



Assessorato alla Scuola, Formazione Professionale,
Università, Lavoro e Pari Opportunità.



ALMA MATER STUDIORUM UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

Sede di Rimini

CONSORZIO ASSOFORM RIMINI

MASTER UNIVERSITARIO INTEGRATO DI PRIMO LIVELLO

“TECNOLOGIE E CERTIFICAZIONI AMBIENTALI”

Tesi di Master in Tecnologie e Controllo Bonifica Siti Contaminati
Prof. Fabio Fava

Enhanced Natural Attenuation:
**valutazione dell'applicabilità di un trattamento di
tipo biologico all'interno di un progetto di bonifica
in esecuzione, atto alla rimozione di una miscela di
idrocarburi da un acquifero superficiale**

Direttore del Master:

Chiar.mo Prof. **LUCIANO MORSELLI**

Presentata da:

Dott. **FARNÉ LORENZO**

Tutor Aziendale Petroltecnica:

Dott. Ing. **ALBERTO DEAMBROGIO**

Anno Accademico 2004-2005



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

CONSORZIO
UNIVERSITARIO
FORMAZIONE
POST LAUREA



SYMPOSIUM
Università di Bologna, Ferrara,
Modena e Reggio-Emilia Parma



ASSOform
RIMINI

Ai miei nonni

BRUNA e CESARINO

INES e FERDINANDO

Vorrei ringraziare coloro attraverso i quali è stato possibile realizzare questo mio elaborato di tesi, che mi ha donato crescita formativa, umana e professionale.

In primo luogo Petroltecnica S.r.l., l'Azienda che mi ha dato la possibilità di svolgere un'esperienza di stage interessante, coinvolgente e professionalizzante, capace di offrirmi un approfondito quadro nel settore delle bonifiche di siti contaminati, e la Direzione Aziendale, nella persona del dott. Stefano Di Nauta, per la disponibilità totale alla partecipazione al Master.

Inoltre, desidererei porgere i miei ringraziamenti al Tutor Aziendale, Ing. Alberto Deambrogio, il quale ha reso possibile la riuscita materiale di questa mia formazione post laurea.

Infine, vorrei ringraziare l'Alma Mater Studiorum - Università di Bologna - Facoltà di Chimica Industriale - Sede di Rimini ed il Consorzio Assoform di Rimini, rispettivamente nelle persone del prof. Luciano Morselli e della dott.sa Marzia Canini, che attraverso il loro costante impegno mi hanno permesso di ampliare ed integrare la mia formazione e professionalità nel settore ambientale.

INDICE

SCOPO DELLA TESI.....	1
INTRODUZIONE	2
1.1 IL BIORISANAMENTO AMBIENTALE.....	2
<i>1.1.1 CENNI STORICI.....</i>	<i>2</i>
<i>1.1.2 CENNI ECONOMICI.....</i>	<i>5</i>
<i>1.1.3 CENNI LEGISLATIVI.....</i>	<i>6</i>
<i>1.1.4 LE TECNOLOGIE DI BONIFICHE AMBIENTALI.....</i>	<i>10</i>
<i>1.1.5 LA PROCEDURA DI BONIFICA</i>	<i>16</i>
<i>1.1.6 I PROCESSI DI MIGRAZIONE DEGLI INQUINANTI.....</i>	<i>21</i>
<i>1.1.7 LA MICROBIOLOGIA DEL BIORISANAMENTO</i>	<i>22</i>
1.2 IL BIORISANAMENTO DAGLI IDROCARBURI.....	25
<i>1.2.1 GLI IDROCARBURI.....</i>	<i>26</i>
<i>1.2.2 LA DEGRADAZIONE DEGLI IDROCARBURI.....</i>	<i>30</i>
<i>1.2.3 IL METIL-TER-BUTIL-ETERE (MTBE)</i>	<i>32</i>
DESCRIZIONE SPERIMENTALE	34
2.1 CARATTERIZZAZIONE DEL SITO.....	35
<i>2.1.1 ANDAMENTO DELLA FALDA</i>	<i>35</i>
<i>2.1.2 ANALISI DEI CONTAMINANTI.....</i>	<i>37</i>
<i>2.1.3 ANALISI DEI PARAMETRI BIOLOGICI</i>	<i>39</i>
ANALISI STORICA DEL SITO.....	41
3.1 INTERVENTI DI BONIFICA SVOLTI.....	41
3.2 INQUADRAMENTO MORFOLOGICO, GEOLOGICO ED IDROGEOLOGICO.....	44
3.3 GEOLOGIA ED IDROGEOLOGIA LOCALI	46
3.4 CARATTERIZZAZIONE STORICA DEL SITO.....	47
RISULTATI E DISCUSSIONE.....	48
4.1 CARATTERIZZAZIONE DEL SITO.....	48
<i>4.1.1 ANDAMENTO DELLA FALDA</i>	<i>48</i>
<i>4.1.2 ANALISI DEI CONTAMINANTI.....</i>	<i>51</i>
<i>4.1.3 ANALISI DEI PARAMETRI BIOLOGICI</i>	<i>56</i>

4.2 VALUTAZIONE DELL'APPLICABILITÀ DELLA ENHANCED NATURAL ATTENUATION	59
CONCLUSIONI	60
BIBLIOGRAFIA	61
APPENDICI	71

SCOPO DELLA TESI

In questa tesi è stata affrontata l'applicabilità di un trattamento di *Bioremediation* all'interno di un progetto di bonifica in esecuzione, atto alla rimozione di una miscela di idrocarburi da una falda contaminata ubicata in provincia di Milano.

Gli obiettivi di questo studio possono essere così sinteticamente definiti:

- verifica ed elaborazione dei dati storici: è opportuno conoscere dettagliatamente tutte le attività di caratterizzazione e di bonifica che si sono svolte e che ancora si svolgono nell'area oggetto di studio. In tale modo si raccolgono le informazioni che consentono di impostare eventuali ulteriori indagini, accertamenti ed ispezioni al fine di poter ricostruire e valutare la situazione storica ed attuale del sito contaminato [1,2,3];
- raccolta ed elaborazione dei dati associati alle reazioni di ossidazione biologica: solo attraverso la piena conoscenza dello stato dell'arte dei parametri biochimici associati ai processi di ossidazione biologica è possibile orientare la bonifica di un sito contaminato da idrocarburi verso una strategia di tipo biologico. La valutazione della biodegradazione, infatti, indica se e quanto la matrice inquinata ha naturali capacità di biodegradazione e quindi da essenziali indicazioni sulla biotrattabilità del sito, che possono poi essere sfruttate e potenziate in uno specifico processo di biorisanamento [4, 5, 6, 7];
- monitoraggio dei parametri durante la bonifica: con un mirato piano di investigazione in opera è possibile seguire il trend dei diversi parametri, stimando le effettive cinetiche di rimozione del contaminante dalla matrice inquinata. Tale attività è di notevole importanza perché dà una valutazione oggettiva dell'efficacia del sistema di bonifica installato e consente di ricostruire il trend evolutivo dello stato qualitativo delle acque di falda contaminate [5, 8, 9, 10].
- valutazione generale dell'acquifero: in base al tipo, al grado ed all'estensione dell'inquinamento rilevato e rispetto alle specifiche caratteristiche ambientali ed antropiche del sito, è possibile valutare le condizioni generali del sito, correlando i parametri chimico-fisici con quelli biologici. Tale valutazione è basilare per poter valutare l'applicabilità di un trattamento di *Enhanced Natural Attenuation* [1,4].

INTRODUZIONE

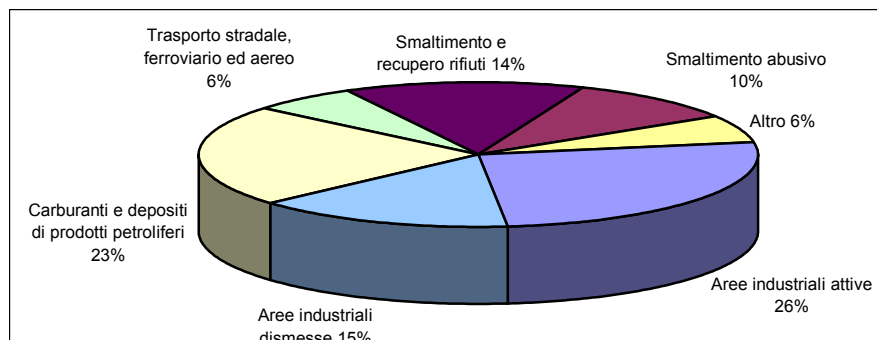
1.1 IL BIORISANAMENTO AMBIENTALE

1.1.1 CENNI STORICI

I processi di inquinamento ambientale hanno sia origine naturale che artificiale: i primi sono associabili a fenomeni di decadimento di materiali, di combustioni naturali e di processi eruttivi, mentre quelli antropici sono legate all'industrializzazione. Col passare degli anni tali problemi sono cresciuti di pari passo all'aumento della popolazione, alla crescita industriale ed alla notevole differenziazione dei processi produttivi [11]. In questo contesto le città si sono rapidamente e disordinatamente espanse, con infrastrutture inadeguate alle nuove esigenze ed inglobando le aree industriali limitrofe. Il successivo processo di terziarizzazione dell'economia ha determinato l'abbandono di tali aree industriali a favore di localizzazioni più gradite dal punto di vista della accessibilità e della conflittualità del tessuto urbano, non più in grado di sostenere l'impatto di attività causa di traffico ed inquinamento. Il trasferimento delle attività produttive dalle città non ha eliminato però l'impatto negativo che queste hanno lasciato sull'ambiente, dovuto alla presenza di molteplici sostanze di varia natura e pericolosità con conseguenti rischi di contaminazioni del suolo, del sottosuolo e delle acque superficiali e di falda. D'altra parte, a fronte di una continua domanda di spazi per l'insediamento residenziale, attività terziarie e di servizio legata ad una carenza oggettiva di aree libere, ha portato le aree industriali dismesse ad avere un nuovo ed appetibile ruolo nello scenario urbano [12].

Buona parte dei casi di contaminazione avviene nelle aree industriali, siano esse attive (26%) o dismesse (15%). Altre cause di inquinamento sono connesse alle attività di smaltimento e recupero rifiuti, siano esse autorizzate (14%) o abusive (10%), sono attribuibili a perdite di serbatoi interrati (23%) o sono derivate da sversamenti accidentali dovuti ad incidenti stradali, ferroviari o aerei (6%) (Figura 1.1) [13].

Figura 1.1 Principali attività fonte di inquinamento in Italia



Fonte: ARPA Piemonte, 2002

I problemi di contaminazione delle acque superficiali e dell'aria sono stati affrontati a partire dagli anni '70, mentre l'inquinamento dei suoli e delle acque sotterranee sono stati largamente sottostimati in tutti i paesi industrializzati. Era convinzione comune che tale ecosistema avesse capacità intrinseche di autorisanamento, praticamente infinite, e che non necessitasse di alcun intervento umano. Tale ipotesi nasceva da una certa inerzia mentale, ma anche dall'esperienza del passato quando le attività umane inquinanti erano molto più limitate [10]. Difatti, fino agli inizi degli anni '80 la percezione della contaminazione dell'ambiente e del territorio nei paesi maggiormente industrializzati era generalmente associata ad incidenti relativamente rari, con conseguenze difficilmente valutabili, ma potenzialmente catastrofiche per la salute e per l'ambiente. La risposta politica che ne è derivata è stata rivolta ad ottenere il massimo controllo dei rischi. Secondo tale approccio, la contaminazione doveva essere rimossa totalmente o completamente confinata [13].

Solo a partire dagli anni '80 è maturata la consapevolezza che il suolo andasse tutelato e preservato dall'inquinamento: negli USA il governo federale diede, da allora, un forte impulso a tale problematica, emanando il primo organico regolamento a tutela della qualità ambientale del suolo, detta "*Comprehensive Enviromental Response, Compensation and Liabilty Act*" (CERCLA). Tale normativa affidava ai risultati dell'analisi del rischio sia la decisione della necessità di intervenire sia gli obiettivi di rimozione dei contaminanti da raggiungere. Il governo americano, inoltre, istituì il *Superfund*, un programma di gestione integrata della problematica della bonifica dei siti inquinati di interesse nazionale, stimolò l'innovazione tecnologica del settore e rese disponibili ingenti risorse economiche per la bonifica dei siti contaminati, pari a 1,6 miliardi di US \$ [3, 8, 14].

Il Giappone, negli stessi anni, invece basò le norme ambientali su limiti tabellari che definivano, a livello nazionale, le massime concentrazioni ammissibili nelle emissioni di sostanze inquinanti, derogando ad organismi locali eventuali specifici piani d'intervento di bonifica, in funzione del livello di compromissione dell'ambiente [3].

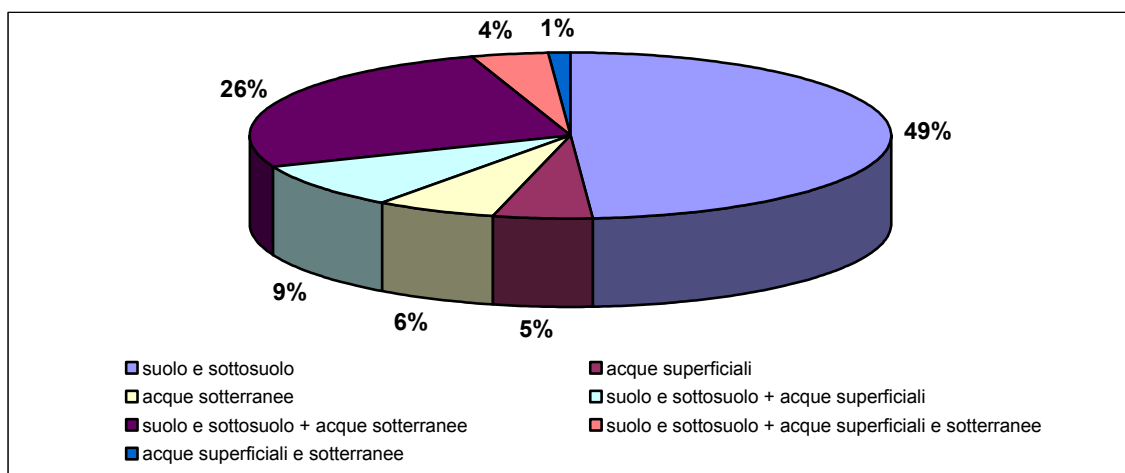
In Europa la consapevolezza della necessità di dover salvaguardare la qualità del suolo è maturata con anni di ritardo rispetto ad USA e Giappone: alla fine degli anni '80 l'Olanda, per prima, regolamentò la qualità ambientale dei suoli (*Soil Protection Act*, 1987). Da tale momento diversi paesi europei hanno affrontato il problema dei siti contaminati, anche se non sempre con atti normativi specifici [5, 6]. Negli anni '90 l'Unione Europea ha emanato diverse direttive in campo ambientali, enunciando una serie di principi generali (prevenzione, precauzione, correzione alla fonte, chi inquina paga), richiamati recentemente nell'Articolo 174 Comma 2 del Trattato Europeo di Roma del 29 Ottobre 2004, senza dare agli Stati Membri un'unica ed organica normativa nel settore delle bonifiche ambientali [3, 8]. Recentemente, con il *Sixth Environmental Action Programme the European Union*, l'UE ha stabilito che risulta necessario prevenire la degradazione del suolo in Europa [16, 17]. Le strategie atte a perseguire tale scopo sono state presentate dalla

Commissione Europea nella Comunicazione COM 2002/179 intitolata “Towards an EU Thematic Strategy for Soil Protection”, in cui le più gravi minacce per il suolo sono, in ordine di importanza, l’erosione, la contaminazione, la diminuzione del contenuto di sostanza organica, la riduzione della biodiversità, l’urbanizzazione indiscriminata, la salinizzazione, il dissesto idrogeologico e le alluvioni. Per affrontare tali pericoli, la Commissione Europea ha istituito cinque gruppi tecnici di lavoro (TWGs), tra cui il *Technical Working Group Contamination* [18].

In Italia, il problema della contaminazione dei terreni e delle falde è stato trattato a livello istituzionale e recepito in tutta la sua gravità solo recentemente, dove a partire dal 1997, in notevole ritardo rispetto agli altri paesi membri dell’UE, sono stati emanati più provvedimenti legislativi, tra cui il D.Lgs. n. 22/97, il D.Lgs. n. 152/99, il D.M. n. 471/99, che hanno fornito degli strumenti normativi omogenei sul territorio nazionale per fronteggiare i problemi della gestione dei rifiuti, della tutela delle risorse idriche e quello, ad essi connessi, della bonifica dei siti contaminati [19].

Nella seguente figura (Figura 1.2) sono rappresentate le diverse matrici ambientali attualmente coinvolte da fenomeni di inquinamento in Italia.

Figura 1.2 Matrici ambientali coinvolte da fenomeni di inquinamento in Italia



Fonte: ARPA Piemonte, 2002

1.1.2 CENNI ECONOMICI

La continua e crescente sensibilizzazione dei cittadini, delle associazioni no profit ed ambientaliste e delle pubbliche amministrazioni sulle tematiche in campo ambientale, ha generato notevoli pressioni ed interessi socio-economici. Tali fattori hanno portato, negli ultimi decenni, ad un rilevante e continuo sviluppo economico nel settore del risanamento ambientale, il quale ha così acquisito un sempre maggiore peso internazionale [20]. Basti pensare che il volume di vendita di prodotti e servizi ambientali nel mercato USA, è passato da 27 milioni di US \$ di fatturato, agli inizi degli anni '80, a 1,7 miliardi di US \$, agli inizi degli anni '90, ed a 6.5 miliardi di US \$ alla fine degli anni '90, con un trend d'incremento annuo del 5 % [3, 14, 21].

Nell'ultimo decennio il numero dei siti contaminati nei paesi più industrializzati è cresciuto esponenzialmente ed è divenuto così un esteso problema di varia intensità ed importanza, molto più diffuso di quanto si potesse inizialmente stimare [20]. Un recente rapporto dell'USEPA, *United States Environmental Protection Agency, – Office of Solid Waste and Emergency Response*, stima che il mercato annuo delle attività legate alla bonifica di siti contaminati in USA è di circa 6-8 miliardi di US \$ e che i siti da bonificare siano circa 294.000, composti in minima parte da aree già conosciute ma soprattutto da siti che saranno scoperti nei prossimi trenta anni e con un costo approssimativo di bonifica di almeno 209 miliardi di US \$ [22].

Un recente censimento dell'EEA, *European Environmental Agency*, raccoglie in maniera complessiva i dati disponibili di diversi europei, anche se risultano disomogenei tra loro per le modalità di esecuzione dei censimenti da cui derivano. Dal rapporto si evince comunque che il mercato legato alle bonifiche dei siti contaminati è stimato approssimativamente a 137 miliardi di €, che i siti contaminati già identificati sono nel complesso circa 350.000 e che ammontano a circa 1.870.000 i siti potenzialmente contaminati presenti sul territorio degli Stati Membri dell'UE [8].

In Italia censimenti fatti, e tuttora incompleti, hanno evidenziato l'esistenza di almeno 12.000 siti contaminati, originati per la maggior parte da discariche incontrollate e aree industriali dismesse. Una recente stima approssimativa del Ministero dell'Ambiente indica in circa 30.000 il numero di siti potenzialmente contaminati, con un mercato delle attività legate alla bonifica pari a circa 36 miliardi € [3, 8, 14].

All'interno di questo consistente mercato legato alle bonifiche dei siti contaminati, una quota importante è stata conquistata dalla *Bioremediation*. In particolare, nel segmento della bonifica dei siti inquinati da idrocarburi, tale tecnologia ha raggiunto una posizione di vantaggio rispetto alle tecnologie concorrenti [3, 9].

1.1.3 CENNI LEGISLATIVI

In Europa non vi è tuttora a livello legislativo un'unica, chiara, organica ed esaustiva disposizione comunitaria in merito alla bonifica di siti contaminati: ogni paese è dotato di una propria normativa, basata su linee guida generali date dall'UE, che risulta pertanto differente sia nei contenuti e nelle filosofie che nei tempi di promulgazione ed attuazione del processo di risanamento ambientale [13]. Solo recentemente è stata emanata una Direttiva Comunitaria, DIR 2004/35/CE, e non ancora recepita da molti Stati Membri, tra cui l'Italia, il cui obiettivo è l'istituzione di una disciplina comune per la prevenzione e riparazione del danno ambientale a costi ragionevoli: tale normativa definisce specificatamente le responsabilità ambientali in tali discipline [23].

L'Italia ha, per molti anni, detenuto il primato negativo tra gli Stati Membri nel ritardo recepimento delle Direttive Comunitarie in materia ambientale. Dalla creazione del Ministero dell'Ambiente con la Legge 349 dell'8 Luglio 1986, si è poi avviata un'intensa fase di legiferazione che ha portato ad un sostanziale allineamento dell'Italia al diritto europeo. La normativa ambientale italiana, difatti, deriva quasi esclusivamente dai recepimenti delle direttive comunitarie, promulgate a partire dagli anni '90 dall'UE [3, 13].

Le prime norme italiane inerenti ai siti contaminati sono [8, 9]:

- Legge n. 441 del 29.10.1987, che affida alle Regioni del compito di predisporre e approvare i Piani per la Bonifica delle aree inquinate, definendo le priorità degli interventi di risanamento ambientale da compiersi a breve e medio termine;
- Legge n. 475 del 09.11.1988, che destina risorse finanziarie alle Regioni per l'aggiornamento dei Piani di Bonifica delle aree inquinate;
- Decreto Ministeriale n. 185 del 16.05.1989, che sancisce i criteri e le linee guida per l'elaborazione e la predisposizione in modo uniforme da parte delle Regioni dei Piani di Bonifica, sulla base di uno specifico "Censimento dei Siti Potenzialmente Contaminati".

Successivamente sono stati emanati dal Ministero dell'Ambiente, di concerto con i Ministeri del Commercio e Artigianato, dell'Industria e della Salute, i noti D.Lgs. 22/97 [24], e successive modifiche ed integrazioni, ed il suo regolamento attuativo, il D.M. 471/99 [19], due norme che disciplinano organicamente il settore della bonifica e del ripristino ambientale dei siti inquinati. Con tali Decreti il Legislatore italiano ha ritenuto necessario sia superare le diverse normative locali esistenti, tra l'altro presenti solo in alcune regioni, sia anticipare eventuali dettagli comunitari in materia ambientale [3, 8].

Il D.Lgs. n. 22 del 05 Febbraio 1997, conosciuto come "Decreto Ronchi", è una legge quadro sui rifiuti che deriva direttamente dall'attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e

94/62/CE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio. Tale Decreto ha abrogato le precedenti norme legate alle bonifiche dei siti contaminati ed è stato aggiornato, da ultimo, con la Legge 15 Dicembre 2004 e pubblicata in Gazzetta Ufficiale n. 302 del 27 dicembre 2004 [13]. Questa normativa tratta espressamente per la prima volta di “Bonifica e ripristino ambientale dei siti inquinati” nell’art. 17 ma delega all’emanazione di un successivo Decreto Attuativo le specifiche tecniche. I più significativi aspetti trattati da tale articolo sono [24, 25]:

- il responsabile della bonifica (comma 2): “*Chiunque cagiona, anche in maniera accidentale, il superamento dei limiti di cui al comma 1, lettera a), ovvero determina un pericolo concreto ed attuale di superamento dei limiti medesimi, e' tenuto a procedere a proprie spese agli interventi di messa in sicurezza, di bonifica e di ripristino ambientale delle aree inquinate e degli impianti dai quali deriva il pericolo di inquinamento*”;
- le tempistiche di attuazione delle opere di bonifica (commi 2 e 5);
- le competenze dello Stato, delle Regioni e degli Enti Locali (commi 2, 3, 4 e 9);
- la certificazione dell’avvenuta bonifica (comma 8): “*Il completamento degli interventi previsti dai progetti di cui al comma 2, lettera c) , e' attestato da apposita certificazione rilasciata dalla Provincia competente per territorio*”;
- la bonifica è un onere reale sulla proprietà (comma 10): “*Gli interventi di messa in sicurezza, di bonifica e di ripristino ambientale costituiscono onere reale sulle aree inquinate di cui ai commi 2 e 3*”;
- la predisposizione da parte delle Regioni dell’anagrafe dei siti da bonificare (comma 12): “*Le Regioni predispongono sulla base delle notifiche dei soggetti interessati ovvero degli accertamenti degli organi di controllo un'anagrafe dei siti da bonificare*”;
- la gestione dei siti di bonifica di interesse nazionale (comma 14): “*I progetti relativi ad interventi di bonifica di interesse nazionale sono presentati al Ministero dell'ambiente ed approvati, ai sensi e per gli effetti delle disposizioni che precedono, con decreto del Ministro dell'ambiente, di concerto con i Ministri dell'industria, del commercio e dell'artigianato e della sanità, d'intesa con la Regione territorialmente competente*”;
- i profili sanzionatori (articolo 51 bis D.Lgs. 22/99): “*Chiunque cagiona l'inquinamento o un pericolo concreto ed attuale di inquinamento, previsto dall'articolo 17, comma 2, e' punito con la pena dell'arresto da sei mesi a un anno e con l'ammenda da lire cinque milioni a lire cinquanta milioni se non provvede alla bonifica secondo il procedimento di cui all'articolo 17...*”.

Il successivo decreto attuativo, emanato con un ritardo di circa due anni e mezzo rispetto alla norma generale, è il conosciuto D.M. n. 471 del 25 Ottobre 1999. Tale Decreto Ministeriale tratta dei criteri, procedure e

modalità per la messa in sicurezza, la bonifica ed il ripristino ambientale dei siti inquinati, come richiesto dal comma 1 dell'art. 17 del D.Lgs. 22/99, e si propone di disciplinare altri aspetti fondamentali per una corretta valutazione, progettazione e realizzazione degli interventi di bonifica. In esso sono state definite le concentrazioni limite ammissibili (C.L.A.) della contaminazione dei suoli e delle acque (in relazione alla destinazione d'uso dei siti), le procedure di riferimento per il prelievo e l'analisi dei campioni, la procedura di autodenuncia del sito contaminato, il censimento dei siti potenzialmente inquinanti ed i criteri per l'individuazione dei siti inquinati d'interesse nazionale. Si è così stabilito un regolamento basato sull'utilizzo di rigidi limiti tabellari (Appendice 1) che delineano il confine tra un sito contaminato, e quindi da bonificare, ed un sito non contaminato, per cui idoneo alle destinazioni d'uso di tipo industriale/commerciale o verde pubblico/residenziale/privato [3, 14].

Tale decreto si suddivide in 18 articoli che fissano l'iter da compiersi in un sito contaminato: si parte dalla caratterizzazione del sito, per poi passare alla valutazione del livello di inquinamento ed alla progettazione degli interventi da compiersi e si conclude con la realizzazione degli interventi di risanamento e monitoraggio da svolgere. Inoltre presenta 5 allegati tecnici che riportano i valori di concentrazione limite accettabile nel suolo, nel sottosuolo e nelle acque sotterranee in relazione alla specifica destinazione d'uso dei siti ed i criteri di accettabilità per le acque superficiali (Allegato 1), contengono le procedure di riferimento per il prelievo e l'analisi dei campioni (Allegato 2), fissano i criteri generali per la messa in sicurezza d'emergenza, la bonifica ed il ripristino ambientale, le misure di sicurezza permanenti e gli interventi in cui si faccia ricorso a batteri autoctoni selezionati, OGM e stimolanti batterici (Allegato 3), stabiliscono i criteri per la redazione del progetto di bonifica (Allegato 4) e presentano gli schemi di modello da adottare per la certificazione di avvenuta bonifica, messa in sicurezza permanente o bonifica con misure di sicurezza (Allegato 5).

In seguito all'emanazione del D.M. 471/99, si sono riscontrate diverse problematiche applicative, tra cui ricordiamo:

- i valori limite di accettabilità da applicare alle acque emunte e trattate, da scaricare in fogna o in un corpo idrico superficiale;
- i valori di accettabilità delle contaminazioni dei suoli ad uso agricolo;
- la congruità delle C.L.A. per determinate sostanze inquinanti, come i PCB, che presentano valori limite difficilmente misurabili con le normali tecnologie d'indagine;
- l'assenza di sostanze non associabili tossicologicamente affini, come l'MTBE, che si è rivelato tossico non cancerogeno ma non affine ad altri composti tabellati.

Oltre a tali leggi, il Legislatore ha sentito la necessità di normare ulteriormente il settore delle bonifiche ambientali [8, 25]:

- Legge n. 426 del 09.12.1998, che definisce i primi 15 "Siti di Interesse Nazionale";
- Decreto Ministeriale n. 185 del 13.09.1999, che fissa i metodi ufficiali di analisi chimica del suolo;
- Legge n. 388 del 23.12.2000, che concede una sanatoria per alcuni illeciti pregressi, specifica il concetto di "costi sopportabili" e definisce altri 3 "Siti di Interesse Nazionale";
- Legge n. 93 del 23.03.2001, che ridefinisce il concetto di "costi sopportabili" e norma specificatamente le terre e rocce da scavo;
- Decreto Ministeriale n. 468 del 18.09.2001, che costituisce il "Programma Nazionale di Bonifica e Ripristino Ambientale dei Siti Inquinati", individua gli interventi prioritari di interesse nazionale, definisce la possibilità di beneficiare di contributi pubblici per le bonifiche e indica 23 nuovi "Siti di Interesse Nazionale";
- Legge n. 443 del 21.12.2001, che legifera nell'ambito delle terre e rocce da scavo;
- Decreto Ministeriale n. 138 del 25.03.2002, che rettifica il D.M. del 13.09.1999 riguardante l'approvazione dei metodi ufficiali di analisi chimica del suolo;
- Decreto Ministeriale n. 175 del 08.07.2002, che stabilisce i metodi ufficiali di analisi microbiologica del suolo;
- Legge n. 179 del 31.07.2002, che introduce il concetto di "*project financing*" per la realizzazione delle bonifiche, definisce come individuare il soggetto al quale affidare le attività di bonifica di Siti di Interesse Nazionale ed indica 9 nuovi "Siti di Interesse Nazionale";
- Legge Delega n. 308 del 15.12.2004, per l'emanazione dei Testi Unici Ambientali che definiscono diversi criteri generali tra cui:
 - adottare una diversa previsione di bonifica in funzione del fatto che il sito sia produttivo o dismesso;
 - gli obiettivi di qualità ambientale devono essere conseguiti attraverso la valutazione dei rischi sanitari e ambientali tenendo conto dell'approccio tabellare;
 - favorire la conclusione di accordi di programma tra soggetti privati ed amministrazioni pubbliche.

Tali normative hanno solo in parte fatto chiarezza sui dubbi che sono sorti in seguito al D.Lgs. 22/97 e al D.M. 471/99 ed hanno portato, nel complesso, a definire 50 "Siti di Interesse Nazionale", destinando circa 550 milioni di €, circa il 18% del budget richiesto per la loro bonifica [9].

1.1.4 LE TECNOLOGIE DI BONIFICHE AMBIENTALI

La più diffusa tecnologia di recupero di siti inquinati è il conferimento in discarica che, sebbene costituisca a volte l'unica alternativa praticabile, non risolve veramente il problema della contaminazione ma si limita a trasferirla nello spazio e nel tempo, con elevati costi e perdita del suolo stesso [10]. Tale soluzione risulta poco gradita sia dalle *Governance* locali e comunitarie, che preferiscono prevenire e ridurre per quanto possibile l'impatto ambientale causato dalle discariche di rifiuti, sia dai cittadini e dalle associazioni no profit ed ambientaliste, che preferiscono soluzioni alternative alle discariche. Questo orientamento è palesato sia dalle recenti normative comunitarie in merito, come la direttiva DIR 99/31/CE del Consiglio del 26 Aprile 1999 relativa alle discariche di rifiuti ed il Trattato Europeo di Roma del 29 Ottobre 2004, sia dai vari "*Stakeholders*" che in questi anni hanno promosso e trattato diffusamente la tematica dello Sviluppo Sostenibile, cioè "*...quello sviluppo che risponde alle necessità del presente senza compromettere la capacità delle generazioni future di soddisfare le proprie...*" [15, 17, 20, 26, 27].

Di conseguenza, si sono sviluppate molteplici tecnologie di bonifica alternative al conferimento in discarica, le quali permettono di eliminare o rendere innocui contaminanti ambientali [3].

L'applicabilità delle diverse tecnologie di bonifica va valutata in funzione di una serie di parametri connessi sia alla tipologia dell'inquinante, sia alle caratteristiche della matrice contaminata [28]. Tali parametri sono:

- **tipologia del sito:** caratteristiche geologiche (p.e. litologia e stratigrafia) ed idrogeologiche (p.e. permeabilità e profondità di falda) del sito [3, 9, 28];
- **matrice ambientale da trattare:** suolo, sedimento, fango, acque superficiali e sotterranee [3, 9, 14, 28];
- **tipologia di inquinanti presenti:** organici volatili, organici semivolatili, organici non volatili, inorganici [3, 9, 14, 28];
- **concentrazioni e caratteristiche chimico-fisiche degli inquinanti:** densità, solubilità in acqua e in solventi organici, volatilità, stabilità, coefficienti d'adsorbimento (K_{oc}) e di partizione ottanolo-acqua (K_{ow}), stato di aggregazione, temperature di fusione e d'evaporazione [3, 9, 14, 28];
- **età dell'inquinamento:** in un sito storicamente contaminato, la popolazione batterica presente ha avuto la possibilità di selezionarsi e divenire capace di biodegradare la sostanza inquinante, mentre se la contaminazione è recente i microrganismi non hanno, probabilmente, acquisito tale capacità [3, 9, 14]. Per contro, una contaminazione antica è in percentuale molto più ricca delle frazioni pesanti degli inquinanti, che hanno maggiore tossicità e recalcitranza [4, 9];
- **attività microbica della matrice** [3, 9, 28].

Una volta stabilite le tecnologie di bonifica applicabili per lo specifico sito in esame, si attua un ulteriore *screening* in funzione dei seguenti criteri:

- **estensione della zona contaminata e spazio disponibile per il trattamento:** non tutte le tecnologie possono essere applicate per aree notevolmente estese e possono necessitare di ampi spazi per l'installazione del cantiere di bonifica [3, 28];
- **accesso al sito e vicinanza degli insediamenti:** zone difficilmente raggiungibili e la vicinanza a centri urbani possono dare notevoli limitazioni sulla scelta del processo di bonifica da utilizzare [3];
- **durata, rese, costi ed eventuali effetti indesiderati degli interventi di bonifica,** tali fattori sono quelli che incidono più degli altri nella scelta della tecnologia di bonifica [3, 14];
- **valore aggiunto del sito dopo l'intervento di bonifica** [3];

Rispetto alla modalità operativa d'intervento, le tecnologie di bonifica sono suddivise in [3, 9, 14, 28]:

- ***in situ*:** l'intervento non implica la movimentazione o rimozione della matrice inquinata;
- ***ex situ*:** l'intervento implica l'escavazione o la rimozione del materiale contaminato ed il successivo trattamento. Tale modalità può essere distinta in:
 - a) *on site*, cioè all'interno della stessa area da bonificare;
 - b) *off site*, cioè al di fuori del sito contaminato, in idonei impianti di trattamento autorizzati o in discariche per lo smaltimento.

In funzione del processo di degradazione del contaminante, le tecnologie di bonifica vengono suddivise in:

I. Tecnologie di bonifica non biologiche: sfruttano proprietà chimico - fisiche (solubilità in acqua ed in solventi organici, volatilità, partizione di fase, reazioni chimiche, temperatura) per attuare la decontaminazione degli inquinanti presenti [3, 9]. Tra esse abbiamo:

- **soil washing (SW):** metodica *on site* che utilizza l'acqua, per solubilizzare - estrarre l'inquinante (es. metalli pesanti e pesticidi), e processi meccanici, per isolare la frazione fine del suolo in cui sono concentrati la maggior parte degli inquinanti. La mobilitazione del contaminante può essere aumentata arricchendo l'acqua con additivi (acidi, basi, surfattanti, chelanti). Il contaminante presente nei reflui in uscita sarà opportunamente trattato [3, 9, 14, 28, 29, 30, 31];
- **estrazione con solventi:** processo *on site* che utilizza solventi organici (non tossici o pericolosi per l'ambiente) per l'estrazione dell'inquinante dal suolo. I solventi sono poi recuperati (per ovvi motivi economici) ed il contaminante in forma concentrata viene opportunamente trattato e smaltito [3, 9, 28, 32];
- **soil vapor extraction (SVE):** efficace tecnologia *in situ* atta a ridurre la concentrazione dei componenti organici volatili (VOC) presenti nella

zona insatura del terreno. Essa consiste nell'applicazione del vuoto tramite pozzi installati in prossimità della zona contaminata, con conseguente aspirazione e trattamento (generalmente con filtri a carboni attivi o con ossidatori catalitici o rigenerativi) dei vapori organici presenti [3, 9, 28, 29, 33, 34, 35];

- air sparging (AS): processo di risanamento *in situ* capace di diminuire le concentrazioni dei VOC adsorbiti dal suolo e disciolti in falda. Si basa sull'iniezione di aria in pressione nella zona satura che favorisce il passaggio dei contaminanti dalla fase disciolta a quella di gas. Generalmente è accoppiata al *SVE* per recuperare i vapori [3, 9, 28, 35, 36, 37, 38];
- steam injection, questa tecnologia *in situ* simile all'*AS* e si basa sull'iniezione, attraverso pozzi, di vapore sovrasaturo nella zona satura per mobilitare ed estrarre i composti organici volatili (VOC) e semivolatili (SVOC). Solitamente è accoppiata al *SVE* per il recupero dei vapori [39, 40];
- barriere permeabili reattive (PRB), tale approccio *in situ* è indirizzato al trattamento delle falde tramite l'uso di barriere fisiche (costituite da pozzi o trincee) attrezzate con idonei materiali che intrappolano (p.e. carboni attivi) o distruggono chimicamente (p.e. materiali a lento rilascio di ossigeno o ossidi metallici) il contaminante [9, 28, 41];
- pump and treat (P&T): è la più utilizzata tecnica *ex situ* di bonifica delle falde contaminate. Questo metodo prevede la creazione di uno sbarramento idraulico, per effetto del pompaggio dell'acqua di falda da pozzi, ed il successivo trattamento delle acque emunte (solitamente con filtri a carboni attivi) prima del loro scarico in fogna o in un bacino idrico superficiale [9, 14, 28, 29];
- solidificazione/stabilizzazione: metodiche *in situ* e *ex situ* che hanno lo scopo di fissare fisicamente o chimicamente il contaminante all'interno di un reticolo cristallino o in una matrice polimerica, allo scopo di ridurre la tossicità e la mobilità. Successivamente, tale agglomerato viene rimosso e stoccato in discarica [28, 42, 43];
- desorbimento termico: processo *ex situ* che sfrutta la temperatura, compresa tra i 350°C ed i 560°C, ed il vuoto per rimuovere i contaminanti assorbiti dalla matrice inquinata. Solitamente è abbinata al *SVE* per il recupero dei vapori [14, 22, 44, 48];
- incenerimento: tale metodo *off site* si avvale di un bruciatore dove avviene l'ossidazione, per combustione a 870-1200 °C, dei composti organici da degradare. I gas ed il particolato in uscita vengono abbattuti per mezzo di opportuni filtri, prima di essere immessi in atmosfera [3, 14];
- vetrificazione, questa tecnologia *in situ* avviene tramite l'infissione nel terreno di elettrodi ad alto potenziale che portano il suolo a 1600°-2000°C: in tal modo si rimuovono i VOC e SVOC, che vengono raccolti in superficie ed inviati a trattamento, ed i composti organici non volatili e inorganici rimangono bloccati nel suolo (che risulta a

consistenza vetrosa dopo il trattamento). La vetrificazione è molto costosa e viene applicata esclusivamente quando non è possibile avere alternative tecnologiche ma vi è la necessità di messa in sicurezza del sito [3, 14].

II. Tecnologie di bonifica biologiche: tali sistemi sono altresì nominati di biorisanamento o *bioremediation* e sfruttano le capacità degradative dei microrganismi indigeni o esogeni, per detossificare, degradare e rimuovere i contaminanti ambientali [9, 28, 45, 46, 47]. Le metodologie più diffuse sono:

- *bioventing (BV) e biosparging (BS)*: sono tecnologie di biorisanamento *in situ* simili tra loro, in cui si stimola la degradazione microbica autoctona fornendo ossigeno atmosferico, mediante lance infisse nel suolo (*BV*) e nella falda (*BS*), e i nutrienti minerali, attraverso idonei dispersori detti *sparger*. Sono tecnologie che si caratterizzano per i bassi costi ed il modesto impatto ambientale ed sono particolarmente efficaci in suoli contaminati da idrocarburi di origine petrolifera [3, 9, 28, 29, 35, 38, 49];
- *natural attenuation (NA)*: è una metodologia *in situ* che si basa sulla riduzione della contaminazione per opera dei processi chimici, fisici e biologici che avvengono nell'ambiente (biodegradazione, dispersione, diluizione, adsorbimento, volatilizzazione, distruzione chimica, stabilizzazione). Tale approccio necessita di un accurato monitoraggio dei parametri chimico-fisico-biologici che sono alla base della decontaminazione del sito [3, 4, 9, 14, 28, 51];
- *landfarming*: tecnologia *on site* che consiste nel disporre uno strato, inferiore al metro, di materiale contaminato su una superficie non permeabile, assicurando nel tempo il mantenimento delle migliori condizioni per la degradazione microbica, attraverso il rivoltamento del suolo e l'aggiunta di nutrienti minerali [3, 9, 14, 29];
- *biopile*: tecnologia *on site* che prevede la formazione di cumuli, opportunamente impermeabilizzati, di suolo inquinato a cui sono addizionati ammendanti, che ne migliorano lavorabilità e traspirazione, e nutrienti. Inoltre, viene estratta l'aria presente per rimuovere i contaminanti più volatili e per richiamare aria nel cumulo, stimolando il processo di biodegradazione. Vengono installati sistemi di raccolta dei vapori e del percolato, per il loro successivo trattamento [3, 9, 14, 52, 53, 54, 55];
- *bioreattori*: è una metodica *ex situ* in cui il materiale da trattare viene trasferito in un reattore, in cui si ha un sistema a tre fasi (solida, liquida, gassosa) sottoposto a continua miscelazione. I reattori sono essenzialmente di tipo *slurry* o a tamburo rotante. Questa tecnologia risulta costosa ma consente maggiori possibilità di successo e tempi minori rispetto agli altri approcci biologici perché vi è un maggiore contatto tra flora microbica ed inquinante, un accurato controllo e correzione di tutti i parametri critici che governano i processi di *biodegradation* [3, 9, 14, 29, 56]. Nei bioreattori, inoltre, si possono

inoculare microrganismi, o loro consorzi, selezionati per le loro peculiari caratteristiche biodegradative sui composti recalcitranti e persistenti, provenienti dalle matrici contaminate (*bioaugmentation*) [9, 28, 57, 58];

- *phytoremediation*: è una recente e poco costosa metodologia *in situ* che utilizza le piante superiori, ed i microrganismi ad esse associate, per bonificare siti contaminati da metalli pesanti e radioattivi e sostanze organiche. Tale tecnica sfrutta più processi concomitanti: fitoestrazione ed accumulo nelle foglie, fitodegradazione e microdegradazione nella rizosfera, fitovolazzizzazione dalle foglie, fitostabilizzazione nella rizosfera per effetto di sostanze secrete che riducono la biodisponibilità e rizofiltrazione dell'apparato radicale delle acque superficiali e di falda [9, 28, 59];
- *mycoremediation*: tecnologia *ex situ* che prevede l'utilizzo di funghi per la degradazione di sostanze organiche recalcitranti xenobiotiche come idrocarburi mono- e poli- aromatici, fenoli clorurati, ammino-, nitro- e azo- aromatici. Tale tecnica si applica per elevati e storici inquinamenti, dopo aver preventivamente adottato tecnologie non biologiche (p.e. *SW*) o direttamente come *bioaugmentation*, in associazione ad altre metodologie biologiche (p.e. *landfarming*, *biopile*, bioreattori) [9].

A differenza della maggior parte delle tecniche di risanamento non biologico, che in genere trasferiscono i contaminanti dal suolo ad un'altra matrice (acqua, aria, solventi), le tecnologie di biorisanamento danno luogo ad una definitiva distruzione degli inquinanti biodegradabili, senza la perdita dell'attività biologica del suolo. Questa caratteristica, abbinata ai loro bassi costi d'intervento (Tabella 1.1), hanno reso la *bioremediation* una soluzione gradita sia ai proprietari delle aree contaminate, sia alle autorità di controllo, sia alle *Governance* locali e comunitarie, sia ai vari *Stakeholders*. Nell'ultimo decennio si è così sviluppato un notevole interesse scientifico e tecnico verso i trattamenti biologici dei suoli inquinati da sostanze tossiche, xenobiotiche e recalcitranti [7, 10, 26].

Tabella 1.1 Costi unitari delle principali tecnologie di bonifica

TECNOLOGIA DI BONIFICA	TIPOLOGIA DI INTERVENTO	MODALITA' OPERATIVA	COSTO (€/ton)
Incenerimento	Non biologico	<i>Ex situ</i>	250 - 1050
Vetrificazione	Non biologico	<i>In situ</i>	280 - 560
Desorbimento termico	Non biologico	<i>Ex situ</i>	80 - 330
Estrazione con solventi	Non biologico	<i>Ex situ</i>	110 - 410
<i>Soil washing</i>	Non biologico	<i>Ex situ</i>	40 - 60
<i>Bioventing</i>	Biologico	<i>In situ</i>	5 - 40
<i>Landfarming</i>	Biologico	<i>Ex situ</i>	5- 60
<i>Biopile</i>	Biologico	<i>Ex situ</i>	60 - 65
Bioreattore <i>slurry</i>	Biologico	<i>Ex situ</i>	60 - 110
<i>Natural attenuation</i>	Biologico	<i>In situ</i>	5 - 10

Fonte: DOD EPA, 1997.

La *Bioremediation* è metodologia di bonifica definita “*soft*” che soddisfa ampiamente alcuni dei requisiti generali riportati nell’Allegato 3 del D.M. 471/99 [1]:

- “...privilegiare le tecniche di bonifica che riducono permanentemente e significativamente la concentrazione nelle diverse matrici ambientali, gli effetti tossici e la mobilità delle sostanze inquinanti...”
- “...privilegiare le tecniche di bonifica tendenti a trattare e riutilizzare il suolo nel sito, trattamento in situ ed on site del suolo contaminato, con conseguente riduzione dei rischi derivante dal trasporto e messa a discarica di terreno inquinato...”
- “...salvaguardare le matrici ambientali presenti nel sito e nell’area interessata dagli effetti dell’inquinamento ed evitare ogni aggiuntivo degrado dell’ambiente e del paesaggio...”

I trattamenti di tipo biologico presentano, comunque, alcuni svantaggi [54]:

- un lungo periodo, non sempre stimabile a priori, per avere una buona decontaminazione, in special modo se il suolo è fortemente inquinato, in relazione alle fasi di acclimatamento e metaboliche dei microrganismi;
- l’effettivo risultato finale dell’intervento con un eventuale livello di contaminazione residua;
- il dover monitorare costantemente le condizioni ambientali, affinché permangano favorevoli allo sviluppo della flora batterica;
- la scarsa conoscenza dei meccanismi di degradazione di composti diversi da quelli derivati da prodotti petroliferi;
- la possibile persistenza di contaminazione residua di frazioni xenobiotiche recalcitranti, anche nei casi in cui si siano realizzate ottime condizioni degradative.

Per superare, almeno in parte, tali incertezze, è possibile attuare un piano di sperimentazione su scala di laboratorio. Sovente, tali studi rappresentano un veloce, efficace ed economico approccio sperimentale, capace di verificare le potenzialità biodegradative di un sito contaminato, definire quali parametri chimico-fisico-microbiologici di monitorare e con che frequenza monitorarli, pianificare, dimensionare ed ottimizzare il processo di biorisanamento e dare una stima oggettiva delle tempistiche e dei risultati dell’intervento [10, 28, 29, 57]. Questi saggi di laboratorio si basano sui microcosmi, test di ridottissime dimensioni in cui si studiano le interazioni microrganismi-inquinante e le cinetiche degradative, e sui mesocosmi (impianti pilota), sistemi modello di alcuni m³ di suolo contaminato in cui viene simulato il processo di risanamento che si vuole attuare, riuscendo a valutare il destino dei contaminanti all’interno del cosmo in esame ed a caratterizzare altri fenomeni che non si osservano nei microcosmi [10, 60].

1.1.5 LA PROCEDURA DI BONIFICA

Il percorso operativo da compiersi per la bonifica di un sito contaminato può schematicamente svolgersi secondo quanto segue: [1, 61]



La **Notifica** è l'atto formale con cui chiunque cagiona, anche in maniera accidentale, il superamento dei limiti tabellari del DM471/99 comunica alle Autorità Competenti (Comune, Provincia, Regione, Organi di Controllo Ambientale e Sanitario) il pericolo di inquinamento ambientale. La notifica deve essere svolta entro 48 ore successive all'evento e deve precisare:

- il responsabile dell'inquinamento ed il proprietario del sito;
- l'ubicazione e le dimensioni stimate dell'area contaminata;
- i fattori che hanno determinato l'inquinamento;
- le tipologie e le quantità dei contaminanti immessi nell'ambiente;
- le componenti ambientali interessate;
- la stima della popolazione a rischio.

Inoltre, entro 96 ore dall'incidente il responsabile della situazione di inquinamento deve comunicare alle Autorità Competenti gli Interventi di Messa in Sicurezza d'Emergenza adottati ed in fase di esecuzione, atti al contenimento del danno ambientale.

Il **Piano di Caratterizzazione** (PdC) del sito rappresenta il primo passo di fondamentale importanza per impostare correttamente la successione delle

opere necessarie per realizzare e concludere con successo la bonifica, seguendo i criteri generali definiti dal DM 471/99. Questo piano ha lo scopo di fornire la più dettagliata possibile caratterizzazione del sito, esaminando tutte le informazioni ottenibili, per concretamente accertare la natura e la distribuzione dei contaminanti nel suolo e nelle acque e gli elementi essenziali geologici e idrogeologici, per valutare l'eventuale ulteriore diffusione dei contaminanti, le migliori vie di intervento e, se necessario, la messa in sicurezza del sito.

La formulazione del PdC è normalmente articolata in tre fasi distinte:

1. *raccolta dei dati storici del sito;*
2. *caratterizzazione del sito e formulazione preliminare del modello concettuale;*
3. *piano di investigazione iniziale.*

Nella prima fase si attua una esaustiva raccolta dei dati storici del sito che ricostruisca la situazione, sia passata che presente, dell'area in esame. In particolare i dati utili sono:

- la definizione dell'evento di contaminazione, ricercando la data dell'inquinamento, le modalità di contaminazione, il tipo e quantità di inquinanti versati e le entità delle aree contaminate;
- la descrizione dell'area in esame, definendo i dati geologici ed idrogeologici, le planimetrie, le cartografie catastali ed i rilievi aerei (sia attuali che storici);
- la descrizione degli usi dell'area, chiarendo i cicli produttivi, le materie utilizzate e dei prodotti stoccati;
- lo stato e la tipologia delle strutture e degli impianti, come ad esempio serbatoi, aree di stoccaggio, condutture, linee dei servizi, e pozzi;
- la presenza e l'ubicazione di materie prime o residui di lavorazione;
- gli elementi relativi alla zona circostante: edifici, vegetazione, destinazione d'uso, residenti e pozzi attivi per l'utilizzo civile delle acque sotterranee;
- le eventuali indagini idrogeologiche e analitiche precedentemente svolte sul sito, con particolare riguardo a pregressi interventi per inquinamenti occasionali o cronici, identificandone tra l'altro i punti di campionamento e le aree di intervento.

La successiva fase del PdC prevede l'organizzazione delle informazioni raccolte secondo un modello concettuale del sito che consenta di stabilire i possibili percorsi di diffusione delle fonti di contaminazione potenzialmente esistenti, i possibili bersagli di tale inquinamento e la probabile estensione dell'area interessata dalla contaminazione.

Infine nella terza fase si definisce il piano di investigazione iniziale che individua espressamente:

- il campionamento, costituisce una fase critica perché il relativo risultato analitico è fortemente condizionato dai campioni in esame.

Bisogna definire quindi il numero e la localizzazione (attraverso diverse griglie di campionamento, a seconda delle dimensioni del sito), le matrici ambientali da investigare e il metodo da applicare (tipicamente per i suoli si fa una perforazione con carotiere continuo a secco, profonde fino a definire lo spessore del suolo contaminato). Sovente si prendono punti in cui si pensa che vi sia il maggiore inquinamento ma anche punti, considerati non contaminati, per definire il “fondo naturale”;

- le indagini geomorfologiche e idrogeologiche, le carote estratte sono usate per la classificazione della tessitura dei suoli, per individuare gli orizzonti stratigrafici, per definire la presenza e l’ubicazione del contaminante nel suolo. Si eseguono misurazioni di falda e prove idrauliche per definire le caratteristiche idrogeologiche dell’acquifero indagato;
- le analisi chimiche, è necessario stabilire le analisi chimiche da effettuare sui campioni prelevati in funzione dei contaminanti presenti, ricercando le cosiddette “sostanze indicatrici”. Tale analisi devono essere eseguite il più presto possibile e presso idonei laboratori, che garantiscano i necessari requisiti di qualità ed adottino le metodiche ufficiali d’analisi riconosciute a livello nazionale ed internazionale;
- le analisi microbiologiche, esse devono quantificare all’interno dei campioni, i microrganismi eterotrofi totali e quelli degradatori, attraverso apposite conte microbiche (il confronto tra eterotrofi totali e degradatori fornisce anche indicazioni riguardo il livello di acclimatazione dei microrganismi all’inquinante);
- la gestione di eventuali interventi di messa in sicurezza di emergenza, in seguito ad una valutazione preliminare del rischio che definisca la pericolosità o meno del sito contaminato;
- l’esecuzione di eventuali attività preliminari di bonifica, come le rimozioni di vasche, serbatoi e tubazioni interrati, pozzi e aree di stoccaggio rifiuti;
- la gestione dei rifiuti prodotti in seguito alle precedenti attività di caratterizzazione, come i terreni derivanti dai sondaggi e dalle escavazioni e i rifiuti derivanti suddette rimozioni .

Una volta esaminati tutti i dati, si procede alla stesura del PdC, nel quale vengono raccolti tutti gli elementi precedentemente ricercati. Il PdC serve verificare se il suolo e/o le acque sotterranee sono contaminate, attraverso il semplice confronto con i limiti tabellari (Appendice 1) imposti dalla normativa vigente, secondo la destinazione finale d’uso del sito. Da tale confronto è possibile individuare tre possibili scenari:

- *il suolo e le acque non risultano contaminate*: la relazione finale del piano di caratterizzazione sarà inviata agli enti competenti, che rilasceranno una liberatoria per il sito;
- *il suolo e le acque risultano contaminate, ma entro i limiti definiti per la destinazione d’uso*: il piano di caratterizzazione sarà inviato agli enti

competenti, che rilasceranno una liberatoria per il sito, con eventuali vincoli urbanistici;

- *il suolo e le acque risultano contaminate, oltre i limiti definiti per la destinazione d'uso*: risulta necessario predisporre un progetto preliminare di messa in sicurezza e di bonifica del sito.

Sulla base degli esiti del PdC, si redige il **progetto preliminare di messa in sicurezza e di bonifica del sito** (PPB) che deve indicare:

- le premesse di progetto, in cui si riassumono tutti gli elementi, di natura tecnica, giuridica ed amministrativa su cui è basato il PPdB;
- gli obiettivi dell'intervento e le loro motivazioni;
- il tipo, l'estensione ed il grado dell'inquinamento ed i volumi di matrice contaminata, con la presenza di eventuali "hot spot";
- le eventuali indagini suppletive necessarie, richieste dagli enti di controllo;
- le tecnologie adottabili e le concentrazioni residue raggiungibili: per determinare le metodologie di intervento più idonee può essere realizzato un piano di sperimentazione su scala di laboratorio e prove pilota in sito, utilizzando la matrice contaminata proveniente dal sito oggetto di studio;
- l'analisi del rischio: se non è possibile raggiungere le concentrazioni relative alla destinazione d'uso, dimostrare tramite analisi del rischio specifica, che la concentrazione residua non costituisce un rischio per la salute pubblica;
- la descrizione delle tecnologie da adottare;
- le eventuali operazioni di messa in sicurezza adottate;
- una stima di massima dei costi sopportabili e dei tempi necessari;
- gli eventuali effetti d'impatto ambientale all'esterno del sito;
- gli eventuali vincoli operativi, date dal fatto che il sito sia produttivo;
- l'articolazione delle varie fasi del processo di risanamento.

Particolarmente importante è l'analisi del rischio: essa si propone di valutare l'effettiva minaccia che il sito pone, per la salute dell'uomo e dell'ambiente, e stabilire quali siano gli obiettivi di risanamento tali per cui si riporti il rischio entro limiti accettabili. La valutazione del rischio è essenziale quando non può essere quantificato il rischio sulla base dei soli dati di letteratura ed è sempre necessaria nel caso in cui vi sia una miscela di inquinanti [1, 62]. Essa si svolge attraverso più fasi [1, 61]:

- raccolta dei dati umani ed ambientali sul sito e sulle sue vicinanze;
- elaborazione modellistica dei dati;
- calcolo del rischio cui la salute umana e ambientale sono sottoposti;
- confronto dei dati ottenuti con i limiti di rischio entro limiti accettabili.

Tale metodica risulta complessa ed onerosa per cui sono state ideate procedure che permettono di valutare cautelativamente il rischio per gradi,

raffinando progressivamente l'analisi nel caso in cui ve ne sia la necessità [3]. A tali scopi sono molto utili test a breve e medio termine, in grado di chiarire il profilo tossicologico delle sostanze contaminanti come il test di trasformazione cellulare *in vitro* ed il test *Microtox*[®], e i programmi di analisi del rischio come *Giuditta*, *RBCA*, *Clarinet* e *Roma* [10, 62, 63, 64].

Sulla base dei dati ottenuti con i piani di caratterizzazione e preliminare di messa in sicurezza e di bonifica del sito, viene formulato il **piano definitivo di bonifica** (PDB) da sottoporre agli enti di controllo per l'approvazione [1, 61].

Questo progetto può essere articolato per fasi temporali o per trattamenti in sottoaree omogenee dell'intero sito contaminato ed indica in dettaglio:

- gli obiettivi di progetto;
- la descrizione di tutti gli interventi svolti, come le messe in sicurezza temporanee o permanenti e la rimozione di infrastrutture e rifiuti;
- le tecnologie adottate per ogni singola tipologia di intervento, sia nei casi di trattamento/contenimento nel sito che per la rimozione e lo smaltimento esterno;
- la stima dei volumi da trattare;
- i relativi costi e tempi attuativi;
- i calcoli ed il dimensionamento degli impianti;
- il piano di monitoraggio durante e dopo gli interventi per accertare i risultati ottenuti e verificare che non vi siano sostanze tossiche;
- le misure di sicurezza da adottare per i lavoratori impegnati e per la popolazione limitrofa;
- gli elaborati grafici concernenti il sito e le analisi svolte;
- gli schemi impiantistici;
- un'eventuale proposta di risistemazione del sito dal punto di vista paesaggistico.

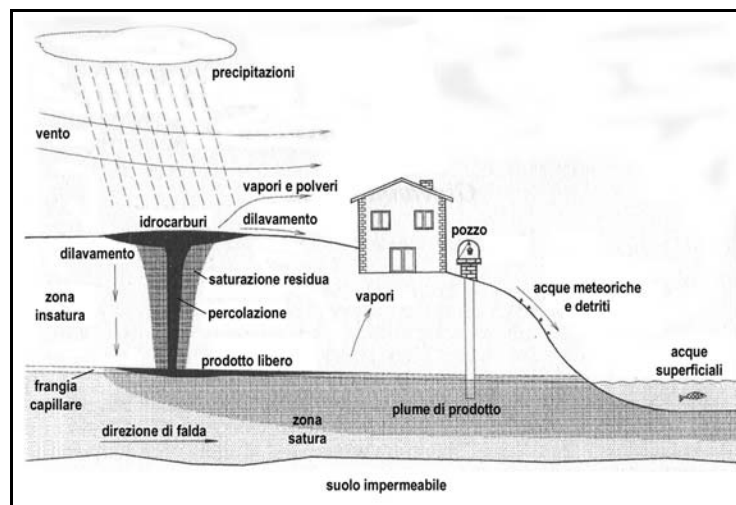
Previa approvazione del piano definitivo di intervento di bonifica da parti degli enti competenti, si passerà all'ultima fase: la **bonifica del sito contaminato** con il successivo **ripristino ambientale**. Durante lo svolgimento della bonifica, possono essere redatte relazioni parziali di avanzamento, da inviare all'ente di controllo, indicando in particolare i risultati del piano svolti.

Alla conclusione della bonifica, si dovranno verificare i risultati ottenuti rispetto alla scomparsa dell'inquinante e di eventuali metaboliti tossici, alla perdita di pericolosità del sito ed al rischio residuo. A questo punto l'ente di controllo, verificate le operazioni ed i risultati conseguiti, rilascia una certificazione di avvenuta bonifica, con eventuali vincoli per la destinazione d'uso nel caso. Tali vincoli sono necessari ed imposti dagli enti di controllo quando, anche con le migliori tecnologie disponibili a costi sopportabili, non sia stato possibile raggiungere i limiti definiti dal D.M. 471/99, per cui è stata svolta una bonifica con misure di sicurezza ed interventi di messa in sicurezza permanenti.

1.1.6 I PROCESSI DI MIGRAZIONE DEGLI INQUINANTI

I contaminanti rilasciati nell'ambiente subiscono una serie di fenomeni di migrazione, trasformazione e ripartizione tra le varie matrici ambientali che ne determinano sia la loro estensione spaziale e temporale, che la loro possibilità di venire in contatto con l'uomo e con gli altri organismi presenti. Gli inquinanti si diffondono muovendosi verso l'atmosfera (per volatilizzazione diretta o per azione del vento), in superficie (per trasporto ad opera di acque meteoriche o superficiali) e verso il sottosuolo (dilavati per lisciviazione dall'acqua piovana, percolando direttamente o trascinati dalla falda) (Figura 1.1).

Figura 1.1 Vie di migrazione degli inquinanti



Nella matrice suolo tutti i suoi componenti (particelle solide, acqua, gas interstiziali) sono interessati da fenomeni di trasporto e trasformazione che dipendono dalle proprietà chimico-fisiche degli inquinanti e dalle caratteristiche geologiche, idrogeologiche ed ecologiche del sito. Quando il contaminante in fase liquida penetra nel sottosuolo tende a drenare negli strati sottostanti, spiazzando l'aria e l'acqua interstiziale, ed è soggetto ad una serie di fenomeni concomitanti: evaporazione e diffusione in fase di vapore, solubilizzazione in acqua, diffusione ed adsorbimento nella matrice solida del suolo e degradazione microbica [5]. Tali fattori determinano così l'inquinamento del suolo, del sottosuolo, dei sedimenti, delle acque superficiali e profonde e dell'atmosfera con sostanze chimiche pericolose e tossiche [5, 60, 65].

La migrazione degli inquinanti è regolata da due tipi di fenomeni concomitanti [3]:

- macroscopici: processi regolati dalle leggi della dinamica dei fluidi, quali scorrimento, percolazione, adesione al terreno e capillarità;
- microscopici: fenomeni governati dagli equilibri termodinamici, come diffusione, ripartizione tra le fasi, dissoluzione, precipitazione, evaporazione, condensazione, adsorbimento, desorbimento, reazioni chimiche.

1.1.7 LA MICROBIOLOGIA DEL BIORISANAMENTO

Il crescente successo delle tecnologie di bonifica che si basano sulla degradazione biologica dipende anche dal loro approccio interdisciplinare, che coinvolge materie biologiche, ecologiche, geologiche, chimiche, biotecnologiche e ingegneristiche [60].

La degradazione è la trasformazione di un composto in una o più sostanze aventi masse molecolari differenti e la degradabilità è la facilità con cui avviene la degradazione [14]. Il processo degradativo viene distinto in:

- degradazione ultima o mineralizzazione: comporta la trasformazione della sostanza organica in anidride carbonica ed acqua (ed eventuali composti inorganici). Un esempio è la mineralizzazione del benzene ad acido carbonico ed acqua [14].
- degradazione parziale o trasformazione: porta alla formazione di uno o più metaboliti più semplici, caratterizzati a loro volta da una diversa resistenza alla degradazione microbica. Il diclorodifeniltricloroetano (DDT) viene trasformato a diclorodifenildicloroetano (DDE), una molecola più stabile e persistente del DDT [62].

La suscettibilità di un composto organico all'attacco microbico viene caratterizzata da due fattori: la **resistenza alla degradazione**, cioè la capacità di una sostanza di rimanere inalterata nell'ambiente, espressa dal tempo di dimezzamento, e la **persistenza**, ossia il tempo di permanenza di una sostanza in un determinato comparto ambientale, indipendentemente dalla via con la quale viene rimossa. Rispetto a tali parametri, le sostanze possono essere classificati in biodegradabili (molecole, simili a sostanze naturali, che vengono facilmente degradate, producendo composti assimilabili dai cicli naturali, il cui effetto nocivo si esaurisce con la loro trasformazione), persistenti (sostanze con struttura sconosciuta ai sistemi biologici, quindi difficilmente biodegradabili, e con un'elevata persistenza che può causare la loro diffusione, anche molto lontano dal punto di emissione) e recalcitranti (prodotti con una complessa struttura molecolare che viene difficilmente riconosciuta ed attaccata dagli enzimi microbici, resistendo così alla degradazione in un'ampia varietà di ambienti e manifestando fenomeni di accumulo) [58, 66].

In un suolo contaminato, la biodegradazione dei composti organici può avvenire per mezzo di un'eterogenea comunità microbica, che può essere costituita da batteri, attinomiceti, cianobatteri, lieviti, muffe, alghe e protozoi [67, 68]: la loro grande adattabilità e capacità mutazionale li rende potenzialmente capaci di acquisire le proprietà degradative nei confronti di sostanze sconosciute, alle quali vengono esposti [66].

I microrganismi del suolo si influenzano reciprocamente, determinando così la composizione e l'attività della microflora presente [68]. L'inquinamento rappresenta un notevole stress per i microrganismi ed induce importanti cambiamenti nella comunità microbica, variando

fortemente gli equilibri preesistenti, e finisce per favorire pochi generi e specie, a forte discapito di tutti gli altri. I microrganismi più sensibili scompaiono rapidamente, altri perdono la capacità di riprodursi ed assumono una condizione di vita latente, e solo quelli che sopravvivono in forma attiva e resistono alla tossicità del contaminante, sono capaci di riconoscere in lui una fonte di nutrimento. In tal modo questi batteri si selezionano per effetto degli inquinanti presenti, vista la loro grande disponibilità e l'assenza di competizione per il loro impiego. Tali comunità microbiche presentano un potenziale biodegradativo molto elevato e decisamente maggiore rispetto alle singole specie, perché vi sono più specie capaci di intervenire nel processo di decontaminazione [3, 60, 66]. Nella logica del processo di biorisanamento, questi ceppi degradatori possono essere attivati e stimolati direttamente nella matrice inquinata, in processi di *biostimulation*, possono essere isolati e selezionati per le loro capacità degradative, per poi essere utilizzati come inoculi microbici nei processi di *bioaugmentation*, o possono essere trasformati geneticamente (Microrganismi Geneticamente Modificati) con specifiche capacità biodegradative, per essere anch'essi inoculati [66]. Per gli interventi sul campo si preferisce fare uso di microrganismi indigeni perché non sono pericolosi per la salute umana (sono normalmente non patogeni) e sono già adattati al contaminante ed alla nicchia ecologica presente [3]. L'impiego dei MGM nel biorisanamento è invece finora ristretto, essenzialmente per motivi di sicurezza ambientale ed umana, ad ambienti confinati come i reattori in fase *slurry* [10]. Il D.M. 25.10.1999 n. 471, infatti, prevede l'utilizzo di MGM a scopi di bonifica, ma il suolo deve essere trattato in reattori chiusi e sterilizzato al termine del processo, per evitare la dispersione di MGM nell'ambiente.

La mera presenza dei microrganismi non garantisce però il naturale risanamento: i processi naturali sono spesso troppo lenti per le esigenze umane oppure non riescono ad attivarsi e/o proseguire per mancanza di un fattore, che risulta limitante per il processo degradativo, mentre la *bioremediation* oltrepassa tali problematiche, monitorando ed integrando gli elementi limitanti [3, 10].

I principali fattori che influenzano la degradazione microbica sono raggruppabili in [3, 60]:

- **chimico-fisici**: sono prevalentemente associati alla matrice. Tra essi abbiamo la temperatura, la permeabilità, l'acqua, la salinità, il pH, le sostanze organiche adsorbenti (p.e. sostanze umiche), il potenziale redox e la conducibilità specifica;
- **nutrizionali**: tali fattori sono critici per la crescita e la moltiplicazione dei microrganismi, perché entrano a far parte di molecole di vitale importanza come gli acidi nucleici, le proteine strutturali e gli enzimi. Vengono suddivisi in micronutrienti (Fe, Mg, Mn, Ca, S, Cu, Mo, Ni) e macronutrienti (carbonio, azoto, fosforo e gli accettori finali di elettroni: O_2 , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2 e molecole organiche);

- **tossicologici**: esistono sostanze che hanno un effetto tossico sul metabolismo microbico tali per cui la velocità di rimozione del substrato inquinante viene diminuita o addirittura bloccata.

I ceppi microbici che crescono utilizzando idrocarburi presentano comuni adattamenti che gli consentono di entrare in contatto e trasportare all'intero tali inquinanti, tra cui [69]:

- produzione di biosurfattanti;
- incremento dell'idrofobicità della superficie cellulare;
- produzione di inclusioni intracellulari;
- secrezione di capsule polimeriche e sostanze mucoidi;
- alterazione nella composizione degli acidi grassi di membrana.

I microrganismi degradatori sono chemiorganotrofi, cioè sono capaci di utilizzare un ampio spettro di sostanze organiche come fonte di carbonio e di energia. Il loro metabolismo può essere di due tipi [3, 60]:

- **fermentazione**: in essa le molecole donatrici e gli accettori finali di elettroni sono sostanze organiche;
- **respirazione**: in essa le molecole donatrici di elettroni sono sia organiche che inorganiche, mentre quelle accettrici di elettroni sono esclusivamente inorganici: nel caso in cui sia l'ossigeno molecolare, abbiamo la respirazione aerobica, mentre nel caso in cui siano nitrati, solfati, metalli ossidati (Fe^{3+} , Mn^{4+}) o CO_2 , si avrà la respirazione anaerobica. Le bioreazioni possono avvenire tanto in ambiente aerobio quanto in ambiente anaerobio: nella mineralizzazione, i prodotti finali sono CO_2 e H_2O in condizioni aerobiche, CO_2 , CH_4 ed altri composti organici in condizioni anaerobiche. Sebbene entrambi i processi vengono utilizzati, i batteri degradatori adottano preferenzialmente la respirazione aerobica, per gli ovvi vantaggi energetici e per la gran disponibilità di ossigeno negli strati superficiali del suolo. Il metabolismo anaerobico viene adottato dai microrganismi che sono presenti negli strati intermedi e profondi del suolo e nei siti storicamente contaminati, in cui vi è una ridotta disponibilità di O_2 , come i batteri solfato-riduttori, denitrificanti e metanogeni.

I meccanismi metabolici utilizzati dai microrganismi degradatori sono [51]:

- metabolismo gratuito, è il più usato, è tipico dei composti facilmente biodegradabili e dove il contaminante viene utilizzato come unica fonte di carbonio ed energia, all'ambito di normali *pathways* catabolici. Tale metabolismo è usato per biodegradare i composti petroliferi leggeri;
- cometabolismo, con tale termine s'intende la trasformazione di un substrato, incapace da solo di sostenere la crescita cellulare, che può avvenire solo in presenza di un altro substrato di crescita che funge da fonte di carbonio ed energia, all'ambito di normali *pathways* catabolici. Questo meccanismo è sfruttato dai microrganismi degradatori per eliminare i prodotti petroliferi pesanti.

1.2 IL BIORISANAMENTO DAGLI IDROCARBURI

Gli idrocarburi sono sostanze diffusamente presenti nelle acque, nei suoli e nell'aria, specialmente nelle aree a maggiore industrializzazione ed urbanizzazione. Tale diffusione è dovuta sia al fatto che il petrolio, ed i suoi prodotti derivati, fanno oramai parte dei naturali cicli biologici e chimico-fisici, sia al loro massiccio utilizzo da parte dell'uomo come combustibile e come fonte di molecole di base per la sintesi chimica.

Sono prodotti che si ottengono dalla raffinazione del petrolio attraverso il processo di distillazione frazionata: i più leggeri sono i gas (p.e. metano), poi abbiamo le benzine ed i carburanti avio, poi i gasoli leggeri e pesanti ed infine abbiamo le sostanze altobollenti (p.e. oli lubrificanti leggeri e pesanti e asfalti) [3]. In Tabella 1.2 sono riportati i principali prodotti petroliferi in funzione dei loro componenti e della temperatura di distillazione a cui si ricavano.

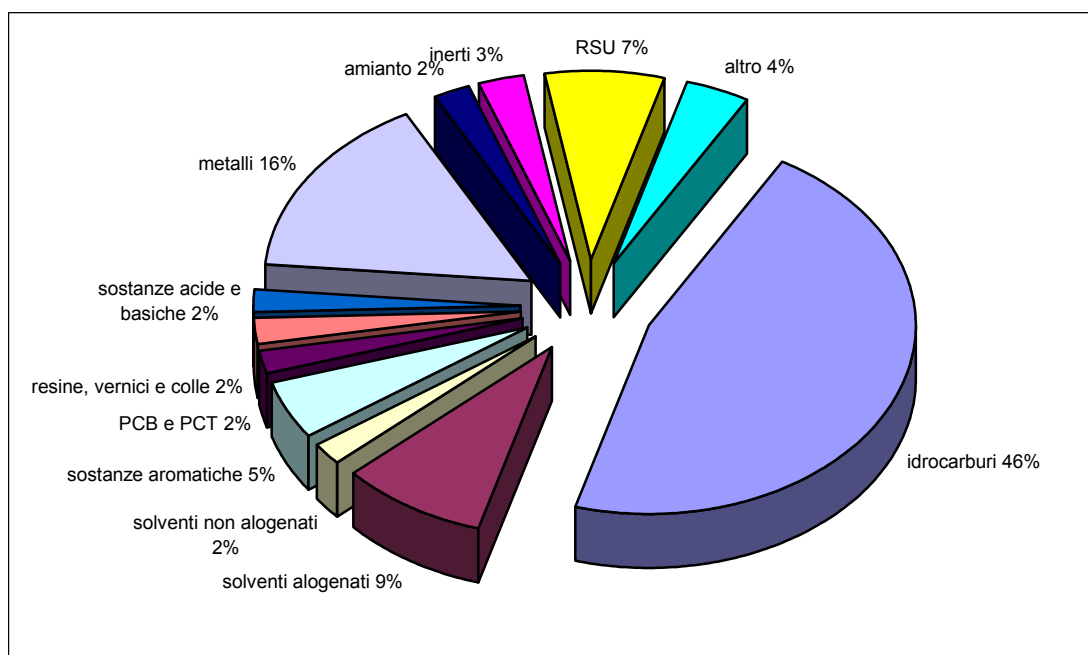
Tabella 1.2 Principali prodotti petroliferi

Prodotto Petrolifero	Componenti Maggioritarie	Temperatura di Distillazione (°C)
Gas	Alcani lineari e ramificati di 1-5 atomi di carbonio	< 30
Benzina	Idrocarburi lineari e ramificati di 6-10 atomi di carbonio. Sono presenti anche cicloalcani ed alchil benzeni	30-200
Cherosene e carburanti avio	Principalmente idrocarburi di 11-13 atomi di carbonio. Sono presenti cicloalcani ed idrocarburi lineari, ramificati e aromatici monociclici	150-250
Gasoli leggeri	Idrocarburi con 13-17 atomi di carbonio, cicloalcani, olefine, aromatici con 2-3 anelli.	160-300
Gasoli pesanti ed oli lubrificanti leggeri	Idrocarburi lineari, ramificati e aromatici con 18-25 atomi di carbonio	250-350
Oli lubrificanti pesanti	Idrocarburi lineari, ramificati e aromatici con 20-30 atomi di carbonio	400-500
Asfalti	Idrocarburi policiclici pesanti (4-7 anelli) con più di 30 atomi di carbonio	> 500

Come si può notare, i vari prodotti petroliferi sono miscele idrocarburiche alifatiche a diverso peso molecolare, in cui sono presenti percentuali variabili di sostanze aromatiche leggere e pesanti.

I prodotti petroliferi, ed i loro derivati, hanno un ruolo assolutamente predominante nelle contaminazioni ambientali e rappresentano circa i 2/3 delle cause di inquinamento (Figura 1.3) [12].

Figura 1.3 Cause di inquinamento in Italia



Fonte: APAT, 2004

1.2.1 GLI IDROCARBURI

1.2.1.1 COMPOSIZIONE

Gli idrocarburi sono un insieme piuttosto eterogeneo di circa un migliaio di molecole organiche naturali e di sintesi, composte essenzialmente da carbonio ed idrogeno, anche se possono includere eteroatomi come ossigeno, azoto, zolfo, metalli o alogeni [70, 71].

Tali sostanze, in funzione della loro struttura, sono suddivise in [3, 57]:

- idrocarburi alifatici, sono una classe sostanze organiche lineari, ramificate o cicliche e sature o insature, composte da carbonio ed idrogeno, nel caso dei derivati alogenati, alogeni. Sono molecole a basso o medio peso molecolare e tendono a trovarsi allo stato gassoso o liquido, in funzione della tensione di vapore e del punto di ebollizione che hanno. Tra esse ricordiamo alcani, alcheni, alchini e dieni;
- idrocarburi aromatici, sono una classe piuttosto eterogenea di molecole organiche naturali e di sintesi, costituiti da uno a sette anelli aromatici condensati. Sono sostanze presenti in natura allo stato liquido e solido, sono caratterizzate dall'aver una ridotta solubilità ed un'elevata tensione di vapore, possono avere reazioni di sostituzione con composti alogenati e presentare gruppi alchilici laterali. Tra essi abbiamo gli idrocarburi monoaromatici, i BTEXS (Benzene, Toluene, Etilbenzene, Xileni, Stirene), e gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA);
- idrocarburi eteroatomici, sono particolari molecole che contengono uno o più atomi diversi da carbonio, idrogeno e alogeni. In funzione

dell'eteroatomo presente sono distinti in tre sottoclassi. Ne fanno parte i Furani, le Purine e le Pirimidine e gli idrocarburi Zolfo-derivati;

- asfalteni e metallorganici, sono un gruppo di sostanze organiche ad elevato peso molecolare ed altamente idrofobiche, che possono avere legate a se metalli di transizione. Sono composti che sono presenti allo stato solido e sono suddivisi in Asfalteni e Porfirine.

1.2.1.2 CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE

Le caratteristiche chimico-fisiche degli idrocarburi non sono la semplice sommatoria delle singole proprietà delle molecole che li compongono. In linea generale, per classi omogenee di composti, è possibile individuare andamenti regolari delle loro proprietà chimico-fisiche. Sono composti altamente infiammabili con forti rischi di incendio, i cui vapori, più pesanti dell'aria, creano sovente miscele esplosive, come è riportato nelle schede di sicurezza presenti in Appendice 2. Gli idrocarburi a basso o medio peso molecolare e tendono a trovarsi allo stato gassoso o liquido, mentre quelle medio-alto e alto peso molecolare sono solidi amorfi o cristallini. Con il crescere del numero degli atomi di carbonio si osserva un aumento della densità, dell'adesione alle matrici solide, delle temperature di fusione e di ebollizione, del carattere idrofobico, del tempo di emivita e del *flash point*, mentre si ha una contemporanea diminuzione della tensione di vapore, della mobilità, del coefficiente di diffusione in aria, della solubilità in acqua e della campana di esplosività. Ad esempio gli alcani con più di dieci atomi di carbonio tendono ad essere poco mobili nel sottosuolo ed a parità di peso molecolare i corrispondenti idrocarburi aromatici tendono ad essere più solubili in acqua. Inoltre, le sostanze che presentano eteroatomi capaci di creare legami di coordinazione (p.e. ossigeno, azoto e zolfo), risultano molto più mobili e solubili in acqua [3].

1.2.1.3 VIE DI MIGRAZIONE

Gli idrocarburi sono sostanze immiscibili con l'acqua che, per questo, vengono detti NAPLs, *Non-Aqueous Phase Liquids*. Il loro comportamento nel suolo insaturo e nella falda dipende, oltre che dai parametri chimico-fisici precedentemente descritti, dalla loro densità. La maggior parte dei prodotti petroliferi (p.e. benzine, carburanti avio, cherosene e gasolio da autotrazione) sono meno densi dell'acqua, e sono chiamati per questo LNAPLs, *Light Non-Aqueous Phase Liquids*, mentre i restanti (p.e. oli combustibili ed asfalteni) sono detti DNAPLs, *Dense Non-Aqueous Phase Liquids* [5]. Quando sono rilasciati nel suolo, i NAPLs si muovono verso il basso attraverso i pori della zona insatura, restando in parte adesi alle particelle del suolo (saturazione residua). Proseguendo nella loro migrazione, essi arrivano nella zona satura e, in vicinanza della frangia capillare, i LNAPLs si espandono orizzontalmente, con una minima penetrazione al di sotto del livello di falda, e vengono trascinati da essa lungo la direzione di deflusso di falda. I DNAPLs, invece, penetrano nella

falda sino a raggiungere lo strato impermeabile che la delimita [3, 9, 72]. Data la loro scarsa solubilità in acqua, essi si trovano negli ambienti acquatici essenzialmente nei sedimenti e questo comporta che vengano immobilizzati ed accumulati, costituendo così una riserva inquinante, che, tramite un continuo e lento rilascio, determina una cronica presenza di idrocarburi pesanti nelle acque superficiali e del sottosuolo [65].

Nel tempo, la composizione della fase idrocarburica cambia continuamente: ogni specie chimica si ripartisce, infatti, tra le fasi del sistema (acquosa, oleosa, di vapore, solida), secondo coefficienti di partizione dettati da leggi termodinamiche, muovendosi tra esse. Il contatto con la falda e l'accumulo per infiltrazione degli inquinanti causano una lenta e continua dissoluzione di alcuni costituenti chimici della massa idrocarburica nell'acqua, i costituenti volatili possono muoversi nella fase gassosa interstiziale e quindi liberarsi nell'atmosfera e gli idrocarburi trattenuti dal suolo tendono ad accumularsi. A causa di questo complesso insieme di processi chimico-fisici, nel tempo i NAPLs si arricchiscono di componenti meno solubili e volatili, cioè delle frazioni più pesanti, che risultano più difficili da trattare [3].

1.2.1.4 TOSSICITÀ

Nella valutazione di un fenomeno di inquinamento da prodotti petroliferi non si può seguire la sorte di ogni singolo componente e perciò, oltre a ricercare il dato complessivo "Idrocarburi Totali" o TPH, *Total Petroleum Hydrocarbons*, ci si concentra su un certo numero di contaminanti indicatori, che risultano rappresentativi delle proprietà chimico-fisico-tossicologiche delle varie classi idrocarburiche. Per i prodotti più leggeri come le benzine, sono utilizzati i BTEXS, per i composti più pesanti come gli oli lubrificanti, vengono usati gli IPA, mentre nel caso in cui i contaminanti siano di peso intermedio come per i gasoli, sono considerati sia i BTEXS sia gli IPA [5]. Tra i contaminanti indicatori vengono presi in considerazione anche gli additivi non idrocarburici presenti nei prodotti petroliferi come derivati alchilici del piombo e il Metil-Ter-Butil-Etere (MTBE), presenti nelle benzine con funzione antidetonante. [5, 62, 63]

Per tali sostanze rappresentative vi sono, in letteratura, innumerevoli studi di tossicità, sia di tipo acuto, sia di tipo cronico. In linea generale è possibile definire andamenti regolari delle loro proprietà tossicologiche. Le sostanze basso peso molecolare, con una minor idrofobicità e bassa tensione di vapore, tendono a trovarsi allo stato gassoso e quindi i maggiori pericoli sono a carico dell'apparato respiratorio dove manifestano effetti di elevata tossicità acuta sulle mucose (p.e. ustioni chimiche). Inoltre hanno effetti anestetici ma, normalmente, non hanno azione mutagena, né effetti cancerogeni. Le sostanze a medio-alto peso molecolare hanno un'elevata idrofobicità e tensione di vapore e sono allo stato liquido o solido, per cui le principali vie di somministrazione sono per ingestione e per contatto dermico. Tali sostanze inducono sia effetti acuti che cronici

sulle zone colpite e, per le sostanze aromatiche, sia mono- che poliacicliche, si ha la certezza di una loro azione mutagenica, carcinogena e genotossica [5, 62, 63].

In Appendice 2 sono riportate le schede di sicurezza di alcuni prodotti ed additivi petroliferi, che riportano, tra l'altro, la composizione, le proprietà chimico-fisiche ed i pericoli (chimico-fisici, per la salute umana ed ambientali) ad essi associati.

1.2.1.5 BIODISPONIBILITÀ

Un fattore di cruciale importanza nei processi di biorisanamento è la biodisponibilità dell'inquinante. Dal momento che gli idrocarburi sono scarsamente solubili in acqua e sono prontamente adsorbiti dalle particelle dalle sostanze della matrice solida, presentano una ridotta mobilità, e quindi biodisponibilità per la degradazione a carico della comunità microbica [73].

La biodisponibilità degli idrocarburi viene influenzata da [5, 28, 29]:

- fenomeni di chelazione: diversi composti inorganici ed organici sono in grado di bloccare fortemente gli idrocarburi;
- fenomeni di adsorbimento, desorbimento e partizione: una matrice che presenta un'elevata quantità di materiale organico (principalmente sostanze umiche), ha alte capacità adsorbenti, soprattutto per i composti idrofobici, i quali partiscono preferenzialmente nella fase organica, e vengono rilasciati con più difficoltà;
- altri fattori: tra essi abbiamo la forza ionica (un suo aumento riduce l'entità del desorbimento e quindi solubilità dell'inquinante), il potenziale redox (la sua diminuzione può causare la dissoluzione degli ossidi di ferro e di manganese, inducendo il rilascio dei contaminanti ed aumentando la mobilità all'interno della matrice) e l'ossigeno disciolto (gli ossidi di ferro e di manganese in seguito alla loro precipitazione, adsorbono la sostanza organica, immobilizzando il contaminante).

Alcuni microrganismi hanno la capacità di rendere maggiormente biodisponibili i composti organici a bassa solubilità in acqua, producendo biosurfattanti. L'uso di tensioattivi, infatti, può favorire il rilascio degli idrocarburi pesanti dal terreno, sia perché essi riducono la tensione superficiale all'interfaccia suolo-inquinante, sia perché i contaminanti si ripartiscono con il tensioattivo stesso, aumentandone così la biodisponibilità [5].

1.2.2 LA DEGRADAZIONE DEGLI IDROCARBURI

La degradazione di una qualsiasi molecola organica può seguire una via abiotica, attraverso fenomeni chimico-fisici, oppure un percorso biotico, per mezzo di processi di *biodegradation*.

1.2.2.1 LA DEGRADAZIONE CHIMICO-FISICA

Gli idrocarburi sono soggetti a degradazione indotta da elementi di varia natura abiotica, tra cui [74]:

- fattori termici: raggruppano tutti quei sistemi che, sviluppando calore, portano alla distruzione termica della molecola per destabilizzazione delle strutture lineari e cicliche idrocarburiche. Esempi riguardano le combustioni complete, che producono composti inorganici;
- fattori fisici: definiscono quella serie di processi che, attraverso l'azione di agenti fisici (p.e. sistemi fotochimici), riescono a rompere i doppi legami o la struttura aromatica degli idrocarburi;
- fattori chimici: in questa classe vi sono tutte i più comuni tipi di reazioni chimiche, tra cui, quelle più interessanti per i processi degradativi sono le ossidazioni.

Sovente, tali fattori agiscono in sinergia tra loro, anche se, purtroppo, l'entità di tali degradazioni è notevolmente ridotta, per cui un sito contaminato non ha un'apprezzabile decontaminazione per effetto di tali processi.

1.2.2.2 LA DEGRADAZIONE BIOLOGICA

L'elevato inquinamento derivato dai prodotti petroliferi, ha fatto sì che queste sostanze sono presenti virtualmente ovunque. Il processo evolutivo ha portato alcuni microrganismi a sviluppare i sistemi enzimatici adatti a degradarli ed utilizzarli come substrato di crescita: oggi tali microrganismi risultano essi stessi ubiquitari [46]. È necessario comunque ricordare che i ceppi microbici in grado di utilizzare gli idrocarburi derivati dal petrolio come unica fonte di carbonio, sono molto contenuti rispetto alla biomassa totale: tale valore è compreso tra 0.01% e 1.09% [5, 75].

La biodegradazione degli idrocarburi può avvenire per opera batterica, a carico funghi non ligninolitici e delle alghe procariotiche o per mezzo dei funghi ligninolitici. Questi microrganismi hanno una diversa suscettibilità alla biodegradazione in funzione delle varie frazioni idrocarburiche: i microrganismi procarioti sono estremamente abili a degradare gli idrocarburi leggeri, attraverso un metabolismo di tipo gratuito, mentre i microrganismi eucarioti hanno acquisito capacità biodegradative anche per i composti più pesanti, utilizzando sia il metabolismo gratuito che il cometabolismo [4, 5, 7, 9, 60].

In generale è possibile individuare i seguenti fenomeni [5, 9]:

- c'è una proporzionalità inversa tra peso molecolare e facilità di biodegradazione, studi effettuati su suoli e sedimenti, hanno riscontrato che gli idrocarburi pesanti sono rimossi con maggiore difficoltà: non è ancora chiaramente compreso se tale recalcitranza sia dovuta ad una maggiore difficoltà intrinseca nel loro metabolismo, sia dovuta ad una minore loro biodisponibilità o sia dovuta ad entrambe le due cause;
- il tipo e la posizione dei sostituenti modifica le rese biodegradative: la presenza di sostituenti alogenati (p.e. cloro e bromo), porta ad avere molecole con un maggiore grado di recalcitranza all'attacco microbico;
- la presenza di eteroatomi riduce le capacità degradative, aumentando la recalcitranza: pochi generi microbici sono in grado di catabolizzare idrocarburi eteroatomici e presentano comunque cinetiche estremamente lente;
- gli idrocarburi leggeri esplicano un effetto solvente: alcuni idrocarburi a basso peso molecolare, pur essendo degradabili, esplicano una forte azione tossica sui microrganismi per effetto dell'azione solvente sulla parete batterica;
- la biodegradazione degli idrocarburi da parte di un consorzio microbico è più efficiente rispetto a quella di una singola specie;
- la concentrazione della biomassa con capacità degradative deve essere appropriata: per avere un efficace sistema microbico biodegradante, è necessario che vi sia adeguata quantità di batteri in grado di operare specificatamente sugli inquinanti bersaglio del processo di risanamento. Nel caso non vi siano o non siano sufficienti, è possibile attuare la *bioaugmentation*. L'inoculo può risultare utile anche quando la concentrazione degli inquinanti da rimuovere è troppo elevata e, quindi, può indurre effetti tossici sulla biomassa presente;
- la biodisponibilità degli idrocarburi è strettamente correlata al tempo di contatto tra tali inquinanti e la matrice: molti studi hanno verificato che l'invecchiamento della contaminazione riduce la velocità della biodegradazione e che la rottura dei granuli della matrice rende l'inquinante maggiormente disponibile per l'attacco biologico;
- i macronutrienti influiscono sulla rimozione degli idrocarburi: l'aggiunta di sostanze minerali azotate e fosfate, in forma semplice o complessa, stimolano la biodegradazione.

1.2.3 IL METIL-TER-BUTIL-ETERE (MTBE)

Il Metil-Ter-Butil-Etere è un prodotto di sintesi organica di basso costo, che si presenta come liquido incolore, infiammabile e con odore acre, utilizzato come composto con funzione antidetonante per la produzione di benzina verde, nella quale compare in percentuali attorno al 10-15%. Il suo impiego ha soppiantato da circa 20 anni l'uso del piombo tetrametile, $Pb(CH_3)_4$, e del piombo tetraetile, $Pb(C_2H_5)_4$, precedentemente utilizzati come antidetonanti nella benzina super. L'elevata tossicità dei composti alchilici del piombo e la possibilità di ridurre le emissioni di monossido di carbonio con additivi ossigenati ai carburanti, ha favorito l'introduzione nella benzina di MTBE [70, 71].

In caso di sversamento accidentale di benzina verde nel terreno, l'MTBE evapora rapidamente dalla superficie inquinata, degradandosi velocemente in aria per ossidazione con i radicali idrossidi presenti. Nel suolo si comporta come un LNAPL, vista la sua bassa densità, dando luogo alla formazione di surnatante sulla superficie piezometrica della falda. Nell'insaturo, una consistente frazione di MTBE va incontro a rapida evaporazione, vista la buona volatilità, e tenderà a permanere nei vuoti presenti nel suolo in fase di vapore, senza ulteriori migrazioni, per effetto della sua alta densità di vapore. L'altissima solubilità in acqua del MTBE consente a gran parte del surnatante di andare in soluzione ad alte concentrazioni nelle acque di falda, dove tende a persistere a lungo visto il basso valore della Costante di *Henry* e la ridotta biodegradabilità. Il basso valore del K_{ow} indica, inoltre, uno scarso bioaccumulo negli organismi [76, 77, 78].

Da alcuni anni l'innocuità di tale composto è stata messa fortemente in discussione. Le sospettate proprietà cancerogene e l'elevato impatto dell'MTBE sull'ambiente, in particolare per quanto riguarda le acque sotterranee, hanno interessato numerose ricerche promosse in particolare dalla USEPA e dalla CERCLA. Tali enti collocano l'MTBE tra le sostanze pericolose: anche se non vi è evidenza scientifica che tale sostanza abbia effetti carcinogenetici, genotossici e teratogeni nell'uomo, negli animali induce un aumento dei tumori. Lo IARC (*International Agency for Research on Cancer*) lo ha classificato come "sostanza non classificabile come carcinogeno", mentre l'USEPA lo ha definito come "sostanza potenziale cancerogeno umano" [76]. L'Istituto Superiore di Sanità (ISS), chiamato recentemente a pronunciarsi in merito, ha assimilato il comportamento dell'MTBE sia dal punto di vista tossicologico che di destino ambientale ad un idrocarburo a catena lineare a basso numero di atomi di carbonio [79].

Visto la lacuna normativa lasciata dal Legislatore italiano in merito alle prescrizioni di bonifica legate all'MTBE, in sede di Conferenza dei Servizi sovente viene fatta propria l'indicazione estremamente rigorosa dell'ISS

che fissa in 10 µg/l la CLA degli Idrocarburi Totali, e quindi anche dell'MTBE, per le acque destinate al consumo umano [25]. La stessa USEPA indica nelle acque potabili “*concentrazioni uguali o inferiori a 20 µg/l come accettabili per le caratteristiche organolettiche delle acque e con un largo margine di sicurezza per la salute umana*”: solo a concentrazioni a 40 µg/l l'MTBE da luogo ad alterazioni rilevabili dell'odore e del sapore rendendo quindi inaccettabile l'acqua destinata al consumo umano [76].

Tali obiettivi di bonifica sembrano eccessivi in mancanza di specifiche ragioni collegate ai bersagli dell'inquinamento, come confermato nelle ultime sentenze della giurisprudenza amministrativa. Il TAR Umbria con Sentenza n. 695 del 12 novembre 2004, ha infatti affermato che “*il mero richiamo “in via cautelativa” del principio di precauzione, di derivazione comunitaria (sancito dall'art. 174 par. 2, del Trattato di Roma, e dall'art. 130R prima della entrata in vigore del Trattato di Amsterdam), non sia sufficiente a giustificare l'imposizione di un limite di un ordine di grandezza così restrittivo per l'MTBE di cui alla normativa in materia di acque destinate al consumo umano, in assenza di un effettivo utilizzo potabile dei corpi idrici interessati alla bonifica*”. Per queste motivazioni il valore di riferimento dalla CLA per l' MTBE dovrebbe essere di 350 µg/l, corrispondente alla CLA per il parametro “Idrocarburi Totali” nelle bonifiche delle acque sotterranee, oppure potrebbe essere specificatamente calcolata in base ad una analisi del rischio sito-specifica [25].

DESCRIZIONE SPERIMENTALE

Durante il periodo di *stage* trascorso in Petroltecnica S.r.l. ho approfondito la tematica inerente alla bonifica dei siti contaminati da idrocarburi. Tale azienda di servizi ha una particolare struttura organizzativa: a matrice. Essa utilizza contemporaneamente il criterio funzionale e il criterio divisionale, adottando il principio della specializzazione del lavoro con l'utilizzo mirato delle risorse per il raggiungimento di obiettivi specifici. Questa struttura mantiene la specializzazione per funzioni e ha organi che intersecano le funzioni e rispondono del risultato finale: il progetto [80]. Questa azienda è articolata per unità operative, suddivise in funzione della tematica ambientale trattata (p.e. Bonifiche, Smaltimento Rifiuti, Dismissioni Aree Industriali), le quali lavorano su commessa: ogni unità può essere vista come una più piccola azienda che offre/riceve servizi dalle altre unità coordinate tra loro dalla direzione generale.

In Petroltecnica ho indagato a livello pratico diverse argomenti trattati durante le lezioni del Master: in primo luogo ho applicato la vigente normativa e ho approfondito lo studio di tecnologie di risanamento ambientale, legate alla bonifica dei siti inquinati in un caso pratico di decontaminazione, riuscendomi a confrontare con professionisti del settore. Inoltre ho approfondito ed integrato le nozioni, acquisite durante altri insegnamenti del Master, ottenendo un quadro più organico delle bonifiche ambientali in Italia. Infine ho ampliato le conoscenze bibliografiche del settore, utilizzando sia la letteratura presente in azienda, sia bibliografia presente in rete.

In questa tesi ho affrontato la valutazione l'applicabilità di un trattamento di *Bioremediation* all'interno di un progetto di bonifica in esecuzione, atto alla rimozione di una miscela di idrocarburi da un acquifero contaminato.

La prima operazione da svolgere in una qualsiasi procedura di bonifica è un'approfondita analisi storica del sito in esame. Nel cantiere oggetto di studio tale operazione è stata effettuata in più fasi sequenziali:

- raccolta di tutti i dati in possesso;
- archiviazione dei dati raccolti;
- elaborazione dei dati archiviati.

La **raccolta dei dati** presenti in azienda e la loro successiva **archiviazione** in formati elettronici, ha richiesto un certo tempo, visto che la commessa relativa al cantiere è stata passata in consegna dal Cliente a Petroltecnica, in forma cartacea per motivi contrattuali, a Settembre 2005. Tali dati riguardano il Progetto di Bonifica con successive integrazioni, elaborato nel 1999, le tre Conferenze dei Servizi, svolte tra il 2000 ed il 2005, ed i

Rapporti di Monitoraggio Trimestrale, redatti a partire dal 2001, con i relativi dati riguardanti tutte le analisi chimico-fisiche effettuate sino a Giugno 2005. Questi dati sono stati quindi attentamente vagliati, catalogati, trasferiti in *file* ed archiviati, sia in modo cartaceo che elettronicamente.

Tale lavoro è risultato necessario per poter svolgere più agevolmente la successiva fase di **elaborazione**. In questa fase i dati a carattere generale sono serviti per avere un quadro completo degli avvenimenti che hanno portato ad avere la contaminazione da idrocarburi e degli interventi che sono stati finora eseguiti per bonificare il sito. I dati tecnici invece sono serviti per dare una valutazione oggettiva dell'efficacia del sistema di bonifica attualmente installato e consentire di ricostruire il trend evolutivo dello stato qualitativo delle acque di falda contaminate.

2.1 CARATTERIZZAZIONE DEL SITO

Al fine di ricostruire il regime della falda freatica, di individuare e monitorare l'evoluzione nel tempo dello stato qualitativo delle acque di falda e di valutare l'efficacia del sistema di bonifica realizzato nell'area del Cantiere, è stato eseguito nel mese di Settembre 2005 il campionamento trimestrale delle acque sotterranee del sito, effettuato seguendo le disposizioni concordate con le Autorità Competenti e riportate nei Verbali delle Conferenze dei Servizi svolte nel corso dei precedenti anni.

Le attività svolte hanno indagato l'andamento della falda, dei contaminanti e dei parametri biologici dell'acquifero in esame.

2.1.1 ANDAMENTO DELLA FALDA

Per riuscire a ricostruire l'andamento di un acquifero sotterraneo è necessario che nel cantiere vengano predisposti una serie di perforazioni del suolo, opportunamente attrezzate a piezometro o a pozzo. Normalmente, queste perforazioni sono dei sondaggi precedentemente svolti, atti alla caratterizzazione stratigrafica e chimico-fisica del suolo oggetto di studio, che vengono poi attrezzati come piezometri/pozzi di monitoraggio.

La misurazione dei livelli altimetrici delle acque di falda che si vuole indagare viene fatta mediante l'utilizzo di una sonda interfaccia (*interface*), che viene fatta calare all'interno del piezometro. Tale strumento è capace di misurare la distanza tra il livello di falda presente sotto il piezometro e la sua bocca pozzo e può anche rilevare l'eventuale presenza e relativo spessore di prodotto surnatante in falda (LNAPL). In Figura 2.1 è mostrato lo strumento utilizzato in cantiere.

Figura 2.1 Interface Meter Solinst® Model 122



2.1.2 ANALISI DEI CONTAMINANTI

Per poter ricercare la presenza di contaminanti disciolti o sospesi nelle acque di falda è necessario svolgere un adeguato campionamento, che deve obbligatoriamente seguire la procedura specificata nell'Allegato 2 del D.M. 471/99 "*Procedure di riferimento per il prelievo e l'analisi dei campioni*" e nei successivi Decreti ad esso correlati, inerenti ai metodi ufficiali di analisi [81, 82, 83].

La corretta procedura di campionamento ed analisi dei campioni di acque di falda consta di più fasi consecutive [1]:

- spurgo del piezometro;
- prelievo del campione;
- conservazione del campione e invio al laboratorio d'analisi accreditato;
- analisi del campione.

La prima operazione da compiersi, quindi, è un adeguato **spurgo del piezometro**, emungendo un volume d'acqua variabile da 3 a 5 volte il volume contenuto nel piezometro in oggetto e comunque di durata pari ad almeno 15 minuti, in modo da prelevare campioni rappresentativi delle reali condizioni delle acque di falda, come indicato nel D.M. 471/99: "*...Prima del prelievo di acqua sotterranea, i piezometri andranno adeguatamente spurgati fino ad ottenimento di acqua chiara e comunque per un tempo non inferiore al ricambio di tre - cinque volumi di acqua all'interni del pozzetto/piezometro...*". Per effettuare il corretto spurgo è stata utilizzata una pompa sommersa MP1 della *Grundfos*, con una portata pari a circa 30 litri/minuto.

Ultimate le operazioni di spurgo si è passato al **prelievo del campione**, prendendo le quantità d'acqua necessarie per le analisi da compiersi: una *vial* di vetro da 40 cc e una bottiglia di vetro della capacità di 1 litro. Il riempimento viene effettuato avendo cura di evitare il contatto tra le attrezzature utilizzate ed i contenitori e riempiendo gli stessi sino all'orlo per evitare il desorbimento dei gas nello spazio di testa. La *vial* è stata usata per l'analisi degli IPA (solo per i piezometri PZ11, MW6 e S6) e dei BTEpXS, mentre la bottiglia è utilizzata per l'analisi degli idrocarburi, dell'MTBE e del Piombo Totale. Prelevato il campione d'acqua da ciascun punto di monitoraggio, i contenitori sono stati opportunamente identificati mediante etichette adesive riportanti il sito di campionamento, data e ora del prelievo e sigla del piezometro campionato.

I campioni così identificati vengono **conservati** in frigo termici portatili alla temperatura di 4°C e **inviati**, entro 24, ore presso un laboratorio di analisi, dotato di un sistema di assicurazione qualità certificato secondo la norma UNI EN ISO 9001:2000 e dell'accREDITAMENTO delle prove (SINAL 0447), per la sua **analisi** chimico-fisica con metodi di analisi ufficiali

riconosciuti a livello nazionale e/o internazionale, come richiesto dal DM 471/99.

Al fine di prevenire fenomeni di *cross-contamination* tra differenti punti di campionamento, prima di procedere alla misura della soggiacenza di falda, allo spurgo ed al campionamento di ciascun piezometro, l'attrezzatura e la strumentazione utilizzate sono state sottoposte ad un ciclo di lavaggio e pulizia con mezzi e/o detergenti compatibili con i materiali e le sostanze di interesse, in modo da evitare perdita di rappresentatività dei campioni prelevati in successione.

In particolare, per ogni campione, sono state svolte le analisi chimiche finalizzate alla determinazione dei seguenti parametri:

- Idrocarburi Totali (TPH), espressi come n-esano, mediate gascromatografia e spettrometria di massa (GC-MS);
- Idrocarburi Monoaromatici (BTEpXS), mediate gascromatografia e spettrometria di massa (GC-MS);
- MTBE, mediante gascromatografia e spettrometria di massa (GC-MS);
- Piombo Totale, mediante assorbimento atomico (AAS);
- IPA (solo per i campioni provenienti dai piezometri PZ11, MW6 e S6), mediante gascromatografia e spettrometria di massa (GC-MS).

Tutte le metodologie di campionamento, di conservazione, d'analisi e di documentazione utilizzate sono svolte secondo quanto disposto DM 471/99: *"...Nell'esecuzione delle analisi devono essere rispettate le seguenti prescrizioni: eseguire le analisi di laboratorio nel più breve tempo possibile dal momento del prelievo, redigere e presentare all'autorità competente una relazione indicando, per ogni parametro analizzato, i metodi usati ed i relativi limiti di rilevabilità, adottare metodi di analisi ufficiali riconosciuti a livello nazionale e/o internazionale..."* *"...Ai fini di garantire il controllo e la qualità delle operazioni di campionamento dovrà essere predisposta appropriata documentazione delle attività che consenta la rintracciabilità dei campioni prelevati dal sito e inviati presso il laboratorio di analisi..."*.

2.1.3 ANALISI DEI PARAMETRI BIOLOGICI

Nel mese di Settembre 2005 sono state svolte anche analisi dei parametri biologici per poter valutare i processi di biodegradazione che nel tempo si sono instaurati nella falda contaminata da idrocarburi.

I parametri biologici indagati sono stati acquisiti in due diversi modi:

- attraverso l'analisi di laboratorio di campioni prelevati;
- mediante l'analisi diretta della falda con strumentazione di campo.

Per quello che riguarda la prima metodologia si è seguito il precedente sistema di campionamento ed analisi delle acque di falda. Si è quindi proceduto allo spurgo del piezometro, al successivo prelievo del campione ed alla sua conservazione per la sua analisi. Per ogni piezometro è stata riempita una *vial* da 40 cc, precedentemente filtrata, per l'analisi del Fe^{2+} , e un'altra *vial* da 40 cc, usata per l'analisi dei nitriti, dei nitrati e dei solfati.

Per altri parametri, ottenuti con l'analisi diretta della falda, si è utilizzato una sonda multiparametrica, strumento analitico capace di valutare contemporaneamente più fattori ambientali (Figura 2.3).

Figura 2.2 Sonda multiparametrica OTT CORR-TEK



Con tale dispositivo, infatti, è stato possibile rilevare i seguenti parametri:

- ✓ temperatura ($^{\circ}\text{C}$);
- ✓ pH (unità);
- ✓ potenziale redox (mV);
- ✓ conducibilità specifica ($\mu\text{S}/\text{cm}$);
- ✓ ossigeno disciolto (mg/l).

Si è quindi proceduto a calare nel piezometro il sensore dello strumento ad una profondità di un metro dal livello di falda e poi si è atteso il tempo necessario affinché tali valori risultassero costanti e comunque non meno di 10 minuti. Al fine di prevenire fenomeni di *cross-contamination* tra differenti piezometri, l'attrezzatura e la strumentazione utilizzate sono state sottoposte ad un ciclo di lavaggio e pulizia con mezzi e/o detergenti compatibili con i materiali e le sostanze di interesse, in modo da evitare perdita di rappresentatività dei campioni prelevati in successione.

ANALISI STORICA DEL SITO

L'area oggetto di questo elaborato di tesi, è ubicata in un'area agricola/residenziale della provincia di Milano.

Il cantiere presenta una superficie di circa 3000 m², di cui circa un terzo è contaminato. In Appendice 3 è riportata la planimetria generale del sito (Planimetria 1) e in Figura 3.1 vi è una panoramica del cantiere di bonifica.

Figura 3.1 Panoramica del cantiere di bonifica



L'analisi dei dati storici del cantiere ha dato un quadro completo dei seguenti punti:

- gli interventi di bonifica svolti sino a Giugno 2005;
- l'inquadramento morfologico, geologico e idrogeologico;
- la geologia ed idrogeologia locali;
- la caratterizzazione storica del sito.

3.1 INTERVENTI DI BONIFICA SVOLTI

Nell'aprile del 1993 si è verificata la rottura dell'oleodotto da 8" che collega una raffineria per la produzione di prodotti petroliferi con un suo deposito, posizionato a qualche decina di chilometri dal cantiere. L'episodio si è verificato a causa della caduta accidentale di un albero sull'elettrodotto ad alta tensione delle Ferrovie dello Stato che passa sospeso sull'area in esame. La conseguente rottura dei cavi della linea

elettrica ha provocato lo scarico a terra della tensione convogliata e la foratura dell'oleodotto citato, con fuoriuscita di benzina ecologica.

In prossimità del punto di rottura si è così venuta a creare una situazione di contaminazione del suolo e delle acque di falda, circoscritta entro l'area del cantiere. Il Comune di competenza territoriale, in considerazione di una nota dell'Autorità Competente con la quale è stato riscontrato il superamento dei limiti per gli idrocarburi disciolti nelle acque di falda, ha notificato all'azienda proprietaria dell'oleodotto di presentare un progetto per la messa in sicurezza, bonifica e ripristino ambientale ai sensi del dell'Articolo 17 del D.Lgs. del 5 febbraio 1997 n°22

Nelle tre settimane successive alla rottura si è intervenuti con un primo intervento di bonifica d'emergenza, atto al contenimento del prodotto petrolifero ed alla rimozione della fonte di inquinamento, attraverso la rimozione meccanica del suolo per un peso complessivo di 1.400.000 Kg e l'installazione di piezometri di monitoraggio di verifica delle acque di falda.

Negli anni successivi sono state svolte tre campagne di sondaggi ambientali per la verifica della contaminazione residua del terreno e dell'acquifero superficiale. La prima, realizzando nel 1993 otto perforazioni nelle vicinanze del punto di rottura ed a valle di esso, poi attrezzate a piezometri da 3" (PZ1, PZ2, PZ4, PZ5, PZ6, PZ8, PZ9 e PZ11). La seconda, nel periodo tra il 1993 ed il 1999, effettuando altri sette perforazioni più distanti dal punto di sversamento e attrezzandole a piezometri da 4" (MW1, MW2, MW3, MW4 e MW5) ed a pozzi da 310 mm (Pozzo1 e Pozzo2). La terza nel 1999 effettuando sei perforazioni disposte tra il cantiere e il canale scolmatore presente ad ovest del sito ed attrezzati a piezometri da 4" (S1, S2, S3, S4, S5 e S6).

L'analisi dei parametri biologici sulle acque di falda nel 1999, ha rivelato una buona attività microbica, mentre l'analisi chimica dei carotaggi ha rilevato il superamento della CLA per quel che riguarda il parametro Idrocarburi Totali. Di conseguenza è stato presentato, e successivamente approvato con prescrizioni, il Progetto di Bonifica dalla Conferenza dei Servizi. All'inizio del 2000 sono stati chiusi i piezometri PZ1 e PZ2 e sono state fatte due nuove perforazioni: un sondaggio (SW3) ed un piezometro (MW6), di 4" e profondo 21 metri, per il controllo della seconda falda.

A Giugno 2000 sono state approvate le Integrazioni al Progetto di Bonifica, a Settembre 2000 è stato realizzato l'ultimo piezometro da 4" (S7) ed è iniziata la campagna trimestrale di monitoraggio dei piezometri attivi.

A dicembre 2001 è iniziata la bonifica con un sistema di emungimento dell'acqua di falda (*Pump & Treat*), con successivo scarico di acqua al collettore consortile di Milano, installando nei piezometri S4 e S6 a circa 8m dal piano campagna 2 pompe *GRUNDFOS SP 3A-6NE*, dotate di regolatore e misuratore di portata (tipo B90 317.09). I valori delle analisi

chimiche dei campioni di dicembre 2001 sono stati definiti come la linea di base per valutare il trend della bonifica in atto.

In seguito alla Conferenza dei Servizi del 2003, il piano di monitoraggio, a partire da Giugno 2003, è stato mantenuto trimestrale per 10 piezometri *marker* mentre per i restanti 11 piezometri il monitoraggio è previsto semestrale.

Da Settembre 2003, visto il peggioramento dei dati rilevati, il sistema di bonifica è stato integrato da un 3° pozzo di emungimento di bonifica (Pozzo 1) identico ai precedenti. Da tale data il sistema di bonifica e monitoraggio delle acque sotterranee è il seguente:

- mantenimento dello spurgo dei tre piezometri denominati S4, S6 e Pozzo1, costituenti lo sbarramento idraulico, i quali saranno costantemente monitorati in modo da ottimizzare l'area di richiamo in relazione alla direzione di deflusso delle acque sotterranee e alla diffusione della contaminazione;
- proseguimento delle attività di monitoraggio con cadenza trimestrale dei piezometri *marker*:
 - ✓ PZ8: posto in prossimità del punto di rottura dell'oleodotto;
 - ✓ S4, S6 e Pozzo1: costituenti il sistema di bonifica;
 - ✓ PZ4, PZ11 e Pozzo2: ubicati immediatamente a valle del punto di rottura e che hanno mostrato il superamento dei limiti normativi;
 - ✓ MW1, MW3 e MW6: piezometri di controllo siti sottogradiente rispetto alla zona di sversamento.
- proseguimento delle attività di monitoraggio con cadenza semestrale di tutti gli altri piezometri presenti (PZ5, PZ6, PZ9, MW2, MW4, MW5, S2, S3 e S7), al fine di valutare l'evoluzione del quadro idrochimico e l'efficacia della bonifica in corso;
- ricerca a cadenza trimestrale degli IPA sui campioni prelevati dai piezometri PZ11, S6 e MW6.

In Appendice 3 (Planimetria 1) è riportata la planimetria generale del sito con l'ubicazione dei piezometri/pozzi presenti.

3.2 INQUADRAMENTO MORFOLOGICO, GEOLOGICO ED IDROGEOLOGICO

L'area di studio è costituita interamente da terreni alluvionali quaternari, indicati con il termine "*Diluvium recente*"; essi sono formati da depositi fluvio-glaciali, prevalentemente ghiaioso-sabbiosi, del *Riss-Würm* e fluvio-glaciali-fluviali del *Würm* e sono complessivamente denominati "*Livello Principale della Pianura Padana*".

Nelle vicinanze del cantiere sono presenti inoltre terreni alluvionali ghiaioso sabbiosi terrazzati denominati "*Alluvium antico*" (*Olocene*), legati alle alluvioni del principale corso d'acqua della zona. Tuttavia a causa del massiccio intervento antropico, che ha modificato eventuali evidenze morfologiche, i depositi più recenti non sono, salvo rare eccezioni, più distinguibili da quelli più antichi.

In senso verticale, a partire dal piano campagna, si possono individuare tre litozone principali in cui viene suddiviso il sottosuolo dell'area in esame:

- "*litozona ghiaioso sabbiosa*", con spessore medio di 100 metri circa;
- "*litozona sabbiosa argillosa*", con spessore medio di 140 metri circa;
- "*litozona argillosa profonda*", costituita da argille e argille marnose di deposizione marina.

La successione idrogeologica dell'area è caratterizzata dalla presenza di più falde sovrapposte, separate fra loro da orizzonti argilloso-limosi che tendono ad aumentare con la profondità.

Nell'ambito della "*litozona ghiaioso sabbiosa*", da piano campagna verso il basso, è possibile riconoscere:

- un orizzonte ghiaioso-sabbioso (1° acquifero) esteso da piano campagna sino ad una profondità di circa 45 metri e costituito essenzialmente da ghiaia medio-grossolana con sabbia, suddiviso in più falde sovrapposte da intercalazioni argillose. La direzione principale di flusso della falda è orientata in senso Nord-NordOvest/Sud- SudEst.
- un orizzonte sabbioso-ghiaioso (2° acquifero) compreso tra l'orizzonte ghiaioso superiore, da cui è separato idraulicamente da un livello argilloso continuo con spessore di circa 5-10 metri, e la litozona argillosa sottostante. Esso è costituito da estese lenti sabbiose prevalenti intercalate a lenti argillose e limitate lenti ghiaiose.

I rapporti tra le acque superficiali e sotterranee sono rappresentati dalla presenza dei fontanili, sorgenti in aree di pianura che segnano il passaggio tra materiali sciolti a permeabilità via via decrescente. La presenza nell'area milanese di tale fascia, posta in corrispondenza dalla quota

compresa tra i 160 ed i 100 metri s.l.m., è spiegabile con il passaggio dalle granulometrie grossolane, dei depositi della pianura medio alta, alle granulometrie fini della pianura medio bassa lombarda.

Oltre al fiume della zona, la falda superficiale è caratterizzata da una serie di canali, cavi e rogge che prendono origine grazie a deviazioni da corsi d'acqua maggiori o dall'alimentazione diretta dei numerosi fontanili presenti sul territorio.

3.3 GEOLOGIA ED IDROGEOLOGIA LOCALI

Sulla base dei sondaggi e dei piezometri realizzati tra il 1993 ed il 2000, che hanno raggiunto una profondità variabile tra gli 8 ed i 21 metri, la successione litologica emersa mostra una omogeneità stratigrafica in tutta l'area investigata, così riassumibile (Appendice 3, Sezione 1):

- dal piano campagna (p.c.) e per una profondità di circa 1.00 – 2.00 m, è presente terreno di riporto costituito da ghiaia eterometrica con rari ciottoli, dal diametro medio di 5-6 cm, in matrice sabbiosa di colore marrone chiaro;
- il successivo strato litografico è composto, per uno spessore di circa 7.00 - 8.00 m, da ghiaia eterometrica e ciottoli arrotondati, di circa 6-10 cm di diametro in matrice sabbioso-limosa di colore marrone scuro con tonalità verdastre e nerastre;
- al di sotto abbiamo uno spessore superiore ai 3.00 metri di argilla limosa giallastra moderatamente compatta.

L'acquifero oggetto delle indagini è costituito da una falda freatica che ha come letto il setto impermeabile di argilla limosa, posizionato a partire da 9.00-9.50 metri di profondità, ed è alimentata e notevolmente influenzata, oltre che dalle infiltrazioni meteoriche, dalla rete idrica di superficie: quest'ultima, infatti, determina notevoli innalzamenti come conseguenza diretta dal drenaggio dei corsi d'acqua e dalla rete irrigua. Gli acquiferi successivi sono di tipo confinato o semiconfinato, separati da quello sovrastante da uno strato impermeabile sufficientemente spesso e continuo.

I rilievi piezometrici effettuati hanno individuato come per tale falda superficiale siano i fattori locali a determinare l'andamento freatico. In particolare sono stati riconosciuti gli effetti drenanti del canale scolmatore e del fontanile adiacenti al cantiere.

Dalle prove di permeabilità eseguite nel corso della realizzazione dei piezometri, sono stati ricavati i seguenti valori di permeabilità (K) dell'acquifero superficiale:

- $K = 1.3 * 10^{-5}$ m/s, in corrispondenza del livello saturo;
- $K = 1.0 * 10^{-3}$ m/s, in corrispondenza di un livello a ghiaia pulita nel non saturo;
- $K = 1.3 * 10^{-5}$ m/s, in corrispondenza di un livello a ghiaia con matrice limosa nel non saturo.

Le prove eseguite, *slug test*, nei due pozzi (Pozzo 1 e Pozzo 2), hanno fornito un valore della permeabilità relativamente allo spessore saturo del terreno pari a $3.3 * 10^{-5}$ m/s.

3.4 CARATTERIZZAZIONE STORICA DEL SITO

La caratterizzazione storica del cantiere, inerente all'andamento della falda ed alle analisi dei contaminanti e dei parametri biologici fino a Giugno 2005, è stata trattata nel paragrafo successivo per poi permettere una più facile interpretazione e confronto dei dati relativi alla campagna di monitoraggio svolta a Settembre 2005.

RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 CARATTERIZZAZIONE DEL SITO

Dalle disposizioni concordate con le Autorità Competenti, è stato effettuato nel mese di Settembre 2005 il campionamento trimestrale delle acque della falda soggiacenti al Cantiere, con lo scopo di valutarne lo stato qualitativo.

4.1.1 ANDAMENTO DELLA FALDA

Come descritto precedentemente, partire dall'anno 1993 ed arrivando ad oggi, nell'area di interesse sono state realizzate un complessivo di 24 perforazioni, di cui 21 attrezzate a piezometri, per il monitoraggio della prima falda superficiale, e 2 equipaggiate a pozzi ed una atta al monitoraggio della seconda falda superficiale.

A Settembre 2005 sono presenti 18 piezometri attivi in prima falda con una profondità di circa 10 metri dal p.c. ed un piezometro attivo, denominato MW6, profondo 21 metri rispetto al p.c. e fenestrato solo nel tratto inferiore da -15 a -20 metri dal p.c. I piezometri S1 e S5 sono andati distrutti durante l'estate a causa di lavori di manutenzione effettuati nell'area ed i piezometri PZ1 e PZ2 sono stati cementati nell'anno 2000, per prevenire l'estensione della contaminazione alla falda sottostante.

Mediante l'utilizzo dell'*interface*, sono stati misurati, nei 19 piezometri attivi, i livelli altimetrici delle acque di prima falda ed in nessuno di essi é stata rilevata la presenza di prodotto surnatante. La Tabella 4.1 mostra i valori della falda, ricondotti in metri s.l.m., relativi a Settembre 2005.

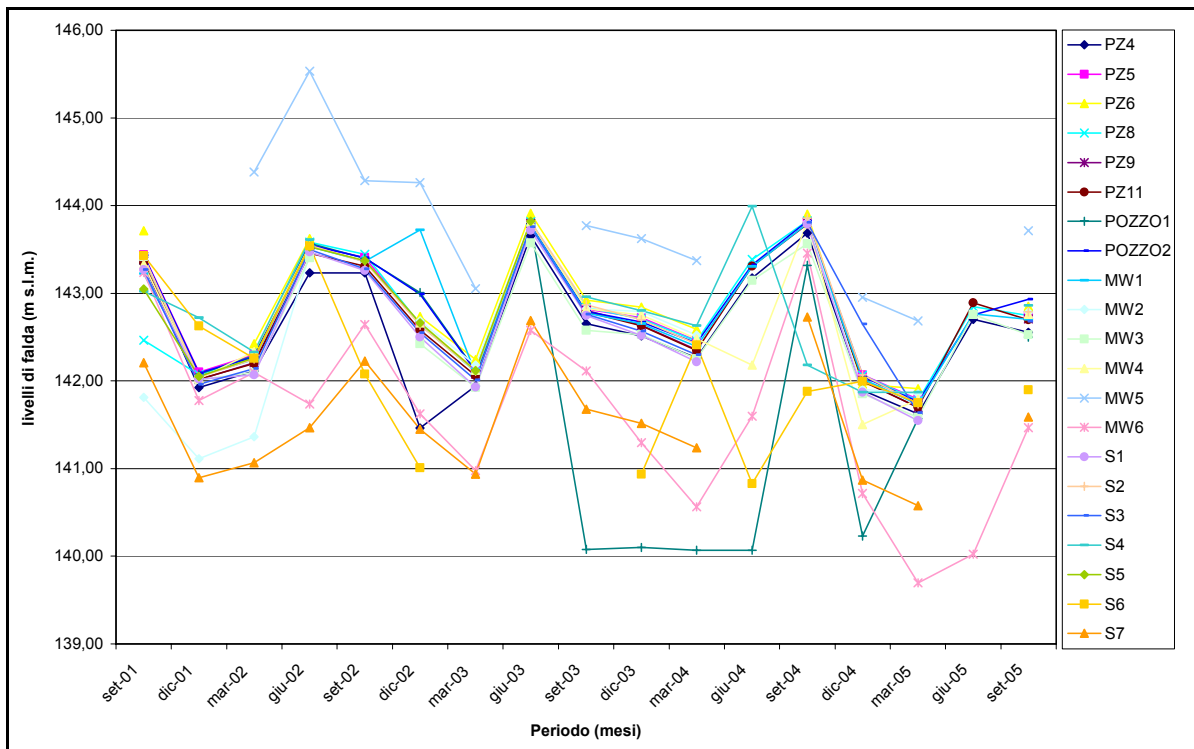
Tabella 4.1 Soggiacenza della falda (Settembre 2005)

Piezometro/Pozzo	soggiacenza della falda (m da bocca pozzo)	livello della falda (m s.l.m.)
- PZ4 -	5,68	142,55
- PZ5 -	6,01	142,75
- PZ6 -	5,86	142,85
- PZ8 -	6,67	142,75
- PZ9 -	6,17	142,71
- PZ11 -	6,23	142,70
- Pozzo1 -	6,37	142,50
- Pozzo2 -	6,37	142,93
- MW1 -	7,26	142,70
- MW2 -	5,93	142,78
- MW3 -	6,05	142,53
- MW4 -	5,94	142,76
- MW5 -	7,14	143,71
- MW6 -	6,97	141,47
- S2 -	6,75	142,79
- S3 -	7,52	142,68
- S4 -	7,11	142,86
- S6 -	7,08	141,90
- S7 -	8,18	141,59

In Appendice 3 (Planimetria 2) è riportata la carta delle linee isofreatiche in condizioni dinamiche riferite a Settembre 2005. Dalla planimetria si evince che la direzione generale del deflusso è orientata N-S, anche se in seguito all'emungimento in atto appare evidente che la falda è fortemente richiamata in prossimità del sistema di bonifica (S6 e Pozzo1).

In Figura 4.1 è riportato l'andamento delle linee isofreatiche relative alle misure eseguite nel periodo Settembre 2001 - Settembre 2005, ricondotti in metri s.l.m.

Figura 4.1 Grafico dell'andamento dei livelli di falda



Dal grafico si evince come la falda freatica presenta un andamento caratterizzato da forti oscillazioni che determinano dei livelli di massimo, a circa 144,00 metri s.l.m., e di minimo, a circa 140,00 metri s.l.m., con un'escursione stagionale dell'ordine di 2,00 metri, rispetto ad una soggiacenza media della falda a circa 142 m s.l.m., cioè a 6,50 metri dal p.c.

4.1.2 ANALISI DEI CONTAMINANTI

A Settembre 2005, il prelievo dei campioni d'acqua è stato svolto, secondo la metodica precedentemente descritta, sui 19 piezometri attivi rimasti presenti nell'area del cantiere (PZ4, PZ5, PZ6, PZ8, PZ9, PZ11, Pozzo1, Pozzo2, MW1, MW2, MW3, MW4, MW5, MW6, S2, S3, S4, S6 e S7), con lo scopo di valutare lo stato qualitativo delle acque della falda.

I risultati analitici dei campioni d'acqua prelevati durante le campagne di monitoraggio effettuate nel mese di Settembre 2005 sono mostrati nelle Tabelle 4.2 e 4.3, in cui sono anche riportate, per confronto, le concentrazioni limite di riferimento ai sensi del D.M. 471/99: in grassetto sono evidenziati i valori che superano la CLA del suddetto Decreto.

In particolare, nella Tabella 4.2 sono presentati i risultati, espressi in $\mu\text{g/l}$, dell'analisi dei seguenti parametri:

- Idrocarburi Totali (TPH), espressi come n-esano;
- Idrocarburi Monoaromatici (BTEpXS);
- MTBE;
- Piombo Totale;
- IPA, solo per i campioni provenienti dai piezometri PZ11, MW6 e S6.

In Appendice 3 (Planimetria 3 e 4) sono riportati, rispettivamente, gli andamenti delle isoconcentrazioni di Idrocarburi Totali e di MTBE relative al campionamento di Settembre 2005.

Nella Tabella 4.3, invece, sono mostrati i risultati, espressi in $\mu\text{g/l}$, della speciazione degli IPA presenti nei tre campioni sottoposti a questa analisi.

Tabella 4.2 Risultati analitici dei campioni d'acqua prelevati a Settembre 2005

Piezometro Pozzo	Idrocarburi			Benzene	Toluene	Etil benzene	para Xilene	Stirene	MTBE (‡)	Pb	IPA (§)
	Totali (n-esano)	DRO (n-esano)	GRO (n-esano)								
Unità di misura	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)
Limiti del DM 471/99	350	-	-	1	15	50	10	25	10	10	0,10
- PZ4 -	48.901	43.654	5.247	< 0,03	39	< 0,03	736	< 0,2	937	< 2	-
- PZ5 -	< 5	< 5	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	< 2	-
- PZ6 -	< 5	< 5	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	< 2	-
- PZ8 -	4.574	3.383	1.191	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	< 2	-
- PZ9 -	< 5	< 5	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2.576	< 2	-
- PZ11 -	920	791	129	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	1.399	< 2	0,20
- Pozzo1 -	4.152	3.265	887	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	< 2	-
- Pozzo2 -	33.553	29.864	3.689	< 0,03	8	63	32	< 0,2	393	< 2	-
- MW1 -	< 5	< 5	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	< 2	-
- MW2 -	< 5	< 5	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	< 2	-
- MW3 -	< 5	< 5	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	< 2	-
- MW4 -	< 5	< 5	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	< 2	-
- MW5 -	< 5	< 5	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2.323	< 2	-
- MW6 -	< 5	< 5	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	3,6	0,04
- S2 -	614	288	326	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	1.948	< 2	-
- S3 -	< 5	< 5	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2.161	< 2	-
- S4 -	4.827	3.720	1.107	< 0,03	< 0,08	6	7	< 0,2	1.086	< 2	-
- S6 -	51.119	44.110	7.009	< 0,03	28	< 0,03	180	< 0,2	807	< 2	0,04
- S7 -	< 5	< 5	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	< 2	-

‡ : Il limite di 10 µg/l è proposto in sede di Conferenza dei Servizi del 01.06.2000, come valore di riferimento (DPR 236/88).

§ : Valore dato dalla sommatoria dei parametri della Tabella per le acque sotterranee in Allegato 1 del DM 471/99, indicati come n°31, 32, 33 e 36.

Tabella 4.3 Risultati analitici della speciazione degli IPA sui campioni d'acqua prelevati a Settembre 2005

Piezometro Pozzo	benzo (a) antracene	benzo (a) pirene	benzo (b) fluorantene	benzo (k) fluorantene	benzo (g,h,i) perilene	crisene	dibenzo (a,h) antracene	indeno (1,2,3-cd) pirene	pirene	IPA (§)
Unità di misura	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)
Limiti del DM 471/99	0,10	0,01	0,10	0,05	0,01	5,00	0,01	0,10	50	0,10
- PZ11 -	0,09	0,046	0,06	0,02	0,067	0,05	0,006	0,05	0,29	0,20
- MW6 -	< 0,01	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,005	< 0,01	< 0,005	< 0,01	0,01	0,04
- S6 -	0,03	0,007	0,01	< 0,01	0,007	0,01	< 0,005	< 0,01	0,12	0,04

§ : Valore dato dalla sommatoria dei parametri della Tabella per le acque sotterranee in Allegato 1 del DM 471/99, indicati come n°31, 32, 33 e 36.

Queste tabelle mostrano chiaramente che circa metà dei piezometri hanno concentrazioni di contaminanti entro i limiti previsti dalla normativa vigente, ma la restante parte di essi presenta eccedenze rispetto ai valori ministeriali o ai valori definiti in sede di Conferenza dei Servizi. Più precisamente, possiamo affermare che:

- i piezometri che superano i limiti per il parametro Idrocarburi Totali (come n-esano) sono PZ4, PZ8, PZ11, Pozzo1, Pozzo2, S2, S4 e S6;
- i piezometri che sono al di sopra dei limiti per almeno uno dei Solventi Organici Aromatici (BTEpXS) sono PZ4, Pozzo2 e S6;
- i piezometri che oltrepassano i limiti per il parametro MTBE sono il PZ4, PZ9, PZ11, Pozzo2, MW5, S2, S3, S4 e S6;
- il piezometro PZ11 è al di sopra dei limiti per il Benzo (a) Pirene, il Benzo (g,h,i) Perilene e gli IPA Totali.

Come illustrato nelle Planimetrie 3 e 4, a Settembre 2005 è presente un "hot spot" di contaminanti nelle vicinanze del punto in cui era avvenuta l'accidentale rottura dell'oleodotto, che si estende lungo la direzione di falda (orientata N-S) e diffonde in parte verso il Canale Scolmatore, in direzione E-O.

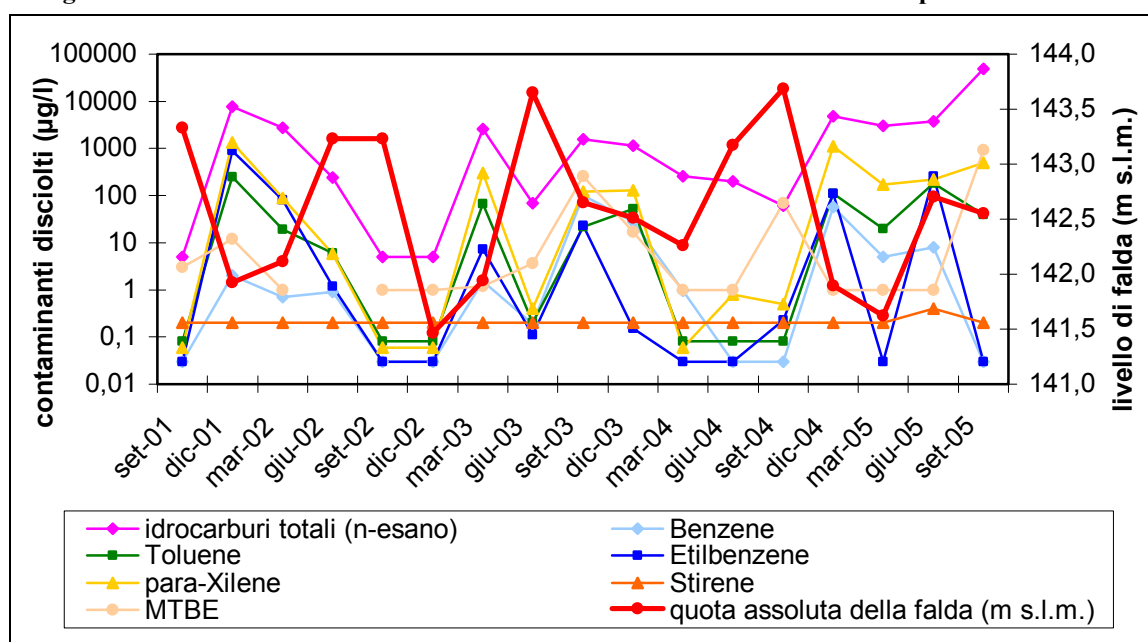
In Appendice 4 (Tabella 1), inoltre, sono riassunti i risultati delle campagne di monitoraggio delle acque di falda condotte, dal mese di Settembre 2001 fino a Settembre 2005, in cui sono anche riportate le concentrazioni limite di riferimento ai sensi del D.M. 471/99: in grassetto sono evidenziati i valori che superano la CLA del suddetto Decreto.

Confrontando i risultati delle analisi di Settembre 2005 con le precedenti campagne di monitoraggio è possibile notare che il "plume" di Idrocarburi Totali ed MTBE disciolti nell'acquifero risulta circoscritto nella zona

compresa tra i piezometri PZ8, Pozzo1, Pozzo2, S4 e PZ11, area ubicata in prossimità del punto di sversamento in cui è presente il sistema di emungimento, anche se non è chiaro perché tale parametro sia aumentato di almeno un ordine di grandezza tra Giugno e Settembre 2005. A Gennaio 2006 è stato effettuato un nuovo campionamento in contraddittorio con diversi laboratori di analisi per verificare le cause di queste divergenze. Inoltre, il pennacchio di MTBE risulta essere più diffuso e tende ad allargarsi verso il Canale Scolmatore in direzione E-O, interessando anche i piezometri PZ9, S2, S3 e MW5, posti perpendicolarmente alla direzione di falda. Questo comportamento è dovuto al fatto che l'MTBE è molto solubile in acqua, per cui tende velocemente a diffondere lateralmente alla direzione dell'acquifero. La diffusione è fortemente attenuata a valle del punto di rottura dell'oleodotto dal sistema di bonifica, che crea un'efficace sbarramento idraulico nei confronti di tale contaminante.

La Figura 4.2 mostra la correlazione tra l'andamento di falda e i contaminanti per il piezometro PZ4.

Figura 3.2 Correlazione andamento di falda - contaminanti nel piezometro PZ4



Questo piezometro ha una comportamento rappresentativo del cantiere: nel grafico appare evidente che i vari contaminanti risultano essere correlati alle stagionali escursioni della falda. In particolare ogni qualvolta i valori di falda si attestano ad una quota altimetrica minima di circa 142 metri s.l.m., si osservano contaminazioni della falda più elevati, mentre quando la soggiacenza dell'acquifero aumenta oltre tale quota, le concentrazioni dei contaminanti si riducono notevolmente. Questo comportamento fa supporre che nel sottosuolo vi sia una fonte di contaminazione secondaria a circa 142 metri s.l.m., data da prodotto residuo associato più o meno fortemente alla matrice che, di conseguenza, "sporca" la falda acquifera ogni qualvolta essa si abbassa oltre i 142 metri s.l.m.

Questa tesi è confermata dal fatto che le analisi chimiche di suolo effettuate sui diversi campioni di prelevati dal sondaggio realizzato nel 2000 (SW3), hanno riscontrato un'elevata concentrazione di idrocarburi (circa 40 mg/Kg_{ss}) esclusivamente nella sezione stratigrafica compresa tra i -7,00 ed i -8,00 metri. Questa profondità corrisponde ad una quota altimetrica compresa tra i 141,50 ed i 142,50 metri s.l.m.

4.1.3 ANALISI DEI PARAMETRI BIOLOGICI

A Settembre 2005, è stata fatta l'analisi dei parametri biologici dell'acquifero, sui 19 piezometri attivi rimasti presenti nell'area del cantiere (PZ4, PZ5, PZ6, PZ8, PZ9, PZ11, Pozzo1, Pozzo2, MW1, MW2, MW3, MW4, MW5, MW6, S2, S3, S4, S6 e S7), con lo scopo di evidenziare gli eventuali processi biodegradativi presenti in falda.

Le Tabelle 4.4 e 4.5 mostrano rispettivamente i risultati dei monitoraggi dei parametri biologici effettuati ad Agosto 1999 ed a Settembre 2005.

Tabella 4.4 Risultati del monitoraggio dei parametri biologici di Agosto 1999

Piezometro Pozzo	Temp.	pH	Pot. Redox	Cond. Specifica	O ₂ disciolto	Nitriti	Nitrati	Solfati	Fe ²⁺
Unità di misura	(C°)	(unità)	(mV)	(µS/cm)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(µg/l)
PZ4	15,78	7,32	-131	726,4	0,10	0,54	1,7	26,0	1400
PZ5	16,10	7,36	-2	704,3	0,16	< 0,01	9,8	47,0	18
PZ6	16,30	7,43	12	689,5	4,45	< 0,01	15,3	51,6	50
PZ8	16,68	7,40	-134	696,7	0,02	0,15	4,0	24,0	270
PZ9	15,84	7,39	-69	730,0	0,04	0,06	5,1	37,0	38
PZ11	16,19	7,38	-157	719,6	0,00	0,14	3,2	30,0	190
Pozzo1	16,09	7,46	-169	650,7	0,20	< 0,01	3,4	22,0	520
Pozzo2	16,27	7,26	-60	718,5	0,79	0,06	4,9	32,0	130
MW1	16,26	7,37	32	712,5	0,65	0,03	10,4	47,0	37
MW2	16,60	7,48	21	666,6	4,89	< 0,01	15,6	49,4	70
MW3	16,99	7,39	80	673,7	5,62	< 0,01	14,6	50,0	65
MW4	Non raggiungibile								
MW5	17,25	7,32	125	668,9	1,53	0,02	4,7	34,0	16
MW6	Non raggiungibile								
S2	17,37	7,37	-41	595,2	0,19	< 0,01	2,9	18,0	30
S3	15,73	7,42	-177	728,1	0,00	0,11	3,8	28,0	160
S4	16,41	7,19	-119	732,0	1,20	< 0,01	3,0	5,8	280
S6	16,08	7,37	-105	717,9	0,47	0,44	0,5	5,0	620
S7	Piezometro non ancora realizzato								

Tabella 4.5 Risultati del monitoraggio dei parametri biologici di Settembre 2005

Piezometro Pozzo	Temp.	pH	Pot. Redox	Cond. Specifica	O ₂ disciolto	Nitriti	Nitrati	Solfati	Fe ²⁺
Unità di misura	(C°)	(unità)	(mV)	(µS/cm)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(µg/l)
PZ4	16,35	7,26	-111	740,6	0,90	< 0,10	0,85	5,6	197,4
PZ5	16,02	6,95	306	738,1	0,40	0,14	13,55	28,9	6,9
PZ6	16,50	7,01	280	795,9	2,48	0,15	40,73	38,3	86,8
PZ8	16,94	7,00	62	691,1	0,42	0,18	3,05	20,9	38,4
PZ9	16,95	6,95	95	852,0	0,92	0,13	11,21	22,0	17,3
PZ11	16,71	7,05	79	817,6	1,21	0,20	6,14	24,3	27,3
Pozzo1	30,47	7,03	-171	718,9	0,28	0,13	1,74	14,2	66,3
Pozzo2	16,70	7,54	-202	689,0	0,53	< 0,10	2,61	16,5	250,8
MW1	16,06	6,95	330	770,5	1,27	0,11	20,33	25,3	< 1,0
MW2	16,66	7,03	308	774,3	2,90	0,17	48,39	41,7	11,9
MW3	16,52	7,03	302	778,9	2,81	0,18	45,46	41,2	19,4
MW4	16,27	6,95	310	802,4	2,36	0,14	28,12	31,4	22,3
MW5	16,94	6,95	212	858,1	0,50	0,19	16,79	24,6	12,7
MW6	16,29	7,16	338	655,4	3,46	0,12	22,13	37,3	6,7
S2	17,72	6,99	269	755,0	0,74	0,16	5,46	23,7	31,8
S3	16,70	6,97	276	846,8	0,69	0,14	8,29	21,6	43,8
S4	presenza del sistema di emungimento					0,13	0,51	7,7	38,4
S6	presenza del sistema di emungimento					0,12	0,57	5,6	254,2
S7	16,20	7,00	322	783,0	2,18	0,13	18,92	33,2	13,6

Da entrambe le tabelle possiamo notare che i valori associati ai parametri temperatura, pH, conducibilità specifica, nitriti, nitrati e solfati presentano oscillazioni tali che non evidenziano particolari processi biodegradativi in falda, sia all'interno dello stesso campionamento che confrontando le due rilevazioni temporalmente separate.

In Appendice 3 (Planimetria 5, 6 e 7) sono riportati, rispettivamente, gli andamenti degli isovalori del potenziale redox (espresso in mV) e delle isoconcentrazioni dell'ossigeno disciolto e del ferro ridotto (Fe²⁺) (espressi in mg/l ed in µg/l) relativi ai campionamenti di Agosto 1999 e di Settembre 2005, precedentemente tabellati.

Attraverso queste planimetrie è stato possibile rilevare che:

- ad Agosto 1999 si hanno, nell'area a maggiore inquinamento, le condizioni riduttive a carico dei metalli presenti nell'acquifero, viste le loro concentrazioni e quella di ossigeno disciolto e il valore di potenziale redox presenti, e quindi nella falda sussistono le condizioni per avere processi di *Natural Attenuation* ad opera di microrganismi riduttori che degradano i contaminanti presenti. Tali condizioni tendono

ad essere meno marcate allontanandosi dalla zona contaminata, in cui sono più favoriti i microrganismi aerobici;

- a Settembre 2005 tali condizioni non sussistono più: si passa infatti da un ambiente nettamente riducente ad un ambiente via via da debolmente riducente ad ossidante e calano notevolmente i prodotti delle riduzioni, anche se l'ossigeno disciolto rimane basso nell'area ad elevata contaminazione.

La concomitanza di questi fattori porta a pensare che i processi di biodegradazione ad opera di microrganismi riducenti, presenti ad Agosto 1999, siano spariti e i processi di *Natural Attenuation*, associati ad un metabolismo di tipo aerobico, non sono possibili perché la quantità di ossigeno disciolto è troppo bassa per sostenere questo processo biossidativo.

4.2 VALUTAZIONE DELL'APPLICABILITÀ DELLA ENHANCED NATURAL ATTENUATION

Per poter valutare l'applicabilità di un processo di *bioremediation* è necessario avere la possibilità di incrociare i parametri chimico-fisici con quelli biologici del sito da bonificare.

I risultati della campagna di monitoraggio effettuata nel mese di Settembre 2005 evidenziano, rispetto alla precedente campagna, un generale peggioramento del quadro idrochimico dello stato qualitativo delle acque sotterranee di prima falda del cantiere oggetto di studio, concentrato nelle immediate vicinanze del punto di rottura dell'oleodotto.

Il raffronto tra Agosto 1999 e Settembre 2005 dei parametri biologici ci indicano un variazione abbastanza netta delle condizioni biochimiche della falda, verso condizioni ossidanti in presenza di minime concentrazioni di ossigeno disciolto.

Questo può indurre a pensare che il plume inquinante, nel tempo, si sia ridotto sia per effetto del sistema di bonifica in atto (*Pump & Treat*), sia dovuto a processi di *Natural Attenuation* non distruttivi, come la solubilizzazione, la diluizione, l'adsorbimento, la volatilizzazione, la diffusione e la dispersione meccanica [4].

Visto che sussistono le condizioni per avere *bioremediation*, ad eccezione del contenuto di ossigeno disciolto, è possibile pensare di intervenire *in situ* sulla popolazione microbica autoctona, già adattata alle condizioni chimico-fisiche presenti nel sito contaminato, inserendo in falda dall'esterno ossigeno molecolare, stimolando così la crescita microbica in ambienti che diventano aerobici, accelerando la biodegradazione dei contaminanti organici e riducendo i tempi ed i costi dell'intervento di bonifica, secondo un processo di *Enhanced Natural Attenuation (ENA)* [4].

L'ossigenazione dell'acquifero può essere fatta attraverso l'iniezione di aria in falda a bassa pressione (*Biosparging*), oppure inserendo direttamente nell'acqua sostanze non tossiche che rilasciano nel tempo ossigeno molecolare (p.e. *ORC*®).

L'*ORC*® della *Regenesis* è un composto a base di perossido di magnesio, che a contatto con la falda, rilascia ossigeno molecolare. L'eventuale utilizzo di *ORC*® è derivato dal fatto che la letteratura scientifica ha dato ampio risalto a tale prodotto. Infatti, nelle falde contaminate da idrocarburi contenenti elevate concentrazioni di MTBE trattate con tale sostanza si ha una notevole stimolazione dei processi biodegradativi, anche a carico dell'MTBE, sostanza che difficilmente viene attaccata dai microrganismi degradatori [84, 85, 86, 87].

CONCLUSIONI

In questa tesi è stata affrontata l'applicabilità di un trattamento di tipo biologico all'interno di un progetto di bonifica in esecuzione (*Pump & Treat*), atto alla rimozione da una falda di una miscela di idrocarburi ubicata nella provincia di Milano.

Dall'analisi dei dati storici è stato possibile dare un quadro completo del cantiere oggetto di studio e confrontare i dati emersi durante la campagna di monitoraggio ambientale effettuata nel mese di Settembre 2005.

I risultati della campagna di monitoraggio effettuata nel mese di Settembre 2005 evidenziano, rispetto alla precedente campagna, un generale peggioramento del quadro idrochimico dello stato qualitativo delle acque sotterranee di prima falda del cantiere oggetto di studio, concentrato nelle immediate vicinanze del punto di rottura dell'oleodotto. Dalle correlazioni tra l'andamento dell'acquifero e le concentrazioni dei contaminanti, è probabile ipotizzare che nel sottosuolo vi sia una fonte di contaminazione secondaria a circa 142 metri s.l.m., data da prodotto residuo associato più o meno fortemente alla matrice che, di conseguenza, "sporca" la falda acquifera ogni qualvolta essa si abbassa oltre i 142 metri s.l.m.

I risultati delle analisi biologiche svolte, raffrontate con l'analisi storica (Agosto 1999), ha indicato un variazione abbastanza netta delle condizioni biochimiche della falda, verso condizioni ossidanti con una minima concentrazione di ossigeno disciolto. Queste condizioni sono adatte per avere processi di *Bioremediation*, ad eccezione del contenuto di ossigeno disciolto, che risulta insufficiente. Per superare tale problema è possibile pensare di intervenire *in situ* sulla popolazione microbica autoctona, già adattata alle condizioni chimico-fisiche presenti, attraverso l'iniezione di aria in falda a bassa pressione (*Biosparging*), oppure inserendo direttamente in falda composti non tossici che rilasciano nel tempo ossigeno molecolare nell'acquifero (p.e. *ORC*®). Tale prodotto risulta efficace anche sull'MTBE, sostanza normalmente recalcitrante alla biodegradazione. La scelta tra queste due diverse tipologie di bonifica biologica, sarà fatta in base sia ai costi ed ai tempi relativi di bonifica del cantiere oggetto di studio, sia agli accordi contrattuali con il committente del cantiere.

I risultati ottenuti portano alla conclusione che sia possibile attuare di un trattamento di tipo biologico in associazione al trattamento in esecuzione (*Pump & Treat*), per accelerare la bonifica del sito, sfruttando così la biodegradazione dei contaminanti organici, e ridurre i costi dell'intervento di bonifica, secondo un processo di *Enhanced Natural Attenuation (ENA)*.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Decreto Ministeriale 25.10.1999 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'art. 17 del Decreto Legislativo 05.02.1997 n° 22 e successive modifiche ed integrazioni, Ministero dell'Ambiente, Gazzetta Ufficiale Repubblica Italiana n. 293 del 15.12.1999, Supplemento Ordinario. 218/L.
- [2] Raspa G. e Marella G., (2005) Il Trattamento Geostatistico dei Dati per la Caratterizzazione dei Siti Contaminati, Gestione di Siti Contaminati – Atti del Corso in “Esperto nella gestione di siti contaminati, Roma 3-6 maggio 2005”, Edizione Osservatorio Siti Contaminati.
- [3] Davini E., Di Leo C., Grillo G., Molinari M., Nardella A., e Robertiello A., (2001) La bonifica biologica di siti inquinati da idrocarburi, Eni Tecnologie e Agip Petroli, Hoepli Editore.
- [4] Aglietto I. e Bretti L.L., (2005) Attenuazione Naturale ed Enhanced Bioremediation, Gestione di Siti Contaminati – Atti del Corso in “Esperto nella gestione di siti contaminati, Roma 3-6 maggio 2005”, Edizione Osservatorio Siti Contaminati.
- [5] Ronchi E. (2002) Un Futuro Sostenibile per l'Italia – Rapporto ISSI 2002, Editori Riuniti.
- [6] Kong C.J. (2000) Biosurfactants and their roles in bioremediation, Environmental Biotechnology.
- [7] Vickers Parisi M. (2005) Regulation and Management of Contaminated Sites in the United States: Revitalization Across U.S. Clean-up Programs, Tecnologie innovative per l'industrializzazione del sistema ambiente – Ecomondo 05 “9th International Trade Fair On Material & Energy Recovery and Sustainable Development” – Atti della IV Conferenza in “Aspetti procedurali ed innovazione (bio)tecnologica nella gestione e bonifica dei siti contaminati, Rimini 26-29 ottobre 2005”, Maggioli Editore.
- [8] Quercia F. (2005) Development of a European Policy for the Management of Contaminated Sites, Tecnologie innovative per l'industrializzazione del sistema ambiente – Ecomondo 05 “9th International Trade Fair On Material & Energy Recovery and Sustainable Development” – Atti della IV Conferenza in “Aspetti procedurali ed innovazione (bio)tecnologica nella

gestione e bonifica dei siti contaminati, Rimini 26-29 ottobre 2005”, Maggioli Editore.

- [9] Mariotti C, Merlo C. (2003) Manuale sul disinquinamento “La gestione dei siti inquinati – dalle indagini alla bonifica”, AIGA, Pitagora Editrice Bologna.
- [10] Carrera P., Buzzelli M. (2000) La bonifica dei siti contaminati: tecnologie di trattamento. Acqua & Aria (gen.).
- [11] Baker K.H., Herson D.S. (1994) Bioremediation, Mc Graw-Hill Inc.
- [12] Cimmino W. (2004) Applicazione della Procedura Semplificata ai Sensi dell’art. 13 del D.M. 471/99: la Rimozione dei Serbatoi Interrati Presso i Punti Vendita Carburante in Emilia Romagna, Tesi di Master Universitario di I livello in Tecnologie e Controllo Ambientale nel Ciclo dei Rifiuti, Facoltà di Chimica Industriale – Polo Didattico di Rimini, Università degli studi di Bologna.
- [13] Garzia G. (2005) Dispense Didattiche in Legislazione Ambientale, Master in Tecnologie e Certificazione Ambientale, Assoform Rimini, Professore di Scienze Ambientali dell’Università di Bologna – Sede di Ravenna.
- [14] Fava F. (2005) Dispense Didattiche in Tecnologie e Controllo Bonifica Siti Contaminati, Master in Tecnologie e Certificazione Ambientale, Assoform Rimini, Professore del Dipartimento di Chimica Applicata e Scienze dei Materiali - Università di Bologna.
- [15] Morselli M. (2005) Dispense Didattiche in Tecnologie e Gestione Integrata dei Rifiuti, Master in Tecnologie e Certificazione Ambientale, Assoform Rimini, Professore di Chimica Industriale dell’Università di Bologna – Sede di Rimini.
- [16] Decreto Legislativo 05.02.1997 n° 22 Attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio, Supp. Ord. n. 33 della Gazzetta Ufficiale Repubblica Italiana del 15.02.1997 n° 38.
- [17] Commissione delle Comunità Europee (2001) Comunicazione della Commissione al Consiglio, al Parlamento Europeo, al Comitato Economico e Sociale e al Comitato delle Regioni sul Sesto Programma di Azione per l’Ambiente della Comunità Europea “Ambiente 2010: il nostro futuro, la nostra scelta”, COM/20001/0031 def*/ COM (2001) 31 final.

- [18] Commission of the European Communities (2002) Communication from the Commission to the Council, the European Parliament, the Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, Towards a Thematic Strategy for Soil Protection, Brussels, 16.04.2002, COM (2002) 179 final.
- [19] Butti L., (2005) Principi normativi e giurisprudenziali in materia di bonifica di siti contaminati in Italia, Tecnologie innovative per l'industrializzazione del sistema ambiente – Ecomondo 05 “9th International Trade Fair On Material & Energy Recovery and Sustainable Development” – Atti della IV Conferenza in “Aspetti procedurali ed innovazione (bio)tecnologica nella gestione e bonifica dei siti contaminati, Rimini 26-29 ottobre 2005”, Maggioli Editore.
- [20] Saponaro S., Bonomo L., Petruzzelli G. (2000) Atti del Convegno GSISR “Suolo e Siti Contaminati”. Milano.
- [21] Bouchez M., Blanchet D., Vandecasteele J.P. (1996) The microbiological fate of polycyclic aromatic hydrocarbon: carbon and oxygen balances for bacterial degradation of model compounds, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 45.
- [22] Armandi G., Bortone G. (2001) Biorisanamento di suoli contaminati da idrocarburi policiclici aromatici: studio di metodologie di induzione dell'attività della microflora autoctona in reattori in fase fangosa. *Siti Contaminati (mag.-giu.-lug.)*.
- [23] Potter C.L., Glaser J.A., Chang L.W., Meier J.R., Dosani M.A., Herrmann R.F. (1999) Degradation of polynuclear aromatic Hydrocarbons under bench-scale compost conditions, *Environmental science technology*, 33.
- [24] Colacci A., Serra R. (1999) *Biotechnologie e Risanamento Ambientale, Biotec (mag-giu)*.
- [25] Gianfreda L. (1997) Agenti biologici e meccanismi biochimici per il recupero di suoli contaminati, *Inquinamento* (8).
- [26] Baker K.H., Herson D.S. (1994) *Bioremediation*, Mc Graw-Hill Inc.
- [27] Von Fahnestock F.M., Wickramanayake G.B., Kratzke R.J., Major W.R. (1998) *Biopile design, operation and maintenance handbook for treating hydrocarbon-contaminated soils*, Battelle Memorial Institute, Lewis Publishers.
- [28] Farnè L. (2003) Biorisanamento di suoli contaminati da idrocarburi policiclici aromatici: prove di biotrattabilità e caratterizzazione di un

consorzio utile alla biodegradazione, Tesi di laurea in Biotecnologie Industriali, Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali, Università degli Studi di Bologna.

- [29] Juhasz A.L., Stanley G.A., Britz M.L. (2000) Degradation of High Molecular Weight PAHs in Contaminated Soil by a Bacterial Consortium: Effects on Microtox and Mutagenicity Bioassays, *Bioremediation Journal*, vol.4.
- [30] Gruiz K., Kriston E. (1995) In situ bioremediation of hydrocarbon in soil, *Journal of soil Contamination*, 4.
- [31] USEPA (1992) A citizen's guide to soil washing, EPA 542-F-92/003..
- [32] Rulkens W.H. et al. (1997) Clean-up of PAH-polluted clayey sediments: the WAU-acetone process, International Conference on Contaminated Sediments, Rotterdam, September 7-11.
- [33] USEPA (1997) Analysis of selected enhancements for soil vapour extraction, EPA 542-R-97/007.
- [34] USEPA (1999) Multiphase extraction: state of the practice, EPA 542-R-99/002.
- [35] USEPA (1998) Vendor Information System for Innovative Treatment Technologies (VISITT), EPA 542-C-98/001.
- [36] Coner J.R., Hoeffner S.L. (1998) The history of stabilization / solidification technology, *Environmental technology* (28).
- [37] Coner J.R., Hoeffner S.L. (1998) A critical review of stabilization / solidification technology, *Environmental technology* (28).
- [38] US EPA (1994) Engineering bulletin: thermal desorption treatment, EPA 540-S-94/501.
- [39] Van Eyk J. et al. (1997) Simulated petroleum biodegradation using bioventing, *In situ and on site bioremediation*, vol.1.
- [40] Di Leo et al. (1997) Bonifica biologica di un'area contaminate da idrocarburi aromatici, Atti del seminario "Metodologie tecnologie di bonifica di siti inquinati", *Eni Tecnologie – Monterotondo (Roma)*.

- [41] Sextro R.K., Wu J.L. (1999) Petroleum hydrocarbons remediation through natural attenuation.
- [42] Chino H. et al. (1999) Bioremediation of oil-contaminated soil in Kuwait, Bioreactor and ex situ Biological treatment technologies, ed. Alleman & Leeson, Battelle Press, Columbus, Ohio.
- [43] USEPA (1998) Biopile, Corrective action technologies.
- [44] Brox G.H. et al. (1999) Soil washing and bioslurry treatment clean-up of a closed industrial site.
- [45] Yerushalmi L. et al. (1999) Biodegradation of hydrocarbons in a biobarrier under oxygen-limited conditions.
- [46] Smith L.A., Hincbee R.E. (1993) In situ thermal technologies for site remediation, Battelle Memorial Institute, Lewis Publishers.
- [47] Nyer E.K. et al. (1996) In situ treatment technology, CRC, Lewis Publishers.
- [48] Enciclopedia Europea (1976) vol. 6, pag. 175-180, Garzanti.
- [49] Bottazzoli E. (2005) Dispense Didattiche in Sviluppo Sostenibile, Master in Tecnologie e Certificazione Ambientale, Assoform Rimini, ISSI Roma.
- [50] Fahl J., Fischer A. e Werner P., (2005) Natural Attenuation: Case of the MTBE Bioremediation, Soil Remediation Series n.6 – European Summer School of “Innovative Approaches to the Bioremediation of Contaminated Sites”, Bologna 7-11 settembre 2004”, Editori Canepa e Fava.
- [51] Morselli L., Marassi R. (2002) I Rifiuti, Edizione FrancoAngeli.
- [52] Di Molfetta A., Sethi R. (2005) Progettazione e Realizzazione di Barriere Permeabili, Gestione di Siti Contaminati – Atti del Corso in “Esperto nella gestione di siti contaminati, Roma 3-6 maggio 2005”, Edizione Osservatorio Siti Contaminati.
- [53] Chini A, Veggi S. (2005) Fattibilità e Progettazione degli interventi di Air Sparging e Biosparging, Gestione di Siti Contaminati – Atti del Corso in “Esperto nella gestione di siti contaminati, Roma 3-6 maggio 2005”, Edizione Osservatorio Siti Contaminati.

- [54] Bevilacqua P., Modolo L. (2005) Test di Laboratorio, Progettazione e Realizzazione degli Impianti di Soil Washing, Gestione di Siti Contaminati – Atti del Corso in “Esperto nella gestione di siti contaminati, Roma 3-6 maggio 2005”, Edizione Osservatorio Siti Contaminati.
- [55] Robertiello A., Carrera P. (2005) Trattamento di Terreni Contaminati con Biopile, Gestione di Siti Contaminati – Atti del Corso in “Esperto nella gestione di siti contaminati, Roma 3-6 maggio 2005”, Edizione Osservatorio Siti Contaminati.
- [56] Renoldi F. (2005) Criteri di Fattibilità ed Applicazione dei Processi di Desorbimento Termico, Gestione di Siti Contaminati – Atti del Corso in “Esperto nella gestione di siti contaminati, Roma 3-6 maggio 2005”, Edizione Osservatorio Siti Contaminati.
- [57] Petruzzelli G., Marella G., Barbafieri M., Bartolucci E., Saccomandi F. (2005) Applicazione delle Tecniche di Phytoremediation, Gestione di Siti Contaminati – Atti del Corso in “Esperto nella gestione di siti contaminati, Roma 3-6 maggio 2005”, Edizione Osservatorio Siti Contaminati.
- [58] Piccolo R., Veglia N., Novati G., Colombo M., Castiglioni S., Lettig P., D’Onofrio G. (2005) Caso Studio: Applicazione di un Impianto di Soil Vapor Extraction a Cortina d’Ampezzo, Gestione di Siti Contaminati – Atti del Corso in “Esperto nella gestione di siti contaminati, Roma 3-6 maggio 2005”, Edizione Osservatorio Siti Contaminati.
- [59] Decreto Legislativo 18.02.2005 n. 59 "Attuazione integrale della direttiva 96/61/CE relativa alla prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento", Gazzetta Ufficiale Repubblica Italiana n. 93 del 22.04.2005, Supplemento Ordinario 72.
- [60] Bonomo L., Saponaro S., Renoldi F. (2005) Bonifica dei Siti, Caratterizzazione e Tecnologie di Risanamento, McGraw-Hill.
- [61] Johnson B.T. (1997) “Microtox[®] toxicity Test System – New Developments and Applications”, CRC Press, Boca Raton (FL).
- [62] Campisi T. (1999) Studio ed applicazione di un modello di simulazione dei fenomeni di biorisanamento in situ. Tesi di laurea in Scienze Ambientali, Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali, Università degli studi di Bologna.
- [63] Piovano E. (2004) Gli elaborati tecnici nel procedimento amministrativo, Soil Remediation Series n.5 – II° Summer School of “Ricerca e Sviluppo di

Tecnologie di Bonifica di Siti Contaminati”, Savona 7-12 settembre 2003”, Editori Canepa e Fava.

- [64] Direttiva Comunitaria 21.04.2005 n° 35, Responsabilità Ambientale in Materia di Prevenzione e Riparazione del Danno Ambientale, Parlamento Europeo e Consiglio, Gazzetta Ufficiale dell’Unione Europea n. 143 del 30.04.2005.
- [65] Compiani R., Raffaelli L. Zelioli A.(2004) Linee Guida per il Controllo e il Monitoraggio di Interventi di Bonifica in Situ, Linee Guida 8, Provincia di Milano.
- [66] Sgorbati G., Dotti N., Racciatti R., Campilongo G. (2004) Aree Industriali Dismesse tra Rischio Ambientale e Occasione di Riqualficazione del Territorio, Qualità dell’Ambiente Urbano - I° Rapporto APAT sulla Qualità Ambientale, APAT con il patrocinio del Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio.
- [67] Marella G., D’Aprile L., Baiocchi R., Bernardi S., Musmeci L. (2005) Criteri metodologici per l’applicazione dell’analisi assoluta del rischio ai siti contaminati (Conclusioni del Gruppo di lavoro APAT-ARPA-ISS-ISPEL), Tecnologie innovative per l’industrializzazione del sistema ambiente – Ecomondo 05 “9th International Trade Fair On Material & Energy Recovery and Sustainable Development” – Atti della IV Conferenza in “Aspetti procedurali ed innovazione (bio)tecnologica nella gestione e bonifica dei siti contaminati, Rimini 26-29 ottobre 2005”, Maggioli Editore.
- [68] Ruggeri B., Bosco F., Capolongo A. (2001) Rassegna sui processi di biorecupero: i fondamenti biologici. Siti Contaminati (nov.-dic.).
- [69] Spigarolo R. (1994) Agronomia, Zanichelli.
- [70] Florenzano G. (1983) Fondamenti di Microbiologia del terreno, Reda edizioni per l’agricoltura.
- [71] Whyte L.G., Slagman S.J., Pietrantonio F., Bourbonniere L., Koval S.F., Lawrence J.R., Inniss W.E., Greer C.W. (1999) Physiological adapttations involved in alkane assimilation at a low temperature by Rhodococcus sp. Strain Q15, Applied and Environmental Microbiology, 65.
- [72] Kremesec V. (2005) LNAPL Distribution and recovery in coarse grained soilsapplication of new LNAPL tools, Tecnologie innovative per l’industrializzazione del sistema ambiente – Ecomondo 05 “9th International Trade Fair On Material & Energy Recovery and Sustainable Development” –

Atti della IV Conferenza in “Aspetti procedurali ed innovazione (bio)tecnologica nella gestione e bonifica dei siti contaminati, Rimini 26-29 ottobre 2005”, Maggioli Editore.

- [73] Irvine R.L. (1998) Bioremediation: Principles and practice - Biodegradation Technology Developments, Vol II, Technomic publishing company Inc
- [74] Perry R., Green D. (1984) Perry's chemical engineers' handbook, sixth edition, McGraw – Hill
- [75] Merck Index (1989) Eleventh Edition, Merck & Co., Rayway N.Y.
- [76] Zerlia T. (2000) Il destino ambientale degli idrocarburi petroliferi nel suolo – Meccanismi di trasporto e trasformazione, La Chimica e l'Industria (nov.), RICHMAC Magazine.
- [77] Soeder J.C., Papaderos A., Kleespies M., Kneifel H., Haegel F.H., Webb L. (1996) Influence of phytogenic surfactants (quillaya saponin and lecithin) on bio-elimination of phenanthrene and fluoranthene by three bacteria, Appl. Microbiol. Biotechnol, 44.
- [78] Eweis J.B., Ergas S.J., Chang D.P.Y., Schroeder E.D. (1998) Bioremediation Principles, Mc Graw Hill.
- [79] Ulfig K., Plaza G., Lukasik K., Manko T., Worztynowicz A., Tien A., Hazen T.C. (1998) Microbiological changes in petroleum contaminated soil during bioremediation at a polish petroleum refinery, Institute for the Ecology of industrial areas – Poland, Ernest Orlando Lawrence Berkley national laboratory – California – USA.
- [80] Decreto Ministeriale n. 185 del 13.09.1999 Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, Gazzetta Ufficiale n. 248 del 21.10.1999.
- [81] Decreto Ministeriale n. 138 del 25.03.2002 Rettifiche del decreto ministeriale del 13.09.1999 riguardante l'approvazione dei metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, Ministero delle politiche agricole e forestali, Gazzetta Ufficiale n. 84 del 10.04.2002.
- [82] Decreto Ministeriale n. 175 del 08.07.2002 Approvazione ed ufficializzazione dei Metodi di analisi microbiologica del suolo, Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, Gazzetta Ufficiale n. 179 del 01.08.2002.

- [83] Istituto Superiore di Sanità (2001) Parere tossicologico ed ambientale in merito al comportamento dell'MTBE, Parere del 6 febbraio 2001 n. 57058 IA/12.
- [84] USEPA (1994) Chemicals in the environment: Methyl-tert-butyl-ether (CAS No. 1634-04-4).
- [85] Johnson R., Pankow J., Bender D., Price C., Zagorski J. (2000). MTBE: To what extent will past releases contaminate community water supply wells, Environ. Science Technology. 34.
- [86] Bradley P.M., Landmeyer J.E., Chapelle F.H., (1999) Aerobic mineralization of MTBE and ter-butyl alcohol by stream-bed sediment microorganisms. Environ. Science Technology. 33:1877-1879.
- [87] Berlini P. (2005) Dispense Didattiche in Economia Aziendale nella Gestione Ambientale, Master in Tecnologie e Certificazione Ambientale, Assoform Rimini, Professoressa di Chimica Industriale dell'Università di Bologna – Sede di Rimini.
- [88] Koenigsberg S., Willett A., Birnstingl J. (2005) Application of Time Release Electron Acceptors and Electron Donors for Accelerated Bioremediation, Gestione di Siti Contaminati – Atti del Corso in “Esperto nella gestione di siti contaminati, Roma 3-6 maggio 2005”, Edizione Osservatorio Siti Contaminati.
- [89] Defibaugh S.T., Fischman D.S. (1999) Biodegradation of MTBE Utilizing A Magnesium Peroxide Compound: A Case Study, In Situ Bioremediation of Petroleum Hydrocarbon and Other Organic Compounds, 5(3), Battelle Press.
- [90] Koenigsberg S., Sandefur C., Mahaffey W., Deshusses M., Fortin N. (1999) Peroxygen Mediated Bioremediation of MTBE, In Situ Bioremediation of Petroleum Hydrocarbon and Other Organic Compounds, 5(3), Battelle Press.
- [91] Boyle D. et al. (1999) Enhanced In Situ Bioremediation of Groundwater at Macdill Air Force Base, In Situ Bioremediation of Petroleum Hydrocarbon and Other Organic Compounds, 5(3), Battelle Press.

Siti Internet consultati:

- <http://www./clu.in.gov/marketstudy>
- <http://chemfinder.cambridge.com>
- <http://www.epa.gov>
- <http://www.regenesis.com>

- <http://www.euoparl.it/costituzione/index.asp>
- <http://www.europa.eu.int>
- <http://www.europa.eu.int/scadplus/leg/it/s15000.htm>
- <http://www.ambientediritto.it>
- <http://www.parlamento.it/parlam/leggi/home.htm>
- <http://www.reteambiente.it>
- <http://www.normeinrete.it>
- <http://www.apat.it>
- <http://www.politicheagricole.it>
- http://europa.eu.int/eur-lex/it/com/pdf/2002/com2002_0179it01.pdf
- http://www.arpa.marche.it/gea/Schede_sostanze/MTBE.htm
- http://pubs.acs.org/hotartcl/est/2000/research/0666-00may_pankow.pdf
- <http://www.epa.gov/swerust1/mtbe/mtbestdy.htm>
- http://www.epa.gov/opptintr/chemfact/s_mtbe.txt

APPENDICI

APPENDICE 1: LIMITI TABELLARI DM 471/99

Valori di concentrazione limite accettabili nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare

		A	B
		Siti ad uso Verde pubblico, privato e residenziale (mg kg ⁻¹ espressi come ss)	Siti ad uso Commerciale e Industriale (mg kg ⁻¹ espressi come ss)
Composti inorganici			
1	Antimonio	10	30
2	Arsenico	20	50
3	Berillio	2	10
4	Cadmio	2	15
5	Cobalto	20	250
6	Cromo totale	150	800
7	Cromo VI	2	15
8	Mercurio	1	5
9	Nichel	120	500
10	Piombo	100	1000
11	Rame	120	600
12	Selenio	3	15
13	Stagno	1	350
14	Tallio	1	10
15	Vanadio	90	250
16	Zinco	150	1500
17	Cianuri (liberi)	1	100
18	Fluoruri	100	2000
Aromatici			
19	Benzene	0.1	2
20	Etilbenzene	0.5	50
21	Stirene	0.5	50
22	Toluene	0.5	50
23	Xilene	0.5	50
24	Sommatoria organici aromatici (da 20 a 23)	1	100
Aromatici policiclici			
25	Benzo(a)antracene	0.5	10
26	Benzo(a)pirene	0.1	10
27	Benzo(b)fluorantene	0.5	10
28	Benzo(k,)fluorantene	0.5	10
29	Benzo(g, h, i,)perilene	0.1	10
30	Crisene	5	50
31	Dibenzo(a)pirene	0.1	10
32	Dibenzo(a,h)antracene	0.1	10
33	Indenopirene	0.1	5
34	Pirene	5	50
35	Sommatoria policiclici aromatici (da 25 a 34)	10	100
Alifatici clorurati cancerogeni ^[1]			
36	Clorometano	0.1	5
37	Diclorometano	0.1	5
38	Triclorometano	0.1	5
39	Cloruro di Vinile	0.01	0.1
40	1,2-Dicloroetano	0.2	5
41	1,1 Dicloroetilene	0.1	1
42	1,2-Dicloropropano	0.3	5
43	1,1,2-Tricloroetano	0.5	15
44	Tricloroetilene	1	10
45	1,2,3-Tricloropropano	0.1	1
46	1,1,2,2-Tetracloroetano	0.5	10
47	Tetracloroetilene (PCE)	0.5	20

Alifatici clorurati non cancerogeni ¹			
48	1,1-Dicloroetano	0.5	30
49	1,2-Dicloroetilene	0.3	15
50	1,1,1-Tricloroetano	0.5	50
Alifatici alogenati Cancerogeni ¹			
51	Tribromometano (bromoformio)	0.5	10
52	1,2-Dibromoetano	0.01	0.1
53	Dibromoclorometano	0.5	10
54	Bromodiclorometano	0.5	10
Nitrobenzene			
55	Nitrobenzene	0.5	30
56	1,2-Dinitrobenzene	0.1	25
57	1,3-Dinitrobenzene	0.1	25
58	Cloronitrobenzeni	0.1	10
Clorobenzeni ¹			
59	Monoclorobenzene	0.5	50
60	Diclorobenzeni non cancerogeni (1,2 - DCB)	1	50
61	Diclorobenzeni cancerogeni (1,4 - DCB)	0.1	10
62	1,2,4 -triclorobenzene	1	50
63	1,2,4,5-tetraclorobenzene	1	25
64	Pentaclorobenzene	0.1	50
65	Esaclorobenzene	0.05	5
Fenoli non clorurati ¹			
67	Metilfenolo (o-, m-, p-)	0.1	25
68	Fenolo	1	60
Fenoli clorurati ¹			
69	2-clorofenolo	0.5	25
70	2,4-diclorofenolo	0.5	50
71	2,4,6 - triclorofenolo	0.01	5
72	Pentaclorofenolo	0.01	5
Ammine Aromatiche¹			
73	Anilina	0.05	5
74	o-Anisidina	0.1	10
75	m,p-Anisidina	0.1	10
76	Difenilamina	0.1	10
77	p-Toluidina	0.1	5
78	Sommatoria Ammine Aromatiche (da 73 a 77)	0.5	25
Fitofarmaci			
79	Alaclor	0.01	1
80	Aldrin	0.01	0.1
81	Atrazina	0.01	1
82	a-esacloroetano	0.01	0.1
83	b-esacloroetano	0.01	0.5
84	g-esacloroetano (Lindano)	0.01	0.5
85	Clordano	0.01	0.1
86	DDD, DDT, DDE	0.01	0.1
87	Dieldrin	0.01	0.1
88	Endrin	0.01	2
Diossine e furani			
89	Sommatoria PCDD, PCDF (conversione T.E.)	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁴
90	PCB	0.001	5
Idrocarburi			
91	Idrocarburi Leggeri C<12	10	250
92	Idrocarburi pesanti C > 12	50	750
Altre sostanze			
93	Amianto (fibre libere)	1000*	1000*
94	Esteri dell'acido ftalico (ognuno)	10	60

* Corrisponde al limite di rilevabilità della tecnica analitica (diffrazione a raggi X oppure I.R. - Trasformata di Fourier)

Valori di concentrazione limite accettabili nelle acque sotterranee

La tabella sottostante riporta i valori di concentrazione limite accettabili nelle acque sotterranee. Qualora la normativa di tutela delle acque dagli inquinamenti preveda valori diversi da quelli riportati nella tabella e ne posponga nel tempo il raggiungimento secondo scadenze temporali definite, i valori della tabella devono considerarsi sostituiti da detti diversi valori e, in sede di elaborazione ed approvazione dei progetti, gli interventi di bonifica devono essere stabiliti nel riferimento a tali ultimi valori e scadenze temporali.

N°. ord	SOSTANZE	Valore limite (µg/l)
METALLI		
1	Alluminio	200
2	Antimonio	5
3	Argento	10
4	Arsenico	10
5	Berillio	4
6	Cadmio	5
7	Cobalto	50
8	Cromo totale	50
9	Cromo (VI)	5
10	Ferro	200
11	Mercurio	1
12	Nichel	20
13	Piombo	10
14	Rame	1000
15	Selenio	10
16	Manganese	50
17	Tallio	2
18	Zinco	3000
INQUINANTI INORGANICI		
19	Boro	1000
20	Cianuri liberi	50
21	Fluoruri	1500
22	Nitriti	500
23	Solfati (mg/L)	250
COMPOSTI ORGANICI AROMATICI		
24	Benzene	1
25	Etilbenzene	50
26	Stirene	25
27	Toluene	15
28	para-Xilene	10
POLICLICI AROMATICI		
29	Benzo(a)antracene	0.1
30	Benzo (a) pirene	0.01
31	Benzo (b) fluorantene	0.1
32	Benzo (k,) fluorantene	0.05
33	Benzo (g, h, i) perilene	0.01
34	Crisene	5
35	Dibenzo (a, h) antracene	0.01
36	Indeno (1,2,3 - c, d) pirene	0.1
37	Pirene	50
38	Sommatoria (31, 32, 33, 36)	0.1
ALIFATICI CLORURATI CANCEROGENI		
39	Clorometano	1.5
40	Triclorometano	0.15
41	Cloruro di Vinile	0.5
42	1,2-Dicloroetano	3
43	1,1 Dicloroetilene	0.05
44	1,2-Dicloropropano	0.15
45	1,1,2 - Tricloroetano	0.2

46	Tricloroetilene	1.5
47	1,2,3 – Tricloropropano	0.001
48	1,1,2,2, - Tetracloroetano	0.05
49	Tetracloroetilene	1.1
50	Esaclorobutadiene	0.15
51	Sommatoria organoalogenati	10
ALIFATICI CLORURATI NON CANCEROGENI		
52	1,1 – Dicloroetano	810
53	1,2-Dicloroetilene	60
ALIFATICI ALOGENATI CANCEROGENI		
54	Tribromometano	0.3
55	1,2-Dibromoetano	0.001
56	Dibromoclorometano	0.13
57	Bromodiclorometano	0.17
NITROBENZENI		
58	Nitrobenzene	3.5
59	1,2 – Dinitrobenzene	15
60	1,3 – Dinitrobenzene	3.7
61	Cloronitrobenzeni (ognuno)	0.5
CLOROBENZENI		
62	Monoclorobenzene	40
63	1,2 Diclorobenzene	270
64	1,4 Diclorobenzene	0.5
65	1,2,4 Triclorobenzene	190
66	1,2,4,5 Tetraclorobenzene	1.8
67	Pentaclorobenzene	5
68	Esaclorobenzene	0.01
FENOLI E CLOROFENOLI		
69	2-clorofenolo	180
70	2,4 Diclorofenolo	110
71	2,4,6 Triclorofenolo	5
72	Pentaclorofenolo	0.5
AMMINE AROMATICHE		
73	Anilina	10
74	Difenilamina	910
75	p-toluidina	0.35
FITOFARMACI		
76	Alaclor	0.1
77	Aldrin	0.03
78	Atrazina	0.3
79	alfa – esacloroetano	0.1
80	beta – esacloroetano	0.1
81	Gamma – esacloroetano (lindano)	0.1
82	Clordano	0.1
83	DDD, DDT, DDE	0.1
84	Dieldrin	0.03
85	Endrin	0.1
86	Sommatoria fitofarmaci	0.5
DIOSSINE E FURANI		
87	Sommatoria PCDD, PCDF (conversione TEF)	4 x 10 ⁻⁶
ALTRE SOSTANZE		
88	PCB	0.01
89	Acrilammide	0.1
90	n-esano	350
91	Acido para – ftalico	37000
92	Amianto (fibreA> 10 mm)*	da definire

*Non sono disponibili dati di letteratura tranne il valore di 7 milioni fibre/l comunicato da ISS, ma giudicato da ANPA e dallo stesso ISS troppo elevato. Per la definizione del limite si propone un confronto con ARPA e Regioni.

APPENDICE 2: SCHEDE DI SICUREZZA

APPENDICE 3: PLANIMETRIE E SEZIONI

APPENDICE 4: DATI ANALITICI STORICI

Tabella 1 - Risultati analitici dei campioni d'acqua prelevati durante le campagne di monitoraggio effettuate nel periodo settembre 2001 – settembre 2005

Piezometro - Pozzo / Codice Provincia	Data	Idrocarburi Totali (n-esano)	Benzene	Toluene	Etil benzene	para Xilene	Stirene	MTBE (‡)	Piombo	I.P.A. (§)	
Unità di misura		(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	
Limiti (DM 471/99)		350	1	15	50	10	25	10	10	0,1	
- PZ4 - 151790057	set-01	5	0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	3	< 0,1	-	
	dic-01	7.800	2	250	900	1.350	< 0,2	12	0,2	-	
	mar-02	2.760	0,7	19	80	90	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-02	240	0,9	6,1	1,2	5,8	< 0,2	-	< 0,1	-	
	set-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	dic-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	mar-03	2.600	1,53	66	7,2	300	< 0,2	1,2	< 0,1	-	
	giu-03	70	0,19	0,2	0,11	0,4	< 0,2	3,7	< 0,1	-	
	set-03	1.560	100	22	23	120	< 0,2	260	< 0,1	-	
	dic-03	1.150	28	52	0,15	130	< 0,2	17	0,15	-	
	mar-04	260	0,97	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-04	200	< 0,03	< 0,08	< 0,03	0,8	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	set-04	60	< 0,03	< 0,08	0,23	0,5	< 0,2	70	< 0,1	-	
	dic-04	4.770	56,4	112	110	1.100	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	mar-05	3.050	5	20	< 0,03	170	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
giu-05	3.800	8	180	260	220	0,4	< 1	< 0,1	-		
set-05	48.901	< 0,03	39	< 0,03	496	< 0,2	937	< 2	-		
- PZ5 - 151820485	set-01	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	7,4	< 0,1	-	
	dic-01	45	0,1	< 0,08	0,18	< 0,06	< 0,2	< 1	0,1	-	
	mar-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	set-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	10,2	< 0,1	-	
	dic-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	mar-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-03	Da non campionare									
	set-03	10	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	125	< 0,1	-	
	dic-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	0,18	-	
	mar-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-04	Da non campionare									
	set-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	50	< 0,1	-	
	dic-04	Da non campionare									
	mar-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
giu-05	Da non campionare										
set-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	< 2	-		

‡ : Il limite di 10 µg/l è consigliato in sede di Conferenza dei Servizi del 01.06.2000, come valore di riferimento (DPR 236/88).

§ : Valore dato dalla sommatoria dei parametri della Tabella per le acque sotterranee in Allegato 1 del DM 471/99, indicati come n°31, 32, 33 e 36.

Tabella 1 - Risultati analitici dei campioni d'acqua prelevati durante le campagne di monitoraggio effettuate nel periodo settembre 2001 – settembre 2005 (segue)

Piezometro - Pozzo / Codice Provincia	Data	Idrocarburi Totali (n-esano)	Benzene	Toluene	Etil benzene	para Xilene	Stirene	MTBE (‡)	Piombo	I.P.A. (§)
Unità di misura		(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)
Limiti (DM 471/99)		350	1	15	50	10	25	10	10	0,1
- PZ6 - 151790058	set-01	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	50	< 0,1	-
	dic-01	Non raggiungibile								
	mar-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	1,3	< 0,1	-
	giu-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	set-02	Non raggiungibile								
	dic-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	6,9	0,2	-
	mar-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	giu-03	Da non campionare								
	set-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	dic-03	10	< 0,04	0,15	0,07	< 0,06	< 0,2	< 1	0,2	-
	mar-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	giu-04	Da non campionare								
	set-04	< 5	< 0,03	< 0,08	0,4	< 0,06	< 0,2	60	< 0,1	-
	dic-04	Da non campionare								
	mar-05	Insufficiente battente d'acqua								
giu-05	Da non campionare									
set-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	< 2	-	
- PZ8 - 151790059	set-01	200	0,15	6,5	0,03	1,6	< 0,2	50	< 0,1	-
	dic-01	Insufficiente battente d'acqua								
	mar-02	11.300	3,8	1.500	630	1.150	< 0,2	1	1	-
	giu-02	205	0,38	2,2	< 0,03	0,35	< 0,2	4	0,5	-
	set-02	250	< 0,03	0,13	< 0,03	1,9	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	dic-02	225	0,43	0,18	< 0,03	1,07	< 0,2	2,4	0,3	-
	mar-03	7.200	3,3	1200	380	800	1,8	< 1	< 0,1	-
	giu-03	265	< 0,03	1,8	0,12	0,4	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	set-03	3.700	110	420	210	380	< 0,2	275	< 0,1	-
	dic-03	3.650	8,4	400	60	360	0,5	17	1,9	-
	mar-04	3.000	5,1	240	< 0,03	230	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	giu-04	300	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	set-04	410	< 0,03	1,7	0,2	20	< 0,2	60	< 0,1	-
	dic-04	2.600	< 0,03	76	< 0,03	640	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	mar-05	Insufficiente battente d'acqua								
giu-05	1.500	3,1	97	< 0,03	0,35	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
set-05	4.574	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	< 2	-	

‡ : Il limite di 10 µg/l è consigliato in sede di Conferenza dei Servizi del 01.06.2000, come valore di riferimento (DPR 236/88).

§ : Valore dato dalla sommatoria dei parametri della Tabella per le acque sotterranee in Allegato 1 del DM 471/99, indicati come n°31, 32, 33 e 36.

Tabella 1 - Risultati analitici dei campioni d'acqua prelevati durante le campagne di monitoraggio effettuate nel periodo settembre 2001 – settembre 2005 (segue)

Piezometro - Pozzo / Codice Provincia	Data	Idrocarburi Totali (n-esano)	Benzene	Toluene	Etil benzene	para Xilene	Stirene	MTBE (‡)	Piombo	I.P.A. (§)
Unità di misura	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)
Limiti (DM 471/99)	350	1	15	50	10	25	10	10	10	0,1
- PZ9 - 151790060	set-01	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	67	< 0,1	-
	dic-01	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2,8	< 0,1	-
	mar-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	1,5	< 0,1	-
	giu-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	set-02	Non raggiungibile								
	dic-02	Non raggiungibile								
	mar-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	giu-03	Da non campionare								
	set-03	14	0,14	0,27	0,1	0,1	< 0,2	15	< 0,1	-
	dic-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	0,47	-
	mar-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	giu-04	Da non campionare								
	set-04	< 5	0,55	< 0,08	0,58	0,3	< 0,2	70	< 0,1	-
	dic-04	Da non campionare								
	mar-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2	< 0,1	-
giu-05	Da non campionare									
set-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2.576	< 2	-	
- PZ11 - 151790061	set-01	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	60	< 0,1	-
	dic-01	620	0,19	0,12	0,03	< 0,06	< 0,2	5,1	0,9	-
	mar-02	1.710	1,29	7,7	< 0,03	63	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	giu-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2,2	< 0,1	-
	set-02	109	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	10,3	< 0,1	-
	dic-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	8,2	< 0,1	-
	mar-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	giu-03	10	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2	< 0,1	-
	set-03	90	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	34	< 0,1	< 0,04
	dic-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	20	0,46	< 0,04
	mar-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	< 0,04
	giu-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	1,3	< 0,1	< 0,04
	set-04	200	< 0,03	< 0,08	< 0,03	0,2	< 0,2	70	< 0,1	< 0,04
	dic-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	5	< 0,1	< 0,04
	mar-05	3.300	8,5	15	0,39	180	< 0,2	< 1	< 0,1	< 0,04
giu-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	< 0,04	
set-05	920	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	1.399	< 2	0,20	

‡ : Il limite di 10 µg/l è consigliato in sede di Conferenza dei Servizi del 01.06.2000, come valore di riferimento (DPR 236/88).

§ : Valore dato dalla sommatoria dei parametri della Tabella per le acque sotterranee in Allegato 1 del DM 471/99, indicati come n°31, 32, 33 e 36.

Tabella 1 - Risultati analitici dei campioni d'acqua prelevati durante le campagne di monitoraggio effettuate nel periodo settembre 2001 – settembre 2005 (segue)

Piezometro - Pozzo / Codice Provincia	Data	Idrocarburi Totali (n-esano)	Benzene	Toluene	Etil benzene	para Xilene	Stirene	MTBE (‡)	Piombo	I.P.A. (§)
Unità di misura		(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)
Limiti (DM 471/99)		350	1	15	50	10	25	10	10	0,1
- Pozzo1 - 151820486	set-01	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	dic-01	510	0,45	5,3	7,7	26	< 0,2	28	< 0,1	-
	mar-02	650	0,36	6,4	0,1	50	< 0,2	4	< 0,1	-
	giu-02	189	0,35	2,4	0,11	2,7	< 0,2	9,9	1,1	-
	set-02	590	0,10	1,8	0,08	0,08	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	dic-02	35	0,09	< 0,08	< 0,03	< 0,06	22	12	< 0,1	-
	mar-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	giu-03	22	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	6	< 0,1	-
	set-03	1.240	53	6,8	0,25	38	< 0,2	200	0,33	-
	dic-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	3,7	0,23	-
	mar-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	1,2	< 0,1	-
	giu-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	set-04	50	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	75	< 0,1	-
	dic-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	mar-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	3	< 0,1	-
giu-05	20	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
set-05	4.152	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	< 2	-	
- Pozzo2 - 151820487	set-01	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	dic-01	1.980	1,1	25	200	340	< 0,2	4	0,2	-
	mar-02	4.200	1,2	100	1,31	550	< 0,2	1,2	< 0,1	-
	giu-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2,7	< 0,1	-
	set-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	dic-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	mar-03	730	1,7	14	0,1	70	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	giu-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	set-03	860	40	6,7	39	33	< 0,2	250	0,11	-
	dic-03	3.480	1,2	32	163	250	0,2	12	0,26	-
	mar-04	300	< 0,03	< 0,08	< 0,03	0,15	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	giu-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	set-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	65	< 0,1	-
	dic-04	940	16,8	14,5	10,5	40	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	mar-05	510	3,7	3,5	0,3	1	< 0,2	< 1	< 0,1	-
giu-05	1.320	0,8	3,5	< 0,03	20	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
set-05	33.553	< 0,03	8	63	24	< 0,2	393	< 2	-	

‡ : Il limite di 10 µg/l è consigliato in sede di Conferenza dei Servizi del 01.06.2000, come valore di riferimento (DPR 236/88).

§ : Valore dato dalla sommatoria dei parametri della Tabella per le acque sotterranee in Allegato 1 del DM 471/99, indicati come n°31, 32, 33 e 36.

Tabella 1 - Risultati analitici dei campioni d'acqua prelevati durante le campagne di monitoraggio effettuate nel periodo settembre 2001 – settembre 2005 (segue)

Piezometro - Pozzo / Codice Provincia	Data	Idrocarburi Totali (n-esano)	Benzene	Toluene	Etil benzene	para Xilene	Stirene	MTBE (‡)	Piombo	I.P.A. (§)	
Unità di misura		(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	
Limiti (DM 471/99)		350	1	15	50	10	25	10	10	0,1	
- MW1 - 151820480	set-01	35	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	0,3	-	
	dic-01	30	0,53	0,8	0,6	0,7	< 0,2	< 1	0,2	-	
	mar-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	set-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	16	< 0,1	-	
	dic-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	0,3	-	
	mar-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	set-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	dic-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	0,46	-	
	mar-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	set-04	350	< 0,03	< 0,08	0,15	0,3	< 0,2	60	< 0,1	-	
	dic-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	mar-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	4	< 0,1	-	
giu-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-		
set-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	< 2	-		
- MW2 - 151820481	set-01	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	dic-01	30	0,08	1,2	0,15	0,7	< 0,2	< 1	0,3	-	
	mar-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	1,5	< 0,1	-	
	set-02	Insufficiente battente d'acqua									
	dic-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	7,5	0,2	-	
	mar-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-03	Da non campionare									
	set-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	0,16	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	dic-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	mar-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-04	Da non campionare									
	set-04	45	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	180	< 0,1	-	
	dic-04	Da non campionare									
	mar-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
giu-05	Da non campionare										
set-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	< 2	-		

‡ : Il limite di 10 µg/l è consigliato in sede di Conferenza dei Servizi del 01.06.2000, come valore di riferimento (DPR 236/88).

§ : Valore dato dalla sommatoria dei parametri della Tabella per le acque sotterranee in Allegato 1 del DM 471/99, indicati come n°31, 32, 33 e 36.

Tabella 1 - Risultati analitici dei campioni d'acqua prelevati durante le campagne di monitoraggio effettuate nel periodo settembre 2001 – settembre 2005 (segue)

Piezometro - Pozzo / Codice Provincia	Data	Idrocarburi Totali (n-esano)	Benzene	Toluene	Etil benzene	para Xilene	Stirene	MTBE (‡)	Piombo	I.P.A. (§)	
Unità di misura		(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	
Limiti (DM 471/99)		350	1	15	50	10	25	10	10	0,1	
- MW3 - 151820482	set-01	560	300	0,45	0,5	0,6	< 0,2	166	< 0,1	-	
	dic-01	8	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	mar-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	1,8	< 0,1	-	
	giu-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2,8	< 0,1	-	
	set-02	Non raggiungibile									
	dic-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	11,3	< 0,1	-	
	mar-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	set-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	0,11	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	dic-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	0,19	-	
	mar-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	set-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	70	< 0,1	-	
	dic-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	mar-05	< 5	< 0,03	< 0,08	0,47	0,17	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
giu-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-		
set-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	< 2	-		
- MW4 - 151820483	set-01	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	dic-01	Non campionato									
	mar-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	set-02	Non raggiungibile									
	dic-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	0,1	-	
	mar-03	Non campionato									
	giu-03	Da non campionare									
	set-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	0,1	-	
	dic-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	0,59	-	
	mar-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-04	Da non campionare									
	set-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	dic-04	Da non campionare									
	mar-05	Insufficiente battente d'acqua									
giu-05	Da non campionare										
set-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	< 2	-		

‡ : Il limite di 10 µg/l è consigliato in sede di Conferenza dei Servizi del 01.06.2000, come valore di riferimento (DPR 236/88).

§ : Valore dato dalla sommatoria dei parametri della Tabella per le acque sotterranee in Allegato 1 del DM 471/99, indicati come n°31, 32, 33 e 36.

Tabella 1 - Risultati analitici dei campioni d'acqua prelevati durante le campagne di monitoraggio effettuate nel periodo settembre 2001 – settembre 2005 (segue)

Piezometro - Pozzo / Codice Provincia	Data	Idrocarburi Totali (n-esano)	Benzene	Toluene	Etil benzene	para Xilene	Stirene	MTBE (‡)	Piombo	I.P.A. (§)
Unità di misura		(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)
Limiti (DM 471/99)		350	1	15	50	10	25	10	10	0,1
- MW5 - 151790056	set-01	Non raggiungibile								
	dic-01	Non raggiungibile								
	mar-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	giu-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	set-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	18	< 0,1	-
	dic-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	1,3	0,1	-
	mar-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	giu-03	Da non campionare								
	set-03	32	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	230	< 0,1	-
	dic-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	1,3	0,23	-
	mar-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	giu-04	Da non campionare								
	set-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	70	< 0,1	-
	dic-04	Da non campionare								
	mar-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
giu-05	Da non campionare									
set-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2323,0	< 2	-	
- MW6 - 151820484	set-01	Non campionato								
	dic-01	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	mar-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	giu-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	set-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	dic-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	0,4	-
	mar-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-
	giu-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	< 0,04
	set-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	0,62	< 0,04
	dic-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	0,13	< 0,04
	mar-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	< 0,04
	giu-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	< 0,04
	set-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	< 0,04
	dic-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	< 0,04
	mar-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	< 0,04
giu-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	< 0,04	
set-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	3,6	< 0,04	

‡ : Il limite di 10 µg/l è consigliato in sede di Conferenza dei Servizi del 01.06.2000, come valore di riferimento (DPR 236/88).

§ : Valore dato dalla sommatoria dei parametri della Tabella per le acque sotterranee in Allegato 1 del DM 471/99, indicati come n°31, 32, 33 e 36.

Tabella 1 - Risultati analitici dei campioni d'acqua prelevati durante le campagne di monitoraggio effettuate nel periodo settembre 2001 – settembre 2005 (segue)

Piezometro - Pozzo / Codice Provincia	Data	Idrocarburi Totali (n-esano)	Benzene	Toluene	Etil benzene	para Xilene	Stirene	MTBE (‡)	Piombo	I.P.A. (§)	
Unità di misura		(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	
Limiti (DM 471/99)		<i>350</i>	<i>1</i>	<i>15</i>	<i>50</i>	<i>10</i>	<i>25</i>	<i>10</i>	<i>10</i>	<i>0,1</i>	
- S1 - 151790062	set-01	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	14	< 0,1	-	
	dic-01	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	10	< 0,1	-	
	mar-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	12	< 0,1	-	
	giu-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	set-02	13	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2,1	< 0,1	-	
	dic-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	4,2	< 0,1	-	
	mar-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-03	Da non campionare									
	set-03	< 5	0,14	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	110	< 0,1	-	
	dic-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	25	< 0,1	-	
	mar-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-04	Da non campionare									
	set-04	< 5	< 0,03	15	0,65	25	< 0,2	60	< 0,1	-	
	dic-04	Da non campionare									
	mar-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	3	< 0,1	-	
	giu-05	Da non campionare									
set-05	Distrutto										
- S2 - 151790063	set-01	< 5	0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	24	0,2	-	
	dic-01	63	0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	7,8	< 0,1	-	
	mar-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2,3	< 0,1	-	
	giu-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2,8	< 0,1	-	
	set-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	12,4	< 0,1	-	
	dic-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	3	< 0,1	-	
	mar-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	1,7	< 0,1	-	
	giu-03	Da non campionare									
	set-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	240	< 0,1	-	
	dic-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	40	< 0,1	-	
	mar-04	30	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	3,3	< 0,1	-	
	giu-04	Da non campionare									
	set-04	< 5	< 0,03	15	< 0,03	25	< 0,2	25	< 0,1	-	
	dic-04	Da non campionare									
	mar-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	3	< 0,1	-	
	giu-05	Da non campionare									
set-05	614	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	1948,0	< 2	-		

‡ : Il limite di 10 µg/l è consigliato in sede di Conferenza dei Servizi del 01.06.2000, come valore di riferimento (DPR 236/88).

§ : Valore dato dalla sommatoria dei parametri della Tabella per le acque sotterranee in Allegato 1 del DM 471/99, indicati come n°31, 32, 33 e 36.

Tabella 1 - Risultati analitici dei campioni d'acqua prelevati durante le campagne di monitoraggio effettuate nel periodo settembre 2001 – settembre 2005 (segue)

Piezometro - Pozzo / Codice Provincia	Data	Idrocarburi Totali (n-esano)	Benzene	Toluene	Etil benzene	para Xilene	Stirene	MTBE (‡)	Piombo	I.P.A. (§)	
Unità di misura	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	
Limiti (DM 471/99)	<i>350</i>	<i>1</i>	<i>15</i>	<i>50</i>	<i>10</i>	<i>25</i>	<i>10</i>	<i>10</i>	<i>10</i>	<i>0,1</i>	
- S3 - 151790064	set-01	< 5	0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	86	< 0,1	-	
	dic-01	155	0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2,1	< 0,1	-	
	mar-02	8	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2,1	< 0,1	-	
	set-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	18	< 0,1	-	
	dic-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	1,6	< 0,1	-	
	mar-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-03	Da non campionare									
	set-03	90	0,11	0,22	0,12	0,2	< 0,2	20	< 0,1	-	
	dic-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2	0,28	-	
	mar-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-04	Da non campionare									
	set-04	90	0,45	< 0,08	0,93	0,41	< 0,2	75	< 0,1	-	
	dic-04	Da non campionare									
	mar-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
giu-05	Da non campionare										
set-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2.161	< 2	-		
- S4 - 151790065	set-01	130	0,7	0,8	0,08	0,9	< 0,2	26	0,2	-	
	dic-01	1.630	1,5	9,3	0,2	37	< 0,2	6,4	0,1	-	
	mar-02	Insufficiente battente d'acqua									
	giu-02	390	< 0,03	0,11	0,1	0,09	< 0,2	9,4	0,2	-	
	set-02	Presenza del sistema di emungimento									
	dic-02										
	mar-03										
	giu-03	60	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	set-03	Insufficiente battente d'acqua									
	dic-03	Insufficiente battente d'acqua									
	mar-04	90	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2,4	< 0,1	-	
	giu-04	180	< 0,03	< 0,08	0,38	0,2	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	set-04	5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	60	< 0,1	-	
	dic-04	170	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	22	< 0,1	-	
	mar-05	Insufficiente battente d'acqua									
giu-05	100	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-		
set-05	4.827	< 0,03	< 0,08	6	7	< 0,2	1.086	< 2	-		

‡ : Il limite di 10 µg/l è consigliato in sede di Conferenza dei Servizi del 01.06.2000, come valore di riferimento (DPR 236/88).

§ : Valore dato dalla sommatoria dei parametri della Tabella per le acque sotterranee in Allegato 1 del DM 471/99, indicati come n°31, 32, 33 e 36.

Tabella 1 - Risultati analitici dei campioni d'acqua prelevati durante le campagne di monitoraggio effettuate nel periodo settembre 2001 – settembre 2005 (segue)

Piezometro - Pozzo / Codice Provincia	Data	Idrocarburi Totali (n-esano)	Benzene	Toluene	Etil benzene	para Xilene	Stirene	MTBE (‡)	Piombo	I.P.A. (§)	
Unità di misura		(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	
Limiti (DM 471/99)		350	1	15	50	10	25	10	10	0,1	
- S5 - 151790066	set-01	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	80	0,7	-	
	dic-01	18	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	8,2	< 0,1	-	
	mar-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	set-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	16	0,2	-	
	dic-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	1,6	< 0,1	-	
	mar-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-03	Da non campionare									
	set-03	Distrutto									
	dic-03										
	mar-04										
	giu-04										
	set-04										
	dic-04										
mar-05											
giu-05											
set-05											
- S6 - 151790067	set-01	2.100	2,3	300	< 0,03	310	< 0,2	4,6	1,2	-	
	dic-01	4.300	0,62	9,3	0,3	37	< 0,2	4,6	0,2	-	
	mar-02	1.000	< 0,03	0,2	< 0,03	9,6	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-02	520	0,13	0,27	< 0,03	0,17	< 0,2	5,2	0,9	-	
	set-02	1.130	0,21	14,3	0,09	60	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	dic-02	490	0,08	0,33	< 0,03	0,14	< 0,2	5,4	< 0,1	-	
	mar-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	4,2	< 0,1	-	
	giu-03	1.650	0,72	0,67	< 0,03	4,5	< 0,2	< 1	< 0,1	< 0,04	
	set-03	3.300	86	71	6,1	410	< 0,2	240	0,27	< 0,04	
	dic-03	790	2,1	0,91	0,07	1,5	< 0,2	< 1	0,54	< 0,04	
	mar-04	1.500	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	0,07	
	giu-04	890	< 0,03	< 0,08	0,61	0,6	< 0,2	< 1	< 0,1	< 0,04	
	set-04	840	10	15	0,65	25	< 0,2	60	< 0,1	< 0,04	
	dic-04	5.570	9,7	30,2	< 0,03	1400	< 0,2	< 1	< 0,1	< 0,04	
	mar-05	Insufficiente battente d'acqua									
giu-05	2.550	3,7	13	< 0,03	180	< 0,2	< 1	< 0,1	< 0,04		
set-05	51.119	< 0,03	28	< 0,03	101	< 0,2	807	< 2	0,04		

‡ : Il limite di 10 µg/l è consigliato in sede di Conferenza dei Servizi del 01.06.2000, come valore di riferimento (DPR 236/88).

§ : Valore dato dalla sommatoria dei parametri della Tabella per le acque sotterranee in Allegato 1 del DM 471/99, indicati come n°31, 32, 33 e 36.

Tabella 1 - Risultati analitici dei campioni d'acqua prelevati durante le campagne di monitoraggio effettuate nel periodo settembre 2001 – settembre 2005 (segue)

Piezometro - Pozzo / Codice Provincia	Data	Idrocarburi Totali (n-esano)	Benzene	Toluene	Etil benzene	para Xilene	Stirene	MTBE (‡)	Piombo	I.P.A. (§)	
Unità di misura		(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	
Limiti (DM 471/99)		350	1	15	50	10	25	10	10	0,1	
- S7 - 151820765	set-01	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	18	< 0,1	-	
	dic-01	7	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	2,8	< 0,1	-	
	mar-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	set-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	36	< 0,1	-	
	dic-02	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	mar-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-03	Da non campionare									-
	set-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	dic-03	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	0,42	-	
	mar-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-04	Da non campionare									-
	set-04	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	50	< 0,1	-	
	dic-04	Da non campionare									-
	mar-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 1	< 0,1	-	
	giu-05	Da non campionare									-
set-05	< 5	< 0,03	< 0,08	< 0,03	< 0,06	< 0,2	< 0,5	< 2	-		

‡ : Il limite di 10 µg/l è consigliato in sede di Conferenza dei Servizi del 01.06.2000, come valore di riferimento (DPR 236/88).

§ : Valore dato dalla sommatoria dei parametri della Tabella per le acque sotterranee in Allegato 1 del DM 471/99, indicati come n°31, 32, 33 e 36.