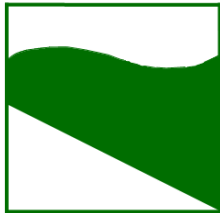




UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA

«ARDITO DESIO»



Regione Emilia-Romagna

Organo-clorurati ed idrogeologia delle aree urbane:  
inquinamento puntuale o diffuso?  
Bologna, 11 giugno 2015

Inquinamento diffuso e puntuale da organoclorurati  
nelle acque sotterranee: approcci di caratterizzazione  
e gestione degli interventi

Giovanni Pietro Beretta  
Via Mangiagalli 34 – 20133 Milano  
Email: [giovanni.beretta@unimi.it](mailto:giovanni.beretta@unimi.it)

## QUALITÀ AMBIENTALE (D.LGS. 152/2006 e 4/2008) E TUTELA DELLE RISORSE IDRICHE (D.LGS. 39/2009)

Il D.Lgs.152/2006 all'art. 240 "Definizioni", comma 1 stabilisce:

**p) inquinamento diffuso:** *la contaminazione o le alterazioni chimiche, fisiche o biologiche delle matrici ambientali determinate da fonti diffuse e non imputabili ad una singola origine;*

Il D.Lgs. 30/2009 all'Art. 2 Definizioni" stabilisce:

**h) concentrazione di fondo:** *la concentrazione di una sostanza o il valore di un indicatore in un corpo idrico sotterraneo corrispondente all'assenza di alterazioni antropogeniche o alla presenza di alterazioni estremamente limitate rispetto a condizioni inalterate;*

**l) corpi idrici sotterranei a rischio:** *sono i corpi idrici le cui condizioni qualitative e/o quantitative possono pregiudicare il raggiungimento ovvero il mantenimento degli obiettivi ambientali di cui agli articoli 76 e 77 del decreto legislativo n. 152 del 2006;*

Obiettivi di qualità delle acque sotterranee, costituiti dalle concentrazioni soglia di contaminazione (CSC), possono essere derogati secondo quanto definito nel D.Lgs. 4/2008, che, a proposito del rispetto delle CSC al punto di conformità, specifica che (art. 2 punto 43)

*"Valori superiori possono essere ammissibili solo in caso di fondo naturale più elevato o di modifiche allo stato originario dovute all'inquinamento diffuso, ove accertati o validati dalla Autorità pubblica competente, o in caso di specifici minori obiettivi di qualità per il corpo idrico sotterraneo o per altri corpi idrici recettori, ove stabiliti e indicati dall'Autorità pubblica competente, comunque compatibilmente con l'assenza di rischio igienico-sanitario per eventuali altri recettori a valle."*

L'art. 239 del D.Lgs. 152/06 stabilisce che:

3. Gli interventi di bonifica e ripristino ambientale per le aree caratterizzate da inquinamento diffuso sono **disciplinati dalle regioni con appositi piani**, fatte salve le competenze e le procedure previste per i siti oggetto di bonifica di interesse nazionale e comunque nel rispetto dei criteri generali di cui al presente titolo.

L'art. 5 del D.Lgs. 30/2009 prevede che:

4. *Le regioni, qualora necessario per **determinare l'impatto dei pennacchi di inquinamento riscontrati nei corpi idrici sotterranei che possono compromettere il conseguimento degli obiettivi di qualità** di cui agli articoli 76 e 77 del decreto legislativo n. 152 del 2006 e, in particolare, i **pennacchi risultanti da fonti puntuali e da aree contaminate**, svolgono controlli supplementari di valutazioni di tendenza per gli inquinanti individuati, al fine di **verificare che i pennacchi non si espandano, non provochino un deterioramento dello stato chimico del corpo o del gruppo di corpi idrici sotterranei e non rappresentino un rischio per la salute umana e per l'ambiente**. I risultati di tali valutazioni sono sintetizzati nei piani di gestione dei bacini idrografici e nei piani di tutela.*

La L. 9 agosto 2013, n. 98 produce tale revisione che riguarda i seguenti punti (Art. 41):

1. *L'articolo 243 del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, e successive modificazioni, è sostituito dal seguente: “Nei casi in cui le acque di falda contaminate determinano una situazione di rischio sanitario, oltre all'eliminazione della fonte di contaminazione ove possibile ed economicamente sostenibile, devono essere adottate **misure di attenuazione della diffusione della contaminazione conformi alle finalità generali e agli obiettivi di tutela, conservazione e risparmio delle risorse idriche stabiliti dalla parte terza.***
2. *Gli interventi di **conterminazione fisica o idraulica con emungimento e trattamento delle acque di falda contaminate sono ammessi solo nei casi in cui non è altrimenti possibile eliminare, prevenire o ridurre a livelli accettabili il rischio sanitario associato alla circolazione e alla diffusione delle stesse.** Nel rispetto dei principi di risparmio idrico di cui al comma 1, in tali evenienze deve essere valutata la possibilità tecnica di utilizzazione delle acque emunte nei cicli produttivi in esercizio nel sito stesso o ai fini di cui al comma 6.*
3. *Ove non si proceda ai sensi dei commi 1 e 2, **l'immissione di acque emunte in corpi idrici superficiali o in fognatura deve avvenire previo trattamento depurativo da effettuare presso un apposito impianto di trattamento** delle acque di falda o presso gli impianti di trattamento delle acque reflue industriali esistenti e in esercizio in loco, che risultino tecnicamente idonei.*
4. *Le acque emunte convogliate tramite un sistema stabile di collettamento che collega senza soluzione di continuità il punto di prelievo di tali acque con il punto di immissione delle stesse, previo trattamento di depurazione, in corpo ricettore, sono assimilate alle **acque reflue industriali che provengono da uno scarico e come tali soggette al regime di cui alla parte terza.***

5. In deroga a quanto previsto dal comma 1 dell'articolo 104, ai soli fini della bonifica delle acque sotterranee, **è ammessa la reimmissione, previo trattamento, delle acque sotterranee nello stesso acquifero da cui sono emunte.** Il progetto previsto all'articolo 242 deve indicare la tipologia di trattamento, le caratteristiche quali-quantitative delle acque reimmesse, le modalità di reimmissione e le misure di messa in sicurezza della porzione di acquifero interessato dal sistema di estrazione e reimmissione. Le acque emunte possono essere reimmesse, anche mediante reiterati cicli di emungimento e reimmissione, nel medesimo acquifero ai soli fini della bonifica dello stesso, previo trattamento in un impianto idoneo che ne riduca in modo effettivo la contaminazione, e non devono contenere altre acque di scarico né altre sostanze.

6. In ogni caso le attività di cui ai commi 2, 3, 4 e 5 devono garantire un'effettiva riduzione dei carichi inquinanti immessi nell'ambiente; a tal fine **i valori limite di emissione degli scarichi degli impianti di trattamento delle acque di falda contaminate emunte sono determinati in massa”.**

**ESEMPIO DI NORMATIVA REGIONALE SULL'INQUINAMENTO DIFFUSO**  
**Deliberazione Giunta regionale 13 dicembre 2012 - n. IX/4501 la Regione Lombardia**

**PARTE I - Gestione regionale dei casi di inquinamento diffuso delle acque sotterranee**

*Ambito di riferimento*

*Disciplina regionale*

**PARTE II - Proposta di Protocollo Operativo per la gestione dei casi di inquinamento diffuso delle acque sotterranee**

*Obiettivi del protocollo operativo*

*Iter procedurale*

*Documenti di riferimento*

*Allegati*

## PRINCIPALI UTILIZZI DI ALCUNI SOLVENTI CLORURATI

<b>Composto</b>	<b>Principali usi</b>
<b>Tetracloroetilene</b>	Lavaggio a secco; sgrassante per metalli; solvente per cere, grassi, oli, lubrificanti, gomme; fabbricazione di tinture e sverniciatori; preparazione di fluorocarbonio e acido tricloroacetico; vermifugo; sintesi organica
<b>Tricloroetilene</b>	Lavaggio a secco, sgrassante per metalli e parti elettroniche; solvente per estrarre grassi, oli e lubrificanti; solvente per plastiche; rimuovere la caffeina dal caffè; liquido per refrigeratori e pompe di calore; pesticidi; diluente per pitture e adesivi; tessiture; industria aerospaziale (lavaggio dell'ossigeno liquido); anestetico; medicinale; sintesi organica
<b>1,1-Dicloroetilene</b>	Fibre sintetiche e adesivi; intermediario nella sintesi di polivinilidene fluoruro (PVDF); produzione dei contenitori per alimenti e resine.
<b>1,2-Dicloroetilene</b>	Solventi per grassi, fenoli, canfora, etc; profumi; solvente a basse temperature per sostanze sensibili come la caffeina; refrigerante; sintesi organica
<b>Cloruro di vinile (VC)</b>	Produzione del PVC, produzione di altri solventi clorurati; adesivi per plastiche; refrigeranti

**Valori limite di Tetracloroetilene, Tricloroetilene e composti organoalogenati totali  
suddivisi per utilizzo delle acque**

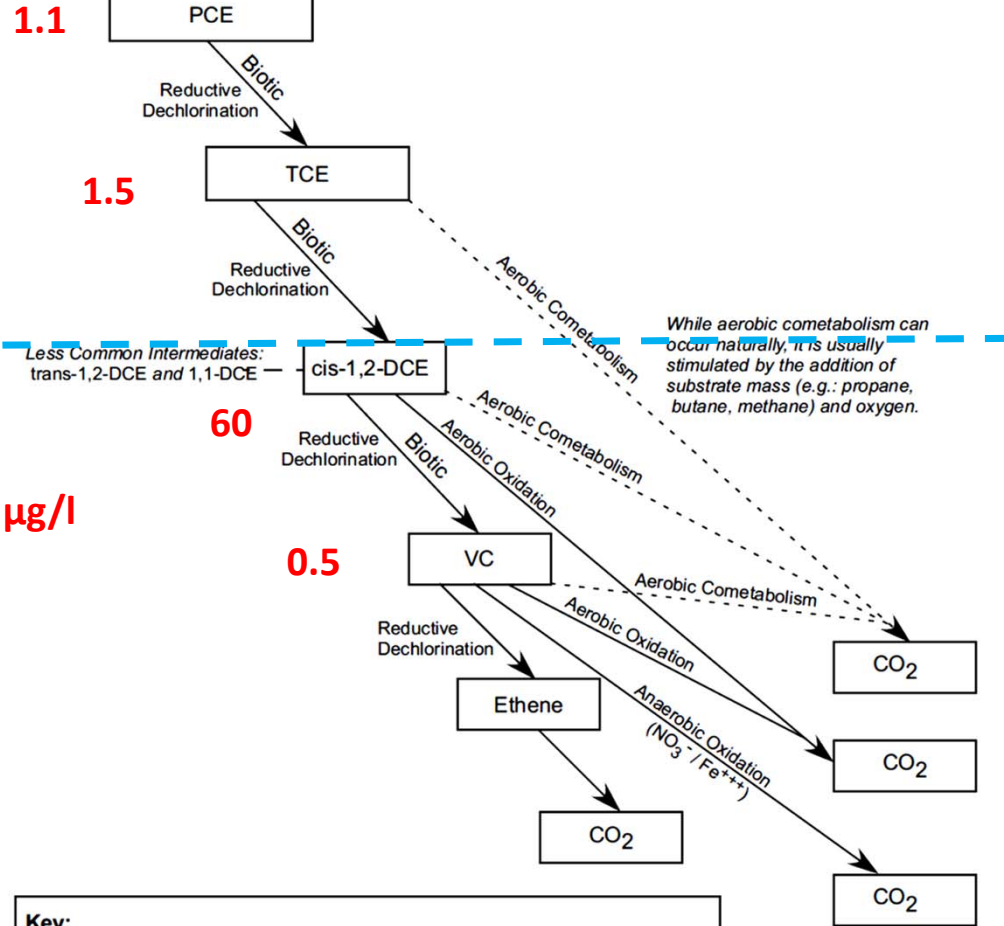
<b>Composti</b>	<b>D.Lgs. 152/2006 (CSC) µg/l</b>	<b>D.Lgs. 30/2009 (protezione acque sotterranee) µg/l</b>	<b>D.Lgs. 31/2001 (acque potabili) µg/l</b>	<b>D.M. 10/2/2015 («acque minerali») µg/l</b>	<b>D.M. 12/6/2003 n.185 (riutilizzo acque reflue) µg/l</b>	<b>D.Lgs. 152/2006 (scarico in acque superficiali) µg/l</b>	<b>D.Lgs. 152/2006 (scarico in fognatura) µg/l</b>
Tetracloroetilene	1.1	1.1					
Tricloroetilene	1.5	1.5					
Tetracloroetilene + Tricloroetilene			10	<0.1	10		
Composti organoalogenati				<0.5			
Solventi clorurati totali					40	1000	2000
Sommatoria organoalogenati	10	10					



## Valori limite di composti clorurati nelle acque sotterranee

Composto	D.Lgs. 152/2006 CSC (µg/l)	D.Lgs. 30/2009 Valori soglia Buono stato chimico (µg/l)	D.Lgs. 30/2009 Valori soglia Buono stato chimico (µg/l) Interazione con acque superficiali
clorometano	1.5		
triclorometano	0.15	0.15	
cloruro di vinile	0.5	0.5	
1,2-dicloroetano	3	3	
1,1-dicloroetilene	0.05		
tricloroetilene	1.5	1.5	
tetracloroetilene	1.1	1.1	
esaclorobutadiene	0.15	0.15	0.05
<b>sommatoria organoalogenati</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	
1,1-dicloroetano	810		
1,2-dicloroetilene	60	60	
1,2-dicloropropano	0.15		
1,1,2-tricloroetano	0.2		
1,2,3-tricloropropano	0.001		
1,1,2,2-tetracloroetano	0.05		
dibromoclorometano		0.13	
bromodiclorometano		0.17	

## Percorso di degradazione degli eteni clorurati



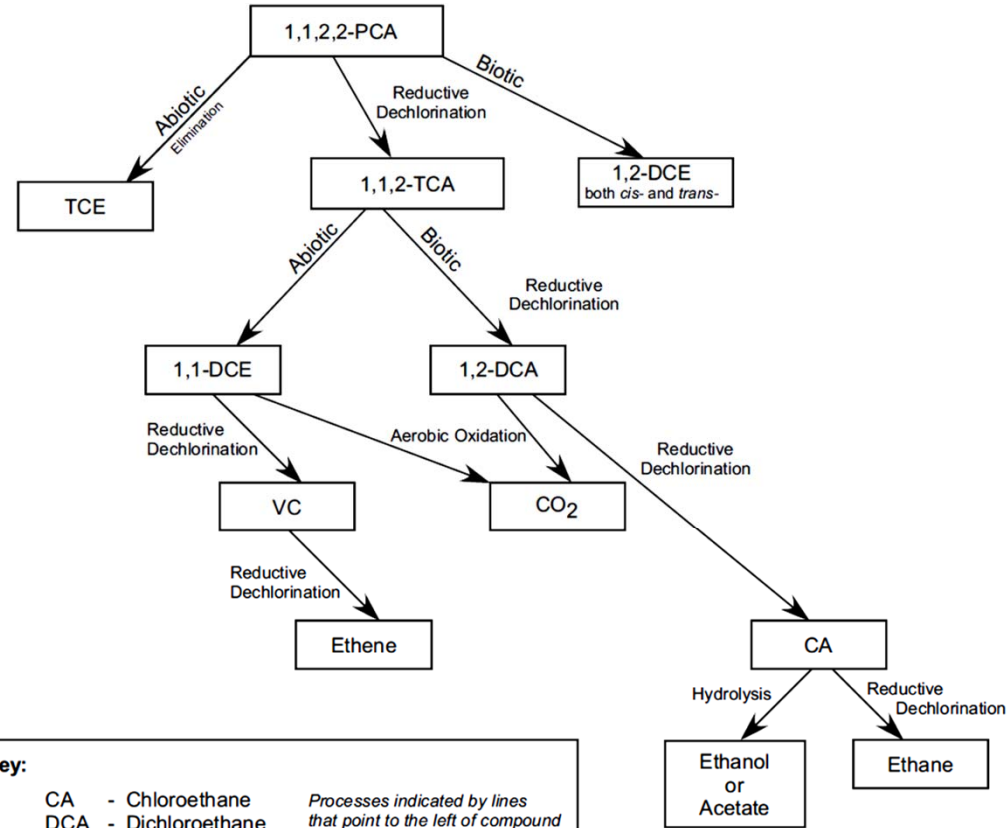
**Key:**

- DCE - Dichloroethene
- PCE - Tetrachloroethene
- TCE - Trichloroethene
- VC - Vinyl Chloride

Processes indicated by lines that point to the left of compound are abiotic chemical reactions, while those that point to the right involve biotic degradation.

**Reference:** US EPA [1998; 2001]

## Percorso di degradazione degli etani clorurati



**Key:**

- CA - Chloroethane
- DCA - Dichloroethane
- DCE - Dichloroethene
- PCA - Tetrachloroethane
- TCA - Trichloroethane
- TCE - Trichloroethene
- VC - Vinyl Chloride

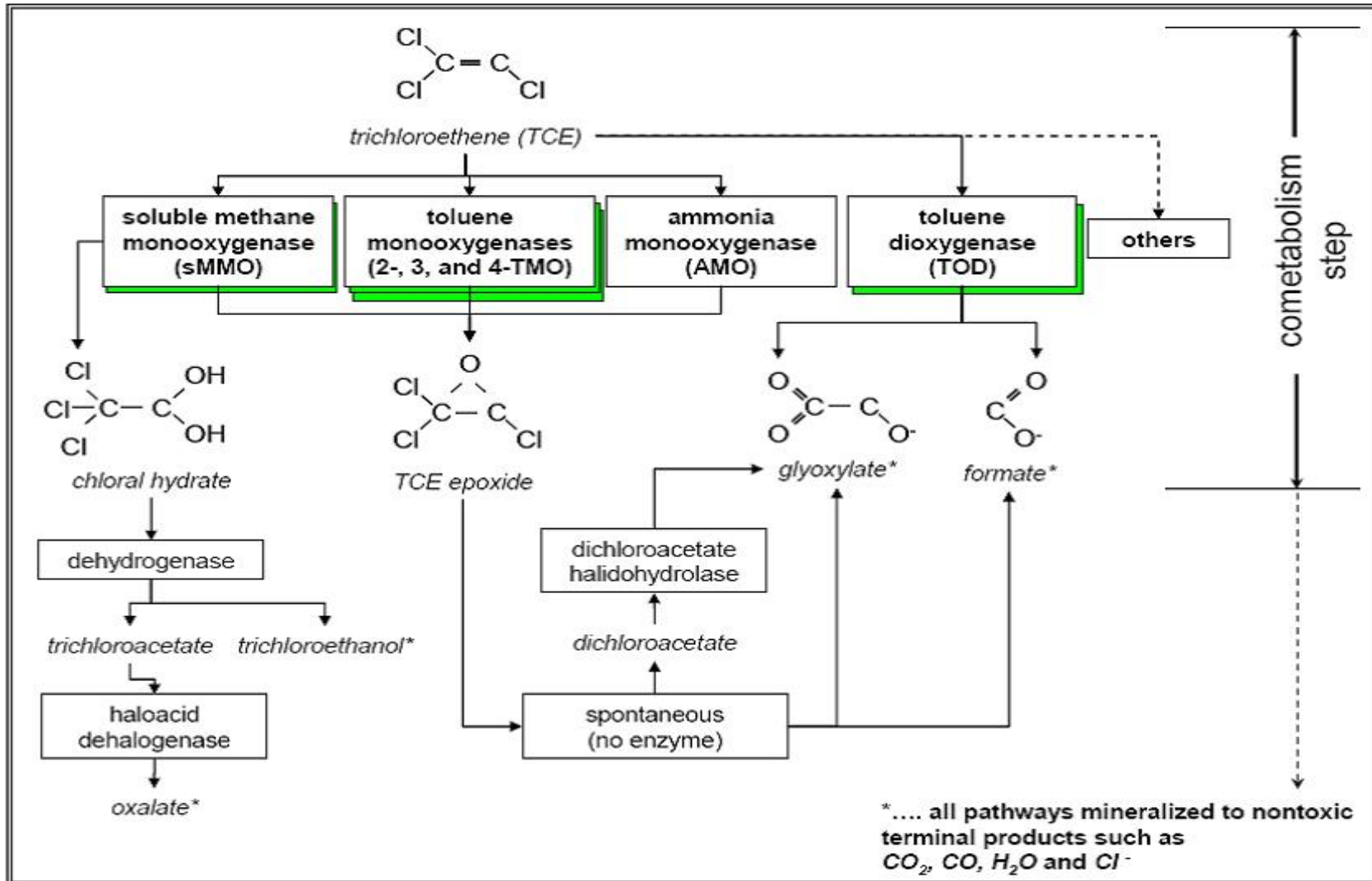
Processes indicated by lines that point to the left of compound are abiotic chemical reactions, while those that point to the right involve biotic degradation.

**Reference:** US EPA [1998]  
Lorah and Olsen [1999]  
Chen et al. [1996]

## MICROORGANISMI IN GRADO DI DEGRADARE I SOLVENTI CLORURATI

Isolate or Culture	Closest Phylogenetic Affiliation	Dechlorination Steps Performed	Reference
<i>Dehalobacter restrictus</i> <i>Dehalospirillum multivorans</i> , renamed <i>Sulfospirillum Desulfitobacterium</i> strain PCE1	Low G+C Gram positive bacteria Proteobacteria, $\epsilon$ subdivision <i>Desulfitobacterium</i> a Gram positive bacterium	PCE to <i>cis</i> -DCE PCE to <i>cis</i> -DCE PCE to TCE	Holliger et al., 1993 Scholz-Muramatsu et al., 1995 Gerritse et al., 1996
<i>Desulfuromonas chloroethenica</i>	<i>Geobacter</i>	PCE to <i>cis</i> -DCE	Krumholz et al., 1996
strain MS-1	<i>Enterobacteriaceae</i>	PCE to <i>cis</i> -DCE	Sharma and McCarty 1996
strain TEA	Gram positive bacteria Low G+C	PCE to <i>cis</i> -DCE	Wild et al., 1996
<i>Desulfitobacterium</i> sp. strain PCE-S	<i>Desulfitobacterium</i> a Gram positive bacterium	PCE to <i>cis</i> -DCE	Miller et al., 1997
<i>Dehalococcoides ethenogenes</i> strain 195	Green, nonsulfur bacteria	PCE to ethylene	Maymó-Gatell et al., 1997
<i>Desulfitobacterium frappieri</i> TCE1	<i>Desulfitobacterium</i> a Gram positive bacterium	PCE to <i>cis</i> -DCE	Gerritse et al., 1999
<i>Clostridium bifermentans</i> strain DPH-1	<i>Clostridium</i>	PCE to <i>cis</i> -DCE	Chang et al., 2000
<i>Dehalococcoides</i> sp. strain CBDB1	<i>Dehalococcoides ethenogenes</i>	PCE to <i>trans</i> -DCE	Adrian et al., 2000
<i>Desulfitobacterium</i> sp. strain Y51	<i>Desulfitobacterium</i> a Gram positive bacterium	PCE to <i>cis</i> -DCE	Suyama et al., 2002
<i>Desulfitobacterium metallireducens</i>	<i>Desulfitobacterium</i> a Gram positive bacterium	PCE to <i>cis</i> -DCE	Finneran et al., 2003
<i>Desulfuromonas michiganensis</i>	<i>Geobacter</i>	PCE to <i>cis</i> -DCE	Sung et al., 2003
<i>Dehalococcoides</i> sp. strain BAV1	<i>Dehalococcoides etheneogenes</i>	<i>cis</i> -DCE to ethylene	He et al., 2003a,b

# Percorso di degradazione del Tricloroetilene mediante cometabolismo



## Degradazione abiotica di eteni clorurati

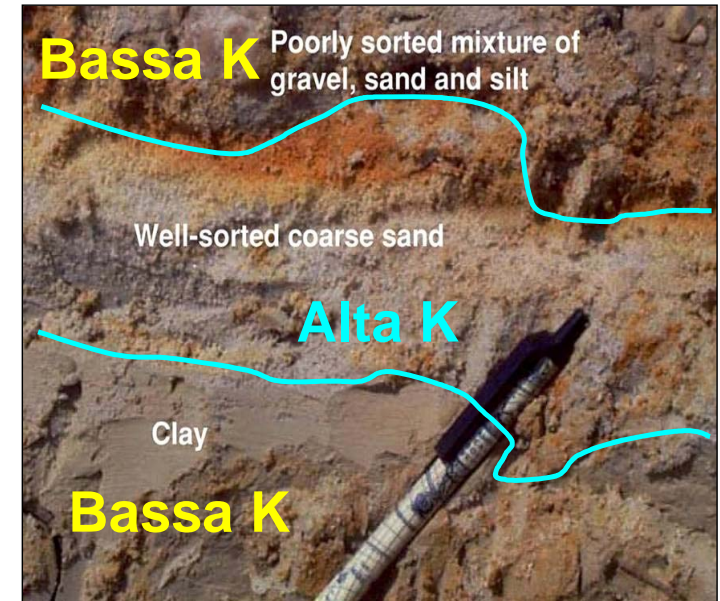
Una varietà di minerali di Ferro contenuti nel suolo hanno dimostrato la capacità di consentire una degradazione parziale o completa di solventi clorurati: si tratta di solfuri (mackinawite e pirite), ossidi (magnetite), idrossidi (goethite), carbonati (siderite), fougérite (green rust) e argille contenenti il metallo (biotite, montmorillonite, smectite, vermiculite).

Solventi clorurati	Fase mineralogica FeS	Prodotti di degradazione	Condizioni	Costante di decadimento ( $d^{-1}$ )	Riferimento
PCE	Mackinawite (FeS)	Acetilene, TCE, cis-DCE, 1,1-DCE	pH 8.3, 10g/L FeS 0.1M tris buffer w/0.01M FeCl <sub>2</sub> w/0.01M CoCl <sub>2</sub> w/0.01M NiCl <sub>2</sub> w/0.01M HgCl <sub>2</sub>	(1.82±0.24)×10 <sup>-2</sup> (1.15±0.21)×10 <sup>-2</sup> (2.13±0.18)×10 <sup>-1</sup> (1.05±0.22)×10 <sup>-2</sup> (3.69±0.38)×10 <sup>-2</sup>	Jeong and Hayes 2007
PCE	Pirite	TCE, acetilene, ETH	pH8, 84 g/L 2340 m <sup>2</sup> L <sup>-1</sup>	(1.01±0.02) 1.97×10 <sup>-5</sup> L m <sup>-2</sup>	Lee and Batchelor 2002a
TCE	FeS	cis-DCE, VC, ETH	pH8, 10g/L FeS, HEPES buffer pH9, 10g/L, CHES buffer	(1.61±0.19)×10 <sup>-4</sup> L m <sup>-2</sup> (6.4±0.81)×10 <sup>-4</sup> L m <sup>-2</sup>	Liang et al. 2007
TCE	Mackinawite	Acetilene, cis-DCE, 1,1-DCE	pH 8.3, 10g/L FeS, 0.1M tris buffer w/0.01M FeCl <sub>2</sub> w/0.01M CoCl <sub>2</sub> w/0.01M NiCl <sub>2</sub> w/0.01M HgCl <sub>2</sub>	(5.09±0.24)×10 <sup>-2</sup> (2.01±0.17)×10 <sup>-2</sup> (1.01±0.09)×10 <sup>-2</sup> (3.43±0.11)×10 <sup>-2</sup> (2.71±0.17)×10 <sup>-2</sup>	Jeong and Hayes 2007
TCE	Pirite	acetilene, ETH	2 g/L Forza ionica 0.01 M with NaClO <sub>4</sub> , pH aggiustato con NaOH o TRIS o PIPES buffer	pH 4.3, 0.182 pH 5.3, 0.182 pH 6.4, 0.293 pH 7.4, 0.552 pH 8.2, 0.866 pH 8.9, 1.21	Weerasooriya and Dharmasena 2001
TCE	Pirite	Acidi organici, CO <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup>	100 g/L pirite, DO 0.54 a 8.6 mg/L	0.096 to 0.312	Pham et al. 2008
TCE	Pirite	cis-DCE, acetilene, ETH	pH 8, 84 g L <sup>-1</sup> 2340 m <sup>2</sup> L <sup>-1</sup>	(1.60±0.02) 2.53×10 <sup>-5</sup> L m <sup>-2</sup>	Lee and Batchelor 2002a
cis-DCE	FeS	Non rilevato	pH 8.3, 10g/L FeS, 0.1M tris buffer	Degradazione non rilevata	Jeong et al. 2007
1,1-DCE	FeS	Non rilevato	pH 8.3, 10g/L FeS, 0.1M tris buffer	Degradazione non rilevata	Jeong et al. 2007
cis-DCE	Pirite	acetilene, ETH	pH 8, 84 g L <sup>-1</sup> 2340 m <sup>2</sup> L <sup>-1</sup>	(0.98±0.02) 1.32×10 <sup>-5</sup> L m <sup>-2</sup>	Lee and Batchelor 2002a
VC	Pirite	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	pH 8, 84 g L <sup>-1</sup> 2340 m <sup>2</sup> L <sup>-1</sup>	(1.71±0.06) 2.27×10 <sup>-5</sup> L m <sup>-2</sup>	Lee and Batchelor 2002a

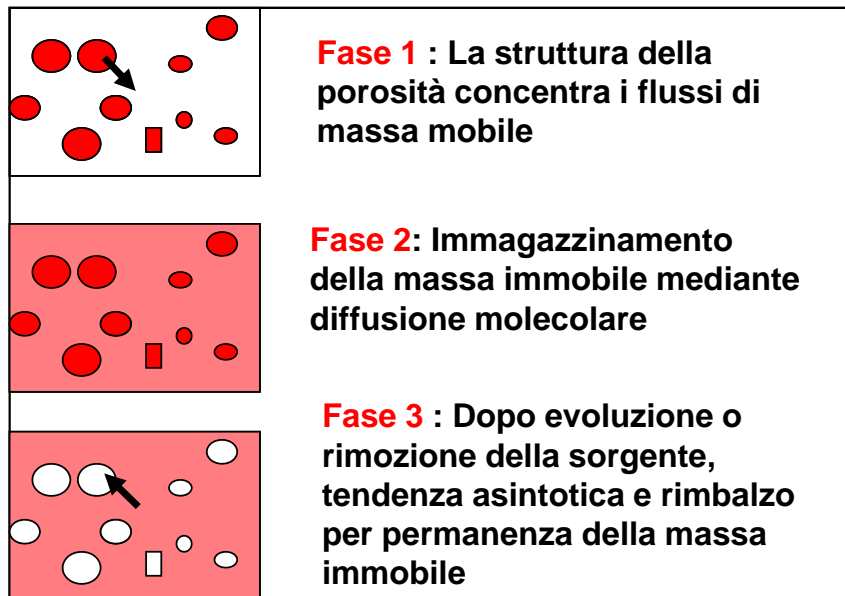
La massa di contaminante complessiva  $M_{tot}$  immessa nel sottosuolo si distribuisce nelle acque nel modo seguente:

- massa mobile  $M_m$ : dovuta al moto di avvezione e dispersione idrodinamica;
- massa immobile:  $M_{im}$ ; dovuta al moto di diffusione molecolare.

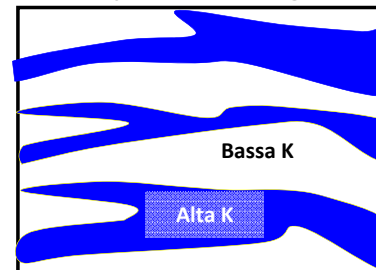
## DOMINIO DUALE Flussi preferenziali



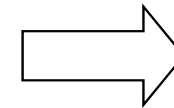
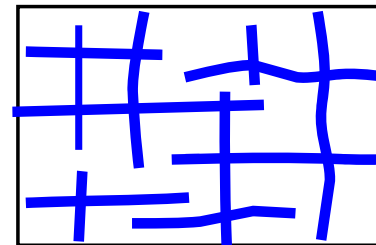
Zheng and Gorelick (2003)



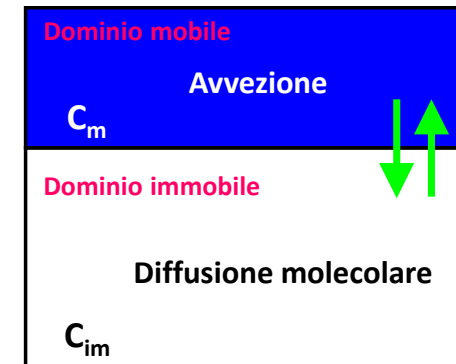
Mezzo poroso eterogeneo



Mezzo fessurato



Dominio a porosità duale



Trasferimento di massa tra i due domini

$$C_{tot} = C_m + C_{im}$$

Guan et al. (2008)

**SINTESI DI AMBIENTI GEOLOGICI LOMBARDI IN RELAZIONE ALLE CARATTERISTICHE IDROGEOLOGICHE  
E ALLA MOBILITÀ DEI SOLVENTI CLORURATI (*Eupolis Lombardia «ANALISI E PROMOZIONE DI NUOVE TECNOLOGIE DI  
BONIFICA E DI CARATTERIZZAZIONE DEI SITI CONTAMINATI»*, 2015)**

<b>Ambiente deposizionale</b>	<b>Permeabilità (m<sup>2</sup>)</b>	<b>Conducibilità idraulica (m/s)</b>	<b>Porosità totale (%)</b>	<b>Proprietà</b>
Tipo 1 – Depositi glaciali	$k > 10^{-14}$	$K > 10^{-7}$	5 - 40	Sensibili variazioni di permeabilità (depositi glaciali, delta, glaciolacustri, etc.)
Tipo 2 – Depositi lacustri	$k < 10^{-14}$	$K < 10^{-7}$	5 - 40	Bassa permeabilità senza percorsi preferenziali dovuti a permeabilità secondaria dovuta a fratture
Tipo 3a1, 3a2 – Depositi alluvionali con canali intrecciati/anastomosati (alta/media permeabilità).	$k > 10^{-11}$	$K > 10^{-5}$	5 – 40	Litotipi molto permeabili (ghiaie e sabbie) con ridotti orizzonti poco permeabili
Tipo 3a3 – Depositi fluviali meandriformi (bassa permeabilità)	$k > 10^{-12}$	$K > 10^{-7}$	5 – 40	Litotipi con media permeabilità (sabbie) con frequenti orizzonti poco permeabili
Tipo 3b – Depositi fluviali meandriformi del Fiume Po (bassa/media permeabilità)	$k > 10^{-11}$	$K > 10^{-6}$	5 – 40	Litotipi con media permeabilità (sabbie) e scarsi orizzonti poco permeabili
Tipo 4 – Rocce fessurate con bassa porosità della matrice	$k < 10^{-17}$	$K < 10^{-10}$	< 1 (per fratture e matrice)	Molto bassa porosità della matrice e permeabilità dovuta alle fratture (ad esempio rocce cristalline e calcareo marnose)
Tipo 5 – Rocce fessurate con alta porosità della matrice	$k < 10^{-17}$	$K < 10^{-10}$	< 1 (fratture) 1 – 40 (matrice)	Sistemi di fratture e cavità nella matrice cavità –(calcari, dolomie, rocce evaporitiche)

## EQUAZIONE DI AVVEZIONE-DISPERSIONE

$$D_l \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} + D_t \frac{\delta^2 C}{\delta y^2} + D_v \frac{\delta^2 C}{\delta z^2} - u_x \frac{\delta C}{\delta x} = R \frac{\delta C}{\delta t} - \lambda C$$

$D_l$ ,  $D_t$  e  $D_v$  sono rispettivamente i coefficienti di dispersione longitudinale, trasversale e verticale ( $m^2/s$ )

$C$  sono le concentrazioni ( $mg/l$ )

$u_x$  è velocità effettiva di filtrazione ( $m/s$ )

$R$  è il coefficiente di ritardo

$\lambda$  è la costante di degradazione del composto preso in considerazione

## EQUAZIONE DI AVVEZIONE-DISPERSIONE IN PRESENZA DI MASSA IMMOBILE

$$\theta_m \frac{\delta C_m}{\delta t} + \theta_{im} \frac{\delta C_{im}}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x_i} \left( \theta_m D_{ij} \frac{\delta C_m}{\delta x_j} \right) - \frac{\delta}{\delta x_i} (\theta_m v_i C_m) + q_s C_s - q'_s C_m - \lambda_{1,m} \theta_m C_m - \lambda_{1,im} \theta_{im} C_{im}$$

$$\theta_{im} \frac{\delta C_{im}}{\delta t} = \zeta (C_m - C_{im}) - \lambda_{1,im} \theta_{im} C_{im}$$

$C_m$  ( $mg/l$ ) è la concentrazione in soluzione nella matrice mobile (intesa come fase liquida mobile)

$C_{im}$  ( $mg/l$ ) è la concentrazione in soluzione nella matrice immobile (intesa come fase liquida immobile)

$\theta_m$  (adimensionale) è la porosità della matrice mobile

$\theta_{im}$  (adimensionale) è la porosità della matrice immobile

$\lambda_{1,m}$  ( $1/s$ ) tasso di reazione di prim'ordine per la fase liquida mobile,  $\lambda_{1,im}$  ( $1/s$ ) tasso di reazione di prim'ordine per la fase liquida immobile

$\zeta$  ( $1/s$ ) tasso di trasferimento di massa di prim'ordine tra le matrici mobili e immobili



# PUMP & TREAT: andamento asintotico e rimbalzo

$$REB = \frac{\log(C_r / C_f)}{\log(C_0 / C_f)}$$

$C_r$  = concentrazione al termine del monitoraggio

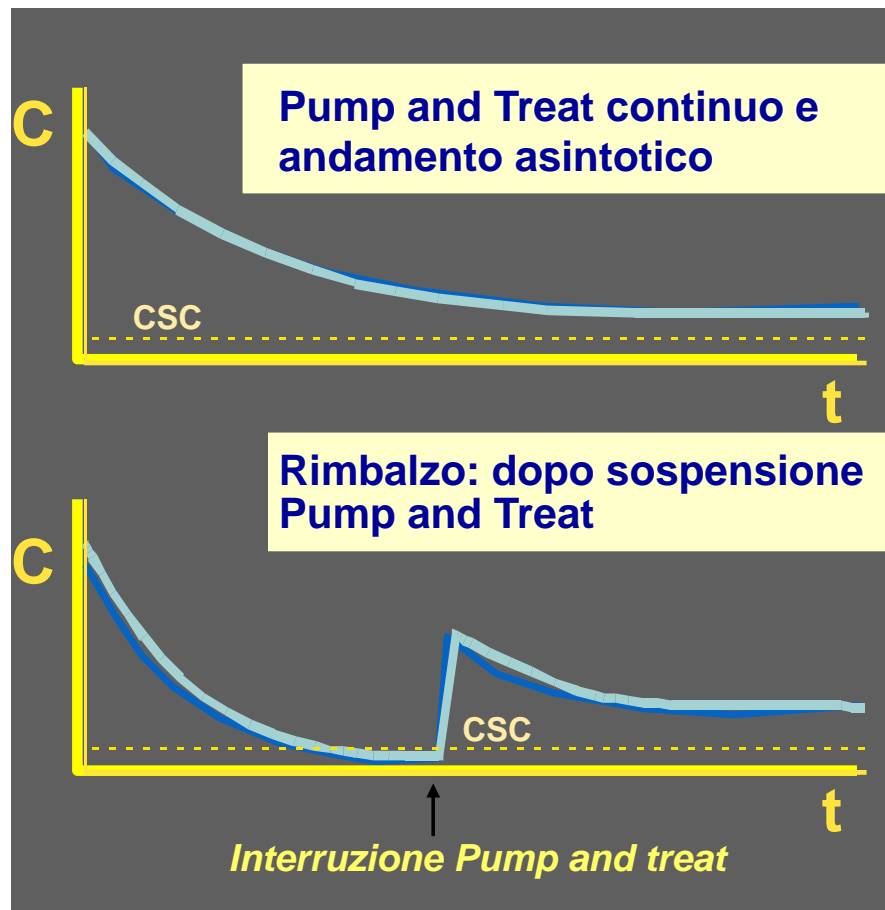
$C_f$  = concentrazione alla fine dell'intervento

$C_0$  = concentrazione all'inizio dell'intervento

$REB < 0.2$  : decrescita permanente delle concentrazioni

$0.2 < REB < 0.5$  : continuazione monitoraggio

$REB > 0.5$  : rimbalzo delle concentrazioni



## COMPOSTI ORGANICI VOLATILI

- VOCs (volatile organic compounds) composti organici che volatilizzano velocemente a temperatura (20 °C) e pressione (1 atm) standard;
- SVOCs (semivolatile organic compounds) composti organici che volatilizzano in modo relativamente lento a temperatura (20 °C) e pressione (1 atm) standard.

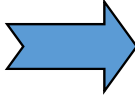
Si utilizzano i seguenti indicatori:

- indicatore di volatilità dei composti: pressione di vapore > 0.5 mm Hg;
- indicatore della tendenza di partizione tra l'acqua e il vapore: costante di Henry: > 0.1.

In accordo con la Direttiva 1999/13/EC, un composto organico volatile viene definito **“qualsiasi composto organico che abbia a 293,15 K (20 °C) una pressione di vapore di 0,01 kPa o superiore**, oppure che abbia una volatilità corrispondente in condizioni particolari di uso.”

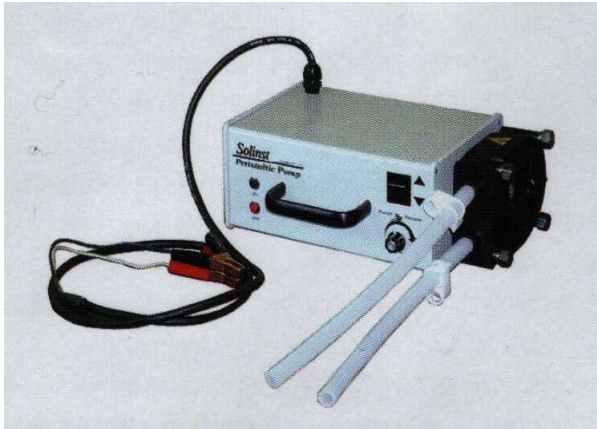
Per solventi organici una pressione di vapore di 0.01 kPa a 20 °C grossomodo corrisponde a un punto di ebollizione o a un punto di ebollizione iniziale di 215-220 °C.

## **PROCEDURA SUGGERITE DI APPROCCIO AL CAMPIONAMENTO DI SOSTANZE VOLATILI Suolo**

- 1**  **misura del gas interstiziale (soil gas survey) applicando il metodo attivo o il metodo passivo**
- 2**  **misura in situ con strumentazione di campo (es. FID,PID, XWand )**
- 3**  **prelievo di campioni di suolo in fustella o con sonde specifiche (es. Geoprobe)**
- 4**  **uso di microcarotieri sul campione prelevato (ASTM D4547-91 e EPA 5035-96)**

# CAMPIONAMENTO LOW-FLOW

Pompa peristaltica

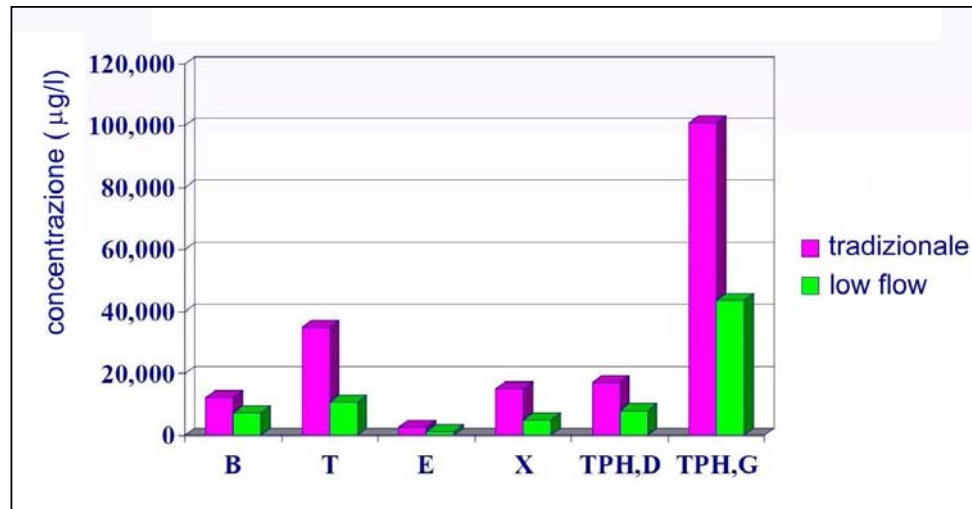


Acque sotterranee



tecnica  
tradizionale

low flow



(Kaminski, 2006)

# CAMPIONAMENTO ACQUE

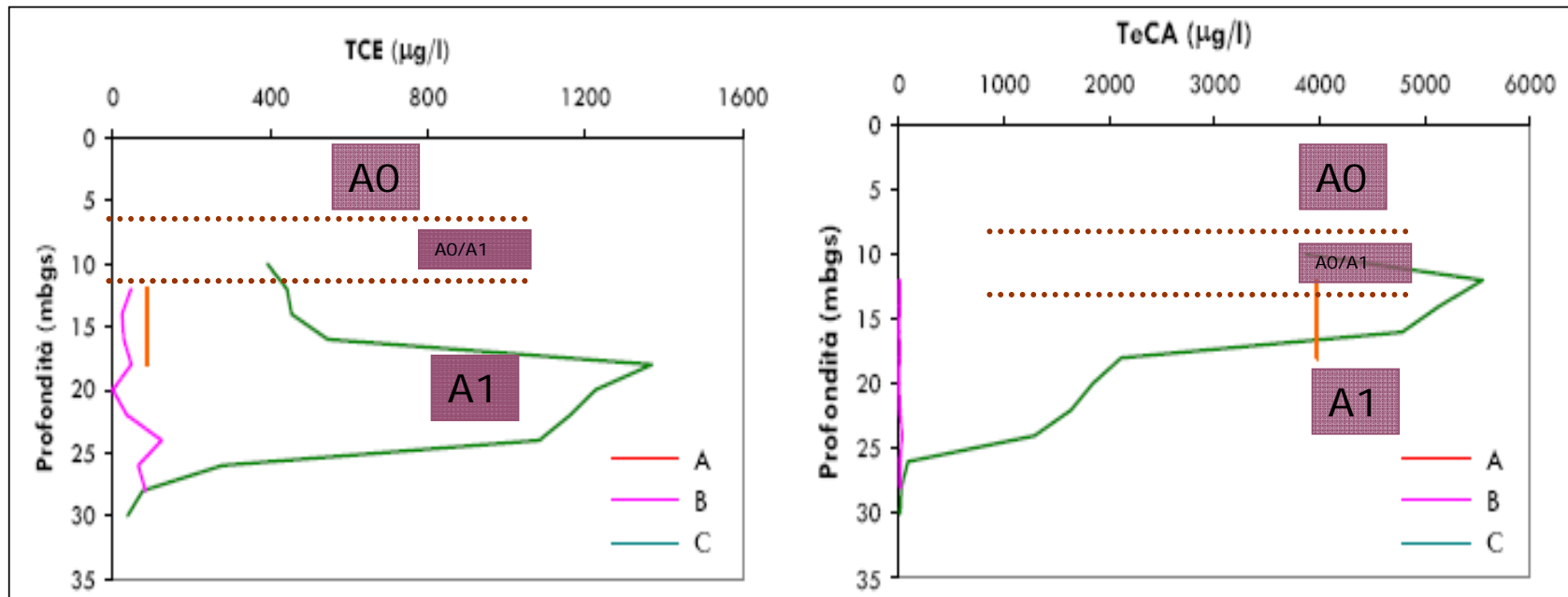
## Stratificazione contaminazione

### Confronto risultati tecniche alternative

A) Integrato sulla verticale

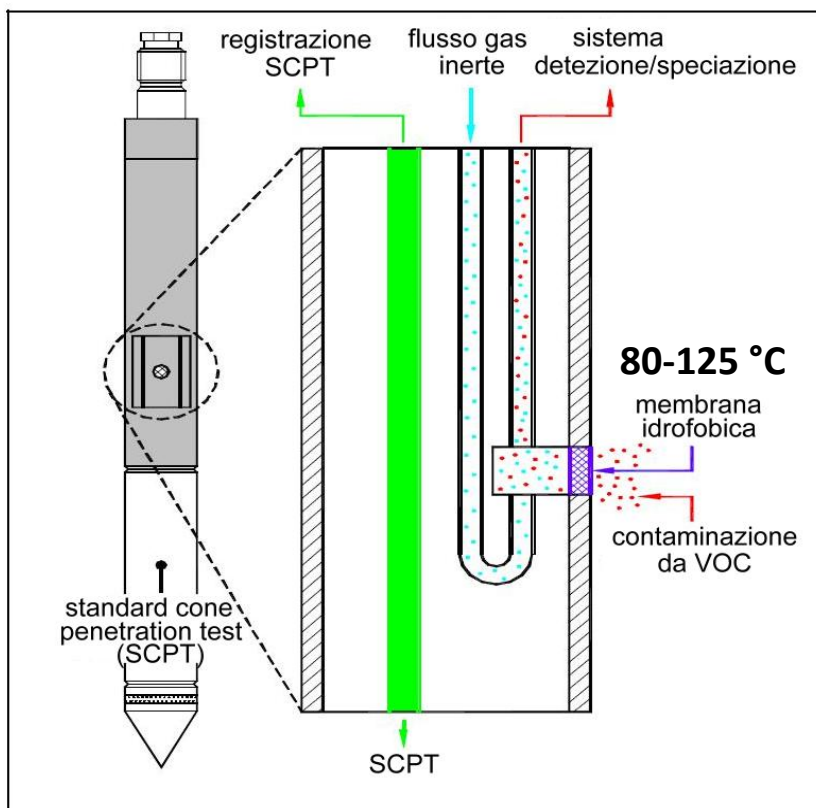
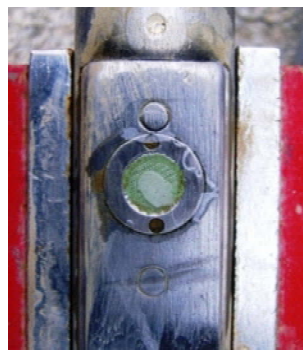
B) Stratificato sulla verticale con sistema MLPS

C) Stratificato sulla verticale con sistema GeoProbe®



TeCA: 1,1,2,2-Tetracloroetano TCE: Triclorotilene

# MEMBRANE INTERFACE PROBE - MIP



Tubi di perforazione e linea gas



Gasromatografo

Sistema di controllo

# HYDRALIC PROFILING TOOLS – HPT Probe

- **Condubilità elettrica – EC (mS/m)**

Alta > argilla

Bassa > sabbia/ghiaia

- **Flusso – Q (mL/min) ~ costante**

Alto > alta permeabilità

Basso > bassa permeabilità

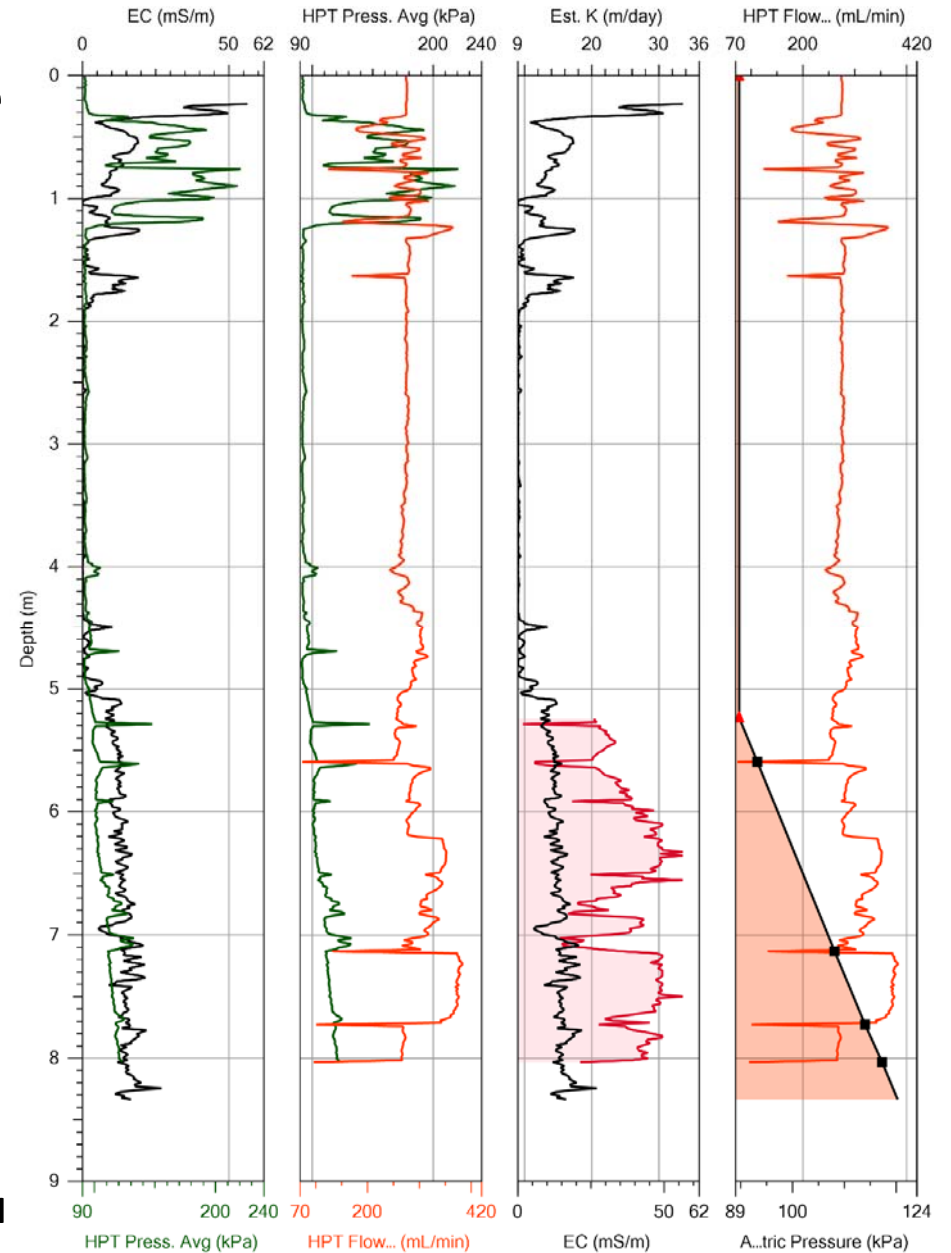
- **Pressione – P (kPa)**

Alta > bassa permeabilità

Bassa > alta permeabilità

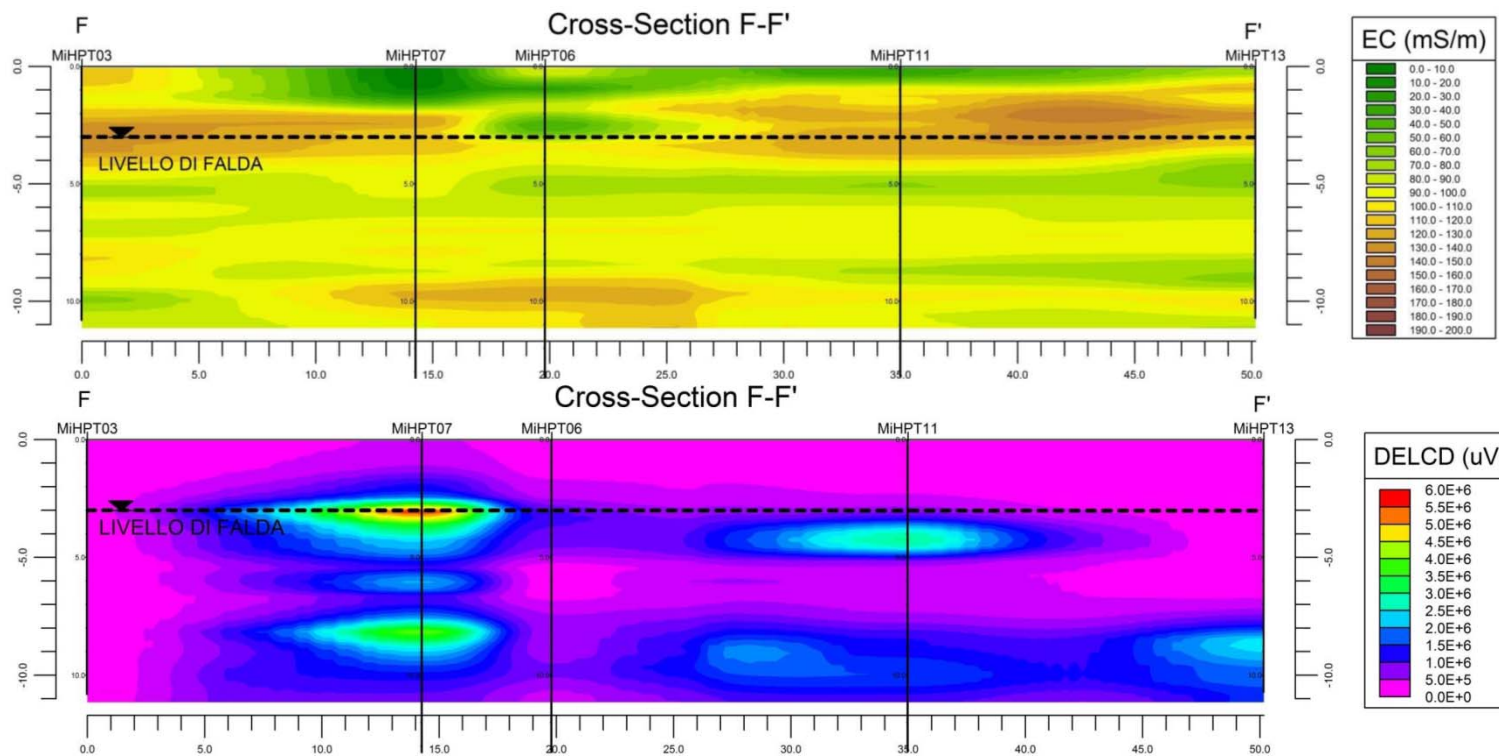
Idrostatica > linea di incremento

**Permeabilità relativa Q/P**



Per concessione INFOGEO Srl

# ESEMPIO RISULTATI INDAGINE MIP

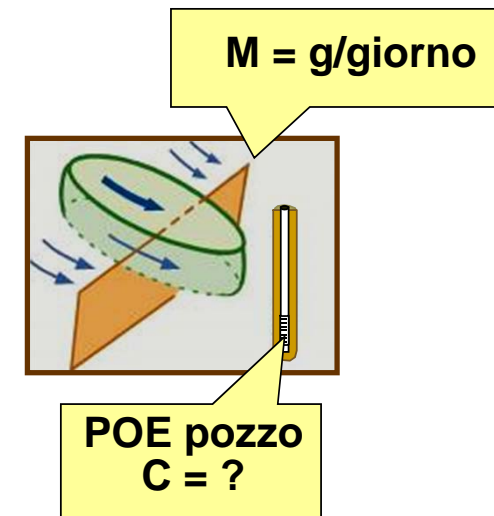
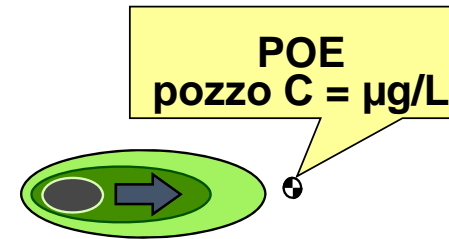


Per concessione INFOGEO Srl



# STIMA DI CONCENTRAZIONE E MASSA IN UN PENNACCHIO

- **Approccio tradizionale:** Misura concentrazione  $C$  pennacchio esistente per stima:
  - Impatto al pozzo recettore
  - Aliquota attenuazione naturale
  - Interventi di risanamento
- **Approccio di deflusso di massa:** Definizione di flusso di massa  $M$  lungo sezioni del pennacchio per stima:
  - Impatto al pozzo recettore
  - Aliquota attenuazione naturale
  - Interventi di risanamento
  - Priorità di interventi a scala regionale
  - Confronto efficacia barriere idrauliche/interventi in situ
  - Stima dei tempi di recupero





Provincia di Milano

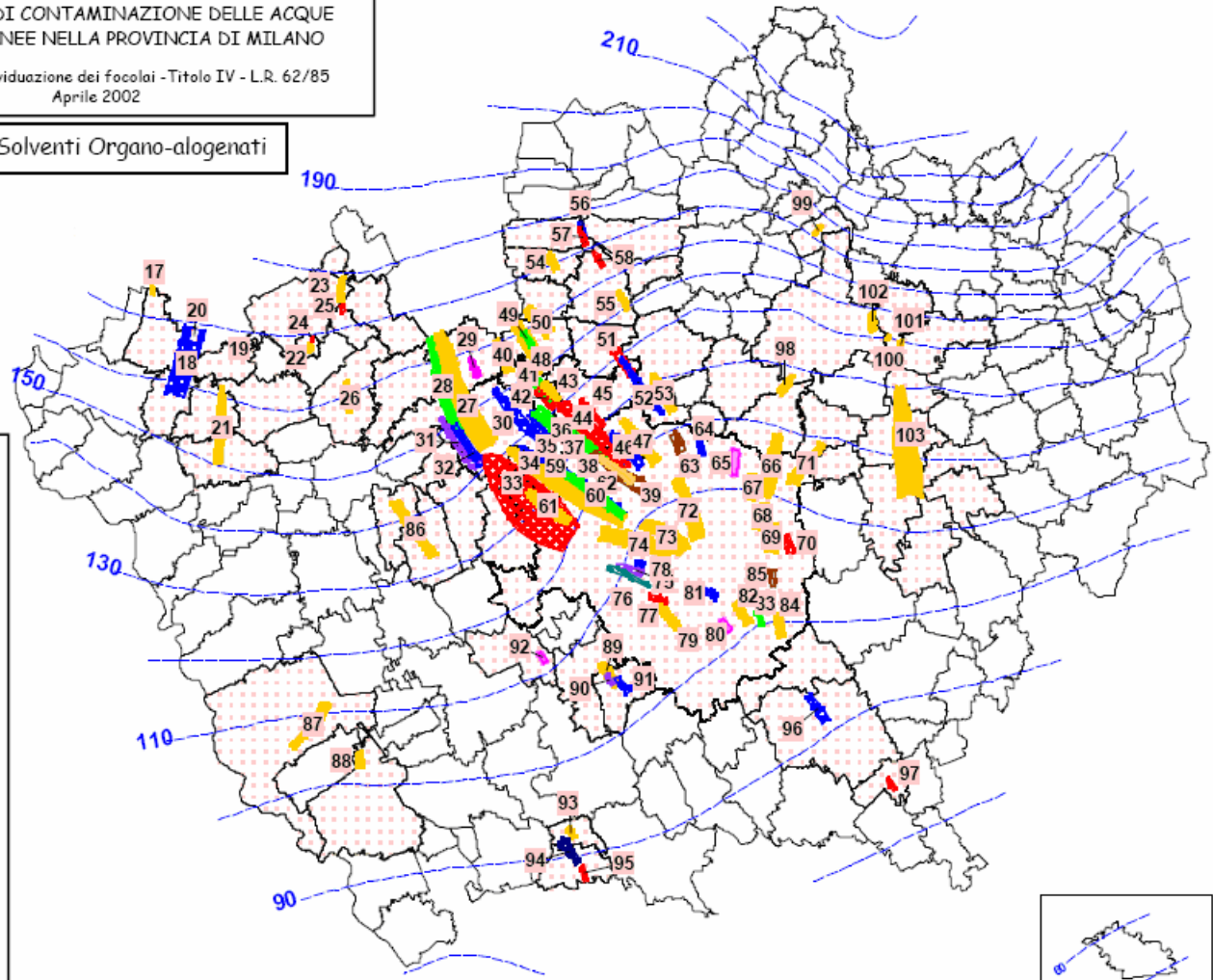
### FENOMENI DI CONTAMINAZIONE DELLE ACQUE SOTTERRANEE NELLA PROVINCIA DI MILANO

Indagini per l'individuazione dei focolai - Titolo IV - L.R. 62/85  
Aprile 2002

#### Distribuzione dei Solventi Organo-alogenati

**LEGENDA**

- Limiti Comunali
- Piezometria Settembre'01 (metri s.l.m.)
- Comuni con presenza di plume di contaminazione da:
  - Tetracloruro di Carbonio
  - Cloroformio
  - Dicloropropano
  - Freon 11
  - Freon 113
  - Metilcloroformio
  - Percloroetilene
  - Tricloroetilene

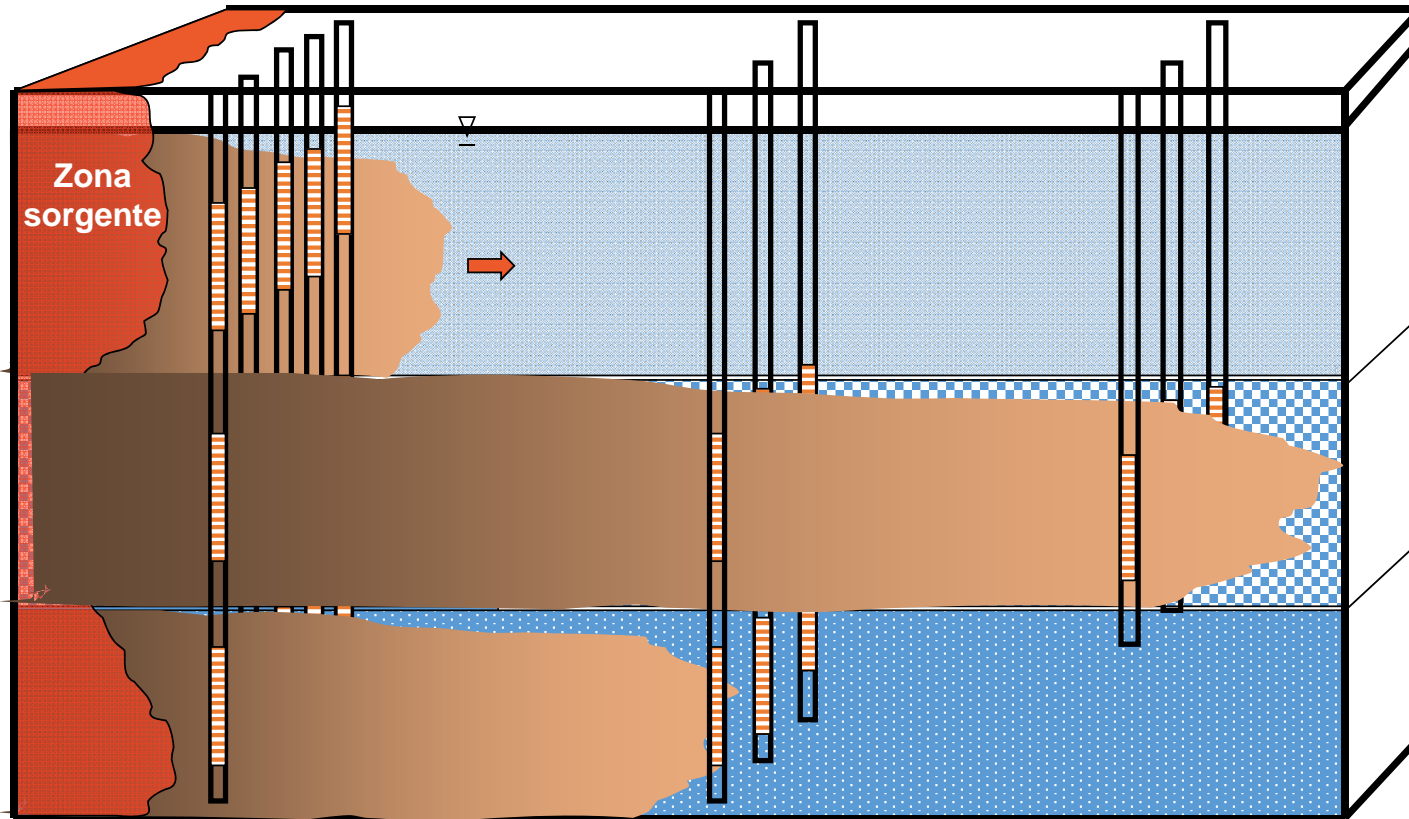


# STIMA FLUSSO DI MASSA - METODO DEI TRANSETTI

Transetto 1

Transetto 2

Transetto 3



$$M = \sum (C_n \cdot A_n \cdot v)$$

$M$  = flusso di massa

$C_n$  = concentrazione in un poligono sotteso da un piezometro del transetto  $n$

$A_n$  = area sottesa da un piezometro nel transetto  $n$

$v = K i$  = velocità di Darcy

**CLASSIFICAZIONE DELLE CATEGORIE DEI PENNACCHI**  
**CON  $C_{\text{RECIETTORE}} = 1 \mu\text{g/L}$**

<b>Massa scaricata (g/giorno)</b>	<b>Categoria del pennacchio</b>	<b>Esempio di condizioni di flusso che possono potenzialmente impattare pozzi o corsi d'acqua</b>
<b>&lt; 0.001</b>	“Mag 1 Plume”	Impatto limitato
<b>0.001 - 0.01</b>	“Mag 2 Plume”	<b>Pozzo domestico (10 m<sup>3</sup>/giorno)</b>
<b>0.01 - 0.1</b>	“Mag 3 Plume”	<b>Pozzo acquedotto (100 m<sup>3</sup>/giorno)</b>
<b>0.1 - 1</b>	“Mag 4 Plume”	<b>Pozzo acquedotto (1000 m<sup>3</sup>/giorno)</b>
<b>1 - 10</b>	“Mag 5 Plume”	<b>Pozzo acquedotto (10000 m<sup>3</sup>/giorno)</b>
<b>10 - 100</b>	“Mag 6 Plume”	Flusso di base corso d'acqua di 1.16 m <sup>3</sup> /s
<b>100 - 1000</b>	“Mag 7 Plume”	Flusso di base corso d'acqua di 11.6 m <sup>3</sup> /s
<b>1000- 10000</b>	“Mag 8 Plume”	Flusso di base corso d'acqua di 115.7 m <sup>3</sup> /s
<b>10000 - 100000</b>	“Mag 9 Plume”	Flusso di base corso d'acqua di 1157.4 m <sup>3</sup> /s
<b>&gt; 100000</b>	“Mag 10 Plume”	Flusso di base corso d'acqua > 1157.4 m <sup>3</sup> /s

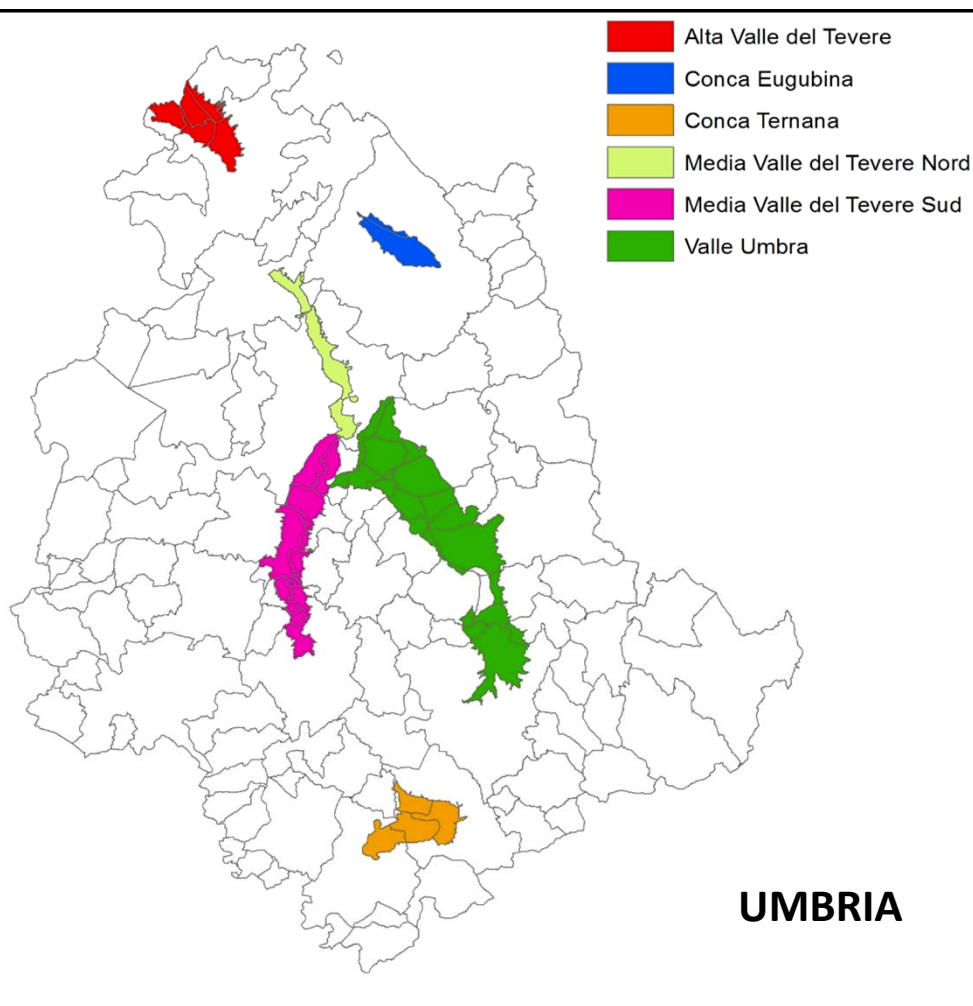
(da Neville C.J. et al., 2011 modificato)

**CLASSIFICAZIONE DELLE CATEGORIE DEI PENNACCHI**  
**CON  $C_{\text{RECIETTORE}} = 10 \mu\text{g/L}$  (acqua potabile)**

<b>Massa scaricata (g/giorno)</b>	<b>Categoria del pennacchio</b>	<b>Esempio di condizioni di flusso che possono potenzialmente impattare pozzi o corsi d'acqua</b>
<b>&lt; 0.001</b>	"Mag 0 Plume"	Impatto limitato
<b>0.001 - 0.01</b>	"Mag 1 Plume"	Impatto limitato
<b>0.01 - 0.1</b>	"Mag 2 Plume"	<b>Pozzo domestico (10 m<sup>3</sup>/giorno)</b>
<b>0.1 - 1</b>	"Mag 3 Plume"	<b>Pozzo acquedotto (100 m<sup>3</sup>/giorno)</b>
<b>1 - 10</b>	"Mag 4 Plume"	<b>Pozzo acquedotto (1000 m<sup>3</sup>/giorno)</b>
<b>10 - 100</b>	"Mag 5 Plume"	<b>Pozzo acquedotto (10000 m<sup>3</sup>/giorno)</b>
<b>100 - 1000</b>	"Mag 6 Plume"	Flusso di base corso d'acqua di 1.16 m <sup>3</sup> /s
<b>1000- 10000</b>	"Mag 7 Plume"	Flusso di base corso d'acqua di 11.6 m <sup>3</sup> /s
<b>10000 - 100000</b>	"Mag 8 Plume"	Flusso di base corso d'acqua di 115.7 m <sup>3</sup> /s
<b>&gt; 100000</b>	"Mag 9 Plume"	Flusso di base corso d'acqua di 1157.4 m <sup>3</sup> /s

(da Neville C.J. et al., 2011 modificato)

## Acquiferi alluvionali



Rete di monitoraggio 1998-2014:  
n. 900 punti e n. 5000 analisi chimiche

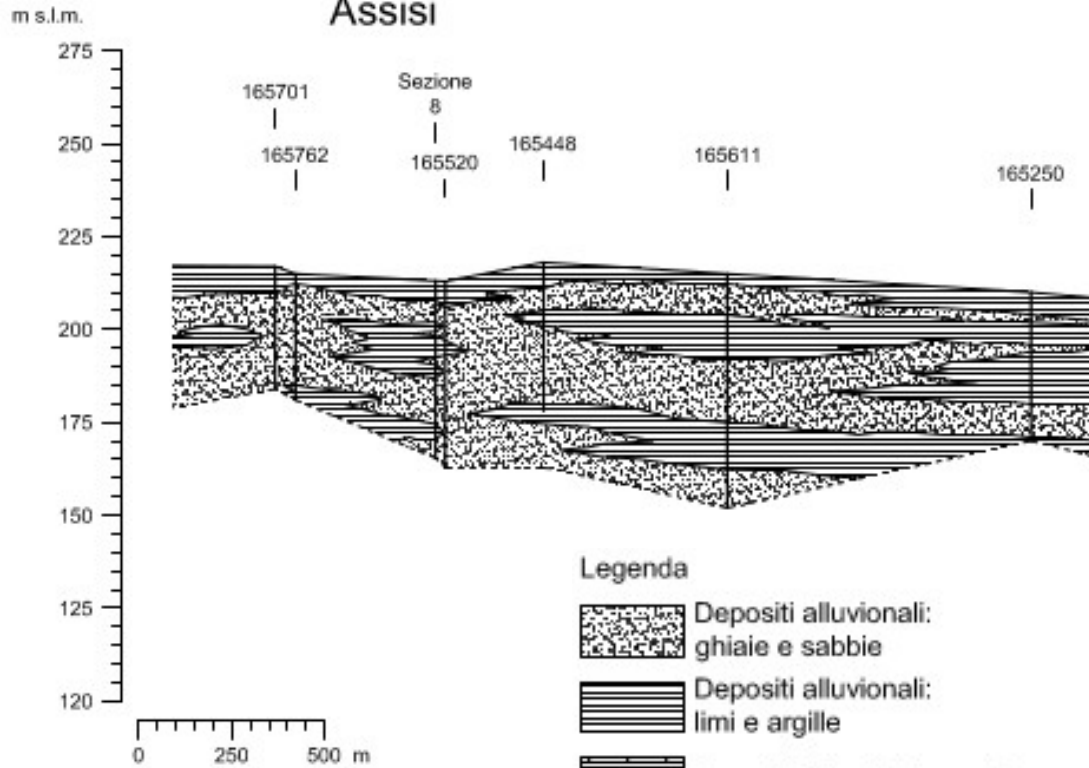
*Convenzione operativa tra ARPA Umbria e Università degli Studi di Milano per la realizzazione dello studio tecnico-scientifico preliminare alla redazione della proposta del piano regionale per la disciplina degli interventi di bonifica e ripristino ambientale per le aree caratterizzate da inquinamento diffuso (art. 239, comma 3, D. Lgs. 152/06)*

### Situazioni di inquinamento diffuso ricostruite

- A1) contaminazione dovuta ad **un pennacchio**, con individuazione di una possibile zona sorgente;
- A2) contaminazione dovuta alla sovrapposizione di **diversi pennacchi**, con possibili diverse zone sorgente;
- B1) contaminazione dovuta ad un pennacchio, **senza individuazione di una possibile a zona sorgente**;
- B2) **contaminazione diffusa**, senza individuazione di possibili zone sorgente.

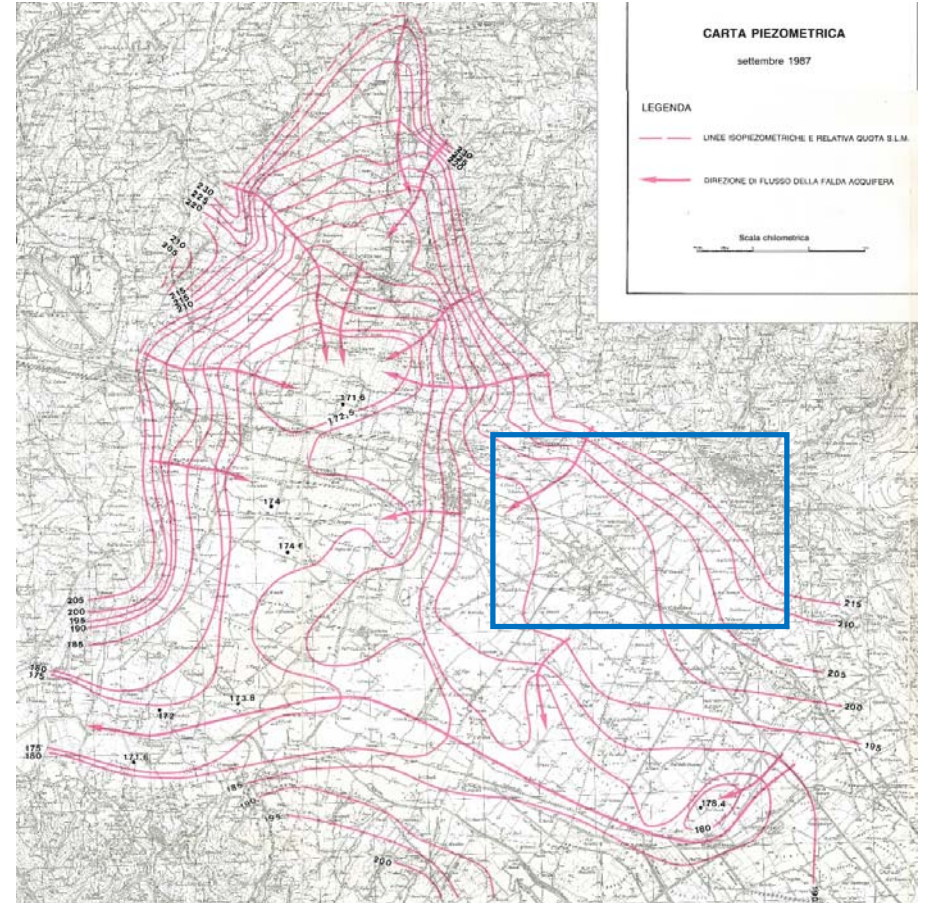
# RICOSTRUZIONE STRUTTURA IDROGEOLOGICA

## Sezione 6 - Valle Umbra Assisi



- Legenda**
-  Depositi alluvionali:  
ghiaie e sabbie
  -  Depositi alluvionali:  
limi e argille
  -  Depositi Plio-pleistocenici
  -  Rocce a prevalente  
componente marmosa
  -  Rocce a prevalente  
componente carbonatica

# RICOSTRUZIONE ISOPIEZOMETRICHE



## **Area A1 - contaminazione dovuta ad un pennacchio, con individuazione di una possibile zona sorgente**

### **Fase 1**

Interventi conoscitivi che consistono in:

- Approfondimenti sui centri di pericolo identificati in relazione a: quantitativi di solventi clorurati utilizzati, verifiche su registri di carico-scarico, modalità di utilizzo e scarico, eventuale impianto di trattamento e relative prestazioni, sistemi di collettamento delle acque, stato di conservazione delle reti fognarie, età dello stabile e dell'impianto.
- Ricerca di ulteriori centri di pericolo.
- Valutazioni circa eventuali discariche di rifiuti.
- Acquisizione di dati litostratigrafici.
- Determinazione della locale direzione di flusso idrico sotterraneo.
- Verifica delle concentrazioni sui punti d'acqua disponibili nelle zone limitrofe ai centri di pericolo.

### **Fase 2**

Piano di indagine che consiste in:

- Esecuzione di sondaggi a monte e valle dei centri di pericolo, anche con tecniche innovative (MIP e MIHPT), che investono l'acquifero superficiale.
- Completamento a piezometro dei sondaggi e misure topografiche.
- Misure di livello piezometrico.
- Prelievo con tecnica low-flow ed analisi delle acque.

A seguito delle risultanze delle indagini, misure ed analisi, nel caso sia identificata nel dettaglio la possibile provenienza della contaminazione **deve essere attivata la procedura prevista dal D.Lgs. 152/2006.**



## **Area B2 - contaminazione diffusa, senza individuazione di possibili zone sorgente**

### **Fase 1**

Oltre a quanto previsto nella fase 1 di area A1 deve essere ricercati i dati di:

- Analisi storica delle attività nell'area sorgente
- Uso del suolo, cartografie e foto aeree storiche
- Stato del ciclo delle acque negli impianti pubblici
- Ciclo delle acque negli impianti privati
- Attività agricole con impiego di fitofarmaci

### **Fase 2**

Deve essere impostata una rete di monitoraggio delle acque sotterranee sulla base dei punti d'acqua disponibili, ricorrendo a nuove realizzazioni solo per settori con evidenti e importanti carenze di dati e in corrispondenza di possibili centri di pericolo individuati nella fase 1.

Devono essere valutate eventuali inefficienze relative a reti tecnologiche e impianti di depurazione delle acque stimando eventuali perdite e gli eventuali contaminanti rilasciati. Vista la diminuzione di qualità delle acque fluviali, dovrà essere determinato il rapporto fiume-falda superficiale, valutando gli scambi che avvengono tra i due corpi idrici. Devono essere prelevati campioni di suoli nella zona abiotica per le analisi chimico-mineralogiche e campioni di acque per caratterizzazione dei microrganismi che provocano una dealogenazione riduttiva

Per la rete di monitoraggio deve essere prevista una prima campagna di prelievi ed analisi frequenza quadrimestrale (primo anno) che potrà essere ridotta a semestrale (anni successivi). Nel caso sia già attiva una rete di monitoraggio sarà necessario reperire i dati storici e proseguire con il monitoraggio semestrale.

# PENNACCHIO DI CONTAMINAZIONE DA DNAPL, STRATEGIE DI INTERVENTO, TIPOLOGIA DI TECNOLOGIE APPLICABILI E COSTI INDICATIVI



<b>DNAPL in elevate concentrazioni</b>	<b>Moderate/alte concentrazioni in fase gassosa o liquida</b>	<b>Basse concentrazioni in fase gassosa o liquida; volume elevato di acqua</b>
Rimozione sorgente o trattamento	Interdizione uso acque e risanamento	Azione di sorveglianza e pianificazione limiti d'uso
Applicazione di tecnologie aggressive per eliminare la sorgente	Tecnologie di base di moderata aggressività per ridurre la massa inquinante in fase gassosa o liquida	Tecnologie innovative – concetto sostenibile con basso impiego di energia
Scavo, distruzione o stabilizzazione in sito, ISCO o ISCR, heat or steam thermal desorption	pump and treat; in well stripping, biorisanamento, barriere permeabili reattive	Monitoraggio attenuazione naturale
60-130 Euro/m <sup>3</sup>	0.15-2.5 Euro/m <sup>3</sup>	Misure e analisi nel tempo

## MODIFICA CONDIZIONI GEOCHIMICHE

**REDOX**

**Prodotti brevettati**



**3-D MicroEmulsion®**  
HRC ADVANCED\*

**Sottoprodotti  
(industria casearia)**

*Siero di latte  
Composizione media (%)*

materia secca	6-7
lipidi	0,8-1,0
proteine	0,8-1,0
lattosio	4,5-5,0
acido lattico	tracce
cenere	0,5-0,7

*Necessità di utilizzo di permeato per ridurre Azoto*

## MODIFICA CONDIZIONI GEOCHIMICHE

**OX**

### Prodotti brevettati



**RegenOx**<sup>TM</sup>

**PersulfOx**<sup>TM</sup>  
CATALYZED PERSULFATE

### Altri composti specifici

Ozono

Persolfati

Perossido di Idrogeno (Fenton)

Permanganato

## OBIETTIVI DI CARATTERIZZAZIONE DI UN ACQUIFERO CON SOLVENTI CLORURATI (da U.S. Environmental Protection Agency, 2007 modificato)

Livello	Obiettivi	Dati e analisi potenziali
1	<b>Dimostrazione di rimozione attiva dalle acque sotterranee</b>	Struttura idrogeologica, direzione della falda e gradiente idraulico Concentrazione contaminanti in acque Caratteristiche idrochimiche generali per la valutazione preliminare della degradazione Efficienza ed eventuale revisione del sistema di monitoraggio
2	<b>Definizione del meccanismo e dell'aliquota di attenuazione</b>	Caratteristiche idrochimiche specifiche per la valutazione della possibilità di degradazione. Determinazione dei prodotti originali e di degradazione dei contaminanti. Valutazione della possibilità di cometabolismo.
3	<b>Determinazione della capacità del sistema di produrre attenuazione</b>	Predisposizione di semplici modelli di trasporto dei contaminanti Indagini specialistiche sui meccanismi di biodegradazione Predisposizione di modelli di analisi della capacità dell'acquifero e per valutare la stabilità dei contaminanti (stime e modelli di reazioni chimiche e di trasporto reattivo)
4	<b>Modellazione e progettazione di migliori prestazioni del sistema di monitoraggio e identificazione di alternative di bonifica</b>	Predisposizione di modelli di flusso e di trasporto. Previsione di esposizione di eventuali recettori a valle. Predisposizione di monitoraggio a lungo termine e di sistema di intervento in caso di necessità adeguati alle condizioni del sito.