et al.* 2016).

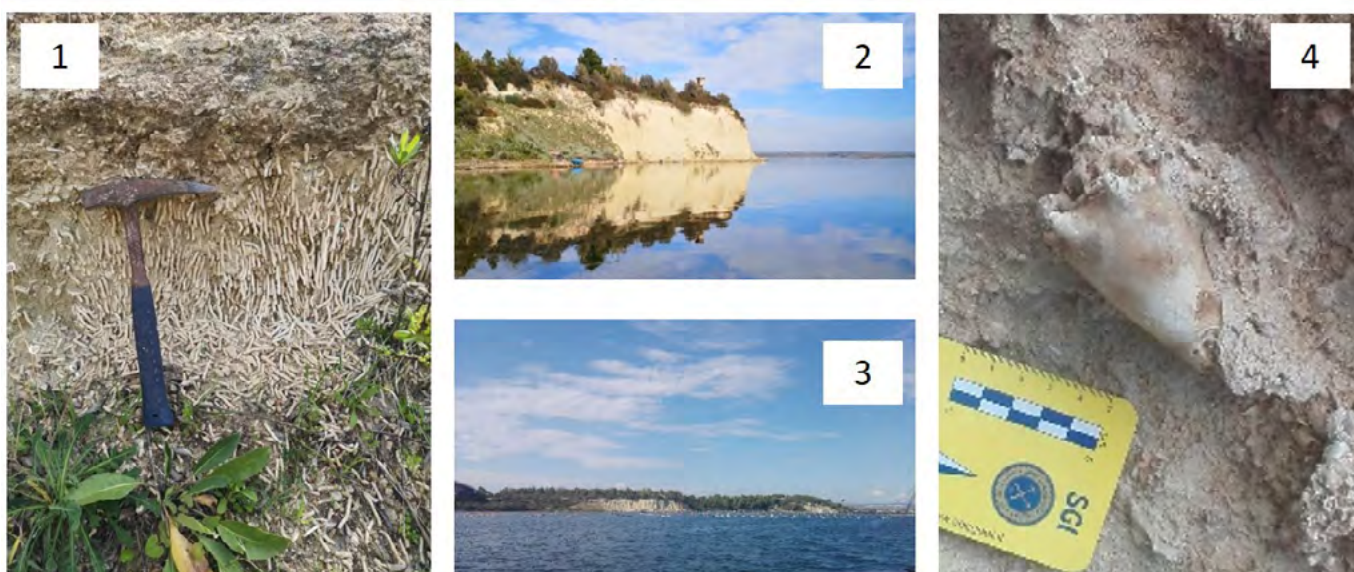
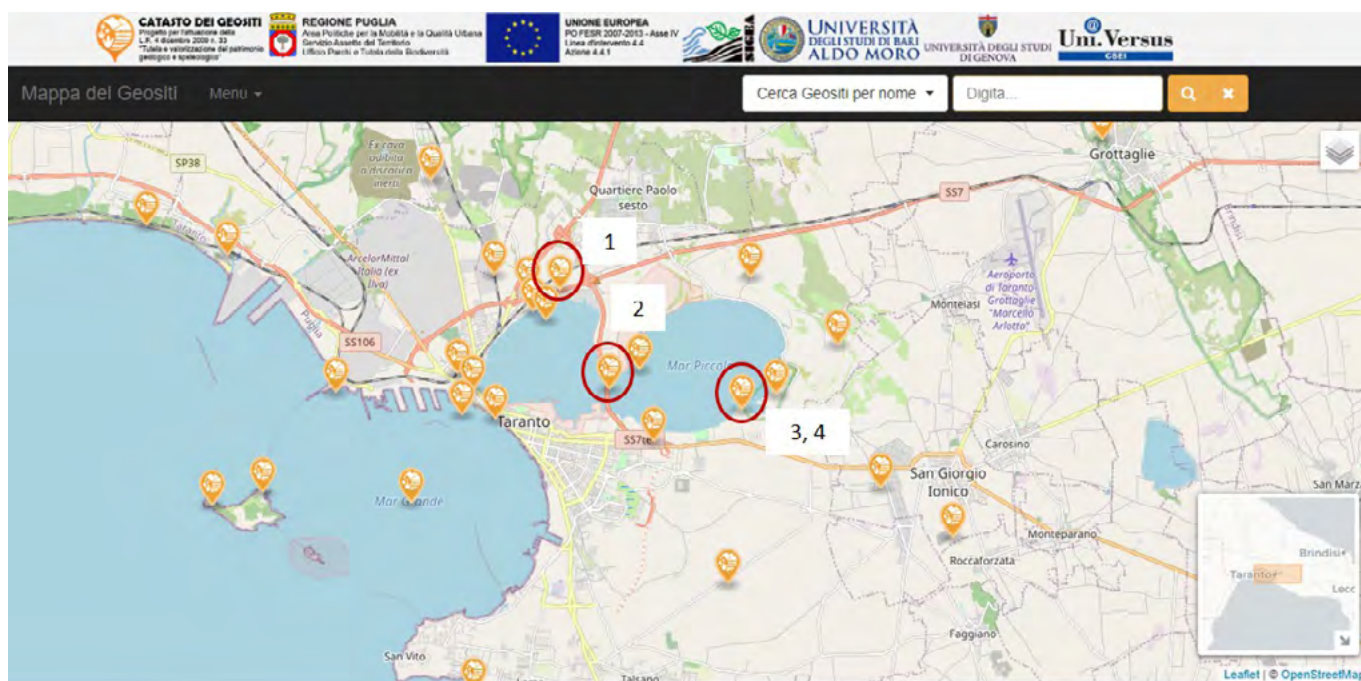


FIGURA 4. Localizzazione dei Geositi presenti nel Territorio di Taranto. 1) Colonia di *Cladocora caespitosa* individuata nel sito “Masseria Santa Teresiola”; 2) promontorio del sito di “Punta Penna”; 3) vista del sito “Il Fronte”; 4) esemplare di *Thetystrombus latus* (= *Strombus bubonius*, Gmelin, 1791) individuato nel sito “Il Fronte”.



FIGURA 5. Impianti industriali a ridosso del Mar Piccolo. Crediti immagine: Mattia Insolera.

L'elevata urbanizzazione associata all'alto livello di industrializzazione che caratterizza l'area di Taranto hanno pesantemente influenzato l'ambiente circostante, andando ad alterare le condizioni qualitative delle varie matrici ambientali. In particolare, per quanto riguarda l'ambiente marino costiero, indagini chimiche svolte nel corso degli anni (ISPRA, 2010; ARPA PUGLIA, 2014) hanno evidenziato una forte alterazione dello stato qualitativo dei sedimenti

marini, con particolare riferimento all'area del primo Seno del Mar Piccolo dove sono state individuate alte concentrazioni di diversi composti organici (PCB, TBT, IPA) e di metalli pesanti (Cardellicchio *et al.* 2006, 2007, 2016; Cotecchia *et al.*, 2021 e *reference* in essi incluse), con valori tali da rendere il bacino del Mar Piccolo una delle aree costiere più contaminate del Mediterraneo (Cardellicchio *et al.* 2009; Spada 2012).

2.1.1 Sintesi dello stato delle procedure di caratterizzazione e bonifica

Secondo quanto previsto dalla normativa di riferimento, i SIN sono stati individuati con norme di varia natura e sono stati perimetrati mediante decreto del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (ora MiTE), d'intesa con le regioni interessate. Inoltre, la procedura di bonifica dei SIN è attribuita alla competenza del MiTE che si avvale per l'istruttoria tecnica del Sistema Nazionale a rete per la Protezione dell'Ambiente (SNPA) e dell'Istituto Superiore di Sanità (ISS) nonché di altri soggetti qualificati pubblici o privati (art. 252, comma 4 del D.Lgs 152/06 e ss.mm.ii.).

A seguito dell'entrata in vigore dell'art. 36-bis della Legge 07 agosto 2012 n. 134, il quale ha comportato la modifica

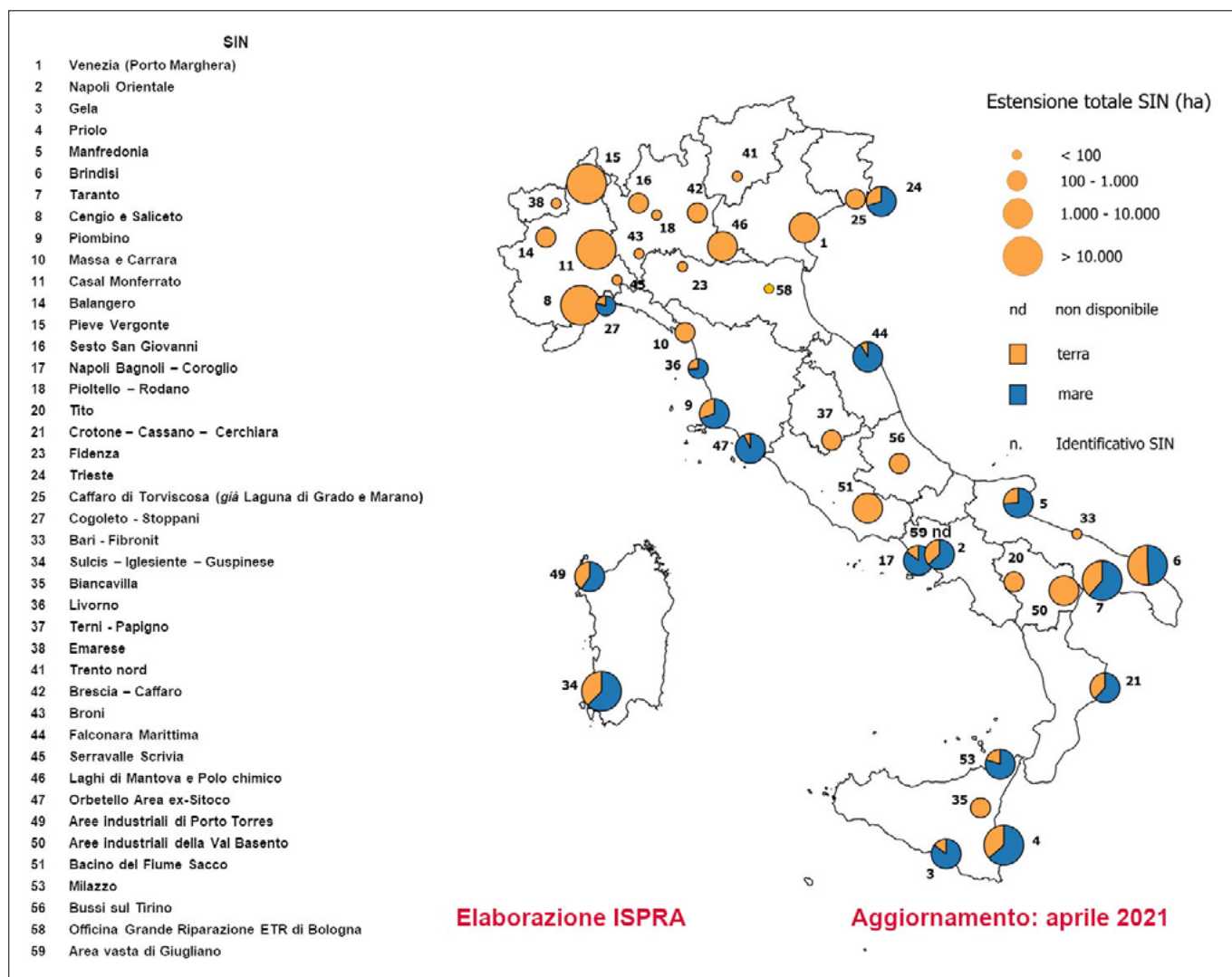


FIGURA 6. Distribuzione sul territorio nazionale dei SIN con la relativa estensione della superficie a terra (in arancione) e a mare (in blu). La dimensione dei cerchi è proporzionale alla estensione totale dei siti. I dati sono aggiornati ad aprile 2021. Fonte: ISPRA.

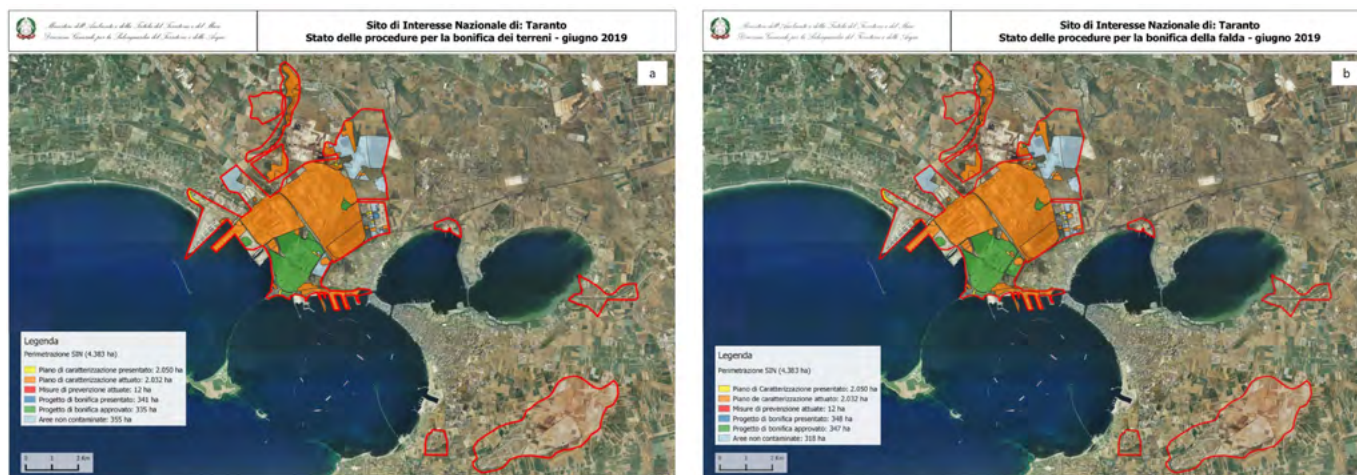


FIGURA 7. Stato delle procedure per la bonifica: a) dei terreni e b) della falda (Fonte: MATTM – ora MiTE. Aggiornamento dati giugno 2019).

dei criteri per l'individuazione dei SIN, il numero dei SIN è passato da 57 a 39. Successivamente, con apposite Leggi che hanno inserito nella lista ulteriori 3 aree, il numero totale dei SIN è aumentato a 42 (Fig. 6 - aggiornamento dati al 2021). La perimetrazione di alcuni SIN interessa sia aree a terra che aree marine. La superficie complessiva a terra dei SIN è pari a 171.211 ettari e rappresenta lo 0,57% della superficie del territorio italiano. La superficie delle aree a mare ha un'estensione totale di 77.733 ettari (ISPRA, 2021).

Per quanto riguarda le informazioni relative allo stato delle procedure per la bonifica del SIN di Taranto, i dati elaborati dal MATTM (ora MiTE) mostrano che il piano di caratterizzazione è stato attuato per una superficie di 2.032 ettari mentre il progetto di bonifica risulta approvato per un'area di 347 ettari per quanto riguarda la bonifica della falda e di 335 ettari per quanto riguarda la bonifica dei terreni (Fig. 7a, b).

Relativamente alle azioni di bonifica svolte nel Mar Piccolo, nel 2018 si sono concluse le attività di rimozione dei

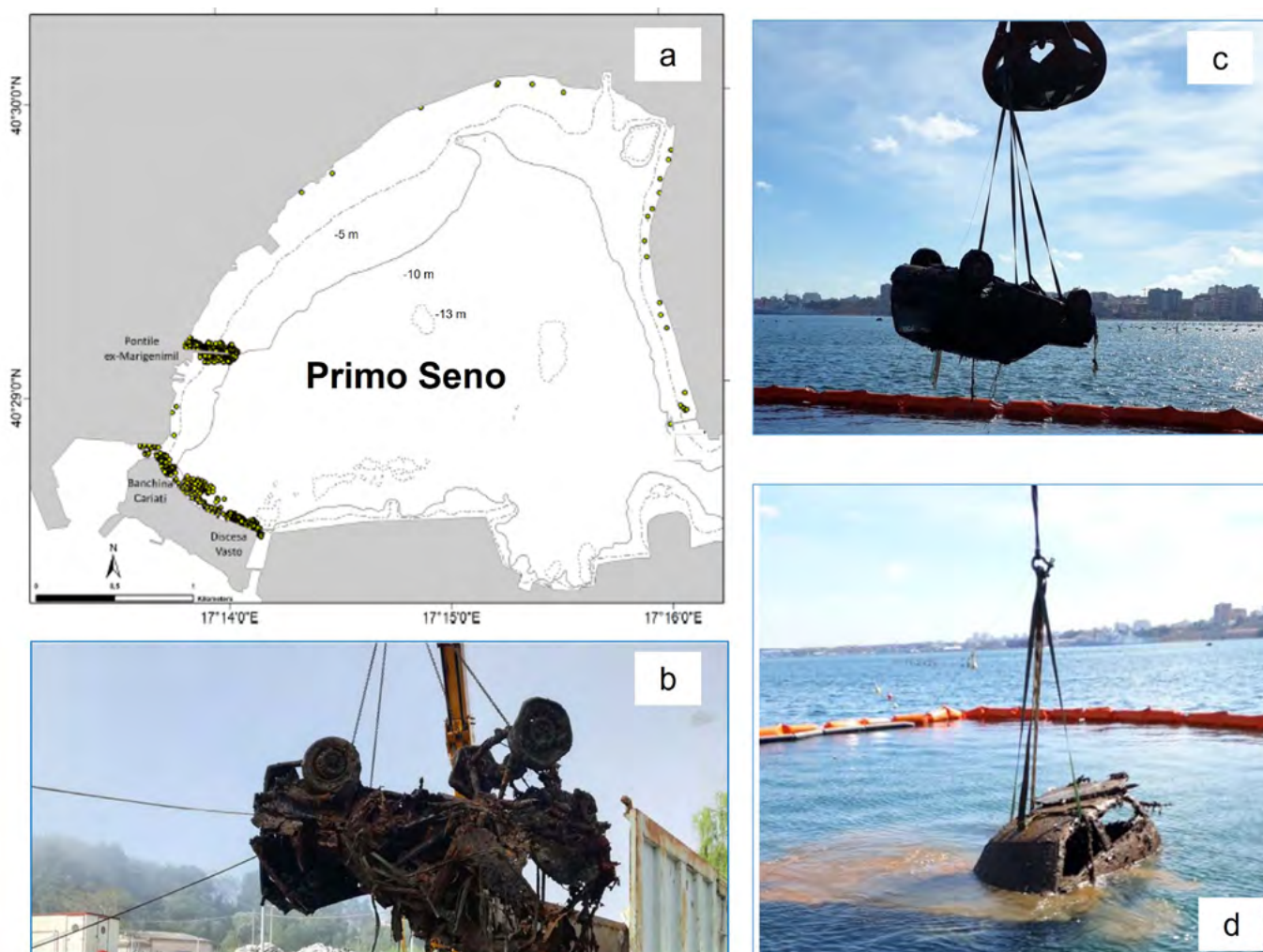


FIGURA 8. a) Distribuzione dei "Marine Litter" di grandi dimensioni individuati tramite rilievi subacquei nel Primo Seno del Mar Piccolo (immagine da Tursi *et al.*, 2018 - parzialmente modificata). b, c, d) Fasi di rimozione dal fondale di alcuni elementi di "Marine Litter". Fonte: SOGESID Spa - <https://www.sogesid.it/it/interventi/rimozione-marine-litter-dal-mar-piccolo-di-taranto-ideg-seno>.

“*Marine Litter*” di grandi dimensioni presenti nel Primo Seno. In particolare, il progetto di bonifica ha riguardato la rimozione dei rifiuti presenti sul fondale in tre aree principali: i) il pontile “ex-Marigenimil” nella parte Nord-occidentale del bacino, ii) l’area della “Discesa Vasto” in prossimità del Canale Porta di Napoli e iii) l’area della “Banchina Cariatì” in prossimità del Canale Navigabile (Fig. 8a).

La fase di monitoraggio che ha preceduto le attività di recupero ha permesso di identificare sul fondale del Mar Piccolo (entro i 50 m dalla linea di riva) un totale di 542 elementi, tra cui 90 autoveicoli, 25 motocicli, oltre 160 pneumatici di grandi dimensioni, biciclette, contenitori, scarti edili, fusti di materiale inerte, rifiuti elettronici, batterie e materiale da pesca vari. Le immagini che mostrano le fasi di rimozione (Fig. 8b, c, d) sono disponibili sul sito della SOGESID S.p.A., la società che ha redatto il progetto ed assunto la direzione operativa delle operazioni di rimozione. Gli aspetti metodologici relativi alle attività di identificazione e classificazione dei target, traslocazione delle specie protette presenti nell’area e rimozione degli elementi antropici sono illustrati in Tursi *et al.* (2018).

2.2 Quadro sinottico delle indagini, dirette ed indirette, eseguite nell’ambito dell’Accordo di Collaborazione “Attività di interesse comune propedeutiche alla realizzazione degli interventi per la bonifica, ambientalizzazione e riqualificazione del Mar Piccolo di Taranto”.

Al fine di integrare il quadro conoscitivo e programmare idonei interventi di ripristino e recupero ambientale delle aree del Mar Piccolo fortemente compromesse da

fenomeni di inquinamento, l’Accordo di Collaborazione con il Commissario Straordinario di Taranto ha previsto la realizzazione di campagne di acquisizione dati (sia dirette che indirette) propedeutiche alla caratterizzazione geologica, sedimentologica, mineralogica, geochimica e biologica del bacino del Primo Seno.

Per quanto riguarda le indagini geofisiche, eseguite nell’ambito della fase di lavoro relativa alle “Indagini geologiche, dirette ed indirette, utili alla definizione del modello geologico del Mar Piccolo e dei suoi caratteri stratigrafici, sedimentologici e geochimici” denominata “Fase G”, esse sono state svolte con l’intento di definire il modello geologico del sito e dei suoi caratteri stratigrafici, sedimentologici e morfologici. Nello specifico, sono stati effettuati i seguenti rilievi:

- *Sparker* (SPK);
- *Sub-Bottom Profiler* (SBP);
- *Side-Scan Sonar* (SSS);
- *Multibeam Echo Sounder* (MBES);
- magnetometrici (MAG);
- geoelettrici (a mare, nell’interfaccia terra-mare e a terra).

Le indagini sismiche a riflessione monocanale ad alta risoluzione sono state eseguite nel mese di luglio 2015 attraverso un sistema integrato SBP multi-parametrico e SPK. Le rotte di navigazione, mostrate in Figura 9, hanno forma irregolare a causa dalla necessità di condurre la navigazione in sicurezza in funzione della presenza degli impianti di mitilicoltura. Le indagini geofisiche sono state integrate e validate con le analisi sedimentologiche e tessiturali effettuate sui campioni dei sedimenti prelevati nei 19 sondaggi effettuati nel Primo Seno del Mar Piccolo, la cui ubicazione è mostrata in Fig. 9.

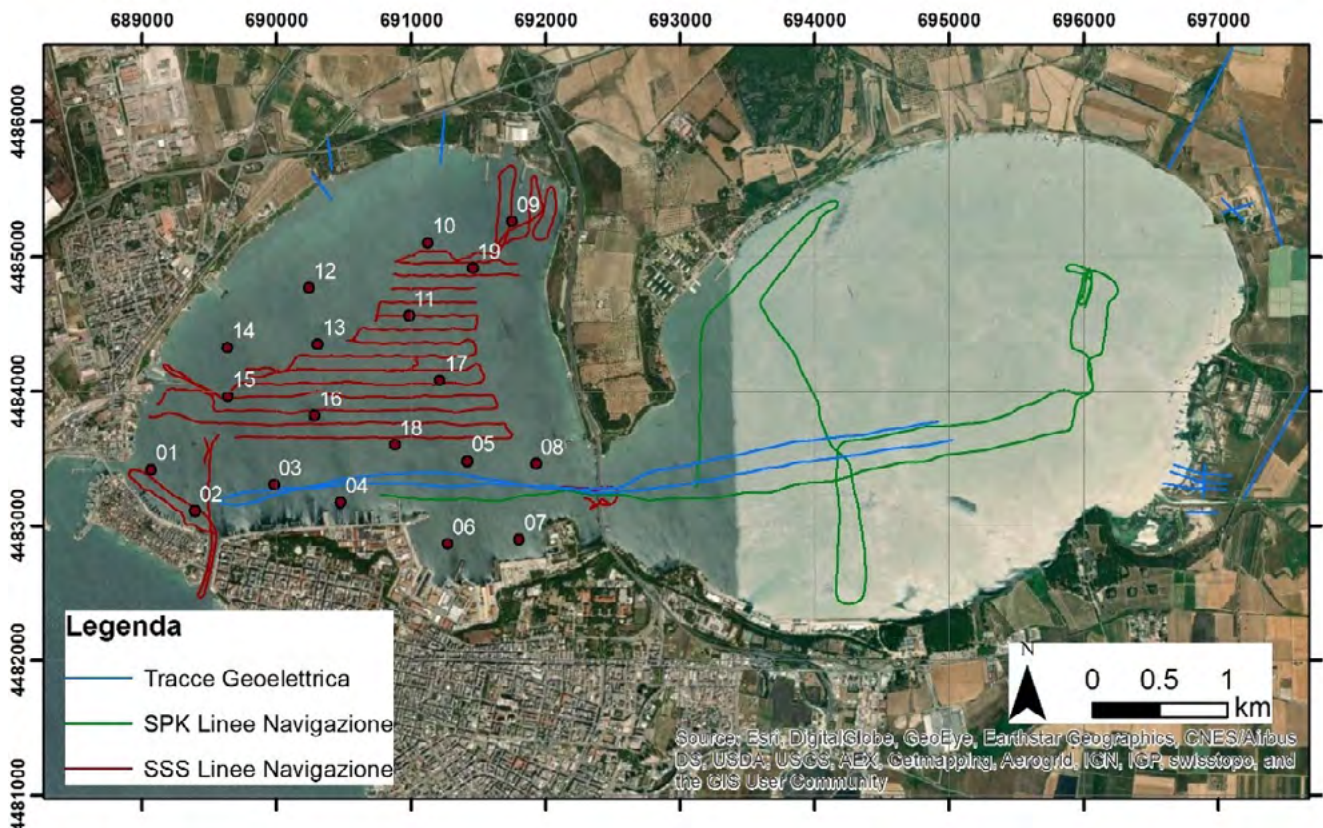


FIGURA 9. Linee di navigazione seguite per i rilievi SPK e SSS. In azzurro le tracce delle indagini geoelettriche svolte in ambiente marino, costiero (interfaccia terra-mare) e terrestre. Sono inoltre indicate le posizioni dei 19 sondaggi eseguiti nel Primo Seno.

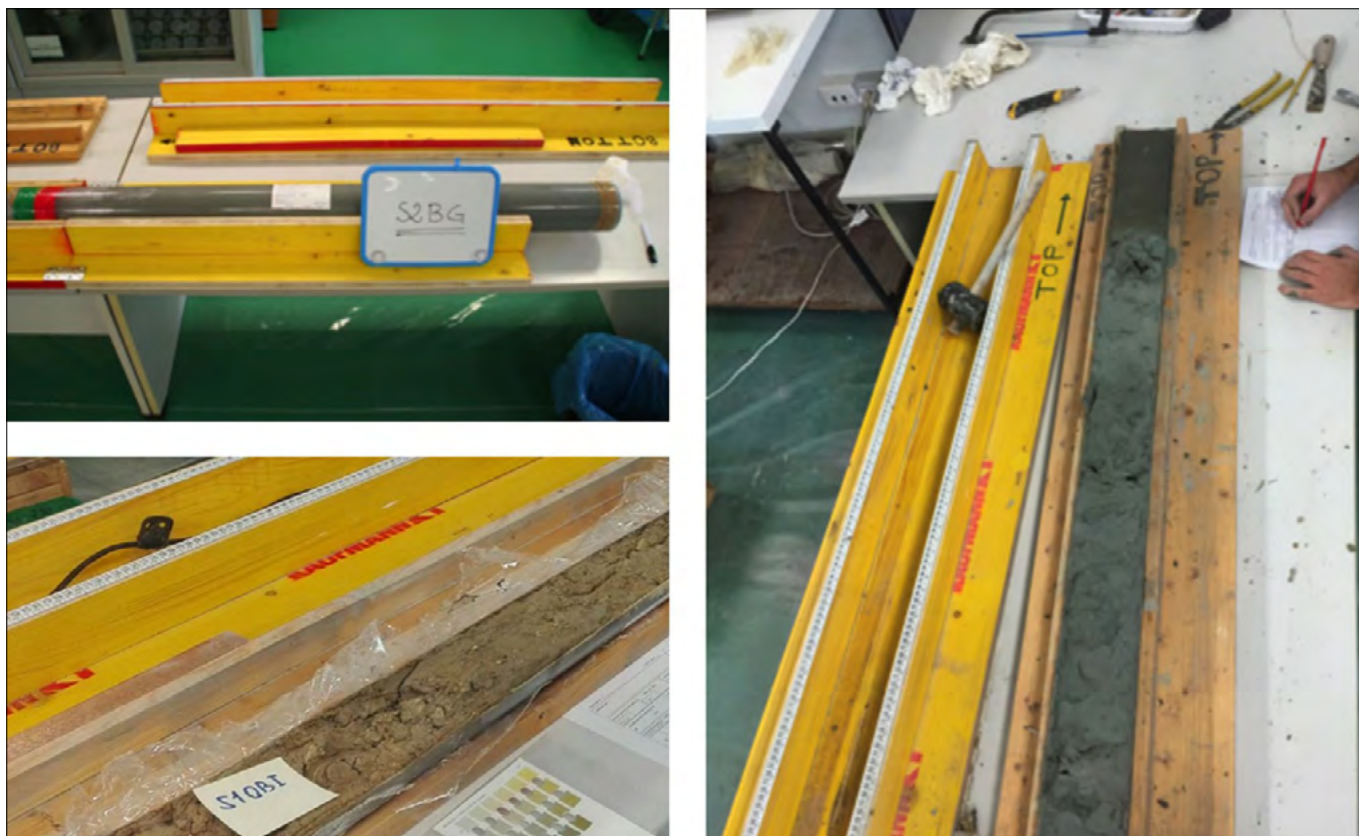


FIGURA 10. Operazioni di apertura e descrizione preliminare dei *liner* del Mar Piccolo (Primo Seno).

Il campionamento dei sedimenti è stato effettuato per mezzo di doppio carotiere rotante nel periodo tra settembre 2016 e marzo 2017. In ognuna delle 19 stazioni, è stato campionato il sedimento olocenico fino ad arrivare alla superficie erosiva delle argille subappennine, usando carote di lunghezza pari a 1,5 m a diversa profondità di campionamento. Le successive fasi di preparazione e caratterizzazione dei campioni sono state condotte nei laboratori del Polo Scientifico Tecnologico di Taranto. Ogni *liner* derivante dal campionamento è stato opportunamente sezionato a metà in modo tale che esso potesse essere utilizzato sia per le analisi geologiche e sia per le analisi chimiche (Fig. 10).

La prima fase di analisi dei campioni ha richiesto la compilazione di schede descrittive nelle quali sono state indicate le seguenti informazioni:

- descrizione litologica;
- descrizione sedimentologica;
- descrizione biologica speditiva;
- analisi di suscettività magnetica (SM);
- analisi geochimiche tramite fluorescenza a raggi X portatile (PXRF);
- colore secondo scala colorimetrica di Munsell® (Munsell® Soil Color Charts, 2000).

Inoltre, al fine di ottenere una caratterizzazione geochemica, mineralogica e della componente macrobentonica sono state eseguite le seguenti analisi su campioni prelevati a varie altezze stratigrafiche:

- analisi RX;
- lavati per l'individuazione delle componenti macrobentoniche e vegetali;
- datazioni radiocarbonio con Accelerator Mass Spectrometry (AMS);

- analisi mineralogiche tramite Diffrazione a raggi X su polveri (XRPD);
- Microscopia Elettronica a Scansione e in Trasmissione (SEM e TEM).

Per la caratterizzazione del grado di contaminazione, l'Accordo di Collaborazione ha previsto che venissero eseguite indagini di approfondimento sulle caratteristiche chimico-fisiche sui campioni dei sedimenti del Primo Seno. Tali attività, eseguite nell'ambito della fase di lavoro relativa alle "indagini ed analisi chimico-fisiche, microbiologiche ed ecotossicologiche dei sedimenti del Mar Piccolo di Taranto" denominata ("Fase H"), hanno previsto la determinazione dei seguenti parametri:

- granulometria del sedimento;
- potenziale redox, sostanza organica, contenuto di acqua;
- inquinanti (organici e inorganici): PCB, IPA, TPH, TBT, DTB, MBT, metalli (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Hg, Cr, Fe, Al, Mn, As e Sn), diossine e furani.

Al fine di valutare il grado di contaminazione, le concentrazioni degli inquinanti prioritari risultanti delle analisi chimiche sono state confrontate sia con i limiti sito specifici stabiliti per il SIN di Taranto (ICRAM 2004) sia con le "Concentrazioni Soglia di Contaminazione" (CSC) identificate a livello nazionale per i suoli e sottosuoli da bonificare inerenti i siti ad uso commerciale ed industriale (cfr. Allegato 5 al Titolo V della Parte quarta del D.Lgs 152/06 e ss.mm.ii.). Per quanto riguarda il tributilstagno (TBT), il valore limite di riferimento (5 ppb) è indicato nel D.Lgs n. 172/2015 (Attuazione della 2013/39/UE). Tali valori limiti sono riportati in Tab. 1.

Infine, sono state anche eseguite indagini microbiologiche ed eco-tossicologiche per la ricerca di agenti microbici

Tabella 1. Limiti di concentrazione stabili per il sito di Taranto e valori delle CSC indicati dalla normativa nazionale per i siti ad uso commerciale e industriale (modificata da Cotecchia *et al.*, 2021).

	TBT + DTB + MBT	IPA	PCB	TPH	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	V	Cu	Zn
Valori di intervento sito specifici (ppm)	0.07	4	0.19	-	20	1	160	0.8	100	50	-	45	110
CSC (ppm)	-	100	5	750	50	15	800	5.0	500	1000	250	600	1500

potenzialmente patogeni quali indicatori fecali e virus e per la valutazione dei possibili effetti tossici su organismi marini esposti.

La descrizione di dettaglio delle metodologie applicate per le analisi sedimentologiche, geochimiche e chimiche è fornita nell'articolo di riferimento di recente pubblicazione (Cotecchia *et al.*, 2021) nel quale sono indicate le procedure delle analisi eseguite ed i risultati ottenuti per i sondaggi 01, 02, 03, 04, 06, 07 alcuni dei quali (03, 04, 06, 07) localizzati nella zona denominata "Area 170 ha", ubicata a Sud del bacino del Primo Seno e fortemente compromessa dalle attività portuali.

2.3 Sintesi dei risultati preliminari e ulteriori considerazioni

L'alto livello tecnologico della strumentazione utilizzata sia durante la prima fase di esecuzione dei rilievi sia nelle successive fasi di analisi dei campioni in laboratorio ha consentito di effettuare delle approfondite valutazioni delle caratteristiche del sistema fisico nel quale in SIN si inserisce.

In particolare, per quanto riguarda i rilievi geofisici (SSS, SPK, SBP, MB), essi hanno permesso di acquisire dati ad alta risoluzione utili per la ricostruzione morfosedimentaria e stratigrafica del Mar Piccolo e di integrare i rilievi morfo-batimetrici già disponibili per l'area in esame. L'analisi integrata dei profili sismici, delle stratigrafie derivanti dai sondaggi diretti (Mastronuzzi *et al.*, 2012; Valenzano *et al.*, 2018), e delle datazioni C14 (Quarta *et al.*, 2019), ha consentito di definire le relazioni geometriche tra i corpi sedimentari individuandone la continuità laterale e le caratteristiche di spessore e profondità. Attraverso la descrizione visiva dei carotaggi è stato possibile individuare le principali facies sedimentarie che caratterizzano l'area di indagine e di correlarle, in modo qualitativo, con le facies sismiche derivanti dall'interpretazione dei dati di sismica monocale ad alta risoluzione (SBP e SPK) ottenendo così la geometria dei principali corpi sedimentari.

Nello specifico, i profili SPK hanno permesso di tracciare l'andamento del substrato carbonatico del Cretaceo superiore (Calcere di Altamura) sul quale, in discordanza, è stato possibile riconoscere una spessa successione argillosa riferibile all'unità stratigrafica informale delle argille subappennine (Pliocene - Pleistocene medio) in eteropia con la Formazione della Calcarene di Gravina (Pliocene). I profili SBP hanno permesso invece di evidenziare gli spes-

sori e le geometrie delle unità post-LGM (*Last Glacial Maximum*) che si sviluppano in un sistema morfostratigrafico tipo *incised-valley* che si segue con buona continuità nel Mar Piccolo ma anche nel Mar Grande. Inoltre, l'integrazione delle interpretazioni sismiche con quelle stratigrafiche ha permesso di ricostruire l'evoluzione olocenica dell'intero bacino del Mar Piccolo, individuandone le principali fasi di incisione e deposizione (Valenzano *et al.*, 2018).

Il riconoscimento delle principali superfici di discontinuità, della geometria, litologia e della collocazione cronostatigrafica delle unità sedimentarie rappresenta una fase propedeutica per caratterizzazione dello spessore dei sedimenti potenzialmente interessati dall'inquinamento sia di tipo organico che inorganico.

Per quanto riguarda l'analisi integrata dei rilievi SSS e morfo-batimetrici, essa ha rappresentato un utile supporto per la mappatura degli elementi di natura antropica presenti sul fondale del Mar Piccolo. Tale analisi va sicuramente ad aggiornare le indagini indirette già eseguite in passato per la stessa area (Bracchi *et al.*, 2016) ed integrare le informazioni disponibili derivanti da osservazioni dirette (Tursi *et al.*, 2018). In aggiunta, l'analisi della distribuzione spaziale degli elementi di origine antropica presenti sul fondale rappresenta una base di dati fondamentale per individuare possibili sorgenti secondarie di contaminanti e definire, quindi, azioni mirate di monitoraggio, messa in sicurezza ed eventualmente di bonifica.

Attraverso la disponibilità dei campioni di sedimenti prelevati dai carotaggi, la cui dettagliata descrizione sedimentologica ha permesso di individuare differenti orizzonti corrispondenti ad altrettanto differenti facies sedimentarie, è stato possibile confrontare le colonne elettrostratigrafiche estratte dalla tomografia elettrica con le stratigrafie dei carotaggi.

Dalla correlazione di un profilo indagato dalla geoelettrica marina con alcune linee di indagine eseguite con il SBP è stato possibile ottenere una taratura indiretta di entrambi i metodi. L'interpretazione integrata dei dati ha permesso infine di correlare la presenza di fluidi individuati nei profili sismici con specifici valori di resistività derivanti dalle indagini geoelettriche.

Per quanto riguarda i risultati ottenuti dall'analisi dei parametri chimici, essi evidenziano una sostanziale criticità ambientale nel settore meridionale del bacino del Primo Seno, in corrispondenza della zona definita "Area 170 ha". Per quanto riguarda la distribuzione degli inquinanti lun-

go il profilo verticale dei sedimenti, risulta che le concentrazioni degli inquinanti più elevate caratterizzano i primi 50 cm dei vari sondaggi. Tuttavia, la presenza a profondità maggiori di alcuni inquinanti con concentrazioni talvolta anche superiori ai limiti normativi, rende probabile la presenza di locali fenomeni di rimescolamento dei sedimenti più superficiali e non consolidati.

Per la consultazione dei valori di concentrazione dei contaminanti analizzati fino a circa 30 metri di profondità dall'interfaccia acqua-sedimento, si rimanda all'articolo Cotecchia *et al.* (2021) ed i relativi "Supplementary material", dai quali è possibile consultare i risultati delle analisi eseguite su campioni di sedimenti derivanti dai sondaggi 01, 02, 03, 04, 06, 07 (cfr. Fig. 9).

3. PROPOSTA METODOLOGICA PER LA DEFINIZIONE DI UN PROTOCOLLO DI INDAGINI

Sulla base dell'esperienza maturata durante le attività di caratterizzazione eseguite nell'ambito dell'Accordo di Collaborazione con il Commissario Straordinario per Taranto, il progetto di ricerca in corso ha l'obiettivo di proporre delle linee guida a supporto dell'identificazione e analisi dei processi in atto in ambienti marino-costieri sedi di estensive attività antropiche-industriali, quali i SIN. Nello specifico, il progetto prevede la messa a punto di un protocollo che consentirà di identificare le indagini prioritarie da eseguire al fine di definire, attraverso un approccio integrato e multidisciplinare, gli aspetti morfodinamici e morfosedimentari delle aree costiere contaminate e di ottenere un modello integrato propedeutico alla valutazione della potenziale redistribuzione degli inquinanti presenti nei siti contaminati.

A tal fine, verranno analizzate le indagini e i rilievi attualmente già eseguiti per la caratterizzazione delle aree costiere incluse nei SIN regionali (quali Taranto, Manfredonia e Brindisi) ed eventualmente, ad integrazione, saranno considerati altri SIN nazionali (come ad esempio il SRIN di Bagnoli). Nello specifico, si intende valutare il grado di funzionalità delle analisi svolte, e delle relative modalità di esecuzione, a supporto della definizione del modello morfodinamico come strumento di supporto per la valutazione della distribuzione della contaminazione e delle relative azioni di bonifica.

A livello nazionale e sulla base delle indicazioni definite a livello comunitario, negli anni ISPRA ha reso disponibili manuali e linee guida a supporto della caratterizzazione preliminare dei siti potenzialmente contaminati, la quale è identificabile con "l'insieme delle attività che permettono di ricostruire i fenomeni di contaminazione a carico delle matrici ambientali, in modo da ottenere informazioni di base su cui prendere decisioni realizzabili e sostenibili per la messa in sicurezza e/o bonifica del sito stesso" (Allegato 2 al Titolo V, Parte Quarta del D.Lgs 152/06 e ss.mm.ii.).

Tramite la redazione del documento "Criteri per l'elaborazione di piani di gestione dell'inquinamento diffuso" (ISPRA - Manuali e linee guida, 146/2017), il Sistema Nazionale per la Protezione Ambientale (SNPA) ha dispo-

sto gli strumenti di indirizzo per la elaborazione dei piani di competenza regionale (art. 239 comma 3 del D.Lgs n. 152/06) relativi agli interventi di bonifica e gestione delle aree caratterizzate da inquinamento diffuso andando ad aggiornare quanto indicato nel precedente "Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati" (APAT - Manuali e linee guida 43/2006), il volume che per la prima volta ha trattato temi legati ai siti contaminati, con particolare attenzione per le indagini da condurre per la determinazione delle caratteristiche delle matrici ambientali, quali suolo, sottosuolo e acque sotterranee. Il Manuale 146/2017 rappresenta uno strumento di supporto generale a disposizione delle agenzie regionali per uniformare i criteri sia per l'identificazione degli scenari di inquinamento e sia per l'elaborazione dei Piani regionali redatti ai sensi dell'art. 239 del D.Lgs 152/2006. Tale documento fornisce inoltre una sintesi della documentazione tecnica disponibile a supporto della caratterizzazione chimica, microbiologica ed ecotossicologica dei siti contaminati.

Di particolare interesse è il documento "Linee guida per la determinazione dei valori di fondo per i suoli e per le acque sotterranee" (SNAP - Linee guida 08/2018) pubblicato con Delibera del Consiglio SNPA del 14/11/2017 il cui intento è quello di mettere a sistema le esperienze e le competenze sviluppate dalle varie agenzie ambientali regionali per quanto riguarda gli aspetti metodologici per la determinazione dei valori di fondo degli inquinanti presenti nei suoli e nelle acque sotterranee. Ulteriori documenti tecnici volti alla determinazione dei valori di riferimento precedentemente pubblicati sono:

- protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli e metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale (documentazione tecnica APAT/ISS - 2006);
- protocollo per la definizione dei valori di fondo per le sostanze inorganiche nelle acque sotterranee (ISPRA, 2009);
- criteri generali per l'elaborazione di valori di riferimento per contaminanti in suoli agricoli all'interno di Siti contaminati sulla base di valutazioni sanitarie (ISS, 2012);
- criteri per la valutazione del rischio sanitario connesso alla presenza di aree agricole all'interno di siti contaminati (ISS, 2012);
- sintesi della relazione di cui all'art. 1 comma 3 lett. c) Direttiva Ministeriale 23 dicembre 2013 "Indicazione per lo svolgimento delle indagini tecniche per la mappatura dei terreni della Regione Campania destinati all'agricoltura di cui all'art. 1, comma 1 D.L. 10.12.2013 n. 136" (Ministero delle Politiche Agricole, Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e Regione Campania, 2014);
- linee guida per la determinazione dei valori di fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati (Provincia di Milano, 2003);
- guida alla determinazione dei valori di fondo (UNI EN ISO-19258:2011 - Qualità del suolo);
- linee guida recanti la procedura da seguire per il calcolo dei valori di fondo per i corpi idrici sotterranei (ISPRA 155/2017).

Per quanto riguarda le procedure tecniche per la movimentazione dei sedimenti marini, è possibile fare riferimento al “Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini” (APAT/ICRAM, 2007), nel quale sono sintetizzate le azioni da intraprendere per una gestione ecosostenibile delle attività di immersione deliberata in mare di materiale di escavo dei fondali e dei terreni litoranei emersi, nonché la movimentazione dei fondali marini derivante da attività di quali ad esempio posa di cavi e condotte. Ad integrazione delle procedure da seguire per l'esecuzione di attività di movimentazione dei sedimenti e sulla base del riordino della legislazione italiana che regolamenta la movimentazione di sedimenti in Siti di Interesse Nazionale (D.M. 172/2016) e l'immersione in mare dei materiali di escavo di fondali marini (D.M. 173/2016), ISPRA ha pubblicato il manuale “La modellistica matematica nella valutazione degli aspetti fisici legati alla movimentazione dei sedimenti in aree marino-costiere” (ISPRA, Manuali e linee guida 169/2017) a supporto dell'impiego di modelli matematici per la previsione e la valutazione degli effetti ambientali legati al trasporto dei sedimenti sospesi durante le attività di movimentazione. Ad ogni modo, il documento non tratta gli aspetti relativi all'analisi degli effetti della mobilitazione dei contaminanti eventualmente presenti nei sedimenti movimentati.

Da una rassegna preliminare dei Manuali e delle Linee Guida redatte a livello nazionale si evince che, allo stato attuale, non sono disponibili metodologie e linee di indirizzo riconosciute a livello nazionale cui gli operatori del settore e gli enti territorialmente competenti alla caratterizzazione possano riferirsi per la caratterizzazione degli aspetti morfodinamici e morfosedimentari e dei relativi processi che possono indurre modifiche nell'ambiente costiero tali da favorire la redistribuzione dei contaminanti. In questo contesto, la Regione Puglia, a seguito delle attività realizzate per la caratterizzazione del Mar Piccolo di Taranto, ha ritenuto opportuno finanziare un progetto di ricerca volto a alla messa a punto di un protocollo di indagini atte a definire i caratteri morfodinamici dei SIN.

Tale progetto, attualmente in corso, è stato finanziato nell'ambito del Programma Operativo Regionale 2014-2020 (Fondo Europeo di Sviluppo Regionale e il Fondo Sociale Europeo - POR Puglia FESR FSE 2014-2020) attraverso il quale stato attivato presso il Dipartimento di Scienze della Terra e Geoambientali dell'Università degli Studi di Bari “Aldo Moro” un contratto di ricerca triennale. L'esecuzione operativa di tale progetto è stata affidata al gruppo afferente al Settore Scientifico Disciplinare GEO-04 (Geografia fisica e geomorfologia).

Come indicato nel progetto esecutivo di riferimento, il progetto tende ad analizzare le varie fasi di caratterizzazione di un sito costiero contaminato al fine di proporre una procedura operativa volta alla definizione del modello geologico-geomorfologico e dei relativi caratteri stratigrafici, sedimentologici ed evolutivi dei siti costieri contaminati. A tal fine, il progetto prevede le seguenti fasi di analisi:

- messa a sistema delle informazioni bibliografiche attualmente disponibili al fine di poter ottenere una caratterizzazione geologica, geomorfologica ed ambientale delle aree costiere ricadenti nei SIN situati nella regione Puglia;
- messa a sistema delle indagini (topografiche, fotogrammetriche, geofisiche, sedimentologiche, chimiche) attualmente disponibili utili per una caratterizzazione preliminare geo-ambientale delle aree costiere ricadenti nei SIN della regione Puglia;
- integrazione ed interpretazione dei dati geo-ambientali per l'individuazione dei possibili fattori di rischio caratterizzanti i siti contaminati costieri. Verranno quindi identificati i processi morfodinamici e morfosedimentari che possono indurre modifiche all'ambiente tali da determinare condizioni di rischio costiero, anche in relazione a quelle che sono le caratteristiche meteo-marine attuali e future. Tali valutazioni verranno eseguite per l'area test di Taranto e, sulla base dei dati disponibili, potranno eventualmente essere estese alle aree costiere di Brindisi e Manfredonia;
- messa a punto definitiva del protocollo di indagini.

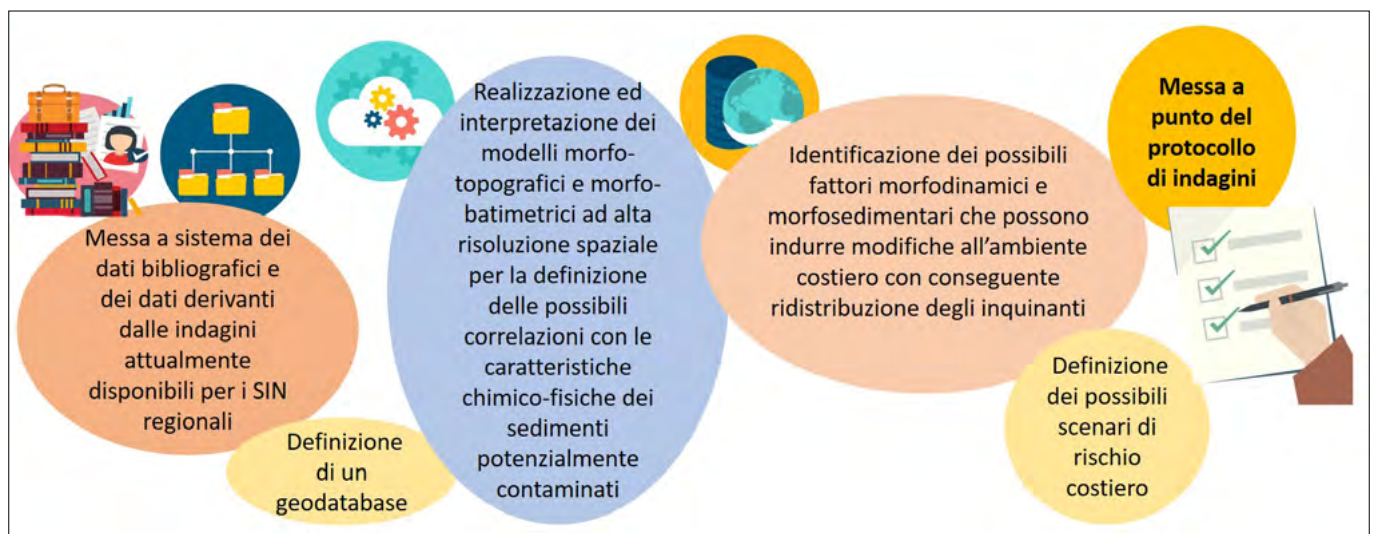


FIGURA 11. Sintesi delle attività previste nell'ambito del progetto finanziato tramite POR Puglia (FESR FSE 2014-2020) e attualmente in corso presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Bari “Aldo Moro”. Fonte icone grafiche utilizzate per la realizzazione di questa figura: piattaforma Freepik.

Una sintesi delle attività in corso e in programma previste nell'ambito del progetto è mostrata in Figura 11. Con l'obiettivo di poter effettuare una valutazione dei fattori che possono indurre scenari di rischio costiero anche in relazione a quelle che sono le caratteristiche meteo-marine attuali e future, si prevede che verranno avviate attività di collaborazione con Enti ed Istituti presenti sul territorio nazionale con alta e comprovata esperienza nella definizione di scenari futuri dei parametri meteo-marini.

Gli output intermedi di progetto saranno rappresentati da report di sintesi che mostreranno lo stato di avanzamento delle attività progettuali nei quali saranno inclusi gli approcci metodologici per la definizione degli scenari di rischio costiero. L'output finale di progetto sarà rappresentato da un protocollo di indagini da proporre come strumento operativo di riferimento per la definizione di un sistema di analisi, dirette e indirette e basate su metodologie di indagine innovative di alta risoluzione, per i siti costieri contaminati uniformemente sull'intero territorio regionale e che potrà essere eventualmente esportata a scala nazionale ed internazionale.

BIBLIOGRAFIA

- AMOROSI A., ANTONIOLI F., BERTINI A. et al. (2014), *The Middle-Upper Pleistocene Fronte Section (Taranto, Italy): An exceptionally preserved marine record of the Last Interglacial*. *Global and Planetary Change* 119:23-38.
- ANTONIOLI F., DEINO A., FERRANTI L. et al. (2008), *Lo Studio della sezione "Il Fronte" per la definizione del Piano Tarentino (Puglia, Italy)*. *II Quaternario. Italian Journal of Quaternary Sciences* 21:35-38.
- BELLUCCI L. G., CASSIN D., GIULIANI S. et al. (2016), *Sediment pollution and dynamic in the Mar Piccolo of Taranto (southern Italy): insights from bottom sediment traps and surficial sediments*. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(13):12554-12565.
- BELLUOMINI G., CALDARA M., CASINI C. et al. (2002), *The age of Late Pleistocene shorelines and tectonic activity of Taranto area, Southern Italy*. *Quaternary Science Reviews* 21:525-547.
- BRACCHI V., MARCHESE F., SAVINI A. et al. (2016), *Sea-floor integrity of the Mar Piccolo Basin (Southern Italy): quantifying anthropogenic impact*. *Journal of Maps* 12:1-11.
- CARDELLICCHIO N., BUCCOLIERI A., DI LEO A. et al. (2007), *Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy)*. *Marine Pollution Bulletin* 55:451-458.
- CARDELLICCHIO N., BUCCOLIERI A., DI LEO A. et al. (2009), *Methodological approach for metal pollution evaluation in sediments collected from the Taranto Gulf*. *Toxicological and Environmental Chemistry* 91(7):1273-1290.
- CARDELLICCHIO N., BUCCOLIERI A., DI LEO A., SPADA L. (2006), *Heavy metals in marine sediments from the Mar Piccolo of Taranto (Ionian Sea, Southern Italy)*. *Ann Chim* 96:727-741.
- CARDELLICCHIO N., ANNICCHIARICO C., DI LEO A. et al. (2016), *The Mar Piccolo of Taranto: an interesting marine ecosystem for the environmental problems studies*. *Environmental Science and Pollution Research International* 23:12495-12501.
- CARDELLICCHIO N., COVELLI S., CIBIC T. (2016), *Integrated environmental characterization of the contaminated marine coastal area of Taranto, Ionian Sea (southern Italy)*. *Environmental Science and Pollution Research International*, 23(13):12491-12494.
- CAROPPO C., GIORDANO L., PALMIERI N. et al. (2012), *Progress toward sustainable mussel aquaculture in Mar Piccolo, Italy*. *Ecology and Society*, 17(3).
- CAROPPO C. E PORTACCI G. (2017), *The First World War in the Mar Piccolo of Taranto: First case of warfare ecology?* *Ocean and Coastal Management* 149:135-147
- CIARANFI N., PIERI P. E RICCHETTI G. (1988), *Note alla carta geologica delle Murge e del Salento (Puglia centromeridionale)*. *Memorie della Società Geologica Italiana*, 41:449-460.
- COTECCHIA F., LOLLINO G., PAGLIARULO R. et al. (1990), *Hydrogeological conditions and field monitoring of the Galeso submarine spring in the Mar Piccolo of Taranto (Southern Italy)*. In: XI Salt Water Intrusion Meeting. Presented at the XI Salt Water Intrusion Meeting, pp. 171-208.
- COTECCHIA F., VITONE C., SOLLECITO F. et al. (2021), *A geo-chemo-mechanical study of a highly polluted marine system (Taranto, Italy) for the enhancement of the conceptual site model*. *Scientific Reports* 11:4017.
- DAI PRA G., STEARNS C.E. (1977), *Sul tirreniano di Taranto. Datazioni su coralli con il metodo del $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$* . *Geologica Romana* 16:231-242.
- DE FILIPPIS G., GIUDICI M., MARGIOTTA S. et al. (2016), *Conceptualization and characterization of a coastal multi-layered aquifer system in the Taranto Gulf (southern Italy)*. *Environmental Earth Sciences* 75.
- GIANDOMENICO S., CARDELLICCHIO N., SPADA L. et al. (2016), *Metals and PCB levels in some edible marine organisms from the Ionian Sea: dietary intake evaluation and risk for consumers*. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(13):12596-12612.
- HEARTY P., PRA G. (1992), *The Age and Stratigraphy of Middle Pleistocene and Younger Deposits along the Gulf of Taranto (Southeast Italy)*. *Journal of Coastal Research* 8:82-105.
- LISCO S., CORSELLI C., DE GIOSA F. et al. (2016), *Geology of Mar Piccolo, Taranto (southern Italy): the physical basis for remediation of a polluted marine area*. *Journal of Maps*, 12(1):173-180.
- LISI I., FEOLA A., BRUSCHI A. et al. (2017), *La modellistica matematica nella valutazione degli aspetti fisici legati alla movimentazione dei sedimenti in aree marino-costiere*. *Manuali e Linee Guida ISPRA*, 169/2017, pp.144.
- MASTRONUZZI G. E SANSÒ P. (1998), *Morfologia e genesi delle Isole Chéradi e del Mar Grande (Taranto, Puglia, Italia)*. *Geografia Fisica e Dinamica Quaternaria*, 21:131-138.

- MASTRONUZZI G., ARTUSA, C., FONTOLAN, G. *et al.* (2012), *Underwater surveys in the reconstruction of Upper Pleistocene - Holocene sea level changes in the Taranto seas*. Rendiconti Online Società Geologica Italiana 21:1176-1178.
- MASTRONUZZI G., BOCCARDI L., CANDELA A.M. *et al.* (2013), *Il castello aragonese di Taranto in 3 D nell'evoluzione del paesaggio naturale*. Digilabs. pp.170.
- MASTRONUZZI G., MILELLA M., PARISE M. *et al.* (2020), *Patrimonio culturale e geositi dell'area murgiana*. Geologia dell'Ambiente Supplemento al n.3/2020, 43-50.
- MASTRONUZZI G., VALLETTA S., DAMIANI A. *et al.* (2015), *Geositi della Puglia*, Sagraf. ed, AA.VV. Sagraf, Capurso (BA).
- MOSSA M., ARMENIO E., MEFTAH M.B. (2021). *Meteorological and hydrodynamic data in the Mar Grande and Mar Piccolo, Italy, of the Coastal Engineering Laboratory (LIC) Survey, winter and summer 2015*. Earth System Science Data 13:599-607.
- NEGRI A., AMOROSI A., ANTONIOLI F. *et al.* (2015), *A potential global boundary stratotype section and point (GSSP) for the Tarentian Stage, Upper Pleistocene, from the Taranto area (Italy): Results and future perspectives*. Quaternary International 383:145-157
- NEGRI A., FLORINDO F., LURCOCK P.C. *et al.* (2016), *The Fronte candidate section for the upper Pleistocene gssp: a short report*. Alpine and Mediterranean Quaternary 29:137-142.
- PEIRANO A., KRUŽIĆ P., MASTRONUZZI G. (2009), *Growth of Mediterranean reef of Cladocora caespitosa (L.) in the late quaternary and climate inferences*. Facies 55:325-333.
- PIRASTU R., COMBA P., IAVARONE I. *et al.* (2013), *Environment and health in contaminated sites: The case of Taranto, Italy*. Journal of Environmental and Public Health. Article ID 753719.
- QUARTA G., FAGO P., CALCAGNILE L. *et al.* (2019), *14C Age Offset in the Mar Piccolo Sea Basin in Taranto (Southern Italy) Estimated on Cerastoderma Glaucum (Poiret, 1789)*. Radiocarbon 61:1387-1401.
- RICCHETTI G., CIARANFI N., LUPERTO SINNI E. *et al.* (1988), *Geodinamica ed evoluzione sedimentaria e tettonica dell'Avampese Apulo*. Memorie della Società Geologica Italiana 41:57-82.
- SPADA L., ANNICCHIARICO C., CARDELICCHIO N. *et al.* (2012), *Mercury and methylmercury concentrations in Mediterranean seafood and surface sediments, intake evaluation and risk for consumers*. International Journal of Hygiene and Environmental Health 215:418-426.
- TURSI A., CORBELLI V., CIPRIANO G. *et al.* (2018), *Mega-litter and remediation: the case of Mar Piccolo of Taranto (Ionian Sea)*. Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali 29:817-824.
- VALENZANO E., D'ONGHIA M., DE GIOSA, F. *et al.* (2020), *Morfologia delle sorgenti sottomarine dell'area di Taranto (Mar Ionio)*. Mem. Descr. Carta Geol. d'Italia. ISPRA 105:65-69.
- VALENZANO E., SCARDINO G., CIPRIANO G. *et al.* (2018), *Holocene morpho-sedimentary evolution of the Mar Piccolo basin (Taranto, Southern Italy)*. Geografia Fisica e Dinamica Quaternaria 41:119-135.
- ZUFFIANÒ L.E., BASSO A., CASARANO D. *et al.* (2015), *Coastal hydrogeological system of Mar Piccolo (Taranto, Italy)*. Environmental Science Pollution Research International 23:12502-14.

SITOGRAFIA

- Linee guida per la determinazione dei valori di fondo per i suoli e per le acque sotterranee (2017) ISPRA Manuali e linee guida 20/2017. https://www.isprambiente.gov.it/files2017/pubblicazioni/manuali-linee-guida/MLG_146_17_Criteri_gestione_inquinam_diffuso.pdf
- Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati (2006) APAT - Manuali e linee guida 43/2006. <https://www.isprambiente.gov.it/contentfiles/00003400/3458-manuale-2006-43.pdf/>
- Linee guida per la determinazione dei valori di fondo per i suoli e per le acque sotterranee (2018) SNAP - Linee guida 08/2018 https://www.isprambiente.gov.it/files2018/pubblicazioni/manuali-linee-guida/MLG_174_18.pdf
- Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini (2007) APAT/ICRAM <https://www.isprambiente.gov.it/contentfiles/00006700/6770-manuale-apat-icram-2007.pdf>
- La modellistica matematica nella valutazione degli aspetti fisici legati alla movimentazione dei sedimenti in aree marino-costiere (2017) ISPRA 169/2017 https://www.isprambiente.gov.it/files2017/pubblicazioni/manuali-linee-guida/MLG_169_17_modell_matem_movimentaz_sedimenti.pdf
- Piattaforma Freepik www.freepik.com
- Progetto "Geositi" <http://www.geositipuglia.eu/>
- SOGESID Spa - <https://www.sogesid.it/it/interventi/rimozione-marine-litter-dal-mar-piccolo-di-taranto-ideg-seno>

RINGRAZIAMENTI

Le attività scientifiche eseguite nell'ambito dell'Accordo di Collaborazione "Attività di interesse comune propeedeutiche alla realizzazione degli interventi per la bonifica, ambientalizzazione e riqualificazione del Mar Piccolo di Taranto" stipulato con il Commissario Straordinario sono state svolte d'intesa con l'Università degli Studi di Bari "Aldo Moro" ed il Consiglio Nazionale delle Ricerche. Gli autori desiderano ringraziare il Prof. Angelo Tursi e il Dott. Vito Felice Uricchio, in qualità di Responsabili Scientifici dell'Accordo di Collaborazione e i Dott.ri Nicola Cardelicchio e Giuseppe Mascolo, in qualità di Responsabili Scientifici della fase di lavoro relativa alle "indagini ed analisi chimico-fisiche, microbiologiche ed ecotossicologiche dei sedimenti del Mar Piccolo di Taranto" (Fase H).

Portoscuso – Valutazione ambientale e gestione di un'area vasta contaminata

Portoscuso – An effective assessment and management of a wide contaminated area

ANTONELLA VECCHIO^{1*}, ELISA MARIANI², MARIA GABRIELLA ANDRISANI¹, MAURIZIO GUERRA¹, GIANFRANCO MULAS³

¹ Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale – ISPRA

² Università La Sapienza, Roma

³ Comune di Portoscuso

*Corresponding author

E-mail: antonella.vecchio@isprambiente.it (A. Vecchio), elisa.mariani0892@gmail.com (E. Mariani), mariagabriella.andrisani@isprambiente.it (M.G. Andrisani), maurizio.guerra@isprambiente.it (M. Guerra), g.mulas@comune.portoscuso.ci.it (G. Mulas)

SOMMARIO

Una delle principali fonti di contaminazione del suolo in prossimità dei distretti industriali è la ricaduta delle emissioni aeree (ad es. particolato, contaminanti nell'acqua piovana) che possono impattare anche aree molto estese quando le fonti di emissione sono attive da molti anni. In questi casi, indipendentemente dalla responsabilità della contaminazione, l'impatto della sorgente può essere considerato "diffuso", perché riguarda una vasta area. Nel presente lavoro sono presentate le soluzioni valutative e gestionali della contaminazione dell'area vasta del Comune di Portoscuso (sud-ovest della Sardegna) che è stata inclusa nel Sito di Interesse Nazionale del "Sulcis Iglesiente Guspinese", per la presenza del distretto industriale metallurgico di Portovesme. Il modello concettuale della contaminazione del suolo ha indicato fenomeni di ricaduta di metalli pesanti su suolo provenienti dalle emissioni del distretto industriale (contaminazione passiva), ma anche un contributo geochimico naturale dovuto alla presenza diffusa di sostanze inorganiche nel suolo e, in misura minore, nelle acque sotterranee. Trattandosi di un'area molto estesa, è stato adottato un approccio per step di approfondimento successivi (analogo ad una operazione di "vagliatura" dei terreni) con lo scopo di identificare in maniera graduale le aree non contaminate e quelle dove eseguire ulteriori valutazioni. L'analisi di rischio ha previsto un primo passaggio "grossolano" e un secondo passaggio "fine", che ha tenuto conto di indagini mirate all'approfondimento della mobilità degli inquinanti e della reale esposizione dei recettori alla contaminazione. Gli esiti degli approcci innovativi alla valutazione ambientale descritti nel presente lavoro sono finalizzati ad una gestione efficace della contaminazione del territorio comunale di Portoscuso.

Parole chiave: analisi di rischio, inquinamento diffuso, ricaduta atmosferica, area vasta, approccio graduale

ABSTRACT

An important source of soil contamination nearby industrial districts can be the fall-out of aerial emission (e.g. particulate, contaminated rainwater) which, in some cases, can affect large areas when the emission sources have been operating for many years. In these cases, regardless of the responsibility for the contamination, the source impact may be considered "diffuse", because it concerns a large area and the assessment and management solutions, therefore, should be different.

An example of the effective management of the Portoscuso Municipality potentially contaminated area, included in the National Priority List Site "Sulcis Iglesiente Guspinese", for the presence of the Portovesme metallurgic industrial district, will be presented.

The affected areas (about 30 km²) surrounding the Portovesme industrial district are principally used for agricultural purposes (production of vegetables and vineyards) and include two residential agglomerates (Portoscuso and Paringianu/Carbonascia) and a naturalistic valuable area (Boi-Cerbus lagoon). The conceptual model of soil contamination clearly indicates a fall-out of metal contaminants caused by emissions from the industrial district. However, the geological and hydrogeological context indicates also a natural geochemical contribution to the diffuse presence of inorganic substances (metals, metalloids and other inorganics) in soil and, to a minor extent, in groundwater. The need for soil remediation and/or land management has been evaluated through a site-specific risk assessment for human health and the environment. For the risk assessment application to a large and diffusely polluted area, the main concern was to account simultaneously the spatial distribution of soil contamination, the geological setting and land use. A "gradually two-step" "finer sieving" approach was adopted: the first step aimed at gradually identifying areas for further investigation/assessment; the

second step to identify, areas needing management/intervention. The first “coarse” step consisted in a “simplified” risk assessment, with an innovative approach combining the conservative assumptions typical of “generic risk assessment” (usually applied for “screening values” evaluation) with the use of many input parameters (organic carbon content, soil/water partition coefficient, hydraulic conductivity, soil texture) from site specific measurements. At this stage, the impact over the agricultural and pasture areas was assessed considering soil to plant uptake pathway (edible vegetables, vineyards and grazing grass). This very conservative step identified areas that did not present significant risks to human health and environment and therefore was definitively declared “uncontaminated”, without the need for further investigations or actions.

The second “finer” step, a “detailed” risk assessment, was applied to on the remaining “critical sub-areas” subjected to additional investigation focused on the critical exposure pathways (i.e. resulting in unacceptable risk) in order to refine the conceptual site model. Investigation was aimed to better evaluate: the distribution of contamination, the relevant exposure conditions (e.g. real residential use also in agricultural areas), the presence of volatilization (with soil gas and flux chambers sampling) and leaching transport pathways (with leaching tests and groundwater monitoring). The “detailed” risk assessment adopted an innovative approach using direct measures of mobile forms associated to critical pathways, advanced fate and transport models for outdoor vapour and dust inhalation and detailed exposure assessments for direct contact (ingestion and dermal contact with soils and dusts) and inhalation pathways.

The “coarse” first step (simplified risk assessment), was very effective to identify large portion of concerned area as not contaminated also allowing the investment of a power company for a large renewable-energy project. The innovative approach of the “finer” second step (detailed risk assessment), applied to both investigations (evaluation of mobile fractions of contamination) and assessment (advanced transport models and exposure assessment) allowed to:

- exclude significant risks associated to indoor/outdoor vapour inhalation and soil leaching to groundwater pathways;
- reduce critical areas associated to direct contact to soil;
- better evaluate resuspensions of dusts from soil, a sensitive pathway in case of a diffuse polluted area from aerial fall-out.

In conclusion after the detailed risk assessment, the municipality of Portoscuso will be able to: release the areas with no significant risk to human health and environment; identify risk management actions for limited exposure pathways; plan remediation works at the very local scale.

The overall approach avoided extensive investigation and remediation in a large diffusely contaminated area, making sustainable the whole management.

Keywords: risk assessment, diffuse pollution, fall-out, wide area, stepwise approach

1. INTRODUZIONE

Nelle zone circostanti i distretti industriali, una delle principali fonti di contaminazione del suolo è rappresentata dalla ricaduta delle emissioni aeree (ad es. particolato, contaminanti nell’acqua piovana). In alcuni casi, le aree interessate possono essere estese poiché le fonti di emissione possono essere attive da molti anni. In questi casi, indipendentemente dalla responsabilità della contaminazione, l’impatto della sorgente può essere considerato “diffuso”, perché riguarda una vasta area che può interessare contesti ambientali molto diversi. Le soluzioni valutative e gestionali, quindi, dovrebbero essere diverse da quelle adottate in un unico “sito”. Tuttavia, trattandosi di fenomeni di contaminazione dei terreni generati da “fonti” circoscritte e chiaramente identificabili, la procedura di valutazione deve comunque incanalarsi nel solco delle procedure relative alle bonifiche dei siti contaminati.

In questo lavoro viene presentato un esempio di valutazione innovativa e gestione efficace dell’area vasta potenzialmente contaminata del Comune di Portoscuso, situato nella costa sud-occidentale della Sardegna, delimitato a nord e ad ovest rispettivamente dal mare e dalla laguna di Sant’Antioco, ed inserito nel Sito di Interesse Nazionale (SIN) del “Sulcis Iglesiente Guspinese” così come definito dal D.M.12/03/2003 (APAT, 2008). All’interno del Comune circa 8 km² sono occupati dall’agglomerato industriale di Portovesme, le cui principali realtà produttive, in parte dismesse sono Eurallumina, Enel, Portovesme, Alcoa trasformazione (ora Sider Alloys). Il territorio al di fuori dell’area industriale (circa 30 km²) è principalmente utilizzato a scopo agricolo/pascolo e comprende, oltre ai due agglomerati residenziali (Portoscuso e Paringianu/Carbonascia), un’area di valore naturalistico (laguna di Boi-Cerbus).

A partire dal 2008, come previsto dalla normativa vigente (D.Lgs.152/06, Parte IV, Titolo V e ss.mm.ii.) l’area “potenzialmente contaminata” del Comune di Portoscuso esterna al polo industriale è stata oggetto di caratterizzazione e alla successiva analisi di rischio (AdR). Il modello concettuale ha indicato una ricaduta al suolo di metalli pesanti provenienti dalle emissioni del distretto industriale metalurgico di Portovesme (contaminazione passiva). La distribuzione degli inquinanti (soprattutto metalli) nei terreni, come risultato della caratterizzazione, è arealmente estesa e quindi non circoscrivibile a specifiche “aree” o “sorgenti”.

La valutazione dello stato di contaminazione da metalli pesanti nel suolo, e in particolare la tendenza alla diminuzione delle concentrazioni con la profondità di campionamento, ha permesso di distinguere il contributo della ricaduta atmosferica dal fondo naturale.

Sia le indagini ambientali che la valutazione del rischio hanno tenuto conto delle peculiarità della contaminazione dell’area (contaminazione passiva e distribuzione diffusa dei metalli nei terreni), adottando un approccio per step di approfondimento successivi (si tratta di una operazione di “vagliatura” dei risultati di valutazioni progressivamente più stringenti, vedi Fig. 1) con lo scopo di identificare in

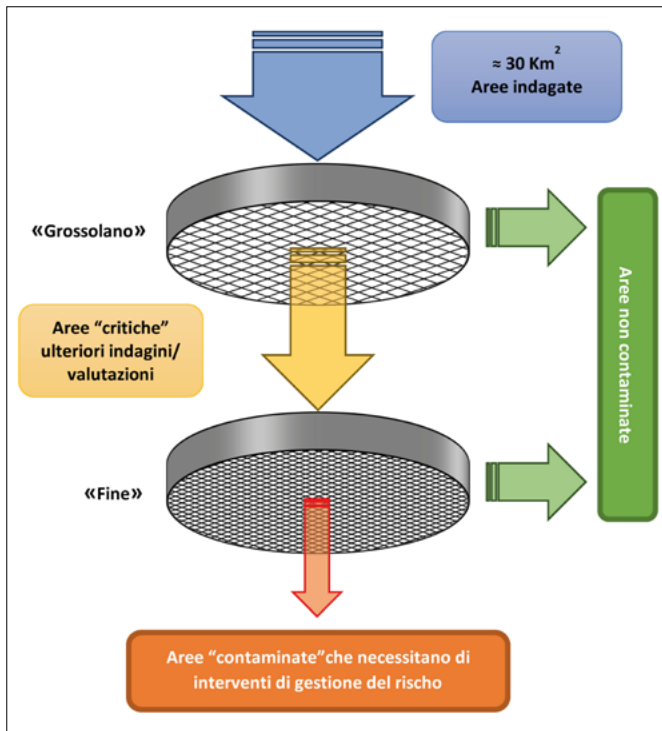


FIGURA 1. Approccio graduale alla valutazione del rischio.

maniera graduale le aree non contaminate e quelle dove eseguire ulteriori valutazioni o azioni di gestione.

La prima fase definita "grossolana" è consistita in una valutazione del rischio innovativa che combina le assunzioni conservative tipiche di una "valutazione del rischio sito-generica" (solitamente applicata per la valutazione dei "valori di screening") con l'utilizzo di molti parametri di input (carbonio organico contenuto, coefficiente di ripartizione suolo/acqua, conducibilità idraulica, tessitura del suolo) da misurazioni sito-specifiche. In questa fase, l'impatto sulle aree agricole e di pascolo è stato valutato considerando il percorso di trasferimento suolo-pianta (ortaggi commestibili, vigneti ed erba da pascolo). Questo passaggio molto conservativo ha

individuato le aree che non presentavano rischi significativi per la salute umana e per l'ambiente che quindi sono state valutate come "non contaminate" (ai sensi della normativa vigente) senza necessità di ulteriori indagini o azioni.

La seconda fase definita "fine" ha previsto l'applicazione di una valutazione del rischio "dettagliata", alle restanti "sub-aree critiche" soggette a ulteriori indagini focalizzate sulle vie di esposizione critiche (cui era associato un rischio non accettabile) al fine di perfezionare il modello concettuale del sito. L'indagine è stata finalizzata a valutare meglio: la distribuzione della contaminazione (campionamenti integrativi), le condizioni di esposizione rilevanti (es. reale uso abitativo anche in aree agricole), la presenza di volatilizzazione (con campionamento di gas del suolo e camere di flusso) e di lisciviazione (con test di cessione e monitoraggio delle acque sotterranee). Nel 2019 sono stati conclusi gli ulteriori approfondimenti sulle "aree critiche" e nel 2020 è stata effettuata la valutazione sito-specifica dettagliata del rischio associato ai percorsi critici, utilizzando modelli avanzati di trasporto e destino per l'inalazione di vapori e polveri all'aperto e valutazioni dettagliate dell'esposizione per contatto diretto (ingestione e contatto cutaneo con suoli e polveri) ed inalazione di vapori.

2. L'APPROCCIO GRADUALE DI VALUTAZIONE AMBIENTALE DELL'AREA VASTA DI PORTOSCUSO

2.1 L'articolazione per "fasi"

La valutazione ambientale dell'area vasta delle aree esterne al comprensorio industriale di Portovesme è stata eseguita in conformità alla normativa vigente in materia di bonifica di siti contaminati (D.Lgs.152/06, Parte IV, Titolo V e ss.mm. ii.). Infatti, l'origine (la fonte di emissione) degli inquinanti è ben identificabile, benché il "pattern" della contaminazione risulti caratterizzato da una distribuzione "diffusa" dei conta-

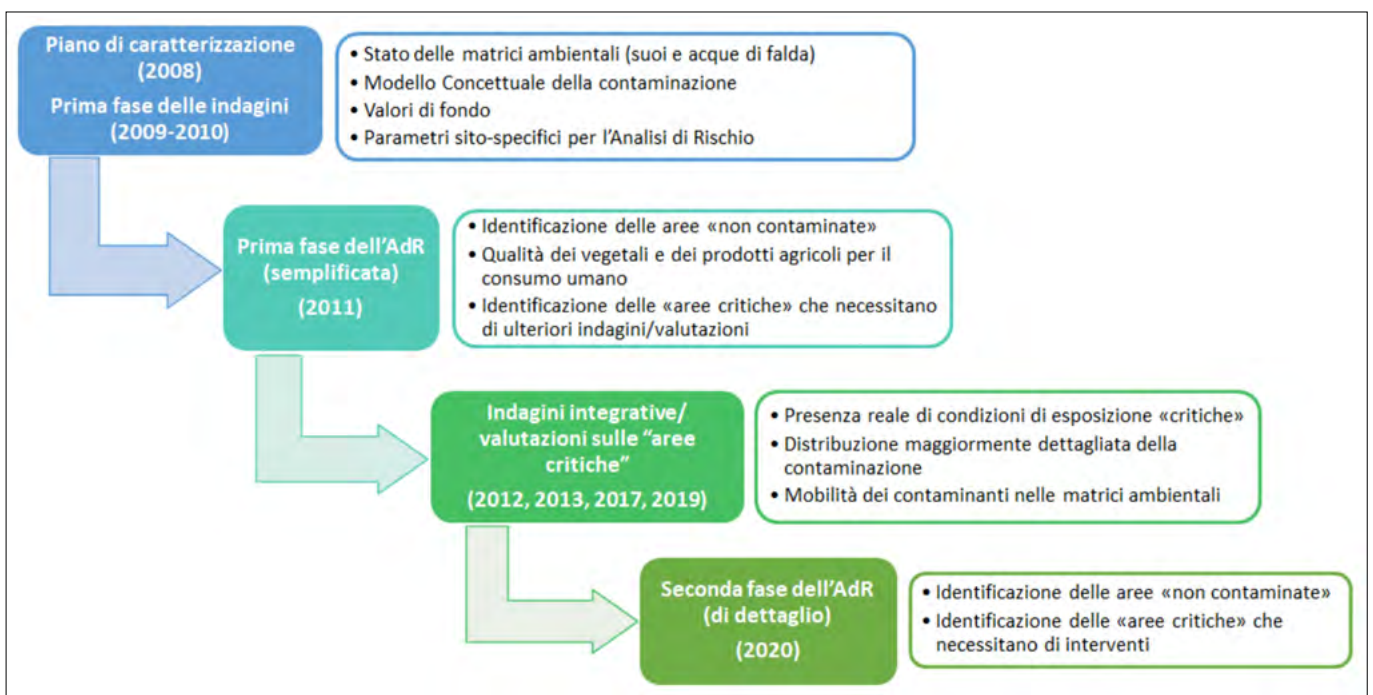


FIGURA 2. Fasi della procedura di valutazione del rischio sito-specifica.

minanti sia per la naturale presenza di molti di essi nei terreni sia per l'effetto della "contaminazione passiva".

Pertanto, sia nella progettazione delle indagini sia nell'analisi di rischio sanitario e ambientale sito-specifica di un'area caratterizzata da contaminazione passiva, la preoccupazione principale è stata quella di considerare contemporaneamente la distribuzione spaziale della contaminazione, il contesto geologico e l'uso del suolo. La progettazione della caratterizzazione è iniziata nel 2008 con la conclusione della prima fase delle indagini nel 2010. Successivamente, nel 2011, è stata effettuata la prima fase dell'Analisi di Rischio sito-specifica che ha incluso anche la valutazione della qualità dei prodotti vegetali coltivati nell'area. Una volta identificate le "aree critiche", tra il 2012 e il 2019 sono state eseguite una serie di indagini integrative e valutazioni (inclusi sopralluoghi sulle aree specifiche) propedeutiche alla seconda fase dell'Analisi di Rischio.

Il diagramma riportato in Fig. 2 illustra le fasi della procedura conclusasi con la seconda fase dell'Analisi di Rischio nel 2020.

In particolare, nella prima fase è stato valutato anche l'impatto della contaminazione sulle aree agricole e di pascolo considerando il percorso di assorbimento dal suolo alla pianta (verdure commestibili, vigneti ed erba da pascolo). Sebbene tale valutazione sia stata effettuata precedentemente all'emanazione della normativa specifica sulla contaminazione delle "aree agricole" (D.M. 46/2019), i criteri adottati sono analoghi a quanto previsto dalla norma attualmente vigente. Le indagini integrative sono state finalizzate a valutare meglio:

- la distribuzione della contaminazione;
- le relative condizioni di esposizione dei bersagli umani (es. il reale uso residenziale anche in aree agricole);
- la presenza e l'entità dei fenomeni di volatilizzazione (con indagini "soil gas survey" in sonda e misure di flusso);
- la mobilità degli inquinanti verso la falda (con test di cessione e monitoraggio delle acque di falda).

Di seguito sono descritti tutti gli step della procedura, focalizzandosi in particolare sugli approcci innovativi adottati nella valutazione del rischio.

2.2 Piano della caratterizzazione e prima fase di indagine

La valutazione ha avuto inizio dal "Piano della Caratterizzazione delle aree esterne al polo industriale di Portovesme", redatto nel 2008 dall'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici (APAT, 2008), sulla base del quale sono state svolte le indagini di caratterizzazione di un'ampia porzione del territorio del Comune di Portoscuso, esterna al polo industriale di Portovesme.

Le prime attività di investigazione ambientale hanno previsto l'esecuzione di (ISPRA, 2011):

- n. 62 sondaggi superficiali (0-1,5 m da p.c.);
- n. 139 sondaggi intermedi (spinti fino alla frangia capillare);
- n. 66 sondaggi attrezzati a piezometri, di cui n. 26 piezometri (PzP) con profondità variabile da un minimo di 20 m ad un massimo di 133 m, n. 40 piezometri (PS)

con profondità variabile da un minimo di 15 m ad un massimo di 25 m.

Complessivamente sono stati campionati ed analizzati:

- n. 308 campioni di top soil (0-0,1 m da p.c.);
- n. 371 campioni di suolo superficiale (0-1 m da p.c.) e profondo (> 1 m da p.c.);
- n. 78 campioni di acqua di falda.

Nelle aree agricole è stato eseguito il campionamento di suolo superficiale (campioni compositi; 0-0,2 m dal p.c.) e il campionamento di vegetali/piante in diversi "plots" con una metodologia analoga a quanto previsto dal successivo D.M. 46/2019.

I risultati delle indagini hanno confermato una presenza diffusa nel suolo di metalli pesanti (As, Cd, Hg, Pb, Sn, Zn) al di sopra delle CSC di riferimento nell'area indagata di 30 km². Le distribuzioni e le frequenze di superamento delle CSC, col. A hanno indicato un duplice apporto della contaminazione da metalli dovuto in parte ad origine naturale e in parte a fenomeni di contaminazione passiva (ricaduta) da parte del polo industriale. Per poter comprendere meglio la complessità di tale fenomeno si riportano di seguito i grafici delle distribuzioni di frequenza cumulata rispetto alla profondità di As, e Pb considerando i tre gruppi di campioni di top soil, suolo superficiale e suolo profondo (Fig. 3).

L'arsenico mostra delle tendenze esattamente sovrapponibili rispetto alla profondità, in quanto i tre gruppi di campioni hanno praticamente la stessa distribuzione di frequenza cumulata. Pertanto, i superamenti delle CSC riscontrati sono presumibilmente attribuibili a valori del fondo naturale.

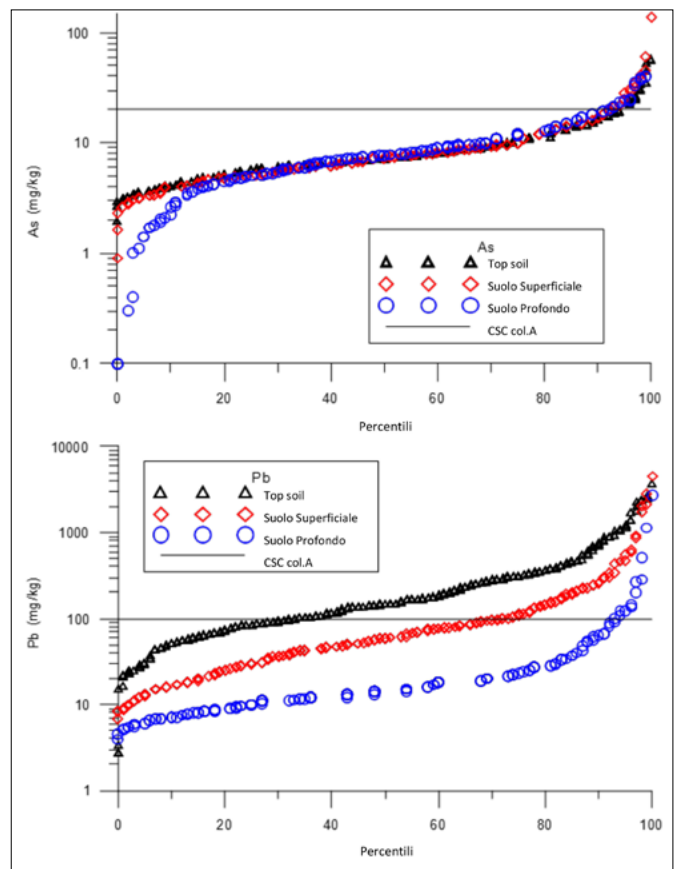


FIGURA 3. Distribuzione di frequenza cumulata dell'arsenico e del piombo (ISPRA, 2011).

Al contrario la distribuzione del piombo mostra una “zonazione” verticale della contaminazione, evidenziando concentrazioni più elevate nei campioni di top soil, e progressivamente inferiori all'aumentare della profondità. Questo andamento conferma l'attribuzione della contaminazione negli orizzonti più superficiali a un fenomeno diffuso dovuto prevalentemente a ricaduta atmosferica, mentre in profondità i superamenti delle CSC sono presumibilmente dovuti ad anomalie geochemiche.

Questa differente distribuzione della contaminazione in profondità si registra anche per altri analiti (es. Zn, Cd) e in base a tali andamenti sono stati desunti i valori di fondo naturale per l'area in oggetto che, in conformità alla normativa vigente, sostituiscono le CSC di riferimento.

Per le sostanze chimiche inorganiche (manganese e solfati) nelle acque sotterranee che superano i valori di *screening* a monte del distretto industriale, la valutazione della concentrazione di fondo ha confermato che la loro presenza è associata a fonti naturali.

La valutazione del contributo del fondo naturale e dello stato di contaminazione del suolo e delle acque sotterranee ha permesso di focalizzare al meglio la successiva fase di valutazione del rischio.

Coerentemente con quanto previsto nel Manuale “Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati” rev.1 (APAT, 2006), durante la fase di realizzazione dei sondaggi e di prelievo di suolo/sottosuolo sono stati realizzati anche test in situ e prove di laboratorio atte a determinare il valore di parametri sito-specifici necessari per l'Analisi di Rischio.

Le indagini hanno consentito la definizione dello stato ambientale delle aree indagate per le diverse matrici ambientali, la costruzione del modello concettuale del sito e quindi l'individuazione delle tre componenti, (sorgenti, percorsi, bersagli, per l'applicazione dell'analisi di rischio sito-specifica.

2.3 Prima fase dell'Analisi di Rischio – AdR “grossolana”

Nel 2011 ISPRA ha applicato la procedura di Analisi di Rischio in conformità alla normativa vigente in materia di bonifiche alle aree ricadenti nel territorio comunale di Portoscuso esterne al comprensorio industriale di Portovesme. In particolare, l'AdR è stata applicata alle seguenti aree (ISPRA, 2011):

- aree modellate artificialmente (es. aree urbanizzate, estrattive, ricreative, archeologiche, ecc.);
- aree seminaturali non utilizzabili come aree agricole e/o a pascolo (es. zone a verde con vegetazione rada o assente, aree percorse da incendi, affioramenti rocciosi);
- aree agricole ed aree potenzialmente utilizzabili a pascolo al fine di valutare unicamente l'esposizione dei recettori umani alle matrici ambientali (suolo e sottosuolo) potenzialmente contaminate.

Per quel che concerne i terreni agricoli o a produzione agroalimentare il Comune di Portoscuso ha chiesto a ISS (Istituto Superiore di Sanità) di implementare una specifica valutazione della qualità della produzione agroalimentare

nelle aree potenzialmente contaminate (ovvero con eccedenze delle CSC col. A) basata su un approccio di stima dell'esposizione e del rischio legati al trasporto suolo/pianta e al consumo umano dei relativi prodotti agroalimentari. Le attività ISS hanno quindi interessato le seguenti aree (uso effettivo e/o destinazione d'uso):

- le aree agricole;
- le aree seminaturali, con particolare riferimento a zone di pascolo, le aree coperte da associazioni vegetali arbustive e/o erbacee che per caratteristiche pedologiche sono potenzialmente utilizzabili come aree agricole a pascolo.

Infine, sempre ISS ha effettuato una specifica valutazione del rischio igienico/sanitario per altre aree seminaturali rilevanti dal punto di vista igienico sanitario (es. spiagge).

L'Analisi di Rischio ha riguardato esclusivamente i terreni potenzialmente contaminati e non ha interessato invece le acque sotterranee, per le quali si è deciso in via cautelativa di adottare come obiettivi di qualità le CSC o i “valori di fondo naturale” ove definiti per tutto il territorio comunale. Questa scelta deriva anche dalla difficile applicazione della definizione di “*punto di conformità per le acque sotterranee*”, così come riportata nella norma bonifiche, ed alla sua ubicazione «[...] a valle idrogeologico della sorgente [...] non oltre i confini del sito contaminato oggetto di bonifica» nel caso di un'area vasta costituita quasi dall'intero territorio comunale del Comune di Portoscuso (ISPRA, 2011).

L'AdR è stata condotta in modalità inversa e sono state determinate le CSR nei suoli in base ai criteri di accettabilità del rischio cancerogeno (individuale e cumulato) per le sostanze cancerogene e dell'*Hazard Index* (HI) per le sostanze non cancerogene definite dalla normativa vigente.

Tuttavia, tale applicazione ha visto l'utilizzo di numerose assunzioni conservative, con particolare riferimento alle dimensioni delle sorgenti di contaminazione e agli scenari di esposizione considerati, pertanto è molto più cautelativa rispetto all'applicazione “tradizionale” prevista dalla normativa vigente, ristretta al singolo sito potenzialmente contaminato, generalmente individuato dal limite di proprietà dell'area.

Il modello concettuale, tipico di un'area vasta che presenta diverse tipologie di aree e di uso del territorio e soggetta a contaminazione passiva, ha previsto l'associazione di specifici percorsi di esposizione ai diversi orizzonti indagati:

- top soil (0-10 cm dal p.c.): è stata valutata l'esposizione da percorsi diretti, da inalazione di polveri (scelta più cautelativa rispetto al suolo superficiale per la “concentrazione” della contaminazione nei primi strati di suolo derivante dai fenomeni di ricaduta), da inalazione di vapori indoor e outdoor. Non è stata considerata la lisciviazione verso le acque di falda valutata invece “globalmente” sull'orizzonte insaturo (suoli superficiali e profondi);
- suolo superficiale (0-1 m dal p.c.): è stata valutata la potenziale lisciviazione verso le acque sotterranee e l'inalazione di vapori indoor e outdoor;
- suolo profondo (da 1 m dal p.c. al livello della falda superficiale): è stata valutata la potenziale lisciviazione verso le acque sotterranee e l'inalazione di vapori indoor e outdoor.

Tabella 1. Scenari di esposizione valutati nell'AdR

Scenario in base all'uso del suolo	Percorsi attivati	Recettori	Note
Residenziale Residenziale/ Agricolo	Contatti diretti (solo TS) Inalazione outdoor di vapori e polveri (per SS e SP) Inalazione indoor di vapori (per SS e SP)	Adulti e bambini	Lo scenario Residenziale/ Agricolo si riferisce alle aree che sono caratterizzate da edifici sparsi (fabbricati di tipo rurale) circondati da appezzamenti agricoli di pertinenza
Commerciale Industriale Agricolo	Contatti diretti (solo TS) Inalazione outdoor di vapori e polveri (per SS e SP) Inalazione indoor di vapori (per SS e SP)	Lavoratori	Nel caso dell'uso agricolo è stato valutato anche l'indoor nel caso di presenza di edifici funzionali all'attività agricola
Aree naturali (Ricreativo)	Contatti diretti (solo TS) Inalazione outdoor di vapori e polveri (per SS e SP)	Adulti e bambini (frequenza di esposizione ridotta a 1,5 ore/giorno)	Lo scenario si riferisce agli escursionisti occasionali all'aperto
Pascolo	Contatti diretti (solo TS) Inalazione outdoor di vapori e polveri (per SS e SP)	Adulti/lavoratori e bambini (frequenza di esposizione ridotta a 1,5 ore/giorno)	Nel caso del pascolo lo scenario è misto tra lavoratori (in transito) e gli escursionisti occasionali all'aperto
Protezione della falda	Lisciviazione in falda (per SS e SP)	Rispetto degli obiettivi di qualità (CSC)	-

Nel caso di un'area vasta, l'identificazione dei percorsi e dei recettori dipende strettamente dall'uso del suolo. Sulla base del CORINE Land Cover e delle classi di copertura del suolo individuate dal Comune (APAT, 2008), sono

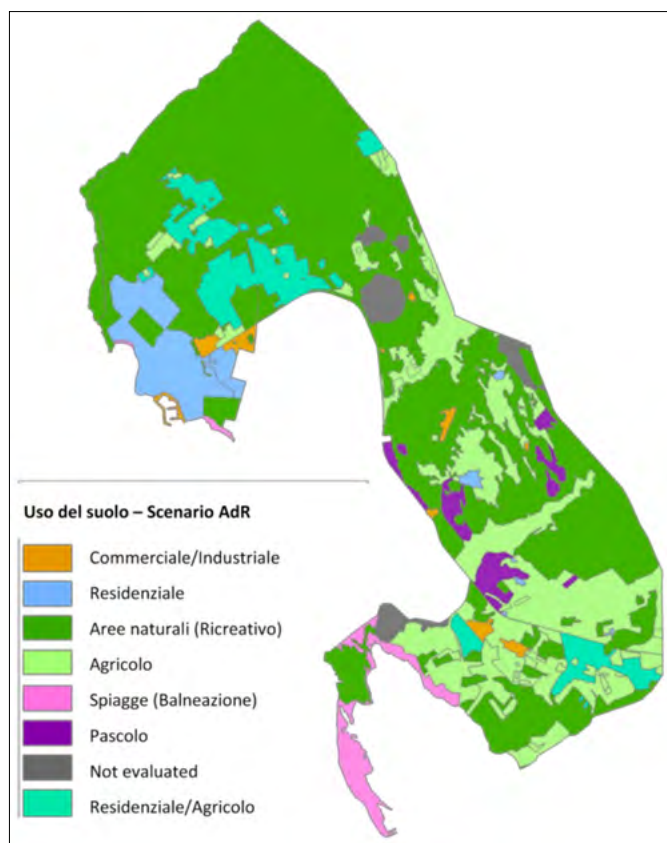


FIGURA 4. Distribuzione spaziale degli scenari AdR valutati in base all'uso del suolo.

state identificate 6 tipologie di uso del suolo attribuibili ad altrettanti scenari di esposizione (Tabella 1).

La distribuzione spaziale dei diversi scenari valutati nell'AdR è riportata nella figura seguente (Fig. 4).

Gli elementi cautelativi di tale valutazione sono stati:

- L'utilizzo di uno scenario residenziale nelle aree a bassa densità abitativa con fabbricati di tipo rurale. Tra l'altro in queste aree per l'emissione di polveri (portata di particolato per unità di superficie), si è deciso di utilizzare un valore pari al doppio del default del Manuale ISPRA perché le abitazioni di tipo rurale sono generalmente circondate da appezzamenti agricoli che, ad esempio durante l'aratura e la semina, non presentano alcuna copertura di tipo vegetale e l'esposizione all'"inalazione di polveri" risulta sicuramente maggiore rispetto ad un contesto di tipo urbano.
- L'utilizzo di uno scenario di esposizione assimilabile a quello Commerciale/Industriale applicato alle aree agricole in quanto l'attività agricola non è continuativa (inferiore ad 8 ore/giorno per 250 giorni/anno) e dipende significativamente dalle condizioni ambientali e meteorologiche. Inoltre l'attività agricola si svolge quasi esclusivamente "outdoor", pertanto l'esposizione all'"inalazione indoor di vapori" per i lavoratori agricoli è pressoché inesistente o comunque molto inferiore rispetto al caso commerciale/industriale.
- L'utilizzo di uno scenario di esposizione assimilabile a quello ricreativo applicato alle aree a pascolo è cautelativo in quanto l'attività di pascolo non è usualmente svolta dai "bambini", per cui la valutazione della potenziale esposizione di questi ultimi sicuramente sovrasti-

ma i rischi associati ai reali recettori esposti. Tuttavia, è possibile in alcuni casi la commistione tra scenario ricreativo e lo scenario del pascolo.

- Per quel che concerne infine la valutazione dello scenario “indoor” sono stati identificati degli “edifici tipo” in base alle tipologie prevalenti degli edifici esistenti/realizzabili a partire da quanto riportato nel PUC del Comune di Portoscuso per le aree residenziali, commerciali ed industriali.

Dal punto di vista tecnico/scientifico, le metodologie innovative introdotte nella prima fase dell'AdR di Portoscuso hanno riguardato in particolare:

- la definizione delle sorgenti di contaminazione in base all'uso del suolo;
- la valutazione del percorso di lisciviazione in falda nel contesto idrogeologico locale (acquifero multistrato con presenza di vulcaniti fessurate).

Tali metodologie innovative sono descritte di seguito.

Le elaborazioni sono state effettuate con il software RB-CA Tool Kit v. 1.0d.

2.3.1 Definizione delle sorgenti di contaminazione

In caso di presenza diffusa di contaminanti nel suolo, i dati puntuali possono essere associati ad un'area più ampia identificata con poligoni di Thiessen in base alla strategia di campionamento. All'interno di ogni poligono di Thiessen è ragionevole considerare una concentrazione chimica uniforme in ogni strato omogeneo del suolo (top soil, suolo superficiale, suolo profondo). Data questa ipotesi conser-

vativa sulla distribuzione spaziale della contaminazione, le differenze nell'esposizione umana dipendono solo dall'uso del suolo (scenario AdR). Tale assunzione vale per quei percorsi di esposizione che sono influenzati dall'uso del suolo e dallo scenario dell'AdR, ovvero i percorsi diretti, l'inalazione di vapori e polveri.

Pertanto, in base all'uso del suolo sono state definite diverse sub-aree relative allo scenario dell'AdR per l'esposizione umana. Tali sub-aree rappresentano le sorgenti di contaminazione.

Per stabilire l'ubicazione e la dimensione delle sorgenti si è proceduto tracciando i poligoni di Thiessen relativi ai punti di campionamento per ognuna delle matrici ambientali individuate; tra questi punti sono stati selezionati quelli che presentavano eccedenze dei valori delle CSC residenziale/verde e/o dei valori di fondo naturale per le matrici top soil, suolo superficiale e suolo profondo.

Per i percorsi influenzati dall'uso del suolo e dallo scenario AdR, sono state poi identificate le diverse sub-aree sorgenti, all'interno di ciascun poligono, considerando i differenti usi del suolo, a ciascuna di esse è stata associata la contaminazione relativa al punto di campionamento del poligono iniziale (Fig. 5).

Per il percorso non influenzato dall'uso del suolo, ovvero la lisciviazione in falda, l'area della sorgente di contaminazione coincide con la dimensione del poligono di Thiessen.

Per quel che riguarda invece l'individuazione delle dimensioni delle sub-aree sorgente, trovandoci in un'area di

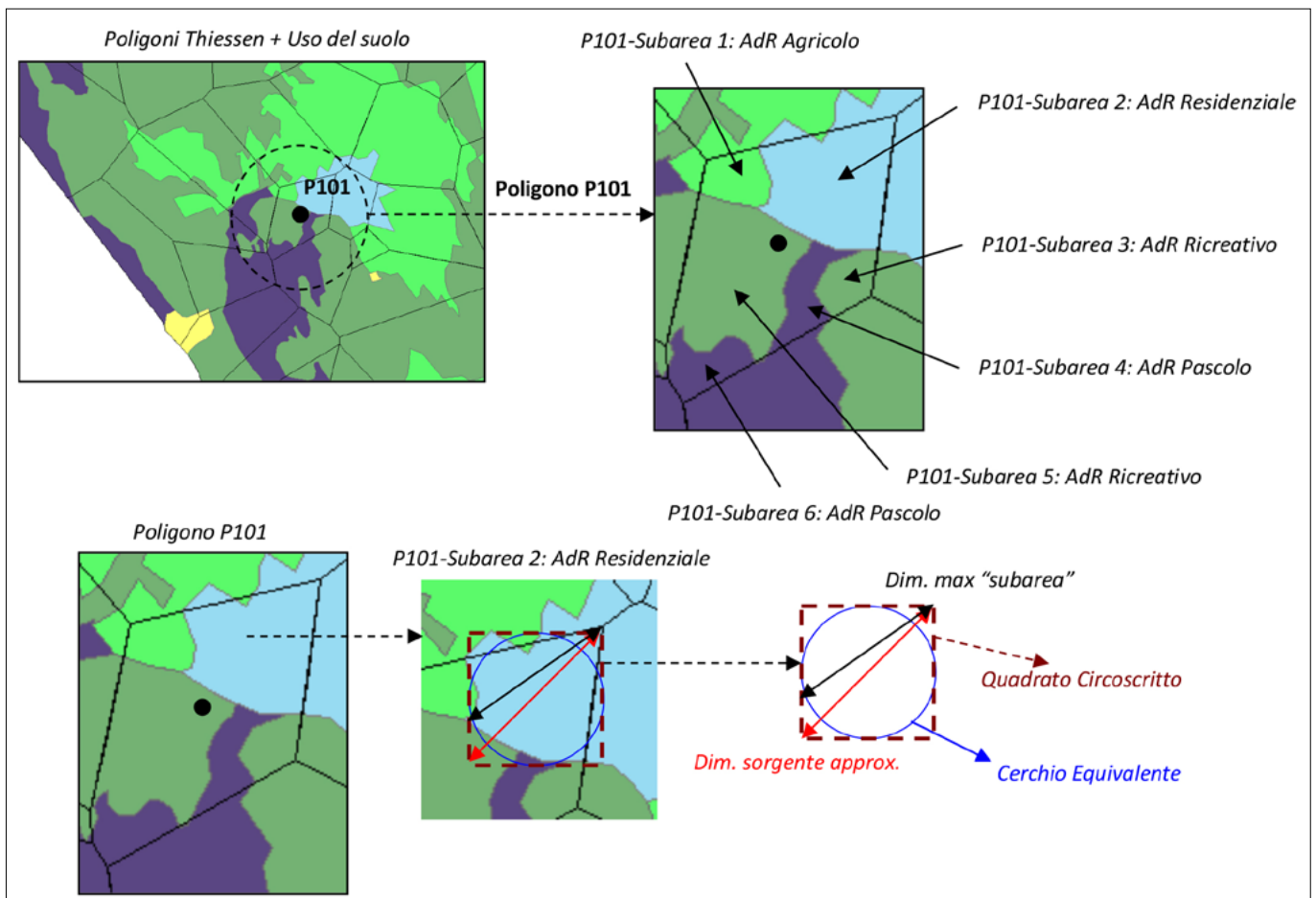


FIGURA 5. Identificazione delle “sub-aree sorgente” e stima delle dimensioni delle sorgenti (ISPRA, 2011).

notevole estensione la misurazione sistematica non sarebbe stata agevole quindi si è proceduto, in maniera conservativa, approssimando la sorgente ad un cerchio avente la stessa area, attorno al quale è stato tracciato un quadrato la cui diagonale è stata utilizzata come dimensione della sorgente. In questo modo per tutti i percorsi valutati è stata considerata la massima dimensione corrispondente per la sorgente (indipendentemente dalla direzione del vento e/o dalla direzione del flusso di falda).

2.3.2 Valutazione del percorso di lisciviazione in falda

Nel contesto idrogeologico del Comune di Portoscuoso, i normali strumenti per la valutazione del percorso di lisciviazione verso le acque sotterranee non sono di agevole applicazione. Infatti, nel Manuale “Criteri Metodologici”, si dice esplicitamente che dall’applicazione delle comuni equazioni dei modelli di Fate & Transport “[...] si escludono i suoli porosi per fessurazione, i quali necessitano di modellistica specifica corrispondente ad un livello 3 di analisi”. Pertanto, sembrerebbe essere esclusa la possibilità dell’applicazione di modelli analitici alla falda superficiale di Portoscuoso, costituita da due tipologie di acquifero tra loro interconnesse, uno di tipo “poroso” costituito dai depositi del quaternario (sabbie) e uno di tipo “fessurato” costituito dalle vulcaniti.

L’analisi di applicabilità delle equazioni del Manuale “Criteri Metodologici”, ha portato a concludere che, nel caso specifico di Portoscuoso, le equazioni di Fate & Transport, in particolare il *Lachate Dilution Factor* (LDF), il fattore di diluizione della contaminazione in falda, possono essere utilizzate purché vengano stimati nel peculiare contesto idrogeologico i parametri: infiltrazione efficace (I_{ef}) e spessore della zona di miscelazione (δ_{gw}).

Per la valutazione dell’infiltrazione efficace nei casi in cui la matrice litoide risulta anche affiorante in superficie, non è possibile adottare le formule di stima proposte dal

Manuale “Criteri Metodologici, ma occorre applicare l’espressione del Bilancio Idrologico:

$$I_{ef_pol_i} = cip_{pol_i} \cdot D = cip_{pol_i} \cdot (P - E_r)$$

dove:

$$cip_{pol_i} = \frac{\sum_{l=1}^n cip_l \cdot A_l}{A_{pol_i}}$$

è il coefficiente di infiltrazione potenziale ragguagliato per l’i-esimo “poligono sorgente” dato dalla media calcolata con la media ponderata sulle zone del poligono a diversa litologia affiorante (A_l) dei coefficienti specifici della litologia (cip_l);

$D = (P - E_r)$ è la cosiddetta “precipitazione efficace”, ovvero la quantità d’acqua, fornita dagli afflussi meteorici, disponibile alla superficie del suolo dopo sottrazione delle perdite per evapotraspirazione reale.

Per la valutazione del coefficiente di infiltrazione potenziale di ciascun “poligono sorgente” (coincidente con il poligono di Thiessen afferente al sondaggio specifico) si è proceduto come segue (Fig. 6):

- sono stati tracciati i poligoni di Thiessen relativi ai punti di campionamento per ognuna delle matrici ambientali oggetto della valutazione dell’infiltrazione (suolo superficiale e suolo profondo);
- sono stati selezionati i poligoni relativi ai punti di campionamento che presentano eccedenze dei valori di CSC Residenziale/Verde;
- all’interno di ciascun poligono sono stati valutate le litologie affioranti a partire dalla carta geologica dell’area (scala 1:25000) ed assegnati a queste ultime gli specifici coefficienti di infiltrazione potenziale.

È stato infine calcolato il coefficiente di infiltrazione potenziale ragguagliato per ciascun poligono (Fig. 6).

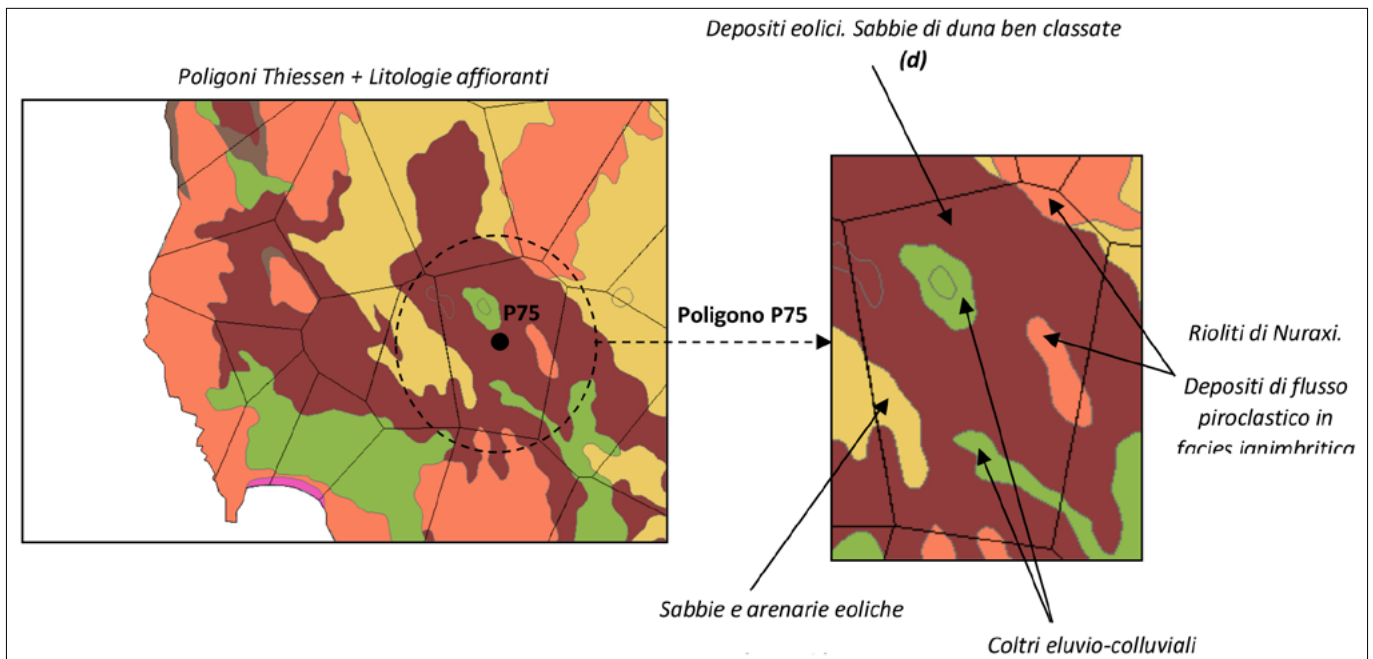


FIGURA 6. Valutazione delle litologie affioranti nei “poligoni sorgente” per la stima dell’Infiltrazione efficace (ISPRA, 2011).

Per quel che concerne lo spessore della zona di miscelazione, il modello che determina tale equazione prevede che la profondità massima di penetrazione (ovvero lo spessore della zona di miscelazione) in falda del flusso di acqua contaminata proveniente dalla sorgente nel suolo è data da due contributi (Salhotra et al, 1993):

- contributo “convettivo” d_{conv} dovuto alla velocità di flusso verticale del fronte contaminato proveniente dalla zona insatura (\propto infiltrazione efficace);
- contributo “dispersivo” d_{disp} dovuto alle caratteristiche di dispersione della porzione più superficiale dell'acquifero (\propto dispersività verticale).

La gran parte delle assunzioni che sono alla base di tale modello sono estendibili anche ad un acquifero eterogeneo (poroso+fessurato) come quello di Portoscuso.

Le ipotesi che non sono verificate nel caso di un acquifero eterogeneo sono invece le seguenti:

- a riduzione della velocità di penetrazione del flusso verticale per effetto della miscelazione non è di tipo lineare, in quanto nel caso in esame potrà essere al massimo “lineare a tratti” (ovvero nelle due diverse tipologie di acquifero); tuttavia non si ritiene che l'approssimazione lineare su tutta la falda superficiale di Portoscuso possa inficiare i risultati delle elaborazioni;
- nel caso di acquiferi di tipo fessurato il contributo diffusivo non è trascurabile rispetto alla dispersione meccanica (come invece accade nel caso degli acquiferi porosi) in quanto la concentrazione della massa di inquinanti all'interno di ristrette fessure sviluppa gradienti di concentrazione sicuramente superiori rispetto a ciò che accade nei pori di un terreno saturo (Domenico et al., 1997); tuttavia il fatto di trascurare il contributo diffusivo nell'acquifero fessurato di Portoscuso risulta essere comunque un'assunzione conservativa.

Parametro fondamentale per la stima dello spessore della zona di miscelazione, oltre alla velocità di flusso (determinata da prove in sito), è quindi la dispersività (dispersione meccanica). Nel caso di Portoscuso, non è possibile utilizzare le “espressioni empiriche” riportate nel Manuale ISPRA perché si riferiscono a risultati sperimentali condotti su acquiferi permeabili per porosità.

Si ricorda, però, che la “dispersione meccanica” è in generale determinata dalle “non idealità” del campo di moto dovute al fatto che il fluido (acqua) si muove all'interno di un mezzo che non è perfettamente omogeneo ed isotropo. Due sono le componenti principali della “dispersione meccanica”:

- variazioni di velocità di flusso a scala “microscopica”: principalmente dovute alla tortuosità dei percorsi delle particelle di fluido all'interno del mezzo (sia esso poroso che fessurato);
- variazioni di velocità di flusso a scala “macroscopica”: dovute sostanzialmente alla variazione locale della conducibilità idraulica.

In accordo con quanto proposto in letteratura (Domenico et al., 1997) si è pertanto adottato un approccio quantitativo che stima la dispersività attraverso un'analisi geostatistica dei dati di conducibilità idraulica.

L'analisi ha riguardato le determinazioni effettuate nella parte più superficiale dell'acquifero e il risultato ottenuto si riferirà al valore longitudinale di dispersività, in quanto non sono disponibili lungo la verticale dell'acquifero un numero di misure di conducibilità idraulica sufficiente per l'analisi geostatistica. Poiché, però, negli acquiferi fessurati l'andamento della permeabilità dipende sostanzialmente dal tipo (macrofessurazione e/o microfessurazione) e dal grado di fessurazione (densità delle fratture) è lecito supporre che non vi siano variazioni sostanziali tra l'andamento longitudinale e quello verticale della dispersività.

Poiché la conducibilità idraulica può variare spazialmente di diversi ordini di grandezza, la variabile utilizzata per l'analisi geostatistica è $Y = -\ln K$.

Per la descrizione geostatistica della variazione della conducibilità idraulica (o meglio del logaritmo) occorre determinare la legge di autocorrelazione spaziale, ossia il “variogramma”.

È stato dimostrato, infatti, che il “valore asintotico” della dispersività determinato in base all'approccio geostatistico, è pari a (Gelhar et al, 1983):

$$\alpha_{l,max} = \frac{\overline{\sigma}_{Y,max}^2 \cdot \lambda}{\gamma^2}$$

dove:

$\overline{\sigma}_{Y,max}^2$ è la varianza del campione $Y = -\ln K$;

λ è la lunghezza di correlazione spaziale (range);

γ è il cosiddetto “fattore di flusso” che si pone pari a 1 (Dagan, 1982).

Qualora invece sia nota la legge di autocorrelazione spaziale, allora l'equazione precedente può essere trasposta come segue:

$$\alpha_l(x) = \sigma_Y^2(x) \cdot x$$

dove:

$\sigma_Y^2(x)$ è la legge di autocorrelazione spaziale (variogramma);

x è la distanza (minore o uguale del range).

Nel caso in esame la legge di autocorrelazione spaziale sulla base dei dati di conducibilità idraulica misurati in sito è la seguente:

$$\sigma_Y^2(x) = 1 + 9.3 \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-3x}{960}\right) \right]$$

e quindi:

$$\alpha_l(x) = x + 9.3 \cdot x \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-3x}{960}\right) \right]$$

Per stima dello spessore della zona di miscelazione $x = W$ è la dimensione del poligono sorgente.

Alla luce delle valutazioni sito-specifiche dei parametri sopra indicati, è stato possibile stimare il fattore di diluizione della contaminazione in falda (LDF). Non è stato invece valutato il trasporto in falda in quanto, in via cautelativa e per le difficoltà derivanti dal contesto idrogeologico, il punto di conformità è stato posto al confine di ogni poligono sorgente.

2.4 Valutazioni ed indagini integrative per AdR seconda fase

A seguito della prima fase dell'Analisi di Rischio nel 2012, per verificare le reali condizioni di esposizione nelle aree dei poligoni con criticità per i percorsi di esposizione diretti e di inalazione di vapori, ISPRA ha realizzato un sopralluogo. Il sopralluogo ha avuto come obiettivo quello di verificare l'uso abitativo reale anche in aree agricole (incluse nello scenario Residenziale/Agricolo) e la presenza di edifici nelle aree in cui il percorso critico che aveva determinato la CSR era l'inalazione indoor di vapori.

Al termine del sopralluogo, nel caso in cui è stato riscontrato uno scenario di esposizione differente da quello precedentemente attribuito, sono state rivalutate le CSR nel nuovo scenario per verificare se permanevano le eccedenze registrate nella prima elaborazione dell'AdR. Nei casi in cui la rivalutazione delle CSR non ha più determinato criticità, i relativi poligoni/sub-aree sono stati esclusi dalle successive indagini integrative.

Sono stati inoltre esclusi anche i poligoni con dimensioni estremamente ridotte, inferiori a 400 m² (20 x 20 m), derivando da una suddivisione geometrica del poligono originario ed essendo estremamente isolati dagli altri poligoni "critici" si è ritenuto inadeguato eseguire indagini integrative in aree inferiori all'area minima di esposizione (pari a 50 x 50 m).

Sulle rimanenti aree "critiche" sono state condotte le indagini integrative con l'obiettivo di definire:

- una migliore delimitazione della sorgente:
 - ✓ per la valutazione dei percorsi diretti sono stati eseguiti 97 campioni compositi costituiti da un totale di 890 incrementi per consentire un maggior dettaglio nella distribuzione degli inquinanti risultati critici per tali percorsi (As, Hg, Pb);
 - ✓ per la valutazione della lisciviazione in falda sono stati eseguiti 29 scavi superficiali (0-1 m d p.c.) con il prelievo di altrettanti campioni del primo metro e 24 sondaggi profondi (fino a 5 m da p.c.) con il prelievo di 35 campioni rappresentativi delle diverse profondità con le analisi dei contaminanti critici per tale percorso (As, Hg, Pb);
- una valutazione della reale rilevanza dei percorsi di migrazione attivati:
 - ✓ le criticità legate all'inalazione indoor e outdoor di vapori sono state indagate mediante monitoraggi dei vapori, indagini "soil gas survey" in sonda, misure di flusso (flux chambers) e monitoraggio in aria ambiente; sono state eseguite n.3 campagne di monitoraggio (luglio 2013, ottobre 2013, ottobre 2017) in n.10 stazioni di campionamento posizionate nelle "aree critiche" per tale percorso;

- ✓ per la lisciviazione in falda nei campioni di terreno superficiali e profondi è stata valutata anche la potenziale mobilità di As, Hg e Pb verso le acque sotterranee con la determinazione del coefficiente di distribuzione solido/liquido K_d (test di cessione secondo APAT-ISS, 2007);
- ✓ sempre per la valutazione della lisciviazione in falda sono state eseguite n.2 campagne di monitoraggio successive alla caratterizzazione, rispettivamente nel 2015 e nel 2017-2018 nelle quali sono stati eseguiti: rilievo piezometrico e determinazione dei parametri chimico fisici (eH, pH, temperatura, conducibilità O₂ disciolto) su tutti i 75 punti della rete di monitoraggio (50 superficiali e 25 profondi); prelievo di 40 campioni altrettanti punti della rete.

Gli esiti delle indagini integrative (eseguite tra il 2013 e il 2020) possono essere riassunti come segue:

- Terreni (confronto CSC colonna A):
 - ✓ nel top soil si evidenzia la presenza di superamenti delle CSC per il Pb in quasi il 50% dei campioni, per l'As si registrano 9 superamenti e, infine, per il Hg si registra 1 solo superamento;
 - ✓ nel suolo superficiale si evidenzia un solo superamento delle CSC relativo al Pb;
 - ✓ nel suolo profondo sono stati riscontrati 3 superamenti delle CSC per il Pb e un solo superamento per l'As;
 - ✓ non sono state registrate eccedenze delle CSC, colonna B.
- Acque sotterranee:
 - ✓ in entrambe le campagne i risultati hanno evidenziato che il maggior numero dei contaminanti, eccedenti le CSC (col. A) nei terreni, sono presenti in corrispondenza dei piezometri adiacenti e/o a valle della zona industriale;
 - ✓ i superamenti riscontrati non interessano aree particolarmente critiche per l'esposizione umana (centri abitati come Portoscuso e Paringianu) o aree che, a seguito delle indagini integrative per le matrici suolo superficiale o suolo profondo, hanno evidenziato ulteriori eccedenze nei suoli e che sono oggetto della seconda fase dell'Analisi di Rischio.
- Monitoraggio degli aeriformi:
 - ✓ nella campagna di luglio 2013, eccetto la stazione DV1, i valori di flusso stimato per le restanti stazioni sono tutti inferiori a 4,4 E-06 mg/m²-min coincidente con il limite di rilevabilità della metodologia; i dati di soil gas in sonda sono risultati poco significativi;
 - ✓ i dati della campagna di ottobre 2013 sono abbastanza coerenti con quelli di luglio, eccetto per le stazioni DV3, DV8 e DV6, dove i valori di flusso raggiungono il picco di 1,05 E-04 mg/m²-min; anche in questo caso i dati di gas in sonda sono risultati poco significativi; le misure in aria hanno confermato valori poco significativi;
 - ✓ i risultati dell'ultima campagna di ottobre 2017 hanno complessivamente confermato i risultati ottenuti

nel corso del 2013 sia per le misure eseguite mediante camere di flusso sia nelle sonde di soil gas.

Le risultanze delle ulteriori valutazioni di dettaglio del territorio comunale e delle indagini integrative eseguite sono state la base della seconda fase dell'Analisi di Rischio.

2.5 Seconda fase dell'Analisi di Rischio – AdR “fine”

La seconda fase dell'Analisi di Rischio ha previsto l'applicazione di approcci innovativi di valutazione dei dati e di valutazione dei percorsi che esulano in parte dai contenuti dei documenti tecnici generalmente applicati sia per la peculiarità dell'area in oggetto sia con la finalità di stimolare una revisione tecnica degli approcci adottati nei siti contaminati.

Ad esempio, molte delle indicazioni operative e tecniche delle campagne di monitoraggio degli aeriformi di Portoscuso, sono poi state recepite all'interno di documenti nazionali quali le Linee Guida MATTM sull'Analisi di Rischio del 2014 e le Linee Guida SNPA sul monitoraggio degli aeriformi del 2018 (SNPA, 2018a, b, c).

Gli approcci innovativi di valutazione adottati hanno riguardato:

- l'applicazione di un nuovo modello per la determinazione dello spessore della zona di miscelazione in ambiente outdoor;
- l'applicazione di un nuovo modello di erosione del vento per la stima della portata di particolato per unità di superficie (P_e) nel percorso critico di inalazione polveri;
- definizione di nuovi valori rappresentativi dei parametri di esposizione (tassi di ingestione di suolo e frequenze di esposizione inalatoria per classi di età) in base anche a studi disponibili a livello nazionale;
- valutazione del percorso di lisciviazione del suolo verso le acque sotterranee utilizzando i nuovi dati relativi ai coefficienti di distribuzione (K_d) e al monitoraggio delle acque di falda;
- l'uso di misure dirette di frazioni/emissioni volatili (*soil gas*, misure di flusso, concentrazioni in aria ambiente) per la valutazione dei rischi associati alla via di inalazione vapori (Hg).

In particolare, per i percorsi di migrazione dei vapori, nonostante le indagini siano state condotte prima della emanazione delle Linee Guida SNPA sul monitoraggio degli aeriformi (SNPA, 2018 a, b, c), i risultati dei monitoraggi sono stati valutati nel contesto delle Linee Guida sopra citate, utilizzando tutte e tre le linee di evidenza (*soil gas survey*, misure di flusso, monitoraggio aria ambiente). Tale valutazione è anch'essa innovativa perché consente anche di confrontare direttamente gli esiti dei diversi tipi di misure e campionamenti che raramente si effettuano contestualmente nei medesimi punti e in più campagne di monitoraggio.

Per la valutazione dell'inalazione vapori a partire dai dati di monitoraggio degli aeriformi è stato utilizzato il software Rome Plus v.1.0d.

Per l'applicazione degli approcci innovativi descritti di seguito sono stati utilizzati strumenti di calcolo per cui è

stata depositata domanda di brevetto all'Ufficio Italiano Marchi e Brevetti in data 11/05/2021.

2.5.1 Altezza della zona di miscelazione in atmosfera per la valutazione dell'inalazione di vapori e polveri

Il Manuale “Criteri Metodologici” prevede l'utilizzo di equazioni di tipo “diffusivo” (per gradiente di concentrazione) che non tengono conto dell'importante apporto di contaminazione all'aria outdoor per effetto delle variazioni di pressione tra suolo e atmosfera (avvezione), riconosciuto a livello scientifico da numerosi lavori. Inoltre, la geometria della zona di “miscelazione” tra il flusso di contaminante proveniente dai terreni e l'aria outdoor viene predeterminata con ipotesi semplificate (box model) che non tengono conto dei meccanismi reali di miscelazione, sovrastimando notevolmente i valori attesi in aria.

L'altezza della zona di miscelazione dell'aria, δ_{air} , è lo spessore di aria, valutato dal piano campagna, nel quale avviene la miscelazione dei contaminanti emessi dal suolo con l'aria ambiente. Questo parametro è generalmente impostato al valore standard di 2 m equivalente all'altezza massima della “zona di respirazione” di un individuo adulto. Tale assunzione limita la miscelazione tra il flusso emissivo di volatili dal suolo e la massa di aria sovrastante ad un volume molto limitato, generando risultati che possono risultare poco realistici e rappresentativi dell'esposizione dei recettori.

Pertanto, si è deciso di verificare se in letteratura esistessero approcci semplificati applicabili alla stima di tale parametro su base sito-specifica.

Esistono diversi modelli di dispersione in atmosfera, questi considerano emissioni:

- puntuali (ad es. camini);
- areali (ad es. bacini/lagunaggi);
- lineari (ad es. strade).

In alcuni modelli è possibile valutare la dispersione di inquinanti riferita al volume d'aria immediatamente sovrastante la fonte emissiva, che prende il nome di “*plume rise*”, ovvero di risalita del pennacchio dalla sorgente di emissione in atmosfera.

Servendosi di uno studio condotto da Carson, J.E. & Moses, H. (1969) sono state confrontate e valutate, utilizzando più di 700 osservazioni reali, quindici equazioni per la determinazione del “*plume rise*” che, a determinate condizioni, può corrispondere all'altezza della zona di miscelazione.

L'altezza di risalita del plume di inquinanti è data da due componenti:

- *effetto buoyancy* dovuto alla differenza di temperatura che provoca un galleggiamento dell'aria calda su quella fredda; tale effetto non è applicabile al caso delle emissioni da suolo contaminato in quanto non ci sono variazioni significative di temperatura;
- *effetto momentum* dovuto alla dispersione meccanica, che diventa importante se l'estensione della sorgente emissiva è elevata (sorgente non puntuale); tale effetto è invece applicabile ai casi di emissione da sorgenti areali quali un suolo contaminato.

La turbolenza atmosferica controlla sia la velocità di miscelazione del pennacchio con l'aria esterna sia il movimento del pennacchio, prima e dopo la miscelazione, che può ridurre la galleggibilità e la quantità di moto dell'effluente quasi a zero. La velocità del vento, la rugosità del terreno e la stabilità sono i fattori primari che determinano l'intensità e lo spettro della turbolenza.

Se la velocità di emissione è piccola rispetto alla velocità del vento, ci sarà un *downwash*, o deflessione. Se la velocità di emissione è molto grande, la velocità di miscelazione con l'aria ambiente aumenterà, con conseguente perdita di galleggiamento e una riduzione dell'aumento del plume. Pertanto, l'aumento del plume raggiungerà un massimo per un valore intermedio di velocità di emissione. I parametri meteorologici che influenzano l'aumento del pennacchio sono la velocità e la stabilità orizzontale del vento. La stabilità non entra nella maggior parte delle equazioni come variabile, ma diverse formule possono essere indicate per varie classi di stabilità.

Sono state utilizzate un totale di 711 osservazioni di risalita del pennacchio e, in base alle caratteristiche dell'emissione (10 diverse sorgenti) ed ai parametri atmosferici, è stato calcolato lo scostamento (errore standard modificato) tra le previsioni delle diverse equazioni e le misure reali.

Al termine della valutazione l'equazione ritenuta migliore per il calcolo dello spessore della zona di miscelazione in aria, e di conseguenza del rischio inalatorio, è quella di Carson-Moses 1967:

$$\delta_{air} = \left[4.12 \frac{V_s * d}{U} \right]$$

dove:

V_s è la velocità di emissione al suolo (cm/s);

U è la velocità media del vento (cm/s);

d è la dimensione della sorgente.

Tale equazione che fornisce il valore più basso dell'errore standard modificato tra previsione del modello e valori misurati.

2.5.2 Valutazione del percorso di inalazione polveri

Per l'inalazione di polveri, in alternativa alla modifica del fattore di emissione di polveri effettuata nella prima fase, si è deciso di adottare un approccio innovativo che ha previsto il calcolo su base sito-specifica della portata di particolato per unità di superficie (P_e), che indica la quantità di polveri emesse per unità di superficie e di tempo.

L'esperienza maturata nell'ambito dell'analisi di rischio ha dimostrato che difficilmente il percorso "inalazione di polveri" presenta criticità, anche in presenza di concentrazioni molto elevate nei terreni (ordini di grandezza superiori alle CSC) di sostanze cancerogene per inalazione di polveri (es. Arsenico e Piombo nel caso in esame).

Nel Manuale "Criteri Metodologici" del 2008 per il parametro P_e (portata di particolato per unità di superficie) viene indicato un valore di default di $6,9 \text{ E-}14 \text{ g/cm}^2\text{s}$. Non vengono tuttavia fornite indicazioni sulla sua

eventuale modifica per tener conto delle condizioni sito-specifiche, quali ad esempio la ventosità che, nel caso in esame, risulta essere importante.

Si è deciso quindi di approfondire la valutazione del percorso "inalazione di polveri" anche attraverso l'analisi di Linee Guida più recenti disponibili a livello internazionale anche al fine di consentire, ove necessario, la valutazione dell'emissione di polveri inalabili da suolo su base sito-specifica. In particolare, si è valutata l'esistenza di indicazioni in letteratura per la stima della portata di particolato al fine di definire di valori sito-specifici aggiornati rispetto a quanto indicato dai "Criteri Metodologici".

È stato pertanto rivalutato l'approccio previsto dalla linea guida USEPA "Soil Screening Guidance" del 1996 (USEPA, 1996), che utilizza il modello di erosione da parte del vento di tipo "unlimited reservoir" come proposto da Cowherd et al., 1985.

Infatti, in una recente linea guida del New Mexico Environment Department sull'Analisi di Rischio sanitario-ambientale di Febbraio 2019 (NMED, 2019), viene riproposto il modello di erosione del vento di USEPA (1996) con nuovi parametri di input comuni sia all'uso industriale che a quello residenziale. Utilizzando i valori dei parametri relativi al Livello 1 di AdR previsti dal documento del New Mexico, si ottiene un valore di default della portata di particolato per unità di superficie $P_e = 1,23 \text{ E-}12 \text{ g/cm}^2\text{s}$ che risulta essere quasi due ordini di grandezza superiore al valore proposto dai "Criteri Metodologici".

Al fine dell'applicazione nel contesto di Portoscuso, si è pertanto deciso di approfondire la stima di tale parametro al fine da un lato di selezionare valori di default ragionevolmente cautelativi e dall'altro di dare delle linee di indirizzo per la determinazione sito-specifica di tale parametro esaminando nel dettaglio il modello "unlimited reservoir" proposto da Cowherd et al., 1985.

Il modello di risollevarimento polveri "unlimited reservoir" consente il calcolo del tasso di emissione medio annuo di polveri sottili PM10 (ovvero di dimensione uguale o inferiore a 10 micron) per unità di superficie secondo l'equazione:

$$P_e = \frac{0,036 \cdot (1 - V) \cdot \left(\frac{[u]}{u_t} \right)^3 F(x)}{3600}$$

dove:

P_e è la portata di particolato per unità di superficie ($\text{g/m}^2\text{s}$)
 u_t è la velocità soglia di attrito al suolo riportata all'altezza di rilevazione della velocità media del vento (cm/s)

V è la frazione di superficie coperta o vegetata (0 – superficie nuda; 1 – completamente coperta)

$[u]$ è la velocità media del vento (cm/s)

$F(x)$ è la distribuzione di probabilità dei valori di velocità del vento che sono superiori alla velocità di soglia di attrito.

L'ipotesi alla base del modello prevede che vi sia una quantità non limitata di materiale erodibile sulla superficie emissiva e pertanto è riferito a superfici spoglie (con scarsa

vegetazione o altro tipo di copertura) e caratterizzate da materiali facilmente erodibili (es. sabbie fini) con limitata presenza (<10%) di materiali più grossolani (ciottoli) in grado di limitare il processo di erosione.

Secondo tale modello la soglia di velocità di attrito del vento al suolo in grado di innescare il meccanismo di erosione è relativamente bassa e il fenomeno è pressoché costante nel tempo (flusso emissivo pressoché continuo).

Le emissioni di polveri sottili sono correlate alla velocità di soglia di attrito, ovvero alla velocità del vento alla superficie del terreno al di sopra della quale le particelle vengono sospese in aria.

La velocità di attrito al suolo viene calcolata sulla base della classificazione granulometrica degli orizzonti più superficiali del terreno, ed in particolare definendo la “moda” della distribuzione granulometrica (Aggregate Size Distribution Mode – ADSM), ovvero la classe granulometrica che rappresenta in percentuale il valore maggiore.

I valori di default dei parametri di input relativi alle caratteristiche di erodibilità della superficie sono stati validati in uno studio specifico (in corso di pubblicazione) confrontando l'emissione calcolata con tale modello (di erosione del vento) con i dati sperimentali relativi alla potenziale erosione della frazione più fine (< 0,063 mm) presente negli orizzonti di suolo più superficiali.

I parametri sito-specifici riferiti al contesto ambientale di Portoscuso sono: la velocità del vento, l'altezza della zona di miscelazione e la dimensione della sorgente.

I risultati ottenuti con l'applicazione del modello di erosione del vento determinano valori di P_e di circa 4 - 5

ordini superiori rispetto al valore di default riportato nei “Criteri Metodologici”, confermando, nel caso di Portoscuso, una potenziale sottostima delle emissioni di polveri inalabili utilizzando l'approccio del Manuale.

2.5.3 Valutazione dei parametri di esposizione per i percorsi diretti

Per i percorsi diretti, sono stati rivalutati i parametri di esposizione in base alla revisione del 2017 del documento “Exposure Factor Handbook” di USEPA (2017). Il documento introduce alcune novità importanti rispetto alle versioni precedenti prese a riferimento dal Manuale “Criteri Metodologici” (APAT, 2008) ed in particolare raccomanda l'uso degli estremi (es. 90-95 mo percentile) dei parametri per la derivazione di “valori di screening” sito-generici (Livello 1), mentre per l'AdR sito-specifica indica di prendere a riferimento le “tendenze centrali” (es. media-mediana). Inoltre, sempre per l'AdR sito-specifica in contesti di tipo residenziale, raccomanda una valutazione di maggior dettaglio delle tipologie di recettori coinvolti, suggerendo l'utilizzo di più specifiche classi di età rispetto al generico “adulto” e “bambino” utilizzati come riferimento per la derivazione dei valori di screening (Livello 1).

Per quel che concerne in particolare l'ingestione di suolo il documento indica che una componente importante dell'esposizione (soprattutto nel caso dei bambini) avviene per contatto delle mani con le polveri contaminate che si depositano su oggetti di uso quotidiano prevalentemente in ambienti indoor (gli ambienti dove si trascorre generalmente la maggior parte del tempo). Il tasso di ingestione

Tabella 2. Valutazione dei parametri di esposizione per ingestione di suolo a partire dal documento USEPA 2017 (scenario residenziale e ricreativo)

Parametro	U.M.	Scenario Residenziale/Ricreativo USEPA 2017			
		Classe 1-6 anni	Classe 6-12 anni	Adulto	Anziano = Adulto
Tasso ingestione suolo e polveri	mg/ giorno	40	30	10	10
Tasso di ingestione suolo (outdoor)	mg/giorno	20	10	5	5
Tasso di ingestione polveri (indoor e outdoor)	mg/giorno	20	20	5	5
Ore outdoor per ingestione suolo	ore/giorno	1,2	2,2	1,4	1,4
Scenario Residenziale Portoscuso					
		Classe 0-6 anni	Classe 7-16 anni	Adulto	Anziano
Frequenza esposizione outdoor (1)	ore/giorno	0,7	0,5	0,9	1,9
Tasso ingestione suolo e polveri (3)	mg/ giorno	23,4	6,8	6,4	13,6
Tasso di ingestione suolo (outdoor) (2)	mg/ giorno	11,7	3,4	3,2	6,8
Tasso di ingestione polveri (indoor e outdoor)	mg/ giorno	11,7	3,4	3,2	6,8
Scenario Ricreativo Portoscuso					
		Classe 0-6 anni	Classe 7-16 anni	Adulto	Anziano
Frequenza esposizione outdoor (1)	ore/giorno	0,7	0,5	0,9	1,9
Tasso ingestione suolo e polveri (3)	mg/ giorno	20,0	12,2	5,8	4,2
Tasso di ingestione suolo (outdoor) (2)	mg/ giorno	10,0	6,1	2,9	2,1
Tasso di ingestione polveri (indoor e outdoor)	mg/ giorno	10,0	6,1	2,9	2,1

(1) SNPA, 2018 c e ISTAT, 2012

(2) Rivalutato in base alle ore/giorno outdoor

(3) Calcolato a partire da tasso di ingestione di suolo (outdoor)

di “default” definito nel documento USEPA (2017) per l’AdR di Livello 1 sito-generico (coincidente con il default del Manuale APAT del 2008) si riferisce quindi ai valori estremi (95mo percentile) dei dati disponibili dei tassi di ingestione di suolo e polveri e pertanto risulta molto cautelativo soprattutto nei casi in cui non vi siano edifici in prossimità delle sorgenti di contaminazione (minore rilevanza dell’ingestione di polveri).

Altra considerazione importante riguarda lo studio (Wilson et al., 2013), considerato per la definizione dei tassi ingestione raccomandati del documento USEPA (2017). Tale studio basa le proprie valutazioni sulle attività svolte dalle diverse tipologie di recettori oltre che sul tempo (ore/giorno) che gli stessi utilizzano nei vari ambienti (indoor/outdoor) e/o nelle varie attività.

Le indicazioni sopra riportate determinano, nel caso in esame, due importanti necessità di revisione dei parametri relativi all’ingestione di suolo:

- l’utilizzo delle tendenze centrali dei valori dei tassi di ingestione;
- un maggior dettaglio nella definizione delle classi di età;
- la valutazione dell’influenza dei tempi di fruizione degli ambienti indoor e outdoor.

Sono stati quindi considerati i valori indicati da USEPA (2017) per i tassi di ingestione di suolo e polveri relativi alle classi di età definiti nello studio Wilson et al., 2013 per lo scenario residenziale/ricreativo. I contributi dell’ingestione di suolo (outdoor) e di polveri (indoor + outdoor) possono essere circa il 50% dell’esposizione totale (Tabella 2).

Per adattare gli studi americani al contesto nazionale sono stati confrontati i tempi di permanenza in ambiente outdoor considerati da Wilson et al., 2013 per la derivazio-

ne dei tassi di ingestione di suolo con le frequenze orarie di esposizione indoor e outdoor utilizzate nella Linea Guida SNPA 17/2018 (SNPA, 2018 c) e derivanti da uno studio ISTAT sulle abitudini di vita di 18.250 famiglie italiane (ISTAT, 2012). Infine, sono stati rivalutati di conseguenza i tassi di ingestione (Tabella 2).

Per quel che concerne il contatto dermico sono stati rivisti i parametri: superficie totale della pelle, superficie della pelle esposta e fattore di aderenza dermica in base alle tendenze centrali revisionate nel 2011 da USEPA (USEPA 2011).

I valori della superficie totale della pelle (tendenza centrale) utilizzati per lo scenario residenziale e ricreativo sono riferiti alle classi di età definite nella Linea Guida SNPA 17/2010. Per ciascuna classe di età è stato selezionato il valore più elevato relativo alle classi incluse nell’intervallo. I valori di superficie di pelle esposta (ovvero quella che generalmente rimane scoperta e potenzialmente a contatto con il suolo contaminato) sono stati cautelativamente stimati per lo scenario residenziale e ricreativo ipotizzando che il recettore indossi abiti leggeri (indumenti con maniche corte e pantaloncini corti).

Relativamente al fattore di aderenza dermica, sono stati utilizzati per lo scenario residenziale e ricreativo i valori delle tendenze centrali (media aritmetica e/o media geometrica) definite sulla base di attività “critiche” (Tabella 3).

Occorre infine rimarcare che, a differenza dell’ingestione, per il contatto dermico non esistono studi accreditati che consentano, come fatto per l’ingestione, di rimodulare i parametri di esposizione in funzione dei reali tempi di contatto del recettore con il suolo contaminato. Quanto sopra ha comportato l’adozione di ipotesi cautelative che, verosimilmente, non riflettono la reale esposizione dei recettori alla contaminazione.

Tabella 3. Valutazione dei parametri di esposizione per contatto dermico con il suolo a partire dal documento USEPA 2011 (scenario residenziale e ricreativo) ed utilizzati per l’AdR fase 2

Parametro	U.M.	Scenario Residenziale/Ricreativo USEPA 2011			
		0-6 anni	7-16 anni	17-65 anni	>65 anni=
Superficie totale della pelle	cm ²	7600	15900	21500	20800
Superficie di pelle esposta (testa, mani, avambraccio, gambe)	%	30,5	18,3	19,9	19,9
		Scenario Residenziale USEPA 2011			
		0-6 anni	7-16 anni	17-65 anni	>65 anni=
Fattore di aderenza dermica	mg/ (cm ² *giorno)	0,128	0,128	0,116	0,116
Attività di riferimento per aderenza dermica	-	Attività scolastiche	Attività scolastiche	Giardinaggio Sistemazione prato	Giardinaggio Sistemazione prato
		Scenario Ricreativo USEPA 2011			
		0-6 anni	7-16 anni	17-65 anni	>65 anni=
Fattore di aderenza dermica	mg/ (cm ² *giorno)	0,164	0,164	0,375	0,116
Attività di riferimento per aderenza dermica	-	Sport all’aperto	Sport all’aperto	Sport all’aperto	Giardinaggio Sistemazione prato

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

L'approccio graduale è stato applicato ipotizzando di sottoporre l'area a due vagli, corrispondenti alle due fasi dell'Analisi di Rischio. Questo ha consentito di diminuire progressivamente i poligoni indagati svincolando le aree non contaminate.

Le sostanze inorganiche rilevate nelle acque sotterranee sono state attribuite al fondo naturale e pertanto non si registrano criticità associate a tele matrice. In questa sezione sono riportati e discussi i risultati delle elaborazioni rispettivamente eseguite nelle due fasi di valutazione del rischio relativa ai terreni.

3.1 Prima fase dell'Analisi di Rischio – AdR “grossolana”

Questa fase molto conservativa ha consentito l'identificazione nelle tre matrici oggetto di indagini e di AdR (top soil, suolo superficiale e suolo profondo) delle aree risultate “non contaminate” (ovvero quelle con concentrazioni al di sotto delle CSC e/o al di sotto dei valori di fondo e/o al di sotto delle CSR a protezione della salute umana e delle acque di falda) e delle aree risultate invece “critiche” su cui si richiedevano ulteriori approfondimenti (Fig. 7). L'Istituto Superiore di Sanità, a seguito delle valutazioni eseguite nelle aree agricole, ha inoltre stimato l'assenza di rischi significativi connessi all'ingestione di vegetali. ISS ha, tuttavia, messo in evidenza la necessità di una maggiore attenzione alla tutela dei bambini, specialmente nella prima fascia d'età (0-3 anni) suggerendo, di differenziare la provenienza dei prodotti alimentari destinati alla dieta dell'infanzia.

Dopo la prima fase di valutazione del rischio rispetto all'area totale indagata (circa 30 Km²):

- il 17% delle aree nel top soil, il 55% nel suolo superficiale e il 59% nel suolo profondo sono risultate conformi alle CSC;

- il 28% delle aree nel top soil, il 68% nel suolo superficiale e l'88% nel suolo profondo sono risultate conformi ai valori di fondo;
- il 90% delle aree nel top soil, il 94% nel suolo superficiale e il 93% nel suolo profondo sono risultate conformi alle CSR;
- il 10% delle aree nel top soil, il 6% nel suolo superficiale e il 7% nel suolo profondo sono risultate critiche.

Le aree critiche dopo la prima fase, tenendo conto di tutti gli orizzonti valutati, coprono una superficie complessiva di circa 3,1 Km², e pertanto circa il 90% delle aree non ha evidenziato criticità nonostante un approccio di valutazione caratterizzato da un elevato grado di cautela.

3.2 Seconda fase dell'Analisi di Rischio – AdR “fine”

La seconda fase di valutazione del rischio ha evidenziato che esclusivamente negli strati più superficiali del suolo (top soil) si registrano criticità che necessitano interventi e azioni volte a gestire i rischi.

I suoli superficiali e profondi, a seguito delle indagini integrative e dell'approfondimento della seconda fase di valutazione del rischio non necessitano di interventi. In particolare, la lisciviazione in falda ha evidenziato potenziali criticità per il piombo (che hanno determinato CSR anche inferiori alle CSC) sia nei suoli superficiali (limitatamente ad un singolo poligono) sia nei suoli profondi. Ciò è dovuto ai valori del coefficiente di distribuzione solido/liquido K_d derivati nelle indagini integrative che in alcuni casi sono risultati inferiori di circa un ordine di grandezza rispetto a quelli determinati nella prima fase dell'AdR prima fase. Tuttavia, occorre osservare che i dati di monitoraggio della falda a monte idrogeologico del polo industriale hanno evidenziato l'assenza di piombo nelle acque, dimostrando di fatto che la potenziale mobilità derivata dai test di eluzione nei terreni (determinazione del K_d) non impatta in maniera significativa le acque.

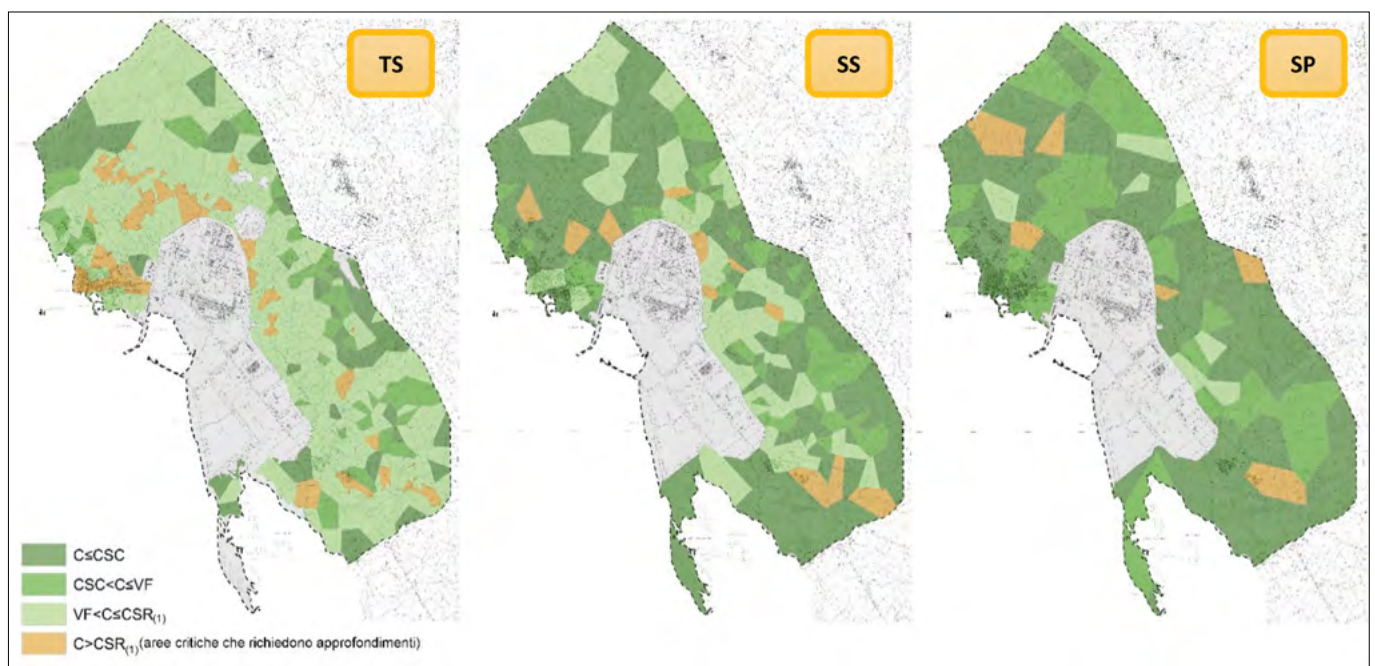


FIGURA 7. Risultati prima fase dell'Analisi di Rischio: aree non contaminate (verde scuro: conformità alle CSC/VE, verde chiaro: conformità alle CSR) e aree critiche (giallo: non conformità alle CSR) nei diversi orizzonti di suolo (top soil, suolo superficiale e suolo profondo).

Questo ha confermato le ipotesi del modello concettuale che imputa le criticità ambientali ai fenomeni di contaminazione passiva che non ha impattato significativamente gli strati più profondi del suolo e le acque sotterranee.

Gli esiti della seconda fase dell'AdR ed in particolare le innovazioni introdotte hanno consentito di limitare le necessità di azioni di gestione del rischio nel top soil ad un'area complessiva di circa 100.000 mq.

Per meglio illustrare i nuovi approcci di valutazione adottati in questa fase, i relativi risultati per i percorsi diretti e l'inalazione di polveri sono stati messi a confronto con quelli ottenuti applicando le modalità "standard" conformi al Manuale "Criteri metodologici" (APAT, 2008). Infine, vengono commentati gli esiti della valutazione dei monitoraggi dei vapori di mercurio che comunque non hanno determinato criticità significative.

3. Confronto degli approcci di valutazione dei percorsi diretti e dell'inalazione di polveri

Il nuovo approccio di valutazione dei parametri di esposizione utilizzando le tendenze centrali associate ai reali tempi di fruizione delle aree determina valori di CSR più elevati per i percorsi diretti rispetto a quelle determinate nella prima fase.

Ciò implica che nella maggior parte delle aree critiche dell'AdR prima fase i percorsi diretti non rappresenterebbero

più una criticità se rivalutati con il nuovo approccio (Fig. 8).

Per quel che concerne, invece, l'emissione di polveri, le CSR ottenute con il nuovo approccio sono più basse di quelle ottenute nella prima fase dell'AdR, pur avendo adottato anche nella prima fase un fattore di emissione di polveri più conservativo del default dei "Criteri Metodologici". Pertanto, con il nuovo approccio, sono state identificate aree che presentano criticità legate al percorso inalazione di polveri (Fig. 9).

Si può quindi concludere che quanto previsto dai "Criteri metodologici" (APAT, 2008) potrebbe portare in alcuni casi ad una sottostima dei rischi associati all'inalazione di polveri, soprattutto nei casi in cui gli strati più superficiali di suolo (top soil) risultano più contaminati di quelli sottostanti, come nel caso in esame. Viceversa, si registra una potenziale sovrastima degli effetti legati all'ingestione di suolo.

3.4 Valutazione delle misure di vapori di mercurio

In conformità alle Linee Guida SNPA sul monitoraggio dei vapori (SNPA, 2018a, b, c) sono di seguito riassunti i risultati ottenuti in termini di rischio (*Hazard Index*) associato ai valori misurati nelle campagne di monitoraggio del mercurio volatile nelle matrici aeriformi (*soil gas*, flusso, aria ambiente)

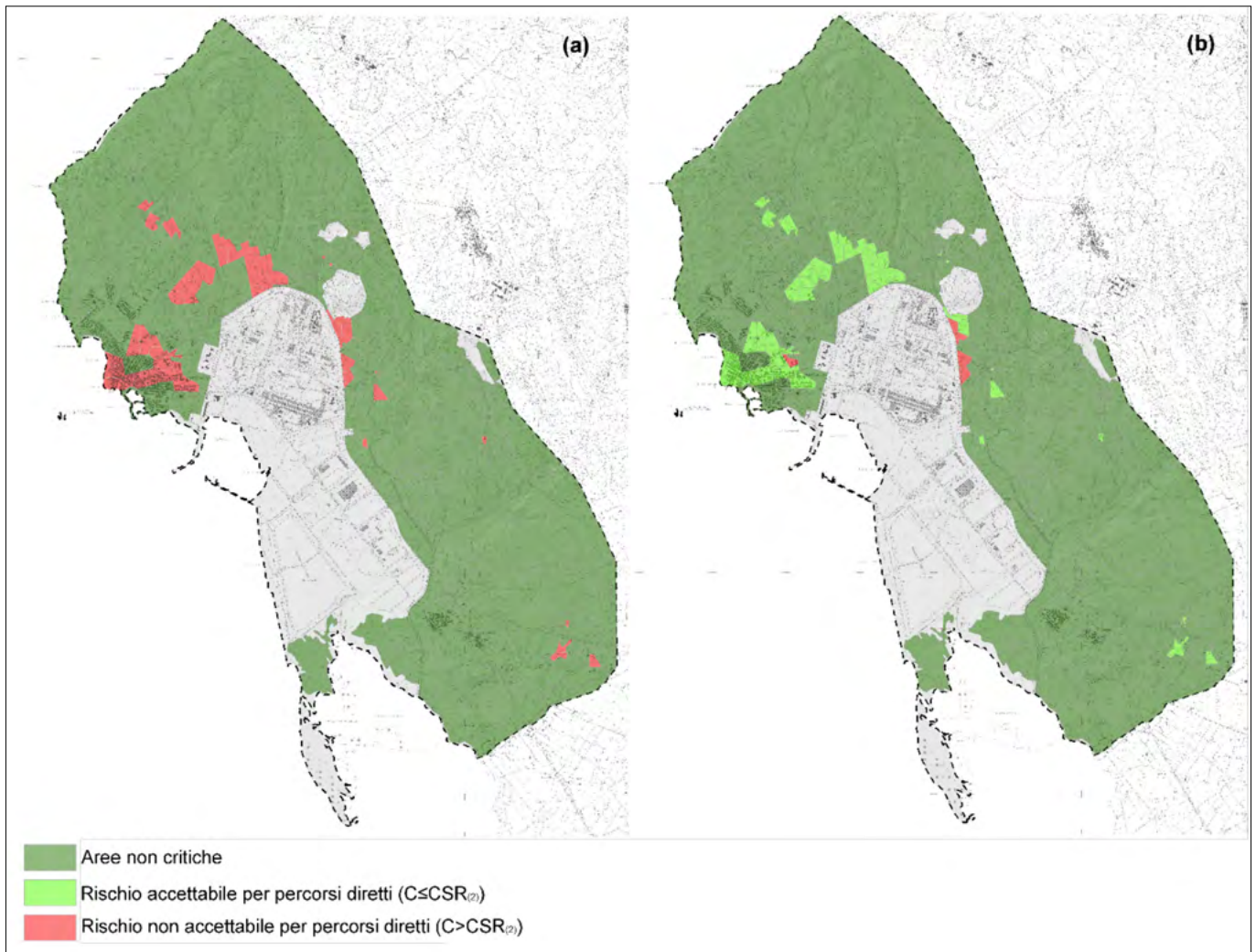


FIGURA 8. Confronto tra i risultati ottenuti con l'approccio "Criteri" (a) e nuovo approccio (b) per i percorsi diretti.

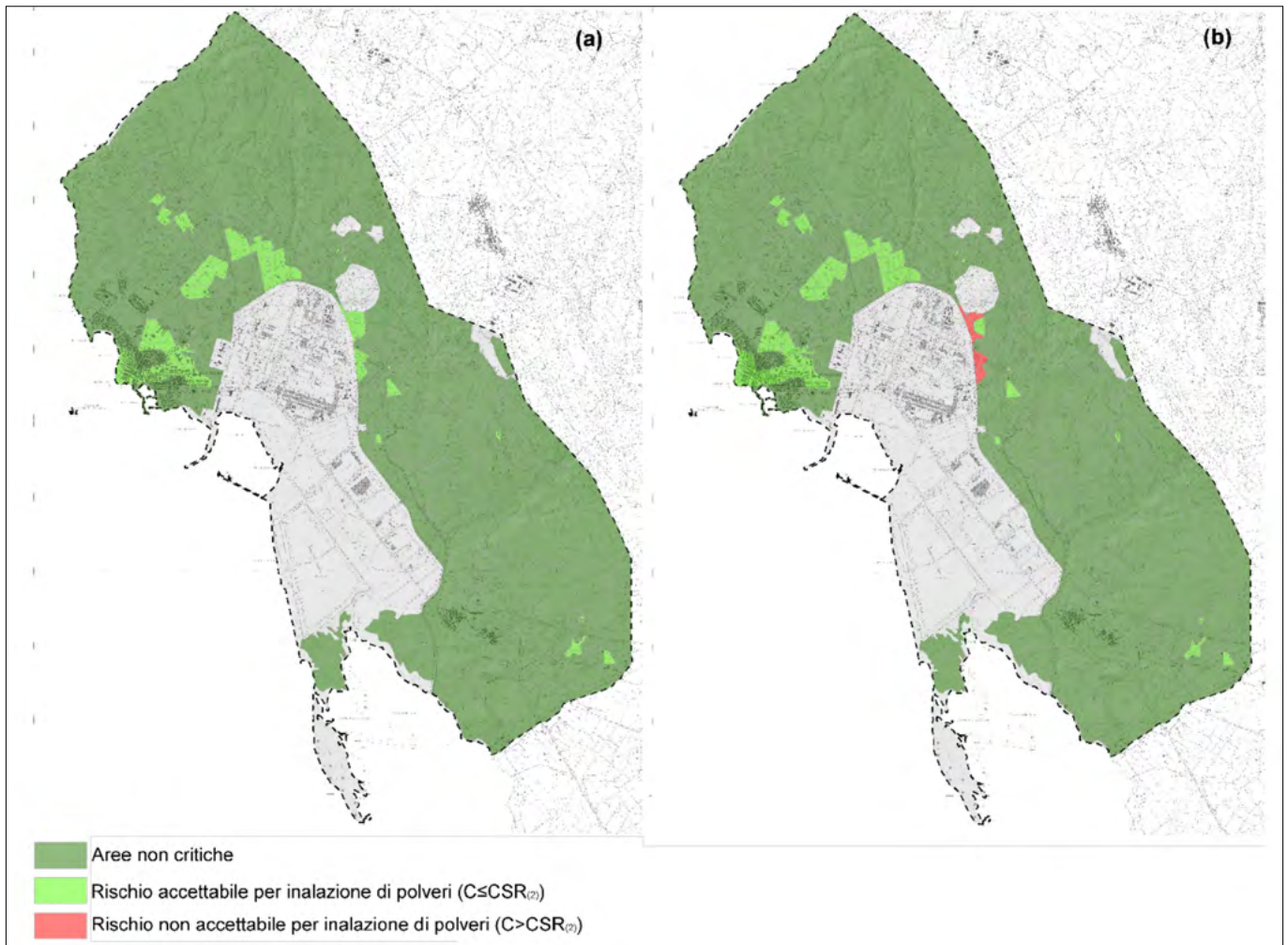


FIGURA 9. Confronto tra i risultati ottenuti con l'approccio "Criteri" (a) e nuovo approccio (b) per l'inalazione di polveri.

Nella campagna di luglio 2013 e nella campagna di ottobre 2013 (Fig. 10) il confronto tra le due linee di evidenza (misure di *soil gas* in sonda e misure di flusso) ha evidenziato che:

- il rischio associato alle misure di flusso è tendenzialmente più elevato rispetto a quello relativo alle sonde di *soil gas*; nei casi in esame la misura di flusso risulta quindi essere maggiormente sensibile e rappresentativa dei rischi associati all'inalazione di vapori di mercurio;
- i valori misurati nei gas in sonda e le misure di flusso sono difficilmente correlabili tra di loro in quando le diverse linee di evidenza misurano fenomeni diversi che sono notevolmente influenzati sia dal contesto geologico locale sia in maniera importante dalle condizioni meteorologiche;
- i valori di rischio più elevati per entrambe le linee di evidenza sono associati all'esposizione indoor, in linea con tutte le indicazioni internazionali (USEPA, 2015) sull'inalazione vapori.

Poiché in entrambe le campagne del 2013 sono stati registrati valori di rischio lievemente superiori alla soglia di accettabilità associati a scenari di esposizione sensibili, ossia assimilabili a residenziale, è stata eseguita nell'autunno 2017 una terza campagna per verificare i risultati ottenuti. In aggiunta alle due linee di evidenza delle campagne del 2013 sono state aggiunte anche misurazioni in aria ambiente.

Gli esiti dei campionamenti eseguiti a ottobre 2017 evidenziano l'assenza di criticità legate all'inalazione di vapori

(Fig. 11) e i dati misurati in aria ambiente hanno confermato la sostanziale assenza di vapori di mercurio (tutte le stazioni di monitoraggio sotto rilevanza analitica ad eccezione del punto DV1 che supera di poco la rilevanza).

A conclusione delle valutazioni sui monitoraggi di vapori eseguiti, è possibile sostenere che le indagini integrative evidenzino complessivamente come non critici i percorsi di inalazione indoor e outdoor. Infatti, le potenziali lievi criticità relative alle misure di flusso nelle campagne del 2013 hanno riguardato l'estrapolazione all'indoor di monitoraggi eseguiti all'esterno degli edifici, che può risultare in una stima non rappresentativa della reale emissione di vapori di mercurio negli ambienti chiusi.

4. CONCLUSIONI

L'approccio graduale previsto dalla procedura di analisi di rischio applicata al territorio comunale di Portoscuso ha reso lo strumento flessibile e adattabile ai diversi livelli di approfondimento del modello concettuale.

Il primo step più conservativo di valutazione del rischio è stato molto efficace nell'identificare gran parte dell'area come non contaminata (assenza di rischi significativi per la salute umana e l'ambiente), consentendo anche l'investimento di una società elettrica per un esteso campo eolico. Inoltre, ha consentito di focalizzare l'ulteriore approfondimento delle indagini/valutazioni sulle restanti aree e percorsi critici.

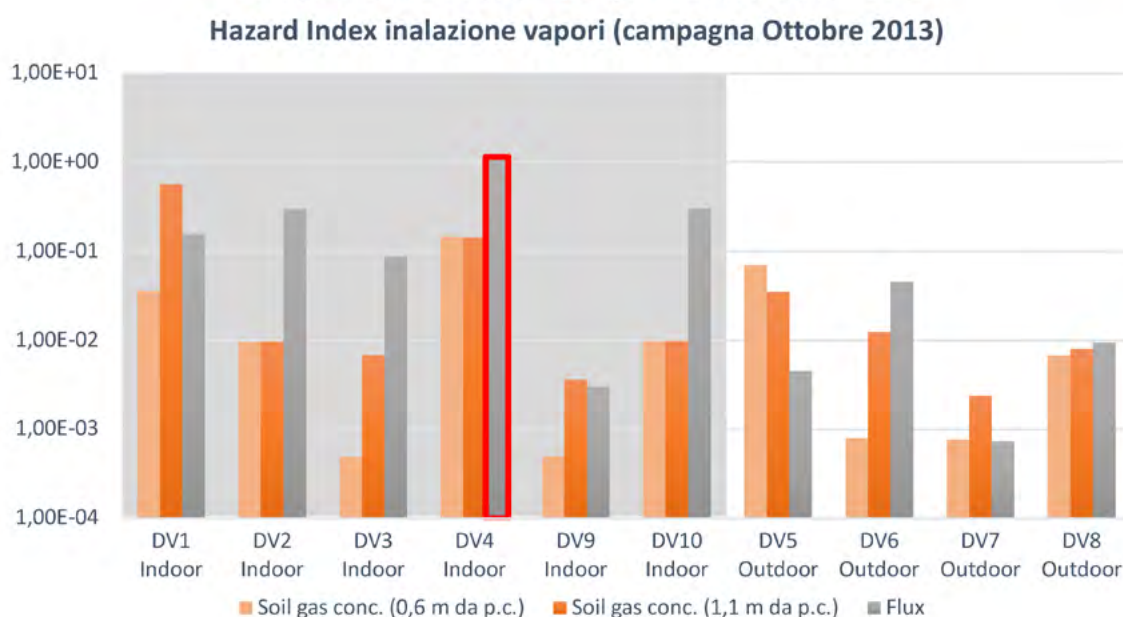
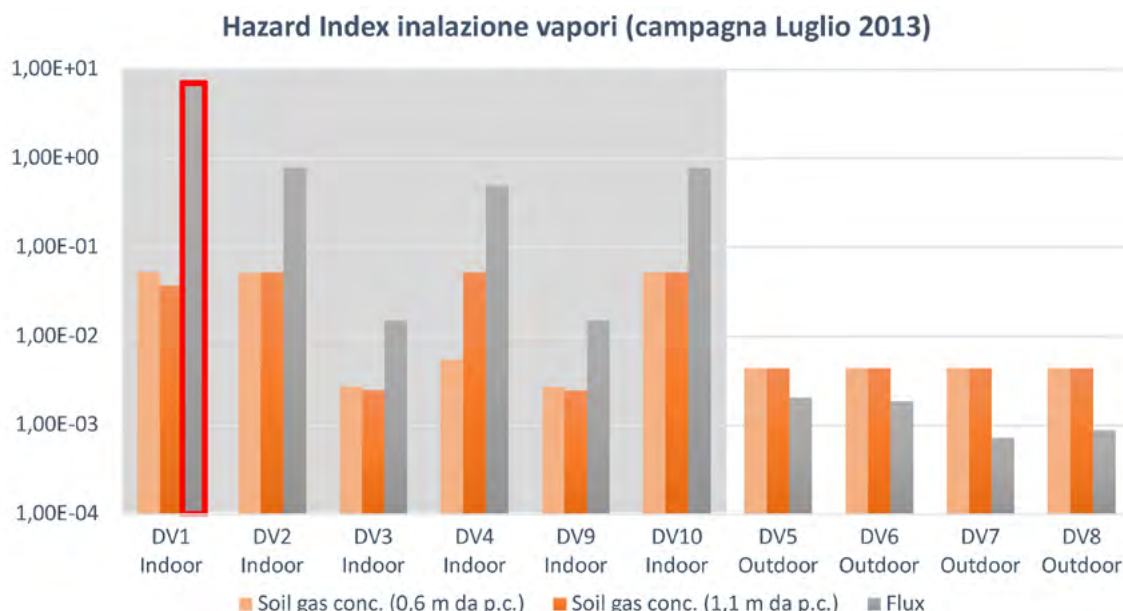


FIGURA 10. Risultati delle campagne monitoraggio vapori di mercurio 2013. Confronto tra linee di evidenza (misure di soil gas in sonda e misure di flusso).

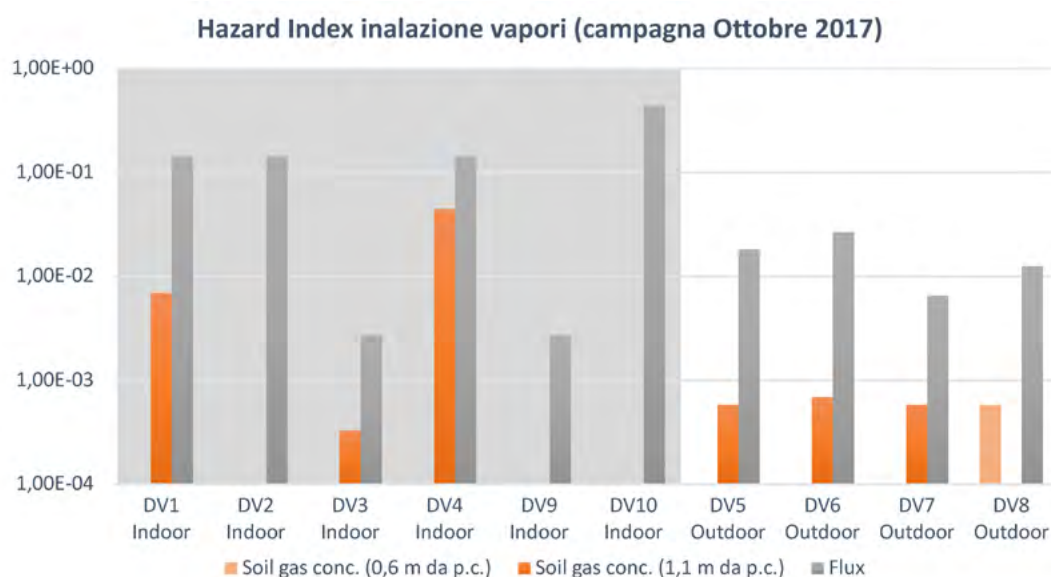


FIGURA 11. Risultati delle campagne monitoraggio vapori di mercurio 2013. Confronto tra linee di evidenza (misure di soil gas in sonda e misure di flusso).

Nella seconda fase di valutazione del rischio, gli approcci innovativi applicati sia alle indagini (valutazione delle frazioni mobili di contaminazione) sia alla valutazione (modelli di trasporto avanzati e valutazione dell'esposizione), hanno consentito di:

- escludere rischi significativi associati all'inhalazione di vapori indoor/outdoor e alla lisciviazione del suolo nelle vie delle acque sotterranee;
- ridurre le aree critiche associate al contatto diretto con il suolo,
- valutare meglio le risospensioni delle polveri dal suolo, percorso sensibile in caso di area diffusamente interessata da fall-out aereo.

In conclusione, dopo la dettagliata valutazione dei rischi, il comune di Portoscuso potrà:

- i. chiudere il procedimento di bonifica per le aree che non presentano rischi significativi per la salute umana e l'ambiente senza alcuna restrizione;
- ii. identificare le azioni di gestione del rischio limitatamente alle aree che si sono rivelate critiche dopo la seconda fase;
- iii. pianificare eventuali opere di bonifica a scala molto locale, in aree dove le azioni di gestione non sono efficaci o non applicabili.

L'approccio complessivo ha evitato indagini e bonifiche estensive in un'area vasta diffusamente contaminata, rendendone sostenibile l'intera gestione.

BIBLIOGRAFIA

- APAT, ISS, ISPESL, ARPA, APPA (2008). *Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti Contaminati*. Revisione 2 maggio 2008.
- APAT, ISS (2007). *Metodo per la determinazione sperimentale del coefficiente di ripartizione solido-liquido ai fini dell'utilizzo nei software per l'applicazione dell'analisi di rischio sanitario ambientale sito specifica ai siti contaminati*.
- APAT (2008). *Piano di caratterizzazione delle aree esterne al polo industriale di Portovesme*. Nota APAT n. 8898.
- CARSON J.E. E MOSES H. (1969). *The Validity of Several Plume Rise Formulas*. Journal of the Air Pollution Control Association, 862-866.
- COMUNE DI PORTOSCUSO UFFICIO AMBIENTE (2014). *Piano operativo di lavoro*.
- COMUNE DI PORTOSCUSO (2009). *Piano di caratterizzazione aree esterne al polo industriale di Portovesme*. nota n. 299/2009.
- COMUNE DI PORTOSCUSO (2018). *Nota sull'esecuzione dei lavori afferenti il monitoraggio delle aree esterne alla zona industriale in agro del Comune di Portoscuso*.
- COMUNE DI PORTOSCUSO (2019). *Risultati delle attività di investigazione*.
- COWHERD C., MULESKI G.E., ENGLEHART P.J., GILLETTE D.A. (1985). *Rapid assessment of exposure to particulate emissions from surface contamination sites*. EPA/600/8-85/002.
- DAGAN G. (1982). Stochastic modeling of groundwater flow by unconditional and conditional probabilities, 1. Conditional simulation and the direct problem, Water Resources Research, 18, pp.813-833.
- DOMENICO P.A. E SCHWARTZ F.W. (1998). *Physical and Chemical Hydrogeology*. New York: John Wiley and Sons.
- ENEL (2008). *Piano di caratterizzazione aree nel Comune di Portoscuso (CI)*. nota n. 524150.
- GAZZETTA UFFICIALE DELLA REPUBBLICA ITALIANA (2006). Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152. e.s.m.i., n. 88, 14 aprile 2006. Suppl. Ordinario n. 96. Roma.
- ISPRA, Comune di Portoscuso (2011). *Risultati delle attività di investigazione ed analisi di rischio*.
- ISPRA (2009). *Protocollo per la definizione dei valori di fondo per le sostanze inorganiche nelle acque sotterranee*.
- ISS, INAIL (2018). *Documento di supporto Banca dati ISS-INAIL*.
- ISTAT (2012). *Uso del tempo. Qualità della vita quotidiana benessere e uso del tempo anni 2008-2009*.
- MATTM (2014). *Linee guida per l'applicazione dell'analisi di rischio sito specifica*.
- NMED (NEW MEXICO ENVIRONMENTAL DEPARTMENT) (2019). *Risk Assessment Guidance for Site Investigations and Remediation. Volume I Soil Screening Guidance for Human Health Risk Assessments*.
- SALHOTRA A.M., MINEART P., SHARP-HANSEN S., ALLISON T.L. (1993). *Multimed: the multimedia exposure assessment model for evaluating the land disposal of wastes-model theory*. United States.
- SNPA (2018a). *Progettazione del monitoraggio di vapori nei siti contaminati. Appendice A campionamento di gas interstiziali (soil gas survey) in modalità attiva. Appendice B misure di flusso (flux chambers) in modalità attiva. Appendice C sistemi di monitoraggio passivo del soil gas*. Delibera del consiglio SNPA. Seduta del 03.10.2018. Doc. n. 41/18.
- SNPA (2018b). *Metodiche analitiche per le misure di aeriformi nei siti contaminati*. Delibera del consiglio SNPA. Seduta del 03.10.2018. Doc. n. 41/18.
- SNPA (2018c). *Procedura operativa per la valutazione e l'utilizzo dei dati derivanti da misure di gas interstiziali nell'analisi di rischio dei siti contaminati*. Delibera del consiglio SNPA. Seduta del 03.10.2018. Doc. n. 41/18.
- Theolab (2017). *Monitoraggio gas interstiziali presso aree del Comune di Portoscuso (CI)*.
- USEPA (1996). *Soil Screening Guidance: Technical Background Document*. EPA/540/R-95/128, NTIS No. PB89-159396.
- USEPA (2011). *Exposure Factors Handbook*. DC; EPA/600/R-09/052F.
- USEPA (2015). *Assessing and Mitigating the Vapor Intrusion Pathway from Subsurface Vapor Sources to Indoor Air*. OSWER Publication 9200.2-154.
- USEPA (2017). *Update for Chapter 5 of the Exposure Factors Handbook Soil and Dust Ingestion*. Washinton D.C.
- WILSON R., JONES-OTAZO H., PETROVIC S., MITCHELL I., BONVALOT Y., WILLIAMS D., RICHARDSON G.M. (2013). *Revisiting soil and dust ingestion rates based on hand-to-mouth transfer*. Human Ecol Risk Assess 19:158-188.

5.

ASPETTI NORMATIVI/GEOLOGIA FORENSE

GEOPROVE S.R.L. opera nel campo dell'indagine geognostica a supporto della geologia, idrogeologia, geotecnica e ambiente.

L'esigenza di rispondere ad una crescente domanda di servizi nel settore ambientale e la maggiore sensibilizzazione dell'opinione pubblica ha spinto Geoprove a equipaggiarsi con mezzi logistici e softwares che sono di supporto alla progettazione di piani di bonifiche.

GEOPROVE S.R.L. EFFETTUA SUL SUOLO E SOTTOSUOLO: INDAGINI, ANALISI DI RISCHIO E CARATTERIZZAZIONI

In particolare:

- Realizzazione di piezometri fino a 300 mm di diametro.
- Sondaggi ambientali con sistema GEOPROBE.
- Sondaggi ambientali con perforatrici Comacchio GEO 305 – 405 e 602, Casagrande C5 XP-2 e CMV MK600, utilizzando carotieri ambientali.
- Monitoraggio geoelettrico (2D e 3D) permanente e continuo delle barriere di impermeabilizzazione di una discarica e verifica di integrità del telo HDPE.
- Installazione di piezometri e monitoraggio in remoto del livello idrico di falde.
- Monitoraggio periodico dello stato qualitativo delle acque di falda.



Sede legale e Laboratorio Terre e Rocce: Via 2 giugno, 73049 Ruffano (LE) · P.IVA 03940580750

Laboratorio Materiali da Costruzione: Via Falcone, Lotto 26, Zona Industriale, 73049 Ruffano (LE)

Sede Operativa: Via Olanda, Zona Industriale Surbo, 73010 Lecce (LE) · PEC:geoprove.srl@legalmail.it

Tel. e Fax: 0833 692992 · Cell. 329 3599093

Lab. ZI tel. 0833 694078 · info@geoprove.eu

amministr@geoprove.eu



CHIMILAB

LABORATORIO DI ANALISI CHIMICHE FISICHE E BATTERIOLOGICHE

ALIMENTI · ACQUA · ARIA · SUOLO · RIFIUTI · EMISSIONI · AMIANTO · GAS FREE · RADON · RUMORI



LABORATORIO ACCREDITATO UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018 ACCREDIA LAB. N. 1750L.

Autorizzato dal Ministero della Salute ad eseguire analisi su materiali contenenti amianto con codice n° 323 PUG 16.

CHIMILAB s.r.l. dispone di un attrezzato laboratorio chimico e microbiologico in grado di svolgere le più sofisticate analisi su tutte le matrici ambientali.

I NOSTRI PRINCIPALI SERVIZI SONO:

- ✓ Analisi chimico-fisiche per la classificazione e caratterizzazione dei rifiuti finalizzata all'attribuzione dei codici EER ed all'ammissibilità in discarica e/o al recupero.
- ✓ Ricerca di fibre di amianto su materiali massivi e prodotti per l'edilizia, monitoraggio fibre aerodisperse e analisi su acqua, terreni, rifiuti.
- ✓ Verifica contaminazione di suoli e acque sotterranee, con determinazione di tutti i parametri previsti dalle tabelle 1 e 2 dell'All. 5, Parte IV del D. Lgs. 152/2006.
- ✓ Caratterizzazione delle terre e rocce da scavo ai sensi del D.P.R. 120/2017.
- ✓ Caratterizzazione sedimenti marini secondo quanto previsto dal D.M. 173/2016.
- ✓ Monitoraggio aria ed emissioni in atmosfera.
- ✓ Consulenza aziendale relativamente ad autorizzazioni ambientali, bonifiche e di igiene industriale.

Sede legale: Viale Degli Artigiani, 13 · 73049 Ruffano (LE) · PI 05079940754

Sede operativa: Via F.lli Bandiera, 10 · 73042 Casarano (LE)

Mail: amministr@chimilabsrl.eu · laboratorio@chimilabsrl.eu · **Tel e Fax:** 0833 1857699

SISTEMA DI GESTIONE QUALITÀ UNI EN ISO 9001

SISTEMA DI GESTIONE SALUTE E SICUREZZA UNI ISO 45001

SISTEMA DI GESTIONE AMBIENTALE UNI EN ISO 14001

Riflessioni e prospettive per un approccio traslazionale nei SIN

Reflections and perspectives for a translational approach in NPCCS

RACHELE CASTRO^{1*}, FRANCESCO CANCELLIERI², FABIO CIBELLA³, FRANCESCO LAGANI⁴, SIMONE MODUGNO⁵, VINCENZO PICCIONE⁶, ANDREA DE GAETANO¹⁻⁷

(^{1,3,7}) Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto per la Ricerca e l'Innovazione Biomedica (CNR-IRIB)

(²) AssoCEA Messina APS

(⁴) Camera di Commercio di Crotona, Consulta Provinciale Marittima Camerale di Crotona (CCIAA)

(^{5,6}) Istituto di Ricerca, Sviluppo e Sperimentazione sull'Ambiente ed il Territorio (IRSSAT)

(⁷) Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Analisi dei Sistemi ed Informatica "Antonio Ruberti", BioMatLab (CNR-IASI)

*Corresponding author

E-mail: rachele.castro@irib.cnr.it (R. Castro), ceamessina@tiscali.it (F. Cancellieri), fabio.cibella@irib.cnr.it (F. Cibella), ufficio.presidenza@kr.camcom.it (F. Lagani), simonemodugno@pec-biologi.it (S. Modugno), vincenzopiccione@yahoo.it (V. Piccione), andrea.degaetano@biomatematica.it (A. De Gaetano)

SOMMARIO

Gli autori, sulla base delle esperienze maturate anche nell'ambito del progetto CISAS (Centro Internazionale di Studi avanzati su Ambiente, ecosistema e Salute umana) e degli studi sull'esposizione neonatale (*Neonatal Environment and Health Outcomes cohort* - NEHO), realizzati nelle aree SIN di Milazzo-Valle del Mela, Augusta-Priolo e Crotona, eleggendo il SIN di Crotona come caso rappresentativo, condividono alcune riflessioni operative nonché alcuni possibili approcci innovativi per il superamento delle criticità che ancora oggi rendono complessa la gestione dei SIN.

Parole chiave: Hi-tech, modelli matematici, NEHO, rischi ambientali

ABSTRACT

In this paper, the authors, based on the experiences gained also during the CISAS project (*International Center for Advanced Studies on the Environment, Ecosystem and Human Health*) and the studies on neonatal exposure (*Neonatal Environment and Health Outcomes cohort* - NEHO), carried out in the SIN areas of Milazzo-Valle del Mela, Augusta-Priolo and Crotona, share some operational reflections as well as some possible innovative approaches for overcoming the critical issues that today still make complex the management of the National Priority Contaminated Sites (NPCS). This was obtained by electing the NPCS of Crotona as a representative study case.

Keywords: Hi-tech, mathematical models, NEHO, environmental risks

1. INTRODUZIONE

La caratterizzazione e il monitoraggio dei Siti di Interesse Nazionale (SIN), sono storicamente attività complesse e delicate. Non è un caso che, a distanza di quasi due

decadi da quando sono stati introdotti normativamente, restano una problematica prioritaria da gestire e risolvere sotto il profilo sociale, sanitario e ambientale, in un contesto di grande dinamicità e conseguente evoluzione normativa.

La risoluzione delle problematiche collegate ai SIN si possono configurare anche come occasione e opportunità per sperimentare nuovi approcci a vecchi problemi.

Il SIN di Crotona, per tutta una serie di dinamiche che hanno caratterizzato la sua costituzione e gestione, può essere eletto come rappresentativo di una vasta gamma di criticità amministrativo-gestionali e ambientali.

Gli autori, nel corso della trattazione, porranno all'attenzione del lettore le *best practice* e le riflessioni maturate nell'ambito della loro esperienza professionale, con l'intento di contribuire ad aggiungere un tassello utile al panorama decisionale e conoscitivo che sta caratterizzando questa era di transizione.

Dopo aver evidenziato gli aspetti giuridico-amministrativi più significativi e, per certi versi paradossali, legati al SIN Crotona, si procederà illustrando due importanti progetti scientifici che, grazie alle loro caratteristiche, hanno percorso i tempi anticipando molti orientamenti tipici oggi del Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza (PNRR).

La parte conclusiva dell'articolo contiene alcuni spunti operativo-metodologici.

2. IL SIN DI CROTONE TRA COMPLESSITÀ GIUDIZIARIA E INIZIATIVE INNOVATIVE

2.1 Aspetti territoriali e giudiziari

2.1.1 Inquadramento territoriale

Il SIN *Crotona-Cassano-Cerchiara* è stato incluso nell'elenco dei Siti di Bonifica di Interesse Nazionale dal D.M. n. 468/2001 e con D.M. 26 novembre 2002 è stata individuata la perimetrazione ai sensi dell'art. 1 comma 4 della Legge n. 426/1998.

Attualmente, a seguito della ridefinizione del perimetro avvenuta nel 2017 con apposito Decreto, l'area perimetrata a terra ricadente all'interno del Comune di Crotona è pari a circa 884 ha e quella perimetrata a mare è pari a circa 1.448 ha (compresa l'area portuale largamente intesa). È possibile distinguere una macro-area (circa 510 ha), ubicata a Nord del centro abitato di Crotona e una più piccola (circa 20 ha), posta a Sud comprendente la discarica in località Tufolo – Farina (superficie circa 7 ha) e aree con presenza di C.I.C. (Conglomerato Idraulico Catalizzato, manufatto di origine antropica), per una superficie totale pari a circa 14 ha.

Nella macroarea di Crotona, che include aree pubbliche (n. 7) e private (n. 151), è possibile distinguere: un'area a destinazione industriale, dove operano oltre cento soggetti privati oltre che le aree dismesse (ex Pertusola, ex Fosfotec ed ex Agricoltura di pertinenza della società Eni Rewind S.p.A.); l'“Area archeologica” (circa 80 ha); la fascia costiera prospiciente la zona industriale, compresa tra la foce del fiume Esaro a sud e quella del fiume Passovecchio a nord, include le discariche c.d. a mare ex Pertusola ed ex Fosfotec e le aree demaniali fluviali ed aree prive di insediamenti antropici.

Il SIN comprende anche n. 3 discariche ricadenti nei Comuni di Cassano allo Ionio e Cerchiara di Calabria (Provincia di Cosenza), che distano circa un centinaio di km dal sito di Crotona, estese 1,8 ha oltre a n. 3 aree con una superficie complessiva pari a 339 ha.

Le principali contaminazioni rilevate nell'ambito del SIN sono da metalli pesanti (arsenico, cadmio, mercurio, piombo, zinco, etc.) e non, composti inorganici, composti organici di varia natura, ivi inclusi gli alifatici clorurati, materie prime di natura chimica e metallurgica, residui di lavorazione ad elevato contenuto di radioattività (NORM) e C.I.C.

2.1.2 Cenni sulle attività industriali e le vicende giudiziarie

Pertusola Sud S.p.A. è stata fino al 1999, assieme al polo industriale di Portovesme (Comune di Portoscuso – Sardegna), una delle industrie metallurgiche più importanti d'Italia riuscendo a coprire quasi la metà del fabbisogno nazionale; produceva semilavorati e leghe di zinco. Nell'agosto del 2000 Enirisorse S.p.A. vendeva l'intero capitale azionario detenuto in Pertusola Sud S.p.A. a Zincocalabria S.p.A., facente capo al gruppo italiano Cogefin S.p.A., operante prevalentemente nel settore dello zinco, per poi rientrare in proprietà del gruppo ENI tramite la controllata. Nel febbraio del 2002 Pertusola Sud S.p.A., in liquidazione, è stata fusa con Singea S.p.A. (successiva denominazione di Enirisorse S.p.A.), a sua volta incorporata nel novembre del 2002 da Enichem S.p.A. la quale, dal maggio 2003, ha assunto la denominazione sociale di Syndial S.p.A., ed oggi Eni Rewind S.p.A.

L'area su cui insisteva Pertusola Sud S.p.A. aveva un'estensione territoriale di oltre 40 ha e lo stabilimento era ubicato a circa due Km a Nord-Ovest del centro abitato di Crotona, su un terreno che degrada verso il mare. Lo stabilimento Pertusola, operativo per circa ottanta anni,

produceva principalmente zinco attraverso il processo di trattamento termico delle *blende*, materiali costituiti quasi totalmente da solfuro di zinco e, altresì, acido solforico, cadmio, germanio, indio, solfato di piombo, malte argentifere e scorie metallurgiche. La lavorazione dello zinco in nuclei di *ferrite* ha comportato, nel corso degli anni, problemi di smaltimento e stoccaggio gestiti ricorrendo a varie tecniche e metodi.

Il D.M. Ambiente e Tutela del Territorio n. 468 del 18 settembre 2001 e il D.M. del 26 novembre 2002 sanciscono l'identificazione dello stabilimento Pertusola Sud S.p.A. e dell'area limitrofa come *Sito di Interesse Nazionale* e ne dispongono la sua perimetrazione da sottoporre ad attività di bonifica nelle aree industriali dismesse, nella fascia costiera contaminata da smaltimento abusivo di rifiuti industriali e nel relativo specchio acqueo prospiciente l'area. Il D.M. n. 468/2001 recita «*l'industria della Pertusola ha stoccato all'interno dello stabilimento un volume elevato di ferrite di zinco*», fornendo una descrizione dettagliata dello stato, delle principali caratteristiche ambientali, dei costi della messa in sicurezza e/o bonifica (all'epoca stimato 62 miliardi di lire) e della pericolosità delle aree.

Quanto al *piano di caratterizzazione*, veniva reso noto come i risultati di un primo studio indicassero, all'interno dello stabilimento Pertusola S.p.A., la presenza di una contaminazione diffusa di metalli pesanti (in particolare zinco, cadmio, piombo, rame e arsenico) sia nel suolo sia nelle acque sotterranee.

Il SIN *Crotona-Cassano-Cerchiara* è stato perimetrato con D.M. Ambiente del 26 novembre 2002 (G.U. n. 17 del 22 gennaio 2003). Con successivo Decreto prot. n. 304 del 9 novembre 2017 a firma del Ministro dell'Ambiente (G.U. Serie Generale n. 281 del 1 dicembre 2017) è stato ridefinito il perimetro del SIN per quanto riguarda le aree a terra, includendo i siti con presenza di C.I.C.

2.1.3 Le vicende successive alla sospensione dell'attività produttiva

Terminata l'attività produttiva, il 15 marzo 2000 Pertusola presentava, ai sensi del D.Lgs. n. 22 del 1997, un progetto spontaneo di bonifica del sito che sarebbe stato formalmente approvato con deliberazione della Giunta comunale di Crotona n. 90 del 23 marzo 2000 e con l'obbligo di estendere le analisi, come deliberato nella Conferenza dei Servizi del 22 marzo 2000, alle aree limitrofe del sito industriale.

Il 20 aprile 2001 veniva autorizzata una seconda fase di indagini finalizzata all'acquisizione di ulteriori informazioni per la caratterizzazione delle aree esterne allo stabilimento, come prescritto dall'O. n. 1383 del 2001.

Con O.P.C.M. n. 3149 dell'1 ottobre 2001 il Ministero dell'Interno incaricava il Presidente della Regione Calabria, quale Commissario delegato, di elaborare un Piano di bonifica e adottare tutte le misure di ripristino necessarie anche in danno di soggetti obbligati sperando, se necessario, gli opportuni rimedi giudiziali ed amministrativi per ottenere il risarcimento del danno non eliminabile con ripristino ambientale.

Ulteriori e complesse vicende giudiziarie hanno fatto sì che, a seguito dell'azione avviata il 20 settembre 2002, l'allora Asl n. 5 di Crotona rilevasse la presenza di sostanze pericolose per la popolazione e venisse intimato a Singea S.p.A. di dare avvio alla demolizione degli impianti e delle strutture dell'ex stabilimento di Pertusola Sud S.p.A.

Il Commissario delegato, con ordinanza n. 2058 del 2002, obbligava Singea S.p.A. a provvedere alla messa in sicurezza degli impianti e delle strutture nonché a trasmettere all'ufficio del Commissario il programma degli interventi.

Venute meno le condizioni richieste dalla Legge n. 225 del 1992 (O.P.C.M. n. 3645 del 2008), veniva dichiarata la cessazione del regime straordinario d'urgenza del Commissario delegato e lo stesso dichiarava il 3 luglio 2008 la conclusione delle operazioni di ripresa del possesso da parte di Syndial S.p.A. del sito dell'ex Pertusola Sud S.p.A. di Crotona. In data 30 settembre 2008 Syndial S.p.A. trasmetteva il *Progetto Operativo di Bonifica dei suoli e delle acque di falda delle aree di competenza*, per il quale veniva richiesta un'integrazione da parte della Conferenza dei servizi del 20 ottobre 2008 recepita da Syndial S.p.A. con la revisione del progetto (4 dicembre 2008). Il D.D. Prot.n.01612/QDV/DI/VII,VIII del 23 gennaio 2009 approvava come definitive tutte le prescrizioni stabilite nel verbale della Conferenza dei servizi dell'8 gennaio.

La bonifica dei 50 ha avrebbe dovuto aver inizio i primi giorni di ottobre 2010, ad opera di Syndial S.p.A. - condannata al risarcimento del danno ambientale in tutte le sue componenti, anche in via equitativa - citata in giudizio nel 2006 dal Presidente del Consiglio dei Ministri, dal MATTM (oggi MiTE) e dal Commissario delegato regionale per l'emergenza ambientale nel territorio della Regione Calabria. Istanza accolta dal Tribunale di Milano con la sentenza n. 2535 del 2012, nell'ambito della quale il Giudice ha ritenuto configurabile la fattispecie di illecito contemplata dall'art. 18 della Legge 8 luglio 1986 n. 349 escludendo, con riguardo ai profili soggettivi di responsabilità, il carattere doloso della condotta tenuta dalla convenuta e dando corretta esecuzione al Piano Operativo di Bonifica (POB), concordato con la Presidenza del Consiglio, con il Ministero Ambiente e con il Commissario delegato; condannando Syndial S.p.A. a pagare ai suddetti la somma complessiva di Euro 56.200.000,00 (70.000.000,00 con gli interessi) e rigettando le domande risarcitorie della Regione Calabria per non aver provato il danno.

Nel giugno 2016, a seguito del pagamento da parte della Syndial S.p.A., veniva nominato un Commissario straordinario, con ampi poteri, per l'impiego di tali risorse al fine di rimuovere l'inquinamento *ex situ*, con poteri anche sostitutivi delle amministrazioni inadempienti. Nel giugno 2018 il commissario straordinario cessava il proprio incarico biennale, durante il quale determinava un ampliamento della perimetrazione del SIN, senza tuttavia aver impegnato tali risorse, rimaste pressoché intatte. Da allora la Presidenza del Consiglio dei Ministri, il Ministro dell'Ambiente e quello delle Finanze, chiamati alla concertazione per la nomina del nuovo commissario straordinario, non vi prov-

vedevano determinando il congelamento dei 70 milioni di euro, ma soprattutto vanificando la possibilità di procedere ad un effettivo disinquinamento delle aree esterne ai siti industriali dismessi.

In tal senso, giova evidenziare un ulteriore paradosso: nella perimetrazione dell'area SIN insistono aree industriali ricadenti nel perimetro di competenza dell'A.S.I. di Crotona, successivamente A.S.I. regionale, in liquidazione coatta amministrativa. Tale Ente Pubblico economico aveva la funzione di attrezzare le aree industriali e cederle, a prezzi calmierati, a potenziali investitori che intendevano realizzare i propri stabilimenti a Crotona. Tale inserimento nella perimetrazione del SIN fa sì che, prima di poter realizzare un investimento, l'imprenditore debba effettuare, a propria cura e spese, la caratterizzazione del sito, procedura che impegna circa due o più anni di prassi burocratiche ed enorme dispendio di risorse. Una condizione che esclude, di fatto, la nascita di nuovi insediamenti industriali in tali aree, ampliando la desertificazione industriale locale.

Tutto ciò in deroga al principio "chi inquina paga" e spostando tempi, responsabilità e costi dell'inquinamento dal soggetto che l'ha determinato all'incolpevole imprenditore che volesse investire in quella zona industriale.

A complicare il quadro giudiziario si è aggiunta la vicenda dell'estrazione del metano a largo delle coste crotonesi ed all'interno della riserva marina ad opera di Eni S.p.A. e della controllata Ionica Gas S.p.A. e del fenomeno della subsidenza. Il Comune di Crotona, in un accordo transattivo con Eni S.p.A. nel 2008, aveva concordato "sulla necessità di sviluppare e condividere il monitoraggio del fenomeno della subsidenza naturale ed antropica, anche se non correlabile all'attività di estrazione degli idrocarburi, mediante l'utilizzo delle migliori tecnologie disponibili - e altresì avevano concordato - sull'individuazione e condivisione dei modelli di sviluppo sostenibile". Ad oggi nulla è cambiato.

2.2 Progetto CISAS e NEHO nell'area SIN di Crotona

2.2.1 Progetto CISAS

Nonostante la complessità amministrativo-burocratica del SIN Crotona, da un punto di vista scientifico questo sito è rientrato all'interno di un prestigioso progetto che si è contraddistinto per innovatività nonché per la capacità di precorrere i tempi, attuando quanto oggi è auspicato in termini di *vision* e filosofia di approccio, nel PNRR.

L'Istituto per la Ricerca e l'Innovazione Biomedica (IRIB) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) ha partecipato al Progetto denominato *Centro Internazionale di Studi avanzati su Ambiente, ecosistema e Salute umana* - CISAS, finanziato dal MIUR e appena conclusosi dopo 5 anni di attività. Questo progetto interdipartimentale, avviato nel 2016, ha coinvolto numerosi Istituti CNR (IAS, IASI, IRIB, IFC, IIA, ISAC) in collaborazione con l'Istituto Superiore della Sanità e gli Enti di protezione Ambientale, nonché, in convenzione, con numerosi Enti Pubblici di Ricerca e Università (UniPA-DiSTeM, Centro Ricerche Ambiente Marino La Spezia, ENEA, IZS, UniCT, UniME, UniPI, Regione Siciliana, Regione Cala-

bria, ASP Crotona, ASP Siracusa, ASP Messina, *Institute of Interdisciplinary Research in Molecular Human Biology, Université Libre de Bruxelles, Belgium* IRIBHM, Rete ERA ENVHELTH e Rete INPHET). Il progetto è stato realizzato nell'ambito di tre Siti di Interesse Nazionale per la bonifica - Priolo, Milazzo-Pace del Mela e Crotona (Fig. 1) - molto diversi tra loro per storia, livelli e tipologie di contaminazione, qualità degli impatti nonché tipologia e quantità di dati di partenza.

Considerato che, all'epoca dell'avvio del progetto, il SIN di Crotona, tra i tre individuati, era quello meno stu-

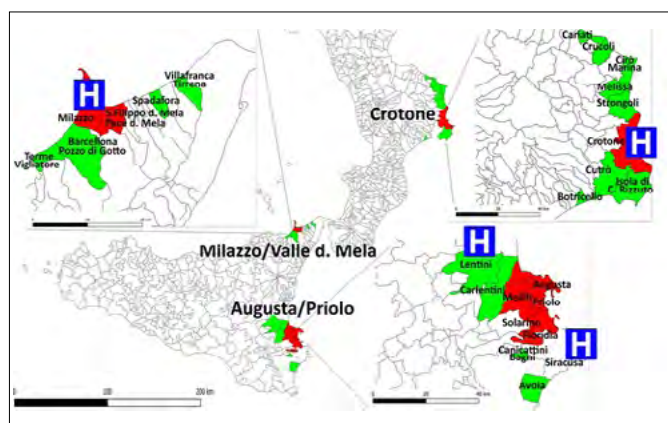


FIGURA 1. Aree interessate dal Progetto CISAS. (Fonte: Pirillo *et alii*, 2019).

diato e di conseguenza erano limitate anche le conoscenze dell'impatto della contaminazione del complesso industriale sulla salute dell'ecosistema e dell'uomo, fu eletto *area laboratorio* su cui impostare, in maniera adeguata, un'azione di ricerca integrata e multidisciplinare "ambiente e salute" nonché reimpostare, in maniera moderna, scenari di pianificazione territoriale adeguati alla tutela della salute dell'ambiente e dell'uomo in aree a forte impatto industriale.

L'obiettivo primario del progetto "è stato quello di comprendere, per un numero significativo di casi studio, processi e meccanismi di trasferimento di contaminanti convenzionali (metalli pesanti, POPs, radionuclidi, etc.) ed emergenti (per es., PBDE, composti farmaceutici di nuova generazione, etc.) dall'ambiente all'ecosistema e da questi all'uomo, approfondendo anche l'impatto degli stessi sulla filiera alimentare (Fig. 2). Particolare attenzione è stata posta allo studio dei meccanismi biochimici e biofisici (con un approccio integrato ormai noto come *systems biology*) che determinano e regolano le interazioni tra inquinanti, ecosistema (nella complessità e ai diversi livelli specie-popolazione) e salute umana, puntando, in particolare, sulla selezione e l'impiego di sistemi modello, test tossicologici, biomarkers strettamente connessi all'ambiente indagato e modelli matematici dedicati" (Fonte: <http://www.cisas.cnr.it/index.php/progetto-fesr/>).

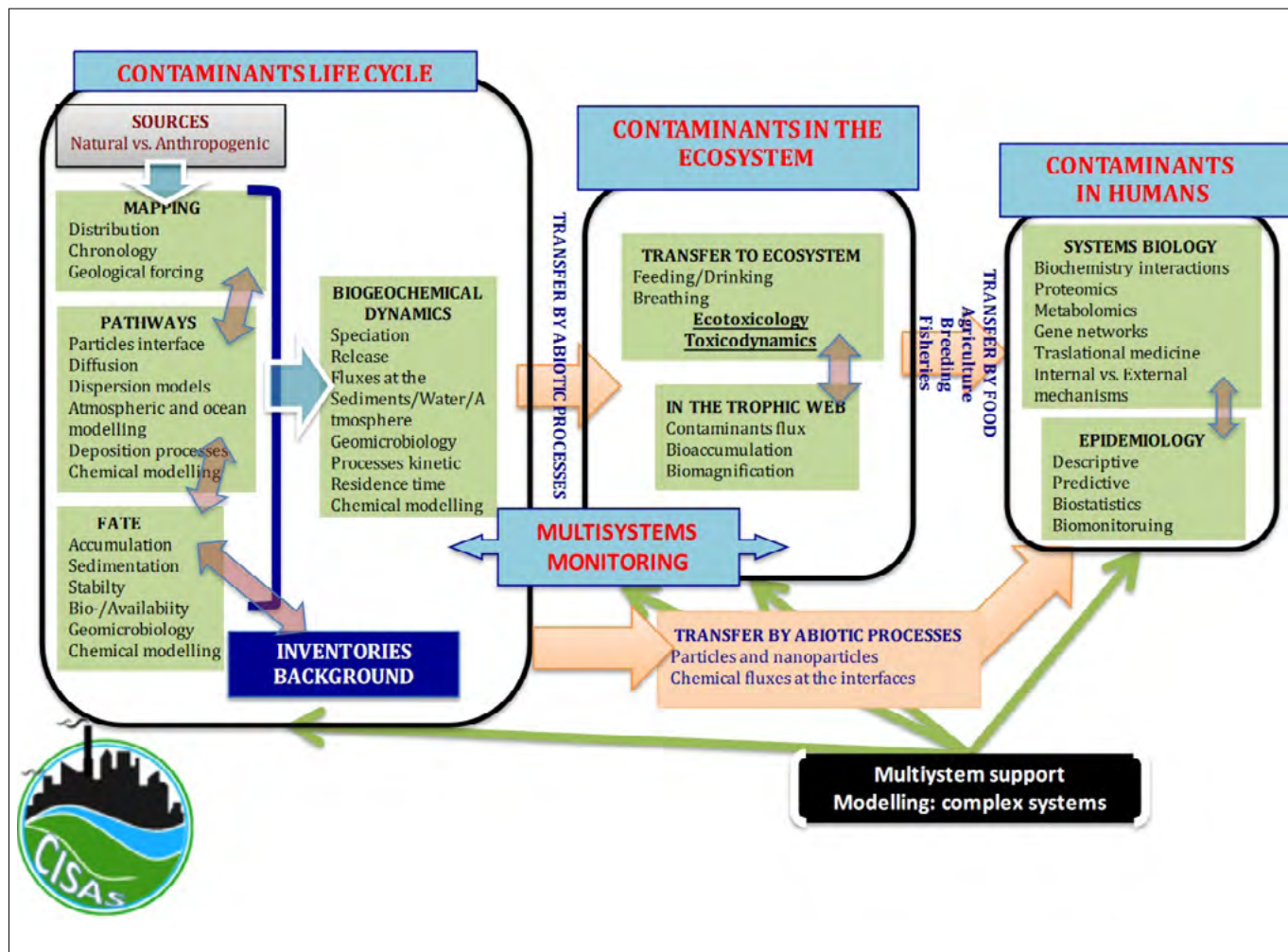


FIGURA 2. Schema raffigurante l'iter di indagine finalizzato alla comprensione dei processi e meccanismi di trasferimento dei contaminanti dall'ambiente all'ecosistema e da questi all'uomo. (Fonte: <http://www.cisas.cnr.it/index.php/il-progetto-in-pillole/>).

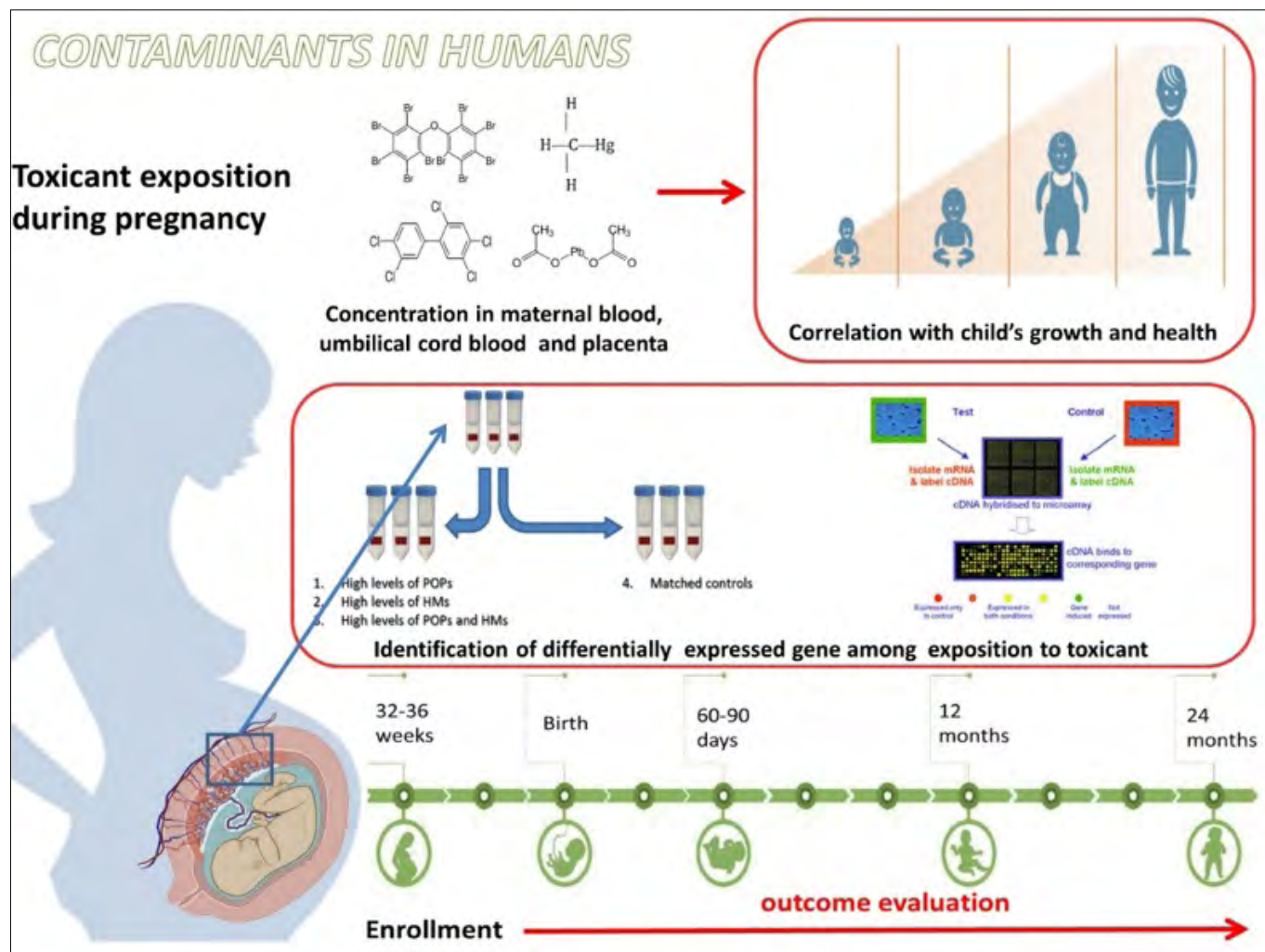


FIGURA 3. Rappresentazione schematica delle attività previste nell'ambito della coorte di nascita. (Fonte: <http://www.cisas.cnr.it/index.php/salute-umana/>).

L'approccio adottato è stato, quindi, inter- e multidisciplinare, con un importante contributo modellistico (matematica dei sistemi complessi) finalizzato allo studio di scenari nei diversi ambiti di interesse.

Il progetto, coordinato da Mario Sprovieri del CNR-IAS, era articolato in 6 Work Package (WP): *Coordinamento, gestione e comunicazione* (WP1), *Contaminanti nell'ambiente* (WP2), *Contaminanti nell'ecosistema* (WP3), *Epidemiologia eziologica* (WP4), *Epidemiologia molecolare* (WP5) e *Biomatematica* (WP6), quest'ultimo ha interagito con tutte le fasi del progetto.

Nel SIN di Crotona è stata studiata, in particolare, l'associazione tra esposizione a metalli pesanti, rischio cardiovascolare e di sviluppo di patologie a carico dei reni.

È stato proprio lo studio dell'interazione continua nei processi e meccanismi fisici, chimici e biologici, a rappresentare la ricchezza del programma di ricerca: infatti "lo studio dei meccanismi di interazione all'interfaccia dei diversi sottosistemi considerati, nonché dei fenomeni di trasferimento e trasporto dei contaminanti nei diversi comparti, rappresentano la reale sfida della conoscenza, utile a comprendere il "cosa" e il "come" dall'ambiente può realmente influenzare la salute dell'ecosistema e dell'uomo. Inoltre, la raccolta di informazioni sull'analisi dell'impatto dell'inquinamento ambientale sulla salute dell'uomo e sull'ambiente, sono pre-requisito essenziale per lo sviluppo di qualsiasi siste-

ma tecnologico nell'ambito della chimica, della biologia, delle biotecnologie; è per questo che i risultati ottenuti nell'ambito del progetto proposto sono, di per sé, spendibili nella pianificazione di attività industriali future e in altri contesti territoriali" (Fonte: <https://dta.cnr.it/ap6-ambiente-e-impatti-su-ecosistema-e-salute/>).

2.2.2 Coorte dei nati ed esposizione a inquinanti ambientali - NEHO

Nell'ambito del WP 5 - *Epidemiologia molecolare* del progetto CISAS, al fine di valutare il rapporto fra inquinanti ambientali e salute umana, il CNR-IRIB ha realizzato uno studio epidemiologico volto alla creazione e alla valutazione di una coorte di nascita nelle aree di attività del progetto e ha curato la realizzazione di esperimenti *in vivo*, *ex vivo* ed *in vitro* su modelli animali e su linee cellulari. Si è trattato della prima coorte residenziale di nascita in Italia, la *Neonatal Environment and Health Outcomes* (NEHO) *birth cohort* in aree ad elevata contaminazione ambientale. Nell'ambito del progetto, nelle tre aree SIN e in aree di riferimento locale, sono state arruolate circa 850 coppie madre-bambino (Fig. 3). Mentre i bimbi venivano regolarmente seguiti nel corso del loro sviluppo, la raccolta di materiale biologico (sangue materno e cordonale, tessuto placentare) ha consentito la valutazione di biomarcatori di esposizione (per es., il livello di metalli pesanti e iniqui-

nanti organici nel sangue) e di biomarcatori di effetto al fine di identificare le possibili conseguenze di esposizioni a bassa dose protratte nel tempo, a inquinanti multipli e agenti esterni, anche attraverso l'implementazione di piattaforme *in vitro* e *in vivo* per lo studio delle interazioni fra esposoma e salute.

Le coorti di nascita offrono l'opportunità di monitorare e studiare le associazioni tra esposizioni ambientali nella prima infanzia e sviluppo e salute del bambino (Kordas, 2015). Muovendo dal postulato di Barker sulle "*Intrauterine origins of health and disease susceptibility*" (Barker 1989, 1990), è stato dimostrato come molte patologie multifattoriali possono avere origine in utero quando le condizioni intrauterine non ottimali (esposizione nella prima infanzia a fattori quali inquinanti ambientali, abitudini alimentari e parentali, stili di vita, etc.) possono influenzare la crescita e lo sviluppo durante la vita fetale e l'infanzia, generare cambiamenti irreversibili sul feto che possono predisporre, a loro volta, allo sviluppo di patologie in età adulta, condizionandone la salute lungo tutta la durata della vita (Barker, 1997 e Gluckman, 2006) e fornendo una migliore comprensione delle cause di molti disturbi multifattoriali.

Mediante un *follow-up* a lungo termine, le coorti aiutano a valutare i possibili effetti dell'esposizione agli inquinanti ambientali e lo sviluppo delle malattie dell'adulto, consentendo anche l'identificazione dei fattori di rischio, tenendo conto della genetica, dell'epigenetica, dei fattori socioeconomici e degli stili di vita.

Nell'ambito del progetto di ricerca è stato valutato anche il ruolo della placenta nel mediare l'esposizione fetale attraverso indagini biomolecolari, studiando l'effetto dell'inquinamento ambientale sulle donne in gravidanza che vivono in aree fortemente inquinate, concentrandosi sullo studio di sostanze tossiche trasferite dall'ambiente alla madre e dalla madre al feto in via di sviluppo e sull'influenza delle sostanze tossiche sugli esiti della gravidanza, sullo sviluppo fetale nonché sullo stato di salute durante l'infanzia.

2.2.3 Ruolo cruciale della biomatematica

L'Istituto di Analisi dei Sistemi ed Informatica "Antonio Ruberti", CNR-IASI-BioMatLab, ha supportato tutte le fasi del progetto, realizzando gli strumenti necessari allo studio delle modalità di interazione (p.es. risposte del sistema a miscele di contaminanti, risposta dell'ecosistema a forzanti antropogeniche multidimensionali, di risposta epidemiologica a forzanti ambientali e potenziali confondenti, etc.) e delle caratteristiche di evolutività e stabilità dei sistemi complessi che caratterizzano gli "ambienti" in esplorazione.

La decisione di servirsi di una struttura interpretativa e previsiva di tipo modellistico numerico per l'integrazione dei numerosi temi di indagine è centrale all'interno di ogni progetto di ricerca e, in particolare, lo è stato per il progetto CISAS, nell'ambito del quale *ha permesso la realizzazione di una visione di sistema complesso per l'esplorazione, la valutazione e il controllo delle interazioni tra impatto antropogenico e risposta dell'ecosistema e della fisiologia* (Fonte: www.cisas.cnr.it/index.php/modelling-2/).

Le azioni di ricerca si sono concentrate principalmente sulla modellizzazione della cinetica e dinamica dei tossicanti nell'organismo, sulla valutazione e impiego dei modelli in scenari rilevanti ed infine sull'evoluzione dell'analisi modellistica e conseguente integrazione.

Le azioni di ricerca si sono concentrate principalmente sulla modellizzazione della cinetica e dinamica dei tossicanti nell'organismo, sulla valutazione e impiego dei modelli in scenari rilevanti ed infine sull'evoluzione dell'analisi modellistica e conseguente integrazione.

3. TRANSIZIONE ECOLOGICA COME VOLANO PER NUOVI APPROCCI ALLA COMPLESSITÀ

La transizione ecologica si configura come un processo di trasformazione e, al contempo, anche come traguardo da raggiungere mediante uno straordinario sforzo collettivo di ripresa, resilienza e di rilancio dell'economia che rende necessario un nuovo approccio operativo-metodologico al fine di snellire le procedure burocratiche, potenziare la capacità di risposta degli enti, le reti tra tutte le istituzioni della conoscenza e della ricerca, il trasferimento tecnologico non solo di settore ma anche tra settori apparentemente distanti. Occorre anche introdurre nuovi paradigmi e contribuire a colmare i *gap* comunicativi tra il mondo della ricerca e le istituzioni nonché tra le istituzioni, la cittadinanza e le imprese.

I SIN si configurano come *espressione paradigmatica di un paese orientato alla trasformazione ma ancora pesantemente vincolato dal passato*.

Le riflessioni maturate dagli autori nell'ambito delle vicende e delle progettualità che hanno interessato il SIN Crotone possono configurarsi come utile spunto per orientare eventuali azioni o decisioni future.

3.1 PNRR e best practices quali possibili soluzioni traslate agli aspetti giuridico-amministrativi nei SIN

Il PNRR prevede, nell'ambito della transizione ecologica, un'ampia possibilità di interventi, ma con un *time table* rigorosamente cadenzato che individua nel 2026 il termine ultimo per concludere le attività. La tempistica, in tema ambientale e a normativa invariata, non è assolutamente compatibile con la prassi nazionale vigente che, restando in tema SIN, ha portato a risultati modesti o nulli in ben 20 anni, improbabile da onorare in un arco di tempo così ridotto quali possono essere 5 anni.

Per passare dai propositi ai fatti è necessario intervenire normativamente, ritoccando le previsioni della Legge 120/2020, in tema di definizione in tempi certi per tutti i procedimenti amministrativi, anche di natura ambientale, introducendo, ad esempio, il concetto di "*silenzio assenso irreversibile*", e prevedendo la possibilità, nelle sole aree SIN, dell'intervento immediato in via sostitutiva da parte del Ministero, salvo rivalsa successiva nei confronti del proprietario/responsabile dell'inquinamento che verrà individuato (avendo avuto 20 anni per provvedere, in "emersione" o in "corresponsabilità" tra più soggetti).

L'Italia è stata oggetto da parte dell'UE di una procedura di infrazione, a seguito della sentenza della C.G.U.E. del 21 marzo 2019 nella causa 498/17 che, su ricorso presentato dalla Commissione Europea il 17/08/2017, ha accertato

l'inadempimento della Repubblica Italiana agli obblighi imposti dall'art. 14b) e c) della Direttiva 1999/31/CEE in tema di discariche "silenti" e bonifiche delle stesse. In tal senso, dopo che le varie amministrazioni locali - al fine di risolvere il problema - sono state diffidate per inadempienza, il governo ha nominato un commissario straordinario per la realizzazione degli interventi necessari all'adeguamento alla normativa sulle discariche, per complessivi 81 siti, ai sensi della L. 24 dicembre 2012 n. 234, consentendogli di avvalersi di una struttura di supporto, con poteri in deroga e sostitutivi e con tutte le attribuzioni delle normative così dette "di protezione civile".

Una situazione ed una storia che ha molte analogie con quella dei SIN.

Per intervenire concretamente nei tempi previsti dal PNRR è auspicabile e necessario che venga nominato un commissario nazionale per tutti i SIN, cui assegnare una struttura dedicata e risorse adeguate, con la possibilità di agire in convenzione con enti di ricerca (Università, CNR, ENEA, etc.) e società pubbliche di settore (ISPRA ed ARPA), cui affidare anche il compito di procedere alla redazione dei progetti, appoggiandosi a strutture esterne specializzate, e l'esecuzione degli interventi, a mezzo procedure ad evidenza pubblica, ma con deroghe mirate rispetto alla normativa vigente, sottraendo il potere di "interdizione" ai proprietari delle aree/soggetti che hanno determinato l'inquinamento e quello "decisionale", ancorché solo in via endoprocedimentale, agli enti locali, tutti allo stato non attrezzati al riguardo né dotati di uomini e mezzi finanziari per provvedervi.

3.2 Strategicità dei progetti integrati e *défaillance* da evitare in epoca PNRR

Il progetto CISAS e la coorte di nascita NEHO sono unici nel loro genere per la capacità di introdurre il principio di "*one health*", ossia il modello basato sull'integrazione di discipline diverse, che si fonda sul riconoscimento del concetto che la salute umana, animale e dell'ecosistema siano tutte legate indissolubilmente tra loro.

La strutturazione di una coorte di nascita in aree a rischio - unica in ambito italiano - segue il principio della "*developmental origins of health and disease*", concetto che lega lo stato di salute nel corso di tutta la vita (dall'infanzia all'età adulta) con l'esposizione ambientale del primo periodo di vita, sia prenatale sia perinatale.

Raccogliere dati sull'esposizione prenatale coniugando informazioni ottenute mediante questionari su abitudini, stili di vita, esposizioni lavorative della mamma durante la gravidanza e stato socioeconomico con la misura dei contaminanti presenti nel sangue materno, nel sangue cordonale e nella placenta, che costituiscono l'"esposoma" materno, consente di determinare gli effetti sugli esiti di gravidanza e sull'insorgenza di quadri patologici nel corso della vita, offrendo un importante contributo anche al Sistema Sanitario Nazionale.

Il progetto, nel suo complesso, ha anche il pregio di essere riuscito a fornire un valido esempio di alleanze (solido sistema) tra tutte le istituzioni della conoscenza e della ri-

cerca (anticipando la *vision* del PNRR) oltre che a gestire, da un punto di vista operativo e amministrativo, un evento imprevisto e imprevedibile, di portata globale, quale la pandemia da SARS-CoV-2.

Facendo tesoro dell'esperienza maturata nell'ambito di questo progetto sarebbe opportuno strutturare strategie capaci di includere, al loro interno, l'eventuale gestione di eventi imprevedibili e ad alto livello di criticità (disastri, pandemie, etc.); anche in coerenza a quest'ultimo aspetto, investire di più sulla comunicazione e informazione tra enti, *stakeholders* e cittadinanza. Occorrerebbe, altresì, rafforzare la rete di laboratori ed esperti al fine di garantire la reale capacità di gestire la complessità economica, scientifica e analitica che questo tipo di progetti necessariamente genera, prevedendo possibili nuove forme di dialogo e scambio efficace di informazioni e dati tra Ministeri, Istituto Superiore della Sanità, Enti di ricerca e ARPA.

3.3 Discipline trasversali, traslazione tecnologica e hi-Tech

La nostra storia evolutiva, sotto il profilo cognitivo, culturale e scientifico, è stata accompagnata, nel suo sviluppo, da alcune pietre miliari a carattere trasversale quali la matematica e la tecnica, alla quale si è aggiunta più di recente la tecnologia. Questi aspetti hanno influenzato il pensiero in tutti gli ambiti applicativi e hanno permesso di raggiungere molti traguardi importanti. Investire sulle discipline trasversali e sul trasferimento applicativo di tecnologie impiegate in altri ambiti, oggi più che mai, si configura, quindi, come una strategia necessaria.

La matematica è un ambito trasversale che da sempre ha rappresentato il linguaggio della scienza, oltre che elemento strategico e strutturale della stessa conoscenza scientifica.

Oggi giorno, in un mondo sempre più interrelato e complesso, questa disciplina, e in particolare i modelli matematici, si configurano come un elemento strategico e strutturale di qualsiasi attività scientifica, soprattutto se di area vasta.

La modellistica computazionale, nello specifico, permette di descrivere e di rendere conto dei meccanismi che sottendono ai fenomeni di degrado del territorio, sia nella loro componente chimico/antropica, sia nella risultante dinamica reattiva o degenerativa delle popolazioni microbiche, animali e vegetali che ne consegue. Modelli ad automi cellulari, ad agenti, differenziali (ordinari o parziali, con o senza componenti stocastiche) permettono di tradurre formalmente le competenze e le ipotesi degli esperti del dominio e di esplorare quantitativamente gli scenari che ne conseguono.

Un ulteriore elemento essenziale del processo di formalizzazione matematica dei fenomeni di evoluzione e degrado ambientale è altresì la possibilità di effettuare una stima statistica dei parametri dei modelli utilizzati, muovendo da serie di osservazioni effettuate sul campo.

L'esperienza maturata nell'ambito del progetto CISAS potrebbe, quindi, essere esportata e traslata in qualsiasi contesto legato alla comprensione e gestione dei rischi ambientali.

La tecnologia oggi è un elemento costitutivo della scienza grazie alle performance che permette di ottenere ma anche alla grande versatilità di trasferimento applicativo tra ambiti apparentemente distanti e non connessi. Quanto segue ne è un esempio dedicati al monitoraggio e della caratterizzazione con metodi speditivi, maturato proprio nell'ambito del SIN Crotona.

Negli strumenti legislativi dedicati al monitoraggio di acque marino-costiere (a partire dagli orientamenti europei quali la Direttiva quadro sulle acque - *WFD* e la *Marine Strategy Framework Directive* fino alla normativa di riferimento nazionale nell'ambito della quale ISPRA ha il pregio di fornire strumenti metodologici e operativi) viene ribadita la necessità di definire i metodi per la valutazione degli effetti provocati da sostanze chimiche pericolose, persistenti e bioaccumulabili sulle comunità biotiche degli ecosistemi, ad integrazione dei criteri di determinazione dello stato chimico-fisico dei corpi idrici superficiali e dei sedimenti.

I piani di monitoraggio ambientale marino, nella loro accezione classica, prevedono la programmazione di numerosi giorni di *survey* in campo e la necessità di individuare numerose stazioni per i campionamenti e lo studio sito-specifico.

I limiti più evidenti di questo approccio sono l'elevato costo finale, non poter disporre sempre e contemporaneamente di diverse tipologie di dati (spesso le attività vengono svolte con cadenza differente lungo tutto il periodo del monitoraggio), la insufficiente "sincronizzazione" proveniente dalla raccolta dati relative ai vari interventi e dalle diverse campagne e, quindi, la conseguente mancanza di una visione di insieme, possibilmente in "real time".

Con le tecnologie e il *knowhow* attualmente disponibili, di cui la letteratura è ricca anche in settori non strettamente connessi alle bonifiche dei siti contaminati ma facilmente traslabili, è possibile ideare ed impostare strategie di monitoraggio e rilevamento marino innovative e performanti capaci di individuare con maggiore tempestività i principali inquinanti ambientali e restituire una loro mappatura di distribuzione sul fondo marino.

Un possibile approccio sperimentale, realizzato nell'ambito di alcuni studi svolti dalla Consulta Ambiente dell'Istituto di Ricerca, Sviluppo e Sperimentazione sull'Ambiente ed il Territorio (IRSSAT), potrebbe consistere nell'utilizzare ROV e DPV modificati e teleguidati ai quali accoppiare trasduttori Multi BEAM, SIDE Scan Sonar, camere iperspettrali e LiDAR oltre a sistemi di fluorescenza a raggi X portatile (PXRF) e di spettrometria ad emissione atomica accoppiata induttivamente al plasma (ICP-AES), sonde multi-parametriche di rilevamento ad elevata sensibilità (Multi-Probe, Currentometric, etc.) e strumentazioni innovative di *Biological Early Warning System* (BEWS) di ultima generazione. Questo approccio consentirebbe di perseguire la realizzazione speditiva di mappature complete, sovrapponibili e archiviabili.

Utilizzando questa innovativa tipologia di caratterizzazione su ampia scala, unitamente ai riscontri parametrici ottenuti con attività di monitoraggio biologico, biochi-

mico, fisico-chimico ed ecotossicologico tradizionali, considerato che ogni *dataset* andrebbe a comporre, a sua volta, una mappatura veloce, automatizzata e precisa, si disporrebbe di un *master plan* georeferenziato e in continuo aggiornamento, relativo allo stato di fatto di un'area sottoposta a monitoraggio o a interventi di bonifica, ripristino o recupero ambientale.

4. CONCLUSIONI

A distanza di vent'anni dall'istituzione del SIN di Crotona, riprodotto in ampliamento nel 2017 con apposito D.M., sono disattese le originarie finalità che presupponevano una bonifica e messa in sicurezza integrale.

Si auspica una disamina delle cause dell'inerzia individuando gli opportuni correttivi.

I SIN rispondono ad un principio comunitario recepito dal legislatore nazionale che "Chi inquina paga". Il problema fondamentale risiede sulla disparità fra forza negoziale dei soggetti che hanno determinato l'inquinamento e chi (enti locali) è preposto alla tutela del bene e della salute pubblica e che anela ad un ripristino ambientale delle situazioni compromesse.

Spesso i limiti tra pubblico e privato non sono netti e le negatività dell'uno si ripercuotono pesantemente sull'altro. Un esempio è proprio il caso Eni S.p.A. nel SIN Crotona - di cui lo Stato detiene la *golden share* - che contribuisce al bilancio della nazione attraverso la tassazione di gruppo nell'ordine di diverse centinaia di milioni di euro.

Se, ad esempio, Eni S.p.A. dovesse bonificare e mettere in sicurezza i siti inquinati di propria pertinenza, dovrebbe iscrivere nel proprio bilancio diversi miliardi di euro di "sopravvenienze passive", tali da rendere volatile il titolo in borsa con performance negative che si rifletterebbero anche sul bilancio dello Stato italiano.

Lo stallo determinatosi in questi 20 anni è presumibilmente il risultato di situazioni come queste, in cui sono stati effettuati solo lavori di monitoraggio, disinquinamento della falda (in corso), opere marginali di demolizione fuori terra, qualche opera protettiva a mare.

Peraltro, in situazioni del genere, si riscontra una normativa che tendenzialmente ha da una parte assegnato agli Enti Locali il compito di individuare il soggetto responsabile dell'inquinamento (nel caso di specie la Provincia, ex art. 245 comma 2 D.Lgs. 152/2006) e dall'altra ha escluso gli stessi enti dalla partecipazione, con diritto di voto, alle conferenze dei servizi indette dal MiTE per la valutazione e l'approvazione dei progetti di bonifica.

I dirigenti degli enti locali, non avendo agli atti riscontri scientifici inoppugnabili per poter assumersi con una scarsa alea di rischio la responsabilità di dichiarare con certezza quali siano i soggetti che hanno determinato l'inquinamento, né avendo gli enti locali risorse per investire in tali studi, non procedono nel senso richiesto dalla normativa. Ciò costituisce un collo di bottiglia dell'intera procedura di bonifica nonostante sia andato formandosi un indirizzo giurisprudenziale proprio in tema ambientale del così detto "più probabile che non", che dovrebbe favorire l'assunzione di decisioni da parte dei responsabili dell'Ente locale,

ma che non produce effetti concreti per la ben nota “paura della firma”.

Al fine di accedere ad una concreta bonifica, potrebbe venire in soccorso l’art. 252 comma 5 del D.Lgs 152/2006, che prevede l’intervento sostitutivo del MiTE, salvo successiva rivalsa.

Il sistema normativo, attualmente in vigore, prevede che venga prima individuato il soggetto che ha determinato l’inquinamento e invitato alle conferenze dei servizi; solo in caso di mancato adempimento vi sia la sostituzione del Ministero.

In conclusione, alla luce di quanto analizzato, emerge la necessità di promuovere un confronto tra tutti i portatori di interesse attraverso cui rafforzare conoscenze e competenze. Occorre un confronto anche con il mercato nazionale e internazionale per trarre spunti e impulsi utili per sviluppare soluzioni performanti in tema di siti contaminati sotto il profilo giuridico-gestionale, scientifico e tecnologico-operativo.

La capacità di fare rete e sistema, a ciascun livello, unitamente all’adozione di nuove strategie garanti di maggiori performance comunicative e gestionali, è un primo *must*.

Segue un necessario ripensamento delle normative e delle procedure amministrative, orientate ad una maggiore chiarezza, autonomia in alcuni casi e uniformità in altri, nonché speditezza operativa e un rafforzamento del sistema agenziale per garantire la capacità di accogliere, processare e monitorare le istanze.

Il periodo di transizione che stiamo vivendo impone e invita ad acuire lo spirito critico e di osservazione globale per meglio captare le *best practice* che il panorama nazionale ed internazionale offrono. Occorre anche compiere una profonda riflessione che, muovendo da quanto è stato fatto e maturato fino ad oggi, getti le premesse per nuovi orientamenti e paradigmi.

5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- ALBANESE S., DE VIVO B., LIMA A., CICHELLA D. (2007). *Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy)*. Journal of Geochemical Exploration 93(1): 21-34.
- BARKER DJ. (1990). *The fetal and infant origins of adult disease*. BMJ 1990;301:1111.
- BARKER DJ., OSMOND C., WINTER PD. ET AL. (1989). *Weight in infancy and death from ischaemic heart disease*. Lancet 1989.
- BORRI A., CUSIMANO V., PANUNZI S., DE GAETANO A. (2019). *Multi-agent system modeling of advection-diffusion-reaction equations* 18th European Control Conference (ECC) doi: 10.23919/ECC.2019.8795868.
- CIBELLA F., CUTTITTA G., DELLA MAGGIORE R., RUGGIERI S., PANUNZI S., DE GAETANO A., BUCCHIERI S., DRAGO G., R. MELIS M., LA GRUTTA S., VIEGI G., (2015). *Effect of indoor nitrogen dioxide on lung function in urban environment Environmental Research. Elsevier. Volume 138, April 2015, Pages 8-16* <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.01.023>.

DECRETO LEGISLATIVO 3 aprile 2006, n. 152 - *Codice dell’Ambiente aggiornato con le modifiche introdotte dal D.L. 1 marzo 2021, n. 22*.

DRAGO G., RUGGIERI S., BIANCHI F., SAMPINO S. AND CIBELLA F. (2020). *Birth Cohorts in Highly Contaminated Sites: A Tool for Monitoring the Relationships Between Environmental Pollutants and Children’s Health*. Front. Public Health 8:125. doi: 10.3389/fpubh.2020.00125.

FLEMING TP., WATKINS AJ., VELAZQUEZ MA. ET AL. (2018). *Origins of lifetime health around the time of conception: causes and consequences*. Lancet 2018;391:1842-52.

PELLICANÒ F., D’ORSI L., DE GAETANO A., PANUNZI S. (2021). *A population approach for the estimation of methylmercury Toxicokinetics in red mullets*. Toxicol Appl Pharmacol. 2021 Oct 1; 428: 115679. doi: 10.1016/j.taap.2021.115679.

RUGGIERI S., DRAGO G., COLOMBO P., ALESCI AL., AUGELLO P., BISBANO A., BUCOLO A., DATTOLI P., DE SOLE R., LA RUNA V., LOPEZ A., LO PRESTI L., MAGLIARDITI B., PARAVATI F., PIRILLO G., ZIINO COLANINO A., CIBELLA F. (2019). *Three contaminated sites in southern Italy. The Neonatal Environment and Health Outcomes cohort: protocol for a longitudinal birth cohort study* BMJ Open 2019;9: +e029471. doi:10.1136/bmjopen-2019-029471.

RUGGIERI S., MALTESE S., DRAGO G., CIBELLA F., PANUNZI S. (2021). *The Neonatal Environment and Health Outcomes (NEHO) Birth Cohort Study: Behavioral and Socioeconomic Characteristics and Drop-Out Rate from a Longitudinal Birth Cohort in Three Industrially Contaminated Sites in Southern Italy*. Int. J. Environ. Res. Public Health 2021, 18, 1252. <https://doi.org/10.3390/ijerph18031252>.

RUGGIERI S., MALTESE S., DRAGO G., PANUNZI S., CIBELLA F., BIANCHI F., MINICHILLI F., CORI L. (2021). *Measuring Risk Perception in Pregnant Women in Heavily Polluted Areas: A New Methodological Approach from the NEHO Birth Cohort*. Int. J. Environ. Res. Public Health 2021, 18, 10616. <https://doi.org/10.3390/ijerph182010616>.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (2005). *The European health report 2005: public health action for healthier children and populations*: WHO Regional Office for Europe, 2005.

6. SITOGRAFIA

- <https://www.mite.gov.it/bonifiche/documentazione-sin>
<https://bonificesiticontaminati.mite.gov.it/sin-21/>
<https://dta.cnr.it/ap6-ambiente-e-impatti-su-ecosistema-e-salute/>
<http://www.cisas.cnr.it/>
<https://www.neho.it>

Geologia forense e illeciti ambientali.

Focus sulla Legge n. 68 del 22 maggio 2015

Forensic geology and environmental offences. Focus on Law no. 68 of 22th May 2015

ROSA MARIA DI MAGGIO

Geoscienze Forensi Italia*, IUGS Initiative on Forensic Geology

E-mail: rosamaria.dimaggio@gmail.com

SOMMARIO

La Legge n. 68/2015 ha introdotto, nuovi delitti a salvaguardia dell'ambiente nel Codice Penale, modificando il quadro normativo previgente che affidava in modo pressoché esclusivo la tutela dell'ambiente a contravvenzioni e sanzioni amministrative, previste dal Codice dell'ambiente (D.Lgs. 152 del 2006) o a forzature interpretative degli articoli presenti nel Codice penale del 1930. L'obiettivo è stato quello di garantire la protezione dei beni naturali e della salute, recependo la Direttiva del Parlamento Europeo e del Consiglio 2008/99/CE del 19 novembre 2008, che istituisce misure collegate al diritto penale allo scopo di tutelare l'ambiente in modo più efficace. La Direttiva 2008/99/CE impone agli Stati membri uno standard minimo di tutela penale, limitato alla violazione ambientali lesive del bene ambiente. Gli Stati membri hanno quindi dovuto adottare le misure necessarie per assicurare che i reati ambientali siano puniti con sanzioni penali efficaci.

La conversione degli illeciti ambientali in illeciti penali, ad opera della Legge 68/2015, presuppone che per tali reati siano svolte indagini di polizia giudiziaria e iter processuali che inevitabilmente coinvolgono l'attività di esperti tecnici. Infatti, i Giudici ed i Sostituti Procuratori hanno facoltà di incaricare un professionista, un esperto o un tecnico come loro ausiliario, quando occorre redimere questioni tecniche complesse, svolgere indagini o acquisire dati o valutazioni che richiedono specifiche competenze tecniche e scientifiche. Nei casi di inquinamento ambientale, il geologo forense si occupa di ricercare e localizzare il potenziale sito inquinato, di verificare l'effettiva presenza di inquinanti e di caratterizzarli. Inoltre, si occupa di fornire indicazioni sugli eventuali piani di bonifica ambientale, sulla base delle evidenze emerse nel lavoro di indagine. Il lavoro del geologo forense è, quindi, preliminare ad una eventuale azione di bonifica di un sito inquinato, laddove la bonifica sia conseguente ad un illecito a danno dell'ambiente.

Parole chiave: reati ambientali, Legge 68/2015, indagini giudiziarie, geologia forense, codice penale

ABSTRACT

In recent years, more and more often the forensic geologist is commissioned by the Criminal Courts to provide advice and expertise on environmental crimes, converted into criminal offences in May 2015.

Law no. 68 introduced in the Criminal Code new crimes to protect the environment, thus modifying the previous regulatory framework which almost exclusively entrusted

environmental protection to fines and administrative sanctions, provided for by the Environmental Code (legislative decree 152 of 2006). The aim was to ensure a clear leap in quality in the protection of natural assets and health, implementing the requirements of the Directive of the European Parliament and of the Council 2008/99/EC of 19th November 2008, which establishes measures related to criminal law in order to protect the environment more effectively. Directive 2008/99/EC imposes a minimum standard of criminal protection on the Member States, limited to environmental violations that damage the environment. Member States therefore had to take the necessary measures to ensure that environmental crimes are punished "with effective, proportionate and dissuasive criminal sanctions"

The conversion of environmental offences into criminal's, by Law 68/2015, presupposes judicial police investigations procedures that inevitably involve the activity of technical experts. In fact, the Judges and Deputy Prosecutors have the right to appoint a professional, an expert or a technician as their auxiliary, when it is necessary to redeem complex technical issues, carrying out investigations or acquiring data or assessments that require specific technical and scientific skills. In cases of environmental pollution, the forensic geologist is responsible for searching and locating the potential polluted site, verifying the presence of pollutants and characterizing them. In addition, it provides information on any plans for environmental remediation, based on the evidence that emerged during the investigation. Therefore, the work of the forensic geologist is preliminary to a possible remediation action of a polluted site where the remediation is the result of an illegal act against the environment.

Keywords: environmental crimes, Law 68/2015, judicial investigations, forensic geology, criminal code

1. INTRODUZIONE

Il professionista geologo viene incaricato sempre più spesso dai Tribunali e dalle Procure della Repubblica per svolgere perizie e consulenze tecniche. Lo sviluppo della professione del geologo in ambito forense può essere collegato a due principali fattori: i magistrati si stanno rendendo conto, sempre di più, quanto la consulenza geologica sia assolutamente necessaria per far luce in molti casi di illeciti civili e penali; le denunce su illeciti in materia ambientale, per i quali il geologo viene maggiormente coinvolto, sono sempre più numerose. Tale aumento è conseguenza del fatto che gli illeciti ambientali siano stati introdotti nel

Codice penale con la Legge n. 68 del 22 maggio 2015, che rappresenta una pietra miliare per la tutela ambientale e per la quale l'ambiente diventa a tutti gli effetti un bene giuridico. Il quadro normativo previgente non era più in grado di affidare i responsabili di illeciti ambientali alla giustizia, a fronte di danni, a volte irreversibili, all'ambiente e alla salute pubblica. In particolare, per tutelare l'ambiente venivano spesso utilizzati i reati previsti nel Codice penale del 1930 attraverso forzature interpretative. Gli articoli più rappresentati erano il 734 c.p. "distruzione o deturpamento di bellezze naturali", i 434 e 449 c.p. c.d. "disastro ambientale", il 635 c.p. "danneggiamento delle acque", il 423-bis c.p. "incendio boschivo", il 439 "avvelenamento di acque o di altre sostanze alimentari". Qualcosa cambia con il D.Lgs. nr. 152 del 2006 che prevede numerose ipotesi di illeciti contravvenzionali che, tuttavia, si concentrano per lo più nella violazione di normative di natura tecnica o di provvedimenti amministrativi finalizzate a perseguire condotte causanti un inquinamento, quindi non direttamente collegate a un reale danno al bene ambiente.

La conversione degli illeciti ambientali in illeciti penali, ad opera della Legge 68/2015, presuppone che per tali reati siano svolte indagini di polizia giudiziaria e iter processuali che inevitabilmente coinvolgono l'attività di esperti tecnici. Infatti, i Giudici ed i Sostituti Procuratori hanno facoltà di incaricare un professionista, un esperto o un tecnico come loro ausiliario, quando occorre redimere questioni tecniche complesse, svolgere indagini o acquisire dati o valutazioni che richiedono specifiche competenze tecniche e scientifiche (art. 61 c.p.c. e artt. 221 e 359 c.p.p.).

Nei casi di sospetto inquinamento ambientale, il geologo forense, in concerto con gli organi inquirenti, si occupa di ricercare e localizzare il potenziale sito inquinato, di verificare l'effettiva presenza di inquinanti e di caratterizzarli, sia nella tipologia che nella quantità. Infine, se esplicitamente richiesto dall'Autorità Giudiziaria, si occupa di fornire indicazioni sugli eventuali piani di bonifica ambientale, sulla base delle evidenze emerse nel lavoro di indagine. Tali attività sono finalizzate a comprovare se, in merito al procedimento giudiziario in questione, ci siano i presupposti dell'illecito ambientale, per permettere agli organi competenti di affidare i responsabili alla giustizia. Il lavoro del geologo forense è, quindi, preliminare ad una eventuale azione di bonifica di un sito inquinato, laddove la bonifica sia conseguente ad un illecito a danno dell'ambiente.

2. LA LEGGE N. 68 DEL 22 MAGGIO 2015

La Legge n. 68/2015 ha introdotto nuovi delitti a salvaguardia dell'ambiente nel Codice Penale, modificando il quadro normativo previgente che affidava in modo pressoché esclusivo la tutela dell'ambiente a contravvenzioni e sanzioni amministrative, previste dal Codice dell'ambiente (d.lgs 152 del 2006). L'obiettivo è stato quello di garantire un netto salto di qualità nella protezione dei beni naturali e della salute, recependo quanto richiesto dalla Direttiva del Parlamento Europeo e del Consiglio 2008/99/CE del 19 novembre 2008, che istituisce misure collegate al diritto penale allo scopo di tutelare l'ambiente in modo più efficace. La Diret-

tiva 2008/99/CE impone agli Stati membri uno standard minimo di tutela penale, limitato alla violazione ambientali lesive del bene ambiente. Le condotte devono essere punite qualora "provochino o possano provocare il decesso o lesioni gravi alle persone o danni rilevanti alla qualità dell'aria, del suolo o delle acque, ovvero alla fauna o alla flora". Gli Stati membri hanno quindi dovuto adottare le misure necessarie per assicurare che i reati ambientali siano puniti "con sanzioni penali efficaci, proporzionate e dissuasive".

La Legge n. 68/2015, all'art. 1, introduce nel Codice Penale un nuovo titolo dedicato ai "Delitti contro l'ambiente" (Libro II, Titolo VI-bis, artt. 452-bis, 452-terdecies). Il Titolo VI-bis è stato collocato volutamente a ridosso del titolo concernente i delitti contro l'incolumità pubblica per il preciso obiettivo di tutelare l'ambiente anche al fine di garantire le condizioni per lo sviluppo biologico e psichico dell'uomo in modo che il bene giuridico ambiente risulti valorizzato proprio dal legame con gli esseri umani. L'intervento legislativo si muove su due fronti: da un lato, prevede alcune nuove fattispecie di delitto per le violazioni più gravi, dall'altro introduce una nuova procedura di estinzione amministrativa dei reati ambientali contravvenzionali, inserendo la Parte VI-bis all'interno del Codice dell'ambiente. Quindi, da una parte rafforza il fronte repressivo per i reati più gravi, dall'altra, per i reati minori, evita di congestionare i Tribunali di procedimenti penali per contravvenzioni facilmente prescrivibili, consentendo allo stesso tempo di eliminare la causa che ha indotto l'intervento dell'autorità di controllo.

All'interno del Titolo VI-bis sono previste le nuove fattispecie reato di inquinamento ambientale, disastro ambientale, traffico ed abbandono di materiale radioattivo, impedimento di controllo e omessa bonifica. L'inquinamento ambientale (art. 452-bis) e il disastro ambientale (art. 452-quater) rappresentano i cardini della Legge 68/2015.

L'inquinamento ambientale è definito come la compromissione o il deterioramento, significativi e misurabili, delle acque, dell'aria o di estese o significative porzioni del suolo o del sottosuolo e di un ecosistema, della biodiversità, anche agraria, della flora o della fauna. Mentre la significatività viene valutata dal Giudice di volta in volta (quindi solo dopo la commissione del fatto si può conoscere se la compromissione o il deterioramento siano gravi o meno), la misurabilità del deterioramento è strettamente legata con la comparazione tra lo stato dell'ambiente prima che la condotta producesse i suoi effetti e lo stato della qualità dell'ambiente dopo aver subito quella condotta.

Il disastro ambientale è definito come l'alterazione irreversibile dell'equilibrio di un ecosistema, l'alterazione reversibile dell'equilibrio di un ecosistema la cui eliminazione risulti particolarmente onerosa e conseguibile solo con provvedimenti eccezionali, l'offesa alla pubblica incolumità in ragione dell'estensione della compromissione, dei suoi effetti lesivi o per il numero delle persone offese o esposte a pericolo. Il disastro ambientale è quindi una compromissione più grave di quella significativa e misurabile del reato di inquinamento ambientale in quanto è contrassegnata dalla irreversibilità non di una singola matrice ambientale ma "dell'equilibrio tra componenti biotiche e abiotiche di un sistema unitario identificabile".

I suddetti reati vengono puniti con pene detentive che vanno da un minimo di 2 ad un massimo di 6 anni per l'inquinamento e con la reclusione da 5 a 15 anni per il disastro. Sono previste inasprimenti delle pene quando l'inquinamento e il disastro sono prodotti in un'area naturale protetta o sottoposta a vincolo paesaggistico, ambientale, storico, artistico, architettonico o archeologico, a danno di specie animali o vegetali protette. Se l'inquinamento ed il disastro sono commessi per colpa, le pene previste sono diminuite da un terzo a due terzi. Vengono, inoltre introdotte pene aggiuntive per morte o lesioni di una o più persone, come conseguenza del delitto di inquinamento ambientale, che consistono in aumenti di anni di detenzione e che, comunque, nei casi più gravi, non possono superare i venti anni.

L'art. 452-sexies punisce con la reclusione da 2 a 6 anni e con la multa da 10.000 a 50.000 euro il reato di pericolo di traffico e abbandono di materiali ad alta radioattività. È il delitto commesso da chiunque abusivamente "cede, acquista, riceve, trasporta, importa, esporta, procura ad altri, detiene, trasferisce, abbandona materiale di alta radioattività ovvero, detenendo tale materiale, lo abbandona o se ne disfa illegittimamente". La pena è aumentata se dal fatto deriva il pericolo di compromissione o deterioramento delle acque, dell'aria, di porzioni estese o significative del suolo o del sottosuolo, di un ecosistema, della biodiversità, anche agraria, della flora o della fauna. La pena è aumentata della metà se dal fatto deriva pericolo per la vita o per l'incolumità delle persone.

L'art. 452-septies consente agli organi di controllo di svolgere efficacemente il proprio lavoro, impedendo che per effetto di condotte di impedimento vengano alterate le verifiche e le eventuali acquisizioni di prove di illeciti in materia ambientale e in materia di sicurezza sul lavoro. Le condotte di impedimento del controllo possono essere le seguenti: impedire l'accesso anche predisponendo ostacoli, mutare artificiosamente lo stato dei luoghi, intralciare o eludere le attività di vigilanza e controllo o compromettere gli esiti dell'attività di vigilanza e controllo.

L'art. 452-terdecies, relativo al reato di omessa bonifica, recita "Salvo che il fatto costituisca più grave reato, chiunque, essendovi obbligato per legge, per ordine del giudice ovvero di un'autorità pubblica, non provvede alla bonifica, al ripristino o al recupero dello stato dei luoghi è punito con la pena della reclusione da uno a quattro anni e con la multa da euro 20.000 a euro 80.000". La vera novità è che la condotta sanzionata non è limitata alla sola omessa bonifica, ma anche alla dolosa omissione di ripristino o recupero dello stato dei luoghi (normati dall'art. 452-duedecies, per il quale al ripristino si applicano le disposizioni di cui al titolo II della parte sesta del D.Lgs. 152/2006) che sono conseguenti alla sentenza di condanna o di applicazione della pena e quindi sono obblighi emessi dalla legge, dal Giudice o da un'autorità pubblica.

Significativo, infine, l'intervento in tema del ravvedimento operoso, normato dall'art. 452-decies. Quest'ultimo era originariamente previsto come causa di non punibilità, mentre ora opera come circostanza di attenuazione della pena in favore di chi, prima della dichiarazione di apertura di dibattimento di primo grado, eviti

che l'attività illecita provochi ulteriori conseguenze lesive, provveda alla messa in sicurezza, alla bonifica o al ripristino dello stato dei luoghi, oppure collabori concretamente con l'Autorità giudiziaria alla ricostruzione dei fatti e all'individuazione dei colpevoli.

Altre novità introdotte dalla Legge 68/2015 riguardano la confisca obbligatoria (art. 452-undecies) delle cose che costituiscono il prodotto o il profitto del reato ambientale o che servirono a commetterlo. Tale misura è esclusa solo quando l'imputato abbia provveduto alla messa in sicurezza e/o alla bonifica e al ripristino dello stato dei luoghi e nel caso in cui suddetti beni appartengano a terzi estranei al reato. Per gli illeciti quali il disastro ambientale, l'attività organizzata per il traffico illecito di rifiuti e l'ipotesi aggravata di associazione per delinquere, viene introdotta anche la confisca come misura di prevenzione dei valori ingiustificati o sproporzionati rispetto al proprio reddito. È inoltre previsto che i beni confiscati o i loro proventi siano messi nella disponibilità delle pubbliche amministrazioni competenti per la bonifica dei luoghi e vincolati al relativo uso.

Infine, sono state introdotte nuove circostanze aggravanti ambientali applicabili in tutti i casi in cui un fatto, già previsto come reato, sia commesso allo scopo di eseguire uno o più tra i delitti contro l'ambiente contemplati dal Codice penale, dal D.Lgs. 152/2006 e da altra disposizione di legge posta a tutela dell'ambiente.

3. LE TECNICHE GEOLOGICHE IN FASE DI INDAGINE DI SITI INQUINATI

Nell'ambito delle indagini svolte dall'Autorità giudiziaria in merito ad illeciti ambientali, il lavoro del geologo forense, sia che rivesta il ruolo di perito o di consulente tecnico, è principalmente finalizzato a ricercare elementi probatori ai fini del procedimento giudiziario. Tale ruolo presuppone non solo preparazione tecnica, ma anche dimestichezza con la normativa ambientale e penale nonché una specchiata etica professionale.

Nei casi di sospetto inquinamento ambientale, il geologo forense, in concerto con gli organi inquirenti, si occupa di ricercare e localizzare il potenziale sito inquinato, di verificare l'effettiva presenza di inquinanti e di caratterizzarli, sia nella tipologia che nella quantità. Infine, se esplicitamente richiesto dall'Autorità Giudiziaria, si occupa di fornire indicazioni sugli eventuali piani di bonifica ambientale, sulla base delle evidenze emerse nel lavoro di indagine. Tali attività sono finalizzate a comprovare se, in merito al procedimento giudiziario in questione, ci siano i presupposti dell'illecito ambientale, per permettere agli organi competenti di affidare i responsabili alla giustizia. Il lavoro del geologo forense è, quindi, preliminare ad una eventuale azione di bonifica di un sito inquinato, laddove la bonifica sia conseguente ad un illecito a danno dell'ambiente.

A prescindere dalla tipologia del reato e dalle modalità di intervento, il geologo forense parte da un approccio fondamentale: studiare, conoscere ed interpretare l'ambiente ed il territorio geografico, fisico e geologico nel quale l'illecito ha avuto luogo. Il geologo forense, quindi, deve essere in grado di cercare e raccogliere adeguate informazioni

dall'ambiente per porle nello specifico contesto criminale e nella sua dinamica, effettiva o presunta.

Lo studio e l'analisi del territorio vengono svolte in due fasi complementari: la lettura di cartografia tematica e l'interpretazione del territorio attraverso il telerilevamento, il rilevamento sul luogo, al fine di ottenere le mappature e le correlazioni delle caratteristiche geologiche, geofisiche e geochimiche dell'area in esame.

3.1 Il rilevamento da remoto

Il rilevamento da remoto permette di studiare aree di elevata estensione in tempi relativamente brevi e di indagare zone dove l'accesso da terra è difficoltoso, sia per problemi connessi direttamente al territorio sia per esigenze specifiche richieste dalle attività giudiziarie. Per esempio, le fotografie aeree possono fornire importanti informazioni circa l'area da indagare e il loro utilizzo nelle fasi preliminari di una ricognizione può rivelarsi efficace, consentendo un notevole risparmio di tempo ed energie. Particolarmente efficace si è dimostrata la tecnica di analisi multi-temporale di fotografie aeree. L'analisi dei fotogrammi che riproducono in anni diversi la stessa porzione di territorio permette, infatti, di valutare sia la sua evoluzione in un preciso intervallo temporale, sia le modificazioni antropiche e naturali che esso ha subito. Tanto più numerosi sono i voli a disposizione, tanto maggiore sarà l'intervallo temporale rappresentato e tanto più accurata e dettagliata sarà l'indagine fotointerpretativa. Se una data porzione di territorio è stata ripresa da una serie di voli eseguiti anche a quote differenti sarà possibile eseguire osservazioni puntuali e dettagliate della stessa zona esercitando un fattore di zoom. Questo metodo di operare è definito tecnica multiscale.

Un ulteriore supporto all'indagine sul territorio per la localizzazione di aree inquinate, è rappresentato dall'uso di sensori multispettrali durante un volo aereo, che permettono di acquisire importanti informazioni ai fini forensi. I sensori multispettrali sono strumenti in grado di registrare la radiazione naturale rilasciata o riflessa da un target, o le aree circostanti, attraverso lo spettro elettromagnetico (banda visibile, infrarossi e termiche) e restituiscono un'immagine multibanda, consentendo di ottenere informazioni territoriali e produrre accurate mappe tematiche, attraverso l'analisi della risposta spettrale nelle diverse bande acquisite. Nel campo dell'inquinamento ambientale, le tecniche multispettrali permettono di identificare le alterazioni chimico-fisiche di superfici e specchi d'acqua al fine di individuare e mappare materiali inquinanti dispersi, studiare il comportamento termico delle acque superficiali, mappare le tipologie algali e loro diffusione, valutare la torbidità ed il colore delle acque, indagare lo stato di salute della vegetazione in base a parametri biofisici e indici di vegetazione, localizzare le aree di sversamento dei rifiuti non autorizzate, accertare le destinazioni d'uso dei suoli, identificare, mappare e monitorare la presenza di amianto.

3.2. Il rilevamento in situ

Il sopralluogo in situ viene svolto per verificare l'effettiva presenza di rifiuti o di materiali inquinanti, la loro quantità e la loro pericolosità, per mezzo di varie tecniche.

Gli strumenti della geofisica costituiscono un valido strumento nelle indagini ambientali, in particolare nella ricerca di rifiuti interrati, di aree di discarica o, più in generale, di zone di contaminazione nel sottosuolo (sversamenti, percolati ecc). Si tratta di tecniche non invasive che, combinate fra loro ed associate a tecniche di indagine diretta, forniscono ottimi risultati nella caratterizzazione dei siti contaminati. La possibilità di rilevare la presenza di un target sepolto di interesse per le indagini forensi dipende dalla natura del target rispetto a quella del materiale circostante, dalle condizioni ambientali in cui si trova il target e dalla sensibilità della tecnica e dello strumento di misura utilizzato. Una tecnica geofisica è in grado di rilevare un bersaglio solo se il contrasto di proprietà fisiche target/materiale produce in superficie una variazione chimico/fisica misurabile.

Nell'ambito forense, il metodo magnetico trova vasta applicazione, soprattutto nella ricerca di oggetti metallici sepolti come fusti contenenti materiale nocivo ed inquinante, ordigni ed armi, cassette metalliche, ecc. In particolare, essendo il metodo magnetico una tecnica passiva (ovvero misura passivamente una variazione senza emettere attivamente alcun impulso), permette di individuare anomalie associate alla presenza di cavità sia naturali che artificiali nel sottosuolo, qualora le rocce incassanti siano magnetiche.

Anche la tomografia elettrica (ERT) viene impiegata molto proficuamente in ambito di reati ambientali. I bersagli possono essere più o meno resistivi al passaggio di corrente elettrica rispetto al materiale circostante, a seconda della loro natura. Per esempio, le cavità e le strutture in muratura sono cattivi conduttori, mentre gli oggetti metallici sono buoni conduttori. Sono buoni conduttori anche alcuni liquidi inquinanti, come il percolato da discarica, mentre altri come i derivati del petrolio e le trieline sono assimilabili ad isolanti elettrici.

In condizioni ottimali (terreni non conduttivi, acquifero profondo, ecc.), il georadar (o GPR-Ground Penetrating Radar), equipaggiato con antenne a medio-alta frequenza, può fornire non solo informazioni sulla presenza di oggetti sepolti ma anche sulla loro forma e posizione. In presenza di fusti metallici sepolti, per esempio, la sezione radar può mostrare una differenza nella forma dell'anomalia, che è sostanzialmente sub-orizzontale nel caso del fusto metallico verticale, mentre la riflessione è iperbolica nel caso del cilindro orizzontale. Il georadar oltre a rilevare la presenza di oggetti metallici, è potenzialmente in grado di visualizzare anche i bersagli non metallici come plastiche, resine, legno, materiali da costruzione, inquinanti non conduttori, a patto che questi siano in grado di generare, rispetto al materiale circostante, un contrasto di proprietà elettromagnetiche sufficientemente elevato.

Le indagini geofisiche costituiscono un valido strumento nella ricerca in ambito di reati ambientali, soprattutto se combinati tra loro date le loro caratteristiche precipue, massimizzando la possibilità di ottenere utili evidenze probatorie. In particolare, le indagini magnetiche ed elettriche, data la loro maggior profondità di investigazione rispetto al georadar, possono indagare l'interesse di un bacino di discarica o sversamento, stimandone di conseguenza i vo-

lumi di rifiuti o terreno misto a rifiuto. Di contro il georadar, valutando la presenza e l'estensione di un possibile sito inquinato in tempo reale, risulta molto versatile e di rapida esecuzione/valutazione.

Le tecniche geochimiche sono utilizzate per analizzare la tipologia e la quantità di inquinanti nei terreni e nelle acque superficiali e di falda, anche al fine di pianificare futuri interventi di bonifica. È bene ricordare che il geologo forense, in qualità di consulente dell'Autorità Giudiziaria, non ha il compito di svolgere l'attività di caratterizzazione del sito potenzialmente contaminato, ma di definirne le criticità in relazione alla pericolosità per l'ambiente e per la popolazione. La caratterizzazione canonica del sito di indagine, infatti, costerebbe troppo sia in termini economici che in termini di tempo. Il consulente forense deve dare risposte veloci e concrete e fornire utili indizi probatori nel minor tempo possibile, per permettere all'organo inquirente di svolgere velocemente il suo compito. La prassi prevede fasi di studio di un sito potenzialmente inquinato attraverso campionamenti di tipo speditivo e campionamenti canonici. Il campionamento di tipo speditivo serve per definire quali sono le problematiche del sito e quindi per snellire le eventuali analisi relative al campionamento canonico. Previo accordo con le parti interessate al procedimento penale, si prendono pochi campioni e si analizzano per un numero prescelto di analiti, tra quelli presenti nella normativa di riferimento (d.lgs n. 152 del 2006). Generalmente, si prescelgono analiti quali metalli pesanti, idrocarburi pesanti, PCB, SOV, COV, ecc. Successivamente ai risultati delle analisi speditive, si effettua il campionamento canonico solo per quei punti che richiedono un approfondimento nel rispetto della prassi normativa. La stessa procedura viene svolta per le analisi delle acque che richiedono lo spurgo della falda. A tal proposito è necessario capire la tipologia della falda, anche in base alla sua staticità o mobilità. Riguardo alla diffusione dei contaminanti in falda, è bene utilizzare dei software dedicati ed eseguire delle simulazioni attraverso delle carte tematiche di diffusione del contaminate.

Tutte le informazioni sopra indicate sono essenzialmente implementabili tramite un sistema informativo territoriale o GIS (Geographic Information System). Esso, infatti, si configura come l'unico strumento in grado di collegare tra loro informazioni provenienti da fonti diverse, che altrimenti non sarebbero in grado di comunicare. Lo sviluppo di un sistema di analisi territoriale si manifesta sotto forme diverse, perché diversi sono i modi di investigare e varie sono le interrelazioni tra i diversi protagonisti, attivi e passivi, di un illecito ambientale. Da ciò deriva che non esiste un modello univoco di analisi del territorio e che gli strumenti di cui bisogna dotarsi per realizzare un'indagine corretta devono necessariamente essere funzionali all'esplorazione e alla conoscenza delle interconnessioni tra reato e territorio.

4. CONCLUSIONI

La Legge n. 68 del 22 maggio 2015 ha introdotto un cambio di paradigma nella lotta ai crimini ambientali, infatti, a soli due anni dalla sua entrata in vigore, sono aumentati gli arresti, le denunce, i sequestri ed i casi legati al ciclo

illecito dei rifiuti, agli incendi e all'abusivismo (rapporto Ecomafia 2017 di Legambiente).

L'efficacia della Legge 68/2015 non deve però essere collegata solo ai risultati registrati sul fronte repressivo, facilmente riscontrabili, ma anche sull'azione preventiva per la sua capacità deterrente, non semplice da registrare statisticamente. La Commissione parlamentare di inchiesta sul ciclo dei rifiuti nella Relazione sull'applicazione della Legge 68/2015, ha infatti ribadito che l'efficacia "non potrà circoscriversi alla mera quantificazione degli esiti processuali delle attività di indagine attualmente in corso (ossia il dato quantitativo e osservabile del numero dei processi celebrati e delle condanne inflitte per singolo eco-delitto), ma dovrà opportunamente ricomprendere anche il dato, pure quantitativo ma non osservabile, dei comportamenti criminosi che non sono stati posti in essere per l'effetto deterrente delle nuove norme incriminatrici e dalle attività di indagine ad esse connesse".

La forza di questa legge sotto l'aspetto preventivo è evidente se si osserva l'enorme mole di lavoro di cui sono state investite società che si occupano di manutenzione degli impianti da parte di aziende che vogliono evitare sanzioni mettendosi a norma. D'altra parte, sul fronte repressivo, in sede di svolgimento delle indagini su sospetto inquinamento ambientale la figura del geologo, in ausilio dell'Autorità giudiziaria, risulta imprescindibile per comprovare l'esistenza dei presupposti dell'illecito.

BIBLIOGRAFIA

- DI MAGGIO R.M., BARONE P.M. (2019), *La geologia forense applicata ai reati sull'inquinamento ambientale*. In: BALDI D., GIANGRASSO M. E PAPARELLA S. (eds), *Bonifica dei siti inquinati*. Supplemento al n.2/2019 della rivista *Geologia dell'Ambiente*, periodico trimestrale della Società Italiana di Geologia Ambientale (Sigea): 137-142.
- DI MAGGIO R.M., BARONE P.M. (2018), *Dealing with different forensic targets: geoscientists at crime scenes*. In: FITZPATRICK R.W. E DONNELLY L.J. (eds), *Forensic Soil Science and Geology*, Geological Society, London, Special Publications (492).
- DI MAGGIO R.M., BARONE P.M. (2018), *Geoforensics in Italy: Education and Research Standards*. In: FITZPATRICK R.W. E DONNELLY L.J. (eds), *Forensic Soil Science and Geology*, Geological Society, London, Special Publications (492).
- DI MAGGIO R.M., BARONE P.M. (eds.) (2017), *Geoscientists at Crime Scenes, A Companion to Forensic Geoscience*. Springer International Publishing.
- Ecomafia 2017. Le storie e i numeri della criminalità ambientale in Italia*, Edizioni Ambiente, Giugno 2017, pp. 168.
- Ecoreati nel Codice penale: numeri e storie di una legge che funziona, Legambiente, 16 Maggio 2017, pp. 32
- GRACIOTTI R., DI MAGGIO R.M., D'OREFICEM. (2016), *L'utilizzo delle tecniche di fotointerpretazione aerea per reati contro l'ambiente ed il territorio*. Il Penalista, Portali Tematici Giuffrè. A. Giuffrè Editore, Milano.
- TONELLOTTI M. (2015), *Le novità sui reati ambientali (L. 68/2015)*, Camera di Commercio di Milano.

Azioni di bonifica tra frammentazione normativa e visione strategica (com)unitaria

Clearance actions between regulatory fragmentation and strategic vision (com)unitary

ELISABETTA MARIA FRISARI

Avvocato civilista - Collaboratore esterno CNR - IRSA – Consiglio Nazionale delle Ricerche - IRSA sede di Bari

E-mail: elisabetta.frisari@hotmail.it

SOMMARIO

L'identificazione, la caratterizzazione e il recupero delle aree contaminate, sono oggi un problema ambientale di importanza prioritaria, sia a livello europeo che nazionale. Complessità, incertezza e instabilità della normativa sulla bonifica, come anche la mancanza di coordinamento tra le parti interessate, rendono necessaria una riforma dell'esistente impianto normativo. Coerentemente con l'Agenda 2030, l'unione Europea ha posto lo sviluppo sostenibile come strategico per tutte le politiche europee, ne consegue la necessità di un'armonizzazione delle diverse normative nazionali secondo il principio della sostenibilità. Evidenziando la necessità di adattare le normative nazionali rispetto le direttive europee in materia di bonifiche ambientali oltre che ai principi dell'Agenda 2030, questo contributo vuole fornire degli spunti di riflessione sia relativamente alla normativa nazionale che comunitaria.

Parole chiave: bonifica, economia circolare, frammentazione normativa, Agenda 2030, sviluppo sostenibile

ABSTRACT

The identification, characterization and recovery of contaminated areas are today an environmental problem of priority importance, both at European and at national level. Complexity, uncertainty and instability of the regulatory data on remediation, as well as a lack of coordination between stakeholders, make it necessary to reform the existing regulatory system. By joining the 2030 Agenda, the European Union has adopted the line of sustainable development, placing it as a strategic objective of all European policies. Therefore, it is desirable that the EU adopts its own regulations on remediation, inspired by sustainable development by introducing elements of uniformity, to which the legislation of the Member States should adapt. Highlighting the need to adapt national laws, both to the directive on remediation and to the principles of the 2030 Agenda, this work offers legal insights and reflections at national and EU level.

Keywords: remediation, circular economy, regulatory fragmentation, Agenda 2030, sustainable development

1. BONIFICA E SVILUPPO SOSTENIBILE, VERSO LA SENSIBILIZZAZIONE DELL'OPINIONE PUBBLICA

La bonifica, nella più attuale e moderna accezione, costituisce uno strumento ordinario di gestione e programmazione del territorio in cui emergono interconnessioni

con altri piani volte ad assicurare lo sviluppo sostenibile nello sfruttamento del suolo e delle acque.

Intervenire in aree soggette ad inquinamento, di fatti, è un'operazione di sistema che riveste un duplice significato in termini ambientali. Se da un lato la bonifica ha come fine principale ed immediato la sicurezza sanitaria ed il risanamento ambientale di aree industriali o comunque contaminate – da intendersi quale strumento che consente il riutilizzo di aree che, in assenza di interventi di bonifica, non possono essere fruibili - dall'altro la conclusione, con esito positivo, del procedimento di bonifica contribuisce a combattere il fenomeno del consumo del suolo attraverso la riqualificazione e reindustrializzazione dei siti contaminati. Una logica circolare, dunque, è anche nella tutela dell'ambiente e nell'azione di bonifica.

Sul piano operativo, di fatti, le attività di bonifica non sono più volte al solo perseguimento dei tradizionali obiettivi di sicurezza idraulica del territorio e dell'irrigazione, ma si collegano ad altre attività finalizzate ad uno sviluppo socio-economico e territoriale sostenibile.

Ne consegue una correlazione tra il concetto generale di "tutela dell'ambiente", il più particolare concetto di "bonifica" e l'emergente concetto di "economia circolare".

La questione delle bonifiche dei siti contaminati, tema di grande attualità attesa la rilevanza assunta sul piano socio-economico, si scontra tuttavia sul piano burocratico con non poche difficoltà. Tale materia, infatti, viene affrontata sulla base di norme nazionali stratificate, complesse, che rispondono a finalità diverse; mentre a livello comunitario si attendono chiare norme per la tutela del suolo.

La complessità tecnico-normativa, in parte oggettiva ed in parte dovuta al sistema farraginoso burocratico e normativo, identifica la bonifica come un processo lento ed articolato.

Tale circostanza, rappresenta sovente un ostacolo per l'opinione pubblica circa la opportunità e potenzialità dell'azione di bonifica atteso che da un punto di vista economico, le attuali politiche ambientali non creano un contesto stabile e favorevole agli investimenti in materia ambientale, generano inutili costi amministrativi e creano un contesto disomogeneo per le attività imprenditoriali.

Pertanto, al fine di sensibilizzare l'opinione pubblica verso l'opportunità e le potenzialità delle azioni di bonifica, determinante risulta l'attività giuridico-amministrativa *in fieri*.

L'analisi giuridica su questi temi si rende necessaria in quanto l'attività di bonifica dei siti contaminati risulta tra le più complesse per la tutela degli interessi ambientali, non soltanto sotto il profilo tecnico ma anzitutto dal punto di

vista giuridico, dovendo applicarsi una disciplina che regolamenta attività ed operazioni molto variegata e dagli esiti spesso incerti, da cui dipende il recupero di porzioni di territorio compromesse da fonti (conosciute e non) di inquinamento e la loro restituzione, ove possibile, alla piena fruizione da parte della collettività.

2. LE BONIFICHE, IL CONTESTO NORMATIVO NAZIONALE DI RIFERIMENTO E LA SUA EVOLUZIONE

Il riferimento normativo nazionale per la bonifica dei siti contaminati è stato per quasi un decennio costituito dall'art. 17 del D.Lgs. 5 febbraio 1997, n.22 recante "Attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti pericolosi, e 94/62/CEE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio" e ss.mm. e ii., successivamente completato ed attuato dal D.M. 25 ottobre 1999, n.471 "Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n.22" e ss.mm. e ii.

Oggi la materia in tema di bonifica è disciplinata dal Titolo V della Parte IV del D.Lgs. 3 aprile 2006, n.152 "Norme in materia ambientale" e ss.mm. e ii, emanato ai sensi della L. del 15 dicembre 2004, n.308.

Le norme del D.Lgs. 152/2006 e ss.mm.ii sono qualitativamente assai differenti dalle previgenti e recano il segno di un orientamento legislativo quasi del tutto diverso da quello che aveva ispirato l'art. 17 del D.Lgs. 22/1997.

Nella normativa in esame vengono in rilievo diversi tratti distintivi orientati al rilancio economico-occupazionale, al perseguimento di uno sviluppo e di una crescita sostenibili, e alla salvaguardia delle vocazioni ambientali dei territori.

In via esemplificativa, i tratti salienti del TUA possono essere così riassunti:

- la titolarità del procedimento di bonifica viene portata in capo alla Regione in luogo dei comuni; Ministeriali sono invece le competenze relative alle procedure di bonifica nei Siti di Interesse Nazionale (SIN);
- vengono sottolineati i principi di precauzione e di "chi inquina paga" di matrice europea, con maggiore impegno della P.A. nella ricerca del responsabile dell'evento di contaminazione e più tutela del proprietario non colpevole;
- si pone maggiore rilevanza agli interventi da adottare nell'immediato dall'evento di contaminazione, la cui omissione viene sanzionata penalmente;
- si incentivano gli accordi di programma per una risoluzione più efficiente ed efficace delle contaminazioni e per tutelare la produttività economiche delle aree;
- viene introdotta la Messa in Sicurezza Operativa, da mettere in atto in via transitoria, per non arrecare danni alle attività economiche in esercizio, in attesa degli eventuali ulteriori interventi da realizzarsi alla cessazione dell'attività;
- viene regolata l'annosa questione delle acque di falda emunte nell'ambito degli interventi di bonifica, che possono essere scaricate nel rispetto dei limiti delle acque reflue industriali in acque superficiali, rappresentando una semplificazione oltre che un risparmio

economico, possono essere, a certe condizioni e previo trattamento, reimmissione nell'acquifero da cui sono state emunte, preservando la riserva idrica sotterranea;

- viene radicalmente modificato l'approccio per la definizione di un sito contaminato, subordinandola alla elaborazione dell'analisi di Rischio sanitaria ambientale ed introducendo in tal modo il principio comunitario di precauzione.

Nel corso degli anni fino ad arrivare ai giorni nostri, il D.Lgs. 152/2006 è stato oggetto di diverse modifiche ed integrazioni (le principali nelle parti II, IV e V) ma addirittura sono state aggiunte altre due parti, la V bis ("Disposizioni per particolari installazioni") e la VI bis ("Disciplina sanzionatoria degli illeciti amministrativi e penali in materia di tutela ambientale"), inserita dal 2015 dalla L. 68 sugli ecoreati.

Nonostante i notevoli passi in avanti fatti nel corso degli anni, esiste tuttora una sorta di frammentazione normativa nella disciplina delle azioni di bonifica che determina lacune nella gestione delle procedure.

Mancano in particolare tantissimi indispensabili provvedimenti attuativi che renderebbero effettivamente operativi ed efficaci gli istituti e i principi in esso contenute, invece, rischiano di restare lettera morta.

Inoltre, è di tutta evidenza che la gran parte della normativa "speciale" di settore è ancora fondamentalmente estranea al contenuto del TUA.

3. LE NOVITÀ INTRODOTTE DAL D.L. SEMPLIFICAZIONI (D.L. 76/2020) E DAL DECRETO SEMPLIFICAZIONI BIS (D.L. N. 77 DEL 2021)

Nell'ultimo biennio 2020/2021, rilevanti modifiche al Testo Unico dell'Ambiente sono state introdotte dal Decreto Legge 16 luglio 2020 n. 76 c.d. Decreto Semplificazioni recante "Misure urgenti per la semplificazione e l'innovazione digitale", entrato in vigore il 17 luglio 2020, con la pubblicazione sulla Gazzetta Ufficiale e convertito con modificazioni dalla L. 11 settembre 2020, n. 120 (in S.O. n. 33, relativo alla G.U. 14/09/2020, n. 228).

Con riferimento al tema delle bonifiche dei suoli, il predetto decreto-legge all'art. 52 prevede l'inserimento, all'interno del Testo Unico Ambiente (D.Lgs 152/2006 e s.m.i.), del nuovo articolo 242-ter *che amplia e semplifica la realizzazione di determinati interventi in aree oggetto di bonifica e disciplina, inoltre, le procedure e le modalità di caratterizzazione, scavo e gestione dei terreni movimentati, abrogando, conseguentemente, quanto disposto dai commi da 7 a 10 dell'art. 34 del D.L. 133/2014 (cd. Decreto "Sblocca Italia")*.

In pratica, si tratta di una particolare procedura per favorire la realizzazione di interventi e opere nelle aree che, anche se non direttamente oggetto di interventi di bonifica, rientrano però all'interno del perimetro di siti da bonificare.

Il richiamato decreto, inoltre, all'art. 53 disciplina una semplificazione delle procedure adottabile per i siti di interesse nazionale (SIN) che consente di accelerare la fase di predisposizione del progetto di bonifica e la riduzione dei passaggi amministrativi intermedi.

In pratica, è consentita una procedura ristretta per presentare congiuntamente gli esiti della caratterizzazione, dell'ana-

lisi di rischio e dell'applicazione a scala pilota delle tecnologie di bonifiche idonee e quindi di conoscere, in tempi rapidi, le condizioni per l'approvazione del progetto operativo.

La norma prevede la certificazione di avvenuta bonifica anche per la sola matrice suolo, in assenza di interferenze con la matrice acque sotterranee e di rischi per la salute dei lavoratori e degli altri fruitori dell'area.

Importanti e puntuali modifiche al Codice dell'ambiente volte ad accelerare le procedure di bonifica e la riconversione dei siti industriali da destinare, in particolare, alla realizzazione dei progetti del Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza, sono state introdotte dal successivo Decreto Semplificazioni bis (D.L. n. 77 del 2021).

Le novità apportate in materia di bonifica incidono in maniera strategica sulla normativa, per dare un ulteriore impulso ai procedimenti di recupero e riqualificazione dei siti contaminati. Così è stata modificata la disciplina della bonifica dei suoli agricoli, per superare un vuoto normativo che ha determinato uno stallo nel recupero dei suoli con destinazione urbanistica agricola.

Si è intervenuto sui tempi di esecuzione delle bonifiche, prevedendo verifiche intermedie per la valutazione dell'efficacia delle tecnologie di bonifica, e sono state semplificate e razionalizzate le attività necessarie alla certificazione di avvenuta bonifica. Fra gli interventi ed opere che possono essere realizzate nei siti oggetto di bonifica sono stati introdotti anche i progetti del Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza. Nell'ottica di rendere immediatamente fruibili i suoli per nuovi investimenti è stato esteso alle procedure di bonifica quanto già previsto dal Regolamento sulle terre e rocce da scavo per l'individuazione del fondo naturale.

Al fine di accelerare le procedure di caratterizzazione da parte dei soggetti non responsabili della contaminazione, sono stati previsti tempi certi per l'individuazione del responsabile della contaminazione sul quale poi agire in via di risalva per il recupero delle spese.

Anche il procedimento di bonifica dei siti di interesse nazionale è stato ulteriormente semplificato, sia per quanto concerne il piano di caratterizzazione, non più soggetto a preventiva approvazione, assoggettato a comunicazione di inizio attività, sia per quanto concerne le attività per la sperimentazione delle tecnologie di bonifica soggetta alla sola valutazione tecnica di SNPA e ISS.

Inoltre, al fine di semplificare l'istruttoria dei progetti di bonifica e agevolare i privati nella presentazione delle istanze, è stata prevista l'adozione di appositi modelli per l'avvio dei procedimenti di bonifica dei Siti di Interesse Nazionale.

4. SINTESI DELLA LEGISLAZIONE EUROPEA DIRETTAMENTE O INDIRETTAMENTE COINVOLTA CON LE BONIFICHE E LA PROTEZIONE DEL SUOLO

Se a livello nazionale la normativa appare del tutto frammentaria, del pari a livello comunitario manca una visione strategica unitaria tra i Paesi europei, sostenuta da norme di carattere comunitario che identifichino un sistema unitario di tutela del suolo.

Il settore delle bonifiche dei siti contaminati, infatti, diversamente da altri settori (come ad esempio per l'aria, le acque, i rifiuti) non è normato a livello comunitario.

Non esiste, dunque, una direttiva comune europea sulla protezione e risanamento dei suoli contaminati né dei siti contaminati sicché, in mancanza di una specifica normativa europea riferibile alle bonifiche, si è lasciato ai singoli Stati libertà di delineare criteri differenti.

Al fine di colmare tale carenza normativa, nei primi anni '70 furono sviluppati una serie di principi operativi in campo ambientale, in seguito inseriti nei trattati europei, con lo scopo di evitare che molteplici e diverse norme nazionali a tutela dell'ambiente avessero un'influenza negativa sul mercato comune. Sovente si è fatto ricorso all'applicazione analogica o estensiva di altre direttive di settore che, direttamente e/o indirettamente, concorrono a definire le strategie per la bonifica dei siti contaminati.

Per citarne alcune, si occupano indirettamente della protezione del suolo: la Dir. 676/91/CE, "Direttiva Nitrati" e la Dir. 278/86/CEE "Spandimento di fanghi di depurazione in agricoltura". Inoltre, a partire dalla metà degli anni '70 del secolo scorso, la politica dell'Unione europea (UE) in materia di ambiente è stata guidata da programmi di azione volti a definire gli obiettivi prioritari da centrare in un dato periodo di tempo. In particolare, in tema di bonifiche, il riferimento è rappresentato dal Settimo programma d'azione per l'ambiente (Decisione n. 1386/2013/UE del 20/11/2013) "*Vivere bene entro i limiti del nostro pianeta*" pubblicato nella Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea L. 354 del 28/12/2013.

Tramite questo programma di azione in materia di ambiente (PAA), con un orizzonte temporale 2020 ma con una visione sino al 2050, l'UE si è prefissata di intensificare i propri sforzi tesi a proteggere il nostro capitale naturale, stimolare la crescita e l'innovazione a basse emissioni di carbonio ed efficienti nell'uso delle risorse e salvaguardare la salute e il benessere della popolazione, nel rispetto dei limiti naturali della Terra. Si tratta di una strategia comune volta a guidare le azioni future delle istituzioni dell'UE e degli Stati membri, che si assumono congiuntamente la responsabilità della sua realizzazione e del conseguimento dei suoi obiettivi prioritari in coerenza e in attuazione con gli obiettivi della *Strategia Europa 2020*.

Il VII Programma, inoltre, osserva che "*L'Unione e i suoi Stati membri dovrebbero altresì riflettere quanto prima su come affrontare le problematiche legate alla qualità del suolo all'interno di un quadro giuridico vincolante utilizzando un approccio basato sui rischi mirato e proporzionato.*"

A tal riguardo, la Commissione ha presentato una proposta di direttiva quadro per la protezione del suolo (*SFD – Soil Framework Directive*), del Parlamento Europeo e del Consiglio, che istituisce un quadro per la protezione del suolo e modifica la Direttiva 2004/35/CE (Bruxelles, 22/9/2006 COM(2006) 232 def.)

La proposta ha indicato alcune misure da adottare come:

- l'istituzione di un quadro comune per la difesa del suolo;
- l'obbligo di individuare e valutare l'impatto di alcune politiche settoriali sui processi di degrado del suolo;

- l'elenco di attività potenzialmente inquinanti per il suolo;
- l'individuazione delle aree a rischio di erosione, diminuzione di materia organica, di compattazione e di frane;
- la definizione di "sito contaminato" e l'istituzione di un inventario dei siti contaminati, nonché un meccanismo di finanziamento per la bonifica dei siti "orfani" e la formulazione di una strategia nazionale di bonifica dei siti contaminati individuati;
- l'approccio al fenomeno dell'impermeabilizzazione del suolo basato sul recupero dei siti contaminati e abbandonati (i cosiddetti *brownfields*), e sull'utilizzazione di tecniche di edificazione maggiormente conservative delle funzioni del suolo;
- obbligo, per i venditori o i potenziali acquirenti di terreni, di fornire un rapporto sullo stato del suolo per ogni compravendita di terreni in cui siano avvenute o siano in corso attività potenzialmente inquinanti

Nonostante l'insistenza manifestata dall'Unione medesima e prima di essa dalla Comunità europea nel sollecitare gli Stati membri ad assumere una posizione comune in tema di protezione del suolo e di definizioni comuni in tema di contaminazione e siti relativi, ogni sforzo è rimasto vano, come dimostra il fallimento della proposta di Strategia per la protezione del suolo presentata il 22 settembre 2006 e ritirata il 21 maggio 2014.

Di recente a causa del mutato contesto generale di riferimento - ovvero per effetto della pandemia e dell'adesione all'Agenda 2030 - le cose stanno cambiando verso una sensibilizzazione degli Stati allo sviluppo sostenibile.

Per il momento, ed in attesa che l'Unione europea disciplini la materia delle bonifiche, utili elementi di riferimento per soluzioni normative in materia rimangono quelli offerti dalla Direttiva 2004/35/CE concernente la riparazione del danno ambientale.

Il valore sistematico della richiamata Direttiva, attesta la piena valenza della stessa anche come possibile sostrato giuridico della disciplina delle bonifiche.

Ed invero, avvalendosi dell'impianto giuridico-normativo della Direttiva suddetta, il legislatore italiano nel Codice dell'ambiente ha fatto applicazione piena, in materia di bonifiche, dei principi di diritto ambientale europeo (precauzione, azione preventiva, chi inquina paga).

Detta Direttiva vale come necessario criterio orientativo, anche per regioni ed enti locali, nell'adozione degli atti normativi, di indirizzo e di coordinamento e nell'emanazione dei provvedimenti di natura contingibile e urgente.

Il che sul piano giuridico si traduce con l'applicazione del criterio dell'interpretazione analogica o estensiva delle norme relative a due tematiche connesse.

5. CONCLUSIONI

Alla luce di quanto innanzi, emerge chiaramente la necessità di promuovere un confronto aperto tra gli stakeholders attraverso cui rafforzare conoscenze e competenze e trarre spunti e impulsi utili per sviluppare soluzioni performanti in tema di bonifiche.

Le relative problematiche possono, dunque, essere affrontate più propriamente grazie alla coesione territoriale

e cooperazione interistituzionale di ciascun livello di governo, dalla scala europea a quella nazionale, l'integrazione delle diverse politiche e la conoscenza delle strategie che insistono sul territorio.

Riformulare, uniformare e coordinare meglio fra loro le normative (europee, statali e regionali) che già si occupano del problema, seppure in maniera frammentaria, significherebbe concretamente sensibilizzare l'opinione pubblica verso i temi dello sviluppo sostenibile.

In quest'ottica, il contributo della ricerca giuridica deve essere indirizzato allo studio degli elementi di forza e di debolezza dei procedimenti di bonifica descritti dalla disciplina attuale, all'adozione di norme speciali e di coordinamento, di linee guida interpretative della normativa esistente.

Con l'auspicio che evitando incertezze di natura giuridica (dovute anche a orientamenti giurisprudenziali mutevoli e spesso del tutto imprevedibili), possano trovare ingresso nel settore investitori, anche privati, interessati a riqualificare aree afflitte da fenomeni di contaminazione.

BIBLIOGRAFIA

- A. BASILE, G. CAMPOBASSO, "Panoramica normativa in materia di bonifiche" capitolo in Volume "L'emergenza ambientale a Taranto: le risposte del mondo scientifico e le attività del polo Magna Grecia" a cura del rettore Università degli Studi di Bari Prof. Antonio Uricchio, 2014, ed. Cacucci Editore (ISBN:9788866113874)
- C. COLLIVIGNARELLI, M. BELARDI, R. BELLINI, G. BERTANZA, C. BERTOCCHI, A. CALUBINI, A. CAPRETTI, S. CAVALLARI, M. CHILOSI, N. DI NUZZO, G. FAGLIA, V. RIGANTI, A. SAVOLDI, C. SCARPA, M. TIRA, M. VACCARI, A. ZABBIALINI. *Proposte per favorire le bonifiche di siti contaminati in Italia*. FOLIUM 2, 2015, ISSN 1592-9353.
- D. GIACOPETTI, *20 anni di bonifiche, tra bilanci e prospettive*, in *Rifiuti - Bollettino di informazione normativa*, n. 244-245 (11-12/16)
- F. LEOTTA, *La natura giuridica delle attività di bonifica dei siti inquinati*, in *Riv. Trim. Dir. Pubbl.*, 2017, 227
- ANTONIO FELICE URICCHIO, *Le bonifiche sostenibili nella nuova Carta di principi presentata dal Ministro all'Ambiente*, in *Rivista Giuridica AmbienteDiritto.it*-ISSN 1974-9562-Anno XX-Fascicolo 3/2020 1.
- QUADERNO ASVIS n.1, by SALVIAMO IL PAESAGGIO on Set 2. 2020 -22:26
- "Proposte Per Favorire Le Bonifiche Di Siti Contaminati In Italia" Documento elaborato dal CeRAR "Centro di Ricerca e Risanamento ambientale e recupero di aree degradate e siti contaminati" dell'Università degli Studi di Brescia - Ottobre 2020.

RIFERIMENTI NORMATIVI

Legislazione e normativa nazionale

Decreto Legge 31 maggio 2021, n. 77, (G.U. Serie generale 31 maggio 2021, n. 77, n. 129) c.d. Decreto Semplificazioni bis.

Decreto Legge 16 luglio 2020 n. 76 recante "Misure urgenti per la semplificazione e l'innovazione digitale", c.d. De-

- creto Semplificazioni entrato in vigore il 17 luglio 2020, con la pubblicazione sulla Gazzetta Ufficiale, convertito con modificazioni dalla L. 11 settembre 2020, n. 120 (in S.O. n. 33, relativo alla G.U. 14/09/2020, n. 228).
- Decreto Legge 24 giugno 2014, n. 91 Disposizioni urgenti per il settore agricolo, la tutela ambientale e l'efficiamento energetico dell'edilizia scolastica e universitaria, il rilancio e lo sviluppo delle imprese, il contenimento dei costi gravanti sulle tariffe elettriche, nonché per la definizione immediata di adempimenti derivanti dalla normativa europea. (14G00105) (GU Serie Generale n.144 del 24-06-2014) convertito con modificazioni dalla L. 11 agosto 2014, n. 116 (in S.O. n. 72, relativo alla G.U. 20/8/2014, n. 192).
- Decreto del Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare 3 febbraio 2014. Modifica al decreto 25 febbraio 2011, recante definizione delle procedure per il riconoscimento di idoneità dei prodotti assorbenti e disperdenti da impiegare in mare per la bonifica dalla contaminazione da idrocarburi petroliferi.
- Decreto Ministero Ambiente 11 gennaio 2013 Elenco dei siti che non sono più ricompresi tra i siti di bonifica di interesse nazionale – Attuazione articolo 36-bis del DL 83/2012.
- Decreto Ministero Ambiente agosto 2012, n. 161 Regolamento recante la disciplina dell'utilizzazione delle terre e rocce da scavo.
- Decreto Ministero Ambiente 4 agosto 2010 Operazioni di dragaggio nei siti di bonifica di interesse nazionale – Modifica del Decreto Ministero Ambiente 7 novembre 2008.
- Decreto Ministero Difesa 22 ottobre 2009 Gestione dei materiali e dei rifiuti e la bonifica dei siti e delle infrastrutture direttamente destinati alla difesa militare e alla sicurezza nazionale.
- Decreto Ministero Ambiente 7 novembre 2008. Disciplina delle operazioni di dragaggio nei siti di bonifica di interesse nazionale – Articolo 1, comma 996, legge 27 dicembre 2006, n. 296.
- Decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152 Norme in materia ambientale – Parte IV Titolo V - Bonifica di siti contaminati (artt. 239-253) e ss.mm.e ii.
- Decreto Ministero Ambiente 5 luglio 2005. Modalità ed importi delle garanzie finanziarie che devono essere prestate a favore dello Stato dalle imprese che effettuano le attività di bonifica dei siti.
- Decreto 18 settembre 2001, n. 468. Regolamento recante: "Programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale". (Supplemento ordinario n. 10 alla Gazzetta Ufficiale 16 gennaio 2002 n. 13).
- Decreto Ministeriale del 9 maggio 2001. Requisiti minimi di sicurezza in materia di pianificazione urbanistica e territoriale per le zone interessate da stabilimenti a rischio di incidente rilevante.
- Decreto Ministeriale 25 ottobre 1999, n.471. Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, e successive modificazioni e integrazioni.
- Legislazione e normativa europea in maniera diretta o coordinata**
- Comunicazione della Commissione al Consiglio, al Parlamento Europeo, al Comitato Economico e Sociale Europeo e al Comitato delle Regioni "Strategia tematica per la protezione del suolo" – Bruxelles, 22/9/2006 COM(2006) 231 def.
- Comunicazione della Commissione al Consiglio, al Parlamento Europeo, al Comitato Economico e Sociale Europeo e al Comitato delle Regioni "Proposta di Direttiva del Parlamento Europeo e del Consiglio che istituisce un quadro per la protezione del suolo e modifica la direttiva 2004/35/CE" – Bruxelles, 22/9/2006 COM(2006)232 def. (ritirata a maggio 2014).
- Comunicazione della Commissione al Consiglio, al Parlamento Europeo, al Comitato Economico e Sociale Europeo e al Comitato delle Regioni "Documento di lavoro dei servizi della L'approccio di tendere al ripristino completo del sito riportando le concentrazioni dei vari contaminanti a zero, o ai livelli di fondo preesistenti, può essere molto costoso o addirittura impossibile.
- Commissione di accompagnamento alla Strategia tematica per la protezione del suolo - Valutazione d'Impatto" - Bruxelles, 22/9/2006 SEC(2006)1165.
- Direttiva 2004/35/CE Parlamento europeo e Consiglio del 21 aprile 2004 sulla responsabilità ambientale in materia di prevenzione e riparazione del danno ambientale.
- Direttiva 2000/60/CE Parlamento europeo e Consiglio del 23 ottobre 2000 che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque.
- Direttiva 2006/118/CE Parlamento europeo e Consiglio del 12 dicembre 2006 sulla protezione delle acque sotterranee dell'inquinamento e da deterioramento.
- Direttiva 2008/1/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 15 gennaio 2008, sulla prevenzione e la riduzione integrate dell'inquinamento.
- Direttiva 2010/75/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 24 novembre 2010, relativa alle emissioni industriali (prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento).
- Direttiva 2013/39/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 12 agosto 2013, che modifica le direttive 2000/60/CE e 2008/105/CE in relazione alle sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque.
- Decisione 2006/507/CE del Consiglio del 14 ottobre 2004, relativa alla conclusione, a nome della Comunità europea, della convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti.
- Direttiva 2008/98/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 19 novembre 2008, relativa alle discariche di rifiuti che abroga alcune direttive.
- Direttiva 2013/30/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 12 giugno 2013, sulla sicurezza delle operazioni in mare nel settore degli idrocarburi e che modifica la direttiva 2004/35/Ce.
- Direttiva 2012/18/CE del Parlamento europeo e Consiglio, sul controllo del pericolo di incidenti rilevanti connessi con sostanze pericolose – Cd. "Seveso ter".

Iter di scelta tecnica e amministrativa nei siti da bonificare

Process of technical and administrative choice in the sites to be remediate

NINO TARANTINO

Ufficio commissariale Discariche - Capo Divisione Coordinamento e Attuazione Operativa Interventi

E mail: nino.tarantino@carabinieri.it

SOMMARIO

Il lavoro ha l'obiettivo di mostrare la complessità nell'iter di scelta tecnica e amministrativa nei siti da bonificare.

Dopo una disamina normativa che impone dei passaggi obbligati per ogni sito potenzialmente contaminato, vi sono delle valutazioni da farsi che tengono insieme aspetti tecnici e tecnologici, ma anche valutazioni di costi e benefici rapportati alla destinazione d'uso del sito, alla disponibilità finanziaria e alla tempistica nell'esecuzione dei lavori di bonifica o messa in sicurezza o ripristino.

Tutti questi elementi vanno poi inseriti nel contesto dei siti di ex discarica affidati alla competenza commissariale, che sono colpiti da due procedure di infrazione europea, una delle quali con annessa sanzione semestralmente irrogata a carico dei contribuenti italiani.

Infine viene presentato qualche esempio in cui è stato possibile applicare con successo degli interventi di phyto tecnologia, che hanno permesso soluzioni estremamente convenienti dal punto di vista economico, in presenza di specifiche condizioni, formalizzate all'interno di un documento stilato dalla direzione scientifica del centro regionale di coordinamento controlli ambientali e rischi dell'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente della Calabria, anche a seguito delle numerose esperienze nelle discariche commissariate e situate nella Regione Calabria.

Parole chiave: discarica, caratterizzazione, bonifica, scelta della migliore tecnologia di bonifica, iter amministrativo

ABSTRACT

The work aims to show the complexity in the technical and administrative choice process in the sites to be remediate.

After a regulatory examination that imposes mandatory steps for each potentially contaminated site, there are assessments to be made that keep together technical and technological aspects, but also assessments of costs and benefits related to the intended use of the site, financial availability and timing in carrying out reclamation or safety or restoration works.

All these elements must then be included in the context of the former landfill sites entrusted to the commissioner, which are affected by two European infringement proce-

dures, one of which with an attached six-monthly sanction imposed on Italian taxpayers.

Finally, some examples are presented in which it was possible to successfully apply phyto-technology interventions, which allowed extremely convenient solutions from an economic point of view, in the presence of specific conditions, formalized in a document drawn up by the scientific management of the regional coordination center of environmental controls and risks of the Regional Agency for the Protection of the Environment of Calabria, also following the numerous experiences in the landfills commissioned and located in the Calabria Region.

Keywords: landfill, characterization, remediation, choice of the best remediation technology, administrative process

La missione istituzionale affidata al Commissario Unico per le discariche abusive presenti nel territorio italiano attiene ai siti colpiti da un'infrazione comunitaria, in alcuni casi rispetto alla procedura di infrazione europea C196-13 (cosiddette discariche abusive) che ha già generato una sanzione e in altri casi siti di discarica afferenti alla procedura di infrazione europea C498/17 (cosiddette discariche preesistenti) che invece al momento non costituisce una sanzione pecuniaria ma obbliga la Repubblica Italiana a provvedere.

Il punto di vista che si è potuto generare nel corso di quattro anni di lavoro, sopralluoghi, conferenze di servizi, riunioni tecniche, pareri su vari contesti geografici ed istituzionali ha permesso un'analisi accurata e di sistema delle problematiche inerenti alle questioni associate a questa tematica.

Senza dubbio le discariche da bonificare o mettere in sicurezza rappresentano una particolare categoria del più grande contenitore dei siti potenzialmente contaminati e dell'intersecante contenitore delle discariche in generale. Parallelamente, infatti, alle discariche nate e gestite con criteri normativi, tecnici e tecnologici pienamente legittimi, vi sono invece altri siti che necessitano di regolarizzazioni, sistemazioni o adeguamenti rispetto alle direttive europee e alla successiva o comunque più recente legislazione italiana.

In questa ultima categoria vi sono i diversi siti di cui la Struttura Commissariale si fa carico ormai dal 2017, periodo lungo ormai più di 4 anni durante il quale è stato possibile effettuare dei focus specifici sulle diverse questioni relative alle modalità ed ai criteri di scelta tecnica ed amministrativa della maniera più idonea per superare limiti e criticità.

Bisogna sempre ricordare che ci si muove all'interno di diversi riferimenti normativi e allegati tecnici che dettano le fasi e dettagliano le procedure da seguire. Certamente un importante riferimento giuridico è da ricercarsi nel decreto legislativo nr. 36 del 2003 che disciplina la progressiva riduzione del collocamento in discarica di rifiuti e la previsione di requisiti operativi e tecnici per i rifiuti e le discariche volte a prevenire o ridurre il più possibile le ripercussioni negative sull'ambiente. Ma soprattutto è necessario volgere la massima attenzione all'impianto normativo del decreto legislativo nr. 152 del 2006 (cosiddetto testo unico ambientale).

In particolare la parte quarta al titolo V è completamente rivolta al tema della "bonifica dei siti inquinati" e nello specifico, gli interventi di bonifica e ripristino ambientale, nonché l'eliminazione delle sorgenti di inquinamento e riduzione delle concentrazioni di sostanze inquinanti con la relativa definizione dei sistemi, criteri e modalità di svolgimento delle operazioni necessarie.

Per definire le modalità e i criteri che sono alla base delle scelte tecniche ed amministrative, non si può non riferirsi a quanto viene normato nell'articolo 242 del D.Lgs. 152/2006 soprattutto con rispetto a quanto consegue dalle risultanze delle due fasi fondamentali rispetto alla redazione del progetto operativo di bonifica (pob), ovvero il piano di caratterizzazione (pdc) e l'Analisi di rischio (adr).

Anzitutto è doveroso specificare però cosa si intenda per sito contaminato: "l'area o porzione di territorio, geograficamente definita e determinata, intesa nelle diverse matrici ambientali (suolo, materiali di riporto, sottosuolo ed acque sotterranee) e comprensiva delle eventuali strutture edilizie e impiantistiche presenti ove si sia registrata una fonte/causa di contaminazione", oltre a questa definizione è utile riportare anche quelle di CSC (concentrazioni di soglia di contaminazione), ovvero: "i livelli o soglie, oltre i quali si manifesta la contaminazione della matrici ambientali" e quello di CSR (concentrazioni di soglia di rischio): "i parametri delle soglie di contaminazione da determinare caso per caso con l'applicazione della procedura di analisi di rischio sito specifica (AdR) e sulla base dei risultati del piano di caratterizzazione". Quindi sulla base di quanto sopra esposto, un sito risulta contaminato "quando i valori delle concentrazioni soglia di rischio (CSR) siano stati superati". Per cui si può dedurre che qualora siano oltrepassate le CSC (concentrazioni di soglia di contaminazione) nella fase di indagini preliminari, si renderà necessaria la caratterizzazione del sito e la relativa analisi di rischio sito specifica e se si rilevasse un superamento delle CSR (concentrazioni soglia di rischio) verrà richiesta la messa in sicurezza e la bonifica, laddove i livelli definiti rappresentano quelli di massima accettabilità del sito.

La caratterizzazione rappresenta solo il primo di una serie di passi che hanno come obiettivo la bonifica o messa in sicurezza, il piano di caratterizzazione deve essere indirizzato alla definizione di un piano di indagine che consenta di ottenere il numero d'informazioni maggiormente possibile sull'assetto geologico ed idrogeologico del sito e sull'eventuale contaminazione, il tutto a costi e tempi pur sempre ragionevoli ed efficaci. Citando l'art.242 allegato 2 "la caratterizzazione è l'insieme delle attività che permettono di ricostruire i fenomeni di contaminazione a carico delle matrici ambientali, in modo da ottenere le informazioni di base su cui prendere le decisioni realizzabili e sostenibili per la messa in sicurezza o bonifica del sito". Di massima un'adeguata caratterizzazione (ed il relativo piano della caratterizzazione) prevede:

- a) una ricostruzione storica delle attività produttive svolte sul sito;
- b) l'elaborazione di un modello concettuale preliminare del sito e predisposizione di un piano di indagini ambientali finalizzato alla definizione dello stato del suolo, del sottosuolo e delle acque sotterranee;
- c) l'esecuzione di un piano d'indagini per raccogliere i primi risultati e dati del sito;
- d) l'elaborazione delle risultanze delle indagini eseguite e rappresentazione dello stato di contaminazione delle matrici;
- e) l'elaborazione di un modello concettuale definitivo del sito;
- f) l'individuazione dei livelli di concentrazione accettabili – sui quali impostare gli eventuali interventi di messa in sicurezza e/o bonifica che si rendessero necessari a seguito dell'analisi di rischio.

Il piano della caratterizzazione descrive dettagliatamente il sito e tutte le attività che vi si sono svolte o che ancora sono in corso di svolgimento, descrive le condizioni necessarie alla protezione ambientale e alla tutela della salute pubblica, presentando un piano delle indagini preliminari da attuare per definire tipo, grado ed estensione dell'inquinamento, in particolare i contenuti devono essere mirati alla:

- a) individuazione dei punti/aree potenzialmente contaminate (concentrazioni oltre i limiti di soglia CSC);
- b) definizione del modello concettuale (sorgente trasporto bersaglio);
- c) Acquisizione di dati per l'implementazione di una analisi di rischio sito-specifica;
- d) acquisizione dei dati per l'eventuale determinazione dei valori di fondo;
- e) individuazione delle eventuali misure di messa in sicurezza di urgenza/operativa.

La caratterizzazione può essere realizzata per fasi successive a crescente dettaglio finalizzate ad approfondire specifici aspetti per l'affinamento del modello concettuale, ovvero "la rappresentazione schematica e semplificata dell'interazione tra lo stato di contaminazione e l'ambiente naturale o antropico, esso descrive: le fonti di contaminazione, la natura e l'estensione dell'inquinamento (sulle matrici ambientali: suolo, sottosuolo, acque e atmosfera),

i percorsi di migrazione dalle sorgenti di contaminazione ed ai bersagli, le vie di esposizione sulla base dell'uso del territorio nonché i bersagli della contaminazione (recettori ambientali e umani ad esempio: il pericolo di ingestione, il contatto dermico e la lisciviazione del contaminante)" cit. Rapporto ISTISAN – ISPRA ed. 2010 di F. Pascarella, E. Bartolucci, M. Fratini.

Il modello concettuale è l'elemento fondamentale nell'intero processo di caratterizzazione e bonifica dei siti contaminati ed è alla base della pianificazione delle strategie di indagine preliminare, di caratterizzazione e di messa in sicurezza e bonifica. Ovviamente la corretta pianificazione ed esecuzione del piano di caratterizzazione determina la precisione, rappresentatività, correttezza e affidabilità delle fasi successive. I possibili errori o fraintendimenti nonché fuorvianti valutazioni tecniche possono essere scongiurate solo attraverso un piano di caratterizzazione ben costruito, che possa essere sito specifico e realizzato con fasi graduali in cui si dettaglia sempre più e sempre meglio la conoscenza del sito.

Sulla base della raccolta delle informazioni si passerà alla fase di progettazione del piano di investigazione, la cui esecuzione dovrà fornire tutti gli elementi necessari per le successive fasi dell'iter procedurale, differenti possono essere le tipologie di indagini: dirette (sondaggi, piezometri) o indirette (sismiche, geoelettriche, radiometriche) ma comunque tutte le analisi riguarderanno la raccolta di dati sulle diverse matrici ambientali: gas, topoli, suolo, sottosuolo, acque di falda, sedimenti fluviali, lacustri o marini.

In fase di progettazione dovrà essere definita la strategia di caratterizzazione in termini di set analitici (ubicazione e numero dei punti di indagine, numero e profondità dei prelievi dei campioni), poiché la selezione del set analitico riveste una rilevanza fondamentale per consentire la ricostruzione di un quadro completo della contaminazione con i relativi impegni finanziari e temporali per rimuovere l'inquinamento.

È da rilevare per opportuna informazione che il piano di investigazione comprenderà inoltre una serie di attività cosiddette "preliminari" quali ad esempio: la ricerca di ordigni bellici, la pulizia da vegetazione e apertura piste, l'individuazione dei sotto servizi che spesso possono vincolare la realizzazione delle indagini progettate. La presentazione dei risultati ottenuti porterà quindi ad un modello concettuale del sito specifico (MCS), ovvero: una "fotografia" geologica, idrogeologica e chimica dello stato delle matrici ambientali e della distribuzione dell'inquinamento (cit. pag. 18 del rapporto ISTISAN 16/9).

Tale modello comprende le tre componenti principali che costituiscono l'analisi di rischio: sorgente, trasporto e bersaglio. Pertanto si avranno: sorgenti di contaminazione (ovvero gli elementi che causano la contaminazione), le vie di migrazione degli stessi (ovvero come si possa propagare la contaminazione ad esempio tramite: il contatto dermico, la volatilizzazione, inalazione, la lisciviazione verso la sorgente idrica), i bersagli della contaminazione (ovvero i soggetti verso cui la contaminazione è pericolosa, di solito i recettori da valutare di solito sono umani).

Per quanto sopra, quindi la procedura avanzata per valutare il grado di contaminazione di un sito e dei rischi per la salute umana è l'analisi di rischio. L'obiettivo di bonifica sarà differente da sito a sito in base alle specifiche caratteristiche geologiche, idrologiche, di fruibilità e di destinazione d'uso dell'area, in ogni caso l'analisi di rischio viene utilizzata come uno dei criteri di valutazione ma non come l'unico criterio di stima. Il T.U.A. prevede l'applicazione della procedura di AdR quando eseguita l'indagine preliminare di caratterizzazione vengono superate le concentrazioni della soglia di contaminazione (CSC), vengono quindi definiti i criteri e le procedure per l'eliminazione delle sorgenti di inquinamento e le relative soglie di rischio (CSR) ammissibili, ovvero i livelli di accettabilità per la salvaguardia della salute.

Andando più nello specifico, l'analisi di rischio (adr) è il sistema per valutare il grado di contaminazione di un sito e dei relativi rischi per l'uomo, la procedura prevede un approccio graduale di approfondimento articolato in 3 differenti livelli: livello 1 – risk screening, livello 2 – procedura sito-specifica, livello 3 – procedura approfondita. Al fine di ottenere risultati accettabili si deve porre particolare attenzione e cura nella scelta dei parametri da utilizzare rispettando i criteri di conservatività propri della procedura di adr e del concetto di sito-specificità.

Per il calcolo del rischio o per il calcolo degli obiettivi di bonifica delle sostanze contaminanti rilevate nel sito, i modelli necessitano di informazioni attinenti: ai parametri sito-specifici dell'area contaminata (ad es. tipologia di contaminante, dimensioni sorgente), di elementi ricavati dall'esecuzione del piano della caratterizzazione nonché dalle misure del modello concettuale e dall'uso dell'area (commerciale o residenziale), sono essenziali anche le caratteristiche chimico/fisiche e tossicologiche delle sostanze stesse.

Per determinare bene i singoli parametri utili e da ricercare per l'inserimento nell'analisi di rischio, dal Ministero dell'Ambiente in collaborazione con diversi enti, ha creato delle linee guida "criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati", tale documento comprende la costruzione del modello concettuale, il calcolo del rischio e degli obiettivi di bonifica sito-specifici, l'analisi dei software in commercio e i criteri di validazione, nonché una parte descrittiva generale discorsiva ed esplicativa. In linea di massima i temi trattati e ricercati per comporre una buona analisi di rischio sono: la definizione degli obiettivi di bonifica, l'utilizzo dei dati di campo per la verifica dei risultati ottenuti con l'applicazione modellistica, l'attivazione del percorso di lisciviazione in falda e la definizione degli obiettivi di bonifica in presenza di concentrazioni superiori alla concentrazione di saturazione.

Determinati i livelli e i parametri delle soglie di contaminazione, è opportuno parlare di bonifica e del suo significato ovvero: "l'insieme degli interventi atti ad eliminare le fonti di inquinamento e le sostanze inquinanti o a ridurre le concentrazioni delle stesse presenti nel suolo, nel sottosuolo e nelle acque sotterranee portandole ad un livello pari o inferiore alle soglie di rischio (CSR)" (cit. pag. 331 –

Stefano Sassone - Vademecum dell'Ambiente - III edizione marzo 2018). Ultimate le operazioni di cui alla dicitura sopra richiamata, un sito si intende bonificato. Diversamente invece il "rispristino" consiste negli interventi di riqualificazione ambientale e paesaggistica, comprendenti ovviamente il completamento delle azioni di bonifica o messa in sicurezza permanente, che consentono di recuperare il sito alla effettiva e definitiva fruibilità per la destinazione d'uso conforme agli strumenti e assetti urbanistici. Il Testo Unico Ambientale (TUA) prevede inoltre attività di "messa in sicurezza" differenti a seconda dell'obiettivo perseguito con riferimento a:

1. messa in sicurezza d'emergenza: ogni intervento immediato o a breve termine, da mettere in opera nella condizione d'emergenza e di prossimità, in caso di contaminazione repentina. Consistente in ciascuna serie di atti contenitivi della diffusione delle sorgenti primarie e di contaminazione, che impediscano il contatto con altre matrici presenti nel sito, in attesa di eventuali ulteriori azioni di bonifica o messa in sicurezza permanente.
2. messa in sicurezza operativa: l'insieme degli interventi eseguiti in un sito con attività in esercizio atti a garantire un adeguato livello di sicurezza per le persone e per l'ambiente, in attesa di ulteriori interventi di messa in sicurezza permanente o bonifica da realizzarsi alla cessazione dell'attività. Essi comprendono anche gli interventi di contenimento della contaminazione da mettere in atto in via transitoria, con i relativi piani di monitoraggio e controllo che consentano di verificare l'efficacia delle soluzioni adottate.
3. messa in sicurezza permanente: l'insieme degli interventi atti ad isolare in modo definitivo le fonti inquinanti e a garantire un elevato e conclusivo livello di sicurezza per le persone e per l'ambiente. In questi casi vanno da considerarsi, per una completa attività risolutoria, un monitoraggio e un controllo delle matrici nonché la limitazione d'uso rispetto alle previsioni degli strumenti urbanistici.

Per concludere questo veloce quadro della normativa nazionale, possiamo dire che la bonifica mira a ridurre concentrazioni di inquinamento fino a portarle sotto il livello di rischio accettabile, invece la messa in sicurezza mira ad isolare la fonte di inquinamento in modo tale che la stessa non provochi più danni e non interagisca più con l'ambiente circostante in definitiva quindi entrambe sono operazioni equivalenti e alternative di disinquinamento dei siti contaminati.

Per un quadro più ampio e maggiormente esplicativo delle operazioni di bonifica, appare utile evidenziare, a carattere generale, le diverse modalità di intervento, premesso che fra tutte le metodologie e tecnologie di risanamento non può esistere la "soluzione universalmente migliore", poiché ogni intervento è caratterizzato da molti fattori e l'efficacia dipende anche dalle specifiche condizioni del dove si opera.

A grandi linee una prima distinzione fra le tipologie di operazione è quella che distingue le tecniche in base ai processi indotti sui contaminanti, per cui possiamo avere:

1. distruzione – provvedimenti che operano direttamente sui contaminanti riducendone l'azione tossica e nociva sulle matrici ambientali, tali tecniche trasformano attraverso processi biologici, chimici o biochimici gli inquinanti in altri composti meno pericolosi;
2. mobilitazione – tecnologie che spingono alla movimentazione del contaminante dalla matrice in cui è presente, tali tecniche provocano la dislocazione dell'adsorbato o del soluto verso la matrice aria, per esempio attraverso l'iniezione diretta di varie miscele di gas oppure con forte somministrazione di calore;
3. immobilizzazione e contenimento – tecnologie e strumenti che mirano a ridurre la mobilità dei contaminanti e principalmente tramite solidificazione, stabilizzazione, vetrificazione o termodistruzione. Le stesse sovente vengono utilizzate in accoppiata con le tecniche di contenimento che isolano la fonte inquinante e le vie di trasporto della stessa, per esempio con l'utilizzo delle barriere impermeabili (capping) o isolamento dei percolati tramite drenaggi, ricariche e opportuni trattamenti, al fine di evitare la contaminazione delle acque di falda (pump&stock, Pump&treat).

Un'altra distinzione tra le molteplici tecnologie di bonifica può essere fatta a seconda del sistema di trattamento del rifiuto/contaminazione: in situ (trattare la matrice senza rimuoverla dal sito, on site (rimuovere la matrice dal sito per trattarla in impianti espressamente creati all'interno dell'area stessa), off site (spostare la matrice dal sito per trasportarla in impianti speciali di trattamento fuori dall'area di interesse).

È doveroso sottolineare che una sostanziale differenza tra i trattamenti on site e off site consiste nella riduzione dei costi legati al trasporto di materiale contaminato prelevato dal sito, la sostanziale riduzione di incidenza su strada e la prevenzione di illeciti ambientali, purtuttavia l'allestimento on site degli impianti di trattamento è subordinato alla disponibilità di una superficie sufficiente a contenere i componenti impiantistici e l'eventuale area di stoccaggio del materiale da trattare, così come particolare attenzione debba essere rivolta ad evitare il contatto diretto del corpo inquinante prelevato e la matrice incontaminata di suolo o di acqua.

In termini di tecniche utilizzate possiamo riassumerle in due categorie: 1. tradizionali (soil treatment, dig&dump, ovvero scavo e conferimento in discarica e capping on site, ovvero copertura ed isolamento); 2. Innovative (biorisanamento in situ ed ex situ tramite trattamenti fisico/chimico/fitologici che, se adattabili alle singole situazioni, risultano più sostenibili, meno onerose e che permettono una completa restituzione delle matrici ai loro utilizzi).

Per concludere, qualsiasi sia la tecnica utilizzata o la metodologia scelta, l'obiettivo di bonifica deve essere in primis la difesa della salute pubblica e deve mirare ad un pieno ripristino dell'area contaminata per poterla poi così restituire alle comunità.

La mission e le relative linee d'azione della struttura Commissariale si muovono nel contesto ampio della sostenibilità ambientale, intesa come strategia operativa e

parametro di riferimento di condotta che si fonda su tre pilastri fondamentali: sociale, ambientale ed economico. È evidente che sarebbe auspicabile un intervallo temporale non troppo ampio fra il momento di conoscenza derivante dal pdc e il momento di progettazione/esecuzione dell'intervento di bonifica e/o messa in sicurezza.

Pertanto, partendo dalla necessaria affidabilità e corretta costruzione tecnica della caratterizzazione e del modello concettuale del sito di discarica, si può ragionare sulla scelta migliore dell'intervento più idoneo per bonificare o mettere in sicurezza il sito contaminato.

Nell'ambito della "scelta" entrano tematiche di natura squisitamente tecnica, ma anche aspetti procedurali e di taglio più propriamente amministrativo che si devono necessariamente intersecare. Quindi il progetto preliminare (così come chiamato nel D.Lgs. 152/2006) nonché il progetto di fattibilità tecnico economica (così come enunciato nel D.Lgs. 50/2016) devono offrire un ventaglio di proposte e una valutazione costi/benefici che possa permettere un confronto oggettivo fra le opzioni e scegliere, anche attraverso le conferenze dei servizi, la strada più idonea effettuando una valutazione olistica.

Nell'ambito della procedura di infrazione alcuni aspetti che pesano, nel seguire un iter anziché un altro, sono la tempistica, l'economicità, la provata efficacia, la ripristinabilità, la fruibilità, la sito specificità e i costi di manutenzione. Tutto questo viene valutato sfruttando le competenze tecniche ed esperienziali dei diversi enti pubblici coinvolti ma senza perdere di vista il motivo da cui nasce l'incarico commissariale, basato sulla straordinarietà della procedura di infrazione, che impone di procedere speditamente per evitare ulteriori dispendi di risorse pubbliche.

Sarebbe inopportuno stilare delle tabelle di valutazione delle diverse tecnologie di bonifica o messa in sicurezza anche perché ISPRA, ad esempio, redige e aggiorna periodicamente le varie possibili soluzioni tecniche evidenziando per ognuna i punti di forza e di debolezza. Pertanto, può avere un senso valutare l'auspicabilità di alcuni degli interventi commissariali sulle specifiche discariche abusive situate in zone remote, fuori dai centri urbani, in aree montane e poco popolate, fuori da piccoli centri con tipologie di rifiuti solidi urbani scarsamente impattanti e con criticità ambientali non molto accentuate, senza poi considerare gli effetti dell'attenuazione naturale.

In tale ambito sembra opportuno precisare che, proprio per il discorso poc'anzi accennato, quando il lasso di tempo intercorso fra i dati conoscitivi del sito e la realizzazione dell'intervento previsto si dilatano eccessivamente, si rende opportuno avere un aggiornamento della reale situazione del sito di discarica in maniera da valutare se le precedenti considerazioni tecniche siano ancora valide o se non bisogna invece riadattare l'intervento secondo quanto restituito da una fotografia più efficace, completa e tempestiva.

Questa della zona di intervento più aggiornata e secondo caratteristiche legate ad alcune delle discariche commissariate ha portato a sviluppare alcune sinergie istituzionali, come anche delle collaborazioni operative. In particolare, volendo inserire una modalità procedurale con un taglio

molto pragmatico bisogna premettere che esistono diversi attori quali, enti di ricerca, università e agenzie di protezione ambiente e tanti altri che si occupano dal punto di vista scientifico e tecnico in maniera molto professionale e ben più qualificata. Sarebbe inspiegabile se una struttura come quella commissariale non sfruttasse questo "know how" specifico ed in continua crescita. Dunque è opportuno cogliere l'occasione per spiegare l'esperienza che riporta esempi di concreta applicazione delle tecniche di fito tecnologia su alcune delle discariche abusive in procedura di infrazione, affidate alla Struttura Commissariale. Rimane particolarmente interessante la descrizione di alcuni interventi nei quali vi è stata una concreta applicazione di interventi di fito tecnologie, nell'esperienza delle discariche in infrazione.

È possibile illustrare brevemente il tipo di intervento di fito tecnologia applicato in 5 casi, che hanno coinvolto Università del Sannio, Arpa Umbria e Arpa Abruzzo, Arpa Calabria oltre che professionisti e Comuni situati in diverse Regioni italiane, Calabria, Lazio e Abruzzo. Dei 5 siti situati nei comuni di Joppolo (VV), San Valentino in Abruzzo Citeriore (CH), Petronà (CZ), Badolato (CZ) e Villa Latina (RM), per gli ultimi 3 l'intervento di fito tecnologia ha previsto una manutenzione del verde effettuata dal Comune ed il monitoraggio delle specie vegetali, anche come tecnica di verifica del buon esito dell'intervento. Grazie ad un'attenta descrizione degli interventi effettuati, i siti sono in istruttoria da parte di uffici amministrativi della Commissione Europea e probabilmente usciranno dalla procedura di infrazione, mentre altri sono già stati stralciati ufficialmente. I progetti, con le loro specifiche differenze, prevedono una serie di interventi finalizzati alla sistemazione definitiva e al ripristino ambientale dell'ex discarica.

Nelle discariche era già presente un capping costituito da una geomembrana in HDPE con sovrastante terriccio, di spessore variabile in un caso. Rifornimento di terriccio solo negli altri due casi. Ma spesso questo telo era danneggiato, incompleto o non più idoneo.

Al fine di potenziare l'isolamento dei rifiuti depositati dall'ambiente esterno e migliorare l'inserimento paesaggistico e ambientale del sito, oltre a quanto già presente, è stata effettuata la realizzazione di un Phytocapping costituito da due componenti principali: la vegetazione, che funge da "raccoltitore di pioggia" ed il terreno come "deposito".

Il Phytocapping svolge le stesse funzioni di un capping tradizionale controllando la percolazione attraverso tre meccanismi principali: l'intercettazione della pioggia da parte del fogliame delle piante, l'immagazzinamento dell'umidità nel terreno e l'evapotraspirazione. Attraverso la piantumazione della vegetazione è inoltre possibile garantire una maggiore stabilità della copertura del suolo, protezione dall'erosione, aumento della biodiversità e miglioramento dell'integrazione paesaggistica con la ricommissione visiva del sito all'ambiente circostante. Il previsto ripristino ambientale si configura come un intervento di rinaturalizzazione il cui scopo principale è quello di stabilire quel lentissimo processo naturale di evoluzione verso il climax senza necessità di interventi successivi.

Obiettivo prioritario, quindi, è puntare alla rinaturalizzazione del sito in tempi ragionevoli ripristinando un ambiente naturale, habitat ospitale per la massima variabilità degli organismi vegetali.

I progetti hanno inoltre tenuto conto della necessità di garantire la migliore integrazione paesaggistica dei siti, in funzione delle caratteristiche paesaggistiche-ambientali dei contesti in cui ricadono. Le scelte sono state orientate anche verso interventi che richiedano manutenzioni ridotte al minimo indispensabile. Lo scopo principale degli interventi è, dal punto di vista ecologico, quello di restituire all'ambiente il suo carattere di continuità, ricostituendo la vegetazione tipica dei luoghi, creando quindi microambienti naturali che, oltre ad una valenza paesaggistica, hanno l'importante finalità ecologica di favorire il mantenimento della biodiversità locale. Al momento di eseguire gli interventi di rinaturalizzazione bisogna tener conto delle specie che vivono naturalmente nell'area, ma anche di come esse si organizzano in comunità, di come si evolvono e quali sono i rapporti dinamici tra le differenti fitocenosi presenti nel territorio analizzato.

Il criterio di utilizzare specie autoctone, ossia tipiche della vegetazione potenziale delle aree interessate dal progetto, è stato adottato per reinserire le aree oggetto di intervento, sia a livello paesistico-percettivo, che a livello ecologico, nel contesto territoriale di inquadramento. La scelta delle specie e varietà adeguate risulta, inoltre, condizione indispensabile per rendere più agevoli e razionali le manutenzioni e, quindi, per rendere più efficaci ed accettabili i risultati delle realizzazioni stesse. I fattori che hanno determinato la scelta delle specie vegetali da utilizzare per gli interventi a verde per il ripristino ambientale del sito dell'ex discarica sono così sintetizzabili:

1. Fattori botanici e fitosociologici, le specie prescelte sono state individuate tra quelle autoctone, sia per questioni ecologiche, che di capacità di attecchimento, prediligendo specie che possiedano doti di reciproca complementarietà, in modo da formare associazioni vegetali ben equilibrate e stabili nel tempo;
2. Criteri ecosistemici, le specie sono state individuate in funzione della potenzialità delle stesse nel determinare l'arricchimento della complessità biologica;
3. Criteri agronomici ed economici, gli interventi sono stati calibrati in modo da contenere gli interventi e le spese di manutenzione (potature, sfalci, irrigazione, concimazione, diserbo).

Per valorizzare l'intervento dal punto di vista naturalistico si sono utilizzati rapporti quantitativi fra le specie tali da permettere il mantenimento di un'elevata biodiversità specifica. A questo scopo si sono ridotte le percentuali delle specie che potrebbero avere un accrescimento rapido ed eccessivo e che potrebbero esercitare una marcata concorrenza nei confronti di quelle con ciclo vegetativo più lento o con minor vigoria, che sarebbero soppiantate in breve tempo.

L'intervento prevede l'inoculo del consorzio microbico attraverso lo spargimento al suolo senza rimuovere la copertura vegetale mediante l'impiego di formulati in polveri

bagnabili che utilizzano l'acqua come mezzo veicolante dei propagoli dei microorganismi direttamente nel terreno attraverso la porosità dello stesso.

In conclusione l'intervento di idrosemina previsto garantisce, in una prima fase, una rapida copertura del suolo con lo sviluppo della vegetazione prevalentemente erbacea, che evolve in un secondo momento, verso uno stadio di prato arbustato. Tale associazione rappresenta un elemento di connessione con le aree boscate contigue ai siti di intervento.

Per gli interventi sono stati utilizzati i seguenti mezzi tecnici: collante che favorisce l'adesione del seme alla superficie del terreno specie in condizioni di pendenza; concime che essendo distribuito insieme al seme ne favorisce la germinazione e assicura una adeguata nutrizione alla pianta in fase di radicazione e colonizzazione del volume di terra; consorzio microbico costituito da micorrize e batteri della rizosfera che promuovono lo sviluppo della pianta e ne favoriscono la capacità adattativa in condizioni di stress biotici e abiotici.

Il materiale adoperato è assimilabile, da un punto di vista fitoclimatico, a quelle d'impianto al fine di garantire la piena adattabilità del materiale alle caratteristiche pedoclimatiche del luogo d'impiego, anche al fine di ottenere un'opportuna e mirata sperimentazione, per individuare, nell'ambito dei vari lavori, le caratteristiche genetiche (provenienza, varietà, cultivar, cloni brevettati, ecc.) ottimali, in funzione delle utilizzazioni specifiche. Inoltre, per ottenere l'ottimizzazione delle tecniche di moltiplicazione e d'allevamento, finalizzate sempre al soddisfacimento degli scopi prefissi, si è utilizzato materiale vivaistico esente da attacchi parassitari (in corso o passati) d'insetti, malattie crittogamiche, virus, altri patogeni, deformazioni e/o alterazioni di qualsiasi natura che potessero compromettere il regolare sviluppo vegetativo e il portamento tipico della specie, varietà e cultivar.

Questa tipologia di intervento, su siti di ex discarica così caratterizzati, ottengono, tra le altre cose, anche una protezione per il medio lungo periodo. Difatti il "phyto-capping" garantisce un verde tecnologico con copertura con i seguenti obiettivi: raggiungimento e mantenimento della stabilità geotecnica; regolazione dell'equilibrio idrico del sito con conseguente riduzione delle profonde infiltrazioni d'acqua; deterrente per abusi del sito con abbandoni o sversamenti di rifiuti ulteriori; ripristino di un habitat naturale nell'area.

Inoltre, in ognuno dei casi citati, è stato sempre previsto un impianto di videosorveglianza con la finalità di documentare eventuali accessi abusivi sull'area, abbandoni di rifiuti o danneggiamenti alle recinzioni presenti sull'area. Il fattore comune presente in tutti questi casi è l'enorme risparmio economico dell'intervento e quindi l'ottimo rapporto costi benefici. Gli interventi citati hanno sostituito o integrato delle scelte progettuali differenti, sono oggetto di monitoraggio e verifica sia dal punto di vista ambientale che fitosociologico.

Anche in virtù dei su citati interventi, poiché molte delle discariche di competenza commissariale si trovano nella

Regione Calabria, si è generato un documento specifico di indirizzo da parte dell'Arpa Calabria.

In particolare, la continua interazione con le istituzioni regionali, ed in particolare con Arpacal (agenzia di protezione ambientale della Regione Calabria) ha determinato da parte della DIREZIONE SCIENTIFICA del CENTRO REGIONALE COORDINAMENTO CONTROLLI AMBIENTALI E RISCHI dell'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente della Calabria stessa, la pubblicazione di importanti linee guida su "INDIRIZZI PER GLI INTERVENTI DI COPERTURA SUPERFICIALE DELLE VECCHIE DISCARICHE DISMESSE".

Dove, sinteticamente si stabilisce che vi possono essere vari tipi di criticità (bassa, media o elevata), differenziando il relativo indirizzo tecnico di intervento, con specifiche rispetto alla tipologia di copertura da riporre sul vecchio corpo rifiuti.

Per cui, sarà sufficiente una copertura in terra (con conseguente gestione e manutenzione della copertura) nei casi di bassa criticità caratterizzati da assenza di falda, assenza di superamenti delle CSC, e in presenza di una stabilizzazione/inertizzazione del corpo rifiuti (conformità del test di cessione, assenza di percolato e biogas).

Nei casi di media criticità sarà invece prevista una copertura di fytocapping (terra insieme a vegetazione), laddove la media criticità, rispetto ai casi a bassa criticità è rappresentata alternativamente dalla presenza di uno dei fattori di rischio. Quindi la presenza di falda nel sottosuolo della discarica ma senza superamenti di CSC, oppure l'assenza di falda ma con superamenti di CSC, comunque inferiori alle CSR, o ancora un basso grado di stabilizzazione dei rifiuti (presenza di percolato e/o di biogas, o non conformità dei test di cessione).

Anche in questi tre possibili casi di media criticità, secondo le linee guida arpacal, bisogna avere la stabilizzazione/inertizzazione del corpo rifiuti (conformità del test di cessione, assenza di percolato e biogas) e bisogna prevedere la gestione e la manutenzione della copertura con idonei monitoraggi.

Infine, vi sono i casi con elevata criticità, ai quali è associata la necessità di prevedere un capping di copertura con una superficie impermeabile. Tale soluzione viene attuata laddove si registra la presenza contaminazione nelle matrici ambientali, i percorsi attivi di lisciviazione in falda, un basso grado di stabilizzazione del corpo rifiuti.

La continua interazione fra enti pubblici e istituzioni, arricchita da esperienze comuni e da casi specifici, aiuta a sviluppare buone pratiche e sinergie collaborative sempre più performanti.

Il lungo percorso della regolarizzazione dei siti in infrazione europea continua a focalizzare diverse tematiche tecniche, procedurali, normative. Si sviluppano maggiori consapevolezza nel distinguere i casi ricercando le reali criticità e adeguando l'intervento secondo le reali ed effettive esigenze di salvaguardia sanitaria e ambientale, in un'ottica di sostenibilità economica, ambientale, sociale, urbanistica.

BIBLIOGRAFIA

- Stefano Sassone - Vademecum dell'Ambiente - III edizione marzo 2018
- F. Pascarella, E. Bartolucci, M. Fratini - Rapporto ISTISAN - ISPRA - edizione 2010
- D.Lgs. 152/2006 e s.m.i.
- D.Lgs. 36/2003
- Clemente Migliorino, Ivan Meringolo - Direzione Scientifica Centro Regionale Coordinamento controlli ambienti e rischi - indirizzi per gli interventi di copertura superficiale delle vecchie discariche dismesse - ARPACAL - edizione marzo 2019
- AA.VV. - Linee guida ISPRA "Indicazioni per la realizzazione delle coperture superficiali" - Gennaio 2017 (RT/SUO 2017/014)
- AA.VV. - Documento Reconnet Tecniche di fitorimediazione nella bonifica dei siti contaminati (2017, rev. O), disponibile all'indirizzo web: http://www.reconnet.net/docs/Tecniche%20di%20fitorimediazione%20nella%20%20bonifica%20dei%20siti%20contaminati_RECONnet_2017.pdf

6.
AMIANTO



IL VOSTRO PARTNER NEI SERVIZI AMBIENTALI

Da oltre trent'anni a fianco di Imprese ed Enti Pubblici per

GESTIONE RIFIUTI SPECIALI

BONIFICHE E DEMOLIZIONI

CONSULENZA ED INGEGNERIA



Via Trieste, 12 - 00071 Pomezia (RM) - tel. 06 94443880 - fax 0774 374112 (Sede centrale)
Via Garibaldi, 9 - 20090 Pieve Emanuele (MI) (Sede operativa)
www.interecoservizi.it - info@interecoservizi.it

Amianto e ambiente, in attesa della revisione delle CSC per i suoli e dell'emanazione di metodi analitici ufficiali: proposte per la loro determinazione

Asbestos and environment: waiting for the CSC review for soil and publication of official method, proposals for their determination

LELLA CHECCHI^{1*}, ORIETTA SALA²

¹ Già Arpae Emilia-Romagna - Sezione di Modena - Servizio Territoriale; Igienista Ambientale e del Lavoro

² Già Arpae Emilia-Romagna - Sezione di Reggio Emilia - Centro Regionale Amianto; Igienista Ambientale e del Lavoro

*Corresponding author

E-mail: lella.ch00@gmail.com (L. Checchi), salaorietta@gmail.com (O. Sala)

SOMMARIO

In Italia pur essendo trascorsi quasi 30 anni dalla messa al bando dell'amianto e dall'avvio della dismissione dei materiali in opera, ci ritroviamo con problematiche ancora irrisolte e con criticità tecniche e giuridiche ancora presenti in particolare per quanto riguarda le norme ambientali.

Il riordino del complesso articolato delle numerose norme emanate a livello nazionale è stato tentato nella precedente legislatura con l'istituzione di una apposita Commissione presso il Ministero dell'Ambiente. Il compito della Commissione era quello di aggregare e armonizzare le diverse norme ambientali, sanitarie e previdenziali in un Testo Unico Amianto, ma ad oggi non ci sono stati riscontri.

Dal 2017, presso il Ministero dell'Ambiente ora Ministero della Transizione Ecologica, è in corso la revisione degli allegati alla parte quarta del D.Lgs 152/06 (Testo Unico Ambientale parte bonifiche) in quanto, in particolare per l'amianto, è necessario stabilire specifiche modalità di campionamento di suoli e riporti, corrette concentrazioni soglia di contaminazione per i suoli e per le acque sotterranee ed emanare tecniche analitiche ufficiali per la sua individuazione e quantificazione. I lavori delle modifiche sopracitate non risultano ancora conclusi.

Con questo contributo si vuole focalizzare l'attenzione su alcuni aspetti delle bonifiche da amianto da sempre irrisolti a causa di norme carenti, inadeguate e a volte persino contraddittorie, in particolare per: le tecniche di campionamento, le concentrazioni soglia di contaminazione per i suoli, i metodi analitici per determinarne la presenza ed i livelli di concentrazione in fibre di Amianto.

Parole chiave: Amianto, Fibre, Concentrazioni Soglia di Contaminazione, suoli contaminati, metodi analitici per amianto, presenza naturale di amianto

ABSTRACT

Asbestos remediation was first regulated in Italy through Law 257/92. After almost 30 years from its publication, both technical and legal issues to proper application remain.

A task force was set up in 2017 by the Ministry of the Environment, with the objective of producing a univocal regulatory text on asbestos. However, no law has been presented yet.

The revision of legislative decree 152/06 (annexes part IV) has also not been completed to date.

This essay highlights the gaps and contradictory standards in the current Italian regulatory systems concerning asbestos remediation. The objective is to state the urgent need for:

- specific soil and backfill sampling methods;
- correct soil contamination thresholds;
- official analytical identification and quantification techniques.

Keywords: Asbestos, Fibers, Contamination Threshold Concentration, contaminated soil, analytical method for asbestos, Naturally Occurring, Asbestos

PREMESSA

La notevole dispersione di fibre nell'aria e i documentati effetti negativi sulla salute dei lavoratori addetti all'estrazione e alla lavorazione dell'amianto, hanno portato organismi tecnici e istituzionali a fissare norme regolatorie e restrittive finalizzate a contenere il rischio di inalazione delle pericolose fibre di amianto. Sono degli anni '70-'80 le principali indicazioni per la valutazione delle fibre aerodisperse nei luoghi di lavoro con tecniche microscopiche; sempre nello stesso periodo sono state emanate indicazioni di protezione e prevenzione e valori limite per l'esposizione professionale degli addetti, oltre alla sorveglianza sanitaria (Direttiva CEE 83/477).

Negli anni '90 in Italia, inizia il processo di messa al bando dell'amianto con l'emanazione della L. 257/92 e dei successivi decreti applicativi da parte dei diversi Ministeri coinvolti per le materie di competenza.

Nelle *norme ambientali* l'amianto è stato sempre considerato alla stregua di tutti gli altri inquinanti senza tenere conto delle sue peculiarità sia chimico-fisiche che sanitarie. Già nel D.M. 25 ottobre 1999, n. 471 per il parametro amianto sono stati inseriti nel testo normativo errori tecnici che sono poi

stati ripresi dal Testo Unico Ambientale D.Lgs 152/06 senza essere mai corretti, quali le modalità di campionamento in allegato 2 alla parte quarta e, in maniera esemplare, il paragrafo che riguarda i metodi di campionamento:

« *Analisi chimica dei terreni*

Ai fini di ottenere l'obiettivo di ricostruire il profilo verticale della concentrazione degli inquinanti nel terreno, i campioni da portare in laboratorio dovranno essere privi della frazione maggiore di 2 cm (da scartare in campo) e le determinazioni analitiche in laboratorio dovranno essere condotte sull'aliquota di granulometria inferiore a 2 mm. La concentrazione del campione dovrà essere determinata riferendosi alla totalità dei materiali secchi, comprensiva anche dello scheletro. Le analisi chimiche saranno condotte adottando metodologie ufficialmente riconosciute, tali da garantire l'ottenimento di valori 10 volte inferiori rispetto ai valori di concentrazione limite. ».

Per l'amianto, questa procedura esclude tutti i possibili frammenti di manufatti di dimensione compresa fra



FIGURA 1. Setacci di vagliatura (UNI 10802:2013).

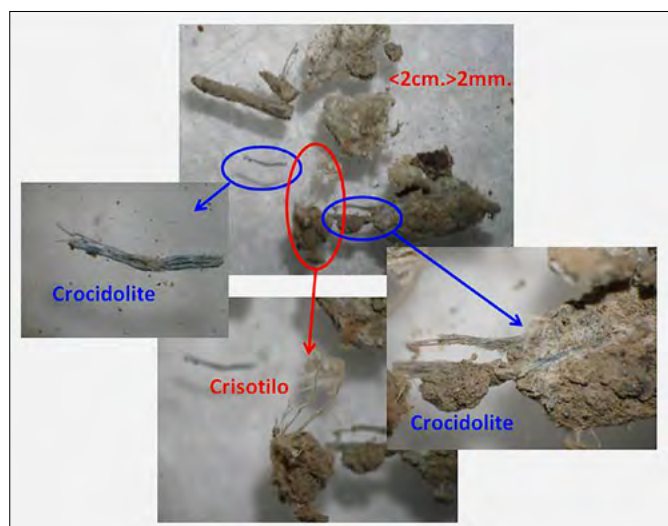


FIGURA 2. Frammenti di lastre in C/A >2mm<2cm.

2 cm - 2 mm e non considera che le eventuali fibre libere si adagiano sulle maglie del setaccio 2 mm. Così facendo il risultato finale risulta fortemente sottostimato (Checchi, Sala, 2019 - GDA n.2 supplemento). (Figg. 1-2)

Inoltre in tab. 1 allegato 5 parte quarta del D.Lgs 152/06, alla quantificazione delle CSC fissate in 1000 mg kg⁻¹ sono state associate le tecniche Diffrazione a RX (DRX) e Spettrofotometria Infrarossa -Trasformata di Fourier (FT-IR) per le quali è risaputo che il limite di rilevabilità è 10.000 mg kg⁻¹ ovvero 10 volte superiore al limite fissato. (Tab.1)

Con l'emanazione del Decreto 1 marzo 2019, n. 46 si è ulteriormente aggravata l'inadeguatezza delle indicazioni analitiche in quanto la CSC per l'amianto nei suoli adibiti a uso agricolo è fissata in 100 mg kg⁻¹ e non è stata corretta l'indicazione delle tecniche analitiche che sono ancora maggiormente inadeguate a misurare concentrazioni inferiori.

A livello mineralogico il termine amianto indica tutta una serie di minerali naturali che presentano determinate caratteristiche chimiche, morfologiche e cristallografiche. (Figg. 3-4):



FIGURA 3. Sito minerario di Balangero (TO).



FIGURA 4. Cava di pietrisco ofiolitico.

Tabella 1. Estratto all.5 D.Lgs 152/06

		A	B
		Siti ad uso verde pubblico privato e residenziale (mg/kg/ss)	Siti ad uso commerciale e industriale (mg/kg/ss)
96	Amianto *	1000	1000

(*) Corrisponde al limite di rilevabilità della tecnica analitica (diffrazione a raggi X oppure I.R. - Trasformata di Fourier)

Il D.Lgs 81/2008 - Testo unico sulla sicurezza e tutela della salute dei lavoratori, all'art. 247 considera e disciplina come amianto esclusivamente il *crisotilo*, appartenente al gruppo del serpentino ed i minerali *crocidolite* (riebeckite fibrosa), *amosite* (grunerite di amianto), *tremolite di amianto*, *antofillite di amianto* e *actinolite di amianto* appartenenti al gruppo degli anfibioli.

A livello sanitario vengono considerate come pericolose tutte quelle fibre che possono indurre patologie asbesto correlate (oltre agli amianti normati, ad oggi, fanno parte anche l'erionite fibrosa e le fibre di fluoro-edenite).

INTRODUZIONE

A seguito dei divieti imposti dalla L. 257/92 e come riportato nel Titolo IX Capo III del D.Lgs 81/08 e s.m.i., ad oggi permangono una serie limitata di figure *professionalmente esposte*, quali gli addetti alle manutenzioni ordinarie e straordinarie in impianti o edifici ancora interessati dalla presenza di Manufatti Contenenti Amianto (MCA), gli addetti alla rimozione e smaltimento dei MCA, gli addetti al trattamento dei rifiuti contenenti amianto (RCA), i lavoratori dei cantieri di bonifica delle aree contaminate e i lavoratori dei cantieri in aree con presenza naturale di amianto.

Per quanto riguarda il rischio di *esposizione ambientale*, le possibili sorgenti di dispersione di fibre possono essere raggruppate fondamentalmente in due tipologie:

- sorgenti di origine antropica (in tal caso si può parlare di contaminazione)
- sorgenti di origine naturale.



FIGURA 5. Ex stabilimento ETERNIT- Casale Monferrato.

Le possibili sorgenti di dispersione di fibre di *origine antropica* comprendono le ex aree produttive di amianto come le cave e le miniere (Figg. 3-4), gli ex-stabilimenti di produzione di MCA (Fig. 5), i siti e terreni contaminati da Rifiuti Contenenti Amianto (RCA), le discariche (sia controllate che abusive), (Fig. 6), tutte le azioni di rimozione, trasporto e stoccaggio (provvisorio e definitivo), tutti i MCA ancora in essere presenti nei vari ambienti e tutti quei prodotti lapidei, pietre e aggregati naturali che vengono estratti e lavorati per altri usi e che contengono naturalmente amianto.



FIGURA 6. Bonifica sito contaminato.

Le possibili sorgenti di dispersione di fibre di *origine naturale* comprendono tutte quelle aree dove sono presenti affioramenti di litotipi contenenti i minerali dell'amianto noti come Naturally Occurring Asbestos - NOA. In questo scenario la possibile dispersione di fibre può essere determinata sia da fenomeni naturali (come ad esempio l'azione di erosione causata dagli agenti atmosferici), che da tutte le attività antropiche che avvengono sugli affioramenti, tra cui sbancamenti e scavi effettuati per la realizzazione di opere civili e ingegneristiche o come lavori infrastrutturali locali (Figg. 7-8).



FIGURA 7. Scavi per realizzazione di infrastrutture viarie.



FIGURA 8. Realizzazione viabilità secondaria.

Per quanto sopra detto anche la matrice suolo si può distinguere fondamentalmente fra:

- a) Suolo con presenza di amianto da attività antropica e pertanto si può parlare di contaminazione antropica;
- b) Suolo con presenza di amianto di origine naturale.

A livello internazionale, proprio per le specifiche caratteristiche, l'amianto, viene trattato con norme e protocolli nettamente separati dagli altri parametri di contaminazione e la maggior parte dei protocolli analitici sono indirizzati ad evidenziarne e valutarne il rischio.

Generalmente si prendono in considerazione suoli contaminati da MCA e per la valutazione del rischio viene utilizzato un valore (in quasi tutti i documenti è pari a 0,01% equivalente a 100 mg kg^{-1}) che, qualora venga superato, dà l'avvio a ulteriori indagini e alle procedure di valutazione del rischio sanitario sito specifica tenendo in considerazione anche tutta una serie di criticità come: la valutazione del rischio ambientale, l'efficacia, la sostenibilità, i costi ed altro; di seguito alcuni esempi.

L'Australia, ha individuato il valore di 100 mg kg^{-1} (0,01%) di amianto nel suolo come soglia per avviare le indagini sanitarie. Nel documento *Guidelines for the Assessment, Remediation and Management of Asbestos-Contaminated Sites in Western Australia*, vengono indicati i lavori scientifici di Swartjes e Tromp (Swartjes et al. del 2003 e Swartjes e Tromp del 2008) che hanno come obiettivo quello di evidenziare la relazione tra amianto nel suolo e concentrazione di fibre in aria. I loro risultati mostrano come un livello pari a 0,01% (100 mg kg^{-1}) di asbesto friabile nel suolo potrebbe produrre una concentrazione di amianto aerodisperso pari a circa $0,001 \text{ ff m}^{-1}$ (ovvero 1 ff l^{-1}).

In Olanda, la normativa attuale (Netherlands Standard NEN 5707 – TNO 2005), prevede una concentrazione massima di 100 mg kg^{-1} (0,01%) di amianto nel terreno determinabile tramite la tecnica della Microscopia Ottica con Luce Polarizzata (MOLP).

Stessa tecnica viene utilizzata nel Regno Unito ed inoltre in tutti i documenti citati si evince come per la valutazione dell'amianto nel terreno si debba sempre applicare un protocollo analitico che sia sito-specifico.

La normativa nazionale italiana, riguardante le procedure di bonifica dei siti contaminati, prevede in generale la verifica dei livelli di contaminazione delle matrici ambientali *suolo superficiale* e *suolo profondo* per le due specifiche destinazioni d'uso (residenziale/verde pubblico e commerciale/industriale), ed acque, avente come riferimento le Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) superate le quali si procede alla caratterizzazione del sito e all'Analisi di Rischio (AdR). Tali procedure permettono di determinare lo stato o meno di contaminazione sulla base delle Concentrazioni Soglia di Rischio (CSR). Le CSR vengono determinate a seguito dell'analisi di rischio sanitario e ambientale sito specifica.

DISCUSSIONE E CONSIDERAZIONI

Le problematiche sono molteplici e le considerazioni relativamente al parametro amianto nella normativa ambientale possono essere così riassunte:

- La procedura di AdR prevista dalla normativa non è applicabile, poiché mancano i parametri tossicologici di riferimento. L'impatto sulla salute umana per via inalatoria deriva dalla presenza di fibre che dal suolo, per risollevarsi e/o dispersione in aria, potrebbero raggiungere il bersaglio uomo. Concettualmente, per l'Amianto, il rispetto delle sole CSC dovrebbero consentire l'uso del suolo (in base alla specifica destinazione d'uso) senza vincoli in quanto ritenuto senza rischio né per l'ambiente né per la salute, questo concetto però non è esplicitato nella norma poiché per definizione normativa un sito è contaminato e necessita di interventi, siano essi di bonifica o di messa in sicurezza, al superamento delle CSR definite mediante la procedura dell'AdR che in questo caso, appunto, non è applicabile. La non applicabilità della AdR all'amianto è ben evidenziato anche nel Documento di supporto alla Banca dati ISS-INAIL (Marzo 2018).
- L'amianto è diverso dalle altre sostanze chimiche riportate nella Tabella dell'Allegato 5 in quanto è un minerale fibroso e cancerogeno certo se inalato. Inoltre, il rischio esposizione non può essere generalizzato fornendo solamente due valori di riferimento secondo l'uso del suolo, come per le altre sostanze presenti in Tabella 1, poiché i rischi potenziali derivanti dalla presenza di amianto nel suolo dipendono anche da altri fattori (tipologia di amianto, tipologia di MCA e/o RCA, uso del suolo, attività umane, ecc.).
- La problematica legata alla presenza di NOA, ovvero alla presenza di minerali fibrosi appartenenti al gruppo degli amianti in vari litotipi (come ad esempio ofioliti, serpentiniti) risulta essere una reale criticità per vaste aree del nostro territorio, soprattutto per quelle interessate da grandi opere. Il fatto che i minerali di amianto non siano distribuiti in maniera ubiquitaria ed omogenea nella serie dei litotipi che li ospitano, ma che possano ritrovarsi in superfici di scorrimento e/o in fratture più o meno diffuse e che la frequenza di queste strutture contenenti aggregati di amianto sia molto irregolare, rende molto complicato poter giungere ad

un valore di concentrazione, quindi ad un numero, ben preciso di *fondo naturale*. Inoltre si sottolinea che la questione *fondo naturale* per l'amianto è molto complessa e non solo dal punto di vista strettamente di valutazione della sua concentrazione nella matrice suolo (aspetto ambientale), ma soprattutto perché, trattandosi di un cancerogeno, dovrebbe sempre essere supportata dalla valutazione del rischio sanitario (aspetto sanitario).

- Ad oggi esistono procedure analitiche per la determinazione della concentrazione di amianto nel suolo che permettono di arrivare al valore di 100 mg kg⁻¹ s.s e che tale valore non vuole solo rappresentare un limite di rilevanza, bensì deve essere inteso come un valore soglia per avviare le indagini sanitarie, definire gli interventi e mettere in atto le procedure di tutela della salute dei lavoratori e della popolazione.

Si auspica pertanto una celere emanazione dei correttivi tecnico-normativi, che portino all'indicazione di procedure e metodi di lavoro per migliorare, omogeneizzare, razionalizzare e velocizzare la pratica quotidiana sia degli organi di vigilanza, sia delle imprese per quanto riguarda l'individuazione dell'amianto e della sua quantificazione in matrici massive per le quali è indispensabile un preciso e specifico approccio globale.

Di seguito vengono dettagliate proposte operative per lo sviluppo di metodi analitici, a seconda del tipo di contaminazione, che dovrebbero essere base di discussione per l'emanazione di metodi analitici ufficiali.

PROPOSTE OPERATIVE

A) Metodi analitici per valutare le CSC per l'amianto in siti contaminati da attività antropiche

L'identificazione e quantificazione dell'amianto, minerale naturale fibroso, richiede l'utilizzo combinato di più tecniche analitiche in quanto occorre verificarne la morfologia (tecniche microscopiche), la struttura cristallina (tecniche diffrattometriche) e la composizione chimica (tecniche spettrografiche).

Il D.M. 6/9/1994 è la norma tecnica italiana di riferimento per quanto riguarda la ricerca delle fibre dei vari amianti nei materiali in massa e delle fibre aerodisperse e nel quale sono descritte le principali tecniche Microscopiche ottiche ed elettroniche (MOLP-MOCF-SEM) e Diffrattometriche (DRX).

Il D.M. 6/9/1994 è la norma di riferimento per i materiali contenenti amianto (MCA) in passato ampiamente utilizzati nelle strutture edilizie. Negli MCA l'amianto è stato "intenzionalmente aggiunto", in quantità discrete e pertanto la sua determinazione è relativamente agevole. Diversamente, quando le quantità residue sono esigue o, come nel caso dei siti contaminati, occorre verificare la conformità alle Concentrazioni Soglia di Contaminazione, l'approccio analitico per concentrazioni basse o bassissime è più complesso e merita attenzioni specifiche.

Nelle attuali norme ambientali per la maggior parte delle matrici e dei parametri esistono indicazioni per il campionamento e distinti metodi analitici ufficiali cui fare

riferimento, per l'amianto le attuali indicazioni sono parziali e discutibili.

Lo stato di fatto, al momento, per quanto riguarda l'approccio analitico al parametro amianto in Terreni/Suoli e in Terre e Rocce da Scavo (TRS) vede uno scenario locale molto variegato e diversificato. In assenza di indicazioni procedurali chiare e precise per un parametro che ha sue peculiarità, è lasciata ai singoli laboratori la discrezione di utilizzare metodi interni attingendo ai pochi riferimenti tecnici esistenti (Checchi, Sala, 2019 - GDA n.2 supplemento).

Esistono inoltre indicazioni di agenzie e organismi internazionali e circuiti ormai consolidati di controllo qualità per i terreni contaminati oltre che per gli aggregati da destinare al riciclo.

Dall'esperienza concreta di laboratori che controllano campioni di terreni e anche dalle comprovate indicazioni tecniche internazionali citate, i metodi microscopici risultano efficaci per la determinazione di livelli di contaminazioni fino a 100 mg kg⁻¹, ovvero 0,01%.

Alcune proposte sono già di uso corrente in diversi laboratori pubblici e privati, manca però l'ufficializzazione da parte degli organi tecnici centrali.

Pertanto si propone uno schema operativo che preveda, a partire da campioni di circa 1kg (0,5-1kg) più fasi operative:

- a) essiccazione del campione, osservazione dell'intero campione al Microscopio Ottico Stereo (Fig. 9); separazione dei fasci di fibre e/o manufatti potenzialmente contenenti amianto, loro identificazione e determinazione gravimetrica (Fig. 10);
- b) dispersione, filtrazione e quantificazione delle fibre di amianto non visibili nella fase precedente utilizzando Tecniche di Microscopia e/o equivalenti in termini di rilevanza.



FIGURA 9. Osservazione dell'intero campione.



FIGURA 10. Separazione fibre, fasci, frammenti di manufatti.

Le tecniche di Microscopia Ottica (MOLP-DC) di cui al D.M. 6/9/94 All. 3 associate alla determinazione gravimetrica e la tecnica di Microscopia Elettronica (SEM-EDX) di cui al D.M. 6/9/94 All. 1B, consentono il raggiungimento di Limiti di Rilevabilità pari a 100 mg kg^{-1} .

B) Metodi analitici per i siti con presenza naturale di amianto (NOA) e dei relativi materiali scavati/riutilizzati

Le considerazioni riportate al punto precedente vanno perfezionate e adattate per i siti caratterizzati dalla presenza naturale di minerali contenenti amianto, siti NOA o più genericamente "rocce e pietrischi ofiolitici" noti anche come *pietre verdi*, in particolare per le situazioni in cui questi minerali sono stati utilizzati fuori sito (come riporti, sottofondi, ecc) (Figg. 11-12).



FIGURA 11. Pietrischetto ofiolitico in aiuole spartitraffico.

Rocce e pietrischi vanno identificati e, caso per caso, ne va valutato il contenuto in amianto.

Infatti se è abbastanza semplice conoscere da cartografie nazionali e regionali le zone sia Alpine che Appenniniche caratterizzate dalla presenza di questi minerali non altrettanto facile è conoscere la quantità di amianto presente poiché la sua distribuzione è fortemente disomogenea anche in

uno stesso sito; ciò comporta indagini continue e puntuali previa valutazione mineralogica e petrografica.

L'approccio metodologico, sia per il campionamento che per le analisi, sarà necessariamente diversificato per i diversi contesti.

Sinteticamente tre situazioni tipo: attività estrattive di pietre verdi, esecuzione di grandi opere in siti NOA, rinvenimenti di pietrischi ofiolitici fuori sito NOA.

Attività Estrattive

L'estrazione dei pietrischi ofiolitici (pietre verdi), regolamentata dal D.M. 14/05/1996, è consentita previa verifica dell'Indice di Rilascio ($I_r < 0,1$); l'applicazione pratica però è resa difficoltosa dall'impostazione concettuale stessa di tale Indice. La Regione Emilia-Romagna, unica a livello nazionale, con D.G.R. n.1696/2012 ha emanato proprie indicazioni per l'estrazione e la commercializzazione dei pietrischi ofiolitici. Dopo la caratterizzazione geologica del giacimento, la possibilità di estrazione e di commercializzazione dei pietrischi è dipendente dalla granulometria e dal contenuto in amianto valutato come "*Amianto Rilasciato*" anziché Indice di rilascio.

Grandi Opere

Le operazioni di scavo e/o sbancamento per la realizzazione di grandi opere infrastrutturali portano a quantitativi non trascurabili di Terre e Rocce da Scavo regolamentate specificamente dal D.P.R. 120/17 nel quale per il parametro amianto è fissata la CSC di 1000 mg kg^{-1} come da tabella 1 allegato 5 parte quarta del D.Lgs 152/06. Le terre e rocce da scavo provenienti da affioramenti NOA contenenti amianto superiori alla CSC sopracitata posso-



FIGURA 12. Strada di cantiere in pietrisco ofiolitico.

no essere riutilizzate solamente nel sito di produzione sotto il diretto controllo delle autorità competenti (art. 24).

Rinvenimenti fuori sito

La commercializzazione e l'impiego dei pietrischi come riporti, sottofondi, consolidamenti ecc., può determinare il loro ritrovamento in siti con caratteristiche geologiche non



FIGURA 13. Minerale di Serpentino con evidenza di fibre di Amianto Crisotilo.

NOA. La presenza di fibre di amianto in questi pietrischi può modificare e aggravare il livello di contaminazione del sito che, conseguentemente, potrebbe necessitare di interventi di bonifica.

In tutti e tre i casi descritti le analisi quantitative, per la compresenza sia delle forme fibrose es: crisotilo (Fig. 13) che delle corrispondenti fasi mineralogiche non fibrose lizardite, antigorite (Fig. 14), dovranno necessariamente essere eseguite con la tecnica della Microscopia Elettronica.



FIGURA 14. Minerale di Serpentino con evidenza di lamelle e prismetti.

In sintesi, anche per i NOA si propone uno schema procedurale nel quale in relazione all'esperienza laboratoristica acquisita, ogni laboratorio armonizzi le classiche tecniche di Microscopia Ottica associate alla Microscopia Elettronica, oppure la sola Microscopia Elettronica purché sia rispettato il Limite di Rilevabilità di 100 mg kg^{-1} .

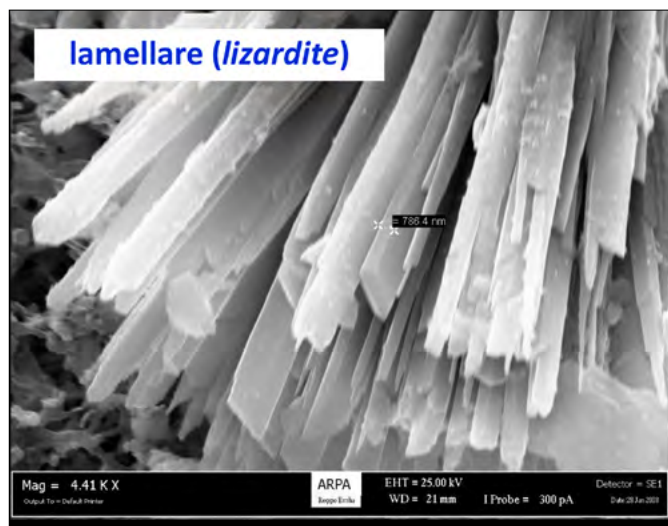


FIGURA 15. Differenze morfologiche fra fibre di amianto crisotilo e lamelle/prismetti di serpentino.

ca secondo le indicazioni del D.M. 6/9/1994 Allegato 1B, determinazione semi-quantiva.

Per questa particolare matrice rocciosa è necessario verificare il contesto, i riferimenti normativi e, in funzione degli obiettivi specifici, fissare una procedura e un metodo analitico ufficiale adeguato. A tutt'oggi non vi sono indicazioni di merito.

Si propone un approccio analitico più articolato che, anche in questo caso, a partire da campioni di circa 1kg (0,5-1kg) preveda:

- preliminare caratterizzazione geologica, auto macinazione o porfirizzazione a seconda delle norme di riferimento con osservazione dell'intero campione;
- dispersione, filtrazione e quantificazione delle fibre non visibili con tecnica di Microscopia Elettronica con l'attenzione a distinguere i diversi polimorfi degli amianti (Fig.15).

BIBLIOGRAFIA

Si rimanda alla bibliografia presente negli articoli sotto riportati i cui testi sono liberamente visionabili e scaricabili al sito:

<https://www.sigeweb.it/documenti/gda-supplemento-2-2019.pdf>

SALA O., CHECCHI L. (2019). *Naturally occurring asbestos, la contaminazione naturale dei suoli/terreni: quali analisi, quali considerazioni*, Geologia dell'Ambiente n.1/2019.

CHECCHI L., SALA O. (2019). *Rimozione di RCA abbandonati sul suolo e nel sottosuolo, bonifica dei siti: proposte di procedure, considerazioni critiche*, supplemento Geologia dell'Ambiente n.2/2019.

Inoltre:

<https://www.sigeweb.it/documenti/gda-supplemento-4-2017.pdf>

La gestione della sicurezza nei siti contaminati da amianto

Safety management in asbestos contaminated sites

FEDERICA PAGLIETTI^{1*}, SERGIO MALINCONICO¹, CRESCENZO MASSARO², GIUSEPPE BONIFAZI², SILVIA SERRANTI²

¹ INAIL - DITSPIA, Dipartimento innovazioni tecnologiche e sicurezza degli impianti, prodotti e insediamenti antropici, Roma

² DICMA, Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente, Università di Roma "La Sapienza", Roma

*Corresponding author

E-mail: f.paglietti@inail.it (F. Paglietti), s.malinconico@inail.it (S. Malinconico), crescenzo.massaro@uniroma1.it (C. Massaro), giuseppe.bonifazi@uniroma1.it (G. Bonifazi), silvia.serranti@uniroma1.it (S. Serranti)

SOMMARIO

Il presente lavoro fornisce utili indicazioni in merito alle procedure da adottare per la valutazione dei rischi in siti contaminati da amianto e per l'identificazione e selezione delle misure di prevenzione e protezione idonee ad implementare la sicurezza dei lavoratori nel corso delle operazioni di bonifica.

Durante l'intero processo di bonifica, infatti, una buona gestione delle attività deve sempre assicurare che le misure di prevenzione e protezione si svolgano in maniera coordinata, programmata ed eseguite correttamente secondo quanto pianificato nel sistema di gestione della salute e sicurezza sul lavoro (SGSL). Quest'ultimo richiede l'organizzazione completa di tutti gli elementi della catena, quali: valutazione del rischio, attuazione del sistema di lavoro sicuro, miglioramento continuo, comunicazione, formazione.

I datori di lavoro devono dunque promuovere un approccio integrato, basato su un'adeguata valutazione del rischio e sulla gestione dei pericoli che i lavoratori possono incontrare durante gli interventi di messa in sicurezza di emergenza o permanente, nonché di bonifica preliminare o definitiva.

L'attività di bonifica essendo di per sé un'attività a rischio elevato che prevede operazioni complesse, spesso in ambienti confinati (staticamente e/o dinamicamente) nonché interventi in ambienti out-door in condizioni climatiche estreme, deve essere eseguita con l'adozione di specifiche misure di cautela. Ciò prevede un'adeguata protezione sia per gli addetti agli interventi, che per gli altri soggetti a vario titolo presenti sul posto di lavoro, in special modo nel caso in cui il sito non sia del tutto o in parte dismesso. L'abbattimento o l'eliminazione del rischio può dunque essere conseguita solo grazie agli sforzi congiunti di tutte le parti interessate e all'adozione di specifici dispositivi di protezione collettiva ed individuali, da valutare caso per caso, in considerazione delle concentrazioni presenti on-site e in funzione delle mansioni dei singoli lavoratori.

Parole chiave: Amianto, bonifica, Sin, rifiuti

ABSTRACT

This work provides useful information on the procedures to be adopted for risk assessment in asbestos-con-

taminated sites and for the identification and selection of prevention and protection measures suitable for implementing worker safety during remediation operations.

During the entire remediation process, in fact, good management of the activities must always ensure that the prevention and protection measures are carried out in a coordinated, programmed and executed manner according to what is planned in the workplace health and safety management system (SGSL). The latter requires the complete organization of all the elements of the chain, such as: risk assessment, implementation of the safe work system, continuous improvement, communication, training.

Employers must therefore promote an integrated approach, based on an adequate risk assessment and on the management of the dangers that workers may encounter during emergency or permanent safety measures, as well as preliminary or definitive remediation.

The remediation activity being in itself a high risk activity that involves complex operations, often in confined environments (statically and / or dynamically) as well as interventions in outdoor environments in extreme climatic conditions, must be performed with the adoption specific precautionary measures. This provides adequate protection for both intervention workers and other subjects in various capacities present in the workplace, especially in the event that the site is not completely or partially decommissioned. The abatement or elimination of the risk can therefore be achieved only thanks to the joint efforts of all the interested parties and the adoption of specific collective and individual protection devices, to be assessed on a case-by-case basis, in consideration of the concentrations present on-site, and according to the duties of the individual workers.

Keywords: Asbestos, remediation, Superfund site, waste

1. INTRODUZIONE

Negli ultimi anni, la cronaca ha portato alla ribalta la problematica amianto evidenziando diverse situazioni di criticità sanitarie ed ambientali.

Secondo la normativa italiana (decreto legislativo 81/2008 e s.m.i.), con il termine generico amianto si individuano alcuni minerali silicatici fibrosi di origine naturale,

sfruttati commercialmente (Crisotilo, Crocidolite, Amosite, Tremolite, Antofillite e Actinolite).

Dal punto di vista mineralogico, non esiste un gruppo di minerali chiamati amianti (termine commerciale), ma esistono varie forme minerali di silicati idrati afferenti alla serie degli anfiboli e dei serpentini, che si distinguono sulla base della loro composizione chimica e delle loro caratteristiche morfologiche (struttura fibrosa).

Dal dopoguerra risultano complessivamente prodotte in Italia circa tre milioni e ottocentomila tonnellate di amianto grezzo, con un'importazione di circa un milione e novecentomila tonnellate.

Il successo commerciale, in particolare per i minerali Crisotilo, Crocidolite ed Amosite, è stato determinato dalle caratteristiche tecniche peculiari, definite "insuperabili", poiché nel contempo sono in grado di resistere al fuoco e al calore, all'azione di agenti chimici e biologici, all'abrasione e all'usura. Detti minerali risultano altresì facilmente filabili e possono essere tessuti. Sono dotati inoltre di proprietà fonoassorbenti e termoisolanti. Si legano facilmente con altre sostanze (calce, gesso, cemento) e con alcuni polimeri (gomma, Pvc, etc.). Alcune di queste proprietà sono anche elencate nella definizione merceologica del termine

stica, industria militare, industria del cemento-amianto, edilizia, zuccherifici, agricoltura, raffinerie (settore petrolifero), tessile e industria del vetro. L'attività industriale ebbe un notevole impulso in epoca post bellica, anni in cui l'amianto era considerato materiale strategico.

A seguito di numerosi studi epidemiologici che hanno dimostrato, già a partire dagli anni '60 del secolo scorso, la cancerogenicità di tali fibre, tutti i sopraccitati minerali di amianto sono stati riconosciuti dall'Agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (Iarc) come cancerogeni per l'uomo. L'amianto è stato conseguentemente classificato dalla normativa europea in materia (Regolamento CE 1272/2008 inerente la "Classificazione, etichettatura ed imballaggio di sostanze e miscele") in:

- Categoria di pericolo 1A – nota per essere cancerogena per l'uomo, classificazione largamente dimostrata da evidenze umane;
- Categoria di pericolo STOT RE 1 - tossicità specifica per organi bersaglio, per esposizione ripetuta.

Le indicazioni di pericolo sono:

- H350: può provocare il cancro;
- H372: provoca danni agli organi in caso di esposizione prolungata e ripetuta.

Tabella 1. Classificazione EU-CLP

Numero della sostanza	Dati di identificazione internazionale	Numero CE	Numero CAS	Classificazione		Etichettatura		
				Codici di classe e di categoria di pericolo	Codici di identificazione e di pericolo	Pittogrammi, codici di avvertenza	Codici di identificazione di pericolo	Codici di identificazione di pericolo supplementari
650-013-00-6	Asbestos	-	12001-28-4; 1332207-32-0; 12172-73-5; 77536-66-4; 77536-68-6; 77536-67-5; 12001-29-5.	Car. 1A STOT RE1	H 350, H 372 **	GHS08, Dgr	H350, H372 **	

amianto o asbesto, identificato nel Dizionario di merceologia (1972) come quel "minerale che opportunamente preparato fornisce fibre utilizzate per essere filate e resistenti al calore, con sufficiente flessibilità, con elevata rigidità dielettrica ed elevata resistenza chimica". Le caratteristiche tecniche di tale sostanza, unitamente ad un costo contenuto, hanno portato alla realizzazione di diverse miscele, principalmente con cemento, plastiche, bitumi e vernici, ed alla lavorazione e produzione di oltre tremila tipologie di manufatti contenenti amianto con percentuali variabili tra il dieci e il novantotto per cento in peso.

Tali materiali sono stati impiegati principalmente nei settori della cantieristica navale, rotabili ferroviari, metallurgia, siderurgia, metalmeccanica, industria automobili-

L'Italia ha dunque provveduto, tra le prime nazioni in ambito europeo ed internazionale, a mettere al bando l'amianto con la legge 257/1992 e ad emanare norme tecniche di settore, volte alla tutela dei lavoratori e degli ambienti di vita. Sono stati stabiliti numerosi provvedimenti normativi ed applicativi volti, tra l'altro, a definire le modalità di censimento dei siti con presenza di amianto, di valutazione del rischio specifico, di gestione dei manufatti contenenti amianto, di attuazione degli interventi di bonifica, nonché di gestione e smaltimento dei Rifiuti contenenti amianto (Rca).

Tale legge pur stabilendo il divieto di estrazione - importazione - esportazione - commercializzazione - produzione di amianto, di prodotti di amianto, di prodotti contenenti amianto, ha consentito l'utilizzo di quanto già

Tabella 2. Classificazione IARC

CAS	Classificazione	Rif.	Anno	Note
1332-21-4; 77536-67-5*; 12172-73-5; 77536-66-4*; 12001-29-5; 12001-28-4; 77536-68-6*	Cancegoreno 1	14, Sup 7, 100C	2012	Anche le sostanze minerali (ad esempio talco o vermiculite) contenenti amianto dovrebbero essere considerate cancerogene per l'uomo. * la presenza di un asterisco indica che la registrazione riguarda una sostanza che il CAS non tratta nel suo normale indice.

prodotto fino al 2005 e tuttora non impone l'obbligo di dismissione di tale sostanza o dei materiali che la contengono in edifici, impianti, mezzi di trasporto, etc.. Ne consegue che le quantità ancora in posto di Materiali contenenti amianto (Mca) in diversi ambiti di vita e di lavoro sono ancora molto rilevanti. La problematica della presenza di siti contaminati da amianto non sembra dunque destinata a risolversi in tempi brevi.

2. QUADRO NORMATIVO DI RIFERIMENTO

Le attività di bonifica da amianto risultano di estrema complessità in quanto possono essere espletate in sicurezza solo rispettando i dettami indicati da molteplici norme di settore. Queste ultime sono state emanate: dal Ministero del Lavoro per ciò che attiene la tutela dei lavoratori (1), dal Ministero della Salute per garantire la salubrità pubblica e degli ambienti di lavoro (2), e dal Ministero dell'ambiente per tutelare le matrici ambientali aria, acqua e suolo (3).

1. La sicurezza nei luoghi di lavoro è una tematica d'incassante attualità che vede coinvolte differenti figure professionali con compiti e responsabilità definite dal testo unico sulla sicurezza nei luoghi di lavoro (D.Lgs. 81/08 e s.m.i. emanato dal Ministero del Lavoro). Tale decreto ha stabilito che la sicurezza nei luoghi di lavoro assume il carattere di requisito imprescindibile che occorre pianificare fin dalle fasi di progettazione degli interventi, in particolare nei casi in cui siano presenti più imprese.

Nello specifico il modello di sicurezza indicato dal D.Lgs. n. 81/08, non è incentrato esclusivamente sulla figura del datore di lavoro e dei titolari di posizioni di garanzia, ma è basato sull'apporto di diverse figure professionali che, partecipando e/o collaborando attivamente alla gestione della prevenzione e protezione dei lavoratori, contribuiscono al raggiungimento dell'obiettivo di rendere più sicuro l'ambiente di lavoro, come riportato nel Titolo IV "Cantieri temporanei o mobili" di tale decreto.

Le principali figure professionali identificate da tale decreto sono:

- Il Datore di lavoro (Dl), che è il soggetto titolare del rapporto di lavoro con il lavoratore e, comunque, colui che ha la responsabilità dell'impresa stessa ovvero dell'unità produttiva, in quanto titolare dei poteri decisionali e di spesa (art. 2 D.Lgs. 81/08); ad egli sono ascritti i compiti di valutare tutti i rischi, con la conseguente elaborazione del Documento di valutazione dei rischi (Dvr),

e designare il responsabile del servizio di prevenzione e protezione dai rischi;

- Il dirigente, ovvero persona che, in ragione delle competenze professionali e di poteri gerarchici e funzionali adeguati alla natura dell'incarico conferitogli, attua le direttive del Dl organizzando l'attività lavorativa e vigilando su di essa. Egli ha il compito di attuare le direttive del Dl, organizzare l'attività lavorativa e vigilare su di essa. Il dirigente generalmente dirige le attività produttive in senso tecnico o amministrativo pur senza essere titolare di poteri di gestione generali attribuiti al datore di lavoro. In particolare, egli organizza il lavoro esigendo il rispetto della disciplina della prevenzione.

Queste due figure professionali hanno il compito di adempiere agli obblighi di informazione, formazione del personale (ivi incluso il corretto addestramento), fornire i necessari ed idonei Dispositivi di protezione individuale (Dpi), nominare il medico competente e designare preventivamente i lavoratori incaricati di attuare la gestione delle emergenze.

Ulteriori figure professionali coinvolte nel processo di tutela del lavoro sono quelle del preposto, del Responsabile del servizio di prevenzione e protezione, dell'addetto al servizio di prevenzione e protezione, del medico competente, del lavoratore, del Rappresentante dei Lavoratori della Sicurezza, degli addetti alla prevenzione incendi - evacuazione dei lavoratori e primo soccorso, degli Organismi Paritetici e degli addetti alla vigilanza.

Il citato testo unico stabilisce che la responsabilità della sicurezza sui luoghi di lavoro deve essere localizzata laddove si trovano le competenze e i poteri. Si evidenzia la volontà dell'ordinamento vigente di dare rilevanza agli obblighi e alle responsabilità in base all'assetto delle mansioni realmente svolte e dei poteri concretamente esercitati, escludendo in tal modo ogni discrezionalità del datore di lavoro nella scelta dei mezzi protettivi; pertanto non sono ammissibili esimenti di natura economica (es. eccessivo costo dei Dpi) perché contrari al dettato costituzionale dell'art.41c.2, il quale pretende che le esigenze di protezione del lavoratore prevalgano sempre sulle esigenze di produzione.

La sicurezza sul luogo di lavoro si espleta attraverso quattro fasi principali:

- l'individuazione e la valutazione di tutti i rischi concreti e la conseguente predisposizione delle misure idonee a prevenirli (misure di prevenzione e protezione);

- la comunicazione dei rischi e delle misure di prevenzione e protezione prescelte, attraverso l'informazione e l'apposizione di adeguata segnaletica (per numero, chiarezza e posizionamento);
- l'attuazione delle misure di prevenzione protezione in relazione ai rischi preventivati e a quelli eventualmente insorgenti in fase esecutiva;
- l'aggiornamento in corso d'opera dei punti precedenti, a seguito di mutate condizioni di lavoro.

La sicurezza deve essere perseguita individuando preventivamente i principali soggetti responsabili e gli adempimenti loro ascritti:

- committente;
- responsabile unico del procedimento;
- appaltatore;
- subappaltatore;
- responsabile dei lavori;
- direttore dei lavori;
- direttore tecnico di cantiere;
- dirigente;
- datore di lavoro/imprenditore/soggetto responsabile dell'impresa;
- preposto;
- lavoratore autonomo;
- coordinatore per la sicurezza in fase di progettazione;
- coordinatore per la sicurezza in fase di esecuzione;
- responsabile servizio prevenzione e protezione;
- addetto servizio prevenzione e protezione;
- medico competente;
- rappresentante dei lavoratori per la sicurezza;
- coordinatore amianto;
- responsabile tecnico delle ditte iscritte all'albo gestori ambientali, categoria 10 A e 10 B;
- organi di vigilanza;
- organismi paritetici.

Inoltre essa si realizza definendo alcuni documenti di riferimento imprescindibili tra cui:

- piano di sicurezza e di coordinamento (Psc);
- piano di Lavoro amianto operativo di sicurezza (Pdl);
- documento di valutazione dei rischi (Dvr);
- documento unico per la valutazione dei rischi da interferenze (Duvri);
- registro di Sicurezza;
- dispositivi di sicurezza.

Per quanto riguarda la tutela dal rischio amianto nei luoghi di lavoro, si deve far riferimento ai criteri ed agli adempimenti stabiliti dal decreto legislativo 81/2008 e s.m.i., capo III. In particolare esso stabilisce di verificare nel tempo il mantenimento dei livelli di tutela previsti dalla valutazione dei rischi aziendale, effettuando opportune azioni di verifica e controllo. Tra queste si ritiene opportuno prevedere, secondo le modalità e le frequenze individuate nel Dvr, monitoraggi personali sugli operatori esposti (pompe di prelievo a basso flusso, 2-3 l/min, preferibilmente 480 litri campionati o, comunque, per operazioni di breve durata, il

volume massimo campionabile durante l'intero intervento in cantiere, filtri in esteri misti di cellulosa da 25 o 47 mm, analisi in Microscopia ottica in contrasto di fase (Mocf)). Si ricorda che il valore limite di esposizione per i lavoratori addetti ad attività di manutenzione, rimozione dell'amianto o dei materiali contenenti amianto, smaltimento e trattamento dei relativi rifiuti, nonché bonifica delle aree interessate, viene fissato in 0,1 fibre per centimetro cubo di aria campionata, misurato come media ponderata nel tempo di riferimento di otto ore (articolo 254, comma 1 decreto legislativo 81/2008 e s.m.i.). I datori di lavoro devono provvedere affinché nessun lavoratore sia esposto a una concentrazione di amianto in aria superiore al valore limite.

2. Per ciò che concerne la tutela della salute pubblica, si ricorda che la legge 257/1992 e s.m.i. emanata dal Ministero della Salute, ha stabilito numerosi dettami normativi ed applicativi volti, tra l'altro, a definire le modalità di censimento dei siti con presenza di amianto, di valutazione del rischio specifico, di gestione dei manufatti contenenti amianto, di attuazione degli interventi di bonifica, etc.. In particolare, l'articolo 1, comma 2 di tale Legge, ha consentito l'utilizzo di Materiali contenenti amianto (Mca) ad uso civile e industriale per due anni dalla data di entrata in vigore della Legge. In conseguenza di ulteriori proroghe ed "interpretazioni" normative (Allegato 3 del decreto ministeriale 14 Maggio del 1996) l'utilizzo in deroga di tali manufatti è stato consentito fino all'emanazione del decreto ministeriale 14 dicembre 2004, che ne ha vietato definitivamente il nuovo impiego, ferma restando la possibilità dell'utilizzo di quanto già in opera.

Con il decreto ministeriale 6 settembre 1994, sono state definite anche le metodologie tecniche per la valutazione del rischio, il controllo, la manutenzione e la bonifica di materiali contenenti amianto presenti nelle strutture edilizie. Detto decreto quindi non prende in esame situazioni specifiche, quali ad esempio rimozioni di materiali contenenti amianto in ambiente outdoor. A tal proposito è stato emanato il decreto ministeriale 14 maggio 1996, nel quale vengono contemplati diversi ulteriori casi di bonifica da amianto, sia parziali che totali; il relativo allegato dispone che i criteri di valutazione e di bonifica da prendere in considerazione, siano quelli indicati al punto 2 del decreto ministeriale 6 settembre 1994, da adattare alle particolari tipologie dei manufatti presi in esame. Il decreto ministeriale 14 maggio 1996, richiama inoltre l'attenzione delle competenti amministrazioni sulla esigenza di programmare in tempi rapidi la progressiva e sistematica eliminazione dei manufatti contenenti amianto, sia friabile che compatto, via via che lo stato di manutenzione delle stesse e le circostanze legate ai vari interventi da ammodernamento delle strutture diano l'occasione per la dismissione.

3. Per ciò che concerne la tutela dell'ambiente, sono state emanate diverse norme relative alla mappatura dei siti contaminati, alla gestione dei rifiuti e alla definizione dei valori limite nelle diverse matrici ambientali.

In merito alla possibile contaminazione da fibre di amianto delle matrici aria e suolo, che potrebbe generarsi a seguito del deterioramento dei materiali contenenti amianto, ci si trova a dover considerare diversi atti normativi.

In relazione ai valori limite di esposizione in aria ambiente, si ricorda che per gli ambienti di vita out-door non esiste un valore limite normativo; pertanto si prende a riferimento il valore di 1 ff/l, indicato dall'Organizzazione mondiale della sanità (Oms) per esposizioni della popolazione (Air Quality Guidelines for Europe, 2000) altresì riportato nelle Linee guida ISPESL, oggi Inail, per la bonifica dei SIN, prescritte dal MATTM a tutte le Regioni.

Per ciò che concerne la contaminazione dei suoli, il decreto legislativo 152/2006 e s.m.i., fissa il valore limite in 1000 mg/kg di amianto totale, mentre tale valore scende a 100 mg/kg, con il decreto del 1° marzo 2019, n. 46, inerente il Regolamento relativo agli interventi di bonifica, di ripristino ambientale e di messa in sicurezza - d'emergenza, operativa e permanente - delle aree destinate alla produzione agricola e all'allevamento. Tali limiti, stabiliti dal legislatore a priori in analogia ad altri inquinanti, risultano tuttavia difficilmente raggiungibili con le strumentazioni analitiche commercialmente disponibili.

In merito alla possibile dispersione di fibre di amianto nell'acqua, si ricorda che l'unico riferimento attualmente vigente è costituito dal D.Lgs. n. 114/1995 relativo alle acque di scarico provenienti da impianti industriali e da operazioni di bonifica; il valore limite riportato è di 30 gr di materia totale in sospensione per metro cubo di effluente liquido scaricato, corrispondenti, secondo un fattore di conversione ivi indicato, a seicento milioni di fibre/litro. Tale limite è riconosciuto dalla comunità scientifica come eccessivamente elevato e lo stesso decreto riporta la possibilità di fissare valori limite diversi, anche in relazione alla natura dei prodotti contenenti amianto presenti negli scarichi liquidi, ai sensi dell'articolo 3, comma 3 della legge n. 257/1992.

In merito alla classificazione e gestione dei rifiuti si può rappresentare che il già citato D.Lgs. n. 152/2006 e s.m.i. stabilisce l'obbligo di iscrizione all'Albo nazionale dei gestori ambientali in categoria 10¹, per le imprese che svolgono attività di bonifica da amianto, ed in categoria 5² o 2 bis³

1 Categoria 10A: attività di bonifica di beni contenenti amianto effettuata sui seguenti materiali: materiali edili contenenti amianto legato in matrici cementizie o resinoidi;

Categoria 10B: attività di bonifica di beni contenenti amianto effettuata sui seguenti materiali: materiali d'attrito, materiali isolanti (pannelli, coppelle, carte e cartoni, tessuti, materiali spruzzati, stucchi, smalti, bitumi, colle, guarnizioni, altri materiali isolanti), contenitori a pressione, apparecchiature fuori uso, altri materiali incoerenti contenenti amianto.

2 Categoria 5: raccolta e trasporto di rifiuti speciali pericolosi.

3 Categoria 2 bis: produttori iniziali di rifiuti non pericolosi che effettuano operazioni di raccolta e trasporto dei propri rifiuti, nonché i produttori iniziali di rifiuti pericolosi che effettuano operazioni di raccolta e trasporto dei propri rifiuti pericolosi in quantità non eccedenti 30 Kg o 30 litri al giorno di cui all'articolo 212, comma 8 del decreto legislativo 152/2006.

per quelle che effettuano il trasporto dei rifiuti pericolosi, tra cui quelli di amianto generatisi da tali attività. Stabilisce altresì che un rifiuto deve essere classificato come pericoloso, ai sensi della direttiva 2008/98/CE, qualora contenga "una sostanza riconosciuta come cancerogena (Categorie 1 o 2) in concentrazione $\geq 0,1\%$ ". Poiché l'amianto è una sostanza di Categoria 1, tutti i rifiuti che ne contengono concentrazioni maggiori dello 0,1% devono essere classificati come pericolosi. Si ricorda a tal proposito che tutti i rifiuti speciali vengono classificati come pericolosi quando rispondono ai criteri riportati all'Allegato I (caratteristiche di pericolo) alla parte IV del decreto legislativo 152/2006 come sostituito dal decreto legislativo 205/2010. Tutti i rifiuti speciali pericolosi e speciali non pericolosi, tra cui anche quelli contenenti amianto, sono quindi catalogati secondo la provenienza in un apposito elenco (Elenco europeo dei rifiuti (Eer) definito a livello comunitario. Per quanto riguarda lo smaltimento dei rifiuti prodotti, il decreto ministeriale 27 settembre 2010, prevede che i rifiuti di amianto o contenenti amianto possono essere conferiti a smaltimento definitivo in discarica:

- a) per rifiuti pericolosi, dedicata o dotata di cella dedicata;
- b) per rifiuti non pericolosi, dedicata o dotata di cella monodedicata:
 - per i rifiuti individuati dal codice dell'elenco europeo dei rifiuti 17.06.05*;
 - per le altre tipologie di rifiuti contenenti amianto, purché sottoposti a processi di trattamento ai sensi di quanto previsto dal decreto ministeriale 248/2004.

Per ciò che concerne la mappatura dei siti contaminati da amianto sul territorio, un quadro a scala nazionale in continuo aggiornamento viene fornito a seguito dell'applicazione della legge 93/2001, e del decreto ministeriale 101/2003; tali atti normativi definiscono le procedure per una completa mappatura della presenza di amianto sul territorio nazionale. I dati registrati dalle Regioni e catalogati in una banca dati informatica georiferita gestita dal MATTM, sono riferiti ad oggi a oltre centomila siti contaminati sia di origine antropica che naturale.

Si evidenzia che la mappatura risulta ancora incompleta ed inorganica (i relativi dati fin qui acquisiti sono esclusivamente puntuali); ad oggi si registrano significative carenze di dati in alcune Regioni e non risultano inclusi, ad esempio, i dati relativi alle reti di tubazioni in cemento amianto.

3. PROCEDURE

I siti contaminati sono quelle aree nelle quali, in seguito ad attività umane pregresse o in corso, è stata accertata, sulla base della normativa vigente, un'alterazione delle caratteristiche qualitative delle matrici ambientali da parte di uno o più agenti inquinanti, tale da rappresentare un rischio per la salute umana.

Sull'intero territorio nazionale sono stati individuati ad oggi 41 Sin ai sensi del D.M. 468/01 e s.m.i., e oltre 12.000 Sir individuati dalle Regioni e definiti nei Piani regionali di Bonifica delle aree inquinate (PRBAI) redatti ai sensi degli articoli 196 e 199 del D.Lgs. 152/06, che costitui-

Tabella 3. Siti principalmente contaminati da amianto e con contaminazione secondaria

Fonte di contaminazione	Siti principalmente contaminati da amianto	Siti con contaminazione secondaria da amianto
Miniera	“Cava Monte S. Vittore” - Balangero (Piemonte)	
	“Cava di Pietra” - Emarese (Valle d’Aosta)	
Cava	“Cava monte Calvario” - Biancavilla (Sicilia)	
Ex fabbrica dismessa della produzione di cemento amianto	Eternit, Fibronit - Casale Monferrato (Piemonte)	
	Fibronit - Broni (Lombardia)	
	Fibronit - Bari (Puglia)	
	Eternit Bagnoli - Napoli (Campania)	
	Eternit Siciliana - Priolo (Sicilia)	
	Sacelit, S.Filippo del Mela - Milazzo (Sicilia)	
Impianto di decibentazione di veicoli ferroviari	Materit - Val Basento/Ferrandina (Basilicata)	
	Officine Grandi Riparazioni - Bologna (Emilia Romagna)	
Ex aree industriali che producevano sostanze pericolose		Crotone – Cassano – Cerchiara (Calabria)
		Taranto (Puglia)
		Laghi di Mantova e Polo chimico (Lombardia)
		Trieste (Friuli Venezia Giulia)
		Tito (Basilicata)

scono parte integrante del Piano Regionale di Gestione dei Rifiuti.

In molti di questi siti è stata riscontrata, oltre ad altri inquinanti chimici, la presenza di amianto o di Mca che hanno portato ad una contaminazione primaria (es. Sin di Casale Monferrato, Balangero, Bagnoli-Ex Eternit, Biancavilla, etc.) o secondaria (es. Sin di Trieste, Crotone, Mantova, etc.), cioè che investe solo una porzione del territorio interessato (tabella 3). Tali siti contaminati sono costituiti da vaste aree ad elevata contaminazione, che necessitano di interventi di caratterizzazione, messa in sicurezza d'emergenza, bonifica e ripristino ambientale.

Comprendono aree industriali attive, in corso di riconversione e dismesse, aree dismesse interessate da attività estrattiva ed aree che sono state oggetto in passato di incidenti con rilascio di inquinanti chimici o di smaltimento incontrollato di rifiuti, anche pericolosi, tra cui l'amianto. Oltre a tali siti contaminati caratterizzati da una elevata complessità operativa di bonifica e rilevante vastità delle aree interessate, sono stati individuati dallo Stato ulteriori siti di competenza comunale (Sic).

Se si sommano le aree del territorio nazionale interessato, si comprende quanto la bonifica dei siti contaminati rivesta un ruolo strategico nella pianificazione territoriale a scala nazionale e locale, sia in un'ottica di tutela della salute degli operatori coinvolti in tali ambienti di lavoro ad elevata criticità e di salvaguardia degli ambienti di vita, sia

di riqualificazione del territorio e recupero di uso del suolo in aree compromesse. Essa intreccia quindi non solo tematiche inerenti la tutela della salute sul lavoro ed ambientale, ma anche aspetti economici e normativi che condizionano notevolmente la sostenibilità degli interventi di bonifica e conseguentemente la loro attuazione.

In questi ultimi anni sono stati compiuti grandi sviluppi tecnologici che hanno consentito di pervenire a significativi progressi nella fase di caratterizzazione delle matrici ambientali contaminate, condizione indispensabile per una corretta progettazione degli interventi. Si è inoltre pervenuti ad una sempre migliore conoscenza dei processi di flusso e trasporto dei contaminanti, anche mediante l'ottimizzazione dei modelli matematici sito specifici e delle tecnologie specialistiche applicate a contesti reali.

Tuttavia le difficoltà di portare a compimento la bonifica delle aree altamente contaminate, in particolare da amianto, sono determinate da numerosi fattori. In primis da una mancanza di idonee risorse economiche da destinare agli interventi ed in secundis da difficoltà di interpretazione della normativa di settore, che afferisce, per ciò che concerne la tutela dei lavoratori al D.Lgs n. 81/08 emanato dal Ministero del Lavoro, per la tutela delle matrici ambientali, le bonifiche e la gestione dei rifiuti al D.Lgs. n. 152/06 emanato dal Ministero dell'Ambiente e s.m.i. ed a norme specifiche sull'amianto (Legge n. 257/92, D.M. 6/9/94, D.M. 14/5/96, etc.) emanate dal Ministero della

Salute; ciò porta ad una non sempre chiara identificazione delle competenze e delle responsabilità. Nonostante ciò, le bonifiche qualora affrontate adeguatamente, possono diventare una grande opportunità di sviluppo e di rilancio per le aree interessate.

Vi sono poi ulteriori aspetti che influiscono significativamente, quali ad esempio procedure amministrative e autorizzative articolate con tempistiche non adeguate, elevato numero di attori pubblici e privati coinvolti, complessità tecnico/operative che richiedono l'impiego di personale altamente qualificato, utilizzo di procedure di intervento innovative con costi rilevanti. Infine, incide significativamente una dotazione organica ed economica degli Enti di controllo non congrua con le esigenze del territorio, la necessità di continui aggiornamenti professionali e procedurali sia per il settore privato che per il che pubblico, e l'adozione legislativa di valori limite di riferimento (CSC) in alcuni casi troppo bassi e tecnicamente impossibili da raggiungere.

4. METODI

La globalizzazione dei sistemi produttivi e l'attuale realtà economica hanno cambiato il ciclo di vita delle attività produttive, portando ad un incremento di consapevolezza sociale verso la cultura della sicurezza e dell'ambiente, richiedendo una sempre maggior dinamicità e velocità nella gestione delle risorse ambientali. Si registra dunque una continua richiesta di nuove strategie e metodi per la riorganizzazione dei cicli produttivi, volti ad un sempre maggior rispetto delle matrici ambientali.

In quest'ottica la dismissione di un impianto industriale o il recupero di siti contaminati da sostanze pericolose diventa sempre più una esigenza imprescindibile per tutelare la salute negli ambienti di lavoro e di vita e per valorizzare le aree interessate.

La gestione di interventi di bonifica, affrontata secondo l'approccio imposto dai tempi odierni, richiede quindi di saper armonizzare le varie discipline interessate, le relative normative di riferimento, le necessità degli *stakeholder* coinvolti e, naturalmente non da ultimo, eventuali attività produttive ancora operanti. Questo può avvenire attraverso team di professionisti specializzati in grado di gestire interventi complessi ed articolati sia dal punto di vista gestionale che operativo.

Tra gli aspetti più rilevanti, in un quadro di sostenibilità ambientale, sociale ed economica, vi sono certamente la corretta gestione della salute e della sicurezza, una dettagliata pianificazione delle procedure di intervento da attuare ed i relativi controlli nonché una adeguata gestione dei rifiuti e degli aspetti ambientali.

In relazione a quest'ultimo in particolare, il titolo V, parte quarta del D.Lgs. 152/06 "Norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinati", stabilisce i criteri per la bonifica da varie sostanze inquinanti, tra cui anche l'amianto. Quanto ivi riportato risulta però insufficiente a gestire in sicurezza gli interventi di bonifica e risanamento ambientale, come meglio di seguito specificato e pertanto, sia nelle fasi progettuali che in quelle esecutive,

risulta indispensabile riferirsi anche alla normativa specifica sia in materia di salute che di lavoro.

A tal riguardo si ricorda infatti che secondo il D.Lgs. 152/06, un sito è da intendersi "contaminato" quando "i valori delle Concentrazioni Soglia di Rischio (CSR), determinati con l'applicazione della procedura di analisi di rischio e sulla base dei risultati del piano di caratterizzazione, risultano superati". La definizione di "sito contaminato" diviene quindi funzione del superamento dei livelli di contaminazione delle matrici ambientali, da determinare caso per caso con l'applicazione della procedura di analisi di rischio sito specifica e sulla base dei risultati del piano di caratterizzazione.

Detta procedura non risulta efficacemente applicabile alla contaminazione da amianto in quanto le sue proprietà chimico-fisiche sono notevolmente diverse dagli altri contaminanti, principalmente a causa della sua struttura fibrosa. L'amianto infatti, è resistente al calore e alla maggior parte delle sostanze chimiche e le sue fibre possono essere rilasciate nell'aria, nel suolo o nelle acque superficiali, attraverso processi naturali o antropici, e possono essere trasportate su lunghe distanze prima di essere depositate. A differenza di altri inquinanti (come ad esempio pesticidi, idrocarburi), le fibre di amianto non evaporano dal suolo all'aria (punto 1 nella figura 1), non migrano attraverso il suolo (punto 2 nella figura 1), non si diluiscono con l'acqua (punto 2 nella figura 1) e non migrano significativamente attraverso le acque sotterranee (punto 3 nella figura 1). Inoltre, l'amianto non può essere assorbito dal corpo attraverso la pelle (punto 4 nella figura 1) ed il rischio per la salute umana causato dall'ingestione di tale sostanza non è stato ancora sufficientemente dimostrato da specifici studi (punto 5 nella figura 1).

Pertanto, il principale rischio per la salute umana associato all'amianto è l'inalazione delle sue fibre aerodisperse. Infine, fenomeni quali il sollevamento delle fibre di amianto dal suolo e il loro successivo trasporto in atmosfera non possono essere realisticamente simulati dai più comuni e specifici software per l'analisi del rischio (punto 6 nella figura 1). Ciò è illustrato nel diagramma di flusso di Figura 1, in cui vengono messe in evidenza le restrizioni relative all'applicazione dell'analisi di rischio per il contaminante amianto.

Procedere con una bonifica da amianto significa dunque affrontare varie fasi di un processo complesso, tra cui quelle preliminari che prevedono di:

1. accertare la presenza di amianto o MCA, in qualsiasi contesto (residenziale, industriale, artigianale, commerciale, pubblico);
2. effettuare una adeguata valutazione dei rischi; e quelle di definizione di uno specifico Piano di bonifica amianto che prevedono di:
 1. effettuare una corretta mappatura della presenza di amianto o MCA nel sito indagato e predisporre un programma di manutenzione delle strutture qualora lo stato di degrado non risulti avanzato e lo consenta; oppure procedere a progettare interventi di bonifica sito specifici;

2. realizzare operazioni di bonifica con procedure di sicurezza complesse, identificando idonee procedure di lavorazione;
3. gestire idoneamente i rifiuti pericolosi prodotti in depositi temporanei in cantiere, classificandoli e codificandoli adeguatamente, definendone l'eventuale pericolosità e le caratteristiche delle aree in cui abbancarli;
4. provvedere al trasporto in sicurezza dei RCA nel rispetto delle normative vigenti ed al loro conferimento in depositi preliminari (stoccaggi) o definitivi (discariche) appositamente autorizzati, verificando anche la conformità dell'impianto identificato per lo smaltimento/recupero con la tipologia di rifiuto che ivi si intende smaltire.

presenti, fornita dal Committente o dal proprietario del sito, al fine di identificare le principali strutture e tipologie di MCA presenti. Ciò consentirà di realizzare un efficace Documento di Valutazione dei Rischi (Dvr).

Esso è un documento che ha lo scopo di essere utilizzato nell'area di lavoro per guidare il lavoratore nel miglioramento della "performance" di sicurezza. Esso, non può prescindere dal rilievo delle eventuali interferenze date dalla possibilità di compresenza in un unico contesto, di lavoratori di più imprese impiegati in attività diverse. Il Documento di Valutazione dei Rischi pertanto deve essere sempre un documento vivo, dinamico e di rapida consultazione, che richiede un aggiornamento continuo ogni volta che le condizioni di lavoro mutano. Ciò sia che tale

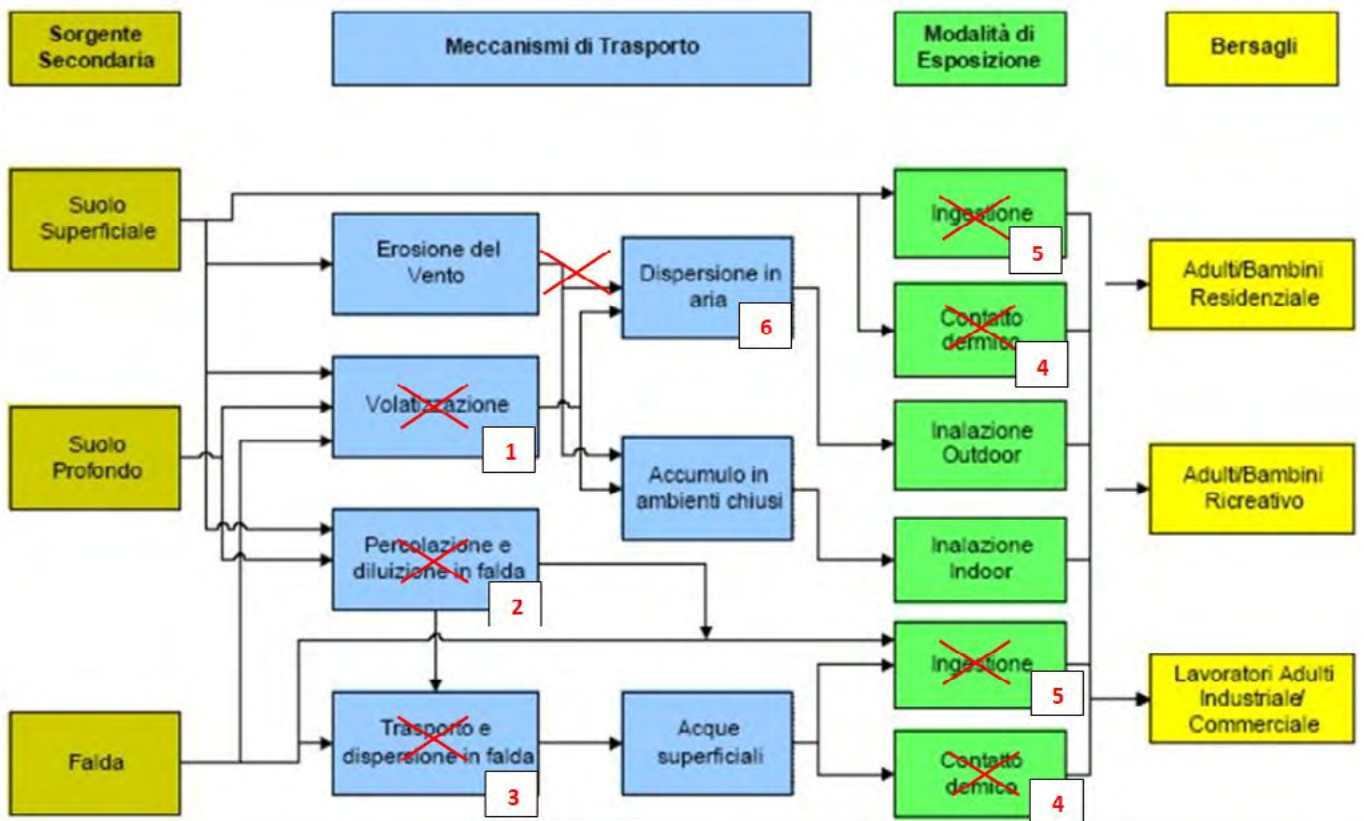


FIGURA 1. Modello del diagramma di flusso per l'analisi di rischio.

Le fasi 1 e 2 richiedono particolare esperienza dei funzionari incaricati ed una pianificazione strategica. Inoltre, si prevede anche:

- l'esecuzione di rilievi on-site e raccolta documentale;
- la mappatura dei materiali pericolosi;
- il censimento delle macchine/attrezzature;
- la valutazione dei rischi per le singole aree;
- le valutazioni delle criticità ambientali complessive;
- la valutazione dei rischi da interferenza tra le diverse imprese impegnate in cantiere;
- la valutazione dei rischi connessi con eventuali altre attività lavorative ancora presenti on-site;
- la predisposizione ed analisi degli scenari di dismissione possibili e successivo ripristino ambientale.

Risulta dunque prioritario effettuare una attenta analisi della documentazione dei luoghi e di eventuali impianti

cambiamento avvenga per variazioni nella struttura e nella tecnologia delle varie imprese, sia in caso di acquisto ed utilizzo di nuove attrezzature da parte dell'azienda.

Le fasi 3 e 4 prevedono preliminarmente una attenta pianificazione degli interventi da attuare ed una importante fase di monitoraggio costante durante l'esecuzione dei lavori, per intercettare eventuali errori di valutazione e problematiche non analizzate in precedenza; ciò al fine di poterle gestire rapidamente e correttamente, minimizzando gli impatti sulla salute dei lavoratori, degli ambienti di vita e sul completamento del progetto di bonifica nei tempi e nei costi previsti.

Di fronte ad una sottostima di una passività sanitaria o ambientale emersa in fase esecutiva è importante valutare compiutamente, anche mediante indagini dirette in corso d'opera, eventuali extra costi ed extra tempi ai fini di una ulteriore analisi costi/benefici dell'intervento.

Per ciò che concerne i Sin, ovvero situazioni estremamente complesse, non sempre gli obiettivi di bonifica prefissati in fase progettuale vengono raggiunti in fase esecutiva, a causa dell'insorgere di criticità non preventivate. In tal caso, andrà rivalutato quanto previsto in progettazione e stabiliti ulteriori interventi in fase esecutiva.

In queste fasi è indispensabile definire:

- la tipologia di intervento (incapsulamento, confinamento, rimozione);
- i dettagli delle modalità operative (ambiente confinato? Sì/No, solo statico o statico e dinamico?);
- le delimitazioni dell'area di lavoro (per evitare eventuali rischi da interferenza);
- le modalità operative di cantiere;
- i Dpc e Dpi adottati o da adottare;
- i piani di monitoraggio (monitoraggi personali ed ambientali);
- la durata dei lavori (cronoprogramma dei lavori);
- il numero di lavoratori coinvolti (tenendo conto anche dei turni degli operatori, eventualmente ridotti in considerazione dell'elevato stress indotto dall'utilizzo dei Dpi) e le loro professionalità.

In ogni caso andrà sempre accertata l'assenza di pericolo per la vita e l'integrità fisica dei lavoratori anche in riferimento ad altri rischi presenti (ad es: sostanze radioattive, altri agenti cancerogeni, cadute dall'alto, stabilità delle strutture, etc.).

In questo senso è bene evidenziare la necessità, nel caso delle bonifiche da amianto, di redigere progetti di bonifica sito specifici, suddivisi spesso in più lotti di attuazione, con fasi talvolta sovrapponibili, in cui attività di tipologie e tempistiche diverse (allestimento cantiere, bonifica amianto, bonifica altri inquinanti, lavorazioni edili, attività di ripristino ambientale, etc.) devono essere necessariamente portate a termine in modo strutturato ed armonizzato per giungere a conclusione, ovvero assicurare la bonifica, nei tempi, nei modi e nei costi previsti.

Risulta inoltre indispensabile, anche se a volte tralasciato, stabilire adeguate modalità di gestione di un'eventuale emergenza in funzione del rischio presente, dell'accesso al cantiere (orizzontale o verticale, a livello del suolo o in quota), delle dimensioni e delle caratteristiche dell'ambiente in cui si opera, anche eventualmente in coordinamento con i sistemi emergenziali messi in atto dal Servizio Sanitario Nazionale e dai Vigili del Fuoco.

Andranno dunque previste modalità di controllo dell'idoneità e funzionalità delle attrezzature di lavoro e di soccorso.

Inoltre si ricorda che per tutti i Dpi di terza categoria, destinati a salvaguardare da rischi di morte o di lesioni gravi e di carattere permanente e pertanto ritenuti indispensabili in caso di presenza di amianto (ai sensi dell'art. 77 del decreto legislativo 9 aprile 2008, n. 81 "Attuazione dell'articolo 1 della legge 3 agosto 2007, n. 123, in materia di tutela della salute e della sicurezza nei luoghi di lavoro" pubblicato nella G.u. n. 101 del 30 aprile 2008 e s.m.i.) oltre all'attività d'informazione e formazione, sarà obbligatorio

prevedere per gli utilizzatori un adeguato addestramento all'uso di tali Dpi.

Preme evidenziare l'importanza di definire in fase di progettazione le diverse tipologie di Dpi da adottare per singola mansione (operatori a contatto diretto con amianto o meno) e prevedere per gli addetti che svolgeranno più operazioni di grado differenziato (modalità frequente in cantiere) l'adozione del DPI adeguato di volta in volta al tipo di attività effettuata oppure l'adozione di un unico dispositivo con il più elevato fattore di protezione tra quelli previsti per le lavorazioni assegnate.

Dovranno pertanto essere verificati i requisiti dei Dpi, ricorrendo laddove necessario e possibilmente per le situazioni a rischio elevato, all'esecuzione di prove di verifica della loro corretta adozione per la tutela delle vie respiratorie. Si ricorda in questo particolare caso che dovranno essere evitate barba, baffi, basette lunghe e pelle non rasata, in quanto possono interferire con la fascia di tenuta dei Dpi respiratori, ostacolando la perfetta aderenza tra i medesimi ed il viso, non tutelando adeguatamente le vie respiratorie.

Andranno inoltre verificate le caratteristiche di idoneità e adeguatezza dei Dpi, specifici per amianto e non, da fornire agli operatori, non solo in termini di tipologia ma anche di vestibilità. I Dpi da adottare, dovranno essere non solo conformi alle regole di normazione tecnica per gli aspetti legati alla prevenzione e protezione dai rischi per i quali sono utilizzati, ma si dovranno anche perfettamente adattare alle esigenze ergonomiche, di morfologia e di salute dell'addetto che li deve utilizzare. Ciascun datore di lavoro dovrà quindi porre massima attenzione nella scelta della tipologia, delle misure/taglie e delle quantità dei Dpi da fornire successivamente in cantiere a ciascun lavoratore (es. evitare acquisto di una unica taglia di tuta per tutti gli operatori, con il rischio di essere sovrabbondante e di intralcio per alcuni o troppo piccola e a rischio rottura lungo le cuciture per altri).

Risulta anche indispensabile informare, formare e addestrare i lavoratori coinvolti nell'attività con particolare riferimento all'applicazione delle procedure sito specifiche stabilite e all'uso dei Dpc e Dpi, della strumentazione e delle attrezzature di lavoro sulla base delle attività da svolgere e dei rischi presenti.

Nell'ambito della gestione della sicurezza, considerato il grado di rischio per la salute e per l'ambiente connesso a ciascuna di queste fasi, serve dunque organizzare un team dedicato alla sicurezza composto da personale qualificato, costituito da professionisti afferenti ad imprese abilitate in termini di esperienza e formazione specifica, che posseggano oltre alle competenze specifiche anche giuste qualità di leadership e costanza, per eseguire il coordinamento continuo del programma dei lavori preventivato.

Proprio per questo motivo la normativa italiana vigente prevede la predisposizione di specifici corsi di formazione professionale con rilascio di titoli di abilitazione per i professionisti del settore.

In particolare il D.P.R. 08/08/1994 prevede che tutti i lavoratori addetti agli interventi a diretto contatto con MCA siano formati e addestrati con corsi specifici orga-

nizzati su base regionale, di 30 ore per i lavoratori addetti alle attività di rimozione, smaltimento e bonifica (operativi) e 50 ore per i coordinatori delle attività (gestionale). Tali corsi prevedono un esame finale per l'accertamento dell'acquisizione delle nozioni ed un successivo rilascio di specifica certificazione da parte della Regione di competenza. I lavoratori dovranno altresì frequentare i relativi corsi di aggiornamento con periodicità preferibilmente quinquennale, o come previsto dai rispettivi regolamenti regionali.

Le imprese che intendono svolgere le attività di bonifica da amianto, sono anch'esse vincolate da obblighi specifici quali l'iscrizione all'Albo nazionale gestori ambientali nella categoria 10 "Bonifica dei beni contenenti amianto", la formazione dei propri dipendenti, la dotazione con attrezzature di lavoro specifiche e con idonei dispositivi di sicurezza.

Si ricorda che per l'iscrizione all'Albo Gestori Ambientali nella categoria 10 le imprese devono nominare almeno un responsabile tecnico. Il responsabile tecnico ha il compito di assicurare la corretta organizzazione nella gestione dei rifiuti da parte dell'impresa in maniera effettiva e continuativa. Tale incarico può essere ricoperto dal legale rappresentante/titolare, da un dipendente, o anche da un soggetto esterno all'organizzazione. I requisiti minimi del responsabile tecnico sono contenuti nell'allegato "A" della Delibera n. 6/2017: ai fini dell'iscrizione per i diversi settori di attività, è richiesta in molti casi una comprovata esperienza (articolo 1 della Delibera n. 6/2017). L'accesso al ruolo di Responsabile Tecnico è regolato dalla Delibera n. 6/2017 e Delibera n. 7/2017 dell'Albo Gestori Ambientali.

Le fasi di bonifica indicate in precedenza richiedono altresì la definizione di un piano di gestione rifiuti che permetta di assicurare:

- la protezione dell'uomo e dell'ambiente durante tutto il ciclo di gestione dei rifiuti;
- una corretta gestione del flusso dei rifiuti (separazione dei rifiuti pericolosi dai non pericolosi, divisione delle diverse tipologie di rifiuti, identificazione dei singoli codici C.E.R., effettuazione di miscelazione dei rifiuti solo se autorizzati, etc.);
- il rispetto delle norme vigenti con particolare attenzione sia agli adempimenti relativi a autorizzazioni, comunicazioni, prescrizioni, sia alla corretta spedizione dei rifiuti;
- sin dal momento della generazione del rifiuto, la tenuta di una documentazione idonea a comprovare la corrispondenza tra i quantitativi di rifiuti prodotti ed i quantitativi inviati a smaltimento/recupero, nonché la loro precisa caratterizzazione ed etichettatura;
- l'impossibilità di abbandono e deposito incontrollato degli stessi.

In ogni fase lavorativa, è sempre indispensabile prestare la massima attenzione alle situazioni di criticità, ed in particolare a quelle di tipo sanitario. Queste ultime sono generalmente definite come "una qualsiasi situazione alterata rispetto alle normali condizioni lavorative dalla quale

possano derivare o sono già derivati incidenti, infortuni e malattie professionali".

Pertanto in presenza di quasi-incidenti che non abbiano causato conseguenze infortunistiche, si dovranno applicare misure generali di prevenzione e protezione, da stabilirsi ante-operam, consentendo di intervenire efficacemente e subito per ridurre al minimo il perdurare della criticità ed evitare le conseguenze derivanti dal peggioramento delle condizioni.

Si sottolinea che risulta comunque opportuno analizzare le anomalie di funzionamento di qualsiasi tipo, che riguarderanno l'alterazione del normale dispositivo di sicurezza generale (tecnico, organizzativo o procedurale) e del prevedibile andamento dei lavori, da considerare di per sé stesse come criticità su cui intervenire.

In caso di appalti per l'esecuzione dei lavori, gli operatori inviati ad eseguire interventi presso le società appaltanti si trovano, inoltre, spesso a dover cambiare mansione e ambiente di lavoro, e ciò ha come risultato un incremento del rischio di commettere errori che possano dar luogo ad incidenti. Inoltre, gli appalti multipli e i subappalti possono essere fattori aggravanti in termini di sicurezza e salute. In alcune realtà, i tempi per l'esecuzione dei lavori devono essere necessariamente ridotti, in particolare quando sono coinvolti rallentamenti o arresti della produzione o la fornitura di servizi essenziali (acqua, gas, elettricità, etc.): in casi simili, le riparazioni ed il ripristino della piena efficienza divengono prioritarie ed i lavoratori si trovano a dover operare sotto la pressione di tempi contingentati. Ciò contribuisce a generare errori o mancato rispetto delle procedure di sicurezza. Pertanto si sottolinea l'opportunità di considerare con estrema attenzione situazioni di tal genere e richiedere la puntuale osservazione delle misure di prevenzione e protezione nonché l'esecuzione di verifiche ispettive.

Pertanto in tali situazioni i lavoratori dovranno immediatamente avvertire i propri responsabili, a partire dal capo squadra/preposto, e dovrà attivarsi tutto il personale responsabile, incaricato di affrontare le emergenze nel più breve tempo possibile. A tal fine si suggerisce di affiggere nei principali punti utili di cantiere, la notifica preliminare ai sensi del D.Lgs. 81/08, il nominativo dei referenti per la sicurezza, eventuali numeri utili, le principali misure di soccorso e di emergenza da adottare.

Questo avviso dovrà essere tradotto in più lingue, tenendo conto delle nazionalità dei lavoratori presenti in cantiere. Dovranno inoltre essere indicate in maniera estremamente visibile, anche in condizioni di criticità (es. scarsa visibilità) i percorsi e le uscite di emergenza. Tutti i dipendenti dovranno essere a conoscenza del piano dei soccorsi vigente in cantiere e del comportamento da tenere in caso di allarme o di incidente.

Nel caso di cantieri con presenza di più imprese, che insistono in aree ad elevata contaminazione da amianto e non solo, si consiglia che i servizi di emergenza siano organizzati tenendo conto:

- della tipologia di Mca su cui si interviene (amianto friabile o compatto);

- della tipologia di intervento (confinamento statico o dinamico);
- dell'ambiente in cui si opera (in-door o out-door);
- del raggio di influenza e vicinanza a punti sensibili (in prossimità di ospedali, centri abitati, etc.);
- delle condizioni legate all'ambiente in cui viene realizzato (tunnel di scavo, stabilimento di produzione Mca, edifici da bonificare, etc.);
- della tipologia di sito (operazioni svolte in aree dismesse o con attività produttive in atto);
- dei rischi legati ai lavori da svolgere (decoibentazione, trasporto Rca, etc.);
- di inefficienze impreviste dei Dpc e Dpi adottati in cantiere (mancata tenuta dei confinamenti, rottura o malfunzionamenti Dpi, etc.);
- delle condizioni create dallo stato avanzamento lavori (eventuali situazioni di superamento del valore limite di concentrazione di amianto nell'aria, etc.);
- di eventuali criticità nel corso dell'avvicendamento dei lavoratori di diversi turni;
- degli orari durante i quali sono operativi i cantieri (di notte, di giorno, week-end, festività, etc.);
- delle eventuali modifiche delle aree di cantiere determinatesi a causa di eventi naturali estremi (alluvioni, terremoti, trombe d'aria, etc.).

Si suggerisce inoltre di provvedere a concordare un coordinamento con gli Organi di vigilanza competenti per territorio e con gli Enti di soccorso.

A tal fine si propongono alcuni punti di riferimento, da valutare per ogni caso specifico, ed eventualmente adottare soprattutto nel caso di bonifiche amianto complesse che comportano rischi elevati per i lavoratori e gli ambienti di vita circostanti.

A cura delle imprese esecutrici:

- l'identificazione dei ruoli assegnati alle diverse imprese (attrezzature, personale incarichi etc.);
- la definizione degli incarichi e delle figure di riferimento;
- la definizione delle procedure di dettaglio: modalità di attivazione del soccorso, modalità di utilizzo delle attrezzature, gestione della viabilità;
- la definizione dell'eventuale sistema di comunicazione dedicato ai soccorritori;
- l'individuazione di un punto di coordinamento dei soccorsi;
- la trasmissione al committente del piano di emergenza, delle planimetrie di accesso, dei nominativi di riferimento, del calendario lavori, etc.;
- la definizione del piano di emergenza sia delle singole imprese che complessivo.

A cura delle imprese in coordinamento con gli Enti di controllo competenti:

- l'identificazione dei diversi Enti di controllo competenti per territorio e definizione dei relativi ruoli in riferimento alle attività di cantiere previste;
- l'illustrazione agli Enti di controllo delle caratteristiche del cantiere, delle situazioni di emergenza ipotizzate e delle misure di prevenzione /protezione previste;

- l'attivazione dei rapporti con le strutture di soccorso del territorio;
- la definizione e organizzazione di eventuali esercitazioni congiunte;

In qualsiasi caso non si potrà prescindere dall'assunto che dovrà essere salvaguardata la salute e l'integrità di tutti i soggetti coinvolti. È quindi prioritaria l'impostazione secondo la quale il contrasto all'emergenza dovrà essere sempre destinato alla salvaguardia della persona prima che delle cose.

CONCLUSIONI

In un'ottica di economia circolare in cui vi è una visione strategica e lungimirante nella gestione della sicurezza e del territorio, emerge l'importanza delle attività di bonifica che possono generare rilevanti ricadute sociali, ambientali ed economiche, riconducibili ad esempio alla riqualificazione e riutilizzo di aree e/o strutture ed ai ricavi dalla vendita di macchinari, attrezzature o materie prime/secondarie riutilizzabili.

Ciò a vantaggio delle aziende di settore, della collettività ed a tutela dell'ambiente.

Il settore delle bonifiche e del ripristino ambientale dei siti contaminati, in particolar modo nelle fasi più impattanti, quali la demolizione di strutture, negli ultimi anni ha dunque avuto un notevole sviluppo, incrementando anche la propria attenzione verso la sicurezza, in linea con le disposizioni previste dal D.Lgs. 81/08; ciò al fine di affrontare congruamente i notevoli rischi che tali lavorazioni comportano sia per i lavoratori che per l'ambiente circostante.

Tuttavia l'attenzione dei soggetti privati coinvolti nei procedimenti di bonifica è troppo spesso rivolta all'incremento dei costi (Dispositivi di Protezione Collettiva ed Individuale, protezioni meccaniche, etc.), correlati al miglioramento e rafforzamento delle misure di sicurezza; poco ancora si fa per intervenire sull'analisi e la correzione di procedure lavorative e comportamenti umani "non sicuri", che contribuiscono in maniera significativa a causare incidenti o malattie professionali.

Queste ultime si possono evitare con una attenta programmazione delle attività e una analisi preventiva delle sorgenti di rischio e delle azioni pericolose insite in ogni operazione. Una corretta progettazione degli interventi porta, oltre alla drastica riduzione del numero di infortuni e di tutte le conseguenze legali ed economiche che ne derivano, anche un effetto indiretto quale il miglioramento dell'inter-operatività tra le diverse aziende coinvolte e del clima aziendale all'interno delle medesime (maggiore dialogo tra i responsabili, coordinatori delle attività e preposti o operatori).

Una precisa applicazione del programma dettagliato degli interventi, da parte di tutte le figure coinvolte, porta anche ad un sensibile aumento della produttività, o comunque ad un aumento dell'efficacia della produzione.

Oggi non si può prescindere da una cultura della sicurezza che deve permeare ogni fase della progettazione e della realizzazione di un intervento di bonifica, tenendo conto

della complessità delle operazioni, delle tempistiche e della multidisciplinarietà delle competenze professionali; pertanto deve coinvolgere tutti i soggetti delle aziende interessate, dai manager agli operatori. Solo attraverso la sinergia dei vari attori, gli interventi di risanamento del territorio potranno essere eseguiti correttamente ed in sicurezza, senza ingenerare nuovi rischi sanitari o ambientali.

BIBLIOGRAFIA

- PAGLIETTI F., *et al.*, (2020), *Siti contaminati da amianto: normativa, mappatura e tecniche di bonifica da adottare a tutela dei lavoratori addetti e degli ambienti di vita*, Sigea – Società Italiana di Geologia Ambientale, ISSN 1591-5352.
- BELLAGAMBA S., *et al.*, (2018), *Remediation Activities in an Italian Superfund: Case Study of an Industrial Plant in Broni*, Proceedings of the 4th World Congress on New Technologies (NewTech'18), Madrid, August 19-21, DOI: 10.11159/icepr18.166.
- ISPRA - Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale: isprambiente.gov.it.
- MATTM - Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare: www.minambiente.it.
- DISTASO L. - Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM) "Stato delle attività di bonifica in Italia" Workshop SiCon 2019 «Siti contaminati» - Brescia 12/14 febbraio.
- MALINCONICO S., *et al.* (2019), *Safety measures and waste management at naturally occurring asbestos (NOA) sites*. Atti del 17° simposio internazionale sulla gestione dei rifiuti e sulle discariche, 30 sett - 04 ott 2019, Cagliari. ISBN 9788862650144, ISSN 2282-0027.
- MALINCONICO S., *et al.* (2016), *Asbestos landfills: italian data and waste management at superfund*, 31st International Conference on Solid Waste Technology and Management, in Journal of Solid Waste Technology and Management pagg. 972-981, Philadelphia, 3-6/04/2016. ISSN 1091-8043.
- CONESTABILE DELLA STAFFA B., *et al.*, (2016), *Principali criticità operative nelle fasi di messa in sicurezza e bonifica dei Siti di Interesse Nazionale contaminati da amianto*. Atti del Workshop "Siti contaminati: Esperienze negli interventi di risanamento", SiCon 2016, Brescia, 11 Febbraio 2016, pag. 357 - 369. ISBN: 88-7850-017-8.
- PAGLIETTI F., *et al.* (2019), *Asbestos contaminated sites: legislation mapping and remediation procedures for protection of workers and environment*, Rivista SIGEA "Società Italiana di Geologia Ambientale" - ISSN 1591-5352.
- SORLINI A. *et al.*, *Piano di sicurezza e coordinamento lato Italia e tunnel della Maddalena* – TAV Torino-Lione, 2017-2018.
- lavoro", pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 101 del 30 Aprile 2008.
- Legge 27 marzo 1992, n. 257, "Norme relative alla cessazione dell'impiego dell'amianto", pubblicata nel Supplemento Ordinario n. 64 alla Gazzetta Ufficiale n. 87 del 13 Aprile 1992.
- Decreto Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, 18 Settembre 2001, n. 468, "Programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale dei siti inquinati", pubblicato sul Supplemento Ordinario n. 10 alla Gazzetta ufficiale n. 13 del 16 Gennaio 2002.
- Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152, "Norme in materia ambientale", pubblicato nel Supplemento Ordinario n. 96 alla Gazzetta Ufficiale n. 88 del 14 Aprile 2006.
- Decreto Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, 18 Marzo 2003, n.101, "Regolamento per la realizzazione di una mappatura delle zone del territorio nazionale interessate dalla presenza di amianto, ai sensi dell'articolo 20 della legge 23 Marzo 2001, n. 93", pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 106 del 9 Maggio 2003.
- Decreto Ministero 6 settembre 1994, n. 94, "Normative e metodologie tecniche di applicazione dell'art. 6, comma 3, e dell'art. 12, comma 2, della legge 27 marzo 1992, n. 257, relativa alla cessazione dell'impiego dell'amianto.", pubblicato nel Supplemento Ordinario n. 156 alla Gazzetta Ufficiale n. 288 del 10 Dicembre 1994.
- Decreto Ministeriale del 14/05/1996 Normative e metodologie tecniche per gli interventi di bonifica, ivi compresi quelli per rendere innocuo l'amianto, previsti dall'art. 5, comma 1, lettera f), della legge 27 marzo 1992, n. 257, recante: "Norme relative alla cessazione dell'impiego dell'amianto".
- Decreto Ministero della Salute, 14 Maggio 1996, "Normative e metodologie tecniche per gli interventi di bonifica, ivi compresi quelli per rendere innocuo l'amianto, previsti dall'art. 5, comma 1, lettera f), della legge 27 marzo 1992, n. 257, recante: "Norme relative alla cessazione dell'impiego dell'amianto".", pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 251 del 25 Ottobre 1996, Serie Generale.
- Decreto Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare 1 marzo 2019, n. 46, Regolamento relativo agli interventi di bonifica, di ripristino ambientale e di messa in sicurezza, d'emergenza, operativa e permanente, delle aree destinate alla produzione agricola e all'allevamento, ai sensi dell'articolo 241 del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152.
- Decreto Ministero della Salute, 29 luglio 2004, n. 248 Regolamento relativo alla determinazione e disciplina delle attività di recupero dei prodotti e beni di amianto e contenenti amianto.
- Decreto legislativo 18 aprile 2016, n. 50 Codice dei contratti pubblici.

RIFERIMENTI NORMATIVI

Decreto Legislativo, 9 Aprile 2008, n. 81, "Attuazione dell'articolo 1 della legge 3 Agosto 2007, n. 123, in materia di tutela della salute e della sicurezza nei luoghi di

Bandi del MiTE per l'accesso ai finanziamenti del fondo per la progettazione preliminare e definitiva degli interventi di bonifica di beni pubblici contaminati da amianto. Valutazioni e proposte operative

Calls by the MiTE for access to funding from the fund for the preliminary and final design of the remediation interventions of public assets contaminated by asbestos. Evaluations and operational proposals

GIANLUCA PIRANI*, MARCO GIANGRASSO

Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale - Dipartimento per il Servizio Geologico d'Italia, Roma

*Corresponding author

E mail: gianluca.pirani@isprambiente.it (G. Pirani), magi.1960@virgilio.it (M. Giangrasso)

SOMMARIO

Con riferimento alle annualità 2016, 2017 e 2018, il Ministero della Transizione Ecologica MiTE, già Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, rispettivamente con Decreti del 10/01/2017, del 14/12/2017 e del 13/12/2019 ha emanato i Bandi per il finanziamento della progettazione preliminare e definitiva degli interventi di rimozione dell'amianto dagli edifici pubblici, con priorità agli edifici scolastici e alle situazioni di particolare rischio (amianto friabile), così come previsto dalla Legge 28/12/2015, n. 221. In ottemperanza a quanto previsto dai bandi medesimi, le operazioni sono finalizzate alla predisposizione da parte del MiTE di una graduatoria delle richieste ammesse al contributo fino alla concorrenza dell'importo, di cui all'art. 56, comma 8 della predetta Legge n. 221/2015. Nei tre bandi sono state presentate complessivamente 879 domande, per la cui distribuzione si rimanda alla Figura 1.

Le annualità 2016 e 2017 sono state integralmente processate da ISPRA attraverso la costituzione di appositi Gruppi di Lavoro, mentre informazioni propedeutiche alle statistiche funzionali all'elaborazione del presente contributo sono state desunte dal terzo bando (2018), a oggi ancora in fase di esame istruttorio. Come previsto dai Bandi di cui sopra, per garantire l'idoneità delle richieste di finanziamento è sufficiente compilare una relazione asseverata, che consente di assegnare i punteggi atti a stilare la graduatoria degli aventi diritto ai fondi e definire le priorità di intervento. Poiché non tutte le istanze sono corredate da progetti e relazioni tecniche, tale procedura numerica adottata per la stesura della graduatoria non è in grado di rappresentare compiutamente tutte le realtà fisiche. Di conseguenza le elaborazioni grafiche e i dati statistici relativi alle istanze pervenute di seguito riportati, non vogliono (e non possono) essere esaustivi di tutti gli interventi proposti, ma fornire unicamente indicazioni di massima riguardo lo stato delle bonifiche di MCA a scala territoriale.

Parole chiave: amianto, finanziamento pubblico, progetto preliminare di bonifica

ABSTRACT

Asbestos is widespread in Italy. According to some estimates, moreover dating back over time, some tens of millions of tons of materials containing asbestos (MCA) are still present, due to the widespread natural presence of the mineral in the geological formations as well as the presence of numerous extraction sites including the largest of Europe in Balangero (TO) and consequently in relation to the numerous factories in charge of its processing. Furthermore, in recent years the issue of replacing underground pipes mainly dedicated to liquid transport has been emerging: it is estimated that there are tens of thousands of kilometers of pipelines. Despite the Law n. 257 of 27/03/92 established the cessation of the use of asbestos, the law does not require its disposal and, to date, unfortunately, there are many sites with asbestos contamination, both industrial and non-industrial, both public and private. The same law had also imposed on the Italian Regions the census of sites contaminated by asbestos, including private buildings. The Law 426/98 and the D.M. 468/01 and subsequent amendments, first of all made it possible to identify the main sites with primary asbestos contamination, Sites of National Interest (SIN), where asbestos is present both as a main and secondary source of contamination, while Law 93 / 2001 and the relative Ministerial Decree 101/2003, laid the foundations for the so-called National Asbestos Plan, adopted by the Monti government but never implemented. For the purposes of mapping on a national scale, an Asbestos Data Bank has been prepared by INAIL (National Institute for Insurance against Accidents at Work), on a specific agreement with the Ministry of Ecological Transition (MiTE), where, to date, over 100,000 have been registered sites affected by the presence of MCA, being far from the conclusion of this mapping operation. Based on data up-

dated to 2020, the census reveals that 7,740 sites have been reclaimed and 4,261 partially reclaimed. The remediation interventions examined in this contribution involve public buildings and structures, which due to lack of resources by local authorities and by virtue of the chronic shortage of sites intended for permanent storage where to confer MCA, are still persistent in the Italian territory and represent a potential health risk for the population. In order to promote the implementation of reclamation interventions of public buildings contaminated by asbestos, with the Law 221 of 28/12/2015 the establishment, at the MiTE, of a Fund for the preliminary and definitive planning of the interventions of reclamation of asbestos-contaminated assets, currently disbursed for the Calls for the years 2016, 2017 and 2018. As required by the Ministerial Decrees divided by year, MiTE made use of ISPRA (Higher Institute for Environmental Research) for documentary inspections and controls aimed at verifying the state of implementation of the interventions and the compliance of the declarations produced by the Bodies. Following the outcome, it was possible, on a database to be considered statistically significant also from the point of view of territorial distribution, to proceed with some evaluations, considerations and operational proposals that are presented here in order to receive observations and comments deemed useful for improving the procedure. It was also possible to focus on a series of information concerning the state of the art of MCA remediation in the region.

Keywords: asbestos, public financing, preliminary remediation project

1. IL CONTESTO OPERATIVO

Istanze per regioni: come era prevedibile la maggior parte delle domande provengono dalle regioni più popolate, dove sono presenti il maggior numero di siti impattati da amianto per la presenza di grandi distretti industriali, a suo tempo preposti per la lavorazione del minerale, e in maniera subordinata dove quest'ultimo è presente in forma naturale.

Va segnalato che il numero di domande totali processate ammonta a n. 846 e non al precedente numero di 879, poiché alcune di esse non avevano i requisiti di idoneità previsti dal Bando o vizi di forma, quindi sono state adeguate e ripresentate nell'annualità successiva. Come si evince dal grafico di Figura 2 il maggior numero di istanze, per le tre annualità, sono state rispettivamente presentate dalla Sicilia (105) dove era in produzione la ex Eternit di Priolo e il minerale è presente in forma naturale, SIN di Biancavilla, dal Piemonte (99) dove erano presenti il sito estrattivo amiantifero di Balangero, il più grande d'Europa e Il SIN ex Eternit di Casale Monferrato e dalla Lombardia (97) nella quale era attiva la ex Fibronit di Broni, anch'essa SIN. In termini numerici spiccano poi il Lazio (59), la Toscana (58), la Calabria e il Veneto (54), poi a seguire l'Emilia Romagna (53) e la Campania (51). Si rileva inoltre che la Valle d'Aosta, dove è presente il SIN minerario amiantifero di Emarese e il Trentino Alto Adige non hanno presentato alcuna richiesta. Infine spiccano in termini negativi le poche domande presentate dalla Basilicata, dove l'amianto è presente diffusamente sia in natura sia in forma antropica, come all'interno del SIN di Tito-Val Basento in cui era localizzato lo stabilimento amiantifero della ex Materit di Ferrandina. Analoghe considerazioni possono essere svolte per la Liguria e il Friuli V.G., dove i MCA sono diffusi nei grandi cantieri navali (Monfalcone, La Spezia, Genova, ecc.).

Tipologie siti richiedenti il finanziamento: le analisi delle istanze rilevano che la preponderanza dei siti oggetto di bonifica, più del 93%, purtroppo riguarda strutture frequentate regolarmente dalla popolazione. Tra queste spiccano gli immobili di proprietà comunale, che includono magazzini, rimesse e parchi automezzi, alloggi, municipi, locali a uso deposito (25.41 %) e i plessi scolastici, asili, scuole, istituti, università che ammontano a circa il 21,5% del totale. In subordine vanno annoverati gli impianti sportivi (campi di calcio, tennis, palestre, piscine, boccioline) per circa il 13% dei progetti presentati, ai quali seguono cimiteri e chiese con una percentuale approssimativa del 9%. Con numeri e percentuali inferiori al 5% si collocano altre tipologie di siti

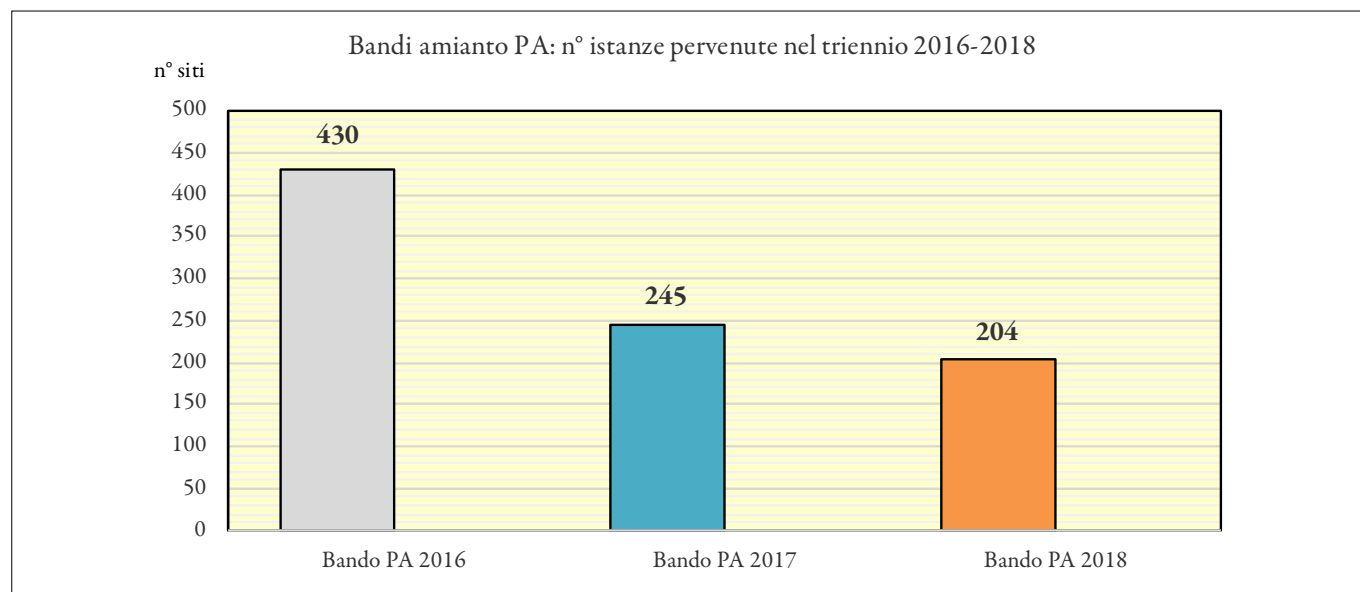


FIGURA 1. Distribuzione delle istanze presentate dalle pubbliche amministrazioni nel triennio 2016-2018.

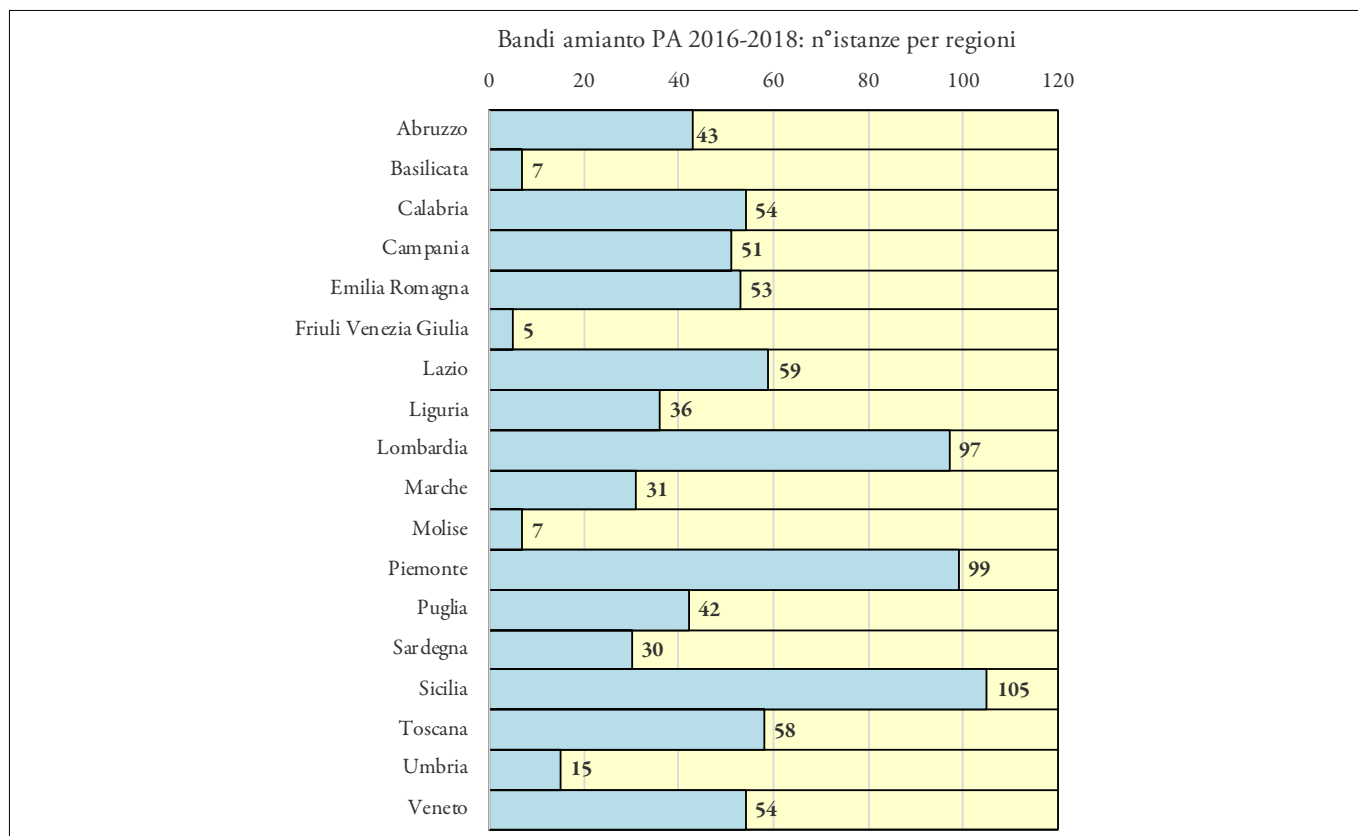


FIGURA 2. Distribuzione delle istanze per regioni.

a differenti destinazione d'uso come luoghi della cultura, strutture polifunzionali, sanitarie, sedi di enti-associazioni e strutture produttive. I siti dismessi e abbandonati, intesi come quelli non più utilizzati e non frequentati dalla popolazione, rappresentano una minima percentuale, 6,26 % nel triennio in esame, spesso però ubicati in aree urbane a ridosso di bersagli sensibili (Cfr. Figura 3).

Frequenza di utilizzo e distanza dal centro abitato: dati che devono considerarsi preoccupanti, riguardano la distanza dal centro abitato e l'utilizzo da parte della popolazione delle strutture dove sono presenti MCA, (Cfr. Tabella 1). Per il primo dei due indicatori l'elaborazione dati indica che quasi il 70% dei siti si trova all'interno del

centro abitato e più del 20% entro il raggio di un chilometro. Il numero di siti frequentati costantemente dalla popolazione ammonta invece a n°354 nel bando 2016 e rispettivamente n°160 e n° 125 per i due anni successivi, con una media globale di circa il 73% per il triennio in esame. I restanti siti, circa il 27% del totale, sono oggetto di frequentazione occasionale e periodica. Vale la pena segnalare una correlazione tra questi ultimi e la tipologia di utilizzo di alcune delle strutture da bonificare viste in precedenza (cimiteri, strutture sportive e siti dismessi), i quali fanno registrare percentuali simili che si attestano intorno al 27-29%, poiché generalmente ubicati in aree limitrofe e/o esterne ai centri abitati.

ALLOGGIE STRUTTURE COMUNALI	STRUTTURE SANITARIE - OSPEDALI	UNIVERSITÀ- SCUOLE- ASIILI
215	27	182
LUOGHI DELLA CULTURA E CIRCOLI	SITI PRODUTTIVI (AZIENDE, MERCATI, CENTRALI, ECC.)	SEDI DI ENTI ASSOCIAZIONI
40	38	35
CIMITERI E CHIESE	CASERME E SITI MILITARI	IMPIANTI SPORTIVI, PALESTRE, BOCCIOFILE
92	15	110
STRUTTURE DISMESSE	STRUTTURE MISTE AD USO POLIFUNZIONALE	TOTALE SITI
54	38	846

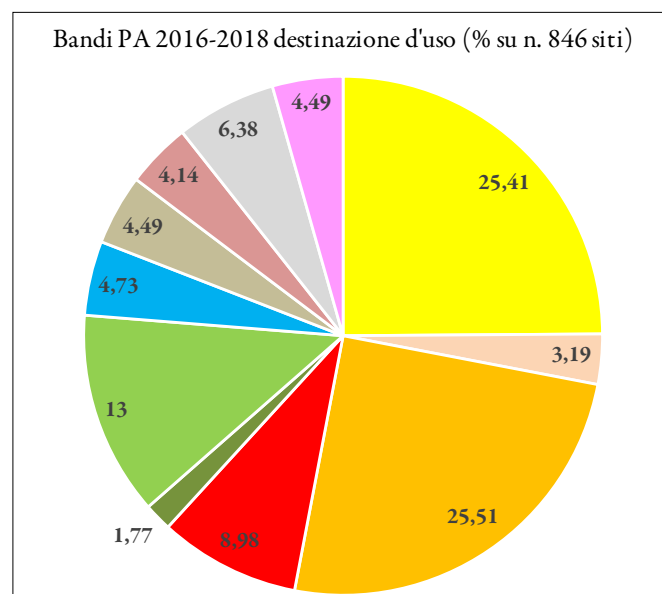


FIGURA 3. Distribuzione statistica percentuale per tipologia dei siti da bonificare, annualità 2016-2018.

Tabella 1. Frequenza di utilizzo e distanza dal centro abitato dei siti da bonificare

Annualità/dati	Distanza centro abitato			Frequenza di utilizzo			
	0 m	<1000 m	>1.000 m	costante	periodica	occasionale	
Bando PA 2016	numero siti	288	92	24	354	8	42
	% sul totale	71,29	22,77	5,94	87,62	1,98	10,4
Bando PA 2017	numero siti	159	36	43	160	35	43
	% sul totale	66,81	15,13	18,07	67,23	14,71	18,07
Bando PA 2018	numero siti	133	64	7	125	34	45
	% sul totale	65,2	31,37	3,43	61,27	16,67	22,06
Totale triennio	numero siti	580	192	74	639	77	130
	% sul totale	68,56	22,7	8,75	72,7	8,76	14,79

Tipologia degli interventi di bonifica, stima delle aree e volumi coinvolti: il dato più significativo è che la quasi totalità (oltre il 99%) degli interventi proposti nelle tre annualità prevede la rimozione dei MCA e il successivo conferimento in discarica. Per quanto riguarda la stima delle superfici, in prevalenza coperture costituite da MCA, nei casi di dati dubbi o mancanti è stato fatto riferimento a quanto indicato nel computo metrico ovvero, ove possibile, è stato calcolato tramite i dati riportati nelle relazioni tecniche, nelle asseverate e utilizzando *Google Earth*, con tutte le approssimazioni del caso.

All'esito è stato possibile computare, nei tre bandi, una stima delle superfici interessate da contaminazione pari a circa 78 ha, più o meno 7140 campi di calcio, per una volumetria di oltre 11700 t di rifiuti, comparabile alla capacità massima di carico standard di 130 camion di cava corrispondente a 90 mc ognuno. Per i dettagli si rimanda alla successiva tabella 2.

Per ciò che riguarda la tipologia di MCA presente nei siti, in linea con i dati nazionali, il crisotilo è il minerale più presente nei siti oggetto di istanza, con percentuali variabili tra il 70% e 90% laddove sono stati effettuati sopralluoghi di verifica ed ispezioni visive.

Monitoraggi e analisi: ai fini della conoscenza dello stato dell'arte nei siti da bonificare un'altra importante criticità riguarda le determinazioni analitiche ivi effettuate. Come si evince dai grafici delle Figure 4÷5, la maggior parte delle strutture non sono stati effettuati monitoraggi ambientali (percentuali inferiori al 5%), mentre sono stati effettuati campionamenti massivi e scotch test dei MCA solo per circa il 9-13 % delle strutture. Inoltre sulla base delle dichiarazioni riportate nelle perizie asseverate, solo in n. 14 siti su n. 846 esistono dati epidemiologici.

Tipologia dei manufatti coinvolti nei progetti di bonifica: come era lecito aspettarsi la maggior diffusione di amianto nel territorio coinvolge coperture e tettoie, la cui percentuale cumulativa dei tre bandi si aggira intorno al 61 %, seguono in subordine gli altri tipi di manufatti. I risultati dell'analisi statistica per le due annualità sono riportati in tabella 3.

In relazione ai criteri di classificazione adottati nella tabella 2 di cui sopra, ai fini della speciazione, per le voci di seguito indicate sono coinvolti i seguenti manufatti:

- coperture: lastre in eternit, cemento-amianto, altri tipi di MCA;
- tubazioni: riguardano linee di adduzione dell'acqua potabile e gas;
- pannelli: include pannelli, tamponature, controsoffitti, solai;
- serbatoi: serbatoi e cassoni adibiti allo stoccaggio di acqua potabile;
- grondaie: includono grondaie, pluviali, canalette di raccolta acque piovane, tutti ubicati in ambienti esterni;
- altri tipi di MCA: comignoli, coibentazioni, muri, pilastri, vasi di espansione, condotti di aereazione, mastici, ecc.

Una menzione particolare meritano gli interventi ad appannaggio di serbatoi, cassoni e soprattutto di tubazioni e condotte di acqua potabile costituenti la rete idrica presente nel territorio nazionale, stimate per una lunghezza variabile tra 80.000 e 125.000 Km. La bassa percentuale di lavori proposti in tale ambito, circa il 9% del totale e oggetto ormai di numerosi interventi a livello comunale, rivela che tale problematica non sembra comunque essere stata adeguatamente attenzionata, Seppur la rimozione di coperture riguardi la maggior parte degli interventi di bo-

Tabella 2. Stima delle superfici impattati da MCA e dei volumi di rifiuti prodotti dalle operazioni di bonifica.

Stima superfici e volumetria MCA		
Annualità	superficie (mq)	volume (t)
Bando PA 2016 (404 siti)	450527	6758
Bando PA 2017 (238 siti)	168903	2534
Bando PA 2018 (204 siti)	160742	2411
TOTALE (846 siti)	780172	11703

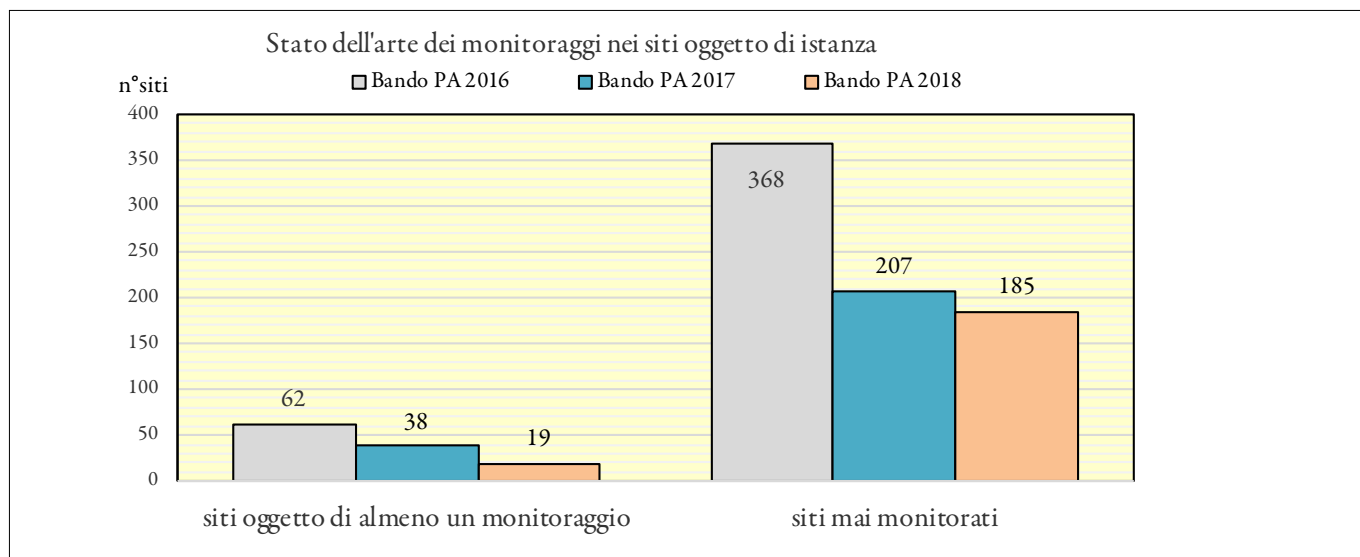


FIGURA 4. Stato dell'arte dei monitoraggi svolti nei siti oggetto di istanza.

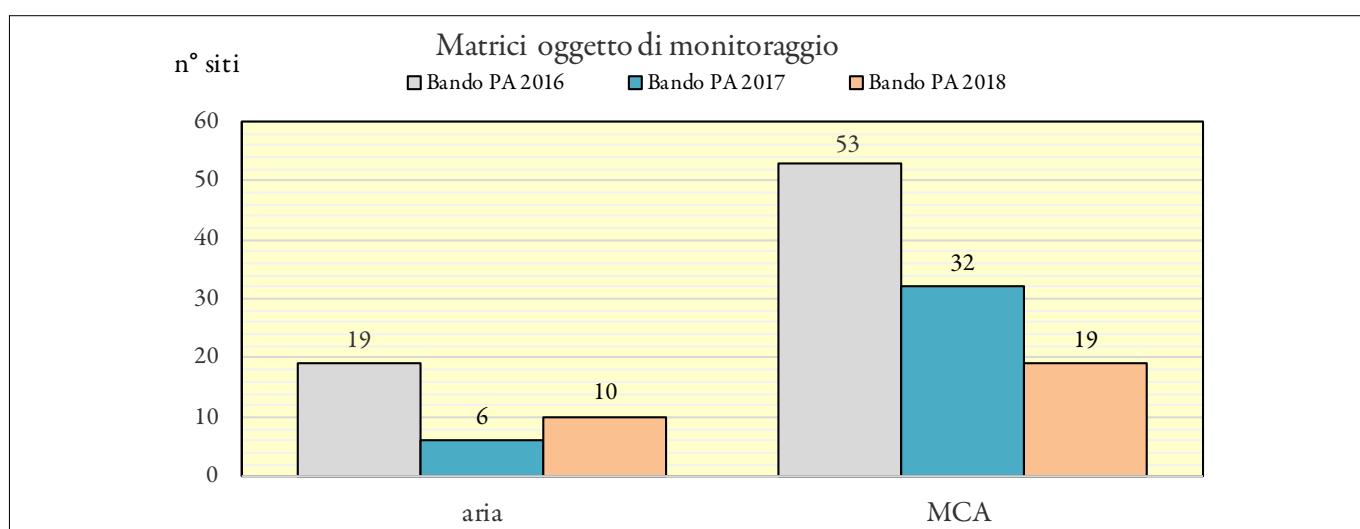


FIGURA 5. Tipologia dei monitoraggi eseguiti nei siti da bonificare.

Tabella 3. Dati sugli interventi per tipologia di manufatto.

Interventi di bonifica previsti	Bando PA 2016		Bando PA 2017		Bando PA 2018		Totale triennio	
	n°	%	n°	%	n°	%	n°	%
<i>Coperture</i>	250	56,56	190	67,62	154	63,11	594	61,43
<i>Serbatoi e tubazioni</i>	55	12,44	21	7,47	19	7,79	95	9,82
<i>Canne fumarie e cappe</i>	33	7,47	12	4,27	16	6,56	61	6,31
<i>Grondaie e pluviali</i>	28	6,33	5	1,78	7	2,87	40	4,14
<i>Pannelli</i>	27	6,11	15	5,34	9	3,69	51	5,27
<i>Pavimentazioni e soffitti</i>	17	3,85	16	5,69	17	6,97	50	5,17
<i>Altri tipi mca</i>	32	7,24	22	7,83	22	9,02	76	7,86
Numero di interventi effettuati	442	100,00	281	100,00	244	100,00	967	100,00

*Nota: in un singolo progetto l'intervento può riguardare manufatti differenti e/o più tipologie, pertanto il loro numero totale non coincide con quello delle istanze presentate.

nifica, si segnala infine che i progetti più rilevanti, in termini di superfici e volume di MCA coinvolti, riguardano i moduli abitativi post-sisma (Belice, Irpinia), nonché edifici afferenti a grandi strutture ospedaliere, con progetti che prevedono principalmente la rimozione di tubi, coibentazioni e cassoni contenenti amianto.

2. VALUTAZIONI FINALI

Per l'espletamento delle predette istruttorie e per l'assegnazione dei relativi punteggi le istruzioni ministeriali prevedevano l'integrale adozione della "Procedura per la determinazione delle priorità di intervento" approvata dalla Conferenza dei Presidenti delle Regioni e delle Province

Autonome nella seduta del 29 luglio 2004. Tale Procedura prevede un calcolo numerico basato sulla introduzione di diversi fattori e indicatori e non può essere adottato se non sono presi in considerazione almeno i seguenti fattori: quantità di materiale stimato, presenza di programma di controllo e manutenzione, attività (dismessa o meno). Appare subito chiaro, stante le numerose incertezze ed approssimazioni insite nella predetta Procedura "numerica", *si ritiene pertanto necessario che l'eventuale assegnazione delle risorse debba essere preceduta, in via generale, da idonei sopralluoghi.*

Va inoltre rilevato che il "core business" dell'attività è l'individuazione delle situazioni più pericolose caratterizzate dalla *presenza di amianto friabile* ("materiale che può essere facilmente sbriciolato o ridotto in polvere con la semplice pressione manuale", secondo la definizione adottata dal bando ministeriale). Ai sensi dei predetti bandi era altresì obbligatorio, se del caso, presentare attestazioni di friabilità "supportate da perizia asseverata prodotta da tecnico abilitato ed iscritto ad ordine professionale" (Decreto MATTM 21/09/2016, art.4, comma 2). La presentazione di tale documentazione da luogo al raddoppio del punteggio. Di tale perizia il MATTM nel proprio bando, ha fornito un fac-simile. Le attestazioni prodotte e ritenute accettabili, probabilmente a causa della generalità della definizione e nonostante il possibile utilizzo del fac-simile, sono risultate veramente rare seppur in alcuni casi l'attestazione di friabilità sia suffragata da elaborati tecnici. Qualche dato: nel Bando 2016 in 105 relazioni asseverate in cui veniva dichiarata la friabilità solo in 21 di esse l'attestazione veniva firmata, mentre per l'anno successivo solo in 9 istanze su 69 l'attestazione era in regola. *Ciò rivela la necessità di un intervento normativo chiarificatore*, anche perché ai fini dell'attestazione di friabilità non sono stati considerati "equivalenti" alcune procedure/protocolli predisposti in sede regionale e utilizzati principalmente per la valutazione dell'indice di degrado. Tali situazioni, unitamente alla presenza di alcune domande dove l'attestazione risultava non firmata e/o dubbia, oppure in quei casi di dichiarata situazione di pericolosità e degrado dei MCA dichiarata dal progettista, confermano la necessità di verifiche specifiche condotte in campo.

Analogamente, la definizione di "confinamento" di cui ai predetti bandi ("barriera fisica permanente che separa l'ambiente esterno dalla sorgente") ha sofferto di interpretazioni a volte fantasiose, le quali non hanno consentito di valutare con precisione l'attuale situazione fisica. Trattandosi di proposte progettuali di larga massima, non è stato altresì possibile effettuare verifiche approfondite che possono e devono essere rimandate ad una necessaria *una verifica in sito, anche atteso l'esiguo numero delle situazioni segnalate.* Si rileva infatti che per i bandi 2016 e 2017, rispettivamente in 51 e 43 domande, viene dichiarata la presenza di "Confinamento" della fonte inquinante e che solo in 14 totali, 7 in entrambi i bandi, sono riportati e/o si deducono i dettagli tecnici circa la natura fisica dello stesso. In alcuni casi, peraltro, detta presenza di confinamento è stata considerata in maniera francamente errata, o comunque segnatamente difforme dalla definizione contenuta nel più volte citato bando ministeriale.

Quanto sopra esposto conferma la necessità che, ai fini dell'efficacia, dell'efficienza e congruità del procedimento, siano svolti sopralluoghi mirati volti in particolare ad accertare la presenza di "Confinamento", così come definito nel predetto bando ministeriale, nonché la condizione di più alto rischio quale la "Friabilità". Le risultanze di tale sopralluogo potranno essere utilmente utilizzate anche nella fase istruttoria ed approvativa del Piano di Lavoro, richiesto dalla normativa di settore, prima dell'avvio dei cantieri e della fase esecutiva.

Anche alcuni dati di importanza primaria quali monitoraggi, stima dei materiali, registri epidemiologici sono risultati scarsi. Controlli incrociati su elaborati regionali attinenti ai Piani Regionali Amianto attinenti alle procedure VIA-VAS hanno confermato tali carenze.

Inoltre, il drastico calo di domande (circa il 45-47% dal primo bando ai successivi), unitamente al fatto che diverse regioni non hanno addirittura presentato alcuna richiesta di finanziamento, suggeriscono la necessità di una campagna di promozione maggiormente efficace. Sarebbe infine utile l'impiego dei residui finanziari non assegnati al fine della effettiva bonifica (la fase esecutiva non è prevista dai bandi ministeriali) per quei siti che hanno acquisito i punteggi più elevati proprio in virtù della loro potenziale pericolosità.

3. PROPOSTE OPERATIVE

Atteso tutto quanto sopra espresso è possibile evidenziare quanto segue:

- a) Per ciò che concerne la "conoscenza" di questi siti si segnala che solo in poche istanze esaminate è stata effettuata una valutazione dello stato di degrado dei MCA. A tal proposito si rileva eterogeneità diffusa per quanto riguarda i metodi e le procedure per valutare detto stato di conservazione delle coperture e il relativo indice di degrado. Risulta pertanto necessario uniformare sul territorio nazionale i metodi e le procedure per valutare lo stato di degrado delle coperture.
- b) Nonostante l'individuazione dei materiali pericolosi risulta raro il caso in cui l'Ente proponente abbia proceduto ad una verifica e/o a un monitoraggio *significativo* della qualità dell'aria. Nel processo di riordino della normativa di settore, che risulta in corso sotto la guida del Ministero dell'Ambiente, va istituito obbligo esplicito in tal senso.
- c) Analogamente, va istituita una procedura che preveda sopralluoghi obbligatori specialmente nei casi dove viene denunciata la presenza di amianto friabile e/o "confinamento" efficace;
- d) A proposito della presenza di materiale friabile è necessario un intervento normativo chiarificatore sulla attestazione di friabilità di cui alla "Procedura per la determinazione delle priorità di intervento" approvata dalla Conferenza dei Presidenti delle Regioni e delle Province Autonome nella seduta del 29 luglio 2004;
- e) Risulta necessaria una campagna informativa più incisiva sulle opportunità offerte dai Bandi ministeriali in parola.



La vostra scelta per il settore geologico-geognostico

In oltre 40 anni di esperienza **Algieri Trivellazioni** ha raggiunto uno standard qualitativo tale da garantire il massimo risultato nel settore geologico-geognostico e idrogeologico fornendo alle società, agli enti pubblici, a privati e a professionisti, il supporto tecnico necessario a realizzare progetti che, per la loro complessità e peculiarità, necessitano di un intervento estremamente specialistico da parte di personale altamente formato.



- Indagini geognostiche, geotecniche e geofisiche
- Realizzazione di pozzi per acqua
- Realizzazione di impianti geotermici a bassa entalpia
- Opere di consolidamento: pali e micropali
- Fori suborizzontali per captazione sorgenti
- Realizzazione di dispersori verticali per protezione catodica
- Esperti nella perforazione del sottosuolo
- Servizi completi di consulenza idrogeologica

Algieri Francesco s.r.l.u
Via Padula Bonifica 25/a
87047 San Pietro in Guarano (CS)

 www.algieritrivellazioni.com
 ditalgierifrancesco@gmail.com
 +39 0984 21300

POSTFAZIONE

**NEW
ENTRY**



PROCED GS8000



HYDRA GEO EASY 200

Il sistema georadar multifrequenza **Proced GS8000** (40/3500 Hz) consente di ottenere ottimi risultati in ogni tipo di terreno.

Con Hydra **Geo Easy 200**, idonea all'esecuzione di carotaggi ambientali ad elica, a rotazione e a pressione sarà possibile eseguire campionamenti ambientali per la caratterizzazione di Terre e Rocce da scavo (TRS), di siti potenzialmente inquinati, screening di impatto ambientale e sostenibilità geologica ambientale.

Tutti i processi di acquisizione dati del ciclo produttivo sono gestiti da interconnessione ai sistemi informatici con caricamento da remoto di istruzioni, integrati con dispositivi logistici automatizzati.

www.geomedaengineering.com

L'Italia possiede ampie risorse di conoscenza di expertise e di contenuti valoriali per poter contribuire, con i paesi dell'Unione Europea, a mettere a punto nuovi modelli di sviluppo sostenibile che possano essere di indirizzo a livello mondiale

Italy has extensive resources of knowledge of expertise and value content in order to contribute, together with the countries of the European Union, to build new models of sustainable development that can be of a global direction

SILVIA PAPARELLA, GIUSEPPE VADALÀ, CINZIA PASQUALE, VITO FELICE URICCHIO

INTRODUZIONE

Il 2021 è un anno epocale che fra molti decenni quando la storia rileggerà con un adeguato lasso di tempo i fatti odierni, definirà, "storico".

Per due motivi essenziali: la messa a punto di iniziative politiche europee e del nuovo corso dopo le ultime elezioni europee del 2019 denominato come "New Green Deal" e la pandemia SARS-CoV-2 che sta stressando gli Stati di tutto il mondo ma soprattutto sta cambiando e stravolgendo i modi di convivenza, produzione e di scambio soprattutto delle società più evolute economicamente.

Questi due grandi avvenimenti possiamo dire e sostenere che stiano chiudendo e superando la fase della globalizzazione iniziata già prima della caduta del Muro di Berlino del 1989 ma da questa accelerata cioè di quel lungo periodo di sviluppo economico mondiale incessante ed esponenziale che ha in modo chiaro inciso sulla sovra utilizzazione delle risorse naturali e del cosiddetto capitale naturale e della super produzione di beni e servizi.

La netta sterzata delle politiche europee e la prima vera pandemia che il mondo sta conoscendo dopo la cosiddetta "Spagnola" dei primi anni del '900 incideranno in modo netto sul nostro sviluppo di sostenibilità, ambientale, sociale e economica, da misurare oggi non solo con i parametri del PIL (Prodotto Interno Lordo) ma anche del BES (Benessere Equo Sostenibile).

Questo documento intende appunto porre l'attenzione e fare una riflessione su quattro *items* che risultano strategici per interpretare il cambiamento in atto che sarebbe riduttivo definire solo ambientale ed è appunto epocale in quanto, attraverso una migliore utilizzazione delle risorse naturali, risulta stravolgente sia per gli aspetti economici che sociali così come li abbiamo conosciuti sino ad oggi.

Il presente documento si compone di quattro parti: a) una riguarda le modalità di trasmissione della tecnologia e dell'innovazione e l'importanza del tema nell'ambito di una società performante, non solo nelle nuove scoperte e nei nuovi brevetti ma anche nella trasmissione e nell'applicazione di questi alle sfere più applicative poiché, se non si riesce a concretizzare e ad attualizzare le nuove scoperte, la società risulta depotenziata; l'esperienza di *RemTech Expo - Hub Tecnologico Internazionale* è quella di un laboratorio

di idee tutto italiano ma aperta internazionalmente che si pone come obiettivo la trasmissione e la disseminazione del *know-how* nazionale in campo di tutela ambientale, risanamento e sviluppo sostenibile dei territori, in tutte le sue visioni e applicazioni; b) la seconda parte riguarda l'esigenza soprattutto nazionale ma non solo, di considerare il territorio orograficamente inteso, nella propria interezza, quindi a partire dalle aree interne e dalle pianure, tutelate attraverso le colline e le montagne, e quindi di considerare, nello sviluppo armonioso della società odierna, anche le risorse naturali, la biodiversità, le foreste, per una sostenibilità diversa da quella finora intesa; c) la terza riguarda l'innovazione che ha scandito sempre i salti epocali della storia dell'uomo; oggi per cercare di impattare meno sull'ambiente, cercando di preservare l'attuale modello di benessere, c'è bisogno di tecnologie che, dalle attività di risanamento, rigenerazione, produzione di energia e gestione dei rifiuti, imprimano un'accelerazione *green* allo sviluppo sostenibile; d) l'ultima parte riguarda la *governance* dell'ambiente che deve necessariamente passare attraverso procedimenti inclusivi e partecipativi per garantire scelte coese, virtuose ed eque. Un esempio è il *debat public* francese che, in una pur acerba formulazione, fa il suo ingresso anche nella legislazione italiana (art. 22 del Codice dei contratti pubblici).

Queste quattro esperienze conducono i lettori e gli analisti nello scenario del Terzo millennio e crediamo possano aiutare a fare comprendere l'estrema mutabilità e volatilità degli scenari in atto e, attraverso questi, a comprendere fatti ed esperienze che, per induzione, possano essere collegati ai cambiamenti in atto.

L'articolo valorizza quattro esperienze tra cui quella dell'autrice del presente documento che rappresentano quindi quattro differenti ed univoche modalità di intervento per realizzare azioni concrete verso il fine della sostenibilità (la Dott.ssa Geol. Silvia Paparella, General Manager di RemTech Expo e Amministratore Delegato di Ferrara Fiere Congressi, il Gen. B. CC Giuseppe Vadala, Commissario Straordinario per la bonifica delle discariche abusive, il Prof. Vito Felice Uricchio, Direttore del CNR - IRSA di Bari e l'Avv. Cinzia Pasquale Presidente della Camera Forense Ambientale).

GREEN DEAL

Il Green Deal europeo è un insieme di iniziative politiche portate avanti dalla Commissione europea con l'obiettivo generale di raggiungere la neutralità climatica in Europa entro il 2050. Sarà inoltre presentato un piano di valutazione d'impatto per innalzare ad almeno il 50% l'obiettivo di riduzione delle emissioni di gas a effetto serra dell'UE entro il 2030 e verso il 55% rispetto ai livelli del 1990. L'intenzione è quella di rivedere ogni legge vigente in materia di clima e, inoltre, di introdurre nuove leggi sull'economia circolare, sulla ristrutturazione degli edifici, sulla biodiversità, sull'agricoltura e sull'innovazione.

La presidente della Commissione europea, Ursula von der Leyen, ha dichiarato che il Green Deal europeo sarà per l'Europa "come lo sbarco dell'uomo sulla Luna", poiché questo patto renderebbe l'Europa il primo continente ad aver raggiunto la neutralità climatica. Frans Timmermans è stato nominato da Von der Leyen vicepresidente esecutivo della Commissione europea per il Green Deal europeo. Il 13 dicembre 2019, il Consiglio europeo ha deciso di mandare avanti il piano con una clausola di non partecipazione per la Polonia. Il 15 gennaio 2020 anche il Parlamento europeo ha votato a favore dell'accordo, con la richiesta di obiettivi più ambiziosi.

Rispetto al pacchetto di incentivi Green New Deal proposto dagli Stati Uniti, il tasso di decarbonizzazione dell'economia previsto è più basso, in quanto l'UE punta ad arrivare a emissioni nette zero in tre decenni anziché in dieci anni. L'obiettivo generale del Green Deal europeo è rendere l'Unione europea il primo "climate-neutral bloc" entro il 2050. Gli obiettivi si estendono a molti diversi settori, tra cui l'edilizia, la biodiversità, l'energia, i trasporti e il cibo. Il piano include, inoltre, possibili tasse sul carbonio per i Paesi che non riducono le loro emissioni di gas ad effetto serra alla stessa velocità degli altri. Il programma comprende anche:

- un piano d'azione per l'economia circolare;
- un controllo e un'eventuale revisione (ove necessario) di tutti gli strumenti politici pertinenti relativi al clima, compreso il Sistema di scambio di quote di emissione;
- la strategia "Dal produttore al consumatore" e uno spostamento dell'attenzione dalla *compliance* alla *performance* (che premierà gli agricoltori per la gestione e lo stoccaggio del carbonio nel suolo, per una migliore gestione dei nutrienti, per la riduzione delle emissioni...);
- una revisione della Direttiva sulla tassazione dei prodotti energetici che esamina da vicino le sovvenzioni ai combustibili fossili e le esenzioni fiscali (trasporto aereo, trasporto marittimo);
- una strategia di mobilità sostenibile e intelligente e un piano forestale dell'UE. Quest'ultimo avrà come obiettivi fondamentali il rimboschimento, la tutela e il recupero delle foreste in Europa.

Inoltre, il Green Deal si appoggia a Orizzonte Europa per svolgere un ruolo centrale nella valorizzazione degli investimenti pubblici e privati nazionali. Attraverso partenariati con l'industria e gli Stati membri, sosterrà la ricerca e l'innovazione nelle tecnologie di trasporto, tra cui le batterie, l'idrogeno pulito, la produzione di acciaio a basso contenuto di carbonio, i settori *bio-based* circolari e l'ambiente costruito.

L'UE intende finanziare le politiche stabilite nel Green Deal attraverso un piano di investimenti - InvestEU, che prevede fondi per almeno 1 trilione di euro. Inoltre, sono stimati approssimativamente 260 miliardi di euro all'anno, dal 2020 al 2030, per il raggiungimento degli obiettivi stabiliti nell'accordo.

LA DISSEMINAZIONE DELLA TECNOLOGIA

Le ispirazioni, che provengono dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, indicano che occorre salvare il pianeta basandosi prima di tutto sulla conoscenza, ascoltando la scienza e lasciandosi guidare dall'intelligenza umana in primis ed artificiale. Le complessità che contraddistinguono il settore del risanamento e della rigenerazione e valorizzazione dei territori, richiedono infatti l'applicazione di rigorosi approcci tecnico-scientifici ed amministrativi che possono beneficiare delle competenze e degli ausili dell'informatica moderna.

Recuperare il territorio significa dare nuova vita ad aree del nostro Paese un tempo "compromesse", realizzando servizi, infrastrutture, insediamenti sostenibili, attività di nuova generazione.

Se, da una parte, sono da promuovere, un *quadro normativo ed amministrativo snello ed adeguato* e la *valoriz-*

zazione delle migliori tecnologie e innovazioni che sono un'eccellenza nazionale unitamente ad una condivisione ampia e mirata, dall'altra diventano necessarie competenze e risorse ma anche multidisciplinarietà con ambiente, salute, tecnologia ed economia: una visione sistemica centrale adeguata ad una ripartenza del Paese senza eguali.

I valori della *sostenibilità* e del *benessere* sono da intendersi, ormai da qualche decennio, non solo in termini di ricchezza materiale misurabile attraverso l'indice tradizionale del PIL (Prodotto Interno Lordo) ma anche e soprattutto sono da intendersi, oggi in termini di tesoro valoriale immateriale ma altrettanto importante per la sfera personale e sociale dei cittadini e misurabile con l'indice entrato nell'uso comune e di molti documenti governativi, di BES (Benessere Equo Sostenibile), in coerenza con le scelte e gli indirizzi che promanano dall'Unione Europea e dell'Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile; per questo nel momento straordinario che stiamo vivendo di trasformazione forzosa

del vivere quotidiano, continuare con ulteriore slancio e convinzione in questa grande sfida di trasformazione dei cicli produttivi e delle nostre abitudini, è un *must* e un indirizzo virtuoso che deve essere utilizzato per scelte etiche e coraggiose in grado di rilanciare il Paese e di mettere in atto un nuovo paradigma di sviluppo a livello mondiale.

Il risanamento e la rigenerazione possono e devono rappresentare un vero e proprio *driver* per l'avvio di nuovi modelli per lo sviluppo sostenibile, che può essere attivato attraverso conoscenze amministrative, scientifiche e tecnologiche e competenze condivise, nell'ambito di una collaborazione ampia e consapevole tra il sistema istituzionale ed il comparto industriale e quindi dietro quel rapporto sempre attuale del rapporto pubblico-privato.

Recuperare il territorio inquinato significa, infatti, dare nuova vita a aree del nostro Paese un tempo manomesse, realizzando servizi, infrastrutture verdi, insediamenti industriali sostenibili di nuova generazione, attività produttive.

Per farlo serve un quadro normativo snello ed adeguato e la valorizzazione delle tecnologie di alto livello, che sono un'eccellenza nazionale e una condivisione di questi valori di più alto livello e interlocuzione del *Sistema Paese*.

Siamo consapevoli che non sia possibile parlare di sostenibilità sociale ed ambientale prescindendo dalla sostenibilità economica perché la crisi attuale è crisi sistemica.

La sfida nella sfida diventa allora quella di approfittare delle necessità attuali per fare dell'economia *green* un veicolo di ripresa e di rilancio nel lungo periodo non più episodica.

Dalla tecnologia alle politiche incentivanti, dalla semplificazione amministrativa a nuove forme di *governance efficiente*, dalla salute circolare a modalità lavorative sicure.

La fase della transizione verso nuovi modelli di *sostenibilità* richiederà tempo, impegno comune e condivisione dei principi e delle azioni, dovremo utilizzare le realtà locali, le reti di prossimità ma anche competenze specifiche, dalle professionalità in ambito digitale, ridisegnando spazi pubblici e privati, ripensando i trasporti, potenziando le reti informatiche per garantire la qualità di chi opera in regime di *smart-working*, modificando gli schemi di organizzazione aziendale; anzi queste azioni e questa sfida sarà sempre più vincente quanto queste istanze proverranno dai territori o avremo la capacità di lavorare *gomito a gomito* con le popolazioni locali e con gli Enti Territoriali che in prima battuta rappresentano bisogni e istanze dei cittadini.

Saranno necessarie, da un lato, competenze e risorse ma dall'altro imprescindibili sinergie tra ambiente e salute ma anche tecnologia ed economia, una visione sistemica centrale adeguata ad una ripartenza senza eguali.

Servono idee, proposte, buone pratiche per approfondire l'azione delle pubbliche istituzioni nei grandi cambiamenti che ci coinvolgono, introducendo innovazione, al fine di garantire, e se possibile rafforzare, quei principi di tutela della salute e dell'ambiente che compongono l'architettura della nostra civiltà e della nostra convivenza, con due traguardi assai ambiziosi.

Un confronto importante con iniezioni di innovazioni che possono costituire un traino economico, produttivo, tecnologico, amministrativo e conseguire un ruolo di avanguardia e di un nuovo e più equilibrato sviluppo.

Un confronto inclusivo consente anche di ispirare una serie di revisioni sulla base di un nuovo paradigma fondato sulla sostenibilità nell'interesse primario collettivo della salvaguardia ambientale e sanitaria nonché sullo sviluppo economico.

RISANARE E CURARE IL TERRITORIO - LE AREE INTERNE QUALE PUNTO DI FORZA DEL NOSTRO PAESE

La messa in sicurezza del territorio è una grande opera strategica nazionale e non la si può non intendere e non interpretare solo per gli aspetti di sicurezza idrogeologica dei nostri versanti montuosi e collinari, di per sé già importante, ma anche, possiamo dire, per gli aspetti di disinquinamento del territorio delle discariche abusive da regolarizzare e per le cave da porre a norma, presenti e aperte negli anni '70, '80 e '90 soprattutto nelle zone collinari e montane meno in vista e più nascoste agli occhi collettivi.

Per questo, le somme finanziarie, anche ingenti, che lo Stato, le Regioni e anche l'Unione Europea impiegano in queste azioni per i siti contaminati distribuiti sul territorio nazionale, per gli 81 siti oggetto di un contenzioso europeo, i circa 29.000 Siti regionali (S.I.R), i 42 Siti nazionali (S.I.N.) che rappresentano lo 0.6% del territorio nazionale, fuori dal considerarli, risorse economiche, a "*fondo perduto*", sono invece stanziamenti e impieghi di risorse che anche se non provengono molte volte dall'applicazione puntuale del principio "*del chi inquina paga*", consentono di raggiungere l'obiettivo di prevenire il protrarsi degli inquinamenti, offrendo livelli di percezione di sicurezza ambientale, di

AGENDA 2030 PER LO SVILUPPO SOSTENIBILE

I temi legati al futuro del pianeta e alla conservazione delle risorse, così come la riduzione dell'inquinamento e il rispetto dell'ambiente, sono sempre più alla ribalta sul piano globale. Agire è urgente: vale per i cittadini così come per le industrie, con il loro ampio raggio operativo e d'azione.

Per intraprendere il percorso più corretto è stata redatta e sottoscritta dai governi dei 193 Paesi membri delle Nazioni Unite l'Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile. Si tratta di un programma d'azione che punta a garantire il benessere delle persone e la loro prosperità. Le indicazioni green contenute nell'Agenda 2030 riguardano tutte le componenti della società, le imprese pubbliche e private, gli operatori di cultura e informazione: nessuno è escluso dalla missione di salvaguardia della Terra.

salubrità dell'ambiente e di salute dell'uomo ad una scala più alta per i cittadini; insomma alla fine configurano e definiscono nella realtà il principio della sostenibilità e del benessere delle popolazioni.

La cura del territorio montano e rurale non può non prescindere, d'altra parte, dalla gestione e manutenzione ottimale delle foreste che oltre a caratterizzare in modo pregevole il paesaggio del nostro Paese lo difendono, appunto, dallo scivolamento dei pendii a valle provocato e minacciato dai fenomeni di dissesto idrogeologico, accentuati in questi anni da eventi meteorici a volte di estremo impatto e violenza. A questo proposito il D.Lgs. 3 aprile 2018, n. 34 "Testo Unico in materia di foreste e filiere forestali" ha ribadito in un quadro di insieme normativo e nel rapporto costituzionale della materia Stato-Regioni, gli impegni, le azioni, gli indirizzi, i principi, gli attori che esaltano la multifunzionalità delle foreste quali servizi ecosistemici nelle tre principali funzioni, protettiva, ambientale e produttiva.

Oltre il 10% del territorio è compreso in Aree protette nazionali che per la loro naturalità e ricchezza di biodiversità ma anche per la equilibrata presenza dell'uomo e delle sue attività al di dentro delle stesse, è garanzia di continuità di protezione e di valorizzazione e contribuisce in modo sostanziale alla stabilità delle pendici montane e alla ricchezza economica di questi territori.

Oltre il 70% del territorio nazionale è così segnato orograficamente da zone acclivi montuose, collinari e rurali ove la presenza dell'uomo attraverso la produzione di redditi provenienti dalle colture, dall'allevamento, dal turismo, dalle produzioni legnose consente la permanenza dell'intervento umano in queste zone, fattore, che pur attraverso una presenza umana rarefatta (30%), ha il compito determinante, di difendere la pianura, dove insiste "il resto", diremmo, il 70% della popolazione nazionale, dai ruscellamenti selvaggi provocati oggi dai fenomeni impetuosi e imprevedibili delle "bombe d'acqua".

In questo scenario, tre elementi risultano determinanti per la tenuta del materiale litologico della montuosità e franosità del nostro Paese: il mantenimento del buon vigore vegetativo e potremmo aggiungere economico degli 11.000.000 di ettari di boschi nazionali, la manutenzione e cura del territorio e dei manufatti che regimano il corso delle acque da monte a valle e l'opera di risanamento e cura del territorio attuato attraverso le bonifiche o le messe in sicurezza dei siti di discarica situati nelle aree di collina e di montagna fuori dai piccoli centri cittadini un tempo degradati, deturpati e manomessi proprio in quanto utilizzati come discariche di rifiuti. Tutto questo può essere effettuato attraverso una grande e continua azione di coordinamento e lavoro comune fra Istituzioni e imprenditori, fra Stato centrale e Enti Territoriali, fra cittadini e corpi intermedi, con un notevole impiego di fondi pubblici ampiamente giustificato, come sopra ricordato, dal fatto che l'opera risanatrice del territorio è la migliore attività di prevenzione sia ai fini ambientali e sociali, sia per l'assetto idrogeologico dei versanti in cui a volte sono stati abbancati i rifiuti ma soprattutto per gli aspetti di salute dei cittadini e quindi con elevati contenuti di risultati in termini di sostenibilità e benessere.

Tale azione deve essere sempre affiancata da una tipologia di attività incessante e preventiva che è l'azione di monitoraggio del territorio rurale e montano. Infatti deve essere ricordato che operare una preventiva azione di monitoraggio come effettuato nel 1986 dall'allora Corpo forestale dello Stato con il "Primo Censimento di cave e discariche" e continuata poi con successivi ulteriori quattro monitoraggi (1996, 2002, 2008 e 2016) è stata azione indispensabile di prevenzione per non fare emergere, diremmo, "all'improvviso e in modo violento" le "Terre dei Fuochi", presenti, purtroppo non solo una, sul territorio nazionale ma anche per analizzare per tempo le centinaia di incendi di depositi e capannoni di rifiuti accaduti o appiccati dolosamente o con dolo eventuale che sono la odierna manifestazione di uno smaltimento criminale come le discariche abusive lo erano un tempo.

La precedente azione di monitoraggio delle discariche, oggi, è stata continuata e portata a termine dal 1° gennaio 2017, con una decisa azione risolutrice, dall'Arma dei Carabinieri in un *continuum* non solo operativo ma anche ideale dove l'efficacia e la forza non sono variate ma anzi potenziate nell'interesse della missione svolta e del nostro Paese, svolgendo un'opera non solo di accertamento delle responsabilità ma anche di prossimità amministrativa verso le piccole entità comunali che abbisognano di know-how amministrativo per condurre delle buone gare in trasparenza e favorendo l'apertura del mercato verso le migliori performance imprenditoriali.

L'azione di monitoraggio del territorio attraverso l'attuazione della funzione di prossimità specializzata nei settori ambientali e di tutela del territorio, è assicurata dai Comandi Stazione dei Carabinieri Forestali distribuiti proprio dove maggiormente servono nel territorio rurale e montano e dall'Agenzia, oggi potremmo dire, sempre più a valenza nazionale con la creazione del Sistema Nazionale di Protezione Ambientale (S.N.P.A.), formato dall'Istituto Superiore per la Protezione e Ricerca Ambientale (I.S.P.R.A.) e dalle Agenzie Regionali di Protezione dell'Ambiente (A.R.P.A.).

Questa grande opera strategica nazionale si muove quindi nel contesto ampio della sostenibilità, intesa come strategia operativa e parametro di riferimento di condotta che si fonda su tre pilastri fondamentali: sociale, ambientale ed economico.

Sotto il profilo sociale: sostenibilità vuol dire garantire condizioni di benessere per le persone, ovvero assicurare salute e sicurezza, valorizzare le competenze, tutelare le pari opportunità, ascoltare anche i soggetti più esposti ed affermare il diritto ad un ambiente sano. Questo impegno non si ferma all'interno dei confini della propria sfera di azione e condotta, ma abbraccia l'intera catena degli attori con cui si opera, innescando un circuito virtuoso che diventa impiego, abilità e garanzia per il benessere delle comunità locali.

Sotto il profilo ambientale: il primo obiettivo della sostenibilità è non intaccare il patrimonio di risorse naturali, il capitale naturale, a disposizione delle generazioni future. Le linee guida della sostenibilità ambientale sono molte: la vigilanza dell'ambiente disinquinato, l'azione continua di monitoraggio, la soluzione degli inquinamenti, la lotta

NEXT GENERATION EU

La prospettiva dell'efficiente impiego dei fondi del *Next Generation EU* ci induce a moltiplicare gli sforzi ed intensificare l'impegno per garantire la *massima efficacia* nella definizione e realizzazione di interventi che determinano prospettive di crescita per le future generazioni e, nel contempo, *azioni mirare all'efficienza della spesa* allo scopo di non disperdere le somme concesse dall'Unione Europea.

A questo impegno è chiamata lo Stato, in tutte le sue Istituzioni ed articolazioni, ivi comprese le Università e gli Enti di Ricerca, le Regioni, le ARPA, i Comuni, ciascuno per la propria parte, da svolgersi in funzione delle competenze istituzionali.

L'emergenza sanitaria ha posto in evidenza problemi e fragilità e, le risorse assegnate, possono svolgere un importante ruolo di catalizzatore per superare efficacemente, generando occasioni di sviluppo. La partecipazione al programma Next Generation della Unione Europea è una straordinaria opportunità, un'occasione per un concreto rilancio dell'economia ma anche un formidabile strumento di innovazione tecnico-scientifica ed amministrativa.

Il *Next generation UE* punta alle prospettive delle giovani generazioni dell'Unione e, con l'ottica di chi guarda al futuro con gli occhi dell'innovazione, occorre concorrere a costruire un nuovo mondo, con approcci volti a rimuovere quel che oggi ostacola la crescita sociale ed economica e che determina rallentamenti ed inefficienze.

Nel disegnare il futuro, che in realtà è già iniziato da quando sono stati concessi all'Italia i fondi del *Next generation UE*, occorre curiosità nel nuovo, entusiasmo, sensibilità sgombra da pregiudizi, ma anche concretezza ed efficienza per scrivere una nuova pagina della storia del nostro Paese. Una nuova pagina che, come diceva Aldo Moro, punti alla *centralità della Persona* e che abbia a cuore il *Benessere* delle future generazioni in termini di *lavoro*, di disponibilità economiche, ma anche di *tutela dell'ambiente e della vita*. Un futuro che pone alla base dell'efficienza la *disponibilità dei dati*, in costante crescita in numero ed in qualità, *l'intelligenza artificiale*, il *rafforzamento della dimensione democratica*, anche legato al concetto della *"cittadinanza digitale"* ed il potenziamento delle infrastrutture digitali.

L'innovazione è fattore chiave ed abilitante per la modernizzazione della Pubblica Amministrazione, dell'economia e del nuovo modo di relazionarsi con l'ambiente, costruendo un futuro inedito e più verde del pre-Lockdown.

ai comportamenti illegali, l'utilizzo di partner aziendali di spiccata connotazione green e l'investimento in tecnologie pulite. Anche in questo caso, l'impegno non si ferma all'interno della tradizionale condotta ma si estende alla filiera, ai partner, alle ditte scelte per operare le bonifiche, ai media individuati per comunicare ciò che si è ottenuto.

Sotto il profilo economico: si tratta di generare *green business*, ovvero investire i fondi pubblici anche per valorizzare le imprese più virtuose, competenti e integre, al fine di creare un bacino di soggetti onesti, capaci e diretti al conseguimento degli scopi. Una delle sfide che l'idea della sostenibilità ci pone è dimostrare la connessione tra le buone pratiche di sostenibilità e il miglioramento della performance ambientale, in questo modo, l'impresa che sceglie di investire in percorsi di sostenibilità genera benefici per le persone e per l'ambiente.

La sostenibilità è quindi l'area risultante dalle sinergie delle tre componenti e occorre non solo comunicare ma porre in pratica con un lavoro continuo *"gomito a gomito"* l'impegno alla sostenibilità a tutte le parti interessate – Regioni, Comuni, fornitori, clienti, consumatori, cittadini – provocando conseguenze e ricadute positive quali, trasparenza e fiducia e favorendo circuiti virtuosi nell'intero sistema.

L'impegno di tutti noi oggi vuole e intende essere: proteggere, curare, valorizzare, suggerire, accompagnare i soggetti protagonisti della vita e dell'imprenditorialità dei nostri boschi, delle nostre campagne, dei nostri territori, vicini e prossimi ai cittadini dove maggiore è il bisogno, rigorosi nel colpire le illegalità e anche la criminalità che esiste anche in

questi settori, contribuendo in termini di idee e di azioni da dispiegare nei territori, all'azione che il Governo sta svolgendo per aumentare le aliquote di sostenibilità e di benessere per la popolazione per rendere ancor più bella la nostra Italia.

INNOVAZIONE

L'Innovazione è fattore chiave per la modernizzazione, elemento particolarmente prezioso per costruire un futuro inedito e migliore nel *post Lock down*. In questo senso, il *Next Generation Eu* sostiene il processo di modernizzazione dell'economia, oltre che il suo rilancio indicando prioritari i temi della digitalizzazione e della transizione ecologica ed energetica. Sappiamo bene che l'innovazione nasce dalla condivisione di competenze dalla collaborazione tra pubblico e privato, dallo scambio di idee.

In particolare il comparto ambientale ci regala esperienze che rendono plastica la visione di quanto possano essere intensi e repentini i cambiamenti, ma il dramma del momento deve farci guardare al fascino del cambiamento positivo, che possiamo costruire insieme anche grazie alla Cabina di Regia *"Benessere Italia"* istituita presso la Presidenza del Consiglio dei Ministri.

La rivoluzione tecnologica ci ha regalato prodigiose conquiste in ogni campo di applicazione, traghettandoci in una nuova era, globale, connessa e sostenibile che dobbiamo vivere con slancio propositivo a condizione di avere una visione larga del nostro cammino.

Siamo una umanità che vive una continua transizione tra vecchio e nuovo che pone continue sfide. La transizione

ecologica e digitale pone anch'essa importantissimi traguardi ed, anche se come nel passato, non abbiamo certezza dell'approdo, occorre fare in modo che si punti alla tutela dei cittadini del domani e dell'ambiente.

Occorre salvare il pianeta basandosi sulla conoscenza, ascoltando la scienza e lasciandosi ispirare dall'intelligenza sia Umana che artificiale. Dove anche l'intelligenza artificiale deve basare sui fondamenti etici. E tale aspetto è straordinariamente importante nei sistemi di apprendimento automatico sempre più sofisticati: i cosiddetti algoritmi evolutivi, in grado di automigliorarsi, replicandosi di generazione in generazione in versioni sempre più abili a svolgere il compito stabilito. Questi sistemi che utilizzano il cosiddetto *Automatic Machine Learning* o *AutoML* già oggi li utilizziamo abitualmente e li apprezziamo quotidianamente nel riconoscimento facciale, nelle traduzioni di testi ed audio, nella guida automatica. Tali programmi, combinando a caso le operazioni matematiche di cui dispone, crea una vasta popolazione di algoritmi candidati (da 100.000 a 10 milioni) e li mette alla prova su una serie di compiti. Quelli che danno i risultati migliori li perfeziona evitando di introdurre preconcetti (*bias*) umani con un'etica artificiale che non ha pregiudizi.

L'Intelligenza artificiale può plasmare il lavoro ed è proprio così: può rendere molto più efficace la realizzazione degli interventi nel settore ambientale anche con utilissime applicazioni nel campo del risanamento ambientale.

Sappiamo bene che il settore del risanamento si contraddistingue per l'elevata complessità intrinseca che deriva da condizioni sito specifiche sempre differenti, dall'effetto sinergico delle sostanze inquinanti (oltre 100.000 registrate alla *European Chemical Agency*) e da matrici estremamente eterogenee che possono cambiare nello spazio tridimensionale. Tali condizioni di complessità richiedono l'applicazione di rigorosi approcci scientifici che potrebbero beneficiare degli ausili anche dell'informatica.

L'innovazione definisce il segno distintivo di ogni comunità tecnica, scientifica ed amministrativa ed è tutt'altro che una condizione statica, immobile, inerte, perché si nutre di creatività e di confronto, si sviluppa nel dialogo e nelle relazioni, è più ricca quando si apre alla conoscenza ed al rispetto delle differenze. Il tema del risanamento, con le sue complessità è una straordinaria opportunità per porre in sinergia le istituzioni, il mondo della ricerca, le forze imprenditoriali e sociali, le associazioni, le intelligenze e le sensibilità presenti nel settore, ma la Scienza deve essere fortemente intrisa di umanità e di attenzione al sociale, deve accompagnare le scelte: solo così può proiettarci verso traguardi più alti.

La conoscenza scientifica è materia viva, fortemente compenetrata nella realtà che nasce dallo studio, dall'osservazione della realtà, dalla comprensione dei processi naturali che poi sono fisici, chimici, biologici, dalla riflessione, dalla sperimentazione.

Se pensiamo, le esigenze vitali degli esseri umani non sono mai mutate dall'inizio della Storia: le persone hanno bisogno di acqua, cibo, di un habitat, e nel novero dei beni immateriali, di dignità, libertà, solidarietà e salute. Solo che, per garantire la salute occorre la qualità - la qualità dell'acqua, del cibo

e del nostro habitat sia esso rurale o urbano - E per garantire la qualità di queste componenti le bonifiche sono essenziali. La solidarietà, presente nei principi della nostra Costituzione e nei trattati dell'Unione Europea, come collante dello stare insieme in una casa comune che guarda oltre i suoi confini, deve essere il ponte che accomuna Nord a Sud, d'Italia, d'Europa e del Mondo, ma anche il ponte tra Ricerca ed Impresa, tra Istituzioni pubbliche e privati, o tra discipline diverse del mondo scientifico dell'ecologia e del digitale, con la consapevolezza che la conoscenza, il dialogo, la solidarietà, sono la chiave per il superamento di ogni difficoltà.

UN NUOVO MODELLO DI GOVERNANCE AMBIENTALE L'AUTORITÀ DELLA PARTECIPAZIONE PER LA SOSTENIBILITÀ

L'ambiente è uno dei settori in cui gli interessi che vengono in considerazione non sono tutti puntuali, piuttosto e assai frequentemente contrapposti (economia, lavoro, salute, sicurezza). In questi ultimi casi, il contrasto non trova facilmente composizione nel procedimento amministrativo, inteso come luogo in cui una P.A. guidata da rappresentanti della volontà popolare, tramite il suo apparato burocratico, fa sintesi autoritativamente tra i diversi interessi coinvolti.

In assenza di un punto di composizione si sfocia nella conflittualità sociale: si amplia un clima non sereno, di sospetto e di incertezza dannoso per il progresso e la ricerca di quella verità utile a tutti (politica, imprenditoria, scienza, associazionismo, cittadini e territorio). Questo comporta un forte deficit di fiducia nei pubblici poteri poiché si appalesa l'incapacità del sistema di dare risposte congrue ad istanze provenienti dalle comunità interessate, segnando anche la crisi della democrazia rappresentativa. Proprio per tale motivo oggi è assai evidente la spinta dal basso che prende la forma di una richiesta fortissima dei cittadini di "entrare di più" nei processi di decisione pubblica.

Questa dinamica è in atto ed è molto evidente. Al di là della categoria a cui tale fenomeno possa iscriversi - amministrazione condivisa, democrazia partecipativa o, come osserva Bobbio, deliberativa (cioè discussione fondata su un argomento, dall'inglese *deliberation*) - ciò che qui interessa è cosa fare e come fare? Occorre, sull'esempio di altri Paesi (la Francia in primo luogo) creare spazi istituzionali di incontro e confronto affinché i portatori di interesse c.d. sviluppati possano dialogare con gli stakeholder (il territorio ed i suoi comitati, innanzitutto) in modo aperto e muovendo da evidenze scientifiche, attraverso quel "parlarsi prima" e quindi fuori dal procedimento amministrativo vero e proprio senza escludere la c.d. opzione zero (all'insegna del meglio non iniziare neppure quel che non si sa se sarà consentito finire e che potrebbe invece farsi altrove) che è l'essenza del *debat public*.

Il nostro Paese ha fatto resistenza, anche sul piano culturale, all'implementazione nel sistema ordinamentale del modello del *debat public* nell'illusione, frutto talvolta di una polverosa tradizione giuridica, che il sistema assettico e fortemente ritualizzato del procedimento amministrativo, restasse il luogo migliore per prendere decisioni persino su fattispecie ad intuitivo tasso di delicatezza. La prova più chiara la offre la

pervicace ostinazione del legislatore di modificare ad ogni piè sospinto la disciplina della conferenza di servizi supponendo che lì sia da ricercare il problema e, di conseguenza la soluzione. Invero, il riscritto art. 22 del codice dei contratti pubblici rubricato "Trasparenza nella partecipazione di portatori di interesse e dibattito pubblico", tra luci ed ombre, introduce una prima forma di *debat public* all'italiana riservata ad opere ed interventi entro precisi e diversificati limiti finanziari e dimensionali. Inoltre, il dibattito pubblico di cui all'art. 22 del codice costituisce antecedente logico ed operativo rispetto alla procedura di VIA. Il tema, dunque, oggi non è più darci un *debat public* ma quale sia il migliore possibile.

Non è questa la sede per compiere una disanima attenta dell'art. 22 predetto. Vale la pena qui sottolineare solo l'irrisolutezza della trama dispositiva che parla di "incontri di informazione, approfondimento discussione e gestione dei conflitti", in particolare nei territori direttamente interessati e nella raccolta di proposte e posizioni da parte di cittadini, associazioni, istituzioni. Sul punto, poi, il codice è stato volutamente ambiguo poiché rinvia ad un DPCM la fissazione delle grandi opere infrastrutturali ed architettoniche per le quali è possibile indirlo. Quel che qui interessa sottolineare ai fini del ragionamento proposto è che il *debat public* trova senso ed utilità se è equilibrio, se, detto in altri termini, spezza l'equivalenza concettuale tra equ vicinanza ed equidistanza tra gli interessi in gioco collocandosi come equ vicinanza, cioè atteggiamento di apertura nei confronti di tutte gli interessi in gioco.

Per questo vi è assoluta necessità della presenza di una figura terza che eviti i rischi di una prospettiva "solo dal basso" o "esclusivamente dall'alto" per evitare quello che, sempre Bobbio, definiva cortocircuito populista. È interessante, a questo proposito, l'esperienza della Regione Toscana che, con la L.R. 46/2013, ha istituito l'"Autorità Regionale per la garanzia e la promozione della partecipazione". L'Autorità della Partecipazione è uno strumento sistemico dell'agire, cioè uno spazio – istituzionale – di incontro e confronto ove i portatori di interesse possano dialogare con gli stakeholder in maniera trasparente, secondo modalità e tempi certi, e così contribuire alla costruzione e definizione di politiche regionali e locali. Su questo modello, sarebbe utile iniziare a riflettere anche a livello governativo circa una AUTORITÀ DELLA PARTECIPAZIONE PER LA SOSTENIBILITÀ, indipendente e terza rispetto agli interessi degli operatori in gioco.

L'obiettivo è quello di favorire attraverso il Dibattito Pubblico l'acquisizione dei "saperi civici" consente l'elaborazione da parte delle istituzioni di decisioni più eque, ragionevoli e socialmente accettate tramite processi di informazione, confronto pubblico e partecipazione su opere, progetti ed interventi particolarmente rilevanti per le comunità. L'istanza per attivare questo processo partecipativo, infatti, può anche venire da un numero definito di cittadini, associazioni, enti locali, imprese, istituzioni scolastiche. Insomma, una effettiva interconnessione tra i settori ambientali, economici e sociali per uno sviluppo inclusivo e coeso, utile a soddisfare i bisogni delle generazioni presenti senza compromettere quelli delle generazioni future.

BIBLIOGRAFIA

RemTech Expo Digital Edition

www.remtechexpo.com

Il Contributo dell'innovazione scientifica ed amministrativa verso la riforma del settore delle bonifiche – HUB TECNOLOGICA

http://www.remtechexpo.com/images/2020/HUB/IL-CONTRIBUTO-DELLINNOVAZIONE-SCIENTIFICA-ED-AMMINISTRATIVA-VERSO-LA-RIFORMA-DEL-SETTORE-DELLE-BONIFICHE---LIBRO-DEGLI-ABSTRACT_web.pdf

Restart In GREEN Dialoghi sulla Sostenibilità

<https://www.cameraforenseambientale.eu/restart/>

* * *

2021 is an epochal year that in many decades, when history will reread today's events with an adequate period of time, it will define, "historical".

For two essential reasons: the development of European political initiatives and the new course after the last European elections of 2019, referred to as the "New Green Deal" and the SARS-CoV-2 pandemic that is stressing States all over the world but above all is changing and distorting the ways of coexistence, production and exchange, especially of the most economically evolved societies.

These two major events can be said and argued that they are closing and overcoming the phase of globalization which began even before the fall of the Berlin Wall in 1989, but which has accelerated that long period of incessant and exponential world economic development, which has clearly affected the over-utilization of natural resources and so-called natural capital and the over-production of goods and services.

The clear steering of European policies and the first real pandemic that the world is experiencing after the so-called "Spanish" of the early 1900s will have a clear impact on our development of sustainability, environmental, social and economic, to be measured today not only with the parameters of PIL (Prodotto Interno Lordo) but also of the BES (Benessere Equo Sostenibile).

This document aims precisely to focus attention and reflect on four items that are strategic to interpret the current change that would be reductive to define only environmental and is precisely epochal because, through a better use of natural resources, it is overwhelming both for the economic and social aspects as we have known them to date.

This document consists of four parts: a) one concerns the methods of transmission of technology and innovation and the importance of the theme within a performing society, not only in new discoveries and new patents but also in the transmission and application of these to the most application spheres since, if it is not possible to materialize and update the new discoveries, the society is depowered; the experience of *RemTech Expo - International Technological Hub* is that of an all-Italian but internationally open laboratory of ideas that aims to transmit and disseminate na-

tional know-how in the field of environmental protection, restoration and sustainable development of the territories, in all its visions and applications; b) the second part concerns the need above all national but not only, to consider the territory orographically intended, in its entirety, therefore starting from the inland areas and plains, protected through the hills and mountains, and therefore to consider, in the harmonious development of today's society, also natural resources, biodiversity, forests, for a sustainability different from that understood so far; c) the third concerns innovation which has always marked the epochal leaps in human history; today, in order to try to have less impact on the environment, trying to preserve the current model of well-being, we need technologies that, from the activities of recovery, regeneration, energy production and waste management, give a green acceleration to sustainable development; d) the last part concerns the governance of the environment that must necessarily go through inclusive and participatory procedures to ensure cohesive, virtuous and fair choices. An example is the French *debat public* which, in an unripe wording, also makes its entry into Italian legislation (Article 22 of the Code of Public Contracts).

These four experiences lead readers and analysts into the third millennium scenario and we believe they can help to understand the extreme mutability and volatility of the scenarios in progress and, through these, to understand facts and experiences that, by induction, can be linked to the changes taking place.

The article enhances four experiences including that of the author of this document that therefore represent four different and unique ways of intervention to carry out concrete actions towards the end of sustainability (Dr. Geol. Silvia Paparella, General Manager of RemTech Expo and CEO of Ferrara Fiere Congressi, General B. CC Giuseppe Vadalà, Extraordinary Commissioner for the reclamation of illegal landfills, Prof. Vito Felice Uricchio, Director of the CNR - IRSA of Bari and Avv. Cinzia Pasquale President of the Chamber of Environmental Forensics).

The inspirations, which come from the Ministry of the Environment and The Protection of the Territory and the Sea, indicate that it is necessary to save the planet based first of all on knowledge, listening to science and letting itself be guided by human intelligence in the first and first and artificial. The complexities that distinguish the sector of the restoration and regeneration and enhancement of the territories, require the application of rigorous technical-scientific and administrative approaches that can benefit from the skills and aids of modern information technology.

Recovering the territory means giving new life to areas of our Country that were once "compromised", creating services, infrastructure, sustainable settlements, new generation activities.

While they are to be promoted, a lean and adequate regulatory and administrative framework and the enhancement of the best technologies and innovations that are a national excellence together with a wide and targeted sharing, on the other hand skills and resources become necessary but also multidisciplinary with environment,

health, technology and economy: a central systemic vision suitable for an unparalleled restart of the country.

The values of sustainability and well-being have been understood, for some decades now, not only in terms of material wealth measurable through the traditional index of PIL (Prodotto Interno Lordo) but also and above all are to be understood, today in terms of intangible value treasury but equally important for the personal and social sphere of citizens and measurable with the index entered into common use and many government documents, BES (Pro Benessere Equo Sostenibile), in line with the choices and guidelines coming from the European Union and the 2030 Agenda for Sustainable Development; for this reason, in the extraordinary moment that we are experiencing of a forced transformation of daily life, continuing with further impetus and conviction in this great challenge of transformation of production cycles and our habits, is a must and a virtuous direction that must be used for ethical and courageous choices capable of reviving the country and implementing a new paradigm of development at world level.

Rehabilitation and regeneration can and must represent a real driver for the launch of new models for sustainable development, which can be activated through administrative, scientific and technological knowledge and shared skills, within the framework of a wide and conscious collaboration between the institutional system and the industrial sector and therefore behind that ever-current relationship of the public-private relationship.

The transition to new sustainability models will require time, common commitment and sharing of principles and actions, we will have to use local realities, proximity networks but also specific skills, from professionals in the digital field, redesigning public and private spaces, rethinking transport, strengthening its networks to guarantee the quality of those operating in smart-working regimes, changing business organization schemes; on the contrary, these actions and this challenge will be more and more winning as these requests will come from the territories or we will have the ability to work hand in hand with the local populations and with the Territorial Authorities that in the first place represent the needs and demands of citizens.

On the one hand, skills and resources will be necessary but, on the other hand, essential synergies between the environment and health but also technology and economy, a central systemic vision adapted to an unparalleled restart.

We need ideas, proposals, good practices, and the dialogue generated by this community, which for the first time met entirely on a digital platform, to imagine them, build them, test them to share them on a larger scale.

The safety of the territory is a great national strategic work and cannot be understood and not interpreted only for the hydrogeological safety aspects of our mountain and hill sides, which is already important in itself, but also, we can say, for the aspects of depollution of the territory of illegal landfills to be regularized and for quarries to be standardized, present and open in the 70s, 80s and 90s especially in hilly and mountain areas less in sight and more hidden from collective eyes.

For this reason, the financial sums, even large, that the State, the Regions and also the European Union use in these actions for contaminated sites distributed on the national territory, for the 81 sites subject to a European dispute, the approximately 29,000 regional sites (S.I.R.), the 42 national sites (S.I.N.) that represent 0.6% of the national territory, not to be considered, economic resources, on the other hand, are appropriations and uses of resources which, although they do not come many times from the timely application of the 'polluter pays' principle, make it possible to achieve the objective of preventing the spread of pollution, offering levels of perception of environmental safety, healthiness of the environment and human health at a higher scale for citizens; in short, in the end they configure and define in reality the principle of sustainability and the well-being of the populations.

The care of the mountain and rural territory cannot ignore, on the other hand, the optimal management and maintenance of forests that, in addition to characterizing in a valuable way the landscape of our country, defend it, precisely, from the sliding of the slopes downstream provoked and threatened by the phenomena of hydrogeological failure, accentuated in recent years by meteoric events sometimes of extreme impact and violence. In this regard, Legislative Decree 3 April 2018, n. 34 "Consolidated Text on forests and forest supply chains" reiterated in a regulatory framework and in the constitutional relationship of the State-Regions matter, the commitments, actions, guidelines, principles, actors that enhance the multifunctionality of forests as ecosystem services in the three main functions, protective, environmental and productive.

The landfill monitoring action, today, has been activated since 1 January 2017, with a decisive action, by the Carabinieri in a continuum not only operational but also ideal where effectiveness and strength have not varied but rather strengthened in the interest of the mission carried out and of our country, carrying out a work not only of ascertaining responsibilities but also of administrative proximity to small municipal entities that need administrative know-how to conduct competitions in transparency and promoting the opening up of the market towards the best entrepreneurial performance.

The action of monitoring the territory through the implementation of the proximity function specialized in the environmental and land protection sectors, is ensured by the *Comandi Stazione dei Carabinieri Forestali* distributed right where they are most needed in the rural and mountain territory and by the Agency, today we could say, increasingly at national value with the creation of the National System of Environmental Protection (S.N.P.A.), formed by the Higher Institute for Environmental Protection and Research (I.S.P.R.A.) and the Regional Environmental Protection Agencies (A.R.P.A.).

This great national strategic work therefore moves in the broad context of sustainability, understood as an operational strategy and benchmark that is based on three fundamental pillars: social, environmental and economic.

Innovation is a key factor for modernization, a particularly valuable element to build a new and better future in post Lock down. In this sense, the 'Next Generation Eu'

supports the process of modernizing the economy, as well as its relaunch, giving priority to the themes of digitalization and ecological and energy transition. We are well aware that innovation stems from the sharing of skills from public-private collaboration, from the exchange of ideas.

In particular, the environmental sector gives us experiences that make plastic the vision of how intense and sudden the changes can be, but the drama of the moment must make us look at the charm of positive change, which we can build together also thanks to the *Cabina di Regia "Benessere Italia"* established at the Presidency of the Council of Ministers.

The technological revolution has given us prodigious achievements in every field of application, taking us into a new, global, connected and sustainable era that we must live with proactive momentum provided we have a broad vision of our journey.

We are a humanity that lives a continuous transition between old and new that poses continuous challenges. The ecological and digital transition also sets very important milestones and, although, as in the past, we have no certainty of landing, we must ensure that we are protected by the citizens of tomorrow and the environment.

The environment is one of the areas in which the interests that are taken into account are not all specific, but rather very frequently opposed (economy, work, health, safety). In the latter cases, the contrast is not easily understood in the administrative procedure, understood as a place where a P.A. led by representatives of the will of the people, through its bureaucratic apparatus, makes an authoritative synthesis between the different interests involved.

In the absence of a point of settlement, social conflict is greater: a climate of suspicion and uncertainty harmful to progress and the search for that truth useful to all (politics, entrepreneurship, science, associations, citizens and the territory) is expanded. This leads to a major lack of confidence in the public authorities because the system's inability to respond adequately to requests from the communities concerned is being represented, also marking the crisis of representative democracy. It is precisely for this reason that the bottom-up push, which takes the form of a very strong demand from citizens to 'get more' into public decision-making processes, is very evident today.

This dynamic is taking place and it is very evident. Beyond the category to which this phenomenon can be subscribed - shared administration, participatory democracy or, as Bobbio observes, deliberative (i.e. discussion based on a topic, English deliberation) - what interests us here is what to do and how to do? It is necessary, following the example of other countries (France in the first place) to create institutional spaces for meeting and discussion so that the so-called developed stakeholders can dialogue with the stakeholders (the territory and its committees, first of all) in an open way and moving from scientific evidence, through that "talk to each other first" and therefore outside the actual administrative procedure without excluding the so-called zero option (in the name of the best do not start even what is not known if it will be allowed to end and that could do it elsewhere) which is the essence of *public debat*.

INDICE DEGLI AUTORI

- A**
 Agostoni Emanuele 168
 Aimola Giorgia 133, 144
 Albanese Stefano 15
 Alberti Luca 74
 Alesi Eduard Johann 192, 223
 Ancona Valeria 43, 83, 133, 144, 201
 Andrisani Maria Gabriella 309
 Angelini Paolo 152, 168
 Ariotti Chiara 26
 Arrighi Simone 95
- B**
 Baldi Daniele 12, 267
 Baldini Enrico 95
 Baric Massimiliano 74
 Bartsch Ernst 192, 223
 Basile Annamaria 43
 Bellaria Laura 51
 Beretta Maurizio 213
 Bitetto Claudia 213
 Bonifazi Giuseppe 366
 Borello Domenico 144
 Brogioli Federica 163
 Buratto Stefano 26
- C**
 Campanale Claudia 201
 Campanaro Vincenzo 63
 Cancellieri Francesco 331
 Canepa Paola 51
 Capasso Gennaro 294
 Caputo Maria Clementina 63
 Caracciolo Anna Barra 144
 Carboni Marcello 223
 Carpani Giovanna 74
 Casati Enrico 152
 Cassiani Giorgio 63
 Castro Rachele 331
 Cerutti Gabriele 152, 168
 Checchi Lella 359
 Cherchi Gianpiero 273
 Ciampi Paolo 192, 223
 Cibella Fabio 331
 Citterio Sandra 152
 Comparelli Roberto 133
 Confalonieri Massimiliano 51
 Conte Andrea 181
 Corbelli Vera 294
 Curri Maria Lucia 133
- D**
 Dal Bianco Antonio 217
 D'Antonio Amedeo 15
 De Carlo Lorenzo 63
 De Gaetano Andrea 331
 De Giosa Francesco 294
 Deidda Gian Piero 63
 De Paola Domenico 201
 De Petrini Giacomo 26
 Di Maggio Rosa Maria 340
- F**
 Farina Marcello 253
 Ferraro Angelo 15
- Fiore Antonello 11
 Fiore Carmen 244, 267
 Fiori Chiara 233, 273
 Franceschini Fabrizio 95
 Francioli Alberto 152, 168
 Franzetti Andrea 152
 Frisari Elisabetta Maria 345
- G**
 Gagliardi Gabriele 144
 Galeone Ciro 43, 83
 Garlato Adriano 104
 Gatto Angela 43, 133
 Ghezzi Lisa 95
 Ghirlandi Serena 217
 Giandon Paolo 104
 Giangrasso Marco 378
 Gorla Paola 223
 Grenni Paola 144
 Gresia Davide 244
 Grifoni Martina 168
 Guarino Annalise 15
 Guerra Maurizio 233, 309
- I**
 Iacobini Alessio 267
 Iorio Rita 15
- L**
 Lacarbonara Mina 63
 Lagani Francesco 331
 Ledda Laura 223
 Leone Antonio P. 43, 83
 Leone Natalia 43, 83
 Lisco Stefania 294
 Locaputo Vito 133
 Losacco Daniela 201
 Lucchini Marco 51
- M**
 Majone Mauro 192
 Malinconico Sergio 366
 Mallen Luca 26
 Mancini Marcello 152, 168
 Mangolin Roberto 267
 Mangone Marcello 273
 Manzo Carlo 26
 Marangio Luigi 273
 Marchesi Massimo 74
 Mariani Elisa 309
 Massaro Crescenzo 366
 Mastronuzzi Giuseppe 294
 Maturro Bruna 192
 Mazzitelli Roberto 253
 Mazzola Massimo 233
 Mignelli Claudia 26
 Modugno Simone 331
 Montanino Luigi 287
 Moretti Massimo 294
 Morra Lorenzo 244
 Mulas Gianfranco 309
- N**
 Niccoli Tommaso 26
 Nicodemo Federico 15
- Nicolò Gabriele 26
 Nielsen Christian 223
- P**
 Paglietti Federica 366
 Paparella Silvia 387
 Papini Marco Petrangeli 192, 223
 Pasquale Cinzia 387
 Passatore Laura 181
 Petrini Riccardo 95
 Petruzzelli Gianniantonio 168
 Pezzarossa Beatrice 168
 Pianu Marcello 152, 168
 Piccione Vincenzo 331
 Pietrelli Andrea 144
 Pietrini Ilaria 74
 Pirani Gianluca 116, 378
 Pizzolante Antonio 15
 Poppa Lucia 74
 Porta Gabriella 26
 Preziosi Elisabetta 233
 Puricelli Sara 51
- R**
 Ragazzi Francesca 104
 Ragone Gianluca 15, 287
 Rascio Ida 133
 Rizzo Angela 294
 Robertella Stacul Edoardo 244, 267
 Romano Emanuele 233
 Rosellini Irene 168
 Rossetti Simona 192
- S**
 Sala Orietta 359
 Sammartino Calabrese Valentina 287
 Scannicchio Giovanni 43
 Scardino Giovanni 294
 Scicchitano Giovanni 294
 Sconocchia Andrea 237
 Sconocchia Paolo 237
 Serranti Silvia 366
 Stella Tatiana 152
- T**
 Tarantino Nino 237, 350
 Tenuta Mariano 217
 Tumolo Marina 201
 Turturro Antonietta Celeste 63
- U**
 Uricchio Vito Felice 10, 43, 83, 133, 201, 387
- V**
 Vadalà Giuseppe 387
 Valenzano Eliana 294
 Vecchio Antonella 309
 Velardo Raffaele 294
 Vincenzo Ferrara 144
 Vinci Stefano 267
 Volpe Angela 201
- Z**
 Zaninetta Luciano Massimo 74

Il primo e significativo progetto per festeggiare i 30 anni del sodalizio della Società Italiana di Geologia Ambientale (SIGEA) - APS, è la novità editoriale delle “Monografie di Geologia Ambientale”, che vede la sua prima uscita in questo volume dedicato alla bonifica dei siti inquinati. Questo nuovo progetto editoriale si pone l'obiettivo di trattare argomenti monotematici, aprendo o incrementando la collaborazione con altri enti e istituzioni tecnico-scientifici.

Negli ultimi due anni abbiamo rafforzato la convinzione della centralità della scienza per affrontare sfide complesse e minacce composite: il tema delle bonifiche ambientali che il presente volume affronta, delinea e ci fa comprendere gli elementi di complessità e la necessità di ricorrere a conoscenze multidisciplinari, ai più evoluti progressi della scienza, alle migliori esperienze maturate sui territori, per realizzare le più vincenti convergenze che coniughino vantaggi ambientali, economici e sanitari con l'efficienza degli approcci. Sono proprio le complessità che si manifestano sui territori e in contesti reali che stimolano risposte efficaci, qualità inespresse e che determinano impulsi e accelerazioni di processi innovativi.

La crisi pandemica e le opportunità derivanti dal Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza, consentono di fornire risposte nuove a problemi spesso trascurati e che hanno assunto caratteristiche inedite e, nel settore delle bonifiche, la scienza potrà continuare ad esprimere il meglio di se, anche attraverso un percorso di transizione che punti all'efficienza, alla centralità della persona e alla qualità ambientale.

Tra le righe del volume si riconoscono tracce della nostra identità italiana, i nostri valori, la nostra inventiva e ingegnosità che compongono una grande tradizione anche di intellettualità scientifica, di capacità di ricerca e d'innovazione: elementi che consentono di competere nell'arduo confronto competitivo che ogni giorno si consuma sia sul piano scientifico che con il mondo produttivo di grandi aree economiche extraeuropee. Sul piano nazionale, le politiche particolarmente attente alle questioni dei siti contaminati, sia all'interno di aree industriali, che in ambiti urbani e oggi anche in aree agricole, offrono interessanti opportunità per una crescita sostenuta e qualificata delle imprese che puntino sull'innovazione e sull'ulteriore sviluppo e affinamento di tecnologie, utilizzando investimenti privati e ben mirati investimenti pubblici. In questa direzione, la competitività delle imprese si gioca sulla qualità delle innovazioni e sulla qualità dei prodotti e servizi che ne conseguono, che traggono fattori di successo non tanto dal valore di bilancio delle attività materiali, quanto dal *know-how* e dalle competenze distintive. Ed è con questo spirito costruttivo e collaborativo che acquista sempre più autorevolezza dalla conoscenza scientifica, alimentando la fiducia nella ripresa.

DANIELE BALDI. Nato a Roma, laureato con lode in Scienze Geologiche, vanta una lunga esperienza nella progettazione ed esecuzione di caratterizzazioni e bonifiche ambientali per il comparto suolo e acque sotterranee. È socio fondatore dello Studio Associato Earthwork. Fa parte del comitato scientifico della Rivista “Acque Sotterranee - Italian Journal of Groundwater” ed è responsabile per la Società Italiana di Geologia Ambientale - APS dell'area tematica “Caratterizzazione e Bonifica Siti Inquinati”. Oltre la presente pubblicazione ha curato le monografie allegate alla rivista “Geologia dell'Ambiente” *Rischio amianto in Italia: da minerale pregiato a minaccia per la salute e per l'ambiente* e *Bonifica dei Siti Inquinati*.

VITO FELICE URICCHIO. Nato a Bitonto (BA), già Direttore f.f. dell'Istituto di Ricerca sulle Acque del Consiglio Nazionale delle Ricerche che, con le sue sedi di Roma, Bari e Milano, offre supporto tecnico-scientifico all'Unione Europea, al Parlamento, al Governo e alle Regioni. È autore di numerose pubblicazioni e svolge attività scientifiche che affrontano i temi della gestione integrata delle informazioni ambientali, con l'applicazione delle tecnologie della logica Fuzzy e del Data mining. Svolge attività di collaborazione scientifica con contesti accademici e industriali che hanno portato allo sviluppo di sensoristica avanzata. Ha ottenuto importanti riconoscimenti tra cui 2 medaglie del Presidente della Repubblica.

