

Analisi di rischio ambientale, bonifica di siti contaminati ed ecotossicologia. Un viaggio tra scienza e normativa

ISBN: 978-88-96693-056

© ARPAT 2010

Coordinamento editoriale: ARPAT - A.F. Comunicazione e informazione

Realizzazione della duplicazione e stampa della copertina: Litografia I.P., Firenze - dicembre 2010

La copertina di questo CD è stampata su carta che ha ottenuto il marchio di qualità ecologica dell'Unione Europea Ecolabel

Per suggerimenti e informazioni: ARPAT, via Nicola Porpora 22 - 50144 Firenze tel. 055.32061
fax 055.3206464 - www.arpat.toscana.it



Regione Toscana
Diritti Valori Innovazione Sostenibilità



ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Presentazione

La normativa che disciplina le attività di bonifica dei siti contaminati richiama la necessità di utilizzare procedure di analisi di rischio sanitario e ambientale. Tuttavia, mentre per la valutazione del rischio sanitario sono disponibili metodologie da applicare corredate da specifici software, per la determinazione del rischio ambientale non è ancora presente, nel panorama delle norme nazionali, alcuna direttiva metodologica. In questo contesto ben si inserisce questa pubblicazione, curata da Eros Bacci, Professore Ordinario con responsabilità didattica del corso di *Ecotossicologia* presso la Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali dell'Università degli Studi di Siena. L'iniziativa trae origine da un corso di formazione per personale ARPAT dedicato all'“Analisi di rischio ambientale ed ecotossicologia”. Non un manuale applicativo, e neppure una mera raccolta di norme e di procedure, ma una sequenza logica di argomenti con interessanti e originali spunti di riflessione per un uso critico e consapevole della valutazione del rischio. Risalendo il corso al 2008, si è reso necessario un aggiornamento delle parti normative, oggetto di ampie modifiche introdotte fino a pochi mesi prima la chiusura dell'opera. Il lavoro evidenzia l'importanza di sviluppare una cultura ecotossicologica per la comprensione delle *traiettorie ambientali* dei diversi contaminanti, della loro permanenza nei diversi comparti, dei livelli di esposizione di organismi viventi, incluso il genere umano, dei danni biologici provocati o attesi, e sottolinea la stretta relazione tra ecotossicologia e analisi di rischio, considerate, la prima come strumento d'indagine, la seconda come prodotto finale. Insieme consentono una visione integrata ed efficace delle problematiche di conservazione della qualità delle risorse naturali.

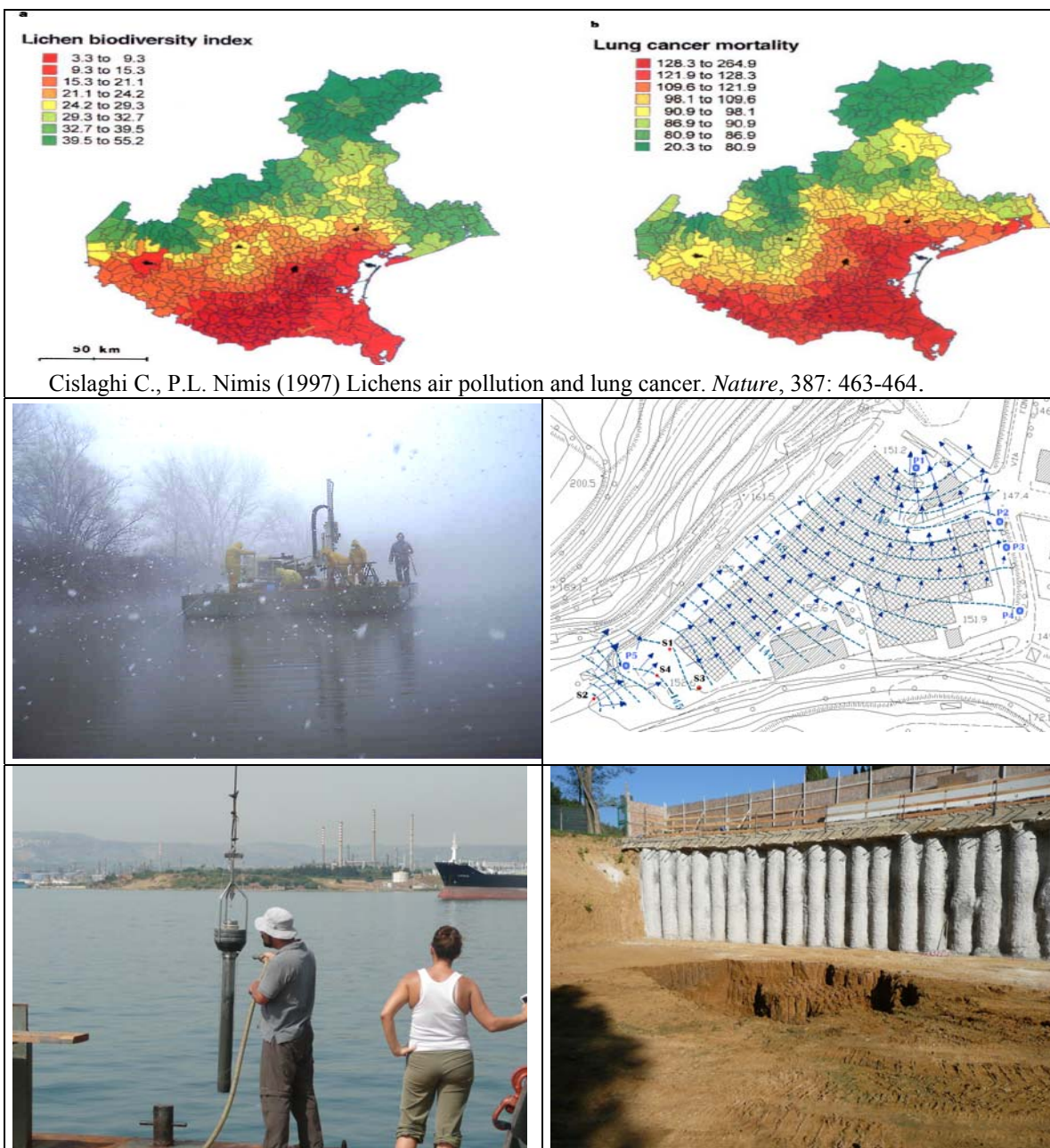
Giancarlo Sbrilli
Responsabile
Dip. prov. ARPAT Grosseto

Sonia Cantoni
Direttore generale ARPAT

Analisi di Rischio Ambientale, Bonifica di Siti Contaminati ed Ecotossicologia. Un viaggio tra Scienza e Normativa

Prof. Eros Bacci
Ordinario di Ecotossicologia
Università degli Studi di Siena
e-mail: bacci@unisi.it

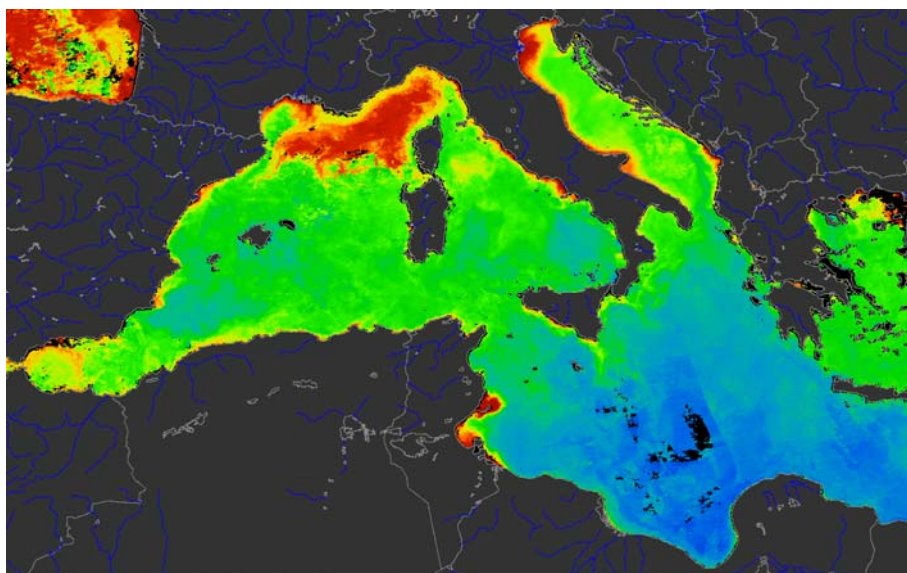
Biologo, Libero Professionista
Via Lorenzo Lippi, 31
53034 Colle di Val d'Elsa (SI)
e-mail: bacci@eliowatt.com



Indice

Premessa.....	4
1. Ecotossicologia “di monte” e normativa preventiva	6
1.1. Definizione e scopo	6
1.2. Ecotossicologia ieri ed oggi	9
1.3. Il cammino delle norme	10
1.4. Dall’Allegato I della direttiva 67/548/CEE alla direttiva 1999/45/CE.....	12
1.5. Registrazione, autorizzazione: REACH	16
1.6. La normativa “rifiuti”	20
1.7. L’Elenco delle “sostanze pericolose” e il Regolamento CLP.....	30
1.8. I limiti della norma “di monte”	36
2. Ecotossicologia “di valle” e normativa rimediativa	41
2.1. Bonifica di siti contaminati nei sistemi terrestri	41
2.1.1. La normativa nazionale antecedente.....	41
2.1.2. La normativa regionale	43
2.1.3. La normativa nazionale vigente (D. Lgs 152/2006)	44
2.1.4. Tecniche di intervento per la bonifica nei sistemi terrestri.....	47
2.1.5. “Monitored Natural Attenuation” (MNA)	62
2.2. La tutela dei sistemi acquatici	63
2.2.1. Le imprecisioni: inevitabili.....	66
2.2.2. La ricerca dei contaminanti da una lista preconfezionata.....	69
2.2.3. Le nuove norme	73
2.2.4. Privilegiare il quadro d'insieme	74
2.3. La bonifica nei sistemi acquatici	75
2.3.1. Efficienza di cattura del carotiere	75
2.3.2. Ossigeno, suoli e sedimenti	78
2.3.3. La velocità di sedimentazione.....	80
2.3.4. Le acque sotterranee in costa	81
2.3.5. MISE con confinamento ed impermeabilizzazione con guaina.....	82
2.4. Una storia di caso: sediment dredging nella baia di Minamata	82
2.5. Sediment dredging nella Gruver’s Grove Bay.....	83
2.6. “Monitored Natural Recovery” (MNR).....	86
2.6.1. MNR: il caso del Mercurio	88
2.6.2. USA: ALCOA, Lavaca Bay (Texas)	91
2.7. Sistemi di dragaggio e recupero fanghi sommersi.....	99
3. Valutazione di Pericolo ed Analisi di rischio per i sistemi acquatici.....	102
3.1. Strato Accessibile del Sedimento	102
3.2. Il Sistema: un canale industriale con contaminazione da attività pregresse	103
3.3. Le Sostanze e la Metodologia di Selezione (<i>Hazard Assessment</i>)	105
3.4. Sostanze per le quali si rende opportuna un’Analisi di Rischio	107
3.6. Carichi ed impostazione generale delle Simulazioni	111
3.7. Rischio ambientale.....	112
3.8. Rischio per la Salute Umana.....	115
3.9. Mercurio: pericolosità e rischio del pescato per la salute umana	116
3.10. The Sediment Quality Triad Assessment.....	120
3.10.1. Punto 1	120
3.10.2. Punto 2	121
3.10.3. Punto 3.....	123

4. Un classico in tema di positività falsamente attribuite	124
5. Il Benthos che non c'è	125
5.1. I.B.E. e Qualità degli alvei (Q.H.E.I.)	126
6. L'Analisi di Rischio Ecologico (ERA)	131
6.1. ERA Level 1: scoping	131
6.2. ERA Level 2: screening	132
6.3. ERA livello 3: baseline	134
6.4. ERA livello 4: field baseline assessment	134
7. L'Analisi di Rischio nella normativa delle bonifiche	136
7.1 Il PIP	137
7.3. PdC	139
7.3.1. Granulometria	141
7.3.2. Prove Lefranc: Conducibilità idraulica sul campo	144
8. Il Codice di calcolo ROME	149
8.1. Definizione della concentrazione rappresentativa in ciascuna sorgente	150
8.2. Analisi di rischio	155
8.3. Parametri per il codice ROME	155
8.4. Risultati	157
8.4.1. Qualità delle risorse idriche sotterranee	157
8.4.2. Rischi per l'uomo	158
9. La terza Ecotossicologia: la tutela della qualità delle risorse	163
10. Conclusioni	173
Bibliografia	173



Livelli di clorofilla *a* nel Mediterraneo NW. Aprile 2008 (European Commission, DG JRC, Institute for Environment and Sustainability, ©European Community, 2008).

Premessa

Ecotossicologia ed analisi di rischio ambientale sono argomenti molto vicini, dove il primo è il presupposto per il secondo, se per *rischio ambientale* non si intende, ad esempio, il rischio sismico o quello idrogeologico (trattati dalle discipline di settore), ma *la probabilità di danno biologico* a diversi livelli di organizzazione (individuo, popolazione, comunità, ecosistema) prodotto da un agente chimico, fisico o biologico entro una determinata finestra di tempo. Una cultura ecotossicologica è essenziale per la comprensione delle *traiettorie ambientali* dei diversi contaminanti, della loro permanenza nei diversi comparti, dei livelli di esposizione di organismi viventi, incluso l'uomo, dei danni biologici provocati o attesi dall'esposizione ai contaminanti. Ecotossicologia, individuazione del pericolo e caratterizzazione del rischio sono argomenti strettamente correlati: la prima è lo strumento d'indagine, i secondi il prodotto finale. Insieme forniscono una visione delle problematiche di conservazione della qualità delle risorse naturali da diversi punti di vista, dalla quale emergono acquisizioni consolidate (*i.e.*: pericolosità potenziale delle diverse sostanze, ruolo delle proprietà chimico-fisiche e di quelle dell'ambiente nel determinare il destino dei contaminanti) ed acquisizioni non ancora consolidate (analisi e caratterizzazione del rischio ecologico, *Ecological Risk Assessment*, ERA). Alcune acquisizioni sono state adottate nella normativa (*i.e.*: analisi del rischio sanitario e ambientale), fatto che conferisce loro una sorta di "credibilità" automatica, non sempre completamente giustificata. Inoltre gli studi ecotossicologici permettono di individuare i limiti degli approcci "tossicologici" quando si affrontano temi di conservazione della Natura, dove gli scostamenti dalla naturalità possono avere impatti significativi anche in assenza di danno tossicologico in senso stretto.

Ecotossicologia e normativa ambientale sono nate quasi insieme: la prima, come neologismo, nel 1969 (Truhaut, 1975), quando già da due anni era stata emanata la direttiva 67/548/CEE in materia di classificazione, imballaggio ed etichettatura di sostanze pericolose. La direttiva ora ricordata, nel corso delle modifiche e degli adeguamenti al progresso tecnico e scientifico che si sono, nel tempo, succeduti chiama in campo l'Ecotossicologia intesa come:

“disciplina relativamente giovane che studia gli effetti di sostanze di diversa origine nelle matrici ambientali: aria, acqua, suolo”.

Ma gli *effetti*, senza il controllo dell'*esposizione* (e quindi delle *velocità di assunzione*, e delle *dosi*), ovvero del *destino dei contaminanti* nei sistemi naturali, non sono cosa facile da studiare (Calamari *et al.*, 1987). Ma lo norma ha comunque dato un contributo sostanziale all'avvio delle ricerche ecotossicologiche. Le applicazioni della Ecotossicologia nella prevenzione e nello studio dei fenomeni di *contaminazione* (senza danno biologico) ed *inquinamento* (con danni misurabili) *ambientali* e nella messa a punto di strategie di tutela dei sistemi naturali si possono distinguere in due categorie:

- 1) quella della valutazione dei rischi associati all'immissione sul mercato di nuovi prodotti;
- 2) quella della misura, sul campo, di danni a carico degli organismi viventi in presenza di fenomeni di inquinamento.

Una sorta di Ecotossicologia “di monte” e “di valle” (Bacci e Caneschi, 2008).

C'è poi, ancora da costruire, una terza Ecotossicologia che dovrebbe avere per obiettivo la misura dello scostamento dalla naturalità di ambienti più o meno compromessi, anche in totale assenza di fenomeni di tossicità. In altre parole, non la tutela della “salute” di organismi acquatici o terrestri (che, in analogia alla tutela della salute umana, porta spesso a “contare i morti” o anche a prevederne il numero, che rimane sempre una modesta consolazione) ma la **tutela della qualità e dell'integrità delle risorse naturali**. Scienza e normativa, in materia di tematiche antinquinamento e di tutela della qualità dei sistemi naturali, hanno progredito molto negli ultimi 40 anni, con una nota di fondo che ha visto spesso la norma arrivare prima della scienza, sin dagli inizi. Questa caratteristica del procedere delle “vicende” ambientali ha dato un forte impulso alla ricerca ma richiede, ancora oggi, molto buon senso nell'applicazione della norma. In questo scritto si cercherà di raccontare un po' dell'intreccio tra norma e scienza, con particolare attenzione alle questioni applicative, viste da chi nel settore opera da 40 anni e che è orgoglioso dei progressi conseguiti dalla disciplina ed un po' preoccupato per il passaggio delle consegne, anche alla luce delle vicende dell'Ateneo senese. Ma i momenti di grande crisi sono anche i momenti di grandi opportunità per chi, giovane, voglia intraprendere questo cammino.

Prima di iniziare il pensiero va a Davide Calamari, che ci ha lasciato il 31 dicembre 2004 dopo due anni di lotta contro il cancro. Davide fa parte, a pieno titolo, del ristretto gruppo dei fondatori della Ecotossicologia (nel mondo). E' stata una delle colonne portanti dell'Istituto di Ricerca sulle Acque del Consiglio Nazionale delle Ricerche (IRSA-CNR) di Milano dove, insieme a Marco Vighi, negli anni '70 ha contribuito all'avanzamento delle conoscenze in materia di previsione e controllo della contaminazione ambientale. Mentre il Direttore dell'IRSA, allora il prof. Roberto Marchetti, cercava di far crescere l'Italia impostando le prime soluzioni per contrastare l'inquinamento, Davide aveva lo sguardo oltre l'Oceano (Atlantico). Fiutava le novità che venivano dagli USA e dal Canada, oltre che dall'Europa settentrionale, ed era sempre sulla cresta dell'onda prodotta da un ribollire di “discipline ambientali” che stavano allora iniziando a formarsi per dare vita ad una parola nuova, l'Ecotossicologia, appena nata ed ancora priva di contenuti. Sapeva distinguere da lontano le vere novità dalle “mode” del momento. Ha fatto scuola lavorando per agenzie delle Nazioni Unite (WHO, FAO, UNEP) e prestigiose Commissioni europee, contribuendo, tra l'altro, a trovare soluzioni ecocompatibili nel contrasto di malattie terribili, come l'Oncocercosi in Africa. Ci ha aiutato a capire i processi di bioconcentrazione nei sistemi terrestri e la circolazione globale dei contaminanti semivolatili resistenti alla degradazione (i cosiddetti “POP”). Dopo aver per anni studiato i fitofarmaci, è stato uno dei primi a dimostrare l'importanza della contaminazione delle acque interne da parte dei farmaci e dei loro metaboliti. Ma soprattutto ci ha insegnato che senza previsione non c'è Scienza: si possono solo raccontare delle “storie naturali”. Con Davide è finito il periodo delle raccolte di dati (inizio anni '80), per cedere il passo all'analisi ed alla caratterizzazione dei problemi. Riprendendo le parole di Wright (1985), con Davide inizia l'epoca del *«Less "Where?", more "How?" and "Why?"»*. La collaborazione con Donald Mackay, l'uomo dei “modelli di fugacità”, ci ha portati in prima fila negli anni '90 ed ancor oggi si sente la forza di quella spinta. Nel frattempo nascono le “leggi”, sulla scia dell'avanzamento della scienza e, talvolta, addirittura anticipando la stessa scienza. Il raccolto di oggi è ancora frutto di quei semi.

1. Ecotossicologia “di monte” e normativa preventiva

Nel tempo si sono succedute più definizioni della ecotossicologia da quando Truhaut, nel 1969, scrisse:

“l’ecotossicologia è una branca della tossicologia che tratta degli effetti diretti o indiretti di sostanze naturali e di contaminanti artificiali sugli organismi viventi”

1.1. Definizione e scopo

Per anni alcuni hanno ritenuto l’ecotossicologia relegata al rango di una sottospecie di tossicologia “ambientale”, limitandone il campo alla tossicologia acquatica. Oggi inizia a farsi strada un’altra definizione, già introdotta da tempo (Calamari e Bacci, 1987; Bacci, 1994; Bacci e Vighi, 1998):

*“l’ecotossicologia è una disciplina rivolta allo studio del **destino** e degli **effetti** dei contaminanti nell’ambiente, con metodo scientifico, ovvero non limitandosi all’osservazione ed alla descrizione dei fenomeni, ma elaborando anche previsioni.”*

Le previsioni si fanno con i *modelli* che tuttavia rimangono strumenti relativi, in una materia così complessa: in altre parole, un modello può produrre solidi elementi di confronto tra sostanze diverse poste nello stesso sistema, ma difficilmente fornirà valori assoluti accurati, se non a prezzo di uno sforzo sul campo tale da far domandare a cosa serve il “modello”. Nelle questioni ambientali hanno avuto molto successo i cosiddetti *evaluative models*, modelli valutativi (Mackay, 2001).

L’Università di Upsala (Svezia) ha in rete il seguente *syllabus* per il corso di Ecotossicologia del corrente anno accademico (2010/2011), corso di laurea in Biologia:

- describe sources, pathways, biotransformation and distribution of foreign chemicals in the environment;
- present and explain negative effects of foreign chemicals on different biological organizational levels;
- estimate the risk for negative effects of a chemical to propagate between different biological organizational levels based on toxicity, degradability, and bioavailability of the chemical;
- retrieve and critically evaluate toxicological information from different sources (Internet-based databases, hand books, scientific articles etc.);
- independently carry out, and orally and in written form present, classification and labeling of chemicals dangerous for the environment;
- independently carry out, and orally and in written form present, an **environmental risk assessment of a plant protection product**.

Qualcosa è accaduto, di buono! Non più solo *test* di tossicità con organismi tipicamente acquatici, ma la gestione di un ciclo, completo. Se c’è un limite nel *syllabus* sta in quel **“describe”** (che si salva, qualche rigo sotto, con *“estimate”*). Descrivere non basta: l’inclusione della “previsione” in ecotossicologia è essenziale per elevare il rango della disciplina a livello di “Scienza”. Interessante l’ultimo comma del *syllabus*:

independently carry out, and orally and in written form present, an **environmental risk assessment of a plant protection product**.

Gli studenti sono chiamati a produrre, indipendentemente, in forma orale e scritta, una **valutazione di rischio ambientale** per un pesticida (o fitofarmaco, che dir si voglia). I rischi ambientali si intrecciano con quelli sanitari che, quando entra in gioco il destino ambientale dei contaminanti, rientrano negli scopi della Ecotossicologia.

Per arrivare alla **caratterizzazione del rischio chimico** è necessario distinguere due obiettivi:

1. Rischio per la salute umana (sanitario)
2. Rischio per i sistemi naturali (ambientale)

Il Rischio per la salute umana (HHRA, *Human Health Risk Assessment*) passa attraverso la fase di identificazione del pericolo (*Hazard Identification*) per ogni sostanza si dovrà conoscere almeno:

- meccanismo/i d'azione;
- tossicità acuta & cronica;
- cancerogenesi & teratogenesi;
- effetti cumulativi.

Inoltre si dovrà valutare l'esposizione (anche se solo attesa; *Exposure Assessment*):

- esposizione professionale;
- esposizione della popolazione generale;
- gruppi a rischio;
- esposizione accidentale;

Ecco come si imposta una **Risk Characterization** (US-EPA, 2000) per la componente "sanitaria" (Figura 1):

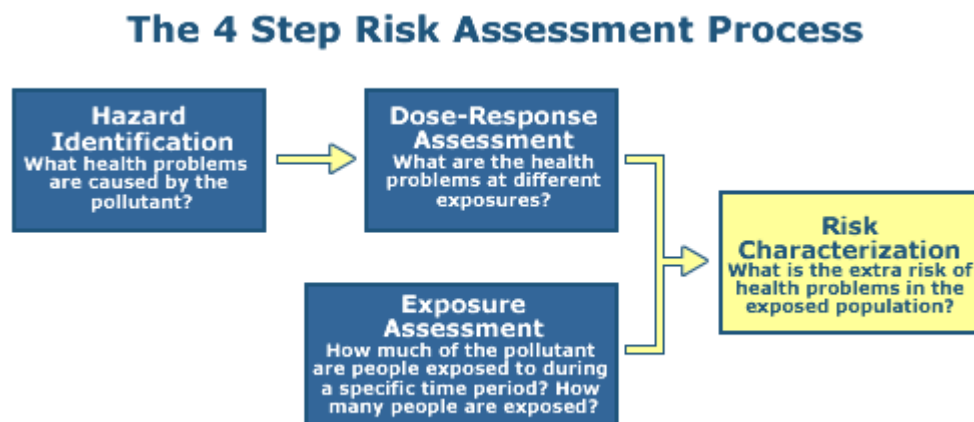


Figura 1. - I quattro passi della **caratterizzazione del rischio sanitario** secondo la US-EPA. Fonte: <http://www.epa.gov/risk/risk-characterization.htm>.

Il Rischio Sanitario dovrà incrociarsi con il Rischio Ambientale (ERA: *Ecological Risk Assessment*), dove per ogni sostanza si dovrà conoscere:

- meccanismo d'azione su organismi terrestri;
- meccanismo d'azione su organismi acquatici;
- tossicità acuta & cronica;
- effetti cumulativi.

Anche qui si dovrà valutare l'esposizione (anche se solo attesa; *Exposure Assessment*):

- destino e traiettorie ambientali;
- *reservoir* e *sinks* (comparti dove si accumulano e da dove escono dal sistema).

Il destino dei contaminanti nell'ambiente è campo della Chimica ambientale. Pertanto l'ecotossicologia è una disciplina trasversale, che si avvale, in maniera integrata, della chimica ambientale, della tossicologia e dell'ecologia. La prima per studiare il movimento, il trasporto e le trasformazioni delle sostanze chimiche nell'ambiente, con approcci che non si limitino a prendere in considerazione separatamente i diversi comparti (come l'aria, l'acqua, gli organismi, i suoli ed i sedimenti), ma cerchino di avere una visione di sistema, tendenzialmente previsionale. La tossicologia ambientale per fornire gli strumenti per la valutazione del danno non solo a livello di singoli organismi e di specie, ma anche su sistemi biologici complessi (come le comunità, ovvero le associazioni di specie e popolazioni diverse). L'ecologia per indicare quali sono i processi chiave che caratterizzano i diversi sistemi e le relazioni che intercorrono tra gli organismi ed il supporto non vivente che li ospita.

Lo sforzo dell'ecotossicologo è finalizzato alla caratterizzazione del rischio chimico in modo da giungere alla elaborazione di criteri (scientifici) concepiti per stabilire fino a che punto certe modificazioni del sistema, come l'immissione di sostanze pericolose (ma anche di nutrienti) siano inefficaci o siano efficaci in maniera accettabile. Il *criterio ecotossicologico* viene sempre combinato con altre valutazioni di tipo tecnologico, economico, sociale da parte degli Organi di Governo sia a livello nazionale che sovranazionale, al fine di produrre una regolamentazione adeguata (i limiti di legge, ovvero gli *standard* per gli anglosassoni; Figura 2).

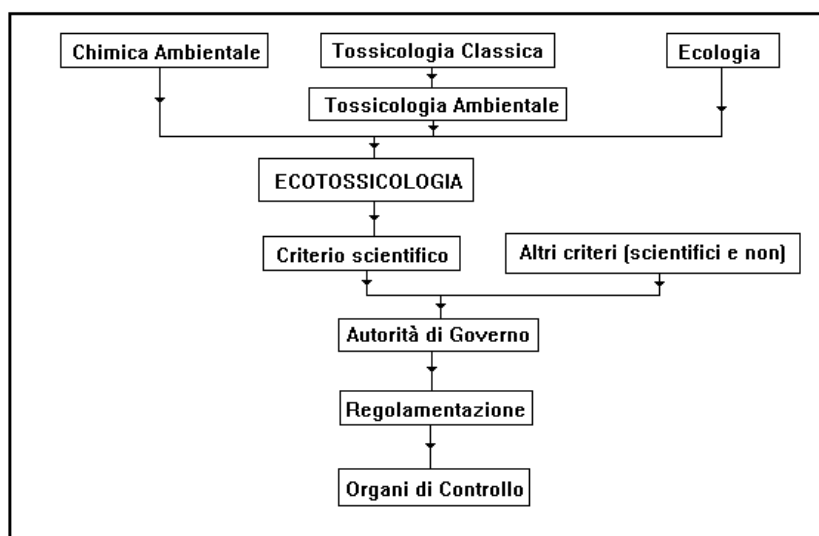


Figura 2. – Componenti e funzioni dell’Ecotossicologia. Da Bacci e Vighi, 1998.

Fuori campo in Figura 2, ma da tenere comunque ben presente, è la relazione di simbiosi che esiste tra la Tossicologia e l’Epidemiologia: la prima può colmare le lacune dell’altra (es.: in casi di scarsa incidenza di certe patologie per esposizione troppo bassa; oppure in presenza di “*confounding variables*”, fattori disturbanti¹), mentre la seconda può rivelare l’esistenza di problemi non emersi negli studi tossicologici (quando il modello di laboratorio non simula a dovere l’uomo: certi tumori prodotti dall’esposizione al Benzene non esistono nei Roditori, ma sono stati riscontrati sull’uomo). L’argomento esula dagli scopi della presente discussione, ma è da tenere sempre presente quando si deve valutare ad esempio, il peso di una serie di fattori di rischio nei confronti di gruppi di individui esposti ad uno o più agenti cancerogeni.

¹ Nel caso di popolazioni umane, non ultimo, la “*deprivation*”: povertà materiale e/o sociale. Studi recenti hanno dimostrato che la “povertà” materiale possa uccidere più di quella sociale e di certi fattori derivanti dall’inquinamento (Messer *et al.*, 2006).

Così si arriva alla caratterizzazione del rischio ed alla definizione, quando necessario, delle azioni di contrasto, anche attraverso l'introduzione di strumenti normativi (norme tecniche e norme di legge).

Talvolta la norma di legge arriva prima del criterio scientifico. Come è accaduto negli Stati Uniti d'America con il *National Environmental Policy Act*, NEPA, approvato nel 1969. In forza nel febbraio dell'anno successivo, questa legge federale (*Public Law 91-190 Jan. 1st, 1970*) ha introdotto la Valutazione d'Impatto Ambientale (*Environmental Impact Assessment*, EIA) con la quale si chiedeva che le Agenzie federali (come l'EPA) predisponessero un *Environmental Impact Statement* prima di avviare progetti rilevanti o di adottare norme di legge che avrebbero potuto produrre effetti importanti sui sistemi naturali. Ma accade anche che la norma di legge giunga con forte ritardo: emblematico il caso dell'MTBE. Si tratta del *Methyl Tertiary Butyl Ether* (MTBE), che è stato incluso con grande ritardo nell'elenco ufficiale delle sostanze pericolose dell'Unione Europea e con proprietà che non riflettono pienamente la sua pericolosità, come si vedrà più avanti.

1.2. Ecotossicologia ieri ed oggi

Molto tempo è trascorso dalla fine degli anni Sessanta, quando studiare la contaminazione ambientale era un lavoro di frontiera e la normativa ambientale, di conseguenza, quasi inesistente. Durante gli anni del boom economico (gli anni '50) sino a tutta la prima metà degli anni '70 (la legge "Merli" per la tutela delle acque dall'inquinamento è del 1976) si sono prodotti pesanti inquinamenti, alcuni dei quali ancora oggi non sono stati rimediati. Questo è avvenuto anche per assenza di conoscenze e di norme di tutela ambientale, oltre che per convenienza di parte. Oggi la norma esiste e deve essere applicata. Se all'inizio la caratteristica di fondo era la totale assenza di regole per gli scarichi al suolo, a mare, nei corsi d'acqua superficiali e perfino in sotterraneo ed ognuno s'inventava la sua soluzione, oggi si assiste ad una situazione, per certi versi, opposta: molte norme, in continua evoluzione, prodotte quasi a getto continuo a livello comunitario e complicate a livello nazionale e locale. Scarso è il coordinamento e molta l'ignoranza, troppo spesso anche da parte di chi le dovrebbe rispettare: ancora oggi vi sono imprenditori che non conoscono la normativa che regola la materia dei rifiuti. Se i quadri (dirigenti e funzionari) delle varie ARPA, dopo un periodo di confusione iniziale intorno al cambio di Millennio, si sono attrezzati a dovere sia di mezzi culturali che tecnici, a livello della piccola e media impresa è ancora oggi difficile, in talune parti d'Italia, far capire che la terra non si può semplicemente scavare in un luogo e trasportare in un altro, purché i proprietari siano consenzienti, o che per rimuovere una cisterna interrata in passato impiegata per contenere gasolio o benzine, occorre controllare che non sia necessaria una procedura, seppure "semplificata", per la bonifica del sito.

La messa in produzione ed in commercio di nuovi prodotti richiede importanti autorizzazioni di natura ambientale. Una cava d'inerti di piccole dimensioni, se posta in un sito di interesse comunitario, è sottoposta a procedura di VIA. I rifiuti da demolizione non possono essere impiegati ad es. per imbrecciare una strada, anche in via provvisoria (es.: una pista di cantiere), ma devono seguire una procedura di legge per il recupero. Recupero

che è forzatamente oneroso quando si opera in piena legittimità. Questo rende i materiali di recupero poco appetibili: costano come il vergine di cava! La soluzione: una piccola ecotassa su quest'ultimo (es. 1 Euro/t) e, essendo gli inerti di recupero piccola cosa rispetto a quelli di cava, si potrebbe aprire davvero la porta del riciclaggio, rendendo i materiali di recupero molto competitivi sul mercato dei prodotti per massicciate e rilevati.

Infine, la gestione dei rifiuti non recuperabili, sia della categoria dei rifiuti urbani (ed assimilati), sia della categoria speciali (pericolosi e non pericolosi) richiede piattaforme di smaltimento che sono in via di estinzione: pare che ci si sia dimenticati che se esiste l'obbligo di bonifica, è necessario trovare a meno di 100 km una discarica (anche per gli speciali "pericolosi"). Altrimenti i costi di trasporto possono incidere significativamente rispetto a quelli di smaltimento e rendere la bonifica più difficile da realizzare. La comprensione dei fenomeni che regolano il destino dei contaminanti nell'ambiente, le loro trasformazioni, il loro meccanismo d'azione ed il loro potenziale tossico divengono strumenti essenziali per muoverci anche all'interno dell'intreccio di norme, suggerirne modifiche, ricercare soluzioni percorribili sempre nel rispetto della legge.

1.3. Il cammino delle norme

Con il NEPA alla comunità scientifica veniva richiesto di prevedere effetti ambientali, su una base di conoscenze, all'epoca, assai limitata e essenzialmente di tipo retrospettivo-descrittivo. Il tema delle sostanze tossiche era già contenuto nel NEPA, ma forse non con il dovuto risalto. Nel 1976, ancora negli USA, viene varato il *Toxic Substances Control Act* (ToSCA; *Public Law 94-469-Oct. 11, 1976*) con l'obiettivo di proteggere l'uomo e l'ambiente dalle sostanze pericolose. Ogni nuova sostanza chimica ed ogni nuovo impiego di sostanza nota doveva passare attraverso un processo di "registrazione" da parte dell'EPA. Con il ToSCA, ancora, il pericolo doveva essere individuato prima dell'immissione sul mercato. La procedura doveva avvalersi dello studio del destino nell'ambiente, osservando le principali proprietà chimico-fisiche delle sostanze, e di studi tossicologici su diversi tipi di organismi (terrestri, acquatici, oltre al modello "classico" sui Roditori).

In Europa si era partiti prima del NEPA, con la **direttiva 67/548/CEE** in materia di classificazione, imballaggio ed etichettatura di sostanze pericolose, senza però "insistere" troppo sugli aspetti legati alla previsione degli affetti sull'ambiente. Gli strumenti giuridici comunitari che hanno disciplinato, in passato, nell'Unione europea le sostanze chimiche sono:

a) per la classificazione:

1. la direttiva 67/548/CEE del Consiglio, del 27 giugno 1967, già ricordata sopra, con le sue modifiche ed i suoi adeguamenti;

b) per la registrazione e la messa in commercio:

2. la direttiva 76/769/CEE del Consiglio, 27 luglio 1976 in materia di restrizioni all'immissione sul mercato ed all'uso di alcune sostanze e preparati pericolosi;
3. la direttiva 1999/45/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 31 maggio 1999, sulla classificazione, imballaggio ed etichettatura di preparati pericolosi;
4. il Regolamento CEE n. 793/93 del Consiglio del 23 marzo 1993 relativo alla valutazione ed al controllo dei rischi delle sostanze esistenti.

Classificazione, imballaggio ed etichettatura di sostanze pericolose continuano (oggi solo "formalmente", come si vedrà di seguito) ad essere regolate dalla direttiva "madre", la 67/548/CEE, attraverso le sue continue modifiche e gli adeguamenti. La direttiva madre sulla classificazione imballaggio ed etichettatura delle sostanze e dei preparati pericolosi è stata recepita in Italia con la legge 256 del 1974. La norma era inizialmente finalizzata soprattutto al libero scambio delle merci sul territorio della Comunità. Negli anni a seguire è via via cresciuto l'indirizzo dell'impiego della norma anche nel promuovere la difesa dell'ambiente nonché la salute e la sicurezza sul luogo di lavoro, cambiando abbastanza radicalmente negli anni la "filosofia" e gli obiettivi da raggiungere. La Direttiva CEE 67/548 ha avuto 14 modifiche e 31 adeguamenti ed è stata, negli anni, riempita di contenuti: simboli, classi di pericolo, frasi di rischio, criteri e metodi di classificazione.

L'obiettivo attuale consiste nel giungere alla conoscenza dei rischi associati all'uso di sostanze chimiche il più presto possibile e, per le **nuove sostanze, prima della loro introduzione sul mercato** e del conseguente uso. Le sostanze più "pericolose" sono via via sostituite con altre, ad impatto più contenuto.

La sesta modifica della direttiva "madre" avvenuta con l'emanazione della Direttiva 79/831/CEE del Consiglio dl 18 settembre 1979, introduce l'obbligo della notifica delle nuove sostanze da parte dei produttori o importatori e dell'etichettatura provvisoria. Facendo seguito al ToSCA statunitense, con tre anni di ritardo, si pone in essere un importante elemento di novità rappresentato da un'assunzione di responsabilità da parte dei produttori e da una volontà di controllo da parte della CEE sugli effetti indotti dall'uso di nuove sostanze, attraverso la responsabilità dei singoli Stati membri che ricevono e controllano le notifiche. **Non devono quindi essere più commercializzati sostanze o preparati pericolosi senza etichetta, né senza scheda dei dati di sicurezza.**

Questo comporta che le nuove sostanze, prima di essere immesse sul mercato, devono essere studiate e testate nelle loro caratteristiche chimico-fisiche e per la loro pericolosità (tossicità, nocività etc.) per l'Uomo e per l'Ambiente. Per le nuove sostanze inoltre deve essere proposta, da parte dei produttori, la classificazione di pericolo e la conseguente etichettatura provvisoria (secondo i criteri dettati dalla normativa) in modo che sia nota la pericolosità di tutte le sostanze in uso, anche di quelle che non sono ancora comprese nell'Allegato I. Quindi, almeno teoricamente, non possono essere commercializzati sostanze o preparati pericolosi senza che in etichetta e in scheda dei dati di sicurezza non vengano evidenziati i pericoli che presentano. Per nuove sostanze si intendono quelle immesse sul mercato dopo il 18/09/1981 e quelle preesistenti sul mercato a tale data, ma

non comprese nell'inventario EINECS (che è il compendio delle sostanze "identificate" come presenti, dapprima con l'inventario disposto d'Ufficio dalla Comunità, *ECOIN-European Core Inventory*). Strumento essenziale per l'applicazione di questa normativa era l'Allegato I ("primo"; a volte è "i", ma non in questo caso) alla direttiva 67/548. L'Allegato I contiene l'elenco (con relativa scheda) delle sostanze classificate ed etichettate ufficialmente dalla CEE e viene periodicamente arricchito di sostanze e aggiornato con gli adeguamenti alla direttiva 67/548 ed i regolamenti da questa derivati. Tutte le nuove versioni devono essere recepite dagli Stati membri ed ogni nuova versione può contenere o sostanze aggiuntive rispetto a quelle precedentemente contenute o revisioni di classificazione alla luce di nuovi studi e nuovi dati di letteratura.

1.4. Dall'Allegato I della direttiva 67/548/CEE alla direttiva 1999/45/CE

La scheda di ogni singola sostanza che compare in Allegato I della direttiva 67/548/CEE contiene:

- i nomi delle sostanze nelle varie lingue;
- i codici numerici di identificazione ;
- le classificazioni e i simboli di pericolosità;
- frasi di rischio R e consigli di prudenza S;
- le concentrazioni specifiche delle sostanze per le quali scatta un certo tipo di classificazione ed etichettatura dei preparati che le contengono (queste concentrazioni esistono soltanto per un certo numero di sostanze dell'Allegato I).

Con la settima modifica (Direttiva 92/32/CEE) è stato fatto un ulteriore passo in avanti nel tentativo di conoscere la pericolosità delle sostanze: si parla infatti di "valutazione dei rischi" associabili all'uso di sostanze in particolare le sostanze "indagate" sono quelle già esistenti sul mercato comunitario ed usate in quantità molto elevate.

La responsabilità della valutazione dei rischi di competenza dei singoli Stati membri a cui le sostanze sono notificate e sono codificati i criteri a cui tutti devono adeguarsi. Il numero delle sostanze valutate e classificate aumenta quindi nel tempo e l'Allegato I viene periodicamente aggiornato tenendo conto di tutti i dati che via via vengono prodotti, pubblicati o comunque comunicati nel territorio dell'Unione Europea.

La finalità di promuovere la salute e la sicurezza degli utilizzatori di sostanze e preparati viene in parte raggiunta con l'adozione della Direttiva 91/155 CEE (recepita in Italia con il DM 46 del 28/1/92) riguardante le schede dei dati di sicurezza dei preparati pericolosi. Le schede devono riportare sedici voci, tra cui composizione e informazioni sugli ingredienti, l'identificazione dei pericoli, misure per la manipolazione e lo stoccaggio, informazioni tossicologiche. La Direttiva 92/32 CEE (settima modifica) introduce anche le schede dei dati di sicurezza per le sostanze pericolose (recepita in Italia con il D. Lgs. n° 52 del 3 febbraio 1997). Gli ultimi atti legislativi, a livello italiano, hanno recepito direttive europee accorpando in due decreti le normative riguardanti la classificazione, l'imballaggio ed etichettatura delle sostanze pericolose (D. Lgs. n° 52 del 3 febbraio 1997 che attualmente la normativa di riferimento e che abroga la 256 del 1974) e dei preparati pericolosi (D. Lgs. n° 285 del 16 luglio 1998 che di fatto abroga il precedente decreto sui preparati pericolosi n. 46 del gennaio 1992).

Il 31 maggio 1999 la UE ha emanato una nuova direttiva sui preparati pericolosi: la **1999/45/CE**. In questa direttiva vengono inoltre esplicitati i criteri ed i metodi (per le sostanze) e le concentrazioni delle sostanze quali componenti dei preparati per stabilire quando una sostanza o un preparato sono pericolosi per l'Ambiente (**categoria di pericolosità: N**).

Altre novità riguardavano l'allargamento del campo di applicazione della normativa sulla classificazione, imballaggio ed etichettatura dei preparati pericolosi anche ai prodotti fitosanitari, le leghe, gli esplosivi e la possibilità di avere, su richiesta, anche la scheda dei dati in materia di sicurezza relativa a preparati non classificati né etichettati come pericolosi, ma che tuttavia contengono sostanze pericolose.

Ai fini della classificazione e dell'etichettatura, sostanze e preparati sono suddivisi in due gruppi in base ai loro effetti acuti e/o a lungo termine sui sistemi acquatici o ai loro effetti acuti e/o a lungo termine sui sistemi non acquatici. La classificazione delle sostanze avviene di norma sulla base di dati sperimentali relativi alla tossicità acquatica acuta, alla stabilità chimica e alla idrofobicità espressa dal coefficiente di ripartizione *n*-ottanolo/acqua (K_{OW}). Quando applicabile e disponibile, viene preso in considerazione anche il fattore di bioconcentrazione (BCF). I preparati possono esser classificati, ai fini dell'etichettatura, mediante il cosiddetto "metodo convenzionale": la misura diretta della tossicità a partire dal prodotto medesimo. I saggi devono essere effettuati su tutti e tre i gruppi di specie in conformità ai criteri di legge (alghe, Daphnia ed una specie di pesce), salvo che il saggio condotto su una sola specie porti già all'attribuzione della classificazione più severa al preparato.

Alle sostanze pericolose che sono classificate come pericolose per l'ambiente e contrassegnate con il simbolo "N", vengono attribuite le frasi di rischio in conformità ai seguenti criteri:

R50 Altamente tossico per gli organismi acquatici e

R53 Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico

se

- Tossicità acuta: CL50 a 96 ore (per i pesci) < 1 mg/L,
- oppure CE50 a 48 ore (per la Daphnia) < 1 mg/L
- oppure CI50 a 72 ore (per le alghe) < 1 mg/L

e

- la sostanza non è facilmente degradabile oppure $\log K_{OW} > 3,0$
- (salvo quando il BCF determinato per via sperimentale < 100)

R50 Altamente tossico per gli organismi acquatici

- Tossicità acuta: CL50 a 96 ore (per i pesci) < 1 mg/L
- oppure CE50 a 48 ore (per la Daphnia) < 1 mg/L
- oppure CE50 a 72 ore (per le alghe) < 1 mg/L

R51 Tossico per gli organismi acquatici eR53 Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico

- Tossicità acuta: CL50 a 96 ore (per i pesci) $1 \text{ mg/L} < \text{CL50} < 10 \text{ mg/L}$
 - oppure CE50 a 48 ore (per la Daphnia) $1 \text{ mg/L} < \text{CE50} < 10 \text{ mg/L}$
 - oppure CI50 a 72 ore (per le alghe) $1 \text{ mg/L} < \text{CE50} < 10 \text{ mg/L}$
- e
- la sostanza non è facilmente degradabile
 - oppure il $\log K_{ow} > 3,0$ (salvo quando il BCF determinato per via sperimentale < 100)

R52 Nocivo per gli organismi acquatici eR53 Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico

- Tossicità acuta: CL50 a 96 ore (per i pesci) $10 \text{ mg/L} < \text{CL50} < 100 \text{ mg/L}$
 - oppure CE50 a 48 ore (per la Daphnia) $10 \text{ mg/L} < \text{CE50} < 100 \text{ mg/L}$
 - oppure CI50 a 72 ore (per le alghe) $10 \text{ mg/L} < \text{CI50} < 100 \text{ mg/L}$
- e
- la sostanza non è facilmente degradabile.

R52 Nocivo per gli organismi acquatici

- Sostanze che non rientrano nei criteri descritti in precedenza in questo capitolo ma che, **in base a prove disponibili sulla loro tossicità**, possono tuttavia presentare un pericolo per la struttura e/o il funzionamento degli ecosistemi acquatici

R53 Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico

- Sostanze che non rientrano nei criteri descritti in precedenza in questo capitolo, ma che, in base a prove disponibili concernenti la loro tossicità, persistenza, potenziale di accumulo, nonché destino e comportamento ambientale presunto o osservato, **possono tuttavia presentare un pericolo immediato, a lungo termine e/ ritardato per la struttura e/o il funzionamento degli ecosistemi acquatici.**

Per esempio, alle sostanze scarsamente solubili in acqua, vale a dire con una solubilità inferiore a 1 mg/L , si applica il suddetto criterio se:

- a) non sono facilmente degradabili; e
- b) il $\log K_{ow} > 3,0$ (salvo quando il BCF determinato per via sperimentale sia < 100).

Si applica il suddetto criterio a meno che non esistano ulteriori prove scientifiche relative alla degradazione e/o alla tossicità tali da garantire che la sostanza e i prodotti derivanti dalla sua degradazione non costituiscono un pericolo potenziale a lungo termine e/o ad effetto ritardato per l'ambiente acquatico. Tali prove scientifiche supplementari devono normalmente basarsi su studi che possono comprendere tra l'altro:

- i. un potenziale accertato di degradazione rapida nell'ambiente acquatico;
- ii. l'assenza di effetti tossici cronici al limite di solubilità, ad esempio **una concentrazione di effetti non osservati in saggi cronici (NOEL) superiore al limite di solubilità e determinato sulla base di uno studio di tossicità prolungato su pesci o Daphnia.**

Come si vede la R53, ed anche la R52 si potrebbero applicare anche senza prove sperimentali della tossicità. Vi è un margine di discrezionalità dove ci si deve muovere con molta prudenza e solido supporto sperimentale, ovviamente anche chiedendo soccorso alla letteratura scientifica internazionale.

La “pericolosità” vera o presunta che viene ceduta al prodotto in caso di R52 o R53 è sempre molto modesta e si raggiunge solo con una frazione di massa della sostanza pericolosa nel prodotto o nel rifiuto pari a 0,25 (ovvero il 25%).

Il lavoro di classificazione delle sostanze e dei preparati pericolosi che potrebbero arrecare danno ai sistemi naturali, una volta entrati in contatto con questi, è importante come strumento di prevenzione. Gli strumenti che si impiegano sono il complesso delle proprietà

“fisicochimiche, tossicologiche ed ecotossicologiche delle sostanze e dei preparati che possano comportare rischi nel corso della normale manipolazione o utilizzazione.”

Così recita la norma, riducendo solo apparentemente il lavoro dell’ecotossicologo ai saggi con organismi acquatici. Ma non è così: come si è visto sopra, non si può prescindere dall’integrare i dati della Tossicologia Acquatica, con i processi di ripartizione e bioripartizione (es.: BCF), con le cinetiche di degradazione delle sostanze nell’ambiente. Quindi occorre una integrazione di conoscenze sul destino e sugli effetti dei potenziali contaminanti nei sistemi naturali. Nemmeno nell’Ecotossicologia “di monte”, ovvero quella che interviene nei dispositivi di legge preventivi (che intervengono prima che i danni si producano; Bacci e Caneschi, 2008), si può sfuggire alla necessità di unire la Chimica Ambientale, la Tossicologia Classica, la Tossicologia Ambientale e l’Ecologia, in un approccio trasversale che conferisce a questa disciplina un ruolo strategico, importante. Non solo tecniche di laboratorio per le analisi chimiche e tossicologiche, ma strumenti per l’analisi dei problemi.

La direttiva 1999/45/CE viene modificata dalla direttiva 2006/8/CE della Commissione del 23 gennaio 2006 negli allegati II, III e V. La modifica in Italia è resa operativa dal Decreto 3 aprile 2007 del Ministero della Salute. La conseguenza, come si vedrà di seguito, è l’entrata in forza a fine 2010 della categoria di pericolo H14 in materia di classificazione dei rifiuti:

H14 «Ecotossico»: rifiuti che presentano o possono presentare rischi immediati o differiti per uno o più comparti ambientali.

Se l’applicazione del criterio chiede informazioni di tipo tossicologico, è anche vero che una valutazione delle problematiche sollevate da una determinata sostanza in materia “rischi immediati o differiti per uno o più comparti ambientali” richiede conoscenze adeguate in materia di destino ambientale. Destino ed effetti, con strumenti predittivi: niente altro che l’Ecotossicologia!

--*--

La direttiva 67/548/CEE è il primo atto legislativo importante nel quale, *ante litteram*, compare di fatto l’Ecotossicologia (parola coniata due anni più tardi) attraverso la sua componente più classica e, all’epoca, più accreditata: la Tossicologia Acquatica.

1.5. Registrazione, autorizzazione: REACH

Registrazione, valutazione, autorizzazione e restrizione all'impiego ed alla commercializzazione sono materia del Regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento e del Consiglio del 18 dicembre 2006 (v. Rettifica in Gazzetta ufficiale dell'Unione Europea del 29.5.2007), chiamato "*Regolamento REACH*". Dal 1° giugno 2007, con l'entrata in vigore del REACH, l'articolo 14 della direttiva 1999/45/CE è stato soppresso ed è stata abrogata la direttiva 91/155/CEE in materia di schede di sicurezza. Dal 1° giugno 2008 sono stati abrogati le direttive 93/105/CEE e 2000/21/CE ed i regolamenti (CEE) n. 793/93 e (CE) n. 1488/94. La norma è in continua evoluzione: dal 1° agosto 2008 è stata abrogata la direttiva 93/67/CEE; dal 1° giugno 2009 è stata abrogata la direttiva 76/769/CEE.

L'obbligo di registrazione di cui al Regolamento REACH è stato modificato il 13 ottobre 2008. Sulla Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea L269 è pubblicato il Regolamento (CE) n. 987/2008 della Commissione, dell'8 ottobre 2008, che modifica gli allegati IV e V del Regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH). Si noti che, trattandosi di un "regolamento", è entrato in forza come stabilito dal medesimo dispositivo di legge, senza necessità di "recepimento" a parte del Governo italiano.

Come già detto sopra, dal primo giugno 2007 è entrato in vigore il REACH: Registration, valuation, Authorization of Chemicals che, tra l'altro, istituisce l'Agenzia Europea per le Sostanze Chimiche. Modifica la direttiva 1999/45/CE (classificazione dei preparati pericolosi) solo per l'art. 14 (schede di sicurezza) ed abroga le norme precedenti sopra elencate. La direttiva 67/548/CEE non viene abrogata ma soltanto modificata (direttiva 121/2006/CE), in direzione di una scheda di sicurezza più dettagliata e più pubblica (nel senso che le acquisizioni di sostanze già note devono essere messe a disposizione anche di linee di produzione successive alla prima). Viene introdotto il concetto di PBT (Ohio EPA, 2008): **sostanza persistente** (*sic*), bioaccumulabile e tossica e quello di vPvB: molto persistente e molto bioaccumulabile ("v" sta per "very"; vedi Allegato XIII). Questi concetti non si applicano alle sostanze inorganiche, ma includono composti organo-metallici.

Dal testo dell'Allegato XIII²:

"SOSTANZE PBT

Una sostanza che soddisfa i tre criteri enunciati qui di seguito è una sostanza PBT.

1.1. Persistenza

Una sostanza soddisfa il criterio di persistenza (P-) quando:

- il periodo di emivita nell'acqua di mare è superiore a 60 giorni, o
- il periodo di emivita in acqua dolce o di estuario è superiore a 40 giorni, o
- il periodo di emivita in sedimenti marini è superiore a 180 giorni, o
- il periodo di emivita in sedimenti d'acqua dolce o di estuario è superiore a 120 giorni, o
- il periodo di emivita nel suolo è superiore a 120 giorni.

La valutazione della persistenza nell'ambiente è basata sui dati disponibili relativi al periodo di emivita, raccolti in condizioni appropriate che sono descritte dal dichiarante.

² Non più in vigore: vedi di seguito.

1.2. Bioaccumulo

Una sostanza soddisfa il criterio di bioaccumulo (B-) quando:

— il fattore di bioconcentrazione (BCF) è superiore a 2 000.

La valutazione del bioaccumulo è basata su dati misurati relativi alla bioconcentrazione in specie acquatiche. I dati utilizzati possono riguardare specie d'acqua dolce e specie d'acqua di mare.

1.3. Tossicità

Una sostanza soddisfa il criterio di tossicità (T-) quando:

— la concentrazione senza effetti osservati (NOEC) a lungo termine per gli organismi marini o d'acqua dolce è inferiore a 0,01 mg/L, o

— la sostanza è classificata come cancerogena (categoria 1 o 2), mutagena (categoria 1 o 2), o tossica per la riproduzione (categoria 1, 2 o 3), o

— esistono altre prove di tossicità cronica, identificata dalle classificazioni T, R48, o XN, R48 a norma della direttiva 67/548/CEE.

2. SOSTANZE vPvB

Una sostanza che soddisfa i criteri enunciati qui di seguito è una sostanza vPvB.

2.1. Persistenza

Una sostanza è considerata molto persistente (vP-) quando:

— il periodo di emivita in acqua di mare, acqua dolce o acqua di estuario è superiore a 60 giorni, o

— il periodo di emivita in sedimenti d'acqua di mare, d'acqua dolce o d'acqua di estuario è superiore a 180 giorni, o

— il periodo di emivita nel suolo è superiore a 180 giorni.

2.2. Bioaccumulo

Una sostanza è considerata molto bioaccumulabile (vB-) quando:

— il fattore di bioconcentrazione è superiore a 5 000."

Nella norma ora richiamata si confondono i concetti di *bioconcentrazione* (per via esclusivamente respiratoria) e di *bioaccumulo* (per qualunque via: contatto, ingestione, respirazione).

Come si vede dai concetti del tipo "emivita nel suolo", dove ci riferisce al semiperiodo di scomparsa della sostanza dal suolo, e non alla sola degradazione, la persistenza non è una proprietà intrinseca delle sostanze, ma dipende dall'azione combinata delle proprietà intrinseche delle sostanze con quelle del sistema in cui sono immesse (Mackay, 2001).

A rigore, i saggi a cui la richiamata norma fa riferimento, dovrebbero essere condotti sul campo, dove la scomparsa di una sostanza è il risultato di fenomeni di:

- ✓ degradazione chimica;
- ✓ trasferimento di massa.

In determinate condizioni, sostanze facilmente degradabili divengono persistenti (perché reimmesse continuamente), mentre sostanze non degradabili possono essere persistenti in alcuni comparti di sequestro (es. sedimenti), con un modesto ritorno in rete alimentare. La valutazione dei pericoli per l'ambiente implica l'esame dei potenziali effetti sui principali comparti, incluse le conseguenze di processi di **bioconcentrazione**³ non solo limitatamente ai sistemi acquatici, ma anche nei sistemi terrestri (Calamari *et al.*, 1987; Bacci *et al.*, 1990; Paterson *et al.*, 1991). Occorre conoscere il bioaccumulo⁴, molto più raramente di biomagnificazione⁵ (Bacci, 1994). Uno dei principali obiettivi del nuovo sistema consiste nel portare, progressivamente, alla **sostituzione delle sostanze potenzialmente più pericolose** con altre più eco-compatibili.

³ Assunzione esclusivamente per via respiratoria, nei sistemi acquatici come nei sistemi terrestri.

⁴ Per qualunque via.

⁵ In funzione del ruolo esercitato nelle reti alimentari. Si tratta, più che altro di un "mito", essendo la biomagnificazione dimostrata solo per il metilmercurio.

Il 31 maggio 2010 è stato pubblicato il Regolamento 453/2010 recante modifiche al Regolamento (CE) 1907/2006 – REACH, con cui si rivoluziona la redazione delle Schede Dati sulla Sicurezza (SDS) sia per il formato, sia per i profili di rischio e pericolosità. Con questo ultimo dispositivo si abbandona il riferimento alla direttiva 67/548/CEE per passare all'adozione del nuovo Regolamento 1272/2008, con il suo primo ATP (Regolamento 790/2009) in materia di criteri per la classificazione, etichettatura ed imballaggio delle sostanze e delle miscele pericolose.

Nel 2011 sono stati emanati altri Regolamenti in materia di REACH:

n. 143 del 17 febbraio 2011;

n. 207 del 2 marzo 2011;

n. 252 del 15 marzo 2011;

n. 253 del 15 marzo 2011.

Quest'ultimo, in particolare, con l'Allegato XIII stabilisce i criteri per l'identificazione delle sostanze *persistenti, bioaccumulabili e tossiche* (PBT) e delle sostanze *molto persistenti e molto bioaccumulabili* (vPvB).

Dal nuovo Allegato XIII:

Una sostanza è persistente (P) quando si verifica una delle seguenti condizioni:

- l'emivita di degradazione nell'acqua di mare è superiore a 60 giorni,
- l'emivita di degradazione in acqua dolce o di estuario è superiore a 40 giorni,
- l'emivita di degradazione in sedimenti marini è superiore a 180 giorni
- l'emivita di degradazione in sedimenti d'acqua dolce o di estuario è superiore a 120 giorni
- l'emivita di degradazione nel suolo è superiore a 120 giorni.

Il *periodo di emivita* lascia il posto alla *emivita di degradazione*. Tutto il resto è come prima. Si vede molto bene che in questo dispositivo di legge **persistenza = resistenza alla degradazione**. Ma non è così! La persistenza di una sostanza è in un sistema e richiede una condizione di stato stazionario (uscite = entrate), non ha molto a che vedere con la refrattarietà. Ma basta capirsi: la norma intende dire che se una sostanza è tale che per dimezzare la sua concentrazione in quel comparto (es.: il suolo) impiega più di 4 mesi (e rimane da vedere se dopo 8 mesi dimezza due volte), vi è il rischio di ritrovarla l'anno dopo a livelli abbattuti di meno di 8 volte.

Il Regolamento continua:

Una sostanza è bioaccumulabile (B) se il suo fattore di bioconcentrazione (FBC) nelle specie acquatiche è superiore a 2 000.

Anche qui si dimenticano le condizioni al contorno che rendono applicabile il concetto di “fattore di bioconcentrazione”

Segue:

Tossicità

Una sostanza è tossica (T) quando si verifica una delle seguenti situazioni:

- a) la sua concentrazione senza effetti osservati (NOEC) a lungo termine o EC10 negli organismi marini o d'acqua dolce è inferiore a 0,01 mg/l;

- b) la sostanza è classificabile come cancerogena (categoria 1A o 1B), mutagena di cellule germinali (categoria 1A o 1B) o tossica per la riproduzione (categoria 1A, 1B o 2) in base al regolamento (CE) n. 1272/2008;
- c) esistono altre prove di tossicità cronica, date dalla classificabilità della sostanza come sostanza con tossicità specifica per organi bersaglio dopo esposizione ripetuta (STOT RE categoria 1 o 2), in base al regolamento (CE) n. 1272/2008.

C'è una sorta di equiparazione tra tossicità cronica (NOEC) ed acuta, anche se applicata con la misura della concentrazione efficace sul 10% dei trattati (EC10) che non è cosa di per sé non accettabile, anche se le strategie e gli obiettivi della tossicità acuta e cronica restano sostanzialmente diversi (Bacci, 1994).

Di seguito:

Sostanze vPvB

Una sostanza che soddisfa i criteri di persistenza e bioaccumulo enunciati nei punti 1.2.1 e 1.2.2 è considerata una sostanza vPvB.

1.2.1. Persistenza

Una sostanza è molto persistente (vP) quando si verifica una delle seguenti situazioni:

- a) l'emivita di degradazione in acqua marina, acqua dolce o di estuario è superiore a 60 giorni;
- b) l'emivita di degradazione in sedimenti di acqua marina, acqua dolce o di estuario è superiore a 180 giorni;
- c) l'emivita di degradazione nel suolo è superiore a 180 giorni.

1.2.2. Bioaccumulo

Una sostanza è molto bioaccumulabile (vB) se il suo fattore di bioconcentrazione nelle specie acquatiche è superiore a 5 000.

Il *periodo di emivita* lascia il posto alla *emivita di degradazione* anche qui.

L'unica novità di rilievo, forse, è il collegamento con il Regolamento 1272/2008 in materia di alla tossicità specifica per organi bersaglio (STOT) in esposizione ripetuta → STOT-RE, che altro non è che il codice di una nuova "classe di pericolo".

Anche in questa nuova applicazione normativa, l'Ecotossicologia deve impiegare non solo strumenti tossicologici, ma deve integrarli con valutazioni del comportamento ambientale delle sostanze, identificando le principali traiettorie ambientali, i probabili bersagli, le perdite di carico da processo di degradazione (reaction) o da diluizioni in fenomeni di trasporto di massa (advection).

Solo una solida conoscenza scientifica di base consente di "sopravvivere" a questo continuo mutare della norma che, in realtà, è molto più gattopardesco di quanto voglia apparire. I problemi sono sempre gli stessi ed i criteri scientifici con cui si affrontano mutano solo con l'avanzare delle conoscenze.

1.6. La normativa “rifiuti”

La direttiva 2002/96/CE del Parlamento e del Consiglio del 27 gennaio 2003, regola la raccolta, il trattamento, il recupero e lo smaltimento dei rifiuti derivanti dalla dismissione di apparecchiature elettriche ed elettroniche (*Waste Electrical and Electronic Equipment*, WEEE). E' volta a prevenire e limitare il flusso di rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche destinati alle discariche, attraverso politiche di riuso e riciclaggio degli apparecchi e dei loro componenti. La direttiva applica il concetto della Responsabilità estesa del produttore (chi inquina paga). I produttori hanno l'obbligo di provvedere al finanziamento delle operazioni di raccolta, stoccaggio, trasporto, recupero, riciclaggio e corretto smaltimento delle proprie apparecchiature una volta giunte a fine vita. Tale responsabilità finanziaria sarà di tipo individuale per i prodotti immessi sul mercato dopo l'entrata in vigore della direttiva (13 Agosto 2005) e collettiva per i prodotti immessi prima di tale data.

La direttiva 2002/95/CE in materia di *Restriction of Hazardous Substances*, anche nota come RoHS, prevede il divieto e la limitazione di utilizzo di piombo, mercurio, cadmio, cromo esavalente ed alcuni ritardanti di fiamma nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche, con alcune esenzioni.

Come si vede, ancor prima di entrare nella normativa “rifiuti & bonifiche”, gli spazi per la fantasia sono molto limitati: le norme comunitarie in materia ambientale sono tra le più severe del mondo e quelle italiane, in genere, sono ancora meno “permissive”.

Criteri di tutela ambientale, fondati su conoscenze ecotossicologiche, sottendono indirizzi che si fanno via via più precisi, anche se spesso richiedono uno sforzo di interpretazione. La materia relativa alla classificazione dei rifiuti, in particolare, attiva procedure distinte a seconda che si tratti di classificare un rifiuto ai fini del trasporto, dello smaltimento o del recupero. Nel tempo si sono avvicendati una lunga serie di dispositivi emanati dal Governo dell'Unione Europea sotto forma di direttive, decisioni, regolamenti che in maniera più o meno hanno contribuito a definire un rifiuto, a classificarlo, a stabilire regole per il recupero e lo smaltimento, cercando di garantirne la tracciabilità, contenendo al minimo le ricadute sull'ambiente ed evitando, di regola, quelle sulla salute umana.

Il 19 novembre 2008 è stata promulgata la direttiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio relativa ai rifiuti che abroga alcune direttive, tra cui la direttiva 75/439/CEE, la 91/689/CEE e 2006/12/CEE. Con il **D.Lgs. 3 dicembre 2010, n. 205** il Governo italiano ha recepito la direttiva 2008/98/CE. Con questo dispositivo gli allegati B, C, D ed I alla Parte IV del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152 vengono sostituiti e sono attualmente in vigore nella nuova scrittura.

In *allegato B* sono elencate, con codice “D”, le operazioni di smaltimento, ad es.: D1 deposito sul o nel suolo (ad esempio discarica); D2 trattamento in ambiente terrestre (ad esempio biodegradazione di rifiuti liquidi o fanghi nei suoli), etc. In *allegato C* le operazioni di recupero, con codice “R”. Ad esempio: R1 Utilizzazione principalmente come combustibile o come altro mezzo per produrre energia; R3 Riciclaggio/recupero delle sostanze organiche non utilizzate come solventi (comprese le operazioni di compostaggio e altre trasformazioni biologiche); R9 Rigenerazione o altri reimpieghi degli oli; R10 Trattamento in ambiente terrestre a beneficio dell'agricoltura o dell'ecologia.

L' **allegato D** aggiorna l'elenco dei rifiuti istituito dalla Decisione della Commissione 2000/532/CE del 3 maggio 2000 (su questo si tornerà di seguito ed ancora nella sezione sull'attribuzione del Codice Europeo ai Rifiuti, CER).

Particolarmente importante è l'**allegato I (i)** che elenca le **caratteristiche di pericolo per i rifiuti**:

H1 «Esplosivo»: sostanze e preparati che possono esplodere per effetto della fiamma o che sono sensibili agli urti e agli attriti più del dinitrobenzene;

H2 «Comburente»: sostanze e preparati che, a contatto con altre sostanze, soprattutto se infiammabili, presentano una forte reazione esotermica;

H3-A «Facilmente infiammabile»: sostanze e preparati: - liquidi il cui punto di infiammabilità è inferiore a 21° C (compresi i liquidi estremamente infiammabili), o - che a contatto con l'aria, a temperatura ambiente e senza apporto di energia, possono riscaldarsi e infiammarsi, o solidi che possono facilmente infiammarsi per la rapida azione di una sorgente di accensione e che continuano a bruciare o a consumarsi anche dopo l'allontanamento della sorgente di accensione, o gassosi che si infiammano a contatto con l'aria a pressione normale, o che, a contatto con l'acqua o l'aria umida, sprigionano gas facilmente infiammabili in quantità pericolose;

H3-B «Infiammabile»: sostanze e preparati liquidi il cui punto di infiammabilità è pari o superiore a 21° C e inferiore o pari a 55° C;

H4 «Irritante»: sostanze e preparati non corrosivi il cui contatto immediato, prolungato o ripetuto con la pelle o le mucose può provocare una reazione infiammatoria;

H5 «Nocivo»: sostanze e preparati che, per inalazione, ingestione o penetrazione cutanea, possono comportare rischi per la salute di gravità limitata;

H6 «Tossico»: sostanze e preparati (comprese le sostanze e i preparati molto tossici) che, per inalazione, ingestione o penetrazione cutanea, possono comportare rischi per la salute gravi, acuti o cronici e anche la morte;

H7 «Cancerogeno»: sostanze e preparati che, per inalazione, ingestione o penetrazione cutanea, possono produrre il cancro o aumentarne l'incidenza;

H8 «Corrosivo»: sostanze e preparati che, a contatto con tessuti vivi, possono esercitare su di essi un'azione distruttiva;

H9 «Infettivo»: sostanze contenenti microrganismi vitali o loro tossine, conosciute o ritenute per buoni motivi come cause di malattie nell'uomo o in altri organismi viventi;

H10 «Tossico per la riproduzione»⁶: sostanze e preparati che, per inalazione, ingestione o penetrazione cutanea, possono produrre malformazioni congenite non ereditarie o aumentarne la frequenza;

H11 «Mutageno»: sostanze e preparati che, per inalazione, ingestione o penetrazione cutanea, possono produrre difetti genetici ereditari o aumentarne l'incidenza;

H12 Rifiuti che, a contatto con l'acqua, l'aria o un acido, sprigionano un gas tossico o molto tossico;

H13 «Sensibilizzanti»⁷: sostanze o preparati che per inalazione o penetrazione cutanea, possono dar luogo a una reazione di ipersensibilizzazione per cui una successiva esposizione alla sostanza o al preparato produce effetti nefasti caratteristici;

H14 «Ecotossico»: rifiuti che presentano o possono presentare rischi immediati o differiti per uno o più comparti ambientali.

H15 Rifiuti suscettibili, dopo l'eliminazione, di dare origine in qualche modo ad un'altra sostanza, ad esempio a un prodotto di lisciviazione avente una delle caratteristiche sopra elencate.

La categoria di pericolo H15 rappresenta una novità rispetto al D.Lgs. 152/2006. Per attribuire la caratteristica di pericolo H15 occorre valutare se il rifiuto può dare origine a sostanze che rientrano nelle caratteristiche di pericolo che precedono nella lista ed operare di conseguenza.

L'**allegato D** stabilisce l'elenco dei codici da attribuire ai rifiuti, dove compaiono rifiuti "pericolosi" (e sono contrassegnati con un asterisco) e "non pericolosi" per la loro origine che, di conseguenza non necessitano di alcuna indagine chimica e rifiuti che figurano sia come "pericolosi" che come "non pericolosi" e la distinzione richiede una serie di accertamenti da eseguire su un campione rappresentativo.

⁶ Già "teratogeno"

⁷ Non presente nella precedente formulazione; nella direttiva 2008/98/CE vi è una nota: se disponibili metodi di prova. La categoria, per il momento, non interessa direttamente la classificazione dei rifiuti.

Dall'analisi potrà risultare che sono presenti “sostanze pericolose”, come da apposito elenco “di legge”, come si vedrà meglio di seguito, in quantità tali da trasferire la loro pericolosità al rifiuto che, qualora si superi una concentrazione soglia, diviene esso stesso “pericoloso”.

Le categorie H1 ed H2 non sono considerate in quanto, di regola, non dovrebbero essere presenti nei rifiuti degli esplosivi o materiali comburenti.

H1 ESPLOSIVO: frasi di rischio associabili

R2 Rischio di esplosione per urto, sfregamento, fuoco o altre sorgenti di ignizione

R3 Elevato rischio di esplosione per urto, sfregamento, fuoco o altre sorgenti di ignizione

H2 COMBURENTE:

R7 Può provocare un incendio

R8 Può provocare l'accensione di materie combustibili

R9 Esplosivo in miscela con materie combustibili

Per attribuire al rifiuti la caratteristica di pericolo H3 il rifiuto come tale deve avere un punto di infiammabilità inferiore o uguale a 55°C.

H3-B

R10 Infiammabile

Di seguito le caratteristiche di pericolo con le frasi di rischio “R” associabili e quando dette categorie sono applicabili ai rifiuti.

H4 IRRITANTE

R36 Irritante per gli occhi

R37 Irritante per le vie respiratorie

R38 Irritante per la pelle

R41 Rischio di gravi lesioni oculari

Una o più sostanze “irritanti”, con R41, che raggiungono o superano la concentrazione limite del 10% (in massa)

Una o più sostanze “irritanti”, con R36, R37, R38, che raggiungono o superano la concentrazione limite del 20% (in massa)

H5 NOCIVO

R20 Nocivo per inalazione

R21 Nocivo a contatto con la pelle

R22 Nocivo per ingestione

R48 Pericolo di gravi danni per la salute in caso di esposizione prolungata

R65 Può causare danni polmonari se ingerito

R42 Può provocare sensibilizzazione per inalazione

R43 Può provocare sensibilizzazione per contatto con la pelle

R40 Possibilità di effetti cancerogeni – prove insufficienti

R62 Possibile rischio di ridotta fertilità

R63 Possibile rischio di danni ai bambini non ancora nati

Una o più sostanze “nocive” che raggiungono o superano la concentrazione limite del 25% (in massa).

H6 TOSSICO

R26 Molto tossico per inalazione

R27 Molto tossico a contatto con la pelle

R28 Molto tossico per ingestione

R39 Pericolo di effetti irreversibili molto gravi

R23 Tossico per inalazione
 R24 Tossico a contatto con la pelle
 R25 Tossico per ingestione
 R39 Pericolo di effetti irreversibili molto gravi
 R48 Pericolo di gravi danni per la salute in caso di esposizione prolungata

Una o più sostanze “molto tossiche” che raggiungono o superano la concentrazione limite dello 0,1% (in massa).

Una o più sostanze “tossiche” che raggiungono o superano la concentrazione limite del 3% (in massa).

H7 CANCEROGENO

R45 Può provocare il cancro
 R49 Può provocare il cancro per inalazione

R46 Può provocare alterazioni genetiche ereditarie
 R40 Possibilità di effetti cancerogeni – prove insufficienti
 R68 Possibilità di effetti irreversibili

Una sostanza riconosciuta come “cancerogena” (categorie 1 o 2) in concentrazione $\geq 0,1\%$ (in massa) → R45; R49.

Una sostanza riconosciuta come “cancerogena” (categoria 3) in concentrazione $\geq 1\%$ (in massa) → R40, R68.

H8 CORROSIVO

R34 Provoca ustioni
 R35 Provoca gravi ustioni

Una o più sostanze “corrosive”, con R35, che raggiungono o superano la concentrazione limite dell'1% (in massa).

Una o più sostanze “corrosive”, con R34, che raggiungono o superano la concentrazione limite del 5% (in massa).

H10 TOSSICO PER LA RIPRODUZIONE

R60 Può ridurre la fertilità
 R61 Può danneggiare i bambini non ancora nati
 R62 Possibile rischio di ridotta fertilità
 R63 Possibile rischio di danni ai bambini non ancora nati

Una sostanza riconosciuta come tossica per il ciclo riproduttivo (categorie 1 o 2) classificata come R60 o R61 in concentrazione $\geq 0,5\%$.

Una sostanza riconosciuta come tossica per il ciclo riproduttivo (categoria 3) classificata come R62 o R63 in concentrazione $\geq 5\%$.

H11 MUTAGENO

R46 Può provocare alterazioni genetiche ereditarie
 R40 Possibilità di effetti cancerogeni – prove insufficienti

Una sostanza mutagena della categoria 1 o 2 classificata come R46 in concentrazione $\geq 0,1\%$.

Una sostanza mutagena della categoria 3 classificata come R40 in concentrazione $\geq 1\%$.

H14 ECOTOSSICO

R50 Altamente tossico per gli organismi acquatici

R51 Tossico per gli organismi acquatici

R52 Nocivo per gli organismi acquatici

R53 Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico

R54 Tossico per la flora

R55 Tossico per la fauna

R56 Tossico per gli organismi del terreno

R57 Tossico per le api

R58 Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente

R59 Pericoloso per lo strato di ozono

Fraasi di rischio combinate applicabili:

R50/53 Altamente tossico per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico.

R51/53 Tossico per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico

R52/53 Nocivo per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico

La decisione 2000/532/CE ed anche la successiva modifica con la decisione 118/2001/CE non fornivano indicazioni sul limite da applicare per raggiungere il livello di pericolo con la caratteristica H14 che, pertanto, non veniva impiegata ai fini della classificazione dei rifiuti. Con la direttiva 1999/45/CE (direttiva preparati pericolosi)⁸, in vigore dal 30 luglio 2002, viene introdotto un criterio di calcolo dei limiti sulla base delle frasi di rischio delle diverse sostanze pericolose, senza tuttavia un preciso riferimento alla sua applicabilità nella classificazione dei rifiuti (che non sono "preparati").

Gli allegati II, III e V di questa direttiva sono stati successivamente modificati con la direttiva 2006/8/CE della Commissione del 23 gennaio 2006. Il Governo italiano ha recepito la direttiva 2006/8/CE con il Decreto del Ministero della Salute del 3 aprile 2007⁹.

Con la direttiva 2008/98/CE si è superato il problema riguardante i limiti da applicare, anche per classificare un rifiuto, rispetto alla caratteristica **H14 – ECOTOSSICO**: qui si fa riferimento all'All.VI della dir.67/548/CEE e s.m.i. e, di conseguenza, si devono applicare gli stessi criteri utilizzati per i "preparati" pericolosi.

⁸ DIRETTIVA 1999/45/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 31 maggio 1999 concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative degli Stati membri relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura dei preparati pericolosi.

⁹ DECRETO 3 aprile 2007 - Attuazione della direttiva n. 2006/8/CE della Commissione del 23 gennaio 2006, che modifica, per adeguarli al progresso tecnico, gli allegati II, III e V della direttiva 1999/45/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative degli Stati membri, relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura dei preparati pericolosi. (G.U. Serie Generale n. 147 del 27 giugno 2007).

Inoltre la direttiva 2008/98/CE fa un preciso riferimento agli Allegati II e III della direttiva 1999/45/CE, ora modificati dalla direttiva 2006/8/CE¹⁰. In termini pratici, ai rifiuti contenenti sostanze pericolose in “elenco ufficiale” (vedi di seguito) con frasi di rischio R50, R51, R52, R53 e R59 si dovranno applicare le concentrazioni limite, raggiunte le quali scatta pericolosità per H14.

Dette concentrazioni limite, C_n , sono come segue:

N, R51/53, pericoloso per H14 se la concentrazione è $\geq 2,5\%$
e

R52/53, pericoloso per H14 se la concentrazione è $\geq 25\%$, come specificato in Tabella 1a in Allegato alla direttiva 2006/8/CE, di seguito riprodotta.

«Tabella 1a

Tossicità acquatica acuta ed effetti negativi a lungo termine

Classificazione della sostanza	Classificazione del preparato		
	N, R50-53	N, R51-53	R52-53
N, R50-53	Cfr. tabella 1b	Cfr. tabella 1b	Cfr. tabella 1b
N, R51-53		$C_n \geq 25 \%$	$2,5 \% \leq C_n < 25 \%$
R52-53			$C_n \geq 25 \%$

Inoltre:

R59, pericoloso per H14 se la concentrazione è $\geq 0,1 \%$, vedi Tabella 5 in Allegato alla direttiva 2006/8/CE, di seguito riprodotta.

«Tabella 5

Pericoloso per lo strato di ozono

Classificazione della sostanza	Classificazione del preparato N, R59
N con R59	$C_n \geq 0,1 \%$

N, R50/53, pericoloso per H14 se la concentrazione è $\geq 0,25\%$. Ma questo valore può essere anche inferiore di uno o più ordini di grandezza, secondo quando stabilito in Tabella 1b dell'allegato alla direttiva 2006/8/CE (qui di sotto).

¹⁰ Ove pertinente si applicano i valori limite di cui agli allegati II e III della direttiva 1999/45/CE. Qui ci vorrebbe una nota alla nota: quando è “pertinente?”; ma questo va oltre i limiti di questi scritto.

Tabella 1b

Tossicità acquatica acuta ed effetti negativi a lungo termine delle sostanze molto tossiche per l'ambiente acquatico

Valore LC_{50} o EC_{50} ["L(E) C_{50} "] della sostanza classificata come N, R50-53 (mg/l)	Classificazione del preparato		
	N, R50-53	N, R51-53	R52-53
$0,1 < L(E)C_{50} \leq 1$	$C_n \geq 25 \%$	$2,5 \% \leq C_n < 25 \%$	$0,25 \% \leq C_n < 2,5 \%$
$0,01 < L(E)C_{50} \leq 0,1$	$C_n \geq 2,5 \%$	$0,25 \% \leq C_n < 2,5 \%$	$0,025 \% \leq C_n < 0,25 \%$
$0,001 < L(E)C_{50} \leq 0,01$	$C_n \geq 0,25 \%$	$0,025 \% \leq C_n < 0,25 \%$	$0,0025 \% \leq C_n < 0,025 \%$
$0,0001 < L(E)C_{50} \leq 0,001$	$C_n \geq 0,025 \%$	$0,0025 \% \leq C_n < 0,025 \%$	$0,00025 \% \leq C_n < 0,0025 \%$
$0,00001 < L(E)C_{50} \leq 0,0001$	$C_n \geq 0,0025 \%$	$0,00025 \% \leq C_n < 0,0025 \%$	$0,000025 \% \leq C_n < 0,00025 \%$

Per i preparati contenenti sostanze con un valore LC_{50} o EC_{50} inferiore a 0,00001 mg/l, i limiti di concentrazione sono calcolati di conseguenza (in intervalli di fattore 10).»

Come si vede, occorre che la Concentrazione Efficace mediana (EC_{50}) o la Concentrazione Letale mediana (LC_{50}) della sostanza pericolosa nei confronti di organismi acquatici impiegati in test di tossicità acuta siano tra 0,1 e 1 mg/L. Allora vale

N, R50/53, pericoloso per H14 se la concentrazione è $\geq 0,25\%$

Se, ad esempio, la $L(E)C_{50}$ fosse 0,02 mg/L, allora la soglia di pericolosità per N, R50/53 diviene 0,025%.

«Tabella 2

Tossicità acquatica acuta

Valore LC_{50} o EC_{50} ["L(E) C_{50} "] della sostanza classificata come N, R50 o come N, R50-53 (mg/l)	Classificazione del preparato N, R50
$0,1 < L(E)C_{50} \leq 1$	$C_n \geq 25 \%$
$0,01 < L(E)C_{50} \leq 0,1$	$C_n \geq 2,5 \%$
$0,001 < L(E)C_{50} \leq 0,01$	$C_n \geq 0,25 \%$
$0,0001 < L(E)C_{50} \leq 0,001$	$C_n \geq 0,025 \%$
$0,00001 < L(E)C_{50} \leq 0,0001$	$C_n \geq 0,0025 \%$

Per i preparati contenenti sostanze con un valore LC_{50} o EC_{50} inferiore a 0,00001 mg/l, i limiti di concentrazione sono calcolati di conseguenza (in intervalli di fattore 10).»

Con R50 vale la soglia 0,25% con $L(E)C_{50}$ tra 0,1 ed 1 mg/L: occorrono “due salti” per passare a R51 (2,5%) ed R52 (0,25%) e quindi uscire dall’H14.

Ancora valide le Tabelle 3 e 4 della direttiva 1999/45/CE. Con R52 e con R53 la soglia è al 25%:

Tabella 3

Tossicità acquatica

Classificazione della sostanza	Classificazione del preparato R52
R52	$C_n \geq 25\%$

Tabella 4

Effetti nocivi a lungo termine

Classificazione della sostanza	Classificazione del preparato R53
R53	$C_n \geq 25\%$
N, R50-53	$C_n \geq 25\%$
N, R51-53	$C_n \geq 25\%$
R52-53	$C_n \geq 25\%$

Le altre voci in Tabella 4: non lavorano in quanto superate dalle nuove tabelle 1a ed 1b.

Quanto sopra indica la urgente necessità di una specificazione, insieme alle frasi di rischio della diverse sostanze pericolose, del valore di riferimento della concentrazione efficace mediana acuta da *test acquatico* per poter inquadrare la soglia correttamente.

In assenza di indicazioni negli elenchi “ufficiali”, tenendo conto anche

1. della diversa suscettibilità degli organismi acquatici all'azione dei tossici (le EC50 per una stessa sostanza possono variare anche di tre ordini di grandezza variando la specie o anche solo lo stadio del ciclo vitale della specie test);
2. che valori di EC50 inferiori a 0,1 mg/L in test di tossicità acquatica a breve termine sono piuttosto rari e si riferiscono a sostanze particolarmente attive che “incappano” in limiti ancora più restrittivi per altre categorie di pericolo (H6, H7, H10, H11);

è ragionevole prendere come valore di riferimento, il seguente:

N, R50/53: pericoloso per H14 se la concentrazione è $\geq 0,25\%$

Salvo diversa indicazione, o necessità.

Per quanto riguarda la H14 e gli idrocarburi si può vedere il parere ISS che segue.

I.S.S. - A.M.P.P.

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ

AMP 10/08/2010-0001760

Documento Interno 1

Istituto Superiore di Sanità

Prot. 06/08/2010-0035653

Class: AMPP 19.12.00 1

CSC

Roma,

VIALE REGINA ELENA, 299
00161 ROMA
TELEGRAMMI: ISTISAN ROMA
TELEFONO: 06 49901
TELEFAX: 06 49387118
http://www.iss.it

Al Ministero dell'Ambiente e della
Tutela del Territorio e del Mare
Direzione Qualità della vita
Via Cristoforo Colombo, 44
00147 Roma

Regione Veneto
Segretario all'ambiente e territorio
Calle Priuli - Cannaregio, 99
30121 Venezia

Proh. N°

Richiesta al N° del

Allegati DUE

OGGETTO: **Criteri di classificazione dei rifiuti contenenti idrocarburi.**
Seconda Integrazione parere ISS del 05/07/2006 n. 036565

Questo documento rappresenta un'analisi robusta per dirimere dubbi in materia di attribuzione di pericolosità a rifiuti contenenti idrocarburi per la categoria H14 Ecotossico.

Si riproducono, di seguito, le Tabelle 3 e 4:

La Tabella 3 riporta in modo aggregato le classificazioni di pericolo per l'ambiente degli idrocarburi e delle classi di idrocarburi più comuni, come riportate dalla Tabella 3.2 dell'allegato VI del Regolamento CLP e successivi adeguamenti. Non sono stati presi in considerazione i componenti idrocarburi più leggeri (C<5) la cui presenza nei rifiuti si può ritenere trascurabile a causa della loro elevata volatilità e della scarsa pericolosità ambientale.

Tabella 3

Idrocarburi	Frase di rischio R per l'ambiente		
C5 (pentani)	R 50/53	--	--
C6 alifatici escluso cicloesano	--	R 51/53	--
Cicloesano	R 50/53	--	--
C7 alifatici	R 50/53	--	--
C8 alifatici	R 50/53	--	--
Aromatici C6 - C8 (benzene - toluene - xileni)	non classificati		
Cumene (C9)	--	R 51/53	--
Dipentene (C10)	R 50/53	--	--
Naftalene (C10)	R 50/53	--	--
IPA (classificati come pericolosi per l'ambiente; v. nota a)	R 50/53	--	--
Dibenzo[a,h]antracene (DBaH)	R 50/53 con limiti specifici (v. Tabella 4)		
Benzo[a]antracene (BaA)	R 50/53 con limiti specifici (v. Tabella 4)		

(a) I nove IPA riportati in Allegato 1, sez. B.

Tabella 4

Classificazione del componente (DBaH, BaA)	Classificazione finale del rifiuto come H14		
	R 50/53	R 51/53	R 52/53
R 50/53	$C \geq 0,25\% \text{ p/p}$	$0,025\% \leq C < 0,25\% \text{ p/p}$	$0,0025\% \leq C < 0,025\% \text{ p/p}$

C = concentrazione del componente

Alle tabelle fa seguito la pagina 5:

In base alle classificazioni riportate in Tabella 3 si possono individuare i seguenti quattro gruppi di idrocarburi.

1) Da C5 fino a C8 compreso: si può attribuire globalmente la classificazione R50/53. Al fine di semplificare la procedura analitica si includono in questo gruppo anche i C6 alifatici (escluso cicloesano), adottando la classificazione R50/53, nonostante presentino una classificazione diversa (R51/53).

2) Idrocarburi aromatici C9 – C10 (cumene, dipentene e naftalene): sono determinati individualmente (v. Allegato 1, sez. A/b) e la classificazione è attribuita di conseguenza. Il naftalene può anche essere determinato nell'ambito della determinazione degli IPA (v. Allegato 1, sez. B).

3) IPA: sono espressi come somma totale e ad essi si attribuisce globalmente la classificazione R50/53, tenendo presenti i limiti specifici per DBaH e BaA.

4) Idrocarburi con C>10: sono espressi come somma si attribuisce prudenzialmente la classificazione R51/53.

Sulla base di detti presupposti si riporta la procedura da seguire per la classificazione di rifiuto contenente idrocarburi di origine non nota ai fini dell'assegnazione della caratteristica di pericolo "Ecotossico – H 14".

La procedura implica l'analisi di diverse aliquote di un campione di rifiuto, al fine di determinare le concentrazioni degli idrocarburi presenti, riconducibili ai quattro gruppi suddetti. I metodi analitici che possono essere impiegati per queste determinazioni sono riportati in Allegato 1.

Per definire la classificazione finale del rifiuto, i quattro gruppi di idrocarburi sono considerati alla stessa stregua di sostanze, cioè come componenti individuali che partecipano al calcolo previsto dal D. Lgs. 65/2003 (si riporta in allegato 2 uno stralcio del decreto che si riferisce a tale calcolo).

Nell'applicazione del calcolo per la classificazione di pericolo per l'ambiente secondo il D. Lgs. 65/2003, si deve in genere tenere conto dell'eventualità che una sostanza classificata come R50 o R50/53 sia caratterizzata da valori di CL₅₀ (pesci o dafnie o alghe) inferiori a 0,1 mg/l. Tale eventualità comporta l'abbassamento dei limiti di classificazione generici almeno di un fattore 10 (ad esempio se la CL₅₀ è compresa tra 0,01 e 0,1 mg/l la sostanza si classifica R50 a partire dal 2,5%). Tale criterio è stato ripreso dal regolamento CLP con l'introduzione di un fattore M moltiplicativo che conduce ad un analogo risultato.

La valutazione dei dati di ecotossicità, relativi agli idrocarburi presenti in tabella 3 che sono privi di limiti specifici, non ha portato ad individuare valori di CL₅₀ inferiori a 0,1 mg/l permettendo così, oltre al raggruppamento sopradescritto, l'utilizzo degli stessi valori limite generici nella applicazione del calcolo (il che equivale a dire, secondo il nuovo sistema di classificazione del regolamento CLP, che i fattori M sono sempre pari a 1)

Pag. 5

In merito al parere ISS del 6 agosto 2010, è necessario ricordare che in data 14 febbraio 2011 l'ISS ha emesso un *errata corrige* con il quale si modifica quanto sostenuto in materia di **benzo(a)antracene**: non si deve applicare il limite di 100 mg/kg, fatto che sembra rimandare al limite dello 0,1% dei cancerogeni con R45. Tuttavia il benzo(a)antracene porta la frase di rischio **R50/53 con un limite prestabilito a 25 mg/kg**, già anticipato in Tabella 4 del parere ISS di cui sopra, ed oggi in vigore in base all'entrata in forza del Regolamento 790/2009 (I ATP al Regolamento 1272/2008), che recita:

601-033-00-9	benz[a]anthracene	200-280-6	56-55-3	Carc. Cat. 2, R45 N; R50-53	T; N R: 45-50/53 S: 53-45-60-61	N; R50-53: C ≥ 0,25 % N; R51-53: 0,025 % ≤ C < 0,25 % R52-53: 0,0025 % ≤ C < 0,025 %
--------------	-------------------	-----------	---------	--------------------------------	---------------------------------------	--

Quanto sopra, in ogni caso, indica che agli "idrocarburi", al massimo, viene attribuita la frase di rischio per l'ambiente R50/53. Questa, per la caratteristica di pericolo H14 chiama una CL pari a 0,25% → 2500 mg/kg.

Interessante la verifica che, per gli idrocarburi esaminati, l'ISS ha rilevato che non vi sono dati di tossicità acquatica con EC_{50} inferiori a 0,1 mg/L, permettendo l'uso dei valori limite generici (con "M" = 1, secondo il nuovo Regolamento CLP).

Quando gli idrocarburi alifatici totali (intesi come somma leggeri e pesanti) superano 1000 mg/kg si vanno a vedere i *marker* di cancerogenesi ed in particolare gli IPA considerati come pericolosi per l'ambiente presenti in elenco sostanze pericolose e si applicano le CL conseguenti. **Queste CL sono, di regola, inferiori a 2500 mg/kg (variano tra 1000 e 25 mg/kg) e consentono la tutela anche nei confronti della categoria H14, Ecotossico.**

Nella pratica, anche se scarsamente influenti ai fini della classificazione dei rifiuti, potrà essere opportuno inserire anche le sostanze indicate dall'ISS, come dalla pagina sopra riprodotta:

- Idrocarburi alifatici da C5 a C8 incluso (cicloesano: escluso), con R 50/53;
- Sommatoria IPA con R 50/53;
- Idrocarburi con C>10 (da intendere il C10-C40), con R51/53.

Gli IPA leggeri (cumene, dipentene, naftalene) sono già in lista standard ai fini attribuzione CER.

Come si vede, il riferimento al D. Lgs. 14 marzo 2003, n. 65 "Attuazione delle direttive 1999/45/CE e 2001/60/CE relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura dei preparati pericolosi" pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 87 del 14 aprile 2003 - Supplemento Ordinario n. 61 pone il tema dell'additività della tossicità potenziale dei singoli componenti la miscela. Ma tutto questo, ottimo per i "preparati" (oggi, con il Regolamento CLP, "miscele") mal si applica ai rifiuti, dove la speciazione degli idrocarburi non è sempre un cammino facilmente percorribile.

1.7. L'Elenco delle "sostanze pericolose" e il Regolamento CLP

La direttiva "madre", la 67/548/CEE, come si è già riferito, ha visto succedersi numerose "modifiche" e ben 31 adeguamenti al progresso tecnico e scientifico.

Di questi, a livello dell'UE, solo 29 sono stati recepiti. Il Governo italiano ha fatto il suo dovere con il Decreto 28 febbraio 2006 - Recepimento della direttiva 2004/74/CE recante XXIX adeguamento al progresso tecnico della direttiva 67/548/CEE in materia di classificazione, imballaggio ed etichettatura di sostanze pericolose. (*GU n. 92 del 20-4-2006 - Suppl. Ordinario n.100*).

Con il XXIX adeguamento la direttiva 67/548/CEE è stata modificata introducendo in allegato 1A la nota K:

«Nota K:

La classificazione "cancerogeno" o "mutageno" non è necessaria se si può dimostrare che la sostanza contiene **1,3-butadiene** in percentuale inferiore allo **0,1 %** di peso/peso (Einecs n. 203-450-8). Se la sostanza non è classificata come cancerogena o mutagena, devono almeno comparire

le frasi S (2-)9-16. La presente nota si applica soltanto a talune sostanze composte derivate dal petrolio contenute nell'allegato I.»

Il Decreto 28 febbraio 2006 poi ha visto il

Decreto 22 Marzo 2007: Ministero della Salute. Disposizioni correttive ed integrative del decreto 28 febbraio 2006 di recepimento della direttiva 2004/73/CE recante XXIX adeguamento al progresso tecnico della direttiva 67/548/CEE in materia di classificazione, imballaggio ed etichettatura di sostanze pericolose. (GU n. 128 del 5-6-2007 - Suppl. Ordinario n.131).

Tra le disposizioni integrative:

Nota J:

No "cancerogeno" se **benzene sotto 0,1% in peso** nei composti derivati dal carbone e dal petrolio

Nota K:

No "cancerogeno" o "mutageno" se **1,3-butadiene sotto 0,1% in peso**

Nota L:

No "cancerogeno" se meno del **3% di estratto di DMSO¹¹**

Nota M:

No "cancerogeno" se **benzo(a)pirene sotto 0,005 % in peso**

Nota P:

La classificazione "cancerogeno" non è necessaria se il **benzene** non raggiunge lo **0,1% in peso** nei composti derivati dal petrolio.

Si tratta dei **marcatori di cancerogenicità**, utili ai fini dell'attribuzione di pericolosità ai rifiuti contenenti idrocarburi al di sopra del "limite" standard di 1000 mg/kg come somma tra leggeri (con C≤12) e pesanti (con C>12) che, in realtà, **limite non è** (vedi di seguito).

La storia della direttiva 67/548/CEE praticamente finisce qui.

I successivi adeguamenti al progresso tecnico e scientifico (XXX e XXXI; direttive richiamate sopra) non sono stati recepiti in normativa nazionale perché implicitamente abrogati dall'art. 55, comma 11, del Regolamento CLP.

Il "**Regolamento CLP**" (**CLP: Classification, labelling and packaging**) è l'acronimo che sintetizza il titolo esteso che recita "REGOLAMENTO (CE) N. 1272/2008 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2008 relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele che modifica e abroga le direttive 67/548/CEE e 1999/45/CE e che reca modifica al regolamento (CE) n. 1907/2006".

¹¹ Il **dimetilsolfossido (DMSO)**, detto anche **metilsolfossido**, è un solvente polare aprotico (non libera idrogenioni; come l'acetone), miscibile con una vasta gamma di solventi (alcoli, eteri, clorurati, aromatici e con l'acqua).

Il Regolamento CLP norma la classificazione, l'imballaggio e l'etichettatura delle sostanze chimiche e delle loro miscele in funzione delle loro proprietà chimico-fisiche, tossicologiche ed ecotossicologiche e la loro successiva etichettatura per permettere l'immissione in tutto il mercato europeo.

In articolo 55 decreta la fine della direttiva "madre":

Articolo 55

Modifiche della direttiva 67/548/CEE

La direttiva 67/548/CEE è così modificata:

...omissis...

11) l'allegato I è soppresso.

L'allegato I era l'elenco delle sostanze pericolose, con i suoi XXIX e poi XXX e XXXI adeguamenti al progresso scientifico e tecnologico ed è abrogato a far data dall'entrata in vigore del Regolamento 1272/2008: il 1° dicembre 2010¹².

Di quello che è rimasto nel XXIX adeguamento si deve tenere conto sino a completo inserimento nei nuovi elenchi o fino a definitiva soppressione. La gran parte delle sostanze pericolose sono state trasposte nella Parte 3 dell'Allegato VI del Regolamento CLP.

Sempre l'articolo 55:

Articolo 55

Modifiche della direttiva 67/548/CEE

La direttiva 67/548/CEE è così modificata:

- 1) all'articolo 1, paragrafo 2, il secondo comma è soppresso;
- 2) l'articolo 4 è così modificato:
 - a) il paragrafo 3 è sostituito dal seguente:

«3. Se una voce contenente la classificazione e l'etichettatura armonizzate di una sostanza particolare è stata inclusa nell'allegato VI, parte 3, del regolamento (CE) n. 1272/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 16 dicembre 2008, relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele, la sostanza è classificata conformemente a tale voce e i paragrafi 1 e 2 non si applicano alle categorie di pericolo che rientrano in tale voce.»

Il XXIX vive fintanto che la sostanza non è stata inclusa all'allegato VI, parte 3, del regolamento (CE) n. 1272/ 2008 per le categorie di pericolo che rientrano in tale voce o fintanto che non è stata presa, secondo la procedura di cui all'articolo 37 del regolamento (CE) n. 1272/2008, la decisione di non includerla.

Allegato VI

...omissis...

3. PARTE 3: TABELLE DELLE CLASSIFICAZIONI ED ETICHETTATURE ARMONIZZATE

Tabella 3.1: Elenco delle classificazioni e delle etichettature armonizzate di sostanze pericolose; è riportato nel volume separato IIIa.

Tabella 3.2: Elenco delle classificazioni e delle etichettature armonizzate di sostanze pericolose ripreso dall'allegato I della direttiva 67/548/CEE; è riportato nel volume separato IIIb.

¹² E' in vigore una prima *Rettifica* che corregge un paio di banali errori di stampa, non sostanziali. Vedi Rettifica del regolamento (CE) n. 1272/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 16 dicembre 2008, relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele che modifica e abroga le direttive 67/548/CEE e 1999/45/CE e che reca modifica al regolamento (CE) n. 1907/2006 (*Gazzetta ufficiale dell'Unione europea* L 353 del 31 dicembre 2008).

Ma anche il Regolamento 1272/2008 ha avuto il suo primo adeguamento al progresso tecnico e scientifico (I ATP) con il

REGOLAMENTO (CE) N. 790/2009 DELLA COMMISSIONE del 10 agosto 2009 recante modifica, ai fini dell'adeguamento al progresso tecnico e scientifico, del regolamento (CE) n. 1272/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele.

Così, prima di concludere, si dovrà verificare se il I ATP non ha modificato le tabelle del Regolamento CLP o introdotto o eliminato sostanze.

Con questa procedura si conoscono le sostanze pericolose in elenco ufficiale, le rispettive frasi di rischio (indicate da una R) ora dette, forse in maniera più appropriata, "indicazioni di pericolo", con una H (es.: H400: Altamente tossico per gli organismi acquatici) e si traggono le informazioni necessarie per il calcolo delle concentrazioni soglia di pericolosità, se non direttamente indicate in tabella.

-- ** --

C'è chi sostiene che il Regolamento 1272/2008 non si applica alla classificazione dei rifiuti, almeno sino a completa abrogazione della direttiva 67/548/CEE, rinviando tutto al 2015, basandosi sul paragrafo 3 dell'articolo 1 del Regolamento CLP, dove si legge:

"I rifiuti quali definiti nella direttiva 2006/12/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 5 aprile 2006, relativa ai rifiuti, non costituiscono una sostanza, una miscela o un articolo ai sensi dell'articolo 2 del presente regolamento."

Si potrebbe quindi pensare che il regolamento non si applichi ai rifiuti. Ma se si legge con attenzione il paragrafo si comprende che si tratta di una affermazione dovuta, che non riguarda la procedura di classificazione dei rifiuti che mutua dalle norme di classificazione ed etichettatura dei prodotti (*sostanze, miscele, articoli o altro*) soltanto l'elenco delle sostanze pericolose. Con la direttiva 2008/98/CE i rifiuti hanno tutti gli strumenti per la classificazione di pericolo. Manca solo l'elenco, ufficiale, delle sostanze "pericolose" che, essendo concepito per i prodotti da mettere sul mercato, non include composti indesiderati come, ad esempio, la diossina "di Seveso" ed affini¹³. Pertanto l'entrata in vigore del CLP, la parte di competenza è quella relativa alla "sostanze":

Articolo 61

Disposizioni transitorie

...*omissis*...

3. A decorrere dal 1° dicembre 2010 e fino al 1° giugno 2015 le sostanze sono classificate in conformità sia della direttiva 67/548/CEE sia del presente regolamento. Sono etichettate e imballate in conformità del presente regolamento.

...*omissis*...

¹³ Anche se può apparire "strano", le PCDD ed i PCDF non sono inclusi nell'elenco ufficiale delle "sostanze pericolose". Pertanto detti composti non possono, formalmente, trasferire pericolosità ai rifiuti. Che, in ogni caso, han preso le loro precauzioni: si vedano i controlli per la verifica di ammissibilità a discarica.

Ovvero dal primo dicembre 2010, anche perché l'elenco sostanze pericolose di cui alla direttiva 67/548/CEE, che era in allegato I, non c'è più!

Articolo 55

Modifiche della direttiva **67/548/CEE**

La direttiva 67/548/CEE è così modificata:

...*omissis*...

11) l'allegato I è soppresso.

...*omissis*...

Continua:

2) l'articolo 4 è così modificato:

a) il paragrafo 3 è sostituito dal seguente:

«3. Se una voce contenente la classificazione e l'etichettatura armonizzate di una sostanza particolare è stata inclusa nell'allegato VI, parte 3, del regolamento (CE) n. 1272/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 16 dicembre 2008, relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele, la sostanza è classificata conformemente a tale voce e i paragrafi 1 e 2 non si applicano alle categorie di pericolo che rientrano in tale voce».

...*omissis*...

L'articolo 4 della direttiva “madre” nella versione del 1967:

Articolo 4

L'allegato I della presente direttiva riporta l'elenco delle sostanze pericolose classificate conformemente alle disposizioni dell'articolo 3.

Evoluto nella forma richiamata del Regolamento CLP già al tempo della VII modifica:

VII modifica Direttiva 92/32/CEE del Consiglio del 30 aprile 1992 recante settima modifica della direttiva 67/548/CEE concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari e amministrative relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura delle sostanze pericolose

Articolo 4

Classificazione

1. Le sostanze sono classificate in base alle loro proprietà intrinseche, secondo le categorie di cui all'articolo 2, paragrafo 2. Nella classificazione delle sostanze si tiene conto delle impurità qualora le loro concentrazioni superino i limiti di cui al paragrafo 4 del presente articolo e all'articolo 3 della direttiva 88/379/CEE.

2. I principi generali riguardanti la classificazione e l'etichettatura delle sostanze e dei preparati sono applicati secondo i criteri previsti dall'allegato VI (24), salvo disposizioni contrarie relative ai preparati pericolosi contenute in direttive specifiche.

3. L'allegato I contiene l'elenco delle sostanze, classificate in base ai principi di cui ai paragrafi 1 e 2, con la loro classificazione ed etichettatura armonizzata. L'inserimento di una sostanza nell'allegato I, con la relativa classificazione ed etichettatura armonizzata, è deciso conformemente alla procedura di cui all'articolo 29.

Se si vuole essere precisi, si può affermare che il nuovo Regolamento conserva in vita sino al 2015 la direttiva “madre” ed ad essa ci si deve riferire in materia di classificazione di pericolosità dei rifiuti. Solo che al posto dell’Allegato I c’è il nuovo elenco delle sostanze pericolose, che si ripete qui sotto:

Allegato VI

...omissis...

3. PARTE 3: TABELLE DELLE CLASSIFICAZIONI ED ETICHETTATURE ARMONIZZATE

Tabella 3.1: Elenco delle classificazioni e delle etichettature armonizzate di sostanze pericolose; è riportato nel volume separato IIIa.

Tabella 3.2: Elenco delle classificazioni e delle etichettature armonizzate di sostanze pericolose ripreso dall'allegato I della direttiva 67/548/CEE; è riportato nel volume separato IIIb.

In un contesto così dinamico, la necessità di tenere saldo nelle mani il timone è ancora più evidente: la norma si deve sempre conoscere e rispettare, alla luce della scienza. Questa deve progredire per far progredire anche l’assetto normativo che, non a caso, prevede adeguamenti sulla base del progresso tecnico e scientifico.

In questo divenire è fondamentale il ruolo del Ministero competente che, attraverso l’emanazione di linee-guida può aiutare tutti coloro che sono coinvolti in processi decisionali. Le Agenzie regionali, da parte loro, portano la loro esperienza sul campo e nei contenziosi. Ma non si deve rimettere alla Giustizia il compito di decidere sulla pericolosità di un rifiuto o sulla titolarità di una procedura di bonifica (non sempre il proprietario di un terreno è il soggetto “responsabile”).

La caratteristica di pericolo H14 sta prendendo il largo, mentre sono ancora aperte alcune questioni:

- quando si deve sommare la *frazione di limite*¹⁴ in presenza di due o più sostanze ecotossiche?
- quali composti in elenco ufficiale delle sostanze pericolose sono da considerare per elementi come lo zinco che sono tra i costituenti più importanti della Crosta terrestre (lo zinco è, in media, oltre l’8% in massa)?
- è lecito non includere, salvo motivate eccezioni, lo zinco dalla lista degli analiti da ricercare nei rifiuti ai fini dell’attribuzione del CER (ovviamente non dai saggi dell’eluato in acqua)?

Un ottimo compromesso: includere lo zinco nella lista degli analiti ai fini dell’attribuzione CER, ma senza limite per la pericolosità, impiegandolo come **descrittore generale** del rifiuto. Anche perché nell’eluato figura a pieno titolo con il suo limite sia che si vada a recupero, sia che si vada in discarica.

Sul finire del 2010 si è visto un fiorire di attività mirate alla messa a punto dei nuovi protocolli per la classificazione dei rifiuti ai fini del trasporto e per l’omologa per l’ammissione in piattaforma di recupero o smaltimento. Uno sforzo che, grazie all’impegno dell’Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale e delle

¹⁴ Nella tossicologia delle miscele, in caso di meccanismo di tossicità simile ed additivo, si possono sommare le frazioni di limite impegnate da ciascun componente. Es.: tre solventi organici, A, B e C che impegnano nell’ordine 5/10; 6/10 e 2/10 dei propri limiti, danno 13/10 >1 → limite superato. Con meccanismi d’azione indipendenti (es.: un metallo pesante ed un solvente clorurato): ciascuno fa riferimento al proprio limite (nessuna somma di frazione di limite impegnato).

Agenzie Regionali per la Protezione Ambientale, insieme con l'attenzione continua dell'Istituto Superiore di Sanità, ci sta mantenendo in linea con l'Unione europea.

1.8. I limiti della norma “di monte”

L'intreccio normativo, un po' anche per la sua complessità, non è tuttavia immune da problemi. Talvolta si tratta di semplici errori di traduzione¹⁵ talvolta di “disattenzioni”. Come nel caso dell'MTBE.

I primi standard per il controllo delle emissioni da trasporto con mezzi dotati di motori a combustione interna sono stati introdotti in California, nel 1965. In seguito anche negli altri stati degli USA e nell'Unione Europea sono entrati in vigore provvedimenti analoghi, con valori limite sempre più contenuti. La scelta strategica è stata quella di eliminare, progressivamente, il piombo (per lo più piombo tetraetile) dalle benzine, sostituendolo con antidetonanti senza piombo o altri metalli. Come antidetonanti sono stati introdotti alcoli ed eteri. Gli eteri che hanno avuto ed hanno, oggi, grande diffusione sono i seguenti (Zvirin *et al.*, 1998):

metil *terz*-butil etere (MTBE) \rightarrow $\text{CH}_3\text{-O-C(CH}_3)_3$

terz-amil metil etere (TAME) \rightarrow $\text{CH}_3\text{-O-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

etil *terz*-butil etere (ETBE) \rightarrow $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-C(CH}_3)_3$

Il “vecchio” etanolo, si è dovuto fare da parte una seconda volta come era già accaduto nel 1919, quando venne rimpiazzato dal tetraetilpiombo, in quanto non brevettabile! La decisione venne presa negli USA, dalla General Motors (Detroit), quando circa un terzo del pacchetto azionario di GM era di proprietà DuPont, il più grande colosso della chimica (ancor oggi). L'operazione di introduzione di composti come lo MTBE è stata essenziale per rendere possibile l'adozione di sistemi di abbattimento dei contaminanti nei gas di scarico degli autoveicoli con trazione a scoppio, ma si è di recente rivelato fonte di altri problemi, forse non minori di quelli avviati a soluzione.

Le ricerche del prof. Maltoni, scomparso da qualche anno, da tempo avevano dimostrato che l'MTBE si era rivelato cancerogeno in test di laboratorio con ratti (Belpoggi *et al.*, 1995, 1998). Una chiara evidenza di cancerogenesi negli animali era nota sin dall'inizio degli anni '90:

“4.3. Conclusion

Based on the information reviewed in the preparation of this document, there **is evidence for the carcinogenicity of MTBE in animals**. MTBE causes leukemias/lymphomas in female rats, renal tubular tumors and Leydig cell tumors in male rats, and hepatocellular tumors in mice. Positive animal carcinogenicity data and some further concordance in tumor sites for formaldehyde and TBA, metabolites of MTBE, provide support for this conclusion. However, uncertainties remain about the nature and extent of risk at very low doses, and about the particular tumor sites that are most relevant to humans.”

Questo è quanto si legge in un importante documento della *California Environmental Protection Agency* (CEPA, 1998).

¹⁵ Che, comunque sono efficaci in tutto il territorio nazionale, sino alla loro correzione.

Anche un parere esperto, prodotto dalla CSTEE, di seguito riprodotta la copertina,



EUROPEAN COMMISSION
DIRECTORATE-GENERAL
HEALTH AND CONSUMER PROTECTION
Directorate C – Scientific Opinions on Health Matters
Unit C2 – Management of Scientific Committees I
Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment

Brussels,
C2/JCD/csteeop/MTBE24042001/D(01)

SCIENTIFIC COMMITTEE ON TOXICITY, ECOTOXICITY AND
THE ENVIRONMENT (CSTEE)

Opinion

on the results of the Risk Assessment of:

Methyl tertiary-Butyl Ether (MTBE)

CAS N°: 1634-04-4

EINECS N°: 216-653-1

Carried out in the framework of Council Regulation (EEC) 793/93 on
the evaluation and control of the risks of existing substances¹

expressed at the 23rd CSTEE plenary meeting

Brussels, 24 April 2001

afferma:

“Carcinogenicity

After inhalation of toxic concentrations (3000 ppm) MTBE induced renal tubular adenoma and carcinoma in male F344 rats, presumably in response to a alpha2u-globulin associated nephropathy, and an increase in Leydig cell tumours. An increase in Leydig cell tumours was also seen in Sprague-Dawley rats after chronic oral administration of 1000 mg/kg (Belpoggi *et al.*, 1995; Belpoggi *et al.*, 1998).”

La classificazione della IARC (*International Agency for Research on Cancer*) individua 5 categorie di cancerogeni così suddivise:

Gruppo 1 - "Cancerogeni umani"

Questa categoria è riservata alle sostanze con sufficiente evidenza di cancerogenicità per l'uomo.

Gruppo 2

Questo gruppo è diviso in due sottogruppi, denominati A e B.

- Sottogruppo 2A - "Probabili cancerogeni umani"

Questa categoria è riservata alle sostanze con limitata evidenza di cancerogenicità per l'uomo e sufficiente evidenza per gli animali. In via eccezionale anche sostanze per le quali sussiste o solo limitata evidenza per l'uomo o solo sufficiente evidenza per gli animali purché supportata da altri dati di rilievo.

- Sottogruppo 2B - "Sospetti cancerogeni umani"

Questo sottogruppo è usato per le sostanze con limitata evidenza per l'uomo in assenza di sufficiente evidenza per gli animali o per quelle con sufficiente evidenza per gli animali ed inadeguata evidenza o mancanza di dati per l'uomo. In alcuni casi possono essere inserite in questo gruppo anche le sostanze con solo limitata evidenza per gli animali purché questa sia saldamente supportata da altri dati rilevanti.

Gruppo 3 - "Sostanze non classificabili per la cancerogenicità per l'uomo"

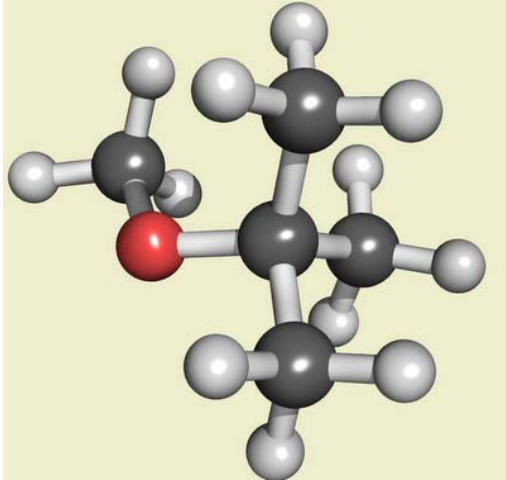
In questo gruppo vengono inserite le sostanze che non rientrano in nessun'altra categoria prevista.

Gruppo 4 - "Non cancerogeni per l'uomo"

A tale gruppo vengono assegnate le sostanze con evidenza di non cancerogenicità sia per l'uomo che per gli animali. In alcuni casi, possono essere inserite in questa categoria le sostanze con inadeguata evidenza o assenza di dati per l'uomo ma con provata mancanza di cancerogenicità per gli animali, saldamente supportata da altri dati di rilievo.

Di seguito (Tabella 1) le proprietà chimico-fisiche della sostanza.

TABELLA 1. – MTBE: proprietà chimico-fisiche.

Proprietà	Informazioni
Nome	Metil terz-butil etere
CAS RN	1634-04-4
EINECS No	216-653-1
Sinonimi	Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE)
Formula	C ₅ H ₁₂ O
Struttura	 <chem>CC(C)(C)OC</chem>
Massa molare	88,149 g/mol
Colore	Incolore
Stato fisico	Liquido
Punto di Fusione	-108°C
Punto di Ebollizione	55,2°C
Densità (20°C/4°C)	0,741 g/mL
Odore	Simile al terpene
Soglia olfattiva:	
Acqua	15 µg/l (2,5 ÷ 190 µg/L)
Aria	0,053 ppm (0,19 mg/m ³)
Soglia del sapore, in acqua	40 µg/l (2,5 ÷ 680 µg/L)
Solubilità:	
Acqua	42.000 mg/L (42 g/L) (20°C) , 476,5 mol/m ³
Solventi organici	Miscibile nei comuni solventi organici; solubile in benzene, etere di petrolio, benzina
Tensione di vapore	27.000 Pa (20 °C); 33.000 Pa (25°C)
Solubilità in aria	11,08 mol/m ³ (20°C) → 976,5 g/m ³
Coefficienti di partizione:	
Log K _{ow}	1,06 (25°C)
K _{AW}	0,02 (20°C)
Punto di infiammabilità	-28,2 °C Infiammabile
Fattori di conversione a 25°C	1 ppm = 3,57 mg/m ³ ; 1 mg/m ³ = 0,280 ppm
Fattori di conversione a 20°C	1 ppm = 3,61 mg/m ³ ; 1 mg/m ³ = 0,277 ppm

E' opinione dello scrivente che il Gruppo 3 (o Categoria 3) non sia il più vicino ai reperti tossicologici. Ed in ogni caso, secondo norma, può essere trasmessa pericolosità ai preparati anche con la Categoria 3, se oltre l'1%. Se 3000 ppm (vol/vol) possono sembrare una concentrazione di vapore di MTBE "improbabile" (è la concentrazione che produce l'adenoma renale ed il carcinoma nei ratti, di cui alla citazione sopra), quanto questo non sia vero si può vedere esaminando le proprietà fisiche della sostanza.

Dalla tensione di vapore, in Pa, si ricava la solubilità in aria (mol/m^3) applicando la relazione:

$$\text{Solubilità in aria} = P/RT$$

Dove P è la tensione di vapore a quella determinata temperatura, R la costante dei gas, pari a $8,314 \text{ Pa m}^3/(\text{mol K})$, T la temperatura assoluta (K).

A 20°C:

$$\text{Solubilità in aria } (\text{mol/m}^3) = 27.000/(8,314 \times 293,15) = \text{mol/m}^3 11,08 \rightarrow 976,5 \text{ g/m}^3$$

Per confrontare le grandezze occorre normalizzare le unità: le formule per convertire unità massa/volume (es.: mg/m^3) in unità volume/volume (come le parti per milione volumetriche, ppm $\rightarrow \text{mL/m}^3$) sono le seguenti:

A 20°C e 101.325 Pa	
$\text{mg/m}^3 = (\text{massa molare}/24,04) \times \text{ppm}$	$\text{ppm} = (24,04/\text{massa molare}) \times \text{mg/m}^3$
a 25°C e 101.325 Pa	
$\text{mg/m}^3 = (\text{massa molare}/24,44) \times \text{ppm}$	$\text{ppm} = (24,44/\text{massa molare}) \times \text{mg/m}^3$

$$\text{Solubilità in aria } (\text{mol/m}^3) = 27000/(8,314 \times 293,15) = \text{mol/m}^3 11,08 \rightarrow 976,5 \text{ g/m}^3$$

$$976,5 \text{ g/m}^3 \rightarrow 975500 \text{ mg/m}^3 \rightarrow \text{a } 25^\circ\text{C} \text{ sono } 975500 \times 0,277 \text{ ppm} = \text{ppm } 270213,5$$

Quasi 300 MI LA ppm è la solubilità in aria dell'MTBE, il che significa che 3000 ppm sono poco più dell'uno per cento della saturazione: valore che si ha, di norma, anche all'aperto, in caso di sversamento del prodotto (Bacci, 1994).

L'MTBE ha un elevato potere antidetonante: maggiore di quello dell'etanolo ed una relativamente minore volatilità rispetto a questo. L'MTBE ha un odore sgradevole che può creare disagi nelle città dove si fa un impiego massiccio di questa sostanza: casi di nausea si sono manifestati in Alaska, nella città di Fairbanks (Bacci, 2005).

Ai fini della norma della bonifica dei siti contaminati, l'MTBE non figura nell'elenco delle sostanze critiche di cui alla Tabella 1 in All. 1 al DM 471/99 né è stato incluso nelle CSC in Allegato 5 al Titolo V del D. Lgs. 152/06. Nella pratica si applicano il **criterio** di 10 mg/kg per i suoli ad uso verde pubblico, privato, residenziale e 250 mg/kg per quelli ad uso industriale e commerciale, seguendo le indicazioni del parere espresso dell'Istituto Superiore di Sanità (ISS) diramate con nota prot. 57058-IA-12 del data 6 febbraio 2001. Nel 2006 l'ISS proponeva un limite di 40 $\mu\text{g/L}$ per MTBE per le acque di falda (Parere ISS del 12 settembre 2006, n. 45848).

Il metil *terz*-butil etere è chimicamente stabile. Non polimerizza né si decompone spontaneamente. Diversamente dalla maggior parte degli eteri, non forma perossidi durante lo stoccaggio. Non contiene additivi ed il grado di purezza dei preparati tecnici è, in genere superiore al 95%, talvolta al 99,8%.

Il consumo mondiale di MTBE nel 2008 è stimato in 16,5 milioni di tonnellate (fonte: ENI).

Alle sostanze classificate come cancerogene della categoria 1 o 2 sono attribuiti il simbolo "T" e la frase di rischio "R45" (Può provocare il cancro) e, se volatili (come l'MTBE) "R49" (Può provocare il cancro per inalazione). Ma l'MTBE è cancerogeno di categoria 3 per la IARC. E questo dalla seconda metà degli anni '90. L'MTBE è incluso nella lista delle voci aggiunte all'elenco delle sostanze pericolose presenti in Allegato I alla direttiva 67/548/CEE con il XXIX adeguamento (attualmente in vigore), mentre non è riportato nel Decreto del Ministero della Salute 14 giugno 2002 (XXVIII adeguamento, normativa pre-vigente) in materia di classificazione, imballaggio ed etichettatura delle sostanze pericolose. Con l'entrata in vigore del XXIX adeguamento come richiesto dalla direttiva 2004/73/CE si trova, come *new entry*, l'MTBE:

Index N.	Nome	EC N.	CAS N.	Classificazione	Etichettatura	Limiti di concentrazione	Note
603-181-00-X	MTBE	216-653-1	1634-04-4	F; R11 Xi; R 38	F; Xi R: 11-38 S: (2-)9-16-24	--	--

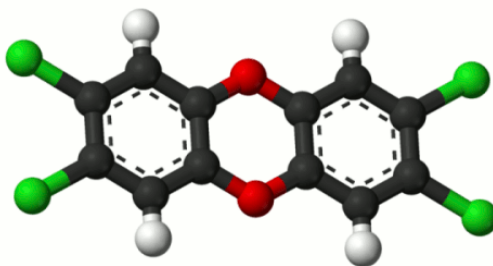
Ma la classificazione, come sostanza pericolosa, lo considera come:

- Infiammabile, F; R11 → Facilmente infiammabile
- Irritante, Xi; R38 → Irritante per la pelle.

Nessuna modifica con il Regolamento CLP, oggi in vigore:

603-181-00-X	<i>tert</i> -butyl methyl ether; MTBE; 2-methoxy-2-methylpropane	216-653-1	1634-04-4	F; R11 Xi; R38	F; Xi R: 11-38 S: (2-)9-16-24
--------------	--	-----------	-----------	-------------------	-------------------------------------

Altro esempio dei limiti dell'elenco ufficiale delle sostanze "pericolose": **la diossina di Seveso non è in elenco**. D'altra parte la legge nasce per etichettare prodotti da immettere sul mercato e le clorodiossine, come i clorodibenzofurani (PCDD/F) non sono prodotti, ma sostanze "indesiderate" che possono essere presenti come impurità in un prodotto o in una "miscela" (come si dice ora).



Struttura della **2,3,7,8 Tetraclorodibenzo-*p*-diossina**

2. Ecotossicologia “di valle” e normativa rimediativa

L'impiego dei saggi tossicologici (es. tossicologia acquatica, tossicologia terrestre) trova applicazione in diversi settori “di valle”: dalle acque reflue ai percolati di discarica, dalle acque superficiali a quelle potabili, dai rifiuti pericolosi alla bonifica di siti contaminati.

L'Ecotossicologia studia il destino e gli effetti dei contaminanti nei sistemi naturali, anche con metodi predittivi, a diversi livelli di organizzazione e, di conseguenza, trova sempre più una collocazione sia nelle norme tecniche che nella legislazione ambientale, pur non dimenticando lo sviluppo di strategie e ricerche di base proprie. Del resto i criteri scientifici su cui si fondano le norme devono continuare ad essere sviluppati nelle sedi proprie della ricerca ed, in particolare, nelle Università e nei Centri di Ricerca (IRSA, CNR, *Battelle Memorial Institute*, etc).

In passato l'Ecotossicologia ha contribuito alla definizione di linee-guida, criteri di qualità, standard di legge per diverse sostanze biologicamente attive, e tale ruolo le veniva riconosciuto e conservato anche nella Direttiva Quadro (la 2000/60/CE). Questa costituisce uno strumento comunitario d'azione per la conservazione della qualità dei sistemi acquatici, intesi come ecosistemi caratterizzabili sulla base di un set di descrittori biologici, chimico-fisici ed idromorfologici. All'Ecotossicologia viene chiesto di contribuire al mantenimento o al recupero del “buono stato” e di impedire il deterioramento dei sistemi acquatici.

2.1. Bonifica di siti contaminati nei sistemi terrestri

La bonifica, e poi il ripristino o il recupero a destinazione diversa da quella originaria, è una materia regolamentata con un elevato grado di dettaglio. La normativa rientra nel quadro di quella dei “rifiuti”, è di derivazione comunitaria ed è regolata da dispositivi di legge nazionali e regionali.

2.1.1. La normativa nazionale antecedente

Nel quadro normativo nazionale si parla per la prima volta di bonifica di siti contaminati nel D.L. 31 agosto 1987, n. 361 (convertito nella legge 28 ottobre 1987, n. 441) avente per oggetto “Disposizioni urgenti in materia di smaltimento dei rifiuti”. Il dispositivo di legge individuava gli strumenti finanziari per i primi interventi di bonifica e prescriveva l'elaborazione, da parte delle Regioni, di Piani di Bonifica per le aree inquinate.

Alle regioni era affidato il compito di redigere il Piano dei Siti da Bonificare insieme con i criteri per la loro definizione, i soggetti obbligati all'intervento, le modalità di attuazione degli interventi con l'ordine di priorità ed una prima stima dei costi, le eventuali misure cautelari urgenti da adottare a tutela dell'ambiente.

In seguito il Ministero per l'Ambiente, con il Decreto Ministeriale del 16 maggio 1989, forniva una prima definizione di area contaminata e fissava i criteri e le linee guida da seguire nella redazione del Piano di Bonifica, prevedendo una fase di censimento come

punto di partenza per l'individuazione delle aree potenzialmente contaminate da sottoporre a successivo accertamento. Su tali linee guida la Regione Toscana ha elaborato il suo primo Piano Regionale di Bonifica delle Aree Inquinata, approvato con Delibera di Consiglio regionale n. 167/93 e successivamente integrato con Delibera del Consiglio regionale n. 169/95 e con la L.R. n. 29 del 12 maggio 1993. Il quadro normativo nazionale in materia di bonifiche acquista una maggiore coerenza con l'entrata in vigore del D. Lgs. 5 febbraio 1997 n. 22 *“Attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/686/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio”*, comunemente chiamato *“decreto Ronchi”*. Il decreto Ronchi norma la materia dei rifiuti ed, in questo ambito, introduce gli elementi di base per la disciplina delle bonifiche dei siti inquinati. Viene delineato il sistema delle responsabilità e gli obblighi dei soggetti coinvolti e vengono definiti compiti e competenze delle amministrazioni locali. Il sito viene considerato inquinato quando vengono superati o rischiano di essere superati valori limite di accettabilità della contaminazione, da fissare con l'emanazione di successivi regolamenti attuativi.

Il Decreto Ronchi indica nel Comune il soggetto cui compete l'approvazione del progetto di bonifica e l'autorizzazione degli interventi previsti. Con il D.Lgs. 152/2006 le competenze sono state ricondotte all'amministrazione Regionale. Nel caso della Toscana, la Regione ha legiferato per ripristinare la condizione precedente (L.R. 10 luglio 2006, n. 30: Funzioni amministrative di competenza comunale in materia di bonifica di siti contaminati).

Il documento di approvazione ed autorizzazione del progetto di intervento rappresenta uno dei maggiori elementi di novità comprendendo in un'“unica soluzione” e sostituendo “... *a tutti gli effetti le autorizzazioni, le concessioni, i concerti, le intese, i nulla osta, i pareri e gli assensi previsti dalla legislazione vigente per la realizzazione e l'esercizio degli impianti e delle attrezzature necessarie per l'attuazione del progetto di bonifica*”. Tale autorizzazione, onnicomprensiva, costituisce inoltre variante urbanistica, comporta dichiarazione di pubblica utilità, di urgenza e di indifferibilità dei lavori. Le norme sopra individuate, ed in particolare l'art. 17, costituiscono l'architettura portante della disciplina delle bonifiche, resa operativa e dettagliata dal regolamento di attuazione successivo.

Il Ministero dell'Ambiente con il D.M. n° 471 del 25 ottobre 1999 ha emanato il regolamento con i criteri e le modalità per la messa in sicurezza, la bonifica ed il ripristino dei siti inquinati (ai sensi dell'art. 17 del D. Lgs. 5 febbraio 1992 n° 22 e successive modificazioni e integrazioni). Il D.M. 471/99, che stabilisce i valori limite di accettabilità della contaminazione dei suoli e determina criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati.

Le concentrazioni limite sono definite per tipologie di sostanze inquinanti ed i valori sono differenti secondo la destinazione d'uso del sito (*uso residenziale, ricreativo o verde pubblico oppure industriale e commerciale*). L'art. 10 del richiamato regolamento richiede che la progettazione degli interventi di risanamento e recupero passino attraverso tre livelli di approfondimento successivi:

- ✓ piano della caratterizzazione;
- ✓ progetto preliminare;
- ✓ progetto definitivo.

2.1.2. La normativa regionale

Il quadro di riferimento normativo per un'azione di bonifica era, in Toscana, la L.R. 29/93 (*Criteri di utilizzo di aree inquinate soggette a bonifica*) del 12 maggio 1993, apparsa sul BURT n° 30 del 19 maggio dello stesso anno. Con quell'atto legislativo ed i seguenti (come la Del. CR 167/93) si dettavano le prime norme per il recupero di aree contaminate, fornendo le linee guida per la bonifica ed una serie di valori-limite per le acque superficiali, sotterranee e per i suoli. In seguito, la Regione Toscana con la Deliberazione del Consiglio Regionale del 7 marzo 1995, n° 169 aggiornava il "Piano regionale di bonifica delle aree inquinate della Regione Toscana" e dava le linee guida per la bonifica dei siti sede di attività minerometallurgica del mercurio nel Monte Amiata. *S.O. B.U.R.T.* n° 41 del 14.6.1995, pp. 41÷65 (introducendo, nello specifico, una norma *ad hoc*, diretta a rendere possibile la bonifica di siti geologicamente anomali come l'area amiatina).

Con la L.R. n° 25 del 18 maggio 1998 vengono dettate le norme per la gestione dei rifiuti e la bonifica dei siti inquinati. Un successivo adeguamento legislativo, portato a termine come adempimento degli obblighi stabiliti nella normativa nazionale in materia di rifiuti (D. Lgs. n° 22 del 5 febbraio 1997, cosiddetto decreto "Ronchi", e successive modificazioni ed integrazioni) costituito dalla D.C.R. n° 384 del 21 dicembre 1999, approva il Piano regionale in materia di interventi di bonifica, riportato come Allegato B al citato atto. In detto allegato è dato l'elenco dei siti da bonificare (Anagrafe dei siti da bonificare). La L.R. 25/98 vede la sua piena attuazione con l'emanazione del Regolamento Regionale n° 32 del 17 luglio 2001 (*Regolamento regionale di attuazione ai sensi della lettera e) comma 1 dell'art. 5 L.R. 25/98 "Norme per la gestione dei rifiuti e la bonifica dei siti inquinati", contenente norme tecniche e procedurali per l'esercizio delle funzioni amministrative e di controllo attribuite agli Enti Locali*). Detto Regolamento fa riferimento alla normativa nazionale in materia di bonifiche, introducendo per la fase esecutiva (Cantiere di Bonifica) una nuova figura, quella del "Responsabile del progetto di Bonifica". Una caratteristica regionale è la definizione delle professionalità idonee alla preparazione dei progetti di bonifica. Il citato regolamento (Sezione I, Art. 42 comma 2) richiede espressamente competenze chimiche, ingegneristiche e geologiche come nucleo minimale. La L.R. n° 29 del 26 luglio 2002 disciplina le procedure amministrative gestionali degli interventi di bonifica e di recupero ambientale, definendo competenze e responsabilità di attori pubblici e privati, dettagliando l'*iter* di approvazione e gli effetti del Piano Regionale e dei Piani Provinciali delle Bonifiche.

La norma della Regione Toscana si è ancora evoluta con l'emanazione della DPGR 25 febbraio 2004, n° 14/R, tenendo il passo con le norme nazionali e cercando di completarne le carenze (come nel caso dei limiti introdotti per l'uso agricolo dei suoli, uso non contemplato nella norma nazionale). Particolare attenzione era richiesta per il parametro "idrocarburi" in Allegato 8: questi erano espressi come *n*-eptano (anziché come *n*-esano), con determinazione per spettrofotometria IR, ovvero con una procedura non comparabile a quella per gli idrocarburi applicata per la classificazione dei rifiuti o nei procedimenti di bonifica (per via gascromatografica).

In seguito si è verificato come i valori individuati all'allegato 8 del DPGR 14/R del 2004 non risultassero più cautelativi rispetto a quelli indicati all'allegato 5 del d.lgs 152/2006 (oggi in vigore). In particolare il parametro "idrocarburi" poteva generare risultati analitici incoerenti con il d.lgs. 152/2006.

Così viene emanata la DGR 7 giugno 2010 n. 575, che recita:

...omissis...

“i valori individuati all'allegato 8 al DPGR 14/R del 2004 devono ritenersi tacitamente abrogati per effetto dell'entrata in vigore del d.lgs. 152/2006. Pertanto alle aree destinate alla produzione agricola ed all'allevamento si applicano le CSC individuate alla tabella 1 dell'allegato 5 alla parte IV del d.lgs. 152/2006, sulla base dell'assimilazione effettuata dal Comune ad una delle destinazioni utilizzate dalla medesima tabella.”

...omissis...

In questo modo eventuali tracce di idrocarburi molto pesanti (poco biodisponibili e quasi non biologicamente attivi) derivanti da tracce di grassi o oli lubrificanti rilasciati dai mezzi di movimentazione e trasporto di terre di scavo non vengono più considerati. Di seguito uno stralcio dei reperti su un campione di argilla da impiegare in un ripristino eseguito ancora con la vecchia norma quando era già stata abrogata:

IDROCARBURI TOTALI (come n-eptano) Met.: MP 1598 rev 4 2009 (EPA 8440 1996)	31,0	mg/kg (su s.s.)	
IDROCARBURI <= C12 Met.: EPA 5021A 2003 + EPA 8015 D 2003	n.r.	mg/kg (su s.s.)	<10
IDROCARBURI > C12 Met.: ISO 16703:2004	n.r.	mg/kg (su s.s.)	<50

2.1.3. La normativa nazionale vigente (D. Lgs 152/2006)

Il D. Lgs. 152/2006 recante norme in materia ambientale è stato pubblicato sul Supplemento Ordinario n. 96 della Gazzetta Ufficiale n. 88 del 14 aprile 2006 ed è entrato in vigore il 29 aprile dello stesso anno.

L'entrata in vigore del nuovo Testo Unico (o più propriamente, del nuovo Codice), pur non stravolgendo quanto stabilito dalla norma precedente, essendo anche questa di derivazione comunitaria, introduce importanti elementi di novità. Uno degli elementi di novità si legge nel Titolo V – Bonifica di Siti Contaminati: i limiti tabellari per il suolo ed il sottosuolo (Concentrazioni Soglia di Contaminazione, **CSC**) quando sono superati, non implicano automaticamente una necessità di bonifica, ma rimandano all'individuazione di Concentrazioni Soglia di Rischio (**CSR**, per il suolo ed il sottosuolo) da ottenere secondo una procedura di Analisi di Rischio accreditata a livello internazionale il giudizio finale sulla necessità di procedere con la bonifica.

Il proprietario di un'area che si sospetta essere inquinata o in qualità di *soggetto interessato non responsabile* dell'eventuale inquinamento avvenuto in precedenza (art. 245 D. Lgs. 152/06, Parte IV, titolo V), può decidere di attivare le procedure che potranno, se del caso, portare ad un intervento di bonifica. Diviene pertanto essenziale procedere con un Piano delle Indagini Preliminari che, in Toscana, viene sottoposto al Comune in virtù della legge regionale n. 30 del 10 luglio 2006 con la quale le funzioni amministrative attribuite alle Regioni dall'art. 242 del D. Lgs 152/06 sono state trasferite ai comuni.

La nuova procedura prevede che, prima di procedere alla bonifica di un sito dove si sono superati i valori “tabellari” (le concentrazioni soglia, CSC) si verifichi il superamento di una o più concentrazioni soglia di rischio, CSR:

ART. 242 (procedure operative ed amministrative)

...omissis...

2. Il responsabile dell'inquinamento, attuate le necessarie misure di prevenzione, **svolge, nelle zone interessate dalla contaminazione, un'indagine preliminare** sui parametri oggetto dell'inquinamento e, ove accerti che il livello delle concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) non sia stato superato, provvede al ripristino della zona contaminata, dandone notizia, con apposita autocertificazione, al comune ed alla provincia competenti per territorio entro quarantotto ore dalla comunicazione. L'autocertificazione conclude il procedimento di notifica di cui al presente articolo, ferme restando le attività di verifica e di controllo da parte dell'autorità competente da effettuarsi nei successivi quindici giorni. Nel caso in cui l'inquinamento non sia riconducibile ad un singolo evento, i parametri da valutare devono essere individuati, caso per caso, sulla base della storia del sito e delle attività ivi svolte nel tempo.

3. Qualora l'indagine preliminare di cui al comma 2 accerti l'avvenuto superamento delle CSC anche per un solo parametro, il responsabile dell'inquinamento ne dà immediata notizia al comune ed alle province competenti per territorio con la descrizione delle misure di prevenzione e di messa in sicurezza di emergenza adottate. Nei successivi trenta giorni, presenta alle predette amministrazioni, nonché alla regione territorialmente competente il **piano di caratterizzazione** con i requisiti di cui all'Allegato 2 alla parte quarta del presente decreto. Entro i trenta giorni successivi la regione, convocata la conferenza di servizi, autorizza il piano di caratterizzazione con eventuali prescrizioni integrative. L'autorizzazione regionale costituisce assenso per tutte le opere connesse alla caratterizzazione, sostituendosi ad ogni altra autorizzazione, concessione, concerto, intesa, nulla osta da parte della pubblica amministrazione.

4. Sulla base delle risultanze della caratterizzazione, **al sito è applicata la procedura di analisi del rischio sito specifica** per la determinazione delle **concentrazioni soglia di rischio (CSR)**.

...omissis...

E' necessaria, pertanto, **un'analisi del rischio sanitario ed ambientale**, basata sia su dati ecotossicologici e propriamente chimico-ambientali, sia su informazioni idrogeologiche, litologiche e stratigrafiche.

L'analisi di rischio sanitario e ambientale è attualmente lo strumento di supporto alle decisioni nella gestione dei siti contaminati che dovrebbe consentire di valutare, in via quantitativa, i rischi connessi alla presenza di inquinanti nelle matrici ambientali. Molte proprietà dei contaminanti sono *proprietà intrinseche* e derivano dalla loro *struttura*: sono pertanto generali e generalizzabili. Le variabili ambientali lo sono solo in parte. Alcune di queste sono sito-specifiche e possono giocare un ruolo fondamentale nell'analisi di rischio.

Si impiegano codici di calcolo per simulare il comportamento dei contaminanti nel sistema in caratterizzazione. Quale che sia la scelta adottata, una serie di parametri divengono critici ai fini dell'analisi di rischio. Ad esempio, al fine di comprendere il potenziale di migrazione nel sottosuolo e nell'acqua sotterranea occorre conoscere:

- ✓ Profondità contaminazione suolo e spessore dello strato compromesso;
- ✓ Concentrazione nel suolo a livello della sorgente di contaminazione;
- ✓ Concentrazione nell'acqua sotterranea;
- ✓ Frazione volumetrica di aria nella zona insatura;
- ✓ Frazione volumetrica di acqua nella zona insatura;
- ✓ Porosità totale e porosità efficace;
- ✓ Frazione carbonio organico nel suolo;
- ✓ Coefficienti di ripartizione suolo/acqua e carbonio organico/acqua;
- ✓ Soggiacenza della falda e spessore dell'acquifero contaminato;
- ✓ Spessore della frangia capillare;
- ✓ Gradiente idraulico;
- ✓ Conducibilità idraulica.

Alcuni parametri possono essere ricavati da relazioni empiriche proprietà/proprietà. Altri, come il gradiente idraulico, devono essere misurati sul posto in modo da contestualizzare l'analisi di rischio. Il punto di partenza per l'applicazione dell'analisi di rischio è lo sviluppo del **Modello Concettuale del Sito (MCS)**, basato sull'individuazione e parametrizzazione dei 3 elementi principali:

- la sorgente di contaminazione,
- i percorsi di migrazione degli inquinanti attraverso le matrici ambientali,
- i bersagli o recettori della contaminazione nel sito o nel suo intorno.

Si può determinare un rischio per la salute umana unicamente nel caso in cui esistano traiettorie ambientali che uniscano il bersaglio (l'uomo) alla sorgente di contaminazione.

Come si vede, sono necessarie indagini geognostiche. Si tratta di un lavoro che in parte viene condotto sul campo ed in parte in laboratorio. Sul campo si eseguono prove di permeabilità in foro a carico variabile tipo Lefranc finalizzate alla misura della conducibilità idraulica (k , es. m/s). In laboratorio si studiano le caratteristiche fisiche del terreno tal quale e saturato d'acqua. Fondamentale è l'analisi granulometrica che permette di arrivare, con le altre prove, alla porosità efficace del terreno. La trasmissività è il prodotto tra la conducibilità idraulica e lo spessore dell'acquifero. Insieme al valore del gradiente idraulico e della porosità efficace permette il calcolo della portata di una falda. Il tutto si incrocia con i dati tossicologici delle sostanze, incluse quelle cancerogene (delle quali si impiega la "potenza cancerogena").

Nell'apposita sezione si entrerà in maggior dettaglio sulle procedure di analisi del rischio sito-specifico.

2.1.4. Tecniche di intervento per la bonifica nei sistemi terrestri

Gli interventi di bonifica/messa in sicurezza permanente devono assicurare il raggiungimento degli obiettivi previsti con minor impatto ambientale e con la maggiore efficacia in termini di accettabilità del rischio per la salute pubblica e per la protezione dell'ambiente derivante dalla presenza di eventuali superi di concentrazione in alcune componenti ambientali. Di fronte a casi come quello in Figura 3, occorre un intervento (eseguito) di bonifica, in modo che il “sistema terrestre” si risani e, con lui anche il comparto d'acqua dolce (a pH 3,5) confinante.

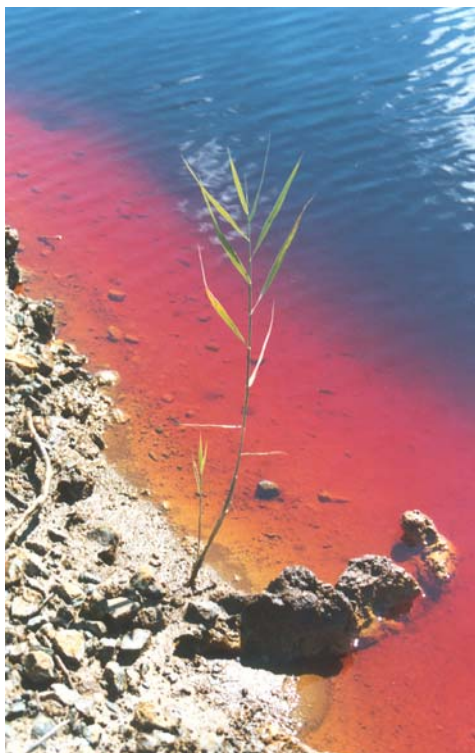


Figura 3. – La cannuccia di palude come si trovava sulla riva di una laguna acida (ora bonificata).

Il sistema di classificazione generalmente adottato per individuare la tipologia di intervento, e riportato anche nella normativa vigente (Allegato 3, Titolo V, Parte Quarta D. Lgs. 3 aprile 2006, n. 152) definisce:

- interventi *in-situ*: senza movimentazione o rimozione del suolo;
- interventi *ex situ on-site*: con movimentazione e rimozione di materiali e suolo inquinato, ma con trattamento nell'area del sito da bonificare e possibile riutilizzo;
- interventi *ex situ off-site*: con movimentazione e rimozione dei materiali e suolo inquinato fuori del sito, avviando materiali e suolo negli impianti di trattamento autorizzati o in discariche.

Riprendiamo le categorie di cui sopra, in ordine inverso.

2.1.4.1. Interventi di bonifica *ex situ* off-site

La soluzione più radicale consiste nella rimozione del terreno contaminato, seguita da trasporto e smaltimento (in genere in discariche autorizzate). In caso di trasformazione di un'area industriale in residenziale può rappresentare la soluzione migliore. In caso di accoglimento di questa scelta progettuale occorre considerare che:

1. si sposta il problema da un luogo ad un altro;
2. non si rimuove l'insieme delle sostanze contaminanti dal terreno;
3. si va incontro ad un impegno economico, in linea di principio, non trascurabile.

In merito al punto 1, è necessario verificare quanto la nuova collocazione sia in grado di offrire in termini di tutela dell'ambiente rispetto al sito che si intende bonificare. Se la piattaforma di smaltimento è idonea, il punto 2 non rappresenta un ostacolo significativo. La nota dolente, è il punto 3: gli aspetti economici vengono troppo spesso sottovalutati, anche in fase di progettazione esecutiva. L'intervento di bonifica *ex situ* convenzionale consta di una sequenza di operazioni di rimozione ed allontanamento della fonte di contaminazione dal sito. I terreni contaminati da rimuovere sono "sorgente di contaminazione secondaria" e quando si entra in contatto diretto con questi materiali (contatto, appunto, ed ingestione sono le vie potenziali di esposizione per gli esseri umani e per altri animali) si possono generare livelli di esposizione non accettabili. Possono, anche le sorgenti secondarie (per distinguerle dalla sorgenti primarie di contaminazione: una cisterna per idrocarburi interrata e sfondata; un cumulo di rifiuti al suolo o sotterrato), dar luogo a migrazione di contaminanti, compromettendo il comparto acqua di superficie e/o sotterranea. Nella figura che segue un esempio di bonifica con rimozione totale delle sorgenti primarie e secondarie di contaminazione (*ex situ* off-site) in corso. Si notino, al centro dell'immagine, due interventi fondamentali, in materia di sicurezza dello scavo: la fogna per la deviazione delle acqua di scorrimento superficiale e la barriera in cemento armato, tipo New Jersey per evitare "intrusioni" in cantiere non desiderabili. In basso a dx un tratto della palificata di sostegno delle pareti di scavo. Nell'effettuare le "analisi di rischio" occorre, sempre, non dimenticare la sicurezza del cantiere e la messa in sicurezza dello scavo, oltre alla messa in sicurezza idraulica: un allagamento al momento sbagliato può compromettere le operazioni di bonifica.

Ritornando sulla nota dolente, quella dei costi, è opportuno rilevare che:

1. In Toscana non vi sono piattaforme per lo smaltimento di rifiuti pericolosi;
2. Scarseggiano anche quelle per i rifiuti non pericolosi;
3. Non abbondano piattaforme per il recupero di terre di scavo non contaminate.

Da un sito come quello dell'esempio sopra richiamato si producono, oltre ai rifiuti da costruzione e demolizione (C&D) non pericolosi e pericolosi (CER 170904; CER 170903*), terre di scavo non pericolose (CER 170504) e pericolose (CER 170503*). Sia i rifiuti da C&D non pericolosi che le terre di scavo non pericolose, quando non contaminate o contaminate entro i limiti per l'uso residenziale o verde pubblico ed idonee per aver superato i saggi dell'eluato, possono essere avviati a recupero in piattaforma autorizzata. Ed anche queste, in Toscana, non abbondano.



Figura 4. – Rimozione di un terreno contaminato da idrocarburi alifatici ed aromatici, leggeri e pesanti.

Gli oneri di trasporto possono divenire un problema, specie quando superano quelli di smaltimento o recupero: tanto per fare un esempio, comprare del *compost* a 20 km dal punto di impiego può costare più di trasporto che di acquisto. Così impegnare un bilico mezza giornata per conferire a recupero circa 30 t di rifiuti da C&D o di terra di scavo “pulita” (ma “rifiuto” dal 13 febbraio 2008 per l’entrata in forza del D. Lgs. 16 gennaio 2008, n. 4 “Ulteriori disposizioni correttive ed integrative del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante norme in materia ambientale” che costituisce il II decreto correttivo del D.Lgs. 152/2007), può costare più di trasporto che di smaltimento.

2.1.4.2. Interventi di bonifica *ex situ* on-site

I trattamenti *ex situ* comprendono tutte quelle tecniche di risanamento fisiche, chimico-fisiche o biologiche che operano a mezzo di particolari sistemi mobili (on site) o fissi (off site) previa rimozione e movimentazione della fonte di contaminazione. Lo scopo è il raggiungimento di quelle caratteristiche chimico-fisiche che rendono il materiale idoneo alla rimessa a dimora, recupero e/o smaltimento. Nello specchio che segue le principali tecnologie *ex situ* on-site.

<i>Tecnica</i>	<i>Matrice ambientale</i>	<i>Tipologia inquinante</i>	<i>Costi (€/ton)</i>
<i>Trattamenti fisici</i>			
Selezione meccanica	Suolo	Inorganici, organici	60÷80
<i>Trattamenti chimico-fisici</i>			
<i>Soil washing</i>	Suolo	BTEX, MTBE, C>12, C≤12,	120÷280
Inertizzazione	Suolo	Inorganici, Organo clorurati	100÷250
<i>Trattamenti biologici</i>			
Miscelazione con ammendanti	Suolo	BTEX, MTBE, C>12, C≤12	25÷70
<i>Biopile</i>	Suolo	BTEX, MTBE, C>12, C≤12	60÷120
<i>Landfarming</i>	Suolo	C≤12, BTEX, MTBE	50÷70

Trattamenti fisici

Tra i trattamenti fisici *ex situ*, *on site* ed *off site*, la selezione granulometrica mediante vagliatura rappresenta una delle tecniche maggiormente utilizzate perché efficiente sia dal punto di vista tecnico che economico. Essa viene utilizzata principalmente su suoli contaminati da sostanze inorganiche (es. metalli pesanti) per minimizzare la volumetria del materiale contaminato da avviare a smaltimento, recupero o eventualmente ad interventi di trattamento successivi (es. inertizzazione chimica, *soil washing*, *landfarming*, *biopile*, etc.) attraverso la separazione delle differenti frazioni granulometriche nel terreno. Dopo le operazioni di escavazione, il terreno contaminato viene avviato al trattamento di selezione meccanica mediante l'utilizzo di un vaglio mobile (selezione meccanica *on site*) o presso un impianto esterno (selezione meccanica *off site*) per il frazionamento del terreno in base al diametro delle particelle che lo costituiscono (generalmente si utilizza la macro-suddivisione: $\phi > 70$ mm, $30 < \phi < 70$ mm, $2 < \phi < 30$ mm e $\phi < 2$ mm). Il materiale così trattato può essere avviato in maniera diversificata, in relazione alle frazioni granulometriche separate, a successive attività di smaltimento o recupero in conformità con la normativa vigente in materia di rifiuti oppure, in funzione della tipologia di contaminazione, ad idonee operazioni di trattamento. In generale la scelta di tale tecnica è legata alle caratteristiche granulometriche (percentuale di frazioni grossolane) del materiale da trattare che possono influire sull'efficienza di trattamento.

Trattamenti chimico-fisici

Tra i trattamenti chimico-fisici esistenti l'inertizzazione chimica ed il *soil washing* rappresentano le tecnologie maggiormente testate ed utilizzate su campo internazionale.

L'inertizzazione è essenzialmente un processo costituito da una fase fisica di selezione meccanica del materiale contaminato e da una fase chimica di miscelazione con reagenti opportunamente selezionati in relazione alla tipologia di contaminazione presente. La fase fisica consta di un processo di vagliatura, quale quello descritto in precedenza, mediante il quale separare il materiale fine che deve essere sottoposto al processo di inertizzazione. La fase chimica del processo prevede, invece, la miscelazione del materiale con additivi opportunamente selezionati e dosati in grado di inibire la cessione del contaminante. Prima di attivare il processo chimico di inertizzazione è necessario, quindi, definire la tipologia ed i quantitativi degli additivi da aggiungere, a tale scopo si procede con prove di laboratorio e test pilota in scala ridotta per la calibrazione del processo.

Una fase critica di questo tipo di procedura è costituita dalla natura degli additivi: non sarebbe la prima volta che un rifiuto avviato a trattamento chimico fisico senza, ad esempio, cadmio, ne esca contaminato da questo elemento. La soluzione dei problemi del rifiuto non deve portare a complicazioni inutili, ed evitabili quando si opera con competenza.

Il *soil washing* è una tecnica *ex situ* che si basa sulla separazione del contaminante dalla matrice attraverso un processo di lavaggio in soluzione acquosa mediante uno speciale impianto dedicato che viene fornito da aziende specializzate nella filtrazione industriale (produzione di vasche di decantazione, filtri-prensa, etc).

Il *soil washing* è una tecnica *ex situ* che si basa sulla separazione del contaminante dalla matrice attraverso un processo di lavaggio in soluzione acquosa. Le tappe del processo sono:

- escavazione del terreno;
- rimozione dei detriti;
- aggiunta di acqua ed agenti estraenti;
- filtrazione e lavaggio.

La tecnica è applicabile su terreni prevalentemente sabbiosi. La matrice sabbiosa costituisce il substrato adatto ad una tipologia di trattamento coinvolgente operazioni di lavaggio in quanto le particelle che la costituiscono sono caratterizzate da bassi valori di porosità ovvero bassa capacità adsorbente.

Ci sono due modi di rimozione dei contaminanti:

- Per dissoluzione o sospensione degli stessi nella soluzione acquosa;
- Per concentrazione degli stessi nella frazione fine, separando le sabbie e la breccia per gravità in una macchina detta "*scrubbing unit*".

L'acqua contaminata proveniente dal processo è trattata con le tecnologie adattabili alle sostanze pericolose presenti (Figura 5). La durata del trattamento di *soil washing* è in genere di breve- o medio-termine.



Figura 5. – Un cantiere per *soil washing*, in Svezia. Foto Thomas Liljedahl.

Da: http://www.chem.umu.se/MCN/Presenationer_Broschyter/MCN_Intro_english_web.pdf

I fattori che possono compromettere la buona riuscita del processo sono:

- Alta percentuale di argilla e *silt*;
- Presenza di contaminanti idrofobici che richiedono emulsionanti o solventi organici per la rimozione;
- Miscele complesse di contaminanti richiedono stadi sequenziali di *soil washing*;
- Possono essere richiesti frequenti cambi del rapporto suolo/fluido di lavaggio;
- L'uso di additivi può creare difficoltà nel trattamento delle acque di lavaggio.

Tabella 2. - Efficienza del trattamento di bonifica *soil washing*.

Da: <http://www.metea.uniba.it/database/tecnologie/soilwashing.htm>.

Applicabilità con elevata efficienza

* Applicabilità con efficienza limitata

° Non applicabile

Classe di contaminanti		Terreni sabbiosi	Terreni argillosi
Contaminanti organici	Composti alogenati volatili	#	*
	Composti alogenati semivolatili	*	*
	Composti non alogenati volatili	#	*
	Composti non alogenati semivolatili	*	*
	Policlorobifenili (PCB)	*	*
	Pesticidi alogenati	*	*
	Diossine-Furani	*	*
	Cianuri organici	*	*
Contaminanti inorganici	Metalli volatili	#	*
	Metalli non volatili	#	*
	Amianto	°	°
	Cianuri inorganici	*	*
Contaminanti reattivi	Ossidanti	*	*
	Riducenti	*	*

Il *soil washing* sfrutta il semplice principio per cui i contaminanti si trovano adsorbiti in maggiore quantità sulle particelle fini del terreno, come quelle di cui sono formati i limi e le argille, per la elevata superficie specifica di queste rispetto alle sabbie e ghiaie. I limi e le argille, a loro volta, tendono ad aderire alle sabbie e alle ghiaie. Il processo aiuta proprio a separare limi e argille dalla frazione più grossolana, consentendo, attraverso un processo di lavaggio e separazione granulometrica, di raggiungere l'obiettivo di trasferire tutta la contaminazione alla fase fine. Per essere efficiente, è necessario che esista un ben determinato rapporto tra le frazioni di terreno: si può affermare che il ricorso all'impianto di *soil washing* sia giustificabile e applicabile a tutti quei terreni contaminati caratterizzati da una percentuale di fini ($< 80 \mu\text{m}$) inferiore a circa il 40% in peso.

La tecnica si può applica anche alle ceneri pesanti degli inceneritori RSU.

Trattamento biologico

Tra le tecnologie di trattamento biologico dei suoli il *Landfarming* e le *Biopile* costituiscono una valida alternativa ai trattamenti convenzionali per le loro caratteristiche di semplicità, di costo contenuto e di modesto impatto ambientale. In relazione alla tipologia di suoli da trattare (suoli limosi od argillosi) risulta spesso utile “preparare” i terreni da sottoporre ad azioni di landfarming o biopile mediante ammendamento con “*bulking agents*”.

Landfarming e biopile

Tali tecniche sfruttano la capacità delle popolazioni microbiche indigene di biodegradare i composti idrocarburici in condizioni aerobiche. Da un punto di vista chimico-fisico, i contaminanti presenti nella matrice da bonificare fungono da datori di elettroni e vengono ossidati con una serie di reazioni catalizzate da enzimi, sino alla completa mineralizzazione ad anidride carbonica ed acqua. In queste reazioni l'ossigeno, normalmente prelevato dall'aria, funge da accettore finale di elettroni. Da un punto di vista microbiologico, i contaminanti vengono utilizzati come fonte di carbonio e di energia per la moltiplicazione cellulare di una complessa comunità microbica di batteri, lieviti e funghi normalmente già presente nella matrice da decontaminare essendo sopravvissuta alla pressione selettiva esercitata dalla presenza dei contaminanti stessi. Per quanto riguarda l'impianto di *Biopile* questo necessita di spazi ridotti rispetto all'analogo *Landfarming*. Si tratta di allestire cumuli (*biopile*) di terreno contaminato alti 1÷2 m, dopo aver mescolato il terreno con agenti rigonfianti (*bulking agents*) per assicurare un adeguato passaggio dell'aria durante la fase di esercizio degli impianti. Gli agenti rigonfianti sono, in genere costituiti da segatura, paglia, carta da macero, trucioli. I cumuli devono essere disposti in superfici impermeabilizzate, attrezzate di sistemi drenanti per il recupero del percolato. I cumuli sono coperti con materiale impermeabile all'acqua, ma non all'aria che viene fornita, talvolta, riscaldata, per accelerare i processi di degradazione. Nel caso di trattamento di suoli inquinati da sostanze volatili, si deve prevedere l'installazione di strumenti per il controllo della qualità dell'aria, indispensabili. Il materiale da trattare deve essere vagliato ed omogeneizzato prima dell'allestimento del cumulo. Il sottovaglio, da destinare alla realizzazione della biopila o del campo di *Landfarming*, deve avere la massima omogeneità possibile per ottenere una distribuzione coerente di contaminanti. Se il suolo ha le caratteristiche acide, il pH deve essere corretto con l'aggiunta di calce sino a valori prossimi alla neutralità.

La tecnica *biopile* trova impiego nella bonifica di terreni contaminati da idrocarburi ed analoga alle tecniche di compostaggio (Figura 6).



Figura 6. – *Biopile.*

Materiali adatti per l'ammendamento sono ad esempio prodotti organici espansi (perlite, silice, pomice, etc.) comunemente usati per l'edilizia o per l'agricoltura, *compost* di elevata qualità o cippati di legno. Durante la fase di preparazione del suolo possono essere aggiunti direttamente i nutrienti a base di azoto e fosforo necessari allo sviluppo dei microrganismi, con ampi margini di variabilità si può utilizzare il rapporto C:N:P = 100:5:1. Per assicurare tale bilanciamento si suggerisce l'impiego di fosfato ammonico, fosfato potassico e nitrato ammonico comunemente utilizzati per l'agricoltura.

Tutti gli inquinanti organici biodegradabili presenti in suolo possono essere abbattuti in impianti di *solid phase fermentation* (*Biopile* e *Landfarming*) con l'esclusione di quelli ad elevata volatilità. Le tecniche "bio" hanno trovato impiego nella bonifica di suoli inquinati da petrolio o da prodotti petroliferi. Generalmente, il trattamento con *Biopile* permette di abbattere contaminanti in miscele complesse comprendenti frazioni volatili e concentrazioni non elevate occupando superfici meno estese di quelle necessarie al *Landfarming*. Quest'ultimo, d'altra parte, permette di bonificare suoli contaminati da sostanze non volatili come i fanghi di raffinaria e comunque matrici ad elevate concentrazioni di contaminanti.

Miscelazione con ammendanti

La miscelazione con ammendanti costituisce una valida tecnica preparatoria ai trattamenti biologici sopra ricordati. Il principio sul quale si basa la miscelazione con ammendanti è quello di creare condizioni ottimali allo sviluppo di una flora batterica spontanea in grado di degradare i contaminanti, riducendo i tempi di risanamento.

2.1.4.3. Interventi di bonifica *in situ*

Consistono in tecniche di risanamento chimico-fisiche o biologiche che operano senza escavazione e movimentazione del materiale contaminato (vedi specchio che segue).

<i>Tecnica</i>	<i>Matrice ambientale</i>	<i>Tipologia inquinante</i>	<i>Costi (€/ton)</i>
Trattamenti fisici			
<i>Thermal desorption</i>	Suolo	Inorganici, organici	140÷260
<i>Soil vapor extraction</i>	Suolo	C≤12, BTEX	50÷90
Trattamenti chimico-fisici			
<i>Pump & Treat</i>	Acque	C≤12, C>12, Organo clorurati	≈1÷40 (€/mc)*
ORC	Suolo / Acque	IPA, BTEX, MTBE, C>12, C≤12, Organo clorurati	20÷30
Trattamenti biologici			
<i>Bioventing (SVE)</i>	Suolo	C≤12, C>12	30÷60
<i>Air sparging</i>	Acque	C≤12, BTEX, MTBE	20÷50
<i>Fitoremediation</i>	Suolo / Acque	Inorganici e Organici	15÷45

*A volte basta il “*pump*”, in quanto i limiti di legge per lo scarico in acque superficiali (o per l’ammissione in fognatura) sono molto più tolleranti di quelli per le acque sotterranee.

Trattamenti fisici

Thermal desorption (Desorbimento termico)

E’ una tecnica che si basa sulla vaporizzazione degli inquinanti che vengono così rimossi dal terreno e trasferiti all'aria, la quale dovrà essere adeguatamente trattata per rimuovere gli inquinanti gassosi. Gli impianti hanno la caratteristica di promuovere la sola volatilizzazione degli inquinanti, senza alcuna trasformazione chimica (trasferimento di massa nella fase aeriforme). Il fenomeno del desorbimento si basa sul principio che al crescere della temperatura aumenta la volatilità degli inquinanti presenti nel terreno, facilitandone il trasporto in aria. Essendo l'aria costantemente aspirata dal sistema e ricambiata, non può instaurarsi una situazione di equilibrio stabile tra le due fasi solida e gassosa e quindi ha luogo una progressiva depurazione fino a eliminare ogni presenza residuale. L’efficacia del sistema cresce all'aumentare della temperatura della matrice solida, in base alla capacità di trasporto dell'aria.

I parametri caratteristici di processo sono:

- temperatura massima di esercizio: 450÷480°C
- potenzialità per un impianto mobile: 5÷25 t/h in funzione del tipo di terreno, dell'umidità e della concentrazione dei contaminanti.

In genere si impiegano impianti mobili, a struttura modulare che consentono lo smontaggio, il trasferimento e l’installazione in pochi giorni (<http://www.regione.veneto.it>).

Strippaggio con vapore (*Soil Vapor Extraction*)

Tra i trattamenti chimico-fisici si distingue la tecnica del *Soil Vapour Extraction* (SVE). Il principio fisico della SVE è basato sulla volatilità di molti idrocarburi. Questa tipologia di sostanze è rappresentata in larga parte da molti idrocarburi clorurati (tricloroetilene, tetracloroetilene, cloroformio, metilcloroformio, etc..), da idrocarburi aromatici (benzene, toluene, xileni, etc.) caratterizzati da un’elevata tensione di vapore. La ventilazione in

suolo risulta una tecnica relativamente facile e poco costosa per rimuovere sostanze organiche volatili dalla zona insatura (zona vadosa). L'efficacia del processo è funzione di alcuni fattori, dai quali dipendono sia la mobilità dei contaminanti e sia la permeabilità del suolo all'aria:

- umidità (l'incremento del contenuto d'acqua riduce il flusso d'aria e, quindi, la diffusione);
- contenuto organico (un incremento nell'assorbimento, che solitamente avviene su matrice organica, riduce la concentrazione delle sostanze volatili nell'aria interstiziale e, quindi, riduce la loro diffusione);
- granulometria (in particolare il sistema risulta applicabile in terreni con conducibilità idraulica elevata).

Al fine di estrarre i contaminanti in fase di vapore, vengono realizzati uno o più pozzi di estrazione dei vapori ed il suolo sottoposto a ventilazione forzata con aria, in genere, riscaldata (la tensione di vapore aumenta con la temperatura).

I gas estratti vengono avviati a sistemi di abbattimento degli idrocarburi quali ossidazione termica, ossidazione catalitica o adsorbimento con carboni attivi.

In genere la tecnica SVE è accoppiata al *Bioventing*.

Trattamenti chimico-fisici

Pump and Treat

La “*Pump & Treat*” è oggi comunemente utilizzata nelle operazioni di bonifica e di messa in sicurezza delle acque di falda nel caso in cui l'inquinamento sia dovuto alla presenza di composti relativamente solubili, acquiferi permeabili e soggiacenze della falda che rendono inaccessibili le acque sotterranee con altri sistemi. Il sistema consiste nel creare una depressione piezometrica per mezzo di un sistema di emungimento delle acque sotterranee e nel trattamento dei volumi emunti per mezzo di opportuni impianti, generalmente filtri di adsorbimento con carboni attivi.

I limiti di utilizzo del *Pump & Treat* sono sostanzialmente legati al contesto idrogeologico (es. bassa permeabilità, elevata eterogeneità dell'acquifero), alla tipologia ed alle condizioni di flusso e trasporto degli inquinanti (es. alta mobilità e bassa solubilità dei contaminanti), nonché ai costi di gestione generalmente elevati e proporzionali alla durata dell'intervento.

La depressione piezometrica prodotta con il metodo *Pump & Treat* può rappresentare una valida alternativa alla rimozione di grandi quantità di suolo contaminato, creando una **Barriera Idraulica** che impedisce la migrazione dei contaminanti nel sottosuolo a valle del sito compromesso. Le acque prelevate per mantenere la barriera, contaminate, vengono avviate (se necessario) a trattamento e quindi smaltite secondo legge. Occorre qui anche solo ricordare che i protocolli di campionamento per le acque sotterranee sono diversi da quelli per le acque di scarico (es.: gli elementi in tracce si misurano sul filtrato a 0,45 µm, stabilizzato in HNO₃ mentre nello “scarico” sul tal quale). Inoltre l'eventuale scarico deve essere autorizzato.

Ai sensi dell'art. 124, Capo II, Titolo IV del D. Lgs. 152/2006 (comma 1):

"1. tutti gli scarichi devono essere preventivamente autorizzati."

Uno dei progetti portati a termine negli Stati Uniti impiegando anche la tecnica del *pump & treat* è quello del sito "Superfund" denominato ALCOA, nella baia di Lavaca, in Texas (Figura7).

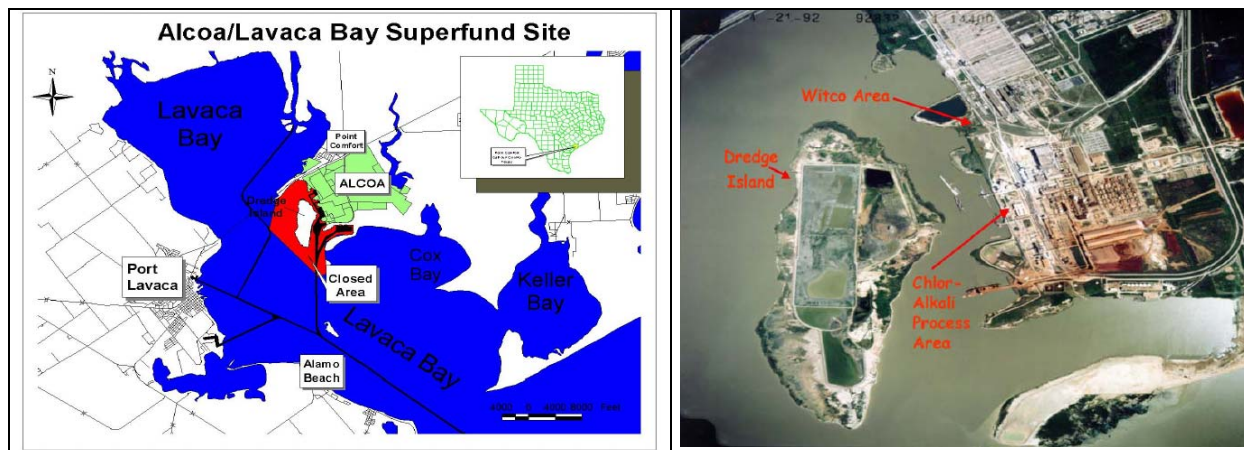


Figura 7. – Il sito da bonificare ALCOA (Fonte: www.epa.gov; EPA Publication date: September 7, 2005).

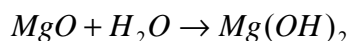
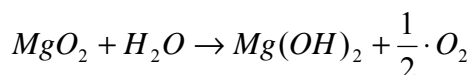
Si tratta di un'area industriale dove dal 1948 al 1980 la PCO *The Aluminum Company of America* (ALCOA) ha prodotto alluminio a partire dall'allumina nel territorio del Point Comfort, una cittadina di poco più di 1000 abitanti a Port Lavaca (10.000 abitanti), sulla Lavaca. L'ALCOA è ancora attiva e produce, oggi, allumina a partire dalla bauxite. Dal 1966 al 1979, ALCOA aveva in esercizio un impianto cloro-soda con celle al mercurio. Le acque di scarico erano immessa nella Baia di Lavaca, dopo un passaggio attraverso una laguna artificiale situata nella Dredge Island e dove veniva arrestata la maggior parte dei fanghi industriali.

Un perimetro di pozzi di monitoraggio è stato messo in opera per controllare se i contaminanti sono in grado di uscire dagli stabilimenti ALCOA. Il sistema è in grado di fornire un ottimo grado di protezione ambientale nei casi in cui altre strategie di bonifica non sono percorribili. Si ritornerà su questo caso più avanti.

Oxygen Release Compound

Si tratta di un metodo brevettato, ORC[®], già ampiamente sperimentato negli Stati Uniti ed in Canada; in ambito europeo è stato impiegato in Olanda, in Danimarca, in Inghilterra ed in Polonia. ORC[®], potenziando l'efficienza dei processi aerobici naturali, fa sì che si crei una barriera all'interno del plume di inquinamento, limitando così la propagazione areale ed innescando principalmente una serie di reazioni chimiche al contatto con l'acqua. L'ambiente, arricchito localmente in O₂, va ulteriormente a creare l'habitat ottimale di proliferazione di microbi aerobici metanogeni, naturalmente già presenti nel sottosuolo, in grado di spezzare, le catene di molecole di un'ampia varietà di componenti organici.

L'applicazione di ORC[®] per interventi sulle falde, prevede il posizionamento del prodotto all'interno di pozzi ubicati nel *plume*, in quantità variabili in ragione dell'entità della contaminazione, delle caratteristiche idrogeologiche e litologiche del sito. Al contatto con l'acqua il composto in questione rilascia ossigeno: il **perossido di magnesio** (MgO₂) viene consumato e trasformato in idrossido, Mg(OH)₂; la stessa reazione avviene per il quantitativo di MgO presente, che viene semplicemente idratato nella forma di idrossido, secondo le seguenti reazioni stechiometriche:



Per entrambi i costituenti, il prodotto finale della reazione risulta essere Mg(OH)₂; la sicurezza di questo materiale è conosciuta, in quanto, la sospensione di idrossido di magnesio in acqua è notoriamente conosciuta come latte di magnesia, prodotto farmaceutico usato come digestivo. L'ossido di magnesio, MgO, è in commercio come additivo vitaminico del bestiame e largamente usato come fertilizzante; MgO₂ e Mg(OH)₂ sono atossici da ingerire e sono entrambi utilizzati come antiacidi; inoltre il perossido di magnesio è largamente utilizzato nei prodotti di odontoiatria, dentifrici e altri prodotti affini. La metodologia è applicabile a bonifiche *in situ* dove altri approcci presentano problemi connessi all'ossigenazione dell'acquifero, come quelli generati da un'eccessiva proliferazione microbica.

Trattamenti biologici

I principali trattamenti biologici sono rappresentati da: *bioventing*, *air sparging*, *bioslurping* e *fitoremediation* di seguito descritti.

Bioventing

Gli interventi di bonifica degli idrocarburi hanno come presupposto essenziale il principio che la maggioranza dei composti idrocarburici è soggetta a biodegradazione ad opera di microrganismi. Gli organismi presenti naturalmente nel sottosuolo dimostrano di avere la capacità di mineralizzare le sostanze contenute nelle benzine, nei gasoli e nelle miscele più pesanti fino al petrolio grezzo, trasformando i composti organici che sono distribuiti sulla matrice solida dell'acquifero o contenuti nei pori.

La mancanza di ossigeno rappresenta il fattore limitante per lo sviluppo di microrganismi destinati a condurre attività degradative sugli idrocarburi; l'ossigeno viene infatti utilizzato come accettore elettronico finale nella respirazione cellulare e pertanto ambienti nei quali sussistono condizioni aerobiche risultano più idonei a processi biodegradativi. Pertanto un aumento del contenuto di ossigeno nel substrato provoca un aumento della popolazione degli organismi che degradano gli idrocarburi e quindi aumenta la percentuale di rimozione degli stessi. L'obiettivo principale del processo di biodegradazione è quello di fornire ossigeno in eccesso al sottosuolo.

Il *Bioventing* consiste appunto nell'introduzione nel sottosuolo di ossigeno gassoso (aria ambiente). La bioventilazione è una tecnica in situ che permette, sotto condizioni adeguate, la degradazione di composti petroliferi da parte di microrganismi autoctoni già presenti nel terreno. Ha lo scopo, infatti, di accelerare il processo di biodegradazione naturale fornendo ai microrganismi ossigeno e nutrienti.

La progettazione del sistema di bonifica mediante *Bioventing* deve prevedere l'acquisizione di dati specifici del sito mediante la realizzazione di test pilota in corrispondenza delle aree contaminate (test respirometrici). Il test di respirazione in situ prevede l'iniezione nel sottosuolo, tramite compressore a diaframma, di aria e di una piccola percentuale di elio. L'elio (puro al 99%) è il gas inerte tracciante per stimare il valore della diffusione dei gas interstiziali nelle zone aerate. L'aria è iniettata nel terreno per un periodo di tempo che va dalle 20 alle 24 ore, tempo sufficiente per esaurire la domanda di ossigeno nella zona d'interesse (Figura 8). Una volta terminata la fase di iniezione d'aria e di elio, i gas interstiziali sono campionati ed analizzati per valutare il tenore di ossigeno, biossido di carbonio e idrocarburi totali. La durata della fase di monitoraggio è determinata sperimentalmente in base alle evidenze offerte dal test.

Il *Bioventing* (BV) e il *Soil Vacuum Extraction* (SVE) sono due tecnologie consolidate di bonifica in situ del sottosuolo. Esse sono caratterizzate dall'operare una ventilazione forzata della zona vadosa (sottosuolo non saturo d'acqua), costituita dal terreno presente al disopra del livello delle acque sotterranee. La ventilazione del sottosuolo permette la decontaminazione della matrice solida sfruttando due proprietà fondamentali dei contaminanti: la volatilità, determinata dalla tensione di vapore e la biodegradabilità. SVE integra BV in quanto trattasi di uno strippaggio termico a mezzo vapore d'acqua.

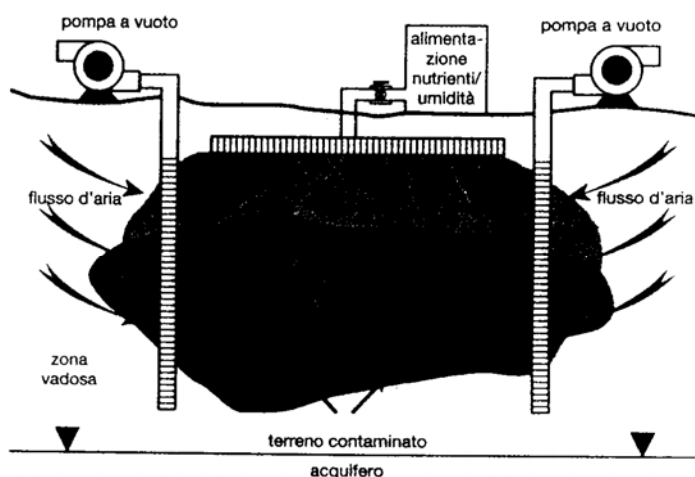


Figura 8. - Schema di impianto di bioventilazione (*bioventing*) con SVE. Da <http://www.regione.veneto.it>.

Air Sparging

L'*Air Sparging* viene applicato a scala reale su terreni contaminati da prodotti petroliferi (idrocarburi alifatici ed aromatici semplici), distillati leggeri del petrolio (benzina, cherosene, benzina avio) ed oli minerali leggeri. Il principio dell'*Air Sparging* è basato sia

sulla volatilità di alcuni composti idrocarburici, sia sul loro poter essere soggetti a biodegradazione ad opera di microrganismi presenti anche all'interno dell'acquifero, dove il sistema di *Air Sparging* viene applicato. L'*Air Sparging* consiste nell'immissione di aria atmosferica in pressione direttamente nell'acquifero al duplice scopo di rimuovere fisicamente (con volatilizzazione) e biodegradare (attraverso la stimolazione della popolazione di batteri eterotrofi già presenti ed in grado di degradare gli idrocarburi disciolti fino alla loro completa mineralizzazione) i contaminanti disciolti nella falda o presenti nella frangia capillare.

Bioslurping

Il *Bioslurping* è utilizzato in caso di contaminazione organica ed, in particolare, quando si è verificato lo sversamento di un prodotto organico più leggero dell'acqua con il conseguente raggiungimento della frangia capillare della falda acquifera. In questa zona il grado di saturazione con acqua di ritenzione aumenta gradualmente verso il basso (frangia capillare sospesa) fino a raggiungere una completa saturazione dei pori già sopra la superficie piezometrica (frangia capillare continua). La migrazione del prodotto, una volta raggiunta la frangia capillare, prosegue orizzontalmente proporzionalmente al contenuto di acqua nei pori. Poco sopra la frangia capillare continua, dove il grado di saturazione in acqua aumenta, i prodotti petroliferi si diffondono lateralmente e creano uno strato di olio surnatante, quindi la fase surnatante non si accumula sopra la superficie piezometrica, bensì sopra la frangia capillare continua.

In questi casi, i processi di risanamento convenzionali del sito prevedono come primo e prioritario intervento il recupero della fase libera al fine di interrompere il continuo rilascio di contaminanti in fase disciolta nelle acque di falda.

Tale intervento avviene con prelievo ad opera di pompe allocate all'interno di pozzi o trincee drenanti realizzate allo scopo (*Free Product Recovery* – FPR).

In un secondo tempo poi, è necessario intervenire con l'implementazione di altre tecnologie di risanamento adeguate per decontaminare la zona vadosa.

Da questo punto di vista la tecnologia di *Bioslurping* è alquanto innovativa in quanto prevede il recupero sotto vuoto assistito del prodotto ed il trattamento di bioventilazione per il risanamento del suolo nella zona vadosa simultaneamente. Diversamente dalle tecnologie convenzionali, la tecnica di bioslurping sfrutta la sinergia di due distinte tecnologie di risanamento, FPR e *Bioventing*, combinando elementi di ambedue tali tecnologie per operare il recupero del prodotto e l'aerazione della zona vadosa. Il sistema “*slurper*” opera un'estrazione in pressione ridotta (10÷60 kPa) nel pozzo di recupero creando così un gradiente di pressione che forza il movimento del prodotto surnatante verso il pozzo. Il sistema induce un leggero abbassamento del livello piezometrico nell'acquifero riducendo così la propagazione orizzontale del prodotto. Il suolo nella zona vadosa è, in questo modo, bioventilato grazie all'attività di aspirazione dei gas interstiziali dal pozzo di recupero. L'azione di gorgogliamento (*slurping*) del sistema *bioslurper* opera ciclicamente tra l'operazione di recupero di liquido (prodotto surnatante e/o acqua di falda) e quella di recupero di gas interstiziali. La portata di estrazione di gas interstiziali dipende da quella di recupero di liquido dal pozzo. Quando l'attività di recupero di prodotto giunge al termine, il sistema di *bioslurper* può essere convertito ad un sistema di *bioventing* convenzionale in modo da completare il risanamento della zona vadosa ottimizzando, tra l'altro, la portata del flusso d'aria.

La combinazione di diversi fattori rendono il sistema di *bioslurping* un metodo economicamente efficace per il risanamento di siti che presentano prodotto surnatante in falda in quanto:

- aumenta l'efficienza di recupero di prodotto surnatante, ciò contrae la durata del trattamento di risanamento;
- minimizza il quantitativo di acqua aspirata e, quindi, i costi di trattamento;
- favorisce il biorisanamento della zona vadosa;
- può essere convertito ad un sistema convenzionale di *Bioventing* ottimizzato allorché le attività FPR sono concluse.

I costi del trattamento di *bioslurping* sono competitivi e talvolta risultano anche minori di quelli dei sistemi “*FPR dual-pump*” convenzionali.

Fitoremediation

La *fitoremediation* è una tecnica di bonifica basata sulla interazione tra microrganismi del suolo ed essenze vegetali. La presenza della pianta stimola il metabolismo microbico mediante rilascio di molecole organiche e contribuisce allo sviluppo della rizosfera. La fitoremediation può rappresentare una soluzione per il recupero ambientale se l'inquinamento del suolo risulta concentrato ad una profondità compatibile con la presenza dell'apparato radicale e se le caratteristiche chimico-fisiche dello stesso risultano adatte alla crescita vegetale (es. granulometria, sostanza organica, capacità di scambio ionico). I meccanismi di azione attraverso cui agisce tale tecnologia possono essere distinti in: fitostabilizzazione, fitoestrazione, fitotrasformazione e rizofiltrazione.

Fitostabilizzazione

La fitostabilizzazione viene definita come la capacità di riduzione della mobilità degli inquinanti per azione fisico-meccanica da parte dell'apparato radicale delle specie vegetali utilizzate nel trattamento. Intervenendo in tal senso il processo di fitostabilizzazione limita al minimo la dispersione degli inquinanti mediante l'erosione e la dissoluzione in soluzione acquosa. Il ricorso a tale tipologia di trattamento risulta indicata per suoli moderatamente inquinati e piuttosto estesi. Lo sviluppo delle piante deve essere favorito da trattamento con ammendanti fosfatici, sostanza organica al fine di aumentare la capacità di immobilizzazione dei metalli pesanti nel suolo.

Fitoestrazione

La fitoestrazione è una particolare tecnica di fitotrattamento che prevede l'utilizzo di particolari piante definite iperaccumulatrici per la loro alta propensione all'assimilazione di composti inorganici e più in particolare di metalli pesanti quali Cd, Ni, Zn, As, Se e Cu. La scelta delle specie vegetali da impiegare nell'applicazione su singolo caso deve essere effettuata sulla base di una serie di parametri tra cui capacità di accumulo, fattore di accumulazione (rapporto tra quota di metalli pesanti presente nel tessuto della pianta e quella contenuta nel suolo prima del trattamento) e produttività in termini energetici (espressa come produzione di sostanza secca per ettaro all'anno in funzione di un riutilizzo della pianta come biomassa).

Complessazione

La complessazione prevede l'utilizzo di alcune piante in grado non solo di assimilare i composti inorganici ma anche di trasformarli, attraverso le loro vie metaboliche, in prodotti di natura chimica differente. Un esempio di tale fenomeno è costituito dalla complessazione dei metalli pesanti che avviene mediante aggregazione alle fitochelatine, una classe di peptidi, e successivo accumulo all'interno delle cellule delle piante.

Rizofiltrazione

Ulteriore tecnologia ad sperimentata nel campo applicativo della decontaminazione mediante impiego di essenze vegetali è costituito dalla rizofiltrazione. Tale tecnica, così come la fitostabilizzazione, si basa essenzialmente sulle capacità fisico chimiche degli apparati radicali di assorbire, concentrare e precipitare gli inquinanti sottraendoli, quindi, alla matrice. La rizofiltrazione costituisce, inoltre, il principio su cui si basa anche il trattamento della matrice liquida (fitodepurazione a flusso orizzontale). Negli ultimi anni particolare attenzione è stata dedicata alle potenzialità di applicazione di tale tecnica alla gestione dei percolati di discarica, già largamente testata in ambito europeo.

L'impiego di sistemi di fitodepurazione nel trattamento dei percolati di discarica consente di creare unità di trattamento a basso impatto ambientale dal punto di vista paesaggistico/naturalistico in quanto si minimizza l'utilizzo di infrastrutture (vasche di trattamento in cemento armato), ed economicamente vantaggioso in quanto si minimizzano i costi di implementazione e gestione dell'intervento rispetto alle tecniche convenzionali (*i.e.*: raccolta e smaltimento periodico off-site presso impianti di depurazione dedicati).

Occorre ricordare che il percolato di discarica è, in genere, caratterizzato da alti valori del COD e relativamente bassi valori di BOD: la domanda di ossigeno è prevalente mente chimica e questo rende il percolato non adatto al trattamento nei normali impianti di depurazione dei liquami domestici. Esiste una **Linea-Guida** governativa, **per gli impianti esistenti**, nell'ambito della BAT per il trattamento chimico-fisico dei rifiuti liquidi che indica nel rapporto $BOD/COD > 0,2$ il parametro per poter accedere ai trattamenti biologici (Supplemento ordinario alla GAZZETTA UFFICIALE Serie generale - n. 130 del 7 giugno 2007).

2.1.5 "Monitored Natural Attenuation" (MNA)

Nel 1943 l'ASTM statunitense rilascia la *Standard Guide for Remediation of Ground Water by Natural Attenuation at Petroleum Release Sites*, aggiornata nel 1998 (ASTM E 1943-98). Si tratta di una guida per verificare l'applicabilità dell'attenuazione naturale insieme con le altre metodologie di bonifica in siti contaminati da prodotti petroliferi presenti nel suolo e/o nelle acque sotterranee (sistemi terrestri). Da oltre un decennio, l'EPA statunitense (*Environmental Protection Agency*) ha riconosciuto il ruolo fondamentale dell'**attenuazione naturale** nei processi di recupero naturale di siti contaminati in sistemi terrestri (U.S. EPA, 2001_a).

Nel 1999, l'*Office of Solid Waste and Emergency Response* (OSWER) dell'EPA produce la versione finale del documento intitolato "*Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites*" (Direttiva n° 9200.4-17P, pubblicata nel Federal Register del 10 maggio 1999, vol. 64, n° 89). La *Monitored Natural Attenuation* (MNA) viene, in questo documento, definita come l'insieme di quei processi naturali che permettono di raggiungere gli obiettivi di bonifica in tempi paragonabili con quelli della bonifica attiva, sotto un adeguato monitoraggio. Si tratta di processi *in situ* che agiscono attraverso fenomeni di biodegradazione, dispersione, diluizione, adsorbimento, volatilizzazione, stabilizzazione chimica e/o biologica, trasformazione, distruzione dei contaminanti. Ideali le applicazioni in siti dove i contaminanti hanno uno scarso potenziale di migrazione. Sinonimi di MNA: "*intrinsic remediation*", "*intrinsic bioremediation*", "*passive bioremediation*", "*natural recovery*", "*natural assimilation*".

La MNA, tradotta con i termini **Attenuazione Naturale Controllata** (Guerini e Susanni, 2000), sta ricevendo anche in Italia un'attenzione, almeno teorica, crescente: ad esempio il Piano Provinciale delle Bonifiche dei Siti Inquinati di Livorno attualmente in vigore la menziona come percorso attivabile, seppure in carenza di normativa specifica. Oltre oceano è argomento trattato in libri specialistici (Yong e Mulligan, 2004). La MNA è un processo che, comunque, si attiva in tutti i siti contaminati, con maggiore o minore efficacia a seconda di caratteristiche specifiche che dipendono dalla proprietà ambientali e dalle proprietà chimico-fisiche dei contaminanti. I meccanismi d'azione della MNA si possono ricondurre ai tre seguenti:

- Trasformazione dei contaminanti in sostanze meno tossiche attraverso meccanismi di trasformazione chimica mediata, o meno, da organismi viventi;
- Riduzione della concentrazione dei contaminanti in modo da portare ad un contenimento del livello di esposizione degli organismi viventi;
- Riduzione della mobilità e della biodisponibilità attraverso meccanismi di adsorbimento su matrici solide (es.: suoli, sedimenti).

L'adozione di una strategia MNA non comporta l'eliminazione delle attività di caratterizzazione del sito, valutazione del rischio, comparazione delle alternative percorribili, monitoraggio, e l'eventuale adozione di misure straordinarie (*contingency measures*), quando la strategia di recupero non si dimostra efficace.

2.2. La tutela dei sistemi acquatici

Aree industriali dimesse in siti pesantemente antropizzati possono interessare sistemi terrestri ed acquatici (Figura 9).



Figura 9. - Vista aerea del sito in fase di bonifica dell'*Imperial Wharf Gasworks* a Fulham, Londra, UK (Baylis e Allenby, 2006).

Il sito della figura che precede era sede di un impianto di distillazione del litantrace bituminoso¹⁶ per produrre gas di carbone, coke, bitume e liquor ammoniacale. Il terreno era pesantemente contaminato da idrocarburi alifatici ed aromatici, con un'importante componente di IPA (idrocarburi policiclici aromatici), oltre ad elementi in tracce, cianuri e zolfo. In casi del genere, la contaminazione interessa anche il sistema acquatico confinante.

I sistemi acquatici sono anche spesso bersaglio diretto della contaminazione: negli anni 50÷60 l'assenza di normative a tutela delle acque ha causato un succedersi di eventi dei quali solo dopo molti anni ci si è resi conto degli effetti. Sotto un "mare blu" vi possono essere sedimenti non contaminati (Figura 10), contaminati in vario grado, oppure materiali che, a prescindere dal fatto che siano contaminati o meno, non sono sedimenti marini (Figura 11).



Figura 10. – Acque e sedimenti della Rada di Augusta (Sicilia; luglio 2008).

¹⁶ Litantrace bituminoso (*bituminous coal*): è il carbone più comunemente utilizzato nel commercio internazionale per la produzione di energia elettrica. Le sue sostanze volatili variano dal 14% ad oltre il 40%.

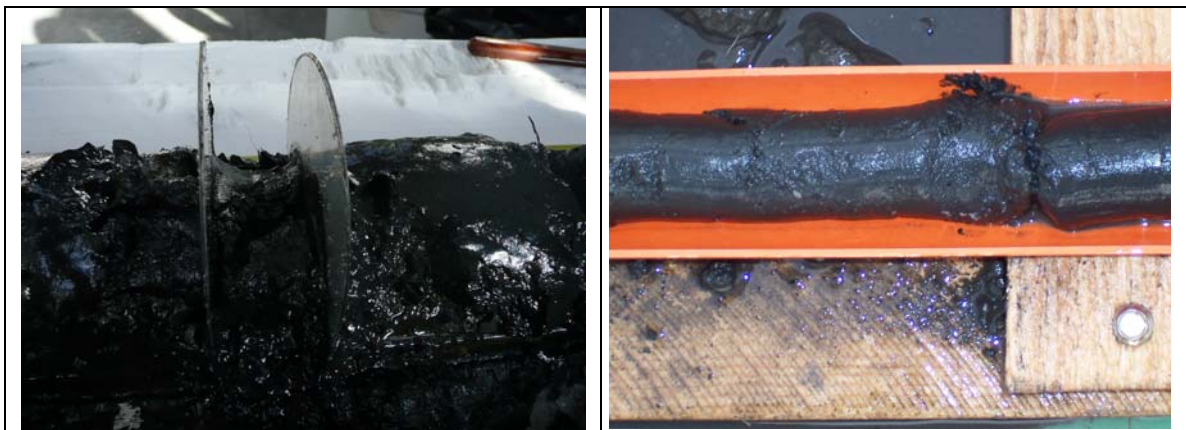


Figura 11. – “Sedimenti” marini e d’acqua dolce.

Le strategie proposte per combattere l’inquinamento idrico pongono particolare attenzione ad una lista di sostanze prioritarie. Queste sono state individuate sulla base di analisi di rischio incentrate sulla determinazione dell’ecotossicità acquatica e della tossicità di ritorno sulla specie umana via i sistemi acquatici. Si parla di rischio “intrinseco”, legato alla natura delle diverse sostanze, più che alle caratteristiche del sistema in cui vengono immesse. Nuovi standard di qualità dovranno essere adottati per le acque superficiali, per i sedimenti, per gli organismi acquatici. L’armonizzazione di questi potrà essere via via perfezionata tenendo conto dei meccanismi di partizione dei contaminanti, migliorando le conoscenze sui fenomeni che ne governano il destino ambientale.

La Direttiva Quadro, con l’Allegato X (Decisione 2455/2001/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 20 novembre 2001) indica un elenco di sostanze prioritarie, che comprende pesticidi, elementi in tracce, prodotti *anti-fouling*, cloroparaffine, contaminanti globali ... che, paradossalmente, può risultare fuorviante allo scopo di un’azione di monitoraggio dello stato di contaminazione di un ecosistema acquatico.

La Direttiva Quadro (2000/60 CE) ha per finalità la protezione ed il miglioramento della qualità degli ecosistemi acquatici, la promozione di usi sostenibili dell’acqua, la riduzione o eliminazione degli inquinanti pericolosi, il controllo delle inondazioni, in modo da portare al mantenimento o al recupero del "Buono Stato" al 2015.

Con l’Allegato VIII della Direttiva 2000/60/CE sopra richiamata si fornisce un “elenco indicativo dei principali inquinanti”. Questo comprende:

1. Composti organoalogenati e sostanze che possono dare origine a tali composti nell’ambiente acquatico;
2. Composti organofosforici;
3. Composti organostannici;
4. Sostanze e preparati, o i relativi prodotti di decomposizione, di cui è dimostrata la cancerogenicità o mutagenicità e che possono avere ripercussioni sulle funzioni steroidea, tiroidea, riproduttiva o su altre funzioni endocrine connesse nell’ambiente acquatico o attraverso di esso;
5. idrocarburi persistenti e sostanze organiche tossiche persistenti e bioaccumulabili;
6. cianuri (da intendersi, probabilmente "cianuri liberi");
7. metalli e relativi composti;
8. arsenico e relativi composti;
9. biocidi e prodotti fitosanitari;
10. materia in sospensione;
11. sostanze che contribuiscono all’eutrofizzazione (in particolare nitrati e fosfati);
12. sostanze che hanno effetti negativi sul bilancio dell’ossigeno (e che possono essere misurate con parametro come la BOD, COD, etc.).

Se proviamo a pensare di mettere in pratica le indicazioni dell'Allegato VIII, in fase di individuazione della pressione antropica in un determinato distretto idrografico, ci rendiamo conto della difficoltà oggettiva della predisposizione di un Regolamento Attuativo della norma, demandato ai singoli Paesi membri dell'UE. Ed ecco come si comportano i Governi: con Decreto 6 novembre 2003, n° 367 il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio ha emanato il Regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell'art. 3, comma 4, del D. Lgs. 11 maggio 1999, n° 152.

Testuale: Le Regioni individuano le sostanze pericolose da controllare in funzione della loro potenziale presenza... omissis..

Se si procede come per la norma in materia di Valutazione d'Impatto Ambientale (VIA), le competenze affidate al Governo centrale vengono trasferite a cascata alle Regioni, poi alle Province e ai Comuni. Considerata la "potenza di fuoco" delle strutture in forza presso gli Enti Locali, non è difficile spiegarsi perché a volte i procedimenti impiegano tempi lunghi. Scorrendo l'elenco indicativo dei principali inquinanti, nonché la lista delle sostanze prioritarie (che, nel prossimo futuro non potrà che allungarsi), viene da domandarsi quanta acqua, quanti sedimenti, quanti organismi e, soprattutto quale sforzo di lavoro ed economico saranno necessari per le analisi. Ai tempi dell'atrazina (anni Ottanta), una signora proprietaria di un lago artificiale si rivolse ai nostri laboratori chiedendo di effettuare "tutte le analisi". Mi permisi di far notare alla signora che prima di muovere la macchina delle analisi, occorreva analizzare il problema per restringere il campo d'azione. Se si trattava di un erbicida, avremmo dovuto indirizzarci sul quel composto o sui suoi derivati e cercare di capire cosa fosse accaduto.

La macchina delle analisi costa tempo, denaro, impegno umano che non possono essere impiegati a caso. La lista dell'Allegato VIII è un'affermazione di principio indiscutibile, ma difficilmente praticabile, oltre ad essere ricca di imprecisioni. Per cercare "tutti" gli inquinanti possibili (senza prima individuare i probabili), l'azione legislativa, paradossalmente, perde tragicamente di efficacia e cade in una sorta di Babele dalla quale occorrerà uscire, prima ancora di entrarci.

2.2.1. Le imprecisioni: inevitabili

Venendo alle imprecisioni, di seguito qualche esempio:

Composti organoalogenati e sostanze che possono dare origine a tali composti nell'ambiente acquatico.

I processi di sanitarizzazione delle acque ad uso potabile, come pure i processi di trattamenti *anti-fouling* delle griglie di presa per le acque di raffreddamento di impianti industriali o centrali termo-elettriche, fanno uso di anche di sostanze ossidanti alogenate che danno origine a trihalometani (più precisamente: cloroformio, bromoformio, diclorobromometano, dibromoclorometano). Questi tendono a trasferirsi in aria dopo un tempo più o meno lungo trascorso nei corpi idrici ricevuti le acque trattate. Una ricerca di questi composti in acque non turbolente potrà dare facilmente positività anche oltre la tolleranza di cui al D.Lgs. 2 febbraio 2001, n° 31 che stabilisce i limiti per le acque destinate ad uso potabile. Il cloro attivo deve essere sempre disattivato (con tiosolfato di sodio), come pure, l'azione di tossici potrà essere mascherata dalla presenza di fertilizzanti o comuni nutrienti nell'esecuzione di saggi di tossicità con le alghe (Sbrilli *et al.*, 1998).

Se poi si cercano contaminanti globali, come i policlorobifenili, sarà facile incorrere in “problemi”: la vecchia norma per le bonifiche stabiliva che per l’uso residenziale ed a verde il limite per i suoli a 0,001 mg/kg. Applicando la vecchia norma dei suoli, i PCB nei sedimenti sicuramente avrebbero superato il limite per l’uso verde. Valori di 2÷15 µg/kg si trovano nei sedimenti di laghi alpini d'alta quota (Grimalt *et al.*, 2004). Con il D. Lgs. 152/2006 , Tab. 1 in Allegato 5 alla Parte IV, colonna A) il limite per i PCB è divenuto 0,06 mg/kg, ma anche questo non è difficile da superare (Figura 12).

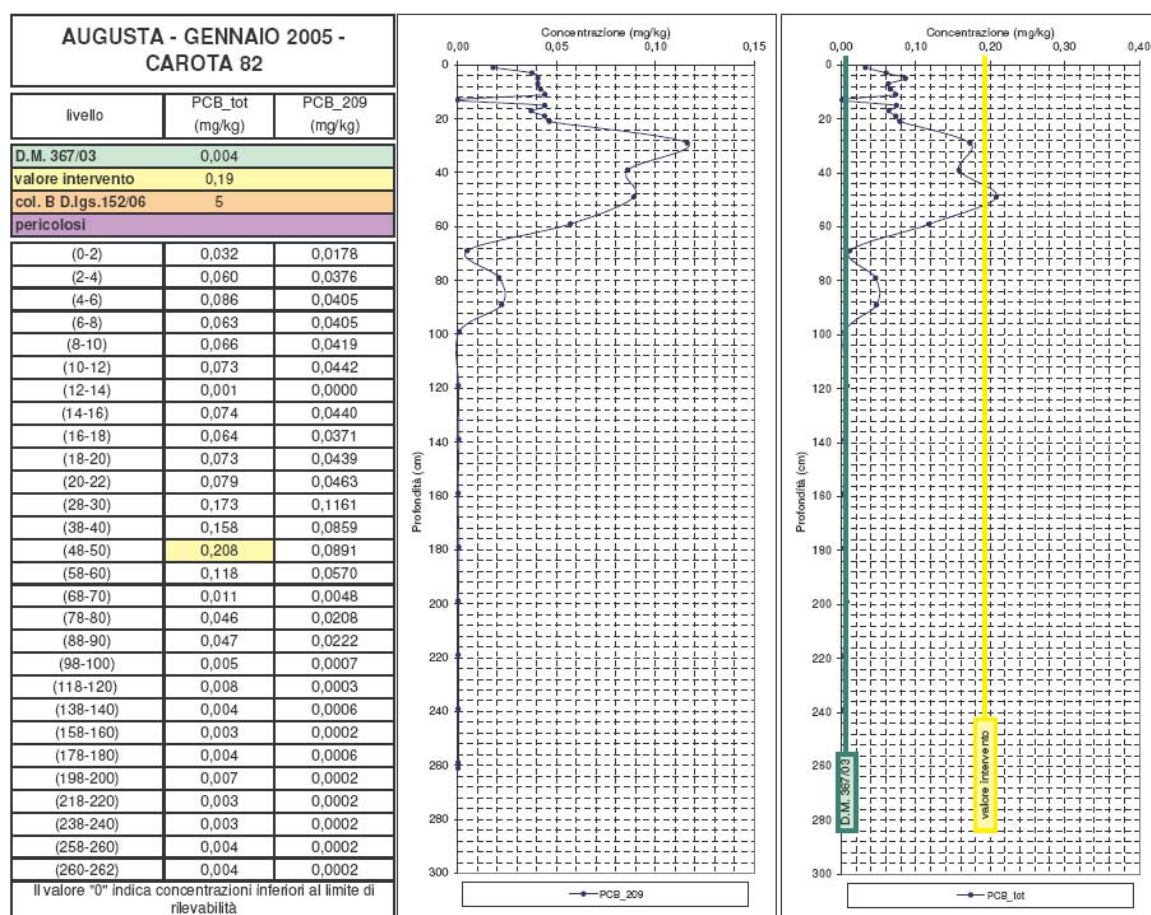


Figura 12. - Profilo PCB in una carota di sedimento da una postazione nella Rada di Augusta non particolarmente contaminata. Fonte: ICRAM (ora ISPRA).

Una riduzione della frazione di carbonio organico presente nei sedimenti può diminuirne l'affinità per sostanze idrofobe come i PCB, permettendone un avvicinamento ai nuovi standard di qualità già adottati nella normativa nazionale (vedi Tabella 2 in Allegato A al Decreto 6 novembre 2003, n. 367, Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio. Regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose; abrogata dal D. Lgs. 152/2006).

I nuovi standard di qualità per i sedimenti di ambienti marino-costieri, lagune e stagni di costa indicano una concentrazione di 8 µg/kg come SQA-MA, ovvero come valor medio su base annuale, come sommatoria di 13 congeneri come indicato nella *nota 5* in Tabella 3/B del Decreto 8 novembre 2010 del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, in vigore dal 22 febbraio 2011.

La “media annuale” ben si applica ai contaminanti aeriformi, dove le concentrazioni-limite sono strettamente dipendenti, oltre che dal livello di contaminazione, dalla finestra di tempo scelta per ricavare la misura media. Una media annuale delle concentrazioni sostanze fortemente idrofobiche in una matrice come quella dei sedimenti su livelli che, di per sé escludono la presenza di apporti in essere, non mi sembra avere giustificazione.

Con oltre 3 milioni di tonnellate di PCB immesse nei sistemi naturali della Terra, sarà difficile rientrare nello standard di qualità anche nel 2015, considerata l’inerzia del Pianeta ed il fatto che i PCB non sono più in uso solo nei Paesi sviluppati, che in alcuni casi continuano a produrli per quelli in via di sviluppo.

Per gli organoalogenati, solo definirne la lista, che include policlorodibenzo-*para*-diossine e dibenzofurani (PCDD/F) e cloroparaffine C₁₀-C₁₃ non sarà cosa da poco. Di queste ultime non si sa molto, se non che stanno creando qualche problema in più alle linee analitiche: di fatto non esiste ad oggi una metodica analitica accreditata. Per PCDD/F, non si deve dimenticare che derivano non solo dalla combustione di rifiuti solidi urbani e assimilabili, ma anche dal consumo di combustibili, inclusi quelli per autotrazione. Il “fondo” di PCDD/F nei sedimenti di corsi d’acqua, laghi, lagune o stagni costieri in corrispondenza di aree urbane è spesso dell’ordine di qualche pg/g, come concentrazione tossica equivalente (TEC), superiore ai 2 pg equivalenti per grammo (ovvero: ng/kg) indicati in Tabella 3/B del Decreto 8 novembre 2010 del Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare sopra ricordato.

Per le sostanze e preparati, o i relativi prodotti di decomposizione, di cui è dimostrata la cancerogenicità o mutagenicità e che possono avere ripercussioni sulle funzioni steroidea, tiroidea, riproduttiva o su altre funzioni endocrine connesse nell’ambiente acquatico o attraverso di esso, si lascia intendere una equivalenza sostanziale tra cancerogeno e mutageno. E’ da tempo dimostrato come le sostanze mutagene possono avere la stessa probabilità di essere cancerogene di quelle non mutagene. Ad esempio, il test di Ames sulle retromutazioni di ceppi di salmonella o l’*umu* test presentano un valore di concordanza dell’ordine del 65% (Reifferscheid e Heil, 1996), forse non troppo distante dalla relazione casuale (concordanza del 50%). Zeiger (2001) osserva che la maggior parte delle sostanze mutagene sulla *Salmonella* producono mutazioni *in vitro* in colture cellulari. Questo non comporta, automaticamente, fenomeni di cancerogenesi in animali di laboratorio in quanto l’insorgenza di un tumore è tipicamente il risultato di una successione di eventi dei quali il danno genetico ne rappresenta solo il primo.

Se si passa a considerare i meccanismi riproduttivi, questi sono molto delicati e possono essere compromessi con quasi tutte le sostanze note, con dosi o livelli di esposizione opportuni: non sarà facile riuscire a definire, in modo stabile, la lista delle sostanze che appartengono a questo gruppo.

Idrocarburi persistenti e sostanze organiche tossiche persistenti e bioaccumulabili

La persistenza non è una proprietà intrinseca delle sostanze, ma dipende anche dalla capacità di ricambio del sistema (Bacci, 1994). In determinate condizioni sostanze facilmente degradabili divengono persistenti (perché reimmesse continuamente), mentre sostanze non degradabili possono essere persistenti in alcuni comparti di sequestro (es. sedimenti), con un modesto ritorno in rete alimentare. La octaclorodibenzo-*p*-diossina (OCDD) è ubiquitaria e persistente, ma di scarso significato tossicologico. Nonostante questo, nella norma si è deciso di adottare, per tale sostanza, un Fattore di Equivalenza

Tossica rispetto alla "Diossina di Seveso" (2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-diossina) dieci volte superiore a quello indicato dalla WHO nella riunione di esperti di Stoccolma (Svezia) nel giugno 1997 (10^{-3} contro 10^{-4} ; van Leeuwen *et al.*, 2000; confermato nel Decreto 8 novembre 2010 di cui sopra). E' probabile che questa eccessiva cautela provochi più di un problema, in sede di applicazione dei nuovi standard di qualità, anche in considerazione del fatto che la OCDD che si ritrova, ad esempio, nei sedimenti di sistemi acquatici può derivare da una sintesi *de novo* in atmosfera a partire da vapori di pentaclorofenolo (Baker e Hites, 2000).

Infine, ricerche recenti ed ancora in corso stanno dimostrando che, quando i livelli di PCB e PCDD/F sono "bassi", i.e.: intorno al ng/kg come equivalenti "Seveso" in un suolo o un sedimento, diviene fondamentale l'esame della composizione della miscela per comprendere se ci si trovi di fronte ad un evento di contaminazione locale, anche non recentissimo, ma prossimo nello spazio, oppure si sta osservando una fluttuazione naturale di livelli di contaminazione di lunga gittata (sono anche, notoriamente, contaminanti globali; Calamari *et al.*, 1991):

- ✓ I dodici PCB coplanari (*non-orto* e *mono-orto*) superano il 10% del totale dei PCB in prossimità di aree di impiego, anche se non recentissimo (Bacci e Caneschi, 2011), mentre non raggiungono il 5% se prodotti da trasferimenti a lunga distanza.
- ✓ Nei campioni di suolo superficiale le "diossine" sono "vicine" quando la componente dei dibenzofurani, in genere più contenuta, supera la metà di quella delle diossine (Vives *et al.*, 2008).

2.2.2. La ricerca dei contaminanti da una lista preconfezionata

L'Ecotossicologia si collocava nella normativa come da D. Lgs. 11 maggio 1999, n° 152 modificato dal D. Lgs. del 18 agosto 2000, n° 258, tra SECA (Stato Ecologico dei Corsi d'Acqua) e SACA (Stato Ambientale dei Corsi d'Acqua). La Parte III del D. Lgs. 152/2006, con Capo I, Titoli II si poneva il problema del raggiungimento degli obiettivi di qualità ambientale delle risorse idriche (per specifica destinazione): entro il 23 dicembre 2015 si dovrà raggiungere il "buono" stato, mantenendo lo stato "elevato" dove già raggiunto o conservato. Con l'art. 78 (standard di qualità per l'ambiente acquatico) si afferma che i "Piani di Tutela delle Acque" contengono gli strumenti per il conseguimento degli standard di qualità, come da Allegato I al dispositivo di legge richiamato sopra. L'Allegato I ora richiamato sostituisce ad ogni effetto il Decreto Ministeriale n. 367 del 6 novembre 2003. In Allegato 4: Piani di Gestione dei Bacini Idrografici e Piani di Tutela delle Acque.

I Piani di Tutela delle Acque avrebbero dovuto essere adottati entro il 31 dicembre 2007.

Il Dlgs 152/06 prevedeva la soppressione delle Autorità di bacino ex L 183/89 (art. 63, comma 3) e l'istituzione delle nuove Autorità di bacino distrettuali (art. 63, comma 1) rimandando a un DPCM (da emanarsi entro 30 giorni dalla emanazione della parte III del Dlgs) il trasferimento delle funzioni e del personale dalle vecchie autorità a quelle nuove (art. 63, comma 2). Con l'adozione del decreto legislativo correttivo 284/2006 del 8 novembre 2006 sono state prorogate le Autorità di bacino già individuate con la legge 183/89, senza tuttavia attribuire le competenze delle nuove entità distrettuali, cosa che sarebbe dovuta avvenire con un ulteriore decreto legislativo correttivo mai arrivato a compimento (Pineschi, 2008).

Il cambio di Governo non ha facilitato il processo di adeguamento alla norma comunitaria. I Piani di Gestione dei Bacini non sono ancora stati prodotti, e tantomeno, adottati. Il Parlamento, con la Legge n. 101 del 06/06/2008 (pubblicata sulla G.U.R.I. n. 132 del 07/06/2008), ha convertito, con modifiche il D. L. 59/2008, contenente, all'art. 3 modifiche all'art. 77 del D. Lgs. n. 152/2006 (che disciplina l'individuazione ed il perseguimento di obiettivi di qualità ambientale dei corpi idrici), riscrivendo i commi 6 e 7 ed aggiungendo un comma 10-bis, al fine di superare i rilievi mossi dalla Commissione europea:

...omissis...

Art. 3.

Modifiche al decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, e successive modificazioni, recante norme in materia ambientale in attuazione della direttiva 2000/60/CE. Esecuzione della sentenza della Corte di giustizia resa in data 12 gennaio 2006, nella causa C-85/05. Procedura di infrazione n. 2004/59.

1. All'articolo 77 del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, e successive modificazioni, sono apportate le seguenti modificazioni: a) il comma 6 è sostituito dal seguente:

«6. Le regioni possono motivatamente prorogare il termine del 23 dicembre 2015 per poter conseguire gradualmente gli obiettivi dei corpi idrici purché non si verifichi un ulteriore deterioramento dello stato dei corpi idrici e sussistano tutte le seguenti condizioni:

a) i miglioramenti necessari per il raggiungimento del buono stato di qualità ambientale non possono essere raggiunti entro i termini stabiliti almeno per uno dei seguenti motivi:

1) i miglioramenti dello stato dei corpi idrici possono essere conseguiti per motivi tecnici solo in fasi successive al 23 dicembre 2015;

2) il completamento dei miglioramenti entro i termini fissati sarebbe sproporzionalmente costoso;

3) le condizioni naturali non consentono il miglioramento del corpo idrico nei tempi richiesti;

b) la proroga dei termini e le relative motivazioni sono espressamente indicate nei piani di cui agli articoli 117 e 121;

c) le proroghe non possono superare il periodo corrispondente a due ulteriori aggiornamenti dei piani di cui alla lettera b), fatta eccezione per i casi in cui le condizioni naturali non consentano di conseguire gli obiettivi entro detto periodo;

d) l'elenco delle misure, la necessità delle stesse per il miglioramento progressivo entro il termine previsto, la giustificazione di ogni eventuale significativo ritardo nella attuazione delle misure, nonché il relativo calendario di attuazione delle misure devono essere riportati nei piani di cui alla lettera b). Le informazioni devono essere aggiornate nel riesame dei piani.»;

b) il comma 7 è sostituito dal seguente:

«7. Le regioni, per alcuni corpi idrici, possono stabilire di conseguire obiettivi ambientali meno rigorosi rispetto a quelli di cui al comma 4, qualora, a causa delle ripercussioni dell'impatto antropico rilevato ai sensi dell'articolo 118 o delle loro condizioni naturali, non sia possibile o sia esageratamente oneroso il loro raggiungimento. Devono, in ogni caso, ricorrere le seguenti condizioni:

a) la situazione ambientale e socioeconomica non consente di prevedere altre opzioni significativamente migliori sul piano ambientale ed economico;

b) la garanzia che:

1) per le acque superficiali venga conseguito il migliore stato ecologico e chimico possibile, tenuto conto degli impatti che non potevano ragionevolmente essere evitati per la natura dell'attività umana o dell'inquinamento;

2) per le acque sotterranee siano apportate modifiche minime al loro stato di qualità, tenuto conto degli impatti che non potevano ragionevolmente essere evitati per la natura dell'attività umana o dell'inquinamento;

c) per lo stato del corpo idrico non si verifichi alcun ulteriore deterioramento;

d) gli obiettivi ambientali meno rigorosi e le relative motivazioni figurano espressamente nel piano di gestione del bacino idrografico e del piano di tutela di cui agli articoli 117 e 121 e tali obiettivi sono rivisti ogni sei anni nell'ambito della revisione di detti piani.»;

c) dopo il comma 10 è aggiunto il seguente:

«10-bis. Le regioni non violano le disposizioni del presente decreto nei casi in cui:

a) il mancato raggiungimento del buon stato delle acque sotterranee, del buono stato ecologico delle acque superficiali o, ove pertinente, del buon potenziale ecologico ovvero l'incapacità di impedire il deterioramento

del corpo idrico superficiale e sotterraneo sono dovuti a nuove modifiche delle caratteristiche fisiche di un corpo idrico superficiale o ad alterazioni idrogeologiche dei corpi idrici sotterranei;

b) l'incapacità di impedire il deterioramento da uno stato elevato ad un buono stato di un corpo idrico superficiale sia dovuto a nuove attività sostenibili di sviluppo umano purché sussistano le seguenti condizioni:

- 1) siano state avviate le misure possibili per mitigare l'impatto negativo sullo stato del corpo idrico;
- 2) siano indicate puntualmente ed illustrate nei piani di cui agli articoli 117 e 121 le motivazioni delle modifiche o delle alterazioni e gli obiettivi siano rivisti ogni sei anni;
- 3) le motivazioni delle modifiche o delle alterazioni di cui alla lettera b) siano di prioritario interesse pubblico ed i vantaggi per l'ambiente e la società, risultanti dal conseguimento degli obiettivi di cui al comma 1, siano inferiori rispetto ai vantaggi derivanti dalle modifiche o dalle alterazioni per la salute umana, per il mantenimento della sicurezza umana o per lo sviluppo sostenibile;
- 4) per motivi di fattibilità tecnica o di costi sproporzionati, i vantaggi derivanti dalle modifiche o dalle alterazioni del corpo idrico non possano essere conseguiti con altri mezzi che garantiscono soluzioni ambientali migliori.».

...omissis...

Prima o poi si sarebbe dovuto procedere alla misura o alla valutazione dello Stato Ecologico dei corsi d'acqua (SECA) e del corrispondente Stato Ambientale (SACA). Il valore di SECA si ottiene incrociando gli indici ricavati dai descrittori LIM (Livello di Inquinamento da Macrodescrittori, derivato dai sette parametri macrodescrittori chimici e microbiologici: Azoto nitrico, Azoto ammoniacale, Ossigeno disciolto, BOD.5, COD, Fosforo totale, *Escherichia coli* o, in alternativa, il 90% del valore dei Coliformi Fecali; Spaggiari e Franceschini, 2000) e di IBE (Indice Biotico Esteso ricavato dallo studio della comunità macrobentonica del corso d'acqua).

Lo Stato Ambientale del corso d'acqua (SACA) deriva dall'incrocio dello stato ecologico con lo stato chimico (si può distinguere un SECA derivante dalle indagini svolte sulla colonna d'acqua da un SECA complessivo che prende in considerazione anche lo stato dei sedimenti). Lo Stato Chimico viene definito in base al superamento di valori soglia per microinquinanti o sostanze chimiche pericolose.

La Direttiva Quadro (All. V), fornisce i criteri di classificazione dei corpi idrici e l'Ecotossicologia viene chiamata in causa con la procedura per la fissazione degli standard di qualità chimica (Sbrilli, 2000). La contestualizzazione degli studi sulla distribuzione di microcontaminanti permetterà di rilevare le criticità presenti, se del caso, e le necessità d'intervento. Come già ricordato sopra, l'art. 2 del D. 6 novembre 2003, n° 367 emanato dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio recitava, al primo comma: "Le regioni individuano le sostanze pericolose da controllare in funzione della loro potenziale presenza: a) nei cicli industriali; b) negli scarichi in fognatura e nei corpi idrici ricettori; c) nelle produzioni agricole; d) in ogni altro centro di attività che possa determinare situazioni di pericolo attraverso inquinamento di origine diffusa nell'ambiente idrico".

Lo sforzo richiesto dalla UE e la confusione apportata dalle nuove norme chiamava la necessità di una pianificazione degli interventi in modo da razionalizzare gli impieghi di risorse umane, tecnologiche e finanziarie. Importante sottolineare che la normativa europea non intendeva indicare priorità, ma elenchi di sostanze prioritarie (vedi la Rettifica della citata Direttiva, pubblicata nella Gazzetta ufficiale delle Comunità europee L 327 del 22 dicembre 2000): le priorità d'intervento dovranno essere definite caso per caso dalle regioni.

Se è vero che le proprietà delle sostanze, più che quelle dei sistemi naturali, ne guidano le traiettorie ambientali ed il destino finale, è altrettanto vero che lo studio della

contaminazione deve essere contestualizzato: rimanendo nel tema delle acque interne, zone urbane, periurbane o agricole risentiranno in diversa misura della contaminazione locale, ma in ugual misura di quella a medio e lungo raggio. Pertanto sarà necessario individuare i valori di fondo specifici del sito sia per le sostanze naturali (es. gli elementi in tracce come As, Cd, Hg ..) che per le sostanze generate dall'uomo ("xenobiotici") o la cui immissione nei sistemi naturali è stata fortemente accelerata dall'uomo (molti idrocarburi policiclici aromatici, polifosfati, nitrati ..). Il rischio che si corre è quello di trovare ovunque gli stessi contaminanti, con meraviglia, dimenticando che si tratta, magari, di contaminanti globali (Bacci, 1994). La rimozione o il controllo di questi ultimi richiede tempi piuttosto lunghi, legati all'inerzia del sistema.

Il Buono Stato di un sistema acquatico naturale (Figura 13), anche se in parte compromesso dalle attività umane, spesso non ha molto a che vedere con la tossicologia di laboratorio. Inoltre si rischiano artefatti, falsi positivi (Viganò *et al.*, 2003) positività falsamente attribuite o, comunque, indagini fuori luogo in grado anche di fornire risposte ottime, ma a domande sbagliate. Le ragioni di fondo di questa asserzione stanno nelle seguenti considerazioni:

- 1) i sistemi naturali acquatici soffrono anche per l'immissione di sostanze non tossiche: si pensi al potere modificante di un eccesso di nutrienti;
- 2) la tossicologia deve fornire livelli di pericolo per le sostanze tossiche, ma questi non devono essere raggiunti, e tanto meno superati, nei sistemi naturali;
- 3) la presenza di elevati livelli di alcune sostanze tossiche note, magari presenti per anomalie naturali in forme non biologicamente attive, può portare ad attribuire a queste effetti dovuti ad altri fattori, non considerati.



Figura 13. – Il “buono stato”, anzi ottimo, di un corso d’acqua. Magari con qualche tracciante chimico apparentemente fuori posto.

Sempre più spesso, il nemico da battere in materia di qualità dei corsi d’acqua è la mancanza di acqua (Figura 14).



Figura 14. – Il nemico da battere non è uno o più contaminati della lista di sostanze prioritarie. Manca l’acqua per più di 100 d/anno.

Nel caso ci si ritrovi di fronte a fenomeni di contaminazione importanti è opportuno, al contrario, impiegare strumenti idonei a rilevare il danno biologico. In presenza di sostanze genotossiche si possono impiegare saggi come quello dei “micronuclei” (Costa *et al.*, 2008; Figura 15).

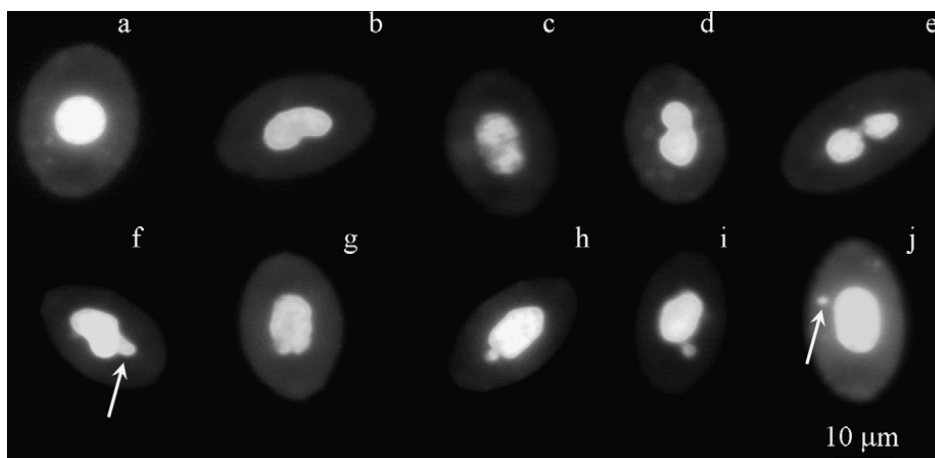


Figura 15. – Micronuclei in eritrociti di sogliole (*Solea senegalensis*) esposte a sedimenti contaminati con metalli pesanti ed idrocarburi (Costa *et al.*, 2008).

I micronuclei sono piccoli nuclei derivanti da frammenti acentrici o da interi cromosomi che, in seguito ad **anomalie del fuso**, non si sono separati correttamente nel corso dell'*anafase* e sono conseguentemente evidenziabili come nuclei secondari nelle cellule figlie. La prova dei micronuclei su linee cellulari viene utilizzato come indicatore dei danni al DNA indotti da agenti fisici e chimici.

2.2.3. Le nuove norme

Oggi, in materia di sedimenti ed acque superficiali come già accennato sopra sono in forza gli standard di qualità ambientale per la valutazione dello stato chimico ed ecologico come da DM 14 aprile 2009, n. 56 e poi ripresi nel Decreto 8 novembre 2010, n. 260 del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, *Supplemento ordinario n. 31/L alla GAZZETTA UFFICIALE Serie generale - n. 30* del 7 febbraio 2011). In particolare, nel caso delle acque superficiali interne valgono i seguenti standard:

- **SQA-MA** (*standard di qualità ambientale-media annua*): rappresenta, ai fini della classificazione del buono stato chimico ed ecologico, la concentrazione da rispettare. Il valore viene calcolato sulla base della media aritmetica delle concentrazioni rilevate nei diversi mesi dell'anno;
- **SQA-CMA** (*standard di qualità ambientale-massima concentrazione ammissibile*): rappresenta la concentrazione da non superare mai in ciascun sito di monitoraggio.

Gli **standard di qualità ambientale (SQA)** nella colonna d'acqua sono espressi sotto forma di **concentrazioni totali nell'intero campione d'acqua**. Per i **metalli**¹⁷ invece **l'SQA si riferisce alla fase disciolta** di un campione di acqua ottenuto per filtrazione con un filtro da 0,45 μm.

¹⁷ Ovvero per tutti gli **elementi in tracce**, anche di natura non metallica come, ad esempio, l'arsenico.

La norma distingue tra “sostanze prioritarie” ed “altre sostanze” e tratta a parte le risorse idriche destinate ad uso potabile. Come si vede i “limiti di legge” sono solo quelli chiamati SQA-CMA e riguardano solo uno sparuto elenco di sostanze (es.: benzo(a)pirene, mercurio). Per il resto: solo consigli, nulla di paragonabile ai limiti per la bonifica nei sistemi terrestri o ai limiti per le acque potabili. Non solo: per il mercurio il limite “di legge” è 60 ng/L, valore che spesso viene superato per cause naturali.

2.2.4. Privilegiare il quadro d'insieme

In questo la normativa comunitaria è eccellente: le imperfezioni a cui si è fatto riferimento nelle pagine precedenti trovano, alla fine, una via d'uscita se non ci si chiuderà entro i limiti di numeri e tabelle e si forniranno valutazioni basate sulla reale pericolosità legate alla presenza di determinate forme di contaminazione chimica, sempre tenendo a riferimento i livelli del fondo naturale e di quello procurato dall'uomo con i contaminanti a largo raggio d'azione. Spesso, specie nell'analisi di sedimenti, si possono trovare le tracce di contaminazioni cessate da tempo: di queste sarà opportuno conoscere la tendenza. In caso di attenuazione in corso per fenomeni naturali, la velocità di recupero può essere d'importanza strategica al fine di stabilire se intervenire o meno. L'approccio da tenere è quello di collegare sempre le sorgenti di contaminazione con i siti dove questa viene rilevata e sapere se la contaminazione è ancora in corso o in fase di regressione. Sostanze degradabili (es.: idrocarburi) o inertizzabili da processi naturali (As in presenza di Fe in condizioni ossidanti; Hg in condizioni riducenti) di cui sia cessata ogni immissione possono dare luogo a fenomeni di attenuazione della contaminazione in tempi anche più brevi di quelli di una bonifica.

Paradossalmente gli aspetti legati alla contaminazione da sostanze potenzialmente pericolose non più efficaci per processi di degradazione o di sequestro possono arrivare a mettere in secondo piano eventi di portata "disastrosa" come la modifica dell'alveo, la modifica delle sponde, l'artificializzazione del corso d'acqua, la sottrazione di acqua sino alla caduta di portata al di sotto di un deflusso minimo vitale, in senso letterale, sino alla provocazione di periodi di secca tali da declassare il corso d'acqua da torrente a fosso. La crescente domanda d'acqua per soddisfare le esigenze umane entra in conflitto con le necessità di conservazione degli ecosistemi acquatici e riduce il potenziale di diluizione ed autodepurazione dei corsi d'acqua.

Rispetto alla vecchia "Legge Merli" del 1976 sono stati fatti progressi importanti: **allora si controllava la concentrazione allo scarico, senza aver cura degli effetti sul recettore.** Inoltre si poneva l'accento sull'inquinamento chimico o batteriologico, lasciando intendere che solo questi fossero i malanni dei corsi d'acqua. Con il D. Lgs. 152/99 si introducono i concetti del risanamento dei corpi idrici inquinati, la sostenibilità degli usi della risorsa idrica, insieme con la capacità naturale di autodepurazione e la capacità di sostenere comunità animali e vegetali ben diversificate. **Compare il concetto di rinaturalizzazione dei corsi d'acqua.** La Direttiva Quadro (2000/60 CE) ha per finalità la protezione ed il miglioramento della qualità degli ecosistemi acquatici, la promozione di usi sostenibili dell'acqua, la riduzione o eliminazione degli inquinanti pericolosi, il controllo delle inondazioni, in modo da portare al mantenimento o al recupero del "Buono Stato" al 2015. Nonostante i condizionamenti culturali del passato, dominato da approcci di settore e da esigenze di natura igienico-sanitaria, il futuro è senz'altro promettente. A una condizione: che in sede attuativa di norme e regolamenti prevalgano buon senso e pragmatismo e si mantenga alto il livello scientifico. E, soprattutto, che nonostante la fase di profonda crisi economica, il Paese si muova.

2.3. La bonifica nei sistemi acquatici

I sistemi acquatici non si possono trattare come i sistemi terrestri. L'acqua è un elemento diversificante ed i modelli di approccio alle bonifiche in terra, così come la normativa, se vengono trasferiti al mare o sistemi di acque interne non producono risultati scientificamente accettabili.

Il punto è che il mare non è la terra, i sedimenti non sono suoli, l'acqua non è l'aria ...

A livello dei sedimenti esiste il *benthic boundary layer* (BBL; Boudreau e Jørgensen, 2000) che rappresenta quella parte della colonna d'acqua e della "colonna" di sedimento che si intersecano e rappresentano l'interfaccia sedimento-acqua. Avvengono processi caratteristici (non corrispondenti a quelli che si hanno nei sistemi terrestri all'interfaccia suolo-aria), con risvolti di natura chimica, fisica, biologica. A esempio, il BBL è il luogo dove si dissipa l'energia idrodinamica di correnti o moti delle onde, è luogo di scambio di calore, soluti e solidi sospesi con la colonna d'acqua. Nel BBL vivono organismi del fondo (piante, se del caso, e animali), con molti microrganismi decompositori. Si hanno fenomeni di deposizione e risospensione dei sedimenti, con scambio di soluti (nutrienti, microcontaminanti, etc.).

All'interfaccia sedimento-acqua prevalgono i processi di diffusione rispetto ai moti convettivi: e l'ossigeno trova difficoltà a penetrare in profondità. Tanto che sotto il BBL avviene la diagenesi di molte specie metalliche.

Nulla di tutto ciò accade nelle terre emerse.

I suoli, nelle loro porosità, contengono insieme acqua ed aria. Il contenuto d'acqua di un suolo, a parità di altre condizioni, dipende dalla porosità, dalla igroscopicità, dalla capacità di ritenzione di acqua, dal potenziale di percolazione, dalla permeabilità. La permeabilità dei suoli, se contaminati, può dare luogo a compromissione delle acque sotterranee, per lisciviazione.

Vediamo, in dettaglio, alcuni aspetti che differenziano sistemi terrestri e sistemi acquatici.

2.3.1. Efficienza di cattura del carotiere

In terra il carotiere (nell'esempio, a percussione) produce un'immagine degli spessori di terreno che non è molto lontana dalla realtà e facilmente verificabile (Figura 16).



Figura 16. – Una sonda a percussione in azione, a terra.

I diversi spessori vengono prelevati secondo un passo di 1 o più metri (di solito) e sottoposti a quartatura¹⁸ (per il contraddittorio; Figura 17).



Figura 17. – Quartatura di campioni di sottosuolo.

Il tutto senza alcuna attenzione a cosa accade nei primi centimetri. Qui quello che conta è il “primo metro” di suolo (i manufatti sono esclusi), eventualmente da rimuovere con una ruspa o con un escavatore meccanici.

Tutt'altra cosa i sistemi acquatici: lo spessore del sedimento nella carota non corrisponde necessariamente allo spessore in posto: il sedimento, man mano che si raggiungono gli strati più profondi, va incontro, durante il prelievo, a compressione e a fenomeni di rifiuto da parte del carotiere (Figura 18).

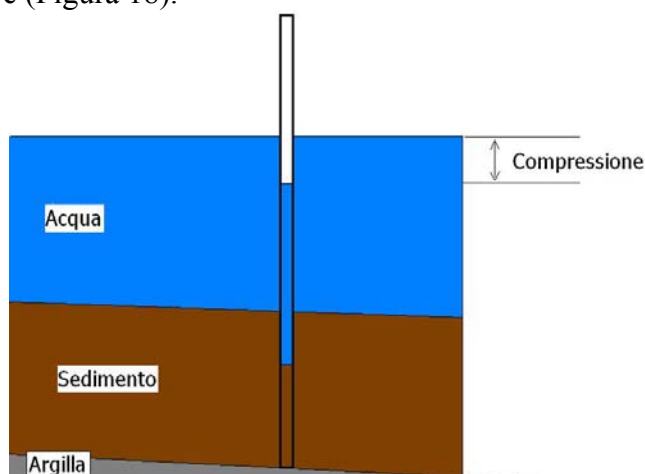


Figura 18. – Fenomeni di compressione del sedimento in fase di prelievo.

¹⁸ Se non in presenza di sostanze volatili, per le quali non è ammessa la quartatura, come da norma tecnica ISO 14507:2003(E). Questa definisce “volatili” tutti i composti con punto di ebollizione inferiore a 300°C e richiede attenzioni particolari in sede di campionamento e formazione dei campioni per l’analisi per evitare perdite per volatilizzazione.

Per comprendere ciò che può accadere in un carotiere a gravità, lasciato cadere da una imbarcazione, si porterà l'esempio di ciò che accade prelevando sedimenti con tubi infissi a mano su fondali di pochi metri. Anche in questo secondo caso, nonostante la procedura sia più *soft* rispetto al carotiere a gravità, lo spessore degli strati prelevati e quello degli strati in posto spesso non collimano. Tuttavia, possono essere ricostruiti tenendo conto di:

- a) profondità di infissione del carotiere;
- b) livello dell'acqua all'interno del carotiere rispetto al livello dell'acqua;
- c) dello spessore di sedimento nella carota.

La modificazione dello spessore degli strati del sedimento in carota si può quantificare mediante il parametro “efficienza di cattura”, C , che è dato dal valore del rapporto tra lo spessore del sedimento “catturato” in carota, S_C , e lo spessore del sedimento in posto, S_P :

$$C = S_C/S_P$$

L'efficienza di cattura, in genere, cala con il crescere dello spessore del sedimento secondo una legge solo in prima approssimazione lineare:

$$C_x = C_0 - k D$$

dove C_x indica il valore di C alla profondità X (cm), C_0 il valore di C al contatto acqua/sedimento (posto uguale ad 1), k il coefficiente di decadimento di C con la profondità (cm^{-1}) e D la profondità dello strato di sedimento (cm). Le stime delle quantità di sedimento da rimuovere possono essere non accurate. L'errore, se esiste, non è sempre necessariamente in difetto, in quanto il sedimento potrebbe non essere tale. I sistemi di carotaggio a gravità sono i migliori per prelevare lo strato di sedimento superficiale indisturbato (Figura 19).



Figura 19. - Carotiere a gravità in azione.

In lavori di questo tipo molto spesso ci si trova di fronte a carotaggi “sospesi”, ovvero che non portano a bordo la “battuta” sulla roccia di fondo: profili incompleti e infedeli (per il rigetto del carotiere, tutt'altro che improbabile nel caso di carotieri a gravità. Per ovviare: il vibro-carotiere (Figura 20).



Figura 20. – Il vibrocarotiere in azione.

Munito di una testa vibrante, è in grado di raccogliere carote di sedimento di circa 2 metri di lunghezza. Ma anche questo sistema non è immune da fenomeni di rigetto, tanto più marcati quanto è compatto il sedimento. Più fallace per gli strati di superficie, è un sistema fondamentale quando si vogliono investigare strati profondi, non raggiungibili con il carotiere a gravità.

2.3.2. Ossigeno, suoli e sedimenti

Nei sistemi terrestri il potenziale *redox* è sempre positivo per la presenza di aria, allo stato gassoso, nelle porosità del suolo, anche in profondità. Anche l'acqua è presente nelle porosità dei suoli, ma divide il volume disponibile con l'aria: in proporzioni variabili a seconda delle condizioni climatiche, della tessitura e della struttura del suolo, del grado di colonizzazione vegetale ed animale, etc. Ma un po' d'aria c'è sempre (almeno nella cosiddetta "zona insatura", al di sopra dell'acquifero). Questo fa sì che il ferro sia presente in forma ossidata (Fe^{3+}), il mercurio inorganico rimanga inorganico (semmai il metile, fotolabile, sotto l'azione della radiazione solare ritorna inorganico), la CO_2 resta tale e viene assunta dalle piante per la fotosintesi clorofilliana

Nei sistemi acquatici i sedimenti sono simili ai suoli, ma con una grande differenza di fondo: le porosità sono sempre riempite con acqua.

La velocità di diffusione dell'ossigeno in acqua è molto più bassa di quella nell'aria (per la maggiore densità dell'acqua, rispetto all'aria). Così, nei sedimenti di superficie, se l'ambiente non è ipertrofico, l'ossigenazione è buona ed il potenziale redox positivo. Scendendo in profondità (con tessiture da pelite bastano pochi centimetri) il redox raggiunge lo zero (*redox potential discontinuità*, RPD; Brewer, 1988) e poi diviene negativo.

Nei sistemi terrestri la presenza di aria nelle porosità del terreno facilita gli scambi di gas e, con questi, il mantenimento dei livelli di O_2 necessari alle funzioni vitali. Nei sistemi acquatici l'ossigeno deve penetrare all'interno dei sedimenti dove la porosità è, per

definizione, sempre riempita con acqua: in queste condizioni gli scambi di gas sono governati da processi di diffusione, più che da moti convettivi e turbolenze, tanto che giunti ad una data profondità (maggiore con sedimenti a granulometria più grossolana), l'ossigeno diviene sempre più scarso, sino all'instaurarsi di condizioni riducenti (Figura 14).

La metilazione del mercurio non è un processo spontaneo, ma richiede l'intervento diretto od indiretto (vitamina B₁₂) di microrganismi e particolari condizioni redox che **non sono presenti nel sottosuolo** e che sono una caratteristica esclusiva dei sistemi acquatici (Figura 21).

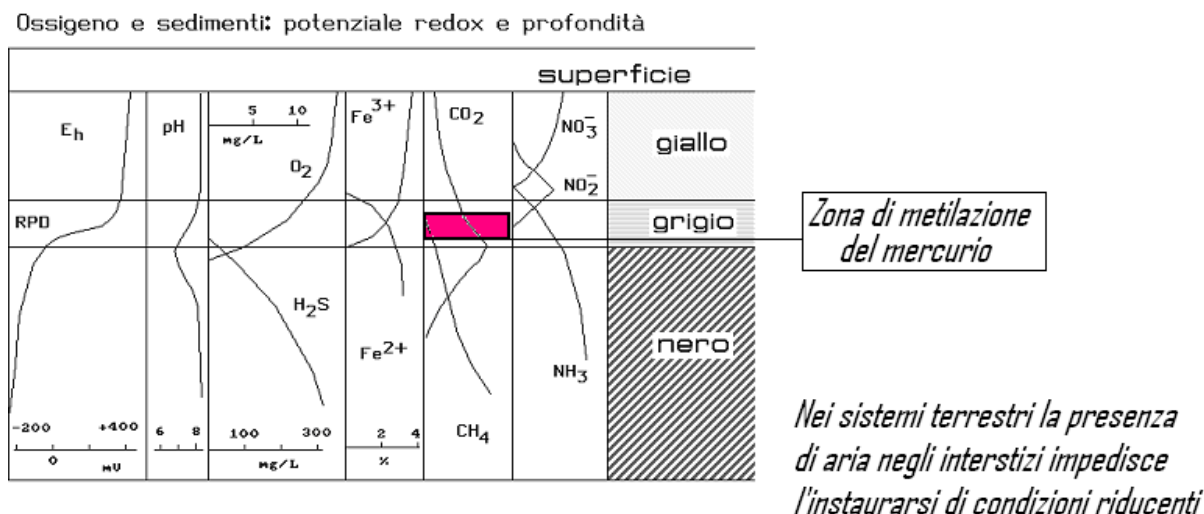


Figura 21. - La zona di inversione del potenziale redox (E_H) nei sedimenti marini (Redox Potential Discontinuity, RPD; Brewer, 1988) e metilazione del mercurio.

In realtà, il potenziale redox (E_H), non esprime in maniera quantitativa lo stato delle cariche libere in un sistema acquatico: i sistemi acquatici non contengono elettroni liberi, ma è possibile comunque definire una grandezza come “attività elettronica”, ovvero qualcosa di simile ad una “concentrazione” di elettroni liberi come segue:

$$p\mathcal{e} = -\log \{e^-\}$$

dove $p\mathcal{e}$ indica l'inverso del logaritmo decimale dell'attività elettronica $\{e^-\}$, in analogia a quanto si fa con l'attività degli idrogenioni ed il pH; $p\mathcal{e}$ misura la tendenza di un sistema ad accettare o trasferire elettroni: alti valori di $p\mathcal{e}$ indicano bassa attività elettronica, quindi un mezzo ossidante, viceversa bassi $p\mathcal{e}$ rivelano condizioni riducenti.

La misura del potenziale redox sembra analoga a quella del pH. In realtà l'analogia esiste solo tra $p\mathcal{e}$ e pH, con la differenza che la lentezza della maggior parte dei processi redox richiede tempi d'osservazione e di stabilizzazione più lunghi. Tempi che, in Natura, non mancano: il colore prima grigio e poi scuro dei sedimenti al di sotto del contatto con l'acqua di mare rivela la presenza di un ambiente con deficit d'ossigeno e poi decisamente riducente.

Qui sostanze tossiche come composti inorganici solubili in acqua del mercurio possono dapprima divenire molto più pericolosi (con la metilazione) e poi rimanere bloccati nel sedimento, trasformandosi in solfuri e polisolfuri assai poco solubili (Gagnon *et al.*, 1997).

Rimanendo all'esempio del mercurio, il bicloruro di mercurio versato al suolo in un sistema terrestre non diverrà mai cinabro nero o un complesso con polisolfuri. Potrà invece finire in falda. Il mercurio metallico trasferirsi in aria, in fase di vapore, raggiungere luoghi lontani da quello di origine, essere assunto per via respiratoria dalle piante e dagli animali, con destini molto diversi: le piante lo fisseranno con meccanismi di complessazione, a livello dei tessuti foliari. Gli animali lo elimineranno per via epatica o renale.

Terra con sopra aria e sedimento con sopra acqua: due mondi molto diversi (Figura 22).



Figura 22. – La terra e l'acqua: due mondi diversi.

Le proprietà emergenti dei due tipi di ecosistemi sono evidenti.

2.3.3. La velocità di sedimentazione

Nei sistemi terrestri esistono l'erosione per azione degli agenti atmosferici (vento, precipitazioni), la lisciviazione ed il trasporto in sotterraneo dei contaminanti. Ma non esiste sedimentazione, almeno come nei sistemi acquatici, dove, peraltro, è poco significativa l'erosione e non esiste la lisciviazione. Semmai l'acqua porta verso l'alto, per diffusione dalle acque interstiziali dei sedimenti, i contaminanti in essi contenuti attraverso processi di *slow release*.

Piovono, invece, nuovi sedimenti che seppelliscono quelli più vecchi che, lentamente, si troveranno a 10÷20 cm dal contatto acqua/sedimento, ovvero FUORI dal SISTEMA. I sedimenti al di sotto dello STRATO ACCESSIBILE ai contaminanti ed agli organismi sono fuori dell'ecosistema acquatico. A meno che qualcosa non li disturbi (Figura 23).



Figura 23. – La scia d’un’elica in un luogo dove, forse, sarebbe meglio non disturbare il sedimento (Rada d’Augusta, luglio 2008).

Nei sistemi terrestri il sottosuolo rientra in gioco con le acque sotterranee: non si può usare per bloccare contaminanti, se non prendendo opportune precauzioni, ovvero isolandolo dall’acqua e dall’aria. Se si ha uno strato di suolo contaminato di 50 cm, 1 m, 3 m: ha senso rimuoverlo per la bonifica. Ed è possibile farlo con macchine da movimento terra. E’ possibile rimuovere il primo mezzo metro contaminato da piombo, fermandoci ad uno o due metri se necessario. Ma chi può toccare il primo mezzo metro di un sedimento, per di più fangoso, senza rimescolare lo strato sottostante e creare torbide che contamineranno laddove si fosse riusciti a pulire?

Come si posiziona e riposiziona la benna o la testa aspirante su un fondale di 30-40 metri? O su uno di 10, molto irregolare su base rocciosa?

La differenza di densità tra l’aria (0,001 kg/L) ed il suolo (dell’ordine di 1,8 kg/L) rende possibile rimuovere strati di suolo contaminati. La densità dell’acqua (≈ 1 kg/L) e quella dei sedimenti (circa 1,5 kg/L) sono troppo vicine: con tessiture fini si generano torbide difficili da abbattere.

Eppure, in qualche caso, si deve rimuovere il sedimento contaminato, specie se non si tratta di sedimento, ma di “*sedimento*”, come si è già accennato e si vedrà meglio di seguito.

2.3.4. Le acque sotterranee in costa

In condizioni naturali, negli acquiferi costieri si ha una interfaccia stazionaria tra acqua dolce ed acqua salata al di sopra della quale l’acqua dolce scorre verso il mare. Nel caso di sovrasfruttamento di pozzi costieri (emungimento superiore alla ricarica) può accadere che la superficie freatica (se l’acquifero non è confinato) o la superficie piezometrica (acquifero confinato) si abbassa sino a permettere l’intrusione di un cuneo salino. Se il cuneo salino raggiunge i pozzi: inquinamento dei medesimi da cloruri e fine della risorsa d’acqua dolce.

Se si contamina la costa, si può arrivare alla falda di acqua dolce. Questa è situata sopra il cuneo salino (acqua di mare) e lo mantiene in profondità grazie alla pressione prodotta dalla ricarica meteorica. In condizioni normali può accadere (anche se poco probabile) che da terra si contaminino la falda e, di qui, il mare. Il contrario, ovvero la via sedimento-cuneo salino-falda d'acqua dolce, non è rilevante: in caso di intrusione salina, ovvero di sollevamento del livello salato sino a compromettere la qualità dell'acquifero i contaminanti in tracce rappresentano un aspetto molto secondario: la falda, una volta salata, è comunque perduta.

2.3.5. MISE con confinamento ed impermeabilizzazione con guaina

I suoli si possono impermeabilizzare con un telo di HDPE, come si fa ad esempio per le discariche per migliorare il grado di protezione di eventuali acquiferi. In mare l'operazione è impraticabile, in quanto:

- 1) Non si riesce a distenderlo ed a saldarlo;
- 2) Ammesso che lo si stenda, sarà assai problematico tenerlo in posto;
- 3) Una volta affrontati e risolti i punti 1) e 2): non serve a niente.

Perché in mare non vi sono acquiferi sotterranei da proteggere. I contaminanti ritornano dal sedimento all'acqua per diffusione o risospensione dei sedimenti e dall'acqua a sedimento per adsorbimento al particolato ed interazione a livello dell'acqua interstiziale del sedimento.

Non esiste un flusso verso il basso, ma piuttosto un processo che si chiama *Sediment Burial*: sepoltura nel sedimento. In questo modo, raggiunto uno spessore di 10÷30 cm (di meno se il sedimento è più compatto) dal *top*, si è FUORI del SISTEMA.

2.4. Una storia di caso: sediment dredging nella baia di Minamata

Nella baia di Minamata venne scoperta, nel 1957, la capacità del mercurio (nel caso era già metilmercurio) di produrre ritorni drammatici sulla salute dell'uomo, attraverso il consumo di pesce contaminato. Il mercurio, rilasciato nella baia, già sotto forma metilata, causò la morte 1.200 persone e 13.000 casi di intossicazione per quella che, prima di identificarne le cause¹⁹, era chiamata "Morbo di Minamata" (Irukayama, 1966; Irukayama *et al.*, 1972). La baia di Minamata è stata bonificata mediante la rimozione di circa 1 milione di metri cubi di sedimenti contaminati tra il 1974 ed 1990, con il metodo ad umido (*sediment dredging*). Solo il sedimento mediamente contaminato era stato rimosso con la bonifica (151 ha della baia di Minamata), mentre i 58 ha maggiormente contaminati sono stati interrati *in situ*.

Nel 1975 la concentrazione di mercurio nei sedimenti del mare Yatsushiro, fuori della baia di Minamata era contenuta al di sotto di 1 mg/kg secco nella maggior parte dei campioni (Kudo *et al.*, 1980). La movimentazione dei sedimenti della baia di Minamata, con 300

¹⁹ Importante l'osservazione dei gatti del porto: perdevano spesso l'equilibrio e cadevano in acqua.

mg/kg di mercurio, aveva portato ad un'accelerazione della deriva dei sedimenti contaminati da mercurio di oltre 10 volte: tra il 1975 ed il 1978, primi anni della bonifica, 17 t di mercurio avevano raggiunto il mare Yatsushiro, contro le 9 t fuoriuscite negli anni 1950÷1975.

L'argomento della deriva dei sedimenti e del mercurio fortemente associato a questi è stato oggetto di modellizzazione da parte del gruppo di ricerca di Milena Horvat (Rajar *et al.*, 2004) allo scopo di comprendere il ruolo delle correnti di marea, dei venti, degli apporti terrigeni nel determinare i flussi di massa da e verso la baia di Minamata e tra questa ed il mare Yatsushiro. Le più recenti acquisizioni hanno portato quanto segue:

- 1) A seguito della rimozione dei sedimenti contaminati, oggi dalla baia verso lo Yatsushiro non escono più di 0,15 t/anno di mercurio (ovvero la metà di prima della bonifica) e molto meno delle 1÷5 t/anno sfuggite in fase di bonifica;
- 2) Nel mare Yatsushiro vi sono 31 t di mercurio (nei sedimenti), contro le 1,8 t rimaste nei sedimenti della baia di Minamata (prima della bonifica: 150 t).

In conclusione il 13% del mercurio rimosso con *sediment dredging* dalla baia di Minamata si trova oggi nello Yatsushiro Sea a seguito della bonifica della baia.

2.5. Sediment dredging nella Gruver's Grove Bay

La Gruver's Grove Bay, un'area residenziale e ricreativa di circa 6 ha sul fiume Wisconsin (WI, USA; Figura 24). Dopo aver rilevato mercurio nei sedimenti a circa 20 mg/kg, depositato prima del 1972, matura nel 1999 la decisione della bonifica con rimozione dei sedimenti ad umido. Si trattava di "*aged mercury*", mercurio invecchiato, non più molto efficace nel generare anomalie nel pesce: infatti i pesci erano alla fine degli anni '90 sempre al di sotto di 0,5 mg/kg fresco. E' stato comunque deciso (nel 1999) di rimuovere circa 80.000 m³, di sedimenti (per una spesa di 50.000.000 US \$).



Figura 24. - La Gruver's Grove Bay (WI, USA) dove tra il 1999 ed il 2001 è stata effettuata la rimozione dei sedimenti contaminati da mercurio.

Il sedimento è stato rimosso senza portare la baia a secco, mediante speciali pompe aspiranti (Figura 25) con mezzi d'appoggio anfibi e battelli attrezzati per ospitare le condotte fanghi. Le pompe aspiravano i sedimenti e l'acqua. Il sedimento è stato collocato in prossimità della sponda della baia in grandi sacchi di geotessile, appoggiati su un basamento impermeabilizzato con una geomembrana (tipo HDPE). L'operazione di rimozione è stata completata nel novembre 2001; i sacchi con i sedimenti sono stati ricoperti di terra e lasciati in posto, generando una discarica non lontano dalla sponda della baia.

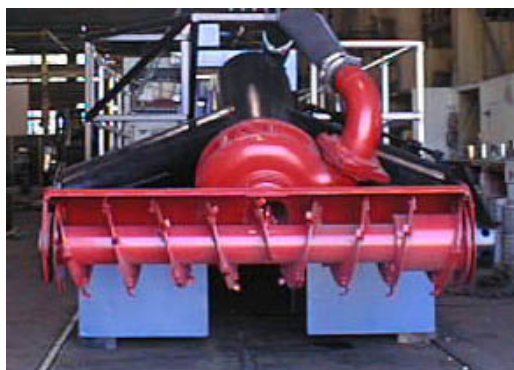


Figura 25. - Pompa aspirante con coclea impiegata per la rimozione dei sedimenti nella Gruver's Grove Bay.

Risultato della bonifica: il pesce è, come prima, al di sotto di 0,5 mg/kg mentre il sedimento non ha raggiunto l'obiettivo della bonifica di 0,36 mg/kg.

Un rapporto dell'epoca (5 maggio 2003; 2003 *CPEO Military List Archive*; www.cpeo.org/lists/military/2003/msg00466.html) riporta testualmente:

"None of the samples (di sedimento, *ndt*) we collected met the established cleanup goal for Gruver's Grove Bay" said DNR (Dipartimento Risorse Naturali dello Stato del Wisconsin, *ndt*) hydrogeologist Steve Ales. The DNR's cleanup level guidelines call for mercury levels to be no higher than 0.36 part per million (ppm; mg/kg secco, *ndt*) in the sediments. Of 12 samples taken from the bay in February, 2003, the highest level was 8.09 ppm and the lowest was 0.38; only one other sample was below 1.0 ppm and three others were above 7.4 ppm."

Ovvero: nessuno dei campioni di sedimento esaminati rientrava nel limite stabilito come obiettivo della bonifica: di 12 campioni il più basso dà 0,38 mg/kg secco, solo un altro è al di sotto di 1 mg/kg secco, tre superano 7,4 mg/kg, con un valore massimo di 8,09 mg/kg secco.

Si deve, infine, ricordare che in taluni casi di forte contaminazione, anche in considerazione dei rischi sopra illustrati di diffusione della stessa, enti internazionali hanno preferito, rispetto alla rimozione del sedimento, favorire fenomeni di attenuazione naturale accompagnata da opportune attività di monitoraggio (*Monitored Natural Attenuation* per i sistemi terrestri e Monitored Natural Recovery dedicato ai sistemi acquatici; Magar, 2001).

Anche l'US-EPA distingue tra terra ed acqua, cambiando il termine "*attenuation*" in "*recovery*". Come a dire nei suoli la contaminazione si attenua, ma nei sedimenti si "bonifica" (US-EPA, 2005).

Ad esempio a fronte della contaminazione dell'Onondaga Lake (Onondaga County, NY; USA) nel 1970 venne proibita la pesca per la contaminazione dei pesci del lago eccedenti lo standard FDA dell'epoca (1 mg/kg), su sedimenti di superficie con circa 40 mg/kg di mercurio. La pesca sportiva fu riaperta nel 1986, a seguito di una diminuzione dei livelli di mercurio nel pesce, con il divieto di consumo ("*catch and release*" fishing). Il Dipartimento della Salute dello Stato di NY il 10 luglio 2002 permetteva la pesca sportiva nel lago con raccomandazioni (*Advisories for recreational anglers*):

"Onondaga Lake (Onondaga County) - the previous advisories to EAT NO walleye and EAT NO MORE THAN ONE MEAL PER MONTH of all other fish species remain in effect, due to mercury contamination. " Ovvero: le precedenti indicazioni di non consumare "walleye" (*Stizostedion vitreum*, Famiglia: *Percidae*; Figura 26) e di non superare un pasto al mese a base di tutte le altre specie di pesce rimangono in forza a causa della contaminazione da mercurio.



Figura 26. - Il walleye (*Stizostedion vitreum*).

Si noti che l'*Advisory* non è un'obbligo di legge, ma semplicemente un "consiglio", un suggerimento, una linea-guida. Ad oggi nessuna azione di bonifica per il mercurio è stata, dunque, avviata nonostante che il lago Onondaga sia uno dei più contaminati del nord America per elevati carichi di nutrienti che portano a *bloom* algali e crisi anossiche estive. La chimica delle acque è alterata per un eccesso di cloruri derivanti da pregresse attività industriali. Il quadro generale rende più difficile comprendere il destino del mercurio residuo nel lago e gli eventuali apporti sul lago Ontario, che riceve l'effluente dell'Onondaga.

Quanto sopra per affermare due concetti:

1. La rimozione dei sedimenti è da evitare ogniqualvolta questo sia possibile;
2. Quando si venga costretti alla rimozione (sedimenti rimescolati e/o molto contaminati) occorre prestare la massima attenzione per evitare di peggiorare la situazione.

In realtà sia in mare che nelle acque interne ci si può trovare di fronte a sedimenti un po' contaminati ed a sedimenti molto contaminati che, però, non sono sedimenti, ma RIFIUTI sversati magari in epoche passate, in assenza di norme di tutela ambientale. Troppo poco spesso si vede messa in rilievo la distinzione, che è chiara e netta, tra queste due categorie.

2.6. “Monitored Natural Recovery” (MNR)

La MNA (*Monitored Natural Attenuation*) per i sistemi terrestri è, in linea di principio, applicabile anche ai sistemi acquatici, sia a sostanze organiche che a sostanze inorganiche.

La MNA non è applicabile in caso di presenza conclamata di RIFIUTI interrati (che vanno rimossi) o di RIFIUTI sommersi, talvolta chiamati impropriamente “sedimenti”.

Nei sistemi acquatici, secondo l’US-EPA, la MNA diviene MNR: *Monitored Natural Recovery*

Nel caso di contaminanti inorganici la riduzione di concentrazione nei comparti accessibili agli organismi viventi, l’azione di particolari condizioni ossido-riduttive in grado di produrre composti scarsamente solubili in acqua e non biodisponibili, con la prova dell’irreversibilità dei meccanismi di trasformazione e di bloccaggio, divengono elementi fondamentali per valutare l’efficacia dei processi di decontaminazione naturali. Pertanto, la MNA è un approccio di bonifica basato sulla comprensione e documentazione quantitativa di tutti i processi di recupero che avvengono naturalmente in siti contaminati, in grado di proteggere la salute umana ed altri recettori ecologici dal rischio d’esposizione a sostanze pericolose. In altri termini, **l’MNA è un processo di bonifica basato sulla conoscenza del destino e degli effetti dei contaminanti nei sistemi naturali**²⁰ (“*knowledge-based*” remedy; U.S. EPA, 2001_a). Sebbene le informazioni relative all’attenuazione naturale dei contaminanti nei suoli e nell’acqua di falda siano un utile strumento di base per l’applicazione dei processi di recupero anche a sedimenti contaminati, le diversità di fondo tra i sistemi acquatici e terrestri introducono importanti differenze che possono influenzare la biodegradazione e/o altri processi di attenuazione naturale della contaminazione (U.S. EPA, 2001_a).

I processi in grado di influenzare l’attenuazione di un contaminante presente nei sedimenti sono molteplici e sito-specifici. L’EPA statunitense sottolinea in particolare:

- i processi che immobilizzano e distruggono i contaminanti (processi di invecchiamento, reazioni di degradazione biotica o abiotica);
- il potenziale di bioconcentrazione o di bioaccumulo attraverso il trasferimento nelle reti trofiche ed il trasporto a livello di interfaccia sedimento/acqua.

Un recente progetto dell’US-EPA prevede l’impiego dell’Attenuazione Naturale per il recupero di suoli e sedimenti contaminati da arsenico, mediante meccanismi naturali di bloccaggio nella matrice solida del suolo o dei sedimenti. Alcuni Autori (Herut *et al.*, 1996) definiscono i meccanismi di attenuazione naturale con il termine “*Environmental Relaxation*”, intendendo con questa lo studio della velocità di ritorno ad uno stato di contaminazione accettabile di ambienti compromessi, una volta cessata ogni immissione.

In sintesi, l’approccio MNA è efficace quando porta al raggiungimento degli obiettivi di bonifica in tempi comparabili con quelli di un’azione di bonifica attiva a seguito di processi di trasformazione e/o bloccaggio dei contaminanti, limitandone la mobilità e la biodisponibilità in modo da non generare rischi per la salute umana o per l’ambiente.

²⁰ Si chiama in causa l’Ecotossicologia.

Nel dicembre 2005 l'US-EPA rilascia il primo documento ufficiale con le **linee-guida** da adottare per la bonifica dei sedimenti contaminati (Figura 27).



Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites



Figura 27. – La copertina del documento US-EPA (2005) in materia di bonifica dei sedimenti.

Nell'*executive summary* si legge:

“This document provides technical and policy guidance for project managers and management teams making remedy decisions for contaminated sediment sites.”

E poi si afferma:

“Sediment cleanup is a complex issue, and as new techniques evolve, EPA will issue new or updated guidance on specific aspects of contaminated sediment assessment and remediation.”

Il Capitolo 4 titola: **Monitored Natural Recovery** e descrive i processi naturali che devono essere presi in considerazione quando si tratta di bonifica di sedimenti. Si tratta, di una strategia che diviene applicabile quando si è in presenza di rischi accettabili per la salute umana e per gli organismi acquatici e quando si ha evidenza dell'esistenza di *trend* di recupero a livello dei sedimenti e degli organismi acquatici (strati di sedimenti superficiali meno contaminati di quelli sottostanti: come nel caso in esame).

L'EPA considera la MNA o l'MNR opzioni da prendere in esame insieme con le altre relative alle procedure alternative di bonifica (US-EPA, 2005). Si tratta comunque di procedure che richiedono:

- il decadimento della contaminazione,
- il controllo delle emissioni,
- il monitoraggio del sistema,
- la previsione dei tempi necessari a raggiungere gli obiettivi della bonifica.

“Furthermore, EPA does not consider monitored natural attenuation to be a “no action” or “walk away” approach, but rather considers it to be an alternative means of achieving remediation objectives.”

A maggior ragione **l'MNR non è una “no action”**, ovvero una opzione “zero”.

La sepoltura in livelli di sedimento profondi (*sediment burial*), quindi non più accessibili agli organismi, rappresenta un'uscita dal sistema, paragonabile al confinamento in una discarica artificiale.

L'inquinamento di un sedimento si è formato per la deposizione di solidi contaminati in sospensione nell'acqua: se continua la deposizione dei sedimenti con solidi sospesi non contaminati il processo naturale di sepoltura farà uscire i sedimenti dal sistema.

2.6.1. MNR: il caso del Mercurio

In mare sono noti casi di recupero di ambienti contaminati da mercurio per attenuazione naturale. Herut e collaboratori (1996) hanno studiato la velocità di recupero nella parte settentrionale della Baia di Haifa (Israele) in seguito alla cessazione delle immissioni di un impianto cloro-soda. Il mercurio è stato visto dimezzarsi in 2, 5 e 6-33 anni nell'ordine nei bivalvi filtratori, nei pesci e nei sedimenti, portando rapidamente i livelli di mercurio nei prodotti della pesca al di sotto della quota di pericolo. Anche il rischio ecologico (per i soli organismi acquatici) rientrava entro livelli accettabili, nonostante il lento recupero dei sedimenti anche per i meccanismi di risospensione nei diciotto anni intercorsi tra la cessazione delle immissioni (1976) e lo studio (1994).

Marvin e collaboratori (2004) hanno documentato i *trend* della concentrazione del mercurio nei sedimenti dei Grandi Laghi Laurenciani nordamericani (Huron, Michigan, Superiore, Eire, St. Clair, Ontario). Nella Figura 28 i dati ricavati dalle campagne di monitoraggio più recenti (anni '90), allo scopo di mostrare la distribuzione spaziale delle concentrazioni di mercurio. Il lago Ontario presenta la condizione peggiore.

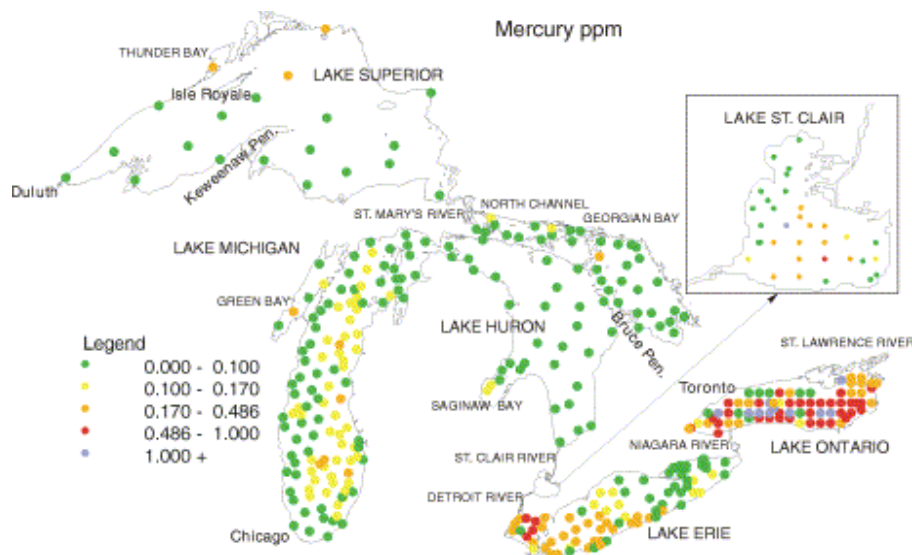


Figura 28. - Distribuzione dei livelli di mercurio attuali nei sedimenti superficiali (mg/kg peso secco) nei Grandi Laghi Laurenciani. Da Marvin *et al.*, 2004.

Il valore medio della concentrazione del mercurio nei dati più recenti (1998) era di 0,59 mg/kg secco, contro 0,79 mg/kg secco del 1968. In trenta anni si è osservata una diminuzione di circa il 25%. Koster *et al.* (1996) hanno studiato i livelli di mercurio nelle uova dei gabbiani reali (*Larus argentatus*) dei Grandi Laghi, specie sentinella in grado di rivelare l'anomalia di mercurio presenti nei sedimenti e nel pesce a seguito delle immissioni incontrollate sino all'inizio degli anni '70 derivanti da impianti cloro-soda e

cartiere. A seguito della cessazione delle immissioni è stato osservato un calo dei tenori di mercurio nei gabbiani, appartenenti a colonie dislocate come in Figura 29, anche superiore al 50% nel 1992 rispetto ai livelli rilevati nel 1972 (Figura 30).

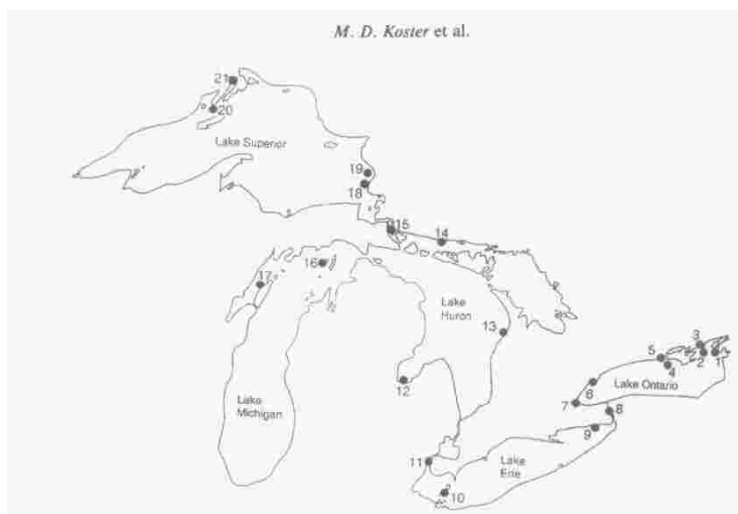


Figura 29. - Le colonie di gabbiano reale nei Grandi Laghi Laurenziani. Da Koster *et al.*, 1996.

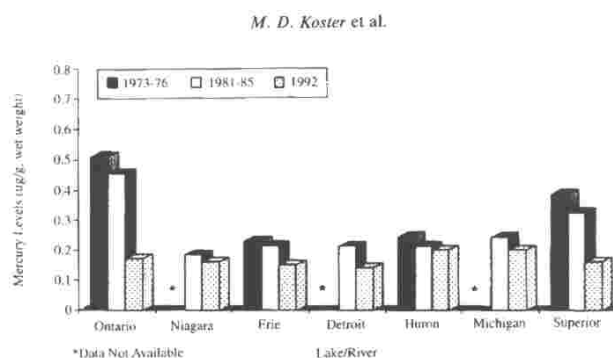


Figura 30. - Trend dei livelli di mercurio nelle uova di gabbiano reale dei Grandi Laghi Laurenziani, nel periodo 1972÷1992. Da Koster *et al.*, 1996.

In Canada, da oltre 25 anni, è attivo un programma di monitoraggio dei livelli di contaminazione dei pesci dei Grandi Laghi che si sviluppa su una rete di oltre 1500 stazioni con un prelievo di campioni dell'ordine di 4000÷6.000 pesci all'anno, analizzati ciascuno per il mercurio e per altri contaminanti resistenti alla degradazione (*Ministry of Environment*, Ontario, Toronto; 2003; 2007). I livelli di concentrazione di mercurio rilevati nelle trote della lunghezza di 55 cm del Lago Superiore sono diminuiti del 64% negli anni tra il 1976 e 2002, come si evince dalla Figura 31.

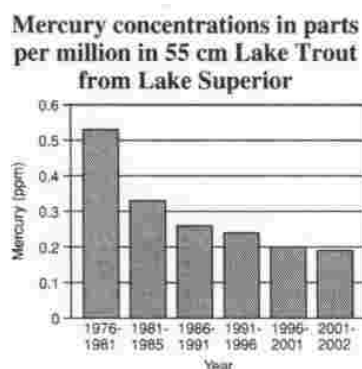


Figura 31. - Trend dei livelli di mercurio nelle trote del Lago Superiore. Da *Ministry of the Environment*, Toronto, Ontario, 2003.

Per formulare i “**consumption advice**” (Figura 32), il governo canadese ha compiuto per decenni, uno sforzo costante di monitoraggio del pescato in tutti i laghi canadesi, inclusi i Grandi Laghi, sulla serie di contaminanti riprodotta in Figura 33, con un esempio ripreso dalla Guida 2011-2012 (*Ministry of the Environment, Ontario 2011*).

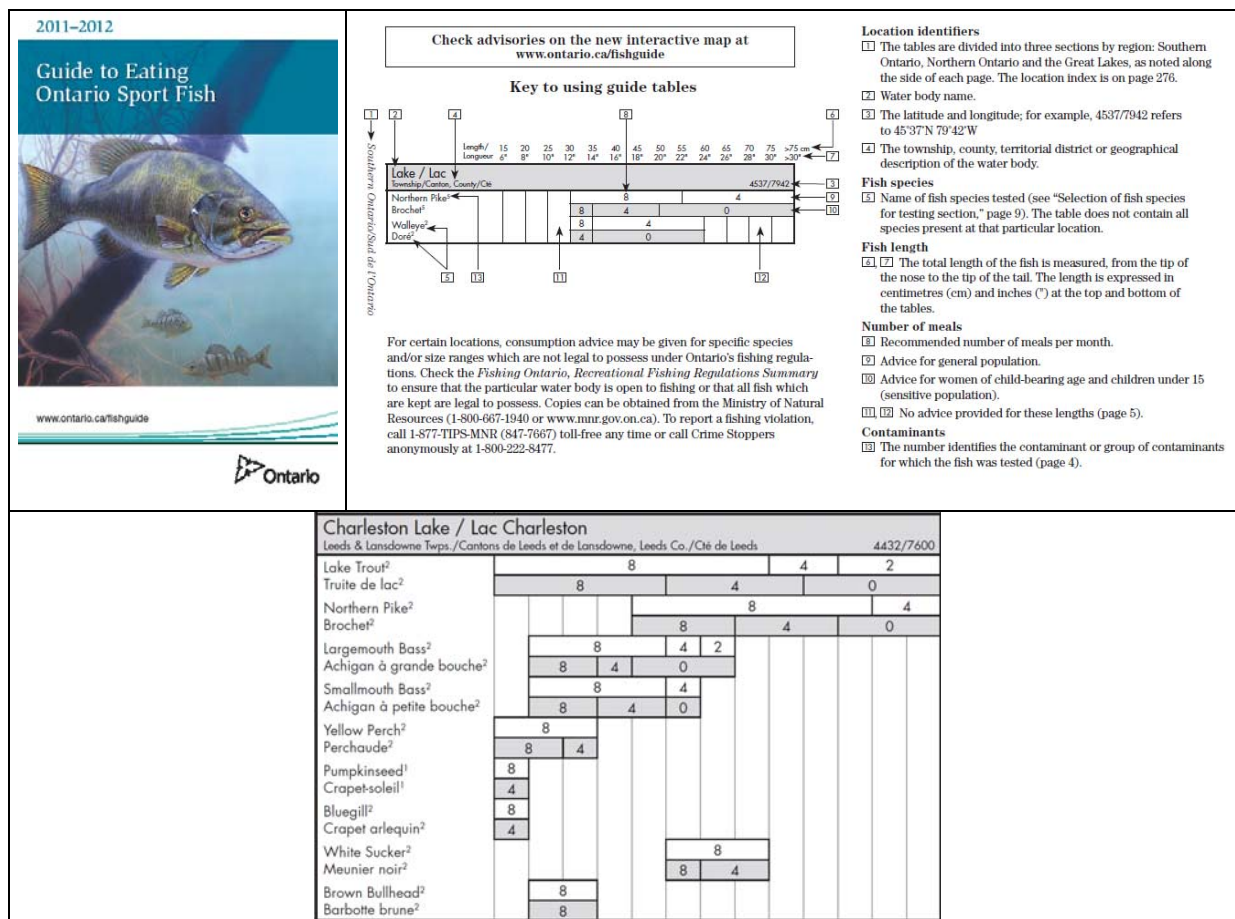


Figura 32. – Consumption advice: esempio di avviso sanitario adottato dal Ministero dell’Ambiente dell’Ontario (Canada) per il consumo di pesci da pesca sportiva nelle acque interne canadesi.

Le sostanze più pericolose sono quelle indicate nella figura che segue.

Clorodiossine, clorodibenzofurani e PCB (coplanari) sono, insieme al mercurio i contaminanti che chiamano ad un controllo delle dosi. Con le restrizioni allo scarico di sostanze pericolose, la qualità dei sedimenti dei grandi laghi (il *reservoir*, ovvero il comparto di accumulo di contaminanti come le diossine o il mercurio) migliora con il tempo: esistono programmi di monitoraggio sin dall’inizio degli anni Ottanta.

Si tratta di una procedura MNR, già avviata prima della sua definizione.

Come si vede, la procedura MNR richiede uno sforzo notevole per il MONITORAGGIO. D’altra parte chi potrebbe pensare di bonificare i Grandi Laghi del Nord America.

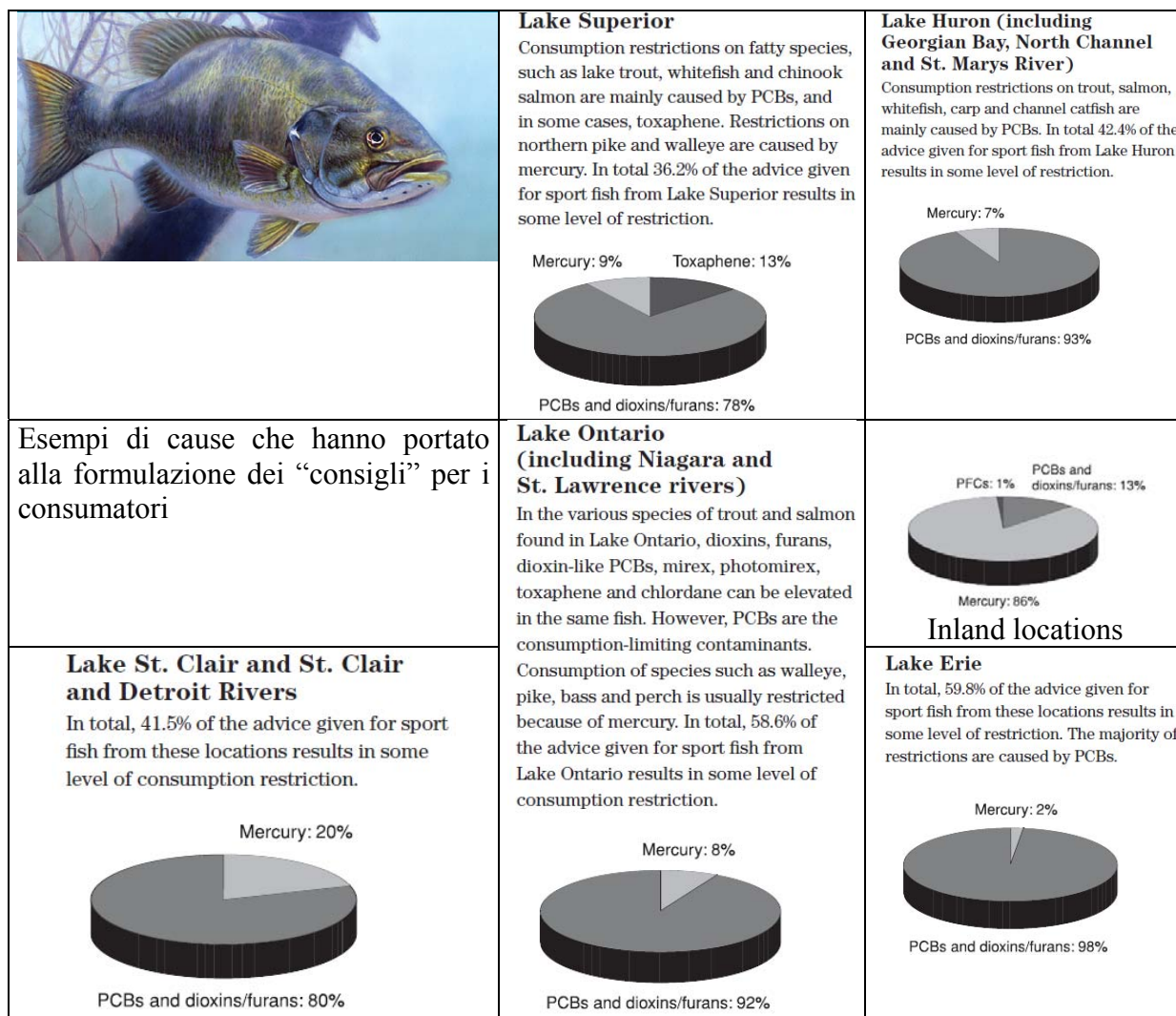


Figura 33. – Sostanze che impongono restrizioni al consumo del pescato da pesca sportiva nei laghi canadesi, inclusi i Grandi Laghi.

In letteratura scientifica sono reperibili numerosi esempi di come l’attenuazione naturale o, come di recente specificato, il “recupero naturale controllato” (MNR) di siti contaminati da mercurio abbia, nel tempo, dato buoni risultati sia in ambienti marini che in acque interne, anche in Italia (Bacci, 1994).

2.6.2. USA: ALCOA, Lavaca Bay (Texas)

Uno dei progetti di bonifica portati a termine negli Stati Uniti è quello del sito “Superfund” denominato ALCOA, nella baia di Lavaca, in Texas (Figure 34 e 35)

ALCOA/LAVACA BAY TEXAS

EPA ID# TXD008123168

Site ID: 0601752

EPA Region 6

CONGRESSIONAL DISTRICT 14

Calhoun County

Updated: August 2005



Figura 34. – Point Comfort, in Texas, dove si trova il sito ALCOA.

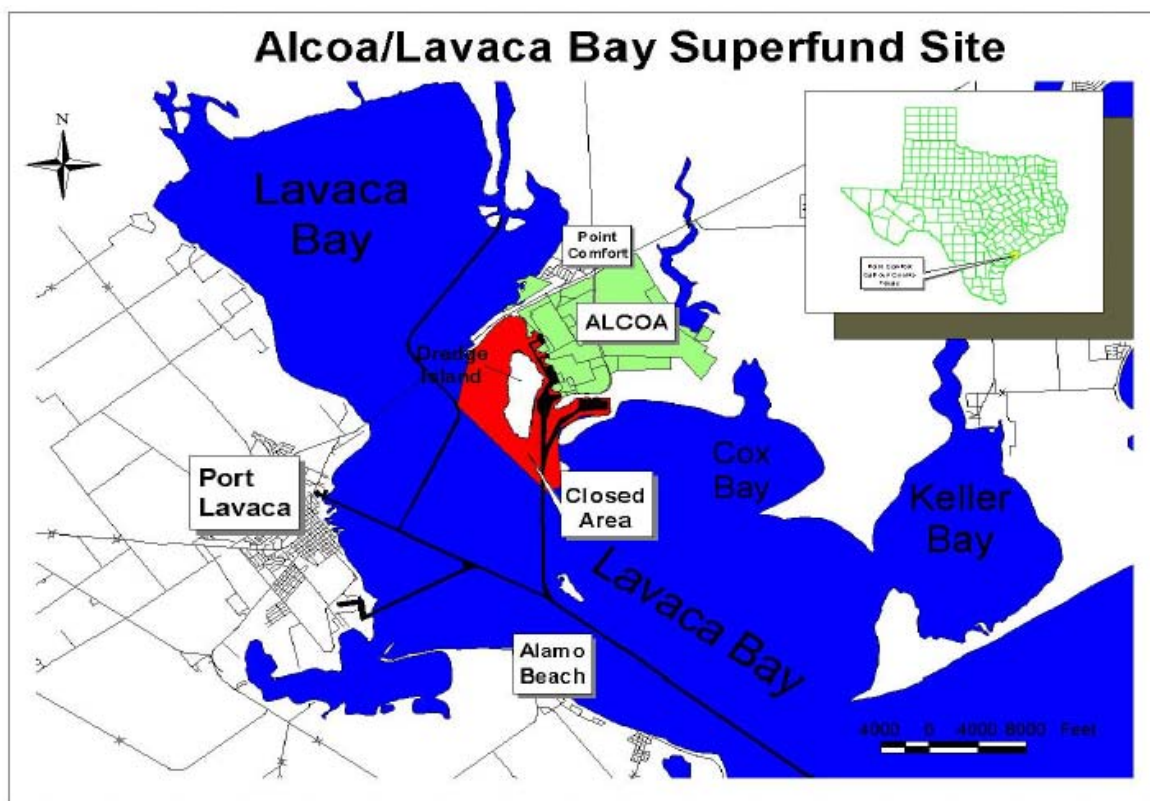


Figura 35– Il sito da bonificare ALCOA (Fonte: www.epa.gov; EPA Publication Date: September 7, 2005).

Si tratta di un'area industriale dove dal 1948 al 1980 la *Aluminum Company of America* (ALCOA) ha prodotto alluminio a partire dall'allumina nel territorio di Point Comfort, una cittadina di poco più di 1000 abitanti vicina a Port Lavaca (10.000 abitanti), sulla Lavaca Bay. L'ALCOA è ancora attiva e produce, oggi, allumina a partire dalla bauxite. Dal 1966 al 1979 ALCOA aveva in esercizio un impianto cloro-soda, con celle al mercurio.

Le acque di scarico erano immesse nella Baia di Lavaca, dopo un passaggio attraverso una laguna artificiale situata nella Dredge Island (Figura 36).

I sedimenti della Baia sono andati via via migliorando, grazie alla cessazione delle immissioni derivanti dal cloro-soda. **Questo ha dato vita ad un processo di recupero naturale che ha visto lo strato superficiale dei sedimenti recuperare marcatamente.**



Figura 36 – Dettaglio della *Dredge Island*. Si tratta di una isola che c'era anche prima del polo industriale, sulla quale sono stati accumulati fanghi industriali (**non di dragaggio**). Qui i sedimenti sono quasi esclusivamente sedimenti, seppur contaminati in varia misura.

Nel marzo del 1994, l'US-EPA ed ALCOA firmarono un accordo (*Administrative Order*) che consentiva ad ALCOA di iniziare una investigazione finalizzata ad una prima valutazione dei rischi e ad uno studio di fattibilità per la bonifica (Caratterizzazione).

Nell'aprile 1988 il Dipartimento della Salute del Texas aveva proibito la pesca in una parte della Lavaca Bay per un eccesso di mercurio rispetto allo standard della FDA. Questa parte venne chiamata "Closed area". L'area da studiare includeva la "Closed Area" ed il resto della Baia di Lavaca. Mercurio ed IPA risultavano essere i contaminanti più importanti.

In corrispondenza degli impianti cloro-soda è stata rilevata la natura e l'estensione della contaminazione da mercurio. Uno studio di fattibilità è stato condotto allo scopo di valutare l'efficacia del "*pumping and treating*" nel prevenire la migrazione delle acque sotterranee compromesse verso Lavaca Bay (ALCOA continua ad utilizzare, ancora oggi, il "*pumping and treating*" delle acque di falda). Un perimetro di pozzi di monitoraggio è stato messo in opera per controllare se i contaminanti sono in grado di uscire dagli stabilimenti ALCOA.

Un'analisi tecnica e dei costi (*Engineering Evaluation/Cost Analysis*, (EE/CA) è stata condotta per valutare le alternative alla rimozione totale dei contaminanti presenti nella Dredge Island con inizio nel 1997. Nell'estate 2001 la "removal action alternative" è stata completata.

La caratterizzazione del sito (*The Remedial Investigation Report*) e l'analisi di rischio per la salute dell'uomo e per l'ambiente sono stati approvati dall'EPA.

Nel gennaio 2000 l'Autorità sanitaria texana ripерimetra la "Closed area" (Figura 24), riducendone l'estensione essendo, nel frattempo, **cessata ogni immissione e calato il livello di mercurio nelle ostriche allevate nella baia sin dalla metà degli anni '70**, grazie all'adozione di sistemi di abbattimento del mercurio negli scarichi a mare (Figura 37).

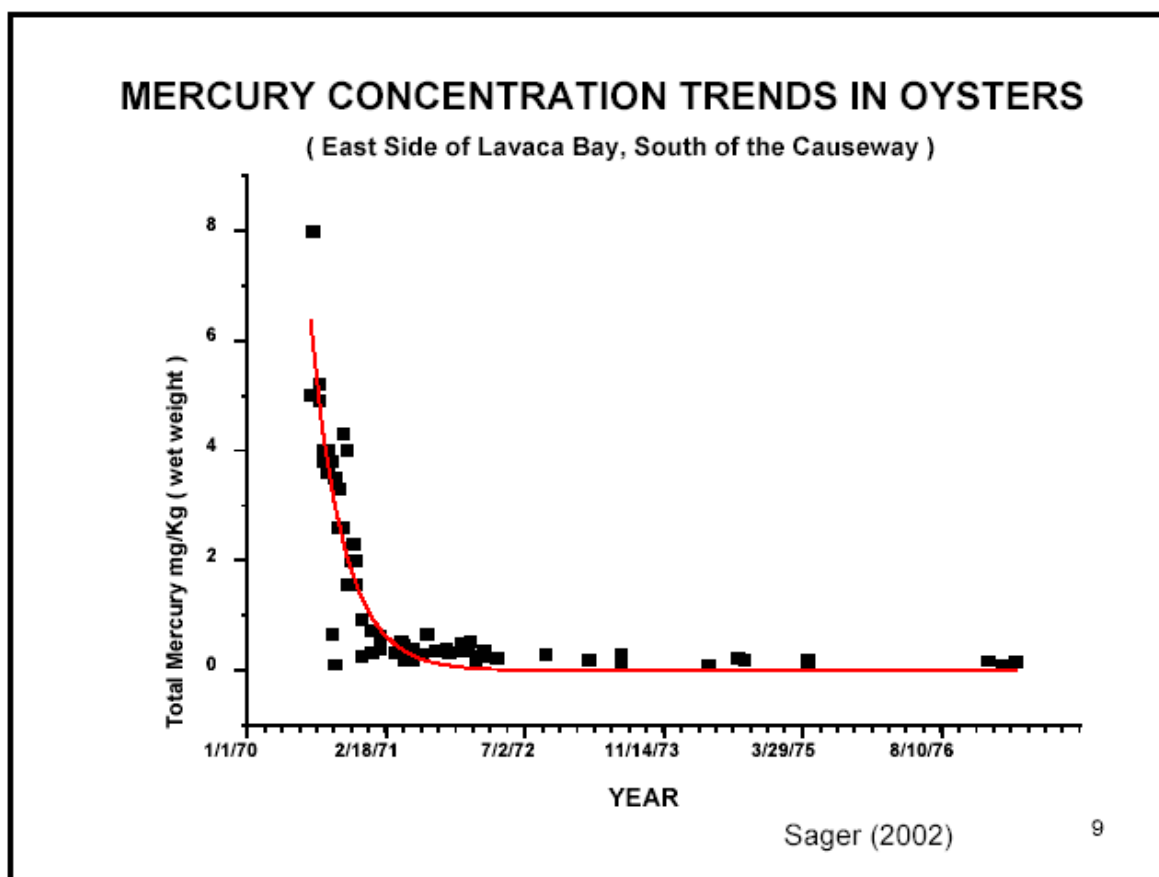


Figura 37. – Clearance (caduta della concentrazione) del mercurio nelle ostriche di Lavaca Bay. Fonte: Sager (2002).

Per la *Dredge Island* (Figura 38), **dove sono stati raccolti i fanghi di processo**, è prevista una messa in sicurezza permanente con *capping* anti-tempesta centennale (ovvero in grado di tenere anche agli uragani).

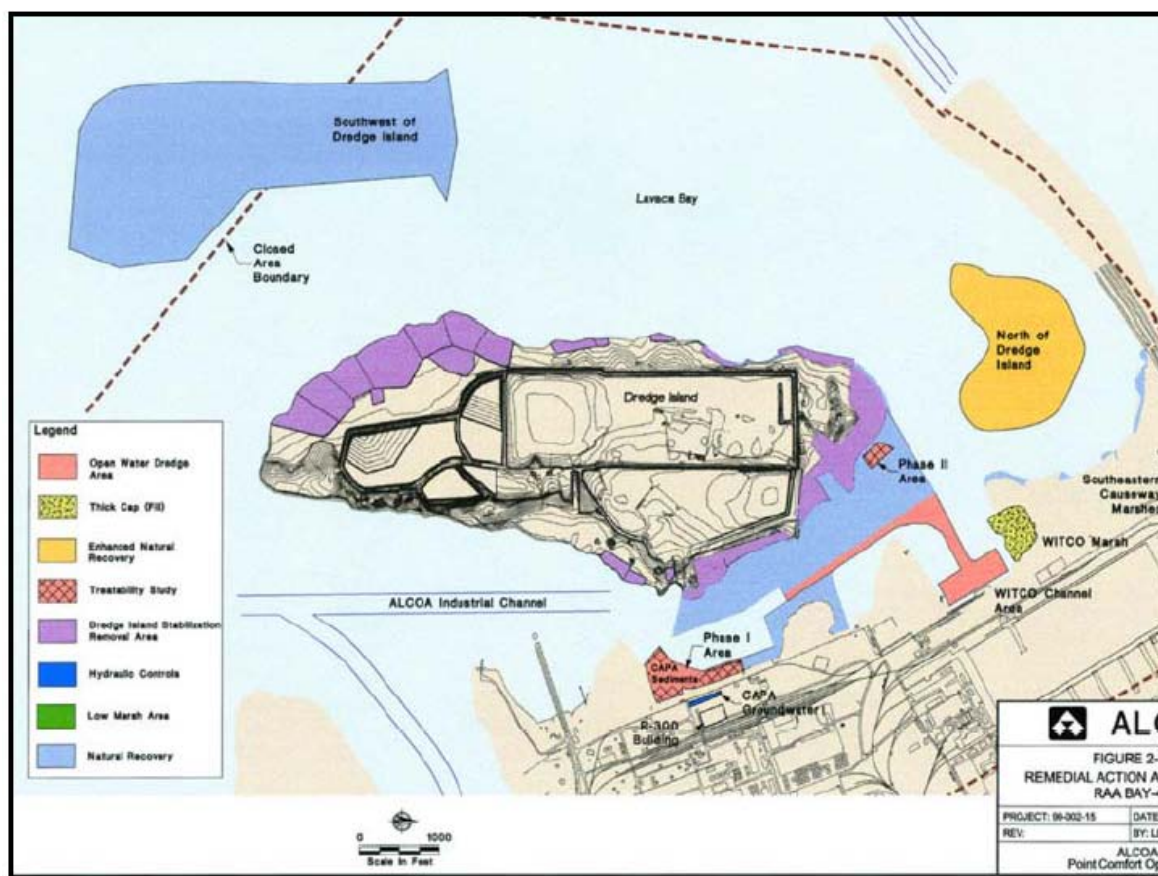


Figura 38. – Dettaglio degli interventi previsti a *Dredge Island*.

L'edificio delle celle a mercurio (*Building R-300*) è stato rimosso e trasferito in discarica.

Il progetto di bonifica è stato lanciato il 10 dicembre 2004 secondo la procedura americana: il *Remedial Design/Remedial Action (RD/RA) Consent Decree* con Alcoa Inc. and Alcoa World Alumina LLC (Alcoa) viene depositato presso la U. S. District Court for the Southern District of Texas. Viene pubblicato sul Federal Register per le osservazioni (30 d).

Il progetto di bonifica è stato messo in cantiere DOPO 10 ANNI dall'avvio della fase di CARATTERIZZAZIONE.

Il progetto ha portato ad una serie di interventi che vanno dalla **rimozione degli impianti e di suoli contaminati** al **Monitored Natural Recovery a livello dei sedimenti della baia**.

--**--

L'esempio di cui si è trattato mostra come in situazioni complesse sia opportuno valutare interventi che tengano in considerazione e, se del caso, adottino **soluzioni integrate**. Un esempio: la **Rada di Augusta** (SR) dove sono ancora presenti, in quasi tutta la rada (circa 23,5 km² di mare) sedimenti contaminati da mercurio e esaclorobenzene prodotti dall'impianto cloro-soda prima maniera (anodo di grafite) e da idrocarburi derivanti dal vecchio cracking delle olefine degli anni '60-'70. Oltre ai sedimenti, sono presenti, in una parte ben delimitata della Rada di Augusta (circa 70 ha → 0,7 km²) dei "sedimenti" (Figura 39) che tutto sono, meno che sedimenti marini (come quelli in Figura 40 e 41).



Figura 39. – I “sedimenti” della Rada di Augusta (SR): rifiuti industriali.



Figura 40. – I sedimenti veri (anche se talvolta ancora un po' contaminati) della Rada di Augusta, con evidenti tracce di *bioturbation*²¹ in prossimità del contatto con l'acqua, chiara come la si vede nella foto anche al momento delle manovre di presa del campione.



Figura 41. – Un “bioturbatore” catturato dal carotiere a gravità (un tellina, *Donax trunculus*).

²¹ Si definisce così la modifica del profilo del fondo marino e il rimaneggiamento dei sedimenti ad opera di organismi bentonici (animali o vegetali). Anellidi, bivalvi, gasteropodi, crostacei e pesci di fondo scavando nel sedimento ricovero, cibo e protezione dai predatori. Il carotaggio a gravità conserva in maniera pressoché integrale queste modifiche operate dagli organismi viventi.

Si è potuto vedere (Ausili *et al.*, 2008; Ficco *et al.*, 2009) che gli idrocarburi identificati non sono che la punta dell'*iceberg*, in quanto i cromatogrammi da cui si sono ricavate le concentrazioni dei componenti dosati nelle procedure correnti sono caratterizzati da “gobbe” dovute alla presenza di *unresolved complex mixture* (UCM; Allegato 9, in Ausili *et al.*, 2008). Ebbene nel caso in questione, la “gobba” diviene, quasi paradossalmente un tracciante del mix di idrocarburi prodotti dal cracking delle olefine sopra ricordato (Figura 42).

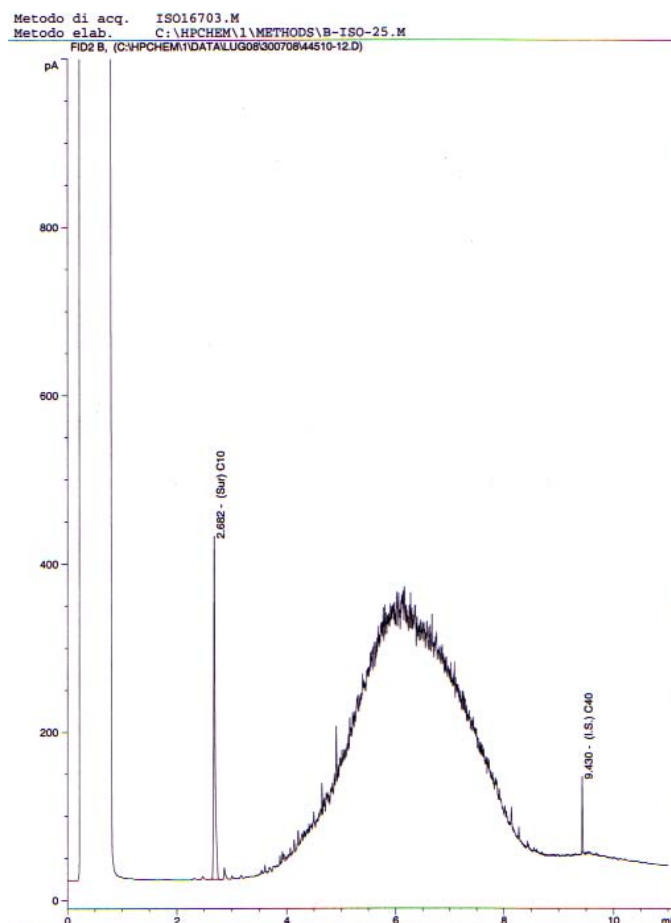


Figura 42. – Tracciato GLC per gli alifatici in AU06 SW livello 12, 45÷48 cm, Hg = 37,2 mg/kg; C>12 = 7.370 mg/kg; C≤12 = 40 mg/kg.

Inoltre **Bario** (impiegato per eliminare i solfati dall’acqua di mare impiegata nell’impianto cloro-soda), **Mercurio** (perso dal catodo scorrevole di mercurio), **Esaclorobenzene**, **Ottaclorostirene** e **Decaclorobifenile** (il PCB 209: che da solo faceva oltre il 50% di tutti i PCB²²) derivanti dall’anodo di grafite del vecchio cloro-soda (dismesso nella seconda metà degli anni Settanta: quasi archeologia industriale!) presentano un andamento SINCRONO che ne rivela la comune origine (Figura 43).

²² Di norma è lo 0,1÷1%.

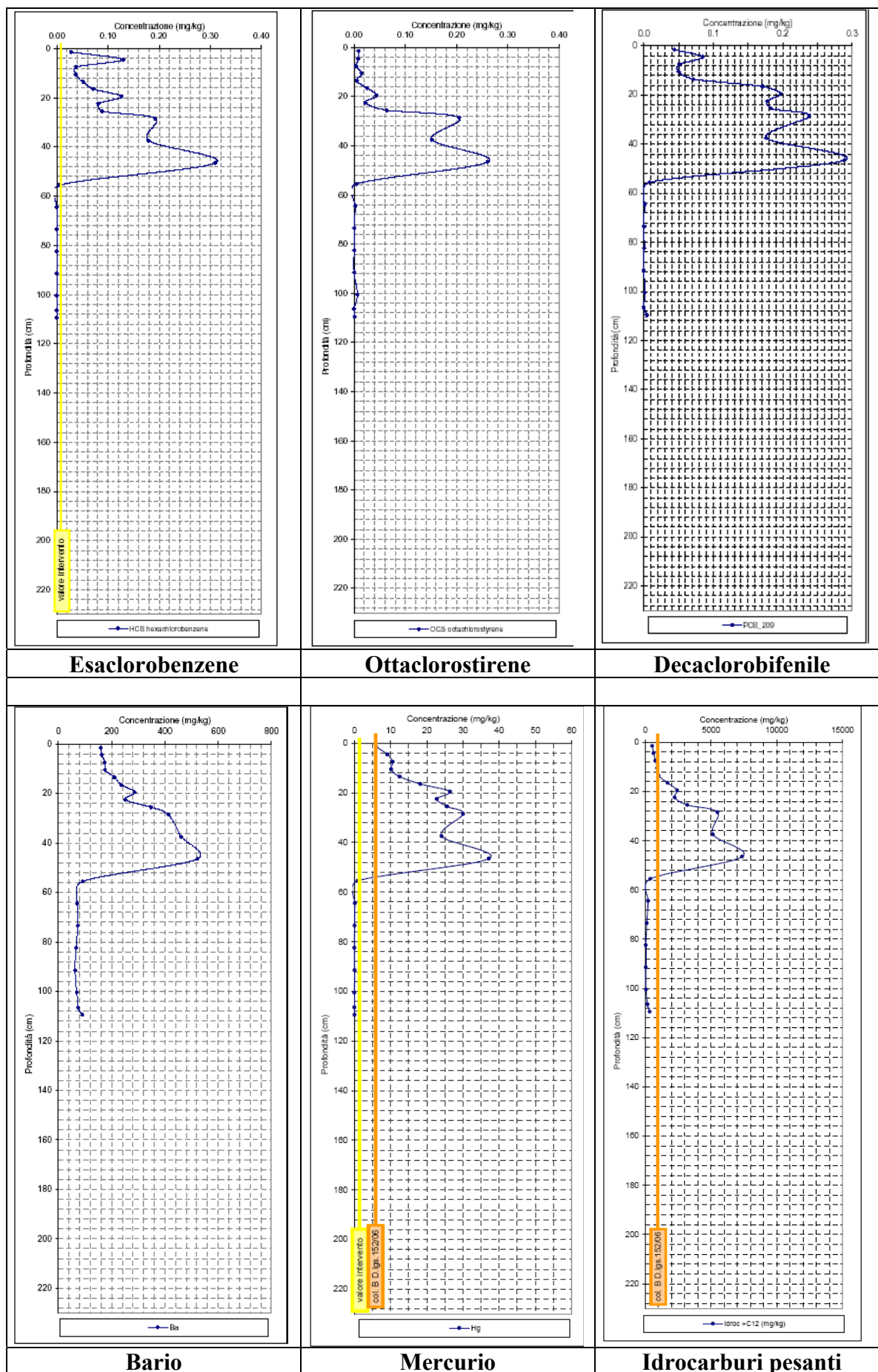


Figura 43. – **Profili sincroni** di 6 contaminanti in una carota di sedimento indisturbato (AU06) della Rada di Augusta. Da Ficco *et al.* (2009). Evidenti i segni di recupero: contaminazione cessata da circa 30 anni.

Mentre le analisi chimiche rivelano tracce più o meno marcate di contaminazione, un esame “merceologico” ci permette, facilmente, di distinguere i sedimenti da i “*sedimenti*”: questi ultimi, oltre ad essere molto più contaminati hanno anche un altro aspetto.

Da quanto sopra emerge con estrema chiarezza che i sedimenti ed i “sedimenti” non potranno essere trattati nello stesso modo. Alla Natura, che ha un ottimo curriculum in materia di bonifiche, dovremmo lasciare solo i sedimenti veri (seppure in parte ancora contaminati), facendoci noi carico degli altri. I sedimenti veri, una volta cessata la contaminazione, reagiscono molto bene e presentano gli strati superiori di nuova deposizione via via sempre meno contaminati (Figura 43).

2.7. Sistemi di dragaggio e recupero fanghi sommersi

La rimozione ad umido di sedimenti contaminati o, come nel caso, di veri e propri rifiuti scaricati in mare, è sempre un'operazione complessa in quanto inevitabilmente comporta dispersione di materiali contaminati anche al di fuori dell'area di intervento (per definizione compromessa) spandendo gli strati profondi, in genere più contaminati.

Sono stati introdotti nel 1997 negli USA e sono impiegabili su materiali con prevalenza di tessiture fini, ovvero a prevalente frazione pelitica, come nel caso.

Il *Dry DREdge* è un sistema brevettato che consta di una sorta di benna sigillata montata su un braccio estensibile che viene infilata nel sedimento da rimuovere, riducendo il disturbo e la risospensione dei sedimenti. La benna, dopo essere stata infissa nel sedimento viene chiusa, con un sistema tenuta d'acqua e quindi sollevata per scaricare il sedimento in una tramoggia. Il sedimento giunge in tramoggia con la sua acqua interstiziale, senza mescolarsi con l'acqua di mare. Un pompa del tipo di quelle impiegate per il calcestruzzo lo spinge in condizioni di regime di “flusso plastico” (*plastic flow regime*) in una condotta che lo convoglia alla vasca di raccolta. Qui arriva con la consistenza di una pasta dentifricia (Figura 44).



Figura 44. – Sedimenti rimossi con *dry-dredging*.

Vasche foderate in geotessile filtrante potrebbero raccogliere questi fanghi per lo stoccaggio prima del trattamento finale. In via subordinata tubi in geotessile (Figura 45) potranno contenere i fanghi prima del loro avvio al trattamento di recupero.



Figura 45. – Tubi in geotessile filtranti. L'acqua che trasuda non contiene contaminanti poco solubili in acqua.

L'acqua che esce dal geotessile non contiene livelli importanti di contaminanti non solubili in acqua, seppure presenti nei fanghi o nei sedimenti. Mercurio, Esaclorobenzene e Idrocarburi hanno tutti queste caratteristiche che li associano alla fase solida..

Al fine di raggiungere livelli di contaminazione residua nei sedimenti accettabili come obiettivo di bonifica, dopo la rimozione del 75÷90% dei fanghi contaminati con la fase di *dry-dredging* sarà necessario accoppiare un sistema di decontaminazione finale del fondo marino, con metodi idonei anche per strati sottili di sedimento da rimuovere. Un dispositivo come quello nella figura che segue potrebbe essere adatto allo scopo.

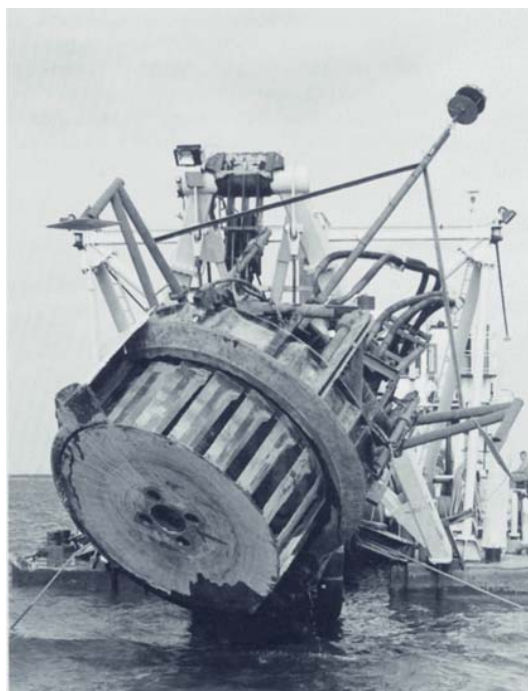


Figura 46. – Cylindrical-shaped Disc Bottom Dredger (Lee, 2003), detto anche Environmental Disc Cutter Dredge (www.boskalis.com).

Il sistema appartiene alla famiglia delle draghe miste meccanico/idrauliche e riunisce in una stessa macchina i vantaggi dei due approcci; è in grado di rimuovere sino a 50.000 metri cubi di fango per settimana con un disco di 3 metri di diametro, senza alzare torbide eccessive e senza contatto con gli operatori (i fanghi sono condottati). Il disco si inclina secondo necessità, seguendo il profilo del fondo marino. La variante *Environmental disc cutter* “*Vecht*” è dotata di un accurato sistema di posizionamento e riposizionamento satellitare. La possibilità di orientare il disco che sorregge il sistema (*rotating cutting basket*), permette di affondare il taglio quanto necessario, con una imprecisione di pochi centimetri.

Un trattamento termico a media temperatura (450-550 °C) permette di eliminare i composti semi-volatili quali il Mercurio e le sostanze organiche di cui si è discusso. I fanghi neri in AU10, dopo trattamento a 550°C per un paio di minuti cambiano colore, odore e sono pronti per entrare in una filiera di recupero (Figura 47) dopo aver perso il 20% del peso secco.



Figura 47. – Una via per il recupero dei “sedimenti”: due minuti a 550°C e perdono colore, odore e contaminanti.

*La rimozione dei **fanghi** (di questo si tratta) permetterà ai **sedimenti** di rientrare in un ciclo di recupero naturale in modo efficace.*

__**__

Come si è visto anche dagli esempi sopra richiamati, la bonifica di un sistema acquatico è un’operazione complessa che richiede sforzi di caratterizzazione e di progettazione notevoli, con il coinvolgimento di tutte le parti interessate, pubbliche e private, e la discussione ed il confronto con la popolazione.

Essenziale è definire la **strategia di fondo** dell’intervento, che tenga in debito conto delle tecnologie disponibili, dei costi e della “compatibilità complessiva”, anche in rapporto alle attività produttive o di servizio che potrebbero entrare in conflitto con la bonifica. Oltre alla definizione di un Piano Generale di Intervento basato sui presupposti prima enunciati, di pari importanza risulterà la predisposizione di Programma di gestione, sia per la fase realizzativa che a regime, quale strumento di controllo “*in opera*” e “*post operam*”. Niente vieta di combinare la rimozione di veri e propri rifiuti, con un Monitored Natural Recovery dei sedimenti (quelli “vivi”).

3. Valutazione di Pericolo ed Analisi di rischio per i sistemi acquatici

Come nei sistemi terrestri tutto “gira” attorno al suolo (l’analisi di rischio è incentrata sul suolo: l’acqua deve essere sempre e comunque entro CSC), in quelli acquatici è il sedimento che diviene il “regolatore” della distribuzione ambientale dei contaminanti che, tuttavia, possono ripartirsi preferenzialmente anche in acqua ed addirittura passare in aria, o avere in questi altri comparti il luogo dove i processi di trasformazione prevalgono. Il sedimento, tuttavia, rimane l’elemento centrale.

3.1. Strato Accessibile del Sedimento

Non tutto il sedimento è accessibile agli organismi o in grado di scambiare sostanze in maniera efficace con l’acqua. In generale, i sedimenti profondi, dove dominano condizioni riducenti, sono fuori dell’ecosistema acquatico: i solfati divengono solfuri ed il ferro ritorna pirite (diagenica), il mercurio ritorna a cinabro nero (metacinnabarite). Nei sedimenti marini come in quelli di acque dolci o salmastre lo strato di superficie è ben ossigenato, giallo per la presenza di idrossido di ferro trivalente divenga grigio e quindi nero al cadere della tensione di ossigeno molecolare che, in profondità viene rimpiazzato da idrogeno solforato creando un ambiente in grado di bloccare, come solfuri, molte specie metalliche (la cosiddetta “tomba dei solfuri”; Figura 48).



Figura 48. – Lo strato accessibile del sedimento marino a tessitura fine: circa 10 cm.

Lo strato sottostante “rosso” ed ancor più lo strato profondo (“rosso scuro”), non scambiano in maniera significativa con l’ecosistema marino o d’acqua dolce, né con il comparto delle acque sotterranee, se i sedimenti poggiano su uno strato impermeabile (Figura 49).

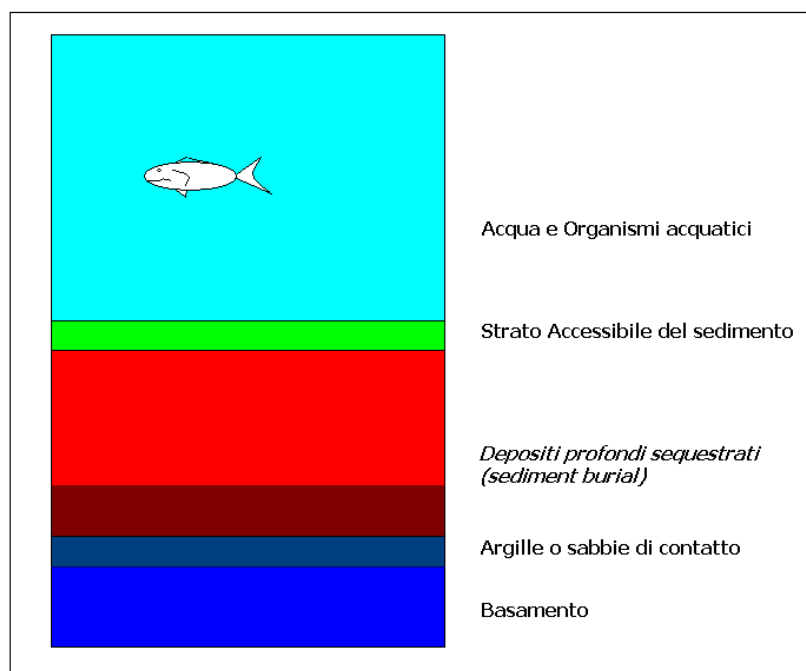


Figura 49. – I sedimenti profondi in genere non scambiano con l’ecosistema acquatico né con il comparto delle acque sotterranee.

I primi centimetri del sedimento sono abitati dagli organismi del fondo (*benthos*) che si nutrono di detriti organici ed esercitano la predazione. Il *benthos* può rimescolare il sedimento di superficie (*bioturbation*) favorendo i processi degradativi aerobici che, in caso di sovraccarico organico possono dare luogo a carenze di ossigeno. La maggior parte delle attività biologiche interessano i primi 5÷10 centimetri del sedimento (Mackay, 2001), anche se attività minori possono interessare livelli sottostanti. Anche i processi di diffusione, attraverso l’acqua interstiziale (quella che riempie la porosità del sedimento), sono efficaci in superficie e vanno estinguendosi in profondità.

Pertanto si può affermare che lo strato superficiale 0÷10 cm fa parte a pieno titolo dell’ecosistema acquatico.

Per impostare un’analisi di rischio si definirà un sistema che rappresenti il caso reale sotto esame.

3.2. Il Sistema: un canale industriale con contaminazione da attività pregresse

Il sistema ha mostrato di essere praticamente chiuso al fondo (non vi è passaggio di contaminanti verso la falda) e di non aver compromesso la fase acqua del Canale Industriale (nessun analita ha dato positività nei campioni di acqua, né la qualità del Pesce, nel caso del mercurio).

I processi di sedimentazione di particelle fini hanno dato luogo ad una sigillatura del fondo del Canale che, in questo, si differenzia dai suoli superficiali presenti intorno al Canale che poggiano su strati di sabbia e/o ghiaia in cui è probabilmente presente un acquifero.

In Figura 50 è dato uno schema del sistema, dove i diversi strati di sedimento sono stati indicati con gli stessi colori impiegati per la caratterizzazione.

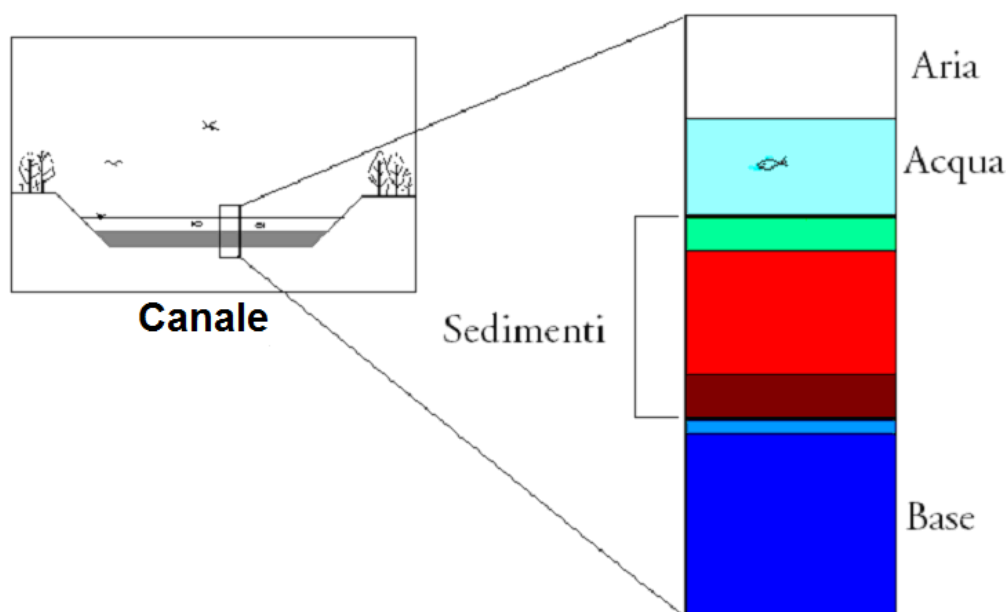


Figura 50. - Schema del Canale.

L'acqua è leggermente basica (pH 7,6÷8,1), con una concentrazione di solidi in sospensione attorno a 25 mg/L. La velocità di sedimentazione, nelle condizioni degli ultimi cinque anni, è dell'ordine di un centimetro all'anno (velocità maggiori erano in atto prima degli anni '80).

Partendo da una concentrazione di 25 mg/L (25 g/m^3) nell'acqua in ingresso ($12.000 \text{ m}^3/\text{h}$) e di 24,3 mg/L in quella in uscita ($12.000 \text{ m}^3/\text{h}$, trascurando l'evaporazione) si può calcolare il deposito di nuovi sedimenti. Sulla base di $0,7 \text{ g/m}^3$ di perdita secca di solidi sospesi si ricava una velocità di deposizione netta $0,07 \times 10^9 \text{ g/anno}$ (fattore d'impiego: 0,95) ovvero 70 t/anno su una superficie di 56.000 m^2 , pari a $1,25 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ anno})$. Con una densità in solido di 2,4 kg/L danno 3 L e con il 70% d'acqua fanno 10 L di nuovo sedimento per ogni metro quadrato: 1 cm di nuovo sedimento. Velocità di sedimentazione: 1 cm/anno.

Il sistema per la simulazione è costituito dallo strato superficiale di sedimento del Canale (10 cm di spessore) su una superficie di 56.000 m^2 , con 2 m di acqua, circondato da una fascia di 44.000 m^2 , con aria alta 100 m sopra l'acqua. Nel sedimento la concentrazione della sostanza da simulare è pari al valor medio rilevato nello Strato Verde Acqua. A tal fine si assume un flusso in ingresso dal sedimento idoneo a generare in detto comparto il livello di contaminante misurato. Il sistema è, tipicamente, un "Level III" (Mackay, 2001), caratterizzato da stato stazionario nei flussi di carico-eliminazione, in disequilibrio.

Il volume del comparto sedimenti, ai fini del modello, è pari a $0,1 \text{ m} \times 56.000 \text{ m}^2 \rightarrow 5.600 \text{ m}^3$, di cui 1.680 secchi (70% d'acqua), con una densità, in solido, di $2,4 \text{ kg/L} \rightarrow 4.032 \text{ t} \sim 4$ milioni di kg. ovvero 4.000 t.

3.3. Le Sostanze e la Metodologia di Selezione (*Hazard Assessment*)

Tutte le sostanze esaminate sono raggruppabili in misurabili e al di sotto del limite di quantificazione. Essendo il limite di rivelabilità adottato in linea con le migliori tecnologie disponibili ed in grado di scendere sino al di sotto di livelli da fondo naturale o di non rilevanza tossicologica, si prenderanno in esame le sostanze misurate. Lo strato di sedimento sarà limitato a quello accessibile agli organismi o, comunque, in grado di scambiare in modo efficace con la colonna d'acqua e le altre componenti dell'ecosistema acquatico, ovvero, lo strato Verde-Acqua, rappresentato dalla concentrazione media (aritmetica) di analita misurata.

I reperti dello strato di sedimento di superficie (almeno 0÷10 cm) saranno confrontati con una unica serie di valori di riferimento, basata su criteri tossicologici ed ecotossicologici in modo da ricavare una prima **valutazione di pericolo** (*Hazard Assessment*; Bacci, 1994). Di qui emergerà dove si dovrà procedere ad analisi di rischio: in altre parole, per quelle sostanze che non raggiungeranno soglia di pericolosità si potrà concludere con la frase "NO HAZARD, NO RISK!", per quelle che la supereranno sarà necessaria una analisi di rischio. Lo schema della procedura di *screening* che si intende adottare è dato in Figura 51.

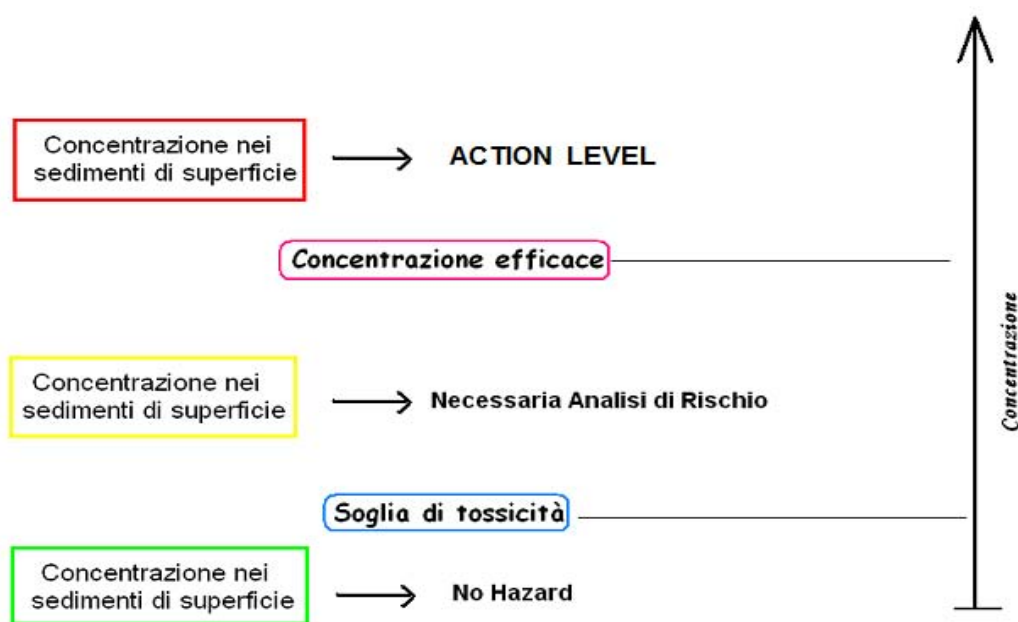


Figura 51. – Procedura di *screening* per la valutazione del pericolo (*Hazard Assessment*).

Molti sono gli approcci oggi possibili per implementare la procedura, grazie agli sforzi compiuti negli anni '90 da gruppi di ricerca attivati, in particolare, dal Governo del Canada e da quello federale USA, attraverso il coordinamento dell'EPA. Approcci empirici hanno portato alla stesura di *database* che correlavano livelli di esposizione ad un contaminante presente o aggiunto al sedimento con effetti tossici su organismi rappresentativi dei sistemi acquatici e dell'infauna dei sedimenti (Jones *et al.*, 1997). Di qui una serie di linee-guida, per il comparto sedimenti, dette *Sediment Quality Guidelines* (SQG; Ingersoll *et al.*, 1996).

Queste linee-guida, basate su misure della tossicità su specie caratteristiche (macroinvertebrati) degli ambienti bentonici e su studi sul campo in siti della regione dei Grandi Laghi, inizialmente adottate del Ministero dell'ambiente e dell'energia della provincia dell'Ontario (Canada) e dalla *National Oceanographic and Atmospheric Administration* (NOAA) degli USA (Solberg *et al.*, 2003) sono poi divenute il riferimento per successive versioni, adottate anche livello della U.S. EPA. Il più recente punto di arrivo nella procedura di valutazione dello stato di contaminazione degli ambienti lacustri ed, in particolare, dei sedimenti nei sistemi di acqua dolce, consiste nell'approccio denominato *Consensus-Based Sediment Quality Guidelines* (for *Freshwater Ecosystems*), indicato con l'acronimo CBSQG (McDonald *et al.*, 2000; Solberg *et al.*, 2003). Il sistema si basa sulla media geometrica calcolata su numerosi set di dati di SQG con piano sperimentale simile allo scopo di identificare due livelli di esposizione-guida:

- il *consensus-based lower effect level*, detto *Threshold Effect Concentration*, CB TEC;
- il *consensus-based upper effect level*, detto, *Probable Effect Concentration*, CB PEC.

La TEC si può definire come la concentrazione di un determinato contaminante al di sotto della quale effetti tossici sono assai poco probabili, mentre la PEC indica la concentrazione oltre la quale effetti tossici sono probabili. Tra le due, la **soglia di tossicità** (come indicato in figura 51), almeno in prima battuta, si può collocare sul CB TEC trattandosi, nel caso, di **contaminazioni cessate da decenni**. L'analisi di rischio indicherà poi la necessità o meno di un intervento (*Action Level*). L'approccio è stato impiegato, con successo, per valutare lo stato di compromissione dei sedimenti del fiume St. Louis (Crane *et al.*, 2000) e per decidere di effettuare la bonifica per contaminazione da piombo (800 mg/kg secco) e mercurio (24 mg/kg secco; 1999 *CPEO Military List Archive*; www.cpeo.org/lists/military) e per individuare l'obiettivo per la bonifica (per il mercurio: 0,36 mg/kg secco) nella Gruver's Grove Bay, un'area residenziale e ricreativa sul fiume Wisconsin (WI, USA), vicina alla fabbrica di munizioni Badger (*Badger Army Ammunition Plant*). Di seguito un confronto tra i reperti dei sedimenti di un Canale industriale (strato superficiale) con i CB TEC e CB PEC in uso in nord America ed adottati a livello di U.S. EPA, e del *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME; Tabella 3).

Tabella 3. – Confronto tra i reperti dei sedimenti del Canale Industriale ed i valori di riferimento adottati dalla U.S. EPA e dal CCME (cfr. Solberg *et al.*, 2003). In verde le sostanze al di sotto del Consensus-Based TEC, in giallo quelle tra CB TEC e CB PEC, in rosso quelle oltre CB PEC.

Sostanza	Concentrazione misurata nei sedimenti Canale Industriale, 2004	Consensus-Based TEC	Consensus-Based PEC	Fonte
mg/kg secco				
As	11	9,8	33	McDonald <i>et al.</i> , 2000
Cd	0,3	0,99	5	McDonald <i>et al.</i> , 2000
Cr totale	52	43	110	McDonald <i>et al.</i> , 2000
Hg	4,9	0,18	1,1	McDonald <i>et al.</i> , 2000
Ni	50	23	49	McDonald <i>et al.</i> , 2000
Pb	37	36	130	McDonald <i>et al.</i> , 2000
Cu	50	32	150	McDonald <i>et al.</i> , 2000
V	40	--	--	
Zn	170	120	460	McDonald <i>et al.</i> , 2000
Σ Aromatici*	0,2	***0,972	***1,960	Solberg <i>et al.</i> , 2003
Idrocarburi pesanti	840	--	--	
Σ IPA	4,8	1,610	22,8	McDonald <i>et al.</i> , 2000
Σ PCB	0,19	0,06	0,676	McDonald <i>et al.</i> , 2000
Σ PCDD/F**	3,6**	0,85**	21,5**	Canadian SQG, 2002

*Etilbenzene+Stirene+Toluene+Xileni ** pg I-TEQ/g secco. *** Benzene+Toluene+Xileni.

Non vi sono linee-guida per il Vanadio e gli Idrocarburi Pesanti. Per il Vanadio, considerata la prossimità con i valori di fondo naturali, si può ritenere non necessario procedere oltre. Come si vede, può bastare poco per superare la concentrazione soglia (*Consensus-Based* TEC): rame e cromo totale, praticamente a valori da fondo naturale, seppur di poco, entrano nella zona “gialla”, di prima attenzione.

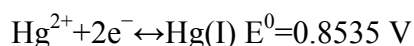
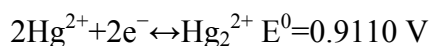
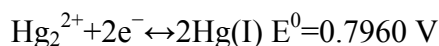
Il quadro generale è piuttosto confortante e molto simile a quanto misurato correntemente in sedimenti che drenano aree antropizzate, fatta eccezione per il Mercurio ed il Nichel: il primo entra nettamente nell’area “rossa”, superando largamente il CB PEC; il secondo rientra in area rossa per un minimo sconfinamento. Essendo il criterio di selezione scelto lo stesso per tutte le sostanze studiate, mercurio e nichel procederanno in analisi di rischio, come per gli Idrocarburi Pesanti ($C > 12$) che, pur non avendo valori di riferimento, presentano concentrazioni notevolmente elevate nei sedimenti del Canale industriale.

3.4. Sostanze per le quali si rende opportuna un’Analisi di Rischio

Il gruppo "Idrocarburi pesanti" verrà considerato come una sostanza unica, sulla base delle proprietà chimico-fisiche e tossicologiche riportate nel database del modello ROME dell'APAT (versione 2.1). Il nichel verrà trattato come Ni(II) in complessi poco solubili in acqua e non volatili, come quelli presenti nel particolato aerotrasportato che caratterizza l’aria delle aree urbane (Spicer *et al.*, 2002).

Il mercurio è stato suddiviso in due componenti, organica ed inorganica. Per la frazione inorganica si è presa la forma dominante in acque dolci leggermente alcaline: $\text{Hg}(\text{OH})_2$, per la frazione organica il metilmercurio, CH_3HgOH (Bacci, 1995). La frazione metilata: 1% (Hines *et al.*, 2000). Dato l'invecchiamento del deposito (l'impianto cloro-soda ha cessato l'attività quasi 20 anni fa) e la natura delle emissioni, la forma Hg^0 non è stata considerata.

Il mercurio presenta un'alta affinità per lo zolfo ed il cloro, scarsa, per l'ossigeno. I potenziali di ionizzazione sono come di seguito riportato:



La reazione di disproporzionamento è rapida e reversibile:



Di conseguenza, in assenza di processi di complessazione il mercurio si ossida in Hg(I) solo in presenza di ossidanti con potenziale nell'intervallo -0.79 to -0.85 V o quando detti ossidanti sono presenti in quantità limitata. La forma Hg(II) ha un potenziale complessante molto più forte della Hg(I) e, di conseguenza, assai poco, se del caso, Hg(I) si potrà formare anche in scarsa disponibilità di ossidanti. Il mercurio in condizioni debolmente riducenti può tornare allo stato metallico e formare amalgami con altri metalli, come lo zinco. La solubilità in acqua del mercurio metallico è $60 \mu\text{g/L}$: l'assenza di positività negli eluati dei sedimenti permette di escludere la presenza della specie metallica, mentre è noto che in presenza di solfuri come la pirite (FeS_2) che si forma nei sedimenti (diagenica), o anche di zolfo elementare, si forma solfuro (HgS). A pH elevati, possono comparire in soluzione ioni disolfuro HgS_2^{2-} (Sjöblom *et al.*, 2003).

In condizioni ossidanti ed in assenza di cloruri, la specie dominante in acqua (dolce) è Hg(OH)_2^0 , che forma complessi in soluzione elettricamente neutri a pH elevati ed Hg^{2+} a pH acidi.

I coefficienti di ripartizione del metilmercurio (di seguito: MeHg) rispetto alla concentrazione di carbonio organico in soluzione (*dissolved organic carbon*, DOC) e rispetto alla fase solida dei sedimenti o sospesa in acqua sono 100.000 L/kg ; gli stessi coefficienti di ripartizione, per il mercurio divalente Hg(II), sono 251.000 e 79.000 (Kim *et al.*, 2004). Il coefficiente di ripartizione pesce/acqua si può ricavare dai dati di misura sul Canale, partendo da un'assunzione che la frazione metilata sia pari all'1% del mercurio in soluzione. Il livello di mercurio misurato totale nelle acque del Canale era dell'ordine di $15 \pm 20 \text{ ng/L}$. Ai fini della modellizzazione si impiegherà 20 ng/L per Hg(II) e $0,2 \text{ ng/L}$ per MeHg (ovvero l'1% del mercurio inorganico in soluzione).

Il fattore di arricchimento Pesce/Acqua, sulla base di $0,1 \text{ mg}$ di Hg(II) per kg di pesce (fresco) e di $0,25 \text{ mg}$ MeHg per kg di pesce fresco, diviene 5.000 per Hg(II) e $1.250.000$ per MeHg.

3.5. La Scelta del Modello

Molti degli approcci disponibili in materia di modelli multifase (*multimedia models*) sono stati oggetto di una recente rassegna (OECD, 2004). In Europa il *Netherlands Institute for Public Health and the Environment* (RIVM) ha prodotto il SimpleBOX (van de Meent, 1993), successivamente incorporato nell'EUSES (*European Union System for Evaluation of Substances*; Brandes *et. al.*, 1996). L'impiego di EUSES è stato scartato perché concepito più per la previsione del destino di sostanze da immettere in un determinato sistema che non per interpretare l'evoluzione di sistemi contaminati in precedenza ed ora a carico zero. Anche CalTOX (McKone; 1993) adottato dallo Stato della California, basato su un approccio di fugacità, Livello III (stato stazionario, non equilibrio) presenta limiti analoghi. Gli approcci che partono dalla contaminazione di un comparto ambientale (ad esempio, il suolo o il sottosuolo) sono, ad esempio, il ROME, versione 2.1 adottato in Italia da APAT o il RISC WorkBench versione 4.0 della Waterloo Hydrogeologic Inc, Waterloo, Ontario, Canada. Quest'ultimo segue le procedure standard dell'U.S. EPA. Detti modelli sono concepiti per i sistemi terrestri dove la migrazione verso l'aria, il sottosuolo e le acque (di superficie e sotterranee) differiscono sostanzialmente dai processi che avvengono a livello dei sedimenti nei sistemi acquatici.

L'EPA statunitense ha sviluppato WASP per i nutrienti, con una sezione speciale dedicata alle sostanze organiche ed ai metalli, incluso mercurio e le sue principali specie chimiche (TOXI). TOXI è stato impiegato da Kim e collaboratori (2004) nel lago Onondaga (12 km² di superficie, 12 m di profondità media, 65 cm di sedimenti contaminati, per lo più nello strato di superficie di 20 cm, situato vicino a Syracuse, nella contea omonima, stato di New York) che ha ricevuto gli effluenti di due impianti cloro-soda attivi dal 1946 e chiusi rispettivamente nel 1977 e nel 1988.

Il modello TOXI, anche per la complessità del sistema, non ha dato una risposta, al momento, soddisfacente anche ai fini di una azione di recupero della qualità del sistema (Kim *et al.*, 2004).

Il modello ChemCAN sviluppato dal *Canadian Environmental Modelling Centre* dell'Università di Trent (Canada), disponibile sia nella versione "coefficienti di ripartizione" che nella versione originaria, basata su calcoli di fugacità, di Livello III (stato stazionario, non equilibrio) presenta insieme ad una elevata affidabilità, una estrema semplicità d'impiego.

La prima versione (Mackay *et al.*, 1996) è stata messa a confronto con il SimpleBOX model di van de Meent (1993) con risultati molto simili. Il codice di calcolo ChemCAN in Giappone è stato messo a confronto con EUSES ricavandone un elevato livello di concordanza (Kawamoto *et al.*, 2000).

Si è optato per ChemCAN, Versione 6.0 m (Webster *et al.*, 2004) in quanto, partendo da una immissione arbitraria della sostanza da studiare nel sedimento, il modello permette di calcolare la rata di carico di questo comparto per ricavare la concentrazione (e la massa) di contaminante corrispondente a quella misurata (es. la media dello strato 0÷10 cm).

A questo punto il sedimento diviene la sorgente di contaminazione per l'acqua, l'aria, gli organismi acquatici e terrestri in un sistema aperto, in stato non stazionario e non in equilibrio. Si calcolano le concentrazioni attese nei comparti di scambio con il sedimento corrispondente alla situazione attuale e le velocità di trasformazione e trasferimento, portando ad un quadro di caso peggiore adatto per completare l'analisi di rischio.

Per il Mercurio nelle due specie e per il Nichel si è adottata l'opzione "*aquivalence*", mentre per i composti organici della miscela degli Idrocarburi Pesanti è stata impiegata l'opzione "*fugacity*", quali "motori" governanti la ripartizione ed il destino ambientale dei contaminanti. La fugacità è la pressione che sviluppa la sostanza all'interno di una fase ambientale (es.: l'aria, l'acqua; Mackay, 2001), mentre l'*aquivalence* indica l'attività specifica di una sostanza inorganica in fasi acquose (Diamond, 1999).

Proprietà delle Sostanze (25°C)

Sostanza	Fonte	Massa molare, g/mol	Log K _{OW}	K _{AW}	Log K _{OA} [§]	S _w , g/m ³	P ⁰ , Pa	Fish/water partition coeff.	K _D , L/kg
Hg (II)	Diamond, 1999; Kim <i>et al.</i> , 2004	234,59	< 1	< 10 ⁻⁸	--	32	10 ^{-6*}	5.000 ***	79.000
MeHg	Diamond, 1999; Kim <i>et al.</i> , 2004	215,73	0,8**	1,476	--	0,104	1,76	1.250.000 ***	100.000
Ni(II)	ATSDR, 2003	58,71	< 1	1x10 ⁻⁸	--	--	< 10 ⁻⁹	150	50.000 ***
IP	ROME 2.1	202,3	7,23	4,51x10 ⁻⁴	10,60	0,135	--	--	--

* Valore arbitrario, per sostanze non volatili. ** Da Major *et al.*, 1991. § Coefficiente di ripartizione 1-ottanolo/aria, introdotto da Paterson *et al.*, 1991. *** Valori derivati da misure sul campo (presente relazione).

Sostanza	ΔH , K_{OW} J/mol	ΔH , K_{AW} J/mol	ΔH , K_{OA} J/mol	$t_{1/2}$ R air, h	$t_{1/2}$ R water, h	$t_{1/2}$ R soil, h	$t_{1/2}$ R sediment, h
Hg (inorg.)	-20000	55000	-75000	negl.	negl.	negl.	876000*
Hg (org.)	-20000	55000	-75000	negl.	1512*	negl.	negl.
Ni(II)	-20000	55000	-75000	negl.	negl.	negl.	negl.
IP	-20000	55000	-75000	negl.	negl.	negl.	negl.

* Da Bacci, 1995.

Proprietà del sito

Superficie totale, km ²	0,1
Superficie coperta dall'acqua, % del totale	56
Altezza aria, km	0,1
Profondità acqua, m	1
Profondità suolo accessibile, cm	10
Profondità sedimento accessibile, cm	10
Acque costiere	Non considerate

Frazioni volumetriche	
Particolato in aria	2×10^{-11}
Particolato in acqua	1×10^{-5}
Pesce	1×10^{-4}
Aria nel suolo	0,2
Acqua nel suolo	0,3
Solidi nel suolo	0,5
Acqua interstiziale nei sedimenti	0,7
Solidi nei sedimenti	0,3

Proprietà del sito

Densità, kg/m ³	
Aria	1,272
Aerosoli	2400
Acqua	1000
Particolato in acqua	2400
Pesce	1000
Suolo	
Aria	1,272
Acqua	1000
Solidi	2400
Sedimenti	
Acqua	1000
Solidi	2400
Vegetali	900

Temperature

Media annua, °C	12
Media invernale, °C	5
Media estiva, °C	20

Tempi di residenza fasi mobili

Aria, d	0,01
Acqua, d	0,19
Acque costiere, d	--

Frazione di carbonio organico

Particelle sospese in acqua, g/g	0,02
Solidi dei suoli, g/g	0,01
Solidi nei sedimenti, g/g	0,04

Frazione lipidica

Pesce, g/g	0,048
Vegetali, g/g	0,01

Velocità di trasferimento

Coefficienti di trasferimento di massa (MTC) e velocità	m/h
Aria-acqua, lato aria	3
Aria-acqua, lato acqua	0,03
Piovosità	0,00014
Deposizione secca di aerosoli	10,8
Diffusione nell'aria del suolo	0,04
Diffusione nell'acqua del suolo	0,00001
Interfaccia suolo-aria	1
Interfaccia sedimento-acqua	0,0001
Deposizione di sedimenti	0,0000014
Risospensione di sedimenti	0,0000001
Runoff acqua del suolo	0,000056
Ruscellamento solidi del suolo	0,000001
Seppellimento sedimenti	0,0000014
Diffusione in elevazione	0,01
Lisciviazione dai suoli	0,00000014

Rapporti di Scavenging

Rain scavenging ratio	200000
Snow scavenging ratio	1000000

3.6. Carichi ed impostazione generale delle Simulazioni

Il carico di ciascuna sostanza è stato impostato in modo da generare nel sedimento una concentrazione vicina a quella misurata. Il modello assume una condizione di stato stazionario ingresso-uscita con immissione (fittizia) del contaminante a livello del comparto sedimento. Il sedimento raggiunge un livello di contaminazione pari a quello misurato nello spessore 0÷10 cm ed il modello indica le traiettorie ambientali di ciascuna sostanza, indicando i comparti di accumulo (ripartizione della massa) ed i comparti di trasformazione (processi di reazione chimica) e le vie d'uscita della sostanza dal sistema. Tra queste, fondamentale, può essere il ruolo del processo di "seppellimento" nei sedimenti (*sediment burial*).

Hg (II)

	kg/anno
In aria	0
In acqua	0
Nel suolo	0
Nei sedimenti	6,5

MeHg

	kg/anno
In aria	0
In acqua	0
Nel suolo	0
Nei sedimenti	0,07

Ni (II)

	kg/anno
In aria	0
In acqua	0
Nel suolo	0
Nei sedimenti	50

Idrocarburi Pesanti

	kg/anno
In aria	0
In acqua	0
Nel suolo	0
Nei sedimenti	1200

Trasporto di massa in ingresso**Hg (II)**

Concentrazione in aria, ng/m ³	0
Concentrazione in acqua, ng/L	20 (misurato)

MeHg

Concentrazione in aria, ng/m ³	0
Concentrazione in acqua, ng/L	0,2 (~1% totale; Hines <i>et al.</i> , 2000)

Ni (II)

Concentrazione in aria, ng/m ³	0,3 (Spicer <i>et al.</i> , 2002)
Concentrazione in acqua, ng/L	1000, misurato

Idrocarburi Pesanti

Concentrazione in aria, ng/m ³	0
Concentrazione in acqua, ng/L	0

3.7. Rischio ambientale

Di seguito i diagrammi delle simulazioni per le sostanze prese in considerazione per l'analisi di rischio (Figure 52÷55).

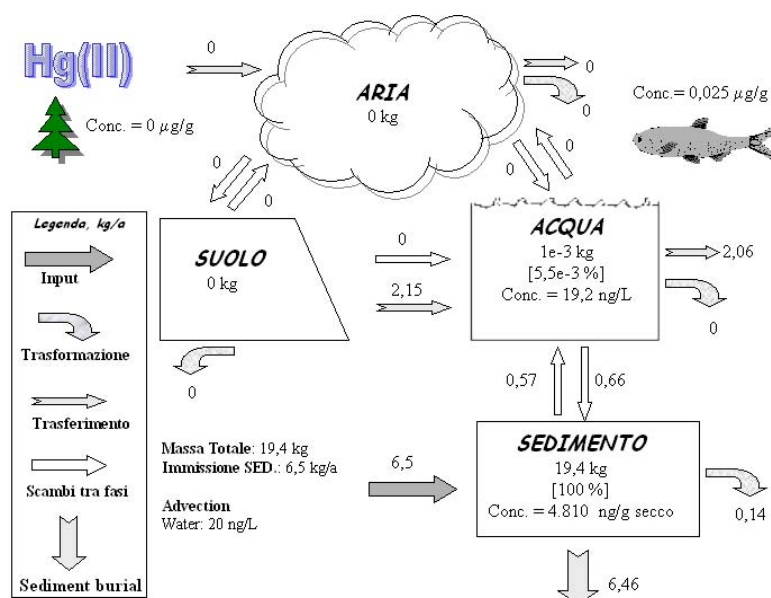


Figura 52. – Diagramma del Mercurio idrossido.

Il mercurio inorganico presenta scarsa affinità per il pesce e tende a concentrarsi nel sedimento, dove si distribuisce la quasi totalità della massa. Lo scambio sedimento/acqua ha un flusso netto verso il sedimento. Il seppellimento negli strati profondi del sedimento diviene la principale via d'uscita dal sistema.

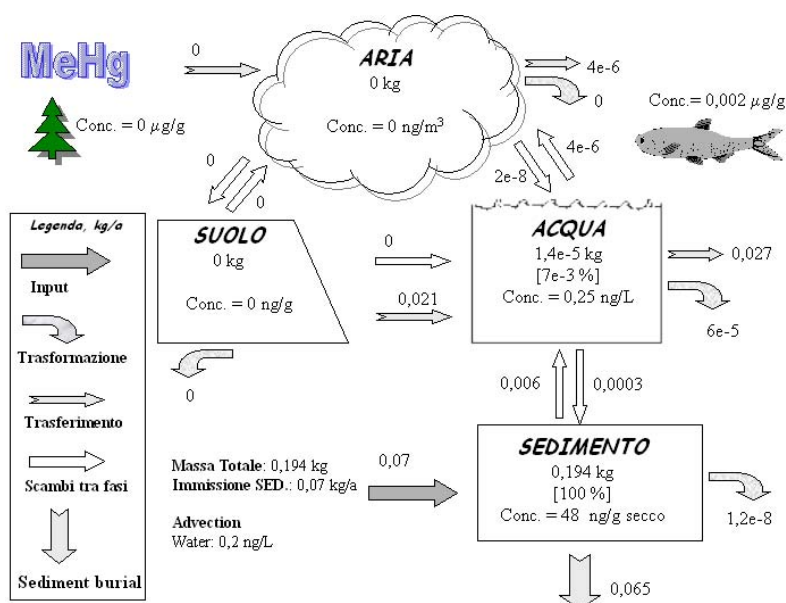


Figura 53. - Diagramma del Metilmercurio.

Il quadro è simile a quello del mercurio inorganico. La scarsa capacità di arricchimento nel pesce non deve sorprendere in quanto il modello prende in considerazione solo gli scambi respiratori (dall'acqua al pesce e viceversa, per via branchiale). E' noto, invece, che il metilmercurio presente nel pesce come specie chimica dominante ($70\div90\%$ del totale del mercurio nel tessuto muscolare) deriva dall'assunzione per via alimentare, secondo un percorso sedimento-organismi bentonici-pesce. Si noti come il modello, nel caso del $MeHg$ dia flusso netto nel verso sedimento/acqua, come conseguenza dei fenomeni di biometilazione che avvengono a livello dei sedimenti. Non si osserva passaggio in aria né per $Hg(II)$ e $MeHg$ e di conseguenza arricchimento a livello delle foglie della vegetazione terrestre, essendo la forma di mercurio presente in aria quella metallica (Hg^0) in fase di

vapore (Bacci, 1995), non considerata nelle simulazioni non essendo questa specie di mercurio presente in quota significativa a livello dei sedimenti del Canale, come evidenziato dalle negatività osservate negli elusati e l'assenza di contaminazione delle foglie della vegetazione ripariale.

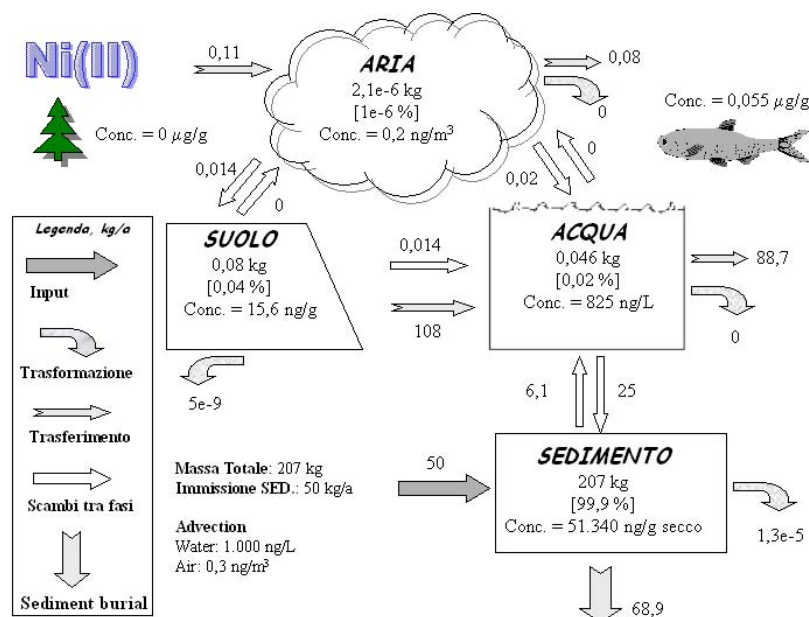


Figura 54. - Diagramma del Nichel.

Il ruolo del trasporto atmosferico e del trasporto di massa del Ni(II) attraverso le acque in ingresso non è trascurabile nel caso dei livelli osservato nei sedimenti del Canale. Nonostante l'imposizione di un flusso in ingresso fittizio nel sedimento di 50 kg/anno, necessario per portare il sedimento vicino ai valori misurati sul campo, dall'acqua reale il modello dà un flusso netto verso i sedimenti di circa 20 kg/anno. Tuttavia il comparto dei sedimenti di superficie si difende scaricando la quasi totalità dei carichi fuori sistema, con il seppellimento.

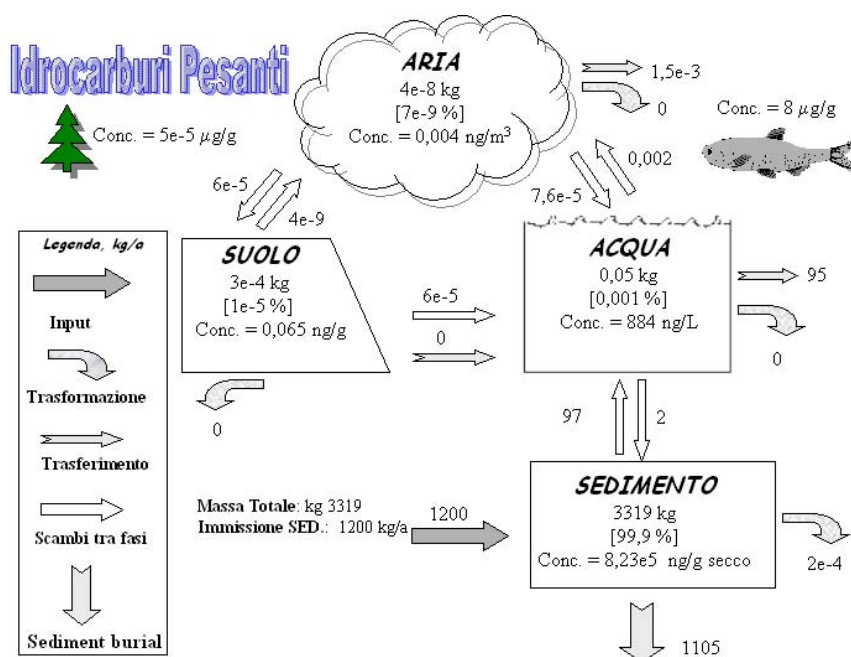


Figura 55. - Diagramma degli Idrocarburi pesanti (IP).

Gli Idrocarburi Pesanti possono interessare, in misura minima, l'acqua, gli organismi acquatici, l'aria, il suolo, i vegetali terrestri. Tuttavia oltre il 99,9% della loro massa si concentra a livello dei sedimenti, comparto di accumulo primario per sostanze fortemente idrofobiche. Le concentrazioni attese a livello della vegetazione (fogliame) terrestre sono dell'ordine di 50 pg/g che sarebbero quasi tollerabili anche se si trattasse della "diossina di Seveso". Il valore osservato nel pesce non tiene conto della degradabilità di queste sostanze, fornendo una indicazione cautelativa. Anche per questi contaminanti, il seppellimento nei sedimenti rappresenta la principale via d'uscita dal sistema.

Tornando al sistema reale, dove ogni immissione significativa di Mercurio ed Idrocarburi Pesanti è cessata da oltre 20 anni, la sepoltura nel sedimento ha rappresentato il meccanismo di recupero messo in atto dal sistema che ha dato luogo a ben 4 dimezzamenti della concentrazione massima raggiunta.

In altre parole, ogni 8÷9 anni la concentrazione di Mercurio e di IP si dimezza, a condizione che si mantenga una velocità di sedimentazione di circa 1 cm/anno. In circa 15 anni il livello di mercurio nei sedimenti del Canale Industriale potrà raggiungere una concentrazione inferiore al Consensus-Based PEC.

Per il Nichel sarà sufficiente un leggero recupero che dipende più dalla qualità dell'acqua (e dell'aria) in ingresso che non dalle emissioni industriali, essendo questo elemento a livelli tipici di sedimenti che drenano aree urbane.

Da notare un ultimo elemento che emerge anche dai modelli: le concentrazioni di idrocarburi pesanti e mercurio, anomale, che si misurano oggi nei sedimenti di superficie non sono altro che la "coda" di quanto presente in profondità e non derivano da immissioni recenti. La ricopertura, che sta procedendo ad una velocità di circa 1 centimetro all'anno, genera nuovi strati di sedimento che non si sovrappone *tout court* all'esistente, rimpiazzandolo totalmente, come se si trattasse di una sorta di sostituzione a pistone: in realtà il sedimento nuovo ha modo, anche per l'azione degli organismi del fondo, di mescolarsi con quello vecchio, producendo strati via via meno contaminati ma che, anche dopo quasi 30 anni dalla cessazione delle immissioni, portano tracce evidenti del passato.

Diverso il caso del Nichel la cui anomalia, modesta e senza una storia analoga a quella del mercurio o degli idrocarburi pesanti, deriva più dalla collocazione del Canale Industriale in prossimità di un'area urbana che da reflui di origine industriale.

Discriminante, anche in questo caso, la natura dei "sedimenti": i sedimenti, anche se in parte compromessi possono attivare meccanismi di recupero naturale efficaci. Altro è il caso di "rifiuti" sommersi, dove la rimozione totale rimane l'unica via veramente efficace, con tutte le precauzioni del caso (se possibile: lavorare a secco).

3.8. Rischio per la Salute Umana

Perché esista un rischio per l'uomo è necessario che si verifichi una continuità:

SORGENTE → TRAIETTORIE AMBIENTALI → BERSAGLIO

Per questo la prima azione, in caso di emergenza, è quella di regolamentare la pesca o il consumo di pesce, in modo da interrompere il circuito. In Figura 56 un montaggio che mostra l'avviso alla popolazione predisposto dalle Autorità sanitarie del lago Onondaga, di cui si è riferito sopra.



Figura 56. - *Health advisory* per il lago Onondaga (stato di New York, USA; 2004).

Il mercurio appare, dal quadro generale, come la sostanza potenzialmente più pericolosa per l'uomo nel sistema in esame per la sua capacità di dare luogo a processi di biomagnificazione (accumulo con il crescere del livello trofico, passando da preda a predatore).

Nel Canale non viene esercitata alcuna attività di pesca, se si esclude quella per il monitoraggio del mercurio.

3.9. Mercurio: pericolosità e rischio del pescato per la salute umana

E' dimostrato dai complessi dei reperti analitici sulle specie ittiche del Canale che un valore di 0,5 mg/kg fresco possa ben rappresentare, per eccesso, il livello massimo di mercurio del pescato al 2004 che presentava, su oltre 100 campioni, un valore di 0,34 mg/kg fresco, DS = 0,08; IF 95%: 0,30÷0,38. Quindi un *upper confidence limit* (UCL) di 0,38 mg/kg.

Siccome il metilmercurio è una frazione del mercurio totale che, in organismi di questo tipo, ha un valore intorno a 0,8 (80% del mercurio in forma metilata), ai fini del calcolo si considererà un tenore di metilmercurio medio per il pescato del Canale pari a 0,4 mg/kg fresco.

Su queste basi, che si collocano oltre l'estremo superiore dei valori medi ricavabili dai livelli reali attuali, è possibile effettuare una valutazione di pericolo per una ipotetica popolazione di consumatori che basi il suo apporto proteico giornaliero sul muscolo di pesce pescato nel Canale industriale.

Costruiamo ora una dieta ipotetica per un fabbisogno energetico giornaliero di un uomo di 70 kg di massa corporea. Il fabbisogno energetico potrà essere dimensionato sulla base di relazioni allometriche tra velocità metabolica standard e massa corporea (Peters, 1993).

Se prendiamo la *velocità metabolica standard* (maggiore del metabolismo basale, che corrisponde al “motore al minimo”), ovvero quella che un organismo presenta durante il suo normale funzionamento e la esprimiamo con unità di POTENZA, es.: watt, W, e la massa corporea tal quale (“fresca”), si ricavano relazioni come quelle che seguono, applicabili a tutta la scala dei viventi:

$POT = 0,018 PC^{0,751} \rightarrow$ Unicellulari

$POT = 0,14 PC^{0,751} \rightarrow$ Pecilotermi (temperatura corporea variabile)

$POT = 4,1 PC^{0,751} \rightarrow$ Omeotermi (temperatura corporea quasi costante)

dove POT indica la Potenza Metabolica Standard, in W (che coincide numericamente con la velocità metabolica standard in J/s, essendo $1 W = 1 J/s$) e PC è la massa corporea fresca, kg.

Applicando la relazione degli omeotermi ad un uomo di 70 kg:

$$POT = 4,1 \times 70^{0,751} = 99,6 \rightarrow 100 W$$

Si osservi come gli animali a sangue freddo abbiano un fabbisogno energetico, a parità di dimensioni, notevolmente inferiore a quelli termoregolati. Anche da questo (ma non solo), dipende la relativa “immunità” del pesce rispetto al metilmercurio a livelli ambientali in grado di nuocere all’uomo, nota sin dai tempi di Minamata.

Per un uomo di 70 kg, sulle 24 h si avranno i seguenti valori di fabbisogno energetico:

✓ $100 W \times 24 h = 2400 Wh$

Il contenuto calorico del “pesce magro” è dell’ordine della 1000 kcal/kg fresco, pari a

$$1,163 kWh/kg \text{ fresco} = 1163 Wh/kg \text{ fresco, arrotondati a } 1200 Wh/kg \text{ fresco.}$$

Su queste basi il fabbisogno energetico giornaliero di cui sopra potrà essere convertito in massa di pesce:

✓ Uomo di 70 kg: $100 W \times 24 h = 2400 Wh \rightarrow 2 \text{ kg di pesce}$

Per il nostro “uomo ittiofago”, tuttavia, si dovrà correggere la dieta essendo quella a base esclusivamente di pesce, e poi di pesce del Canale industriale, altamente improbabile nel contesto sociale e culturale attuale. Assumendo che il pescato sia consumato con pane, un po’ di contorni e condimenti, qualche bevanda alcolica o zuccherata, è ragionevole ridurre del 75% l’apporto calorico, e di qui il peso, del pesce nella dieta, portandolo a 0,5 kg/d. Anche eseguendo una simile analisi per animali prevalentemente ittiofagi dovremmo correggere la dieta: l’airone cinerino, ad esempio, non disdegna anfibi, piccoli mammiferi, insetti e rettili, con abitudini alimentari che variano col variare delle stagioni e dei diversi habitat: in estate gli insetti possono divenire il cibo principale (Cramp e Simmons, 1980).

Tenendo conto di un livello di mercurio di 0,5 mg/kg nel pesce del Canale industriale con l’80% nella forma metilata, si possono calcolare l’assunzione giornaliera *pro capite* (*daily intake*) e la dose giornaliera (per definizione, riferita all’unità di massa corporea, in kg) di metilmercurio, in funzione del peso del pesce nella dieta:

Uomo di 70 kg → 0,5 kg di pesce → 0,2 mg di Hg metile /d → 0,0029 mgHg metile /(kg d)

Il livello di efficacia certa del metilmercurio nel pesce è 0,14 mg/(kg d), mentre la dose che si assume con pesce a valori del fondo naturale è, sulla base di una ipotesi di dieta da 0,5 kg/d con pesci di acqua dolce contenenti 0,07 mg/kg, pari a 0,0005 mg/(kg d). Le intossicazioni da metilmercurio verificatesi a Niigata (in Giappone) con pesce contaminato ed in Iraq con grano trattato per la semina con metilmercurio hanno dimostrato che una dose di 0,1 mg/(kg d) può portare all'insorgenza dell'intossicazione (WHO, 1976; Bakir *et al.*, 1973; Bacci, 1995). Ci si muove nell'ambito di un fattore 200: in altre parole da 1 a 200 si può passare dal background naturale al Morbo di Minamata. Esiste, pertanto, una soglia intermedia tra 0,0005 e 0,100 mg/(kg d), al di sotto della quale non si hanno effetti dannosi ed al di sopra della quale si ha l'insorgenza del "Morbo di Minamata".

Si tratta di un campo di valori piuttosto limitato che impone la massima attenzione: qui gli approcci tradizionali basati sull'applicazione di *fattori di sicurezza arbitrari*, non hanno buon giuoco, essendo di due soli ordini di grandezza l'intervallo tra una *dose franca* (di sicura efficacia) ed il fondo naturale. Una Commissione di Esperti insediata dopo i fatti di Niigata aveva individuato, per il metilmercurio, il **limite inferiore della zona di pericolo in corrispondenza della dose di 0,0043 mg/(kg d)**, dalla quale poi è derivato il criterio su cui si fonda ancora la regolamentazione per i limiti di accettabilità del mercurio nel pesce, anche grazie alle conferme acquisite con studi successivi (Bacci, 1995). Il "*limite di sicurezza*" è stato fissato applicando a questa un *fattore arbitrario* di 1/10: 0,00043 mg/(kg d). Da questa procedura è stata derivata la "dose settimanale temporaneamente accettabile" di 0,3 milligrammi di mercurio totale a persona, che sono 0,0006 mg/(kg d), di cui non più di 0,2 sotto forma di metilmercurio, espresso come mercurio (FAO, 1972), ovvero 0,0004 mg/(kg d). Questo limite di sicurezza, di fatto, appare eccessivamente cautelativo arrivando a mettere in crisi un consumo elevato di pesce (500 g/d *pro capite*) con livelli di mercurio molto bassi (0,07 mg/kg fresco), oppure 50 g/d *pro capite* con 0,7 mg/kg, un valore più "mediterraneo" di mercurio. E' noto, da tempo, infatti come l'anomalia termica del Mediterraneo porti il tenore di mercurio del pescato, specie se appartenente a specie predatrici e/o di profondità spesso oltre 1 mg/kg fresco (Bacci, 1989).

In materia di concentrazioni limite per il metilmercurio vi è ancora molta confusione: la *Environmental Protection Agency* statunitense (US-EPA) ha indicato, nel 1997 (senza, al momento, ulteriori modifiche) una "*reference dose*" per il metil mercurio a 0,0001 mg/(kg d), che si colloca a meno di 1/4 dal limite di sicurezza di cui sopra, pari a 0,00043 mg/(kg d). Anche se non si tratta di un "limite tabellare" di quelli da rispettare in maniera tassativa (e come potrebbe?), ha contribuito, negli Stati Uniti ad alimentare un contenzioso tra l'EPA e la *Food and Drug Administration* (FDA), per essere eccessivamente protettivo (Johnson, 2000): in questo modo si andrebbe fuori limite con 7 microgrammi di metilmercurio per persona al giorno, ovvero con una sardina di 100 g contenente 0,07 mg/kg fresco di mercurio metile (circa 0,1 mg di mercurio totale per kg fresco), concentrazione che è assai prossima al valore del fondo naturale degli oceani.

Ritornando al Canale Industriale, se prendiamo a riferimento la dose di 0,0043 mg/(kg d), ovvero il limite inferiore della zona di pericolo, che si colloca a meno di 1/20 dalla dose franca di 0,1 mg/(kg d), si ha che l'uomo del nostro modello di dose si trova nettamente al di sotto di questo valore.

Il rischio di intossicazione da metilmercurio per ingestione di pesce del Canale Industriale in esame, per l'uomo, appare alquanto remoto in virtù del fatto che, ammesso (ma non concesso) che la dose sopra calcolata sia già nell'ambito di efficacia, la dieta corrispondente presenta una probabilità di essere attuata sicuramente trascurabile.

Il livello di mercurio nel pescato indica una condizione al di sotto della soglia di pericolo per organismi ittiofagi.

--**--

L'esercizio di cui sopra può servire da traccia anche per comprendere i criteri su cui si fonda la normativa in materia di sicurezza alimentare. Il Regolamento comunitario in forza per il mercurio nei prodotti della pesca stabilisce il limite di 0,5 mg/kg fresco, con deroga ad 1,0 mg/kg di peso fresco per le specie in elenco:

**REGOLAMENTO (CE) N. 78/2005 DELLA COMMISSIONE del 19 gennaio 2005
che modifica il regolamento (CE) n. 466/2001 per quanto riguarda i metalli pesanti**

Mercurio.

Deroga ad 1 mg/kg fresco le specie:

rana pescatrice (*Lophius species*)
lupo di mare (*Anarhichas lupus*)
palamita (*Sarda sarda*)
anguilla (*Anguilla species*)
pesce specchio (*Hoplostethus species*)
granatiere (*Coryphaenoides rupestris*)
ipoglosso (*Hippoglossus hippoglossus*)
aguglia imperiale (*Makaira species*)
rombo giallo (*Lepidorhombus species*)
triglia (*Mullus species*)
luccio (*Esox lucius*)
palamita bianca (*Orcynopsis unicolor*)
cappellano (*Tricopterus minutes*)
palombo (*Centroscyms coelolepis*)
razze (*Raja species*)
scorfano (*Sebastes marinus*, *S. mentella*, *S. viviparus*)
pesce vela (*Istiophorus platypterus*)
pesce sciabola (*Lepidopus caudatus*, *Aphanopus carbo*)
dentice, fragolino (*Pagellus species*)
squali (tutte le specie)
tirsite (*Lepidocybium flavobrunneum*, *Ruvettus pretiosus*, *Gempylus serpens*)
storione (*Acipenser species*)
pesce spada (*Xiphias gladius*)
tonno (*Thunnus species*, *Euthynnus species*, *Katsuwonus pelamis*)

La spigola, presente nel regolamento precedente, **non è più elenco** (n. 466/2001):

Rana pescatrice (*Lophius spp.*)
Lupo di mare (*Anarhichas lupus*)
Spigola (*Dicentrarchus labrax*)
Molva azzurra (*Molva dipterygia*)
Palamita (*Sarda spp.*)
Anguilla (*Anguilla spp.*)
Mustella (*Lepidocybium flavobrunneum*)
Ipoglosso (*Hippoglossus hippoglossus*)
Tonnetto (*Euthynnus spp.*)
Aguglia imperiale (*Makaira spp.*)

Ruvetto (*Ruvettus pretiosus*)
 Luccio (*Esox lucius*)
 Palamita bianca (*Orcynopsis unicolor*)
 Palombo (*Centroscymines coelolepis*)
 Razze (*Raja* spp.)
 Scorfano (*Sebastes marinus*, *S. mentella*, *S. viviparus*)
 Pesce vela (*Istiophorus platypterus*)
 Pesce sciabola (*Lepidopus caudatus*, *Aphanopus carbo*)
 Squali (tutte le specie)
 Tirsite (*Lepidocybium* spp., *Ruvettus* spp.)
 Storione (*Acipenser* spp.)
 Pesce spada (*Xiphias gladius*)

Anche nel più recente dispositivo di legge, il Regolamento (CE) n. 1881/2006 della Commissione del 19 dicembre 2006, che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari, **la spigola è assente**.

--**--

La bonifica nei sistemi acquatici si rende necessaria di fronte ad uno stato di emergenza ambientale e/o sanitaria, oppure quando i *trend* di recupero sono inefficaci o troppo lenti.

Per verificare quanto le analisi chimiche e l'analisi di rischio per i contaminanti più importanti abbiano colto nel segno, vi sono anche **altri strumenti** che devono essere impiegati per la **verifica delle acquisizioni chimiche e modellistiche**:

- 1) saggi di laboratorio per la misura della tossicità dei sedimenti;
- 2) studi sullo stato ecologico del corso d'acqua o del tratto di mare in studio.

In questo modo si completa **l'approccio TRIAD** (Canfield *et al.*, 1998).

3.10. The Sediment Quality Triad Assessment

Si tratta di un approccio che prevede l'impiego, integrato di:

1. Analisi chimiche e fisiche (*e.g.*: PAH, metalli, granulometria del sedimento);
2. Saggi di tossicità in laboratorio con i sedimenti (*e.g.*: saggi acuti con batteri luminescenti; saggi cronici con *Hyaella azteca*);
3. studio della comunità bentonica (*e.g.*: IBE o altri indici di integrità biologica; abbondanza di *taxa*, studi sull'asimmetria fluttuante dei larve d'insetti, pesci o anfibi, etc.).

3.10.1. Punto 1

Delle **analisi chimiche** di cui al punto 1. si è già trattato. Per le analisi fisiche, **i sedimenti vengono esaminati visivamente e sottoposti ad analisi granulometrica** secondo i metodi correnti, analoghi a quelli dei suoli.

A seconda del peso delle frazioni di sabbia, limo e argilla i sedimenti vengono classificati come nella figura che segue.

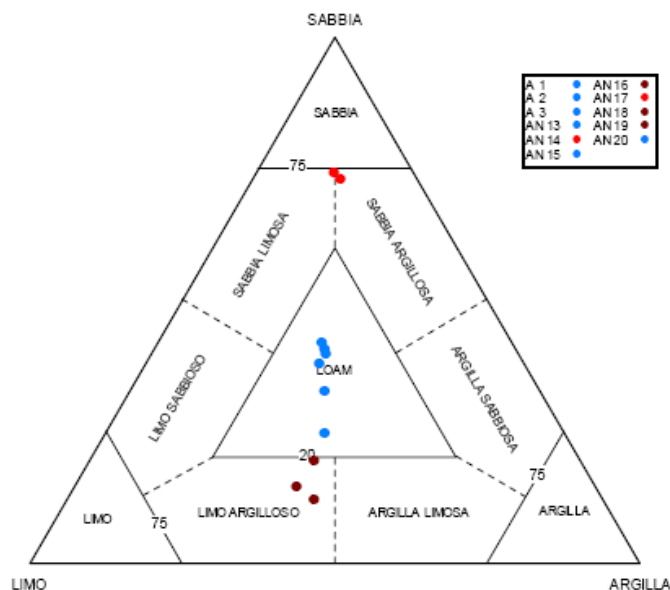


Figura 57. - Diagramma ternario di Shepard (1954) per alcuni sedimenti del litorale pontino (Ausili *et al.*, 2006).

In alternativa la classificazione di Nota con la “pelite” (1958; Figura 58).

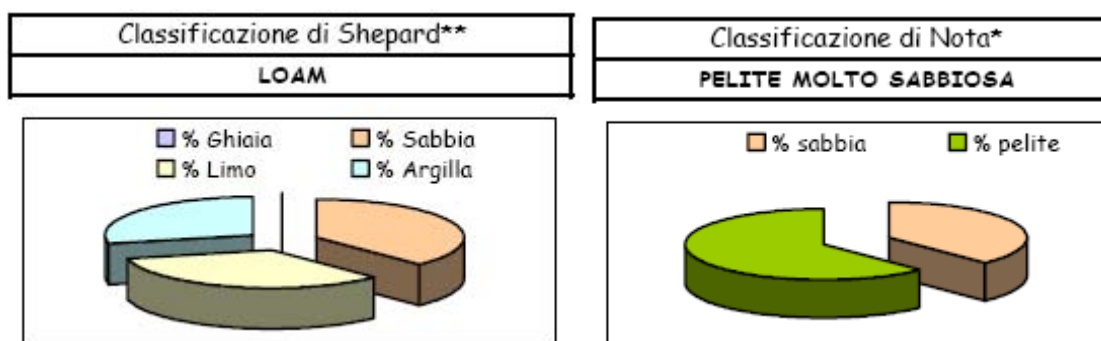


Figura 58. – Classificazione di Shepard e di Nota per un sedimento (Ausili *et al.*, 2006).

Quando si ha una larga dominanza di *pelite* si è in presenza di sedimenti argillosi. La *sabbia pelitica*, ovvero con dominanza di sabbia (diametro $> 62,5 \mu\text{m}$) indica una tessitura più grossolana.

3.10.2. Punto 2

Il punto 2 chiama i **saggi di tossicità con i sedimenti**. Questi possono essere condotti in laboratorio oppure sul campo, trapiantando specie da zone non contaminate (di riferimento) in zone contaminate.

a) Laboratorio

Un saggio di tossicità “classico” per i sedimenti di acqua dolce è il test di immobilizzazione con *Daphnia magna* Strauss. I saggi cronici seguono precisi protocolli come quello di cui al metodo ISO/CD20664:2001 o al metodo APAT – IRSA 8020:2003. Neonati di *Daphnia magna* vengono isolati 6, 7, 8, giorni prima dell’esecuzione del test e accresciuti secondo i protocolli di allevamento. Per ciascun campione vengono allestite 5 repliche per ogni concentrazione e controllo, che sono incubate a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ per 7 giorni. Durante il periodo di incubazione vengono effettuati il rinnovo delle soluzioni, la verifica della mortalità delle madri e del numero di neonati partoriti secondo le cadenze stabilite. Gli *end-points* sono % di mortalità e % di inibizione della fertilità rispetto al controllo.

Anche per gli ambienti marini i saggi di tossicità con specie-guida e sedimenti sono standardizzati e seguono precisi protocolli. Si veda, ad esempio la norma tecnica ASTM E1611 - 00(2007) *Standard Guide for Conducting Sediment Toxicity Tests with Polychaetous Annelids* la quale riporta, tra l’altro, la procedura per il test statico a 10 d e per il test dinamico (con ricambio del sedimento) a 28 d con il polichete *Neanthes arenaceodentata*.

I saggi, oltre che con i sedimenti, possono essere condotti con l’acqua interstiziale o con *elutriati* (Huber *et al.*, 1997). ICRAM conduce correntemente saggi su elutriato di sedimento con batterie di organismi diversi (un batterio luminescente, *Vibrio fischeri* il riccio di mare, *Paracentrotus lividus* ed il balano o dente di cane, *Balanus amphitrite*). Con i balani interessanti sono i saggi subletali basati sull’alterazione del nuoto naupliare, con i quali, talvolta, passando dai sedimenti tal quali all’elutriato si osserva un significativo aumento della risposta tossica (percentuali di mortalità ed inibizione del nuoto), proporzionale alla manipolazione del campione (lisciviazione, triturazione e elutrazione).

L’elutriato (da non confondere con l’eluato, che indica la rimozione di una o più sostanze adsorbite su matrici solide per mezzo del flusso di un solvente) è il processo di rimozione da una matrice solida, mediante lavaggio, di particolato fine e sostanze solubili. Una sorta di “soil washing” in miniatura, che ha per obiettivo quello di concentrare i contaminanti che si associano alla frazione fine dei sedimenti. La norma tecnica suggerita dall’US-EPA (1991) prevede la diluizione 1:4 massa/volume con acqua di differente composizione in funzione del tipo di test. La norma è stata ripresa, in seguito dall’ASTM. L’origine dei saggi dell’elutriato: testare la tossicità di sedimenti destinati allo smaltimento a mare aperto (*ocean disposal*), in seguito applicata anche per garantire sicurezza (dal punto di vista della tossicità) alle operazioni di ripascimento degli arenili (UNEP-MAP, 2005; ICRAM, 2006).

Gli approcci multi-specie e multi-matrice offrono le migliori garanzie per raggiungere buoni risultati.

b) trapianto

Specie trapiantate da siti non contaminati possono rispondere ai contaminanti presenti nei sedimenti (Figura 59).

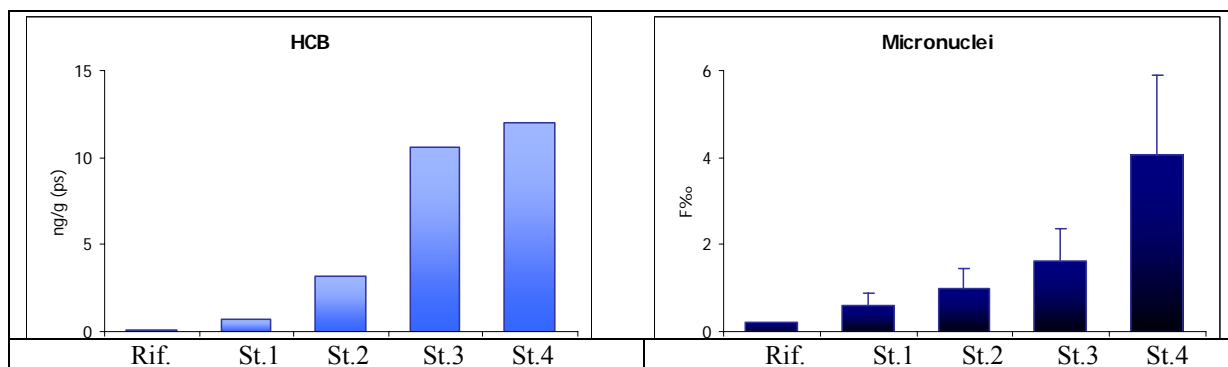


Figura 59. – Risposta di mitili (*Mytilus galloprovincialis*) trapiantati da un sito non contaminato (Rif.) in stazioni della Rada di Augusta (SR, 2008).

E lo possono fare sia dimostrando la capacità di accumulo dei contaminanti (l'esaclorobenzene nell'esempio sopra), sia la capacità di rispondere con l'espressione del danno (nel caso la formazione di micronuclei), in maniera proporzionale al livello di esposizione.

3.10.3. Punto 3.

Un metodo per verificare la **risposta dell'ecosistema acquatico**, oltre al classico IBE (per le acque interne, correnti), di cui si dirà di seguito è lo studio delle deformità degli organismi e dell'*asimmetria fluttuante* (van Valen, 1972). L'aspetto di piante ed animali può essere influenzato dalle caratteristiche dell'ambiente. Fattori biotici e abiotici possono modificare il normale procedere dello sviluppo e produrre modificazioni del fenotipo parametrabili (Palmer, 1994). La frequenza e l'intensità delle “mostruosità” e delle asimmetrie (Figura 60) può essere messa in relazione con il livello di contaminazione.

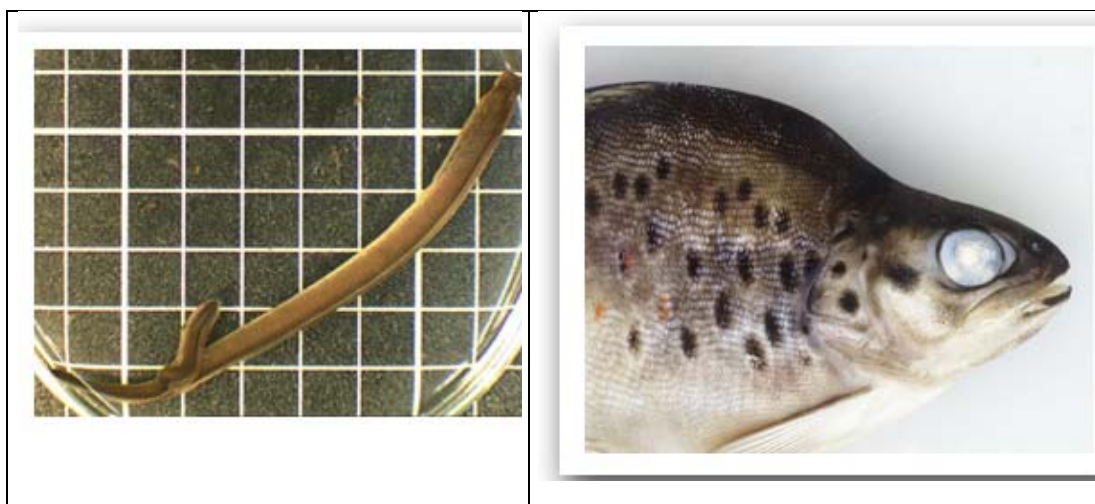


Figura 60. - Mostruosità in organismi acquatici.

Deformità in larve di Chironomidi sono state osservate in ambienti contaminati da sostanze tossiche. Però i dati sono spesso non significativi dal punto di vista statistico, mentre le asimmetrie sono facili da misurare con procedure oggettive e standardizzabili, in quanto si tratta semplicemente di ripetere la misura ad es. delle lunghezze di una pinna su ambedue i lati di un pesce (Palmer e Strobek, 1986; Palmer, 1999). L'asimmetria fluttuante esprime, semplicemente, lo scostamento da una perfetta simmetria bilaterale (Galeotti *et al.*, 2005).

Per concludere con qualche nota critica, è opportuno rilevare che ancora troppo spesso si vedono rapporti su presunte modificazioni ambientali, talvolta classificate come veri e propri “danni” se non addirittura “disastri ambientali”, che si fondano su positività falsamente attribuite o, ancora peggio, su criteri non applicabili in quelle determinate realtà.

4. Un classico in tema di positività falsamente attribuite

I processi di sanitarizzazione delle acque ad uso potabile, come pure i processi di trattamenti anti-fouling di **acque di raffreddamento di impianti industriali o centrali termo-elettriche** fanno uso di sostanze ossidanti alogenate che danno a **trialometani** (più precisamente: cloroformio, bromoformio, diclorobromometano, dibromoclorometano). Questi tendono a trasferirsi in aria dopo un tempo più o meno lungo trascorso nei corpi idrici riceventi le acque trattate. Una ricerca di questi composti in acque non turbolente potrà dare facilmente positività sia a livello delle acque che a livello dei sedimenti. Inoltre, di regola, in uscita vi sono importanti quantità di cloro attivo (Cl_2) in grado di essere sopportate dalla *Daphnia* in saggio acuto, ma non da microalghe e batteri, compresi i batteri luminescenti.

Così se ho un contaminante noto (es.: il mercurio), a livelli oltre il *Consensus-Based* PEL del sedimento, anche se in forme non biodisponibili (cinabro nero; cinabro rosso) oppure ho lo stesso mercurio in sedimenti marini (teoricamente più mobile anche se sotto forma di solfuro), ma fuori dallo STRATO ACCESSIBILE e mi si “spengono” i batteri luminescenti del Microtox^(R) (o equivalente), dico che è stato il mercurio, anche senza controllare la presenza di:

- ✓ torbidità da frazioni fini (“pelite”);
- ✓ cloro attivo.

Non a caso il test sull’inibizione della bioluminescenza sul batterio marino *Vibrio fischeri*. presenta segni di tossicità apparente (ma falsa) sia con sedimenti che generano torbidità (assorbimento di luce aspecifico), sia su sedimenti prelevati in prossimità dello sbocco di acque trattate con biocidi a base di cloro o bromo (come le acque di raffreddamento di centrali termo-elettriche o di impianti industriali costieri che raggiungono rade o porti con modesto ricambio d’acqua e moto ondoso minimo).

Nel Manuale ICRAM 2001 sulle metodologie analitiche di riferimento per il controllo dell’ambiente marino costiero (Cicero e Di Girolamo, 2001), si legge:

*“Il saggio Microtox® in fase solida costituisce uno dei test ecotossicologici standardizzati più diffuso a livello internazionale per la valutazione della tossicità dei sedimenti. Tuttavia il suo potere discriminatorio e il livello di sensibilità sono ancora poco chiari, principalmente **a causa dell’effetto matrice** che **tende ad indurre falsi positivi**. Attraverso l’utilizzo di sedimenti naturali di riferimento, caratterizzati chimicamente e fisicamente, viene proposto un modello che, ponendo in relazione diretta la loro tossicità “naturale” con la frazione pelitica, consente di stimare la componente naturale della tossicità acuta di campioni contaminati. Tale modello, permettendo un’interpretazione più verosimile della tossicità dei sedimenti, viene quindi utilizzato per lo sviluppo di una scala di tossicità basata sul concetto RTR (Ratio To Reference) ed applicato, a titolo di esempio, a campioni portuali contaminati.”*

Il test del vibrione luminescente può essere invalidato in presenza di cloro attivo. Per evitare interferenze ancora il Manuale 29 APAT sopra richiamato suggerisce:

“...La presenza di cloro attivo, utilizzato per la disinfezione delle acque, può interferire con il risultato del saggio diminuendo la vitalità dei batteri. Tale interferenza può essere eliminata procedendo ad una neutralizzazione con tiosolfato (vedi Appendice B).”

In genere, la prima precauzione viene adottata. Sulla seconda è ancora abbastanza frequente verificarne la non considerazione. **Fatto, quest’ultimo, in grado di invalidare ogni reperto ed i conseguenti referti.**

*Le acque di raffreddamento industriali, per la norma vigente in materia di scarico in corsi d’acqua, non sono tossiche quando al **test acuto la Daphnia non raggiunge il 50% di immobilizzazione** (si veda il punto 51 in Tabella 3 dell’Allegato 5 al D. Lgs. 3 aprile 2006, n. 152). Quindi, tutte le volte che si ha a che fare con questo tipo di reflui, come con gli scarichi dei depuratori della acque usate municipali trattati con cloro all’uscita (per motivi sanitari), si hanno delle “brutte sorprese”.*

Importante anche verificare lo **spessore accessibile di un sedimento**. Dai sedimenti profondi non esce, in pratica, nulla che possa disturbare la vita acquatica. I primi centimetri del sedimento sono abitati dagli organismi del fondo (*benthos*) che si nutrono di detriti organici ed esercitano la predazione. Il *benthos* può rimescolare il sedimento di superficie (*bioturbation*) favorendo i processi degradativi aerobici. La maggior parte delle attività biologiche interessano i primi 10 centimetri del sedimento (Mackay, 2001), anche se attività minori possono interessare livelli sottostanti. Anche i processi di diffusione attraverso l’acqua interstiziale (quella che riempie la porosità del sedimento) sono efficaci in superficie e vanno estinguendosi in profondità.

5. Il Benthos che non c’è

A volte capita di vedere studi sul presunto danno a carico di corsi d’acqua basato sullo studio del macrobenthos o su indici ricavati dalle condizioni generali del medesimo, messi a punto per fiumi e torrenti con regime idrologico regolare. Ed ecco comparire fossi e “botri” che non hanno sufficienti rifugi per la fauna ittica, una vegetazione riparia non in ordine e, naturalmente, valori di Indice Biotico Esteso (IBE; Ghetti 1997) molto bassi. Per forza: anche per la legge un corso d’acqua non è tale se supera i 120 giorni di secca (Allegato 1, Parte III del D.Lgs. 152/2006).

Eppure, forse in nome di una difesa dell’ambiente ad oltranza, si riesce a trovare un “colpevole”, semplicemente perché appartiene ad una categoria che viene considerata, *a priori*, “contro” l’ambiente (tipicamente un insediamento industriale, una cava, una discarica). Una serie di indagini per la valutazione del danno ambientale causato da una attività mineraria si sono state basate sulle seguenti azioni:

- analisi quantitativa e qualitativa della fauna macrobentonica;
- valutazione della qualità e funzionalità di alveo, rive e corridoio fluviale;
- identificazione e localizzazione delle alterazioni presenti in alveo e nella fascia riparia.

Si fa rilevare che l'area si trova in prossimità ed influenza siti all'interno di un sito di interesse regionale (SIR) e di Riserve naturali provinciali e statali. Gli indicatori presi in considerazione sono come di seguito elencato:

- I. I.B.E. (Indice Biotico Esteso) che impiega i macroinvertebrati bentonici;
- II. Densità e Biomassa della comunità macrozoobentonica che indicano la disponibilità di alimento per la fauna ittica;
- III. Indici Trofico-funzionali relativi al ruolo trofico degli invertebrati bentonici, condizionati dalla disponibilità di risorse e dalla naturalità dell'ambiente acquatico;
- IV. Indici di Diversità classici, applicati alle comunità bentoniche;
- V. Indice di Valutazione della Qualità dell'Habitat (QHEI, *Qualitative Habitat Evaluation Index*, EPA 1989) di largo uso negli USA per valutare l'idoneità dei tratti fluviali per la fauna ittica;
- VI. I.F.F. (Indice di Funzionalità Fluviale) per una valutazione integrata della naturalità di un tratto di asta fluviale, tenendo conto di fattori biotici ed abiotici (ANPA, 2003);
- VII. B.S.I. (*Buffer Strip Index*), indice della capacità tampone, che si riferisce alla capacità delle rive di trattenere, metabolizzare, bioaccumulare elementi presenti sia nelle acque fluviali, che derivanti da dilavamento superficiale;
- VIII. W.S.I. (*Wild State Index*), indice di valenza naturalistica riferito agli alvei ed alle sponde dei fiumi.

Si tratta di un'ottima scelta di strumenti di indagine per i fiumi, che si rifà a precisi protocolli e norme tecniche accreditate a livello internazionale per lo studio dei corsi d'acqua. Le diverse campagne sono state condotte solo su parte delle stazioni di cui all'elenco sopra riprodotto, che diviene completo solo se si considera il complesso delle campagne medesime. Per brevità si commenteranno solo i dati relativi all'IBE, essendo gli altri in linea con questi.

5.1. I.B.E. e Qualità degli alvei (Q.H.E.I.)

Di seguito un richiamo alla metodica I.B.E (Tabella 4).

Tabella 4. – I.B.E. Indice, giudizio e classe di qualità.

Classe di qualità	Valore I.B.E.	Giudizio di qualità	Colore tematico
I	10-11-12	Non inquinato	Azzurro
II	8-9	Leggermente inquinato	Verde
III	6-7	Inquinato	Giallo
IV	4-5	Molto inquinato	Arancione
V	1-2-3	Fortemente inquinato	Rosso

Di seguito uno dei quadri IBE rilevati (Figura 61).

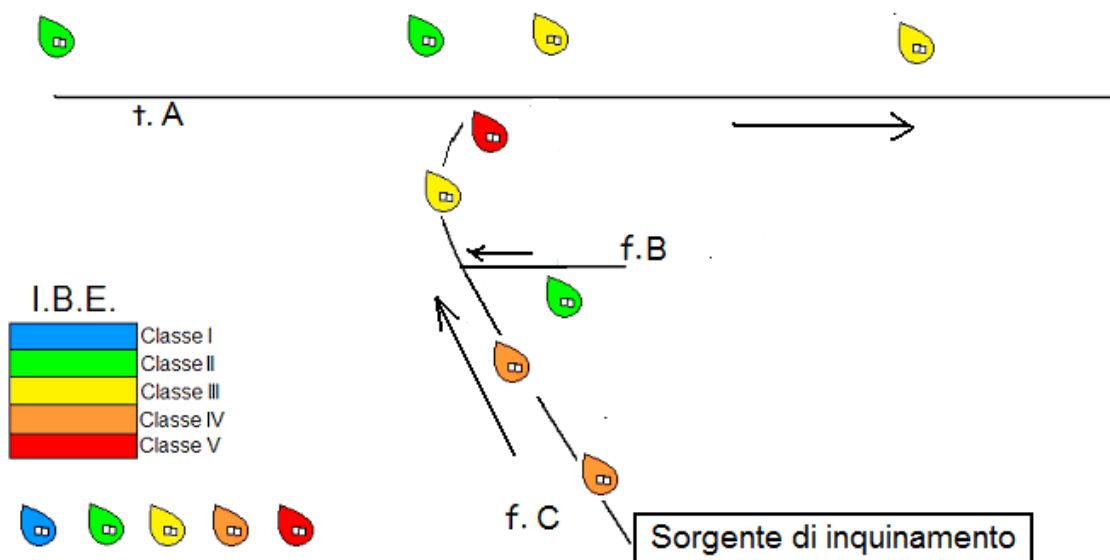


Figura 61. – I reperti IBE.

Il quadro IBE non è molto confortante: mai si raggiunge la Classe I. Solo Classi II e III, con la peggiore sempre sul fosso che nasce dalla miniera, sorgente di inquinamento, che danneggia il torrente “A” immediatamente a valle della confluenza.

Si è applicato il *Qualitative Habitat Evaluation Index*, QHEI. Anche qui si tratta di 5 livelli dal “pessimo” (Classe V) all’ideale (Classe I), passando per “scadente” (Classe IV), “mediocre” (Classe III), “buono” (Classe II). Elementi chiave ai fini dell’attribuzione dell’indice: sinuosità del fiume e rifugi per la fauna ittica.

Da rilevare che sui fossi indagati i rifugi per la fauna ittica sono risultati ASSENTI. La sintesi dei reperti in Figura 62.

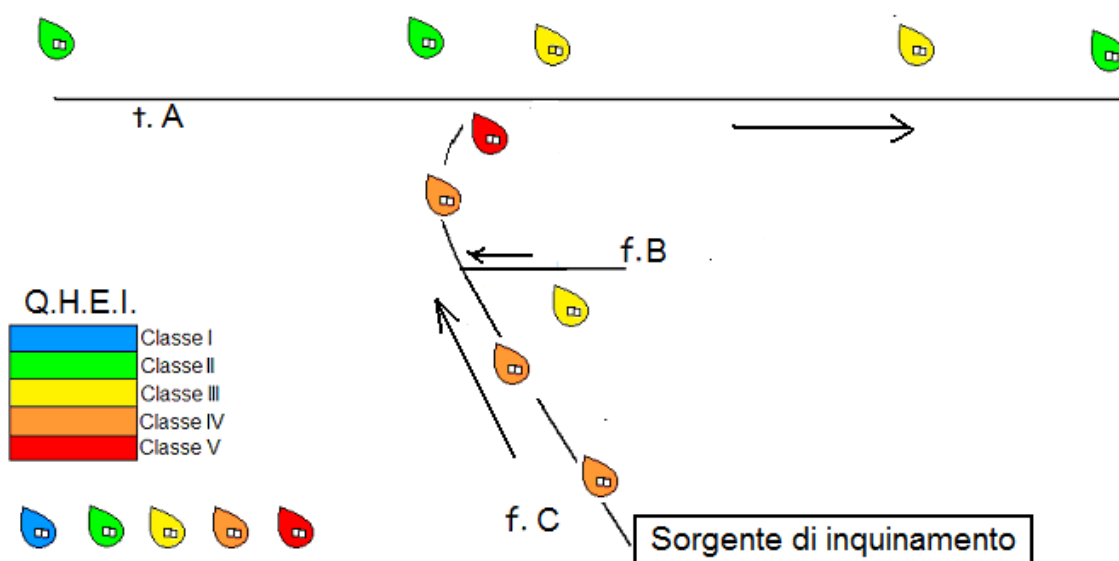


Figura 62. – L’indice QHEI. Mancano rifugi per la fauna.

Si tratta di un'ottima scelta di strumenti di indagine per **i fiumi**, che si rifà a precisi protocolli e norme tecniche accreditate a livello internazionale.

I macroinvertebrati bentonici sono quelli del benthos (o bentos), ovvero quelli che stanno sul fondo, nei SEDIMENTI dei sistemi acquatici (nel caso, d'acqua dolce).

Si tratta di organismi di dimensioni superiori al millimetro (**macrobentos**), che vivono in stretto contatto con il fondo del corso d'acqua. Gli ecosistemi "lotici", ovvero i fiumi e i torrenti, ospitano comunità macrobentoniche stabili e diversificate sia in termini tassonomici che di ruolo all'interno delle reti trofiche. Per quest'ultimo aspetto si distinguono in :

- *Frammentatori*: (si nutrono di materiale organico grossolano);
- *Collettori*: si nutrono di particelle minute di sostanza organica, generalmente di diametro inferiore a 2 mm;
- *Raccoglitori*: raccolgono la sostanza organica dal sedimento;
- *Filtratori*: trattengono minuscole particelle e batteri veicolati dalla corrente;
- *Pascolatori e raschiatori*: raschiano patine algali e materiali organici adesi al substrato;
- *Predatori*: sono carnivori a carico di altri invertebrati acquatici.

I macroinvertebrati costituiscono cibo per i pesci. Occorre un rapporto stabile col fondo, che non deve essere disturbato da piene di forte intensità, avendo questi organismi anche **cicli pluriennali all'interno degli ecosistemi acquatici.**

Dal Manuale APAT (l'agenzia governativa che, in analogia con la US-EPA si occupa per dovere istituzionale di questi argomenti), sezione 9000, Indicatori Biologici (APAT, Manuale 29, 2003):

"Questa parte del manuale riporta la descrizione dei protocolli analitici per la determinazione di IBE, clorofilla, ATP e conta microbica.

L'Indice Biotico Esteso (IBE) si basa sull'analisi delle comunità di macroinvertebrati che colonizzano gli **ecosistemi fluviali**. Tali comunità che vivono associate al substrato sono composte da popolazioni caratterizzate da differenti livelli di sensibilità alle modificazioni ambientali e con differenti ruoli ecologici. Poiché i macroinvertebrati hanno cicli vitali relativamente lunghi, l'indice fornisce un'informazione integrata nel tempo sugli effetti causati da differenti cause di turbativa (fisiche, chimiche e biologiche). **Nel monitoraggio di qualità delle acque correnti** esso deve quindi considerarsi un metodo complementare al controllo chimico e fisico delle acque. Il D.Lgs. 152/99 dà ampio rilievo all'utilizzo dell'IBE nel monitoraggio e classificazione dei corpi idrici. Infatti stabilisce che lo stato ecologico venga definito incrociando i dati ricavati dalle misure dell'IBE con il livello di inquinamento espresso da alcuni parametri chimici, chimico-fisici e microbiologici (macrodescrittori); inoltre l'IBE viene indicato come indice biologico di qualità nell'allegato 2 del decreto, riguardante criteri generali e metodologie per il rilevamento delle caratteristiche qualitative delle acque superficiali idonee alla vita dei pesci salmonicoli e ciprinicoli."

Come si vede: **ecosistemi fluviali e acque correnti (Sansoni, 1988)**. Infatti l'I.B.E. **non si applica** ad **acque stagnanti, ai laghi, alle foci a mare**. Acque di fiume, correnti (Figura 63).



Figura 63. – Cattura di Macroinvertebrati bentonici per la misura dell'I.B.E.

Il manuale operativo dell' IBE è stato introdotto in Italia da Ghetti (1997) e titolava così:

Indice Biotico Esteso (I.B.E.). I macroinvertebrati nel controllo della qualità degli ambienti di **acque correnti**.

Si usano i macroinvertebrati perché sono a lungo ciclo vitale ed includono specie molto **sensibili agli inquinanti** , come la Perla nella figura che segue.



Figura 64. – Una Perla.

Nei fossi e nei torrenti le Unità sistematiche rilevate sono, di regola, in numero contenuto: 3-4. Vediamo la tabella a doppio ingresso per la determinazione dell'I.B.E.

Gruppi faunistici che determinano con la loro presenza l'ingresso orizzontale in tabella (primo ingresso)		Numero totale delle Unità Sistematiche (US) costituenti la comunità (secondo ingresso)								
		0-1	2-5	6-10	11-15	16-20	21-25	26-30	31-35	36-...
Plecotteri presenti (<i>Leuctra</i> °)	Più di una US	--	--	8	9	10	11	12	13 *	14 *
	Una sola US	--	--	7	8	9	10	11	12	13 *
Efemerotteri presenti (escludere BAETIDAE CAENIDAE °°)	Più di una US	--	--	7	8	9	10	11	12	--
	Una sola US	--	--	6	7	8	9	10	11	--
Tricotteri presenti (comprendere BAETIDAE e CAENIDAE)	Più di una US	--	5	6	7	8	9	10	11	--
	Una sola US	--	4	5	6	7	8	9	10	--
Gammaridi e/o Atiidi e Palemonidi presenti	Tutte le US sopra assenti	--	4	5	6	7	8	9	10	--
Asellidi e/o Nifhargidi presenti	Tutte le US sopra assenti	--	3	4	5	6	7	8	9	--
Oligocheti o Chironomidi	Tutte le US sopra assenti	1	2	3	4	5	--	--	--	--
Altri organismi	Possono essere presenti organismi a respirazione aerea	0	1	--	--	--	--	--	--	--

Come si vede, **con 3 o 4 Unità Sistematiche non c'è I.B.E.**, ma non necessariamente perché l'ambiente è inquinato. L'I.B.E. può essere applicato a tutti i **corsi d'acqua che sono stabilmente colonizzati** e in cui **il valore di indice "ottimale o atteso" risulti maggiore o uguale a 10**. Valore che nell'esempio richiamato **non è stato mai raggiunto**.

E' noto che **forti variazioni di portata danno**, tipicamente, **valori I.B.E. scadenti**.

Anche in assenza di antropizzazione e di "danno" ambientale.

Compin e Céréghino (2003) hanno osservato, studiando 153 siti dislocati in 47 fiumi della Francia sud-occidentale che le comunità di Efemerotteri, Plecotteri e Tricotteri (si tratta di specie impiegate per il calcolo dell'I.B.E.) sono fortemente influenzate da variabili "geografiche" come il **regime idrologico del corso d'acqua**.

Le stesse considerazioni valgono per i dati di misura sulla densità e sulla biomassa del macrozoobentos. Principe e coll. (2007) hanno visto come i valori più elevati di abbondanza e diversità di specie si hanno nei periodi in cui il regime idrologico si fa regolare.

Sbalzi di portata improvvisi ed intensi che impediscono una colonizzazione stabile da parte degli organismi del sedimento (Maddock, 1999).

Allo scopo si veda anche l'Allegato 1, Parte III del D.Lgs. 152/2006, dove in materia di *monitoraggio e classificazione delle acque in funzione degli obiettivi di qualità ambientale* vengono stabiliti i criteri per **individuare i corpi idrici significativi**:

..omissis..

“Non sono significativi i corsi d'acqua che per motivi naturali hanno avuto portata uguale a zero per più di 120 giorni all'anno, in un anno idrologico medio.”

..omissis..

6. L'Analisi di Rischio Ecologico (ERA)

La U.S. EPA (1996) da tempo ha lanciato una proposta di linee-guida per l'Ecological Risk Assessment (ERA) sulla base dell'assunto che alcuni recettori ecologici possono avere maggiore suscettibilità ai contaminanti, in modo che la protezione della salute umana potrebbe non essere sufficiente a garantire un'adequata protezione ambientale.

Se prendiamo il caso di un lago contaminato, un recinto o, come si è visto sopra, un cartello può essere sufficiente ad interrompere la traiettoria ambientale di un contaminante e mettere la specie umana al sicuro. Ma questi rimedi non saranno in grado di proteggere i pesci, gli uccelli o i mammiferi che dal lago traggono il loro alimento o che hanno il loro habitat nel lago.

Inoltre, diverse specie presentano diversa sensibilità ai contaminanti e la protezione di una specie non garantisce sicurezza per tutte le altre.

L'ERA interessa, in linea di principio, più contaminanti e più specie allo stesso tempo, specie che sono in relazione tra di loro. Il problema, nel definire un'operazione di ERA, consiste nella definizione dei rischi, nello stabilire un livello di incertezza sufficiente a garantire supporto ai *decision maker*, il tutto in maniera leggera, snella e comprensibile.

Gli obiettivi dell'ERA includono il saper andare oltre gli effetti su singoli individui o specie, per valutare e prevedere gli effetti dannosi di un mix di contaminanti a livello di popolazione e di comunità biologica (Suter, 1993).

Ad oggi, gli obiettivi di cui sopra non sono ancora stati pienamente raggiunti. Un documento dell'Ohio-EPA del 2003 è stato rivisto quest'anno (Ohio EPA, 2008) ha fatto il punto e stabilito i percorsi essenziali.

6.1. ERA Level 1: scoping

Il primo livello consiste nello stabilire se in un determinato sito esiste una IMPORTANTE RISORSA ECOLOGICA e se esiste la possibilità che venga raggiunta da uno o più *ecological stressors*. Vengono definiti i *contaminants of interest*, COI.

In questa fase (US EPA, 2001_b) vengono formulati i problemi e la caratterizzazione degli effetti ecologici. Si procede:

1. all'identificazione di comparti e componenti ambientali e dei potenziali contaminanti;
2. alla traccia delle traiettorie ambientali dei contaminanti (destino e via di trasporto);
3. alla identificazione delle vie di esposizione ed alla selezione di un endpoint generico;
4. alla valutazione dell'incertezza.

Luoghi senza la importante risorsa ecologica o senza alcuna minaccia (*ecological stressor*) non hanno necessità di un ERA. L'operazione termina al livello 1.

6.2. ERA Level 2: screening

Il secondo livello è detto anche SLERA: *Screening Level Ecological Risk Assessments* (US EPA, 2001_b) consiste nel comparare misure di concentrazione di contaminanti nei diversi comparti ambientali con i limiti di legge per l'acqua, i valori di riferimento per i sedimenti, i limiti di legge per i suoli (se del caso). Se tutto è al di sotto: OK. Altrimenti, in caso di superamento di qualcuno (anche solo uno) dei valori di cui sopra, occorre procedere. In questo caso i contaminanti di interesse ecologico potenziale sono stati identificati.

La fase di *screening* serve ad:

1. identificare e caratterizzare i pericoli correnti e potenziali derivanti dal rilascio nell'ambiente di sostanze pericolose;
2. valutare l'impatto ecologico di alternative percorribili per una eventuale bonifica;
3. stabilire obiettivi di bonifica nella azione scelta per proteggere la qualità delle risorse naturali a rischio.

(U.S. EPA 1994: OSW ER Directive # 9285.7-17)

Durante la fase di *screening* possono emergere necessità di raccolta di dati sito-specifici, in modo da contestualizzare i pericoli ed i rischi eventualmente ad essi associati.

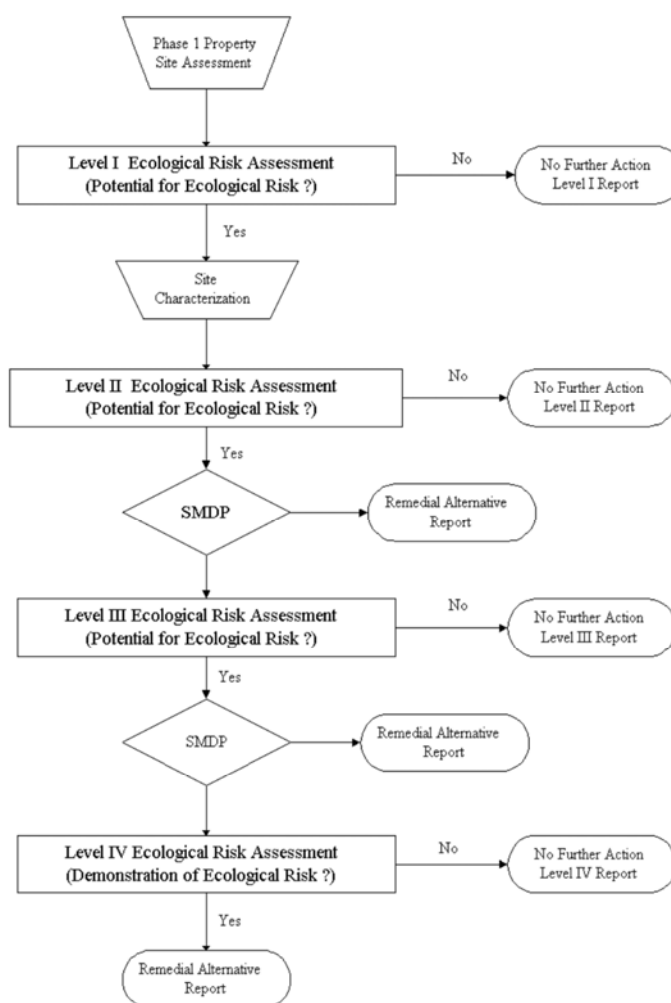
Tutti i dati impiegati nello SLERA devono essere sufficientemente accurati ed in numero adeguato. In caso di insufficienza di dati, si dovrà provvedere per evitare di chiamare un "no risk" in presenza di insufficiente sensibilità analitica. Ad esempio se il livello efficace, dal punto di vista tossicologico ed ecotossicologico, è inferiore al limite di rivelabilità della tecnica a disposizione, si dovrà cambiare tecnica e disporre di una sensibilità strumentale nettamente al di sotto dei livelli efficaci per gli ecosistemi.

Il livello di screening deve comunque produrre una analisi di rischio, completa di analisi di incertezza.

Sarà necessario iniziare ad impostare un MODELLO CONCETTUALE del sito, con le traiettorie ambientali dei contaminanti ed i probabili recettori ecologicamente importanti. Occorre, in questa fase, definire anche degli appropriati *endpoint* ecologici. Vengono definiti i composti PBT (come nel Regolamento REACH): persistent, bioaccumulative and toxic (PBT) e si afferma che le sostanze chimiche con $\text{Log } K_{OW} \geq 3$ che non sono facilmente degradabili negli *ecological receptor* sono da considerare bioaccumulabili nei tessuti animali (*sic*: e perché non anche delle piante, o dei protisti?).

Si predispone la lista dei *contaminants of potential ecological concern*, COPEC, dopo aver vagliato i COI.

Si è arrivati al primo SMDP: *Scientific/Management Decision Point* (Figura 65). In caso di rilevamento di rischi, si presentano due alternative: la rimozione dei contaminanti (sorgenti primarie e/o secondarie) oppure proseguire per il livello successivo.



SMDP = Scientific Management Decision Point

Figura 65. – Diagramma di flusso di un ERA (Ohio EPA, 2008).

Se si sceglie la *remedial alternative* (insomma: la bonifica od un’azione analoga), se ne dovranno stabilire gli obiettivi in modo da proteggere adeguatamente i recettori ecologici. Questi vengono chiamati “*endpoint species*”, che possono essere l’oggetto da proteggere o un surrogato per altri bersagli. Possono essere costituiti da gruppi (gilde) di recettori, come ad esempio, gli invertebrati del suolo e dei sedimenti, uccelli predatori piscivori, pesci che si nutrono di benthos, etc.).

Su questi *ecological endpoint* si devono definire gli effetti attesi e la loro probabilità. Se una bonifica è possibile, in caso di rischi non accettabili si procede. Se la bonifica non è possibile occorre passare al livello successivo.

6.3. ERA livello 3: baseline

L'obiettivo del livello 3 è la stima dei pericoli potenziali di natura chimica e non chimica in un determinato sito. Pone le basi per una riduzione dei rischi ecologici e per impostare azioni di bonifica sito-specifiche. Fondamentale è il completamento delle fasi precedenti, con la formulazione dei problemi, ed il coinvolgimento degli *stakeholder*, ovvero dei soggetti portatori d'interessi, coinvolti nell'azione di ERA e nelle sue eventuali conseguenze.

In questo livello si procede al completamento della formulazione del problema:

1. stabilendo gli *endpoint* di valutazione e collegando l'analisi del rischio con gli interessi gestionali;
2. delineando il Modello Concettuale del Sito che stabilisce il nesso tra gli *endpoint ecologici* e uno o più COPEC (ricavati dalla selezione dei COI, come detto sopra).
3. formulando uno o più ipotesi di rischio.

Fondamentale l'esame delle proprietà chimico-fisiche e partitive dei contaminati (COPEC), essenziale per identificare la mobilità e la stabilità chimica delle sostanze, la biodisponibilità, le vie di esposizione, gli organismi esposti, l'importanza dei processi di bioconcentrazione (solo per via respiratoria) e di bioaccumulo (per tutte le vie: tipicamente respiratoria, per contatto e per ingestione),

Entrano in gioco, in questa fase, anche i dati tossicologici, per produrre e sviluppare una *ecologically-based reference dose*, ErfD, per ogni COPEC. In questa fase si deve procedere ad una analisi della incertezza delle assunzioni fatte (analisi di sensibilità dei parametri adottati). Questa valutazione dell'incertezza della procedura dovrebbe essere indipendente dalla componente manageriale relativa alle decisioni di gestione dei rischi.

Al termine di questo livello si ha un nuovo SMDP, con tre opzioni:

1. nessuna azione: il lavoro si ferma, per mancanza di rischi significativi;
2. bonifica o gestione dei rischi;
3. proseguire per il livello successivo.

6.4. ERA livello 4: field baseline assessment

Scopo è la quantificazione, sulla base di osservazioni e misure sul campo, dei danni a popolazioni di specie rappresentative che sono state identificate come potenziali bersagli dei COPEC, che in questo livello si riducono di numero e divengono i COEC: *contaminant of ecological concern*. In questo modo le acquisizioni del livello precedente vengono accolte e perfezionate, oppure rifiutate attraverso osservazioni e misure sul campo.

Gli strumenti di lavoro: tutti quelli disponibili e tecnicamente ed economicamente accessibili. Lo schema di processo è nella figura che segue.

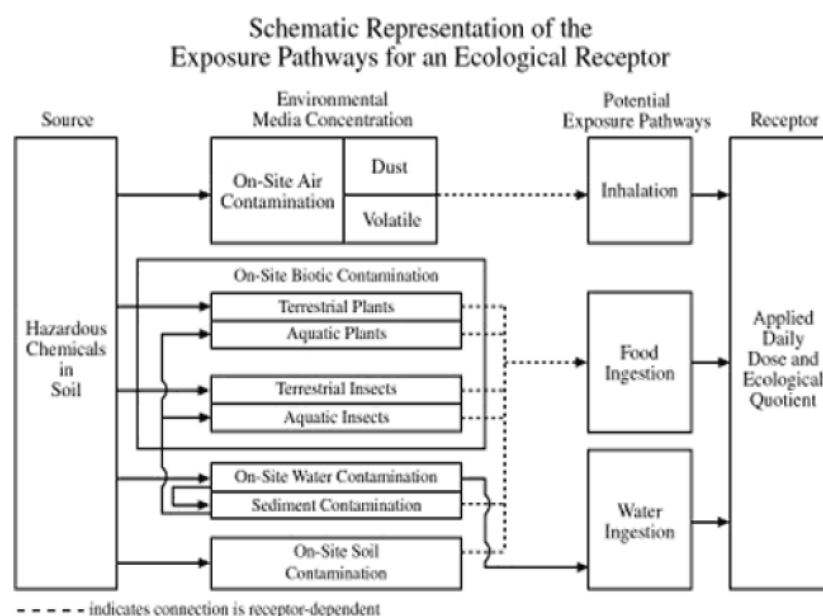


Figura 66. – Percorsi ambientali tra sorgenti e recettori.

L'ERA è ancora un *work in progress* (Ohio EPA; 2008). Villeneuve e Garcia-Reyero (2011), di recente hanno proposto lo schema che segue (Figura 67).

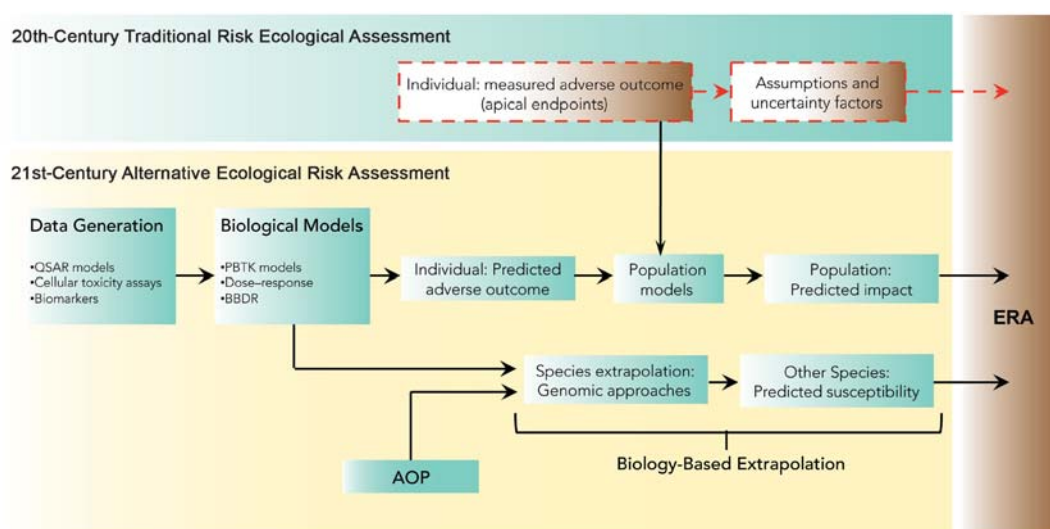


Figura 67. – Diagramma di flusso per l'ERA. Da Villeneuve e Garcia-Reyero (2011). AOP: *adverse outcome pathways*.

Gli strumenti attuali per la caratterizzazione del rischio ambientale sono abbastanza efficaci. Il fatto che l'avanzare sul fronte degli strumenti “ecologici” incontri, da tempo, notevoli difficoltà è, probabilmente dovuto al volere a tutti i costi incrociare lo strumento tossicologico con quello ecologico.

Forse per l'ERA di nuova concezione è necessario un cambio di paradigma, del tutto svincolato dalla tossicologia.

7. L'Analisi di Rischio nella normativa delle bonifiche

Nei Paesi industrializzati ed a tecnologia avanzata si deve privilegiare il risparmio del territorio attraverso il recupero e riuso dei siti industriali esistenti (*brownfields*), prima di occupare nuove aree (*greenfields*). “Il D.Lgs. 152 del 3 aprile 2006, nell’ottica di superare una serie di criticità tecniche e procedurali che si erano manifestate nell’applicazione della normativa precedente, valorizza lo strumento dell’analisi di rischio per la definizione degli obiettivi di bonifica.” Questo diceva Federchimica.

La norma bonifiche suoli contaminati in vigore, come già accennato, prevede l’OBBLIGO dell’Analisi di Rischio (AdR). Ovvero, nel caso di uno o più superamenti delle CSC si DEVE procedere con l’AdR (Figura 68).

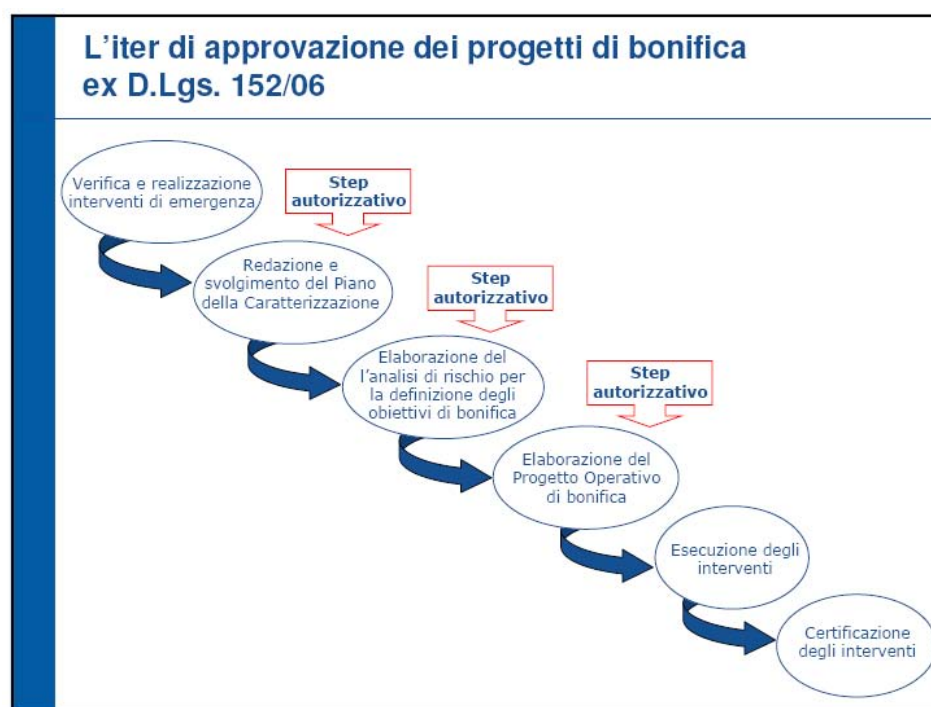


Figura 68. – La procedura di bonifica nei sistemi terrestri, secondo la norma. Fonte: Federchimica.

Unica eccezione possibile è un’*area di ridotte dimensioni* :

ART. 249 (aree contaminate di ridotte dimensioni)

1. Per le aree contaminate di ridotte dimensioni si applicano le procedure semplificate di intervento riportate nell’Allegato 4 alla parte quarta del presente decreto.

In aree di dimensioni non superiori ai 1000 m² in caso di superamento delle CSC si aprono due opzioni:

- 1) la bonifica per rientrare al di sotto delle CSC;
- 2) l’AdR per il calcolo delle CSR.

Se l’area contaminata è piccola, ma di qualche migliaio di metri quadrati (anche solo 1.500) si **DEVE** procedere con l’AdR.

Questa procedura NON ha analoghi nei Paesi a tecnologia avanzata, almeno ai livelli di “perfezione” attualmente raggiunti in Italia.

E se a qualcuno venisse la voglia di approvare una bonifica in Conferenza di Servizi (CdS) senza l'AdR ci si troverebbe in un illecito da codice penale! In Italia.

In pratica, se prima con il vecchio "471" si presentava il Piano della Caratterizzazione in CdS, si discuteva, si apportavano delle modifiche (quando suggerite dall'Autorità competente, supportata dall'ARPA competente per territorio) e quindi si avviavano le indagini, da cui nascevano i superamenti dei limiti (ora CSC) e di qui il Progetto di Bonifica, oggi si deve aggiungere un livello che, in teoria lo approva la Regione (in Toscana il Comune), ma in pratica si va subito in CdS (per avere le necessarie competenze riunite in sede decisoria).

Con cosa? Con il PIP !

7.1 II PIP

Il **Piano delle Indagini Preliminari** (PIP) che costa, in termini di tempo e di sforzo economico, quasi come un Piano di Caratterizzazione. Ma non lo è. Anche se deve essere articolato con:

1. Raccolta e sistematizzazione dei dati esistenti
2. Tipologia del sito e mappatura dettagliata dell'area
3. Cenni storici ed atti amministrativi riguardanti il sito
4. Vissuto e stato attuale dei luoghi
5. PRG del Comune
6. Ciclo delle lavorazioni
7. Flussi delle materie prime
8. Aree critiche
9. Caratterizzazione geologico-stratigrafica, idrogeologica
10. Comparti ambientali e sostanze da ricercare
11. Profilo delle principali sostanze da prendere in considerazione
 es.: PIOMBO
 Distribuzione e destino nell'ambiente
 Tossicologia
 ARSENICO
 Ciclo biogeochimico
 Tossicologia
 IDROCARBURI PESANTI
 Distribuzione e destino ambientale
 Tossicologia
 BENZO[A]PIRENE
 Distribuzione e destino ambientale
 Tossicologia
12. Piano di campionamento
 - a) Suolo e Sottosuolo
 - Sondaggi
 - Protocollo operativo del Campionamenti suolo e sottosuolo
 - Formazione dei campioni per l'analisi. Precauzioni (composti volatili)
 - Preparazione
 - Analiti, tecniche, limiti di rivelabilità, SINAL
 - b) Campionamento e analisi delle acque sotterranee
 - Analiti, tecniche, limiti di rivelabilità, SINAL
13. Cronoprogramma delle operazioni di campionamento
14. Bibliografia

In questa fase non si raccolgono tutte le informazioni necessarie ad implementare una AdR, in quanto non si conosce ancora:

1. se si superano CSC;
2. dove questo, eventualmente accade;
3. il perimetro dell'area da sottoporre a Caratterizzazione.

Per semplicità, consideriamo che vi siano solo i seguenti comparti:

- a) Suolo (e sottosuolo)
- b) Acqua sotterranea

Alla fine del PIP può accadere:

Caso	Supera CSC Suolo	Supera CSC acqua sotterranea	Piano della Caratterizzazione
A	SI	SI	SI
B	NO	SI	SI
C	SI	NO	SI
D	NO	NO	NO

Solo per il caso D (Nessun superamento di CSC nel suolo e nessun superamento nell'acqua sotterranea) si procede, in CdS alla chiusura del caso. Il sito non va in Caratterizzazione e non necessita di Bonifica.

Le CsC per l'acqua sono fisse. Ad esempio, per gli *idrocarburi totali* (Tabella 2, in D.Lgs. 152/2006, Titolo V, Allegato 5): 350 µg/L, come *n-esano*.

Le CsC per il suolo sono su due colonne, in base alla destinazione d'uso del sito. Per i siti destinati a uso Commerciale e/o Industriale i valori sono più elevati di quelli dei siti destinati ad uso Residenziale o di Verde Pubblico. Es., nel caso degli idrocarburi (alifatici), questi sono divisi in leggeri ($C \leq 12$) e pesanti ($C > 12$). Per le CsC vale quanto riprodotto nello specchio che segue (D.Lgs. 152/2006, Titolo V, Allegato 5, Tabella 1, colonne A e B).

Residenziale (colonna A)

Composto	$C \leq 12$	$C > 12$
CSC, mg/kg secco	10	250

Industriale (colonna B)

Composto	$C \leq 12$	$C > 12$
CSC, mg/kg secco	50	750

Ritorniamo alla possibile casistica di fine PIP, osservando il caso B:

Caso	Supera CSC Suolo	Supera CSC acqua sotterranea	Piano della Caratterizzazione
A	SI	SI	SI
B	NO	SI	SI
C	SI	NO	SI
D	NO	NO	NO

Con l'acqua positiva, non c'è analisi di rischio che tenga: si va a progettare comunque la bonifica, con l'obiettivo di riportare l'acqua entro CSC, come da Tabella 2 in allegato 5 al Titolo V etc. etc.

Nei casi A e C si deve procedere con il Piano della Caratterizzazione (PdC).

7.3. PdC

Questo in parte ricalca il PIP, ma contiene elementi strategici nuovi. Sono quelli relativi alla caratterizzazione geologica ed idrogeologica del sito ed alla misura, sul campo ed in laboratorio, di una serie di parametri sito-specifici in mancanza dei quali non è possibile procedere con la fase successiva (l'Analisi di Rischio, AdR).

Come già ricordato sopra, al fine di comprendere il potenziale di migrazione nel sottosuolo e nell'acqua sotterranea occorre conoscere:

- ✓ Profondità contaminazione suolo e spessore dello strato compromesso;
- ✓ Concentrazione nel suolo a livello della sorgente di contaminazione;
- ✓ Concentrazione nell'acqua sotterranea;
- ✓ Frazione volumetrica di aria nella zona insatura;
- ✓ Frazione volumetrica di acqua nella zona insatura;
- ✓ Porosità totale e porosità efficace;
- ✓ Frazione carbonio organico nel suolo;
- ✓ Coefficienti di ripartizione suolo/acqua e carbonio organico/acqua;
- ✓ Soggiacenza della falda e spessore dell'acquifero contaminato;
- ✓ Spessore della frangia capillare;
- ✓ Infiltrazione efficace;
- ✓ Gradiente idraulico;
- ✓ Conducibilità idraulica.

Il PdC va organizzato di conseguenza, tenendo presenti anche gli orientamenti tecnici e la loro rapida evoluzione nel tempo a livello centrale.

Un documento per tutti: il documento del marzo 2008 prodotto da APAT (2008_a) *Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati. Revisione 2*, a cui fa seguito il *Documento di Riferimento per la determinazione e la validazione dei parametri sito-specifici utilizzati nell'applicazione dell'Analisi di Rischio ai sensi del DLgs 152/06* preparato dal Gruppo di Lavoro Analisi di Rischio APAT del giugno 2008 (APAT, 2008_b).

I protocolli per l'AdR sono una materia in continuo movimento: sembra che i modelli debbano divenire più reali della realtà!

Il documento APAT sopra rammentato guida, sin dall'inizio, nell'impostazione del PdC. Il primo problema che si pone è come perimetrare una sub-area contaminata in un contesto tutto non contaminato e quando tutta l'area deve esser oggetto di PdC. Per questo ci viene in soccorso il documento APAT (2008_a) che ricorda come il modello richieda, per definizione, una semplificazione delle geometrie di distribuzione dei contaminati nel sito sotto investigazione. La prima cosa da fare nel pianificare una Caratterizzazione è la disposizione dei punti di prelievo dell'acqua sotterranea (almeno 3, per avere un'idea della direzione e del verso di flusso; in genere, tra pozzi e piezometri sono una decina) e la disposizione dei sondaggi. I sondaggi e i punti di campionamento del suolo devono coprire l'area da investigare in modo da ricavarne una griglia di maglie regolari o irregolari del

tipo dei *poligoni di Thiessen* in modo che al termine della campagna si possa avere un risultato come quello in Figura che segue.

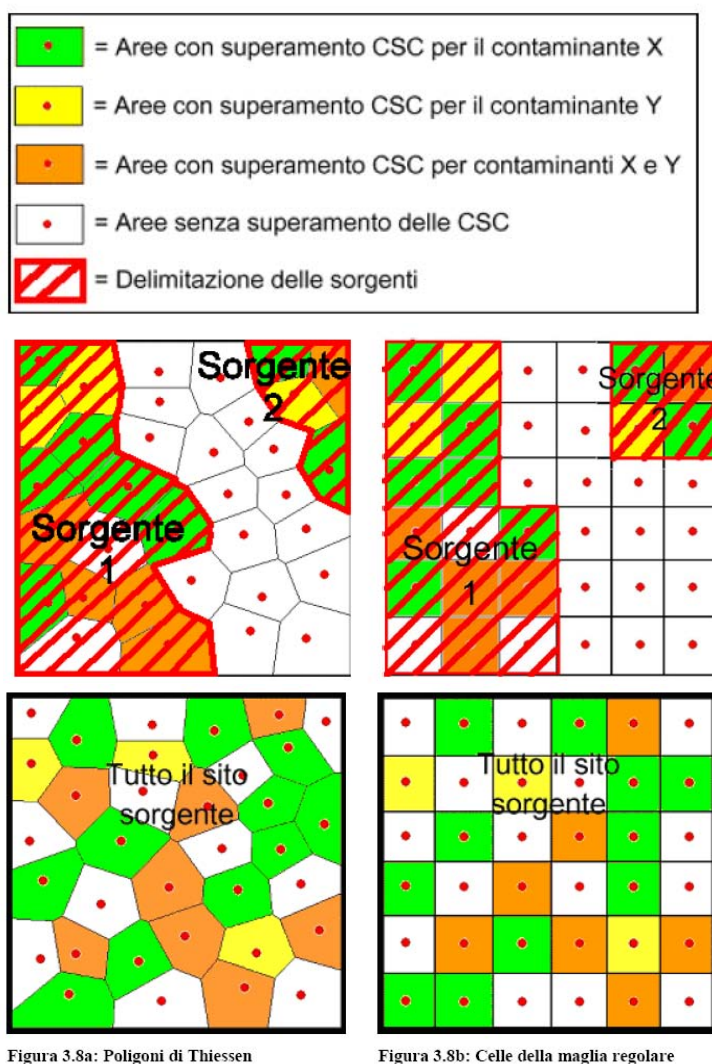


Figura 69. – Schema di risultato della Caratterizzazione dei suoli (ARPAT, 2008_a).

L'analisi del vicinato delle celle non contaminate permetterà di includerle o meno nell'area contaminata.

Nel caso di sorgenti spazialmente distinte, si procederà ad AdR per ciascuna sorgente, separatamente.

Occorrerà quindi pianificare le indagini chimiche, come di norma, ed impostare le indagini geognostiche.

7.3.1. Granulometria

Di seguito un esempio di reperti di laboratorio (Tabella 5).

Tabella 5. – Composizione granulometrica di alcuni campioni di suolo.

SONDAGGIO n°	CAMPIONE n°	PROFONDITA'	DESCRIZIONE	ANALISI GRANULOMETRICA			
		Z		GHIAIA	SABBIA	LIMO	ARGILLA
		M					
SR1	1	5.25-5.80	SABBIA LIMOSA DEBOLMENTE ARGILLOSA OCRA CON GUSCI DI ORGANISMI	0.0	56.3	32.6	11.08
SR1	2	11.60-11.80	SABBIA LIMOSA GRIGIA CON FOSSILI	0.0	60.1	30.6	9.3
SR2	1	5.50-6.00	SABBIA CON LIMO DEBOLMENTE ARGILLOSA OCRA	0.0	48.1	36.0	15.95
SR3	1	6.70-6.95	SABBIA CON LIMO DEBOLMENTE ARGILLOSA GRIGIO VERDASTRA	0.0	60.7	31.2	8.13

Il sistema adottato da APAT è quello dell'US SCS (*Soil Conservation Service*) del Dipartimento dell'Agricoltura americano. SCS dal 1995 ha cambiato nome e da allora è il *Natural Resources Conservation Service* (NRCS) che adotta la definizione riprodotta sotto:

Soil texture

Definition

Soil texture reflects the relative proportions of clay (fraction less than 2 μm), silt (2-50 μm) and sand (50-2000 μm) in the soil.

Come si vede, il confine tra limo (*silt*) e sabbia (*sand*) si trova a 50 μm , come nel sistema unificato ASTM. Il diagramma triangolare corrispondente è come in Figura 70.

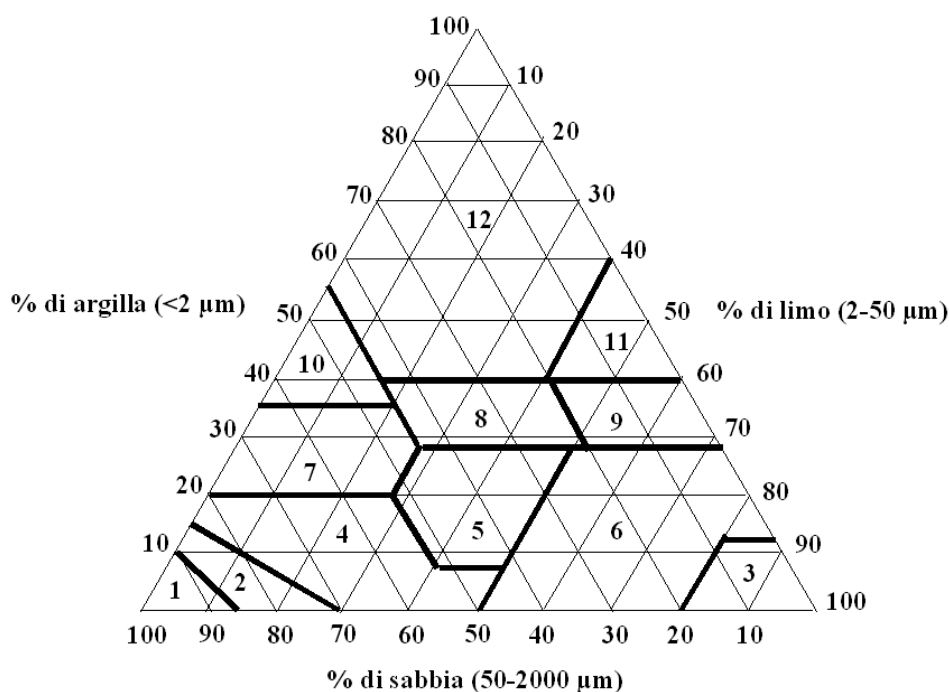


Figura 70. – Classi di tessitura dei suoli secondo l'US NRCS (già SCS).

1: Sabbia ; 2: Sabbia franca; 3: Limo (SILT); 4: Franco sabbioso; 5: LOAM → FRANCO; 6: Franco limoso; 7: Franco argilloso sabbioso; 8: Franco argilloso; 9: Franco argilloso limoso; 10: Argilla sabbiosa; 11: Argilla limosa; 12: Argilla.

I reperti delle granulometria di cui alla Tabella 7 sono di seguito collocati sul diagramma triangolare per individuare la classe di tessitura (Figura 71).

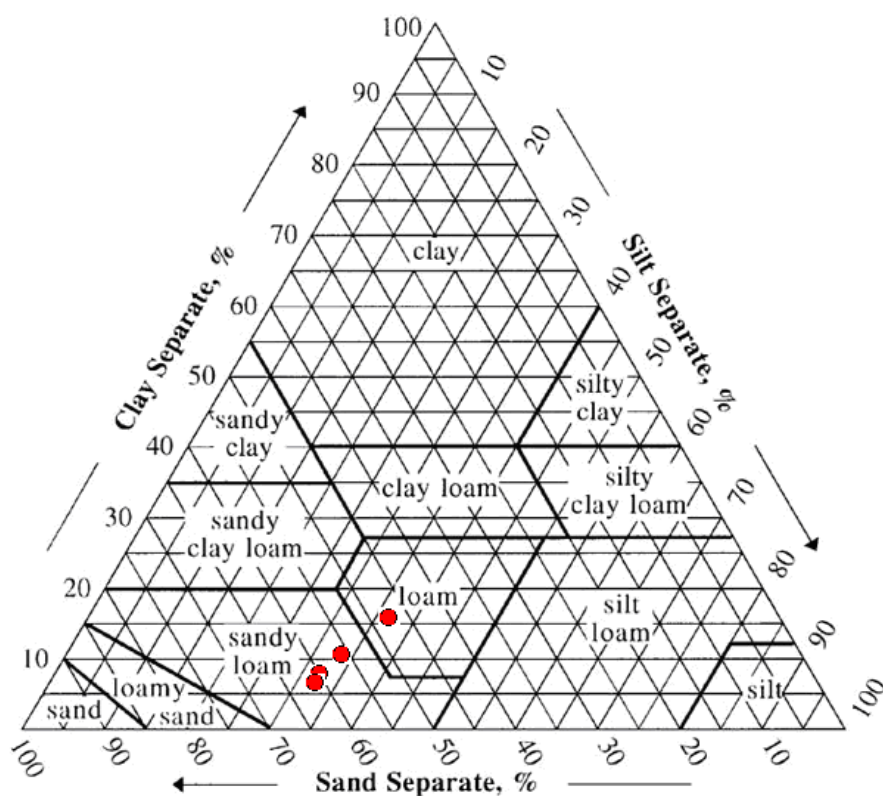


Figura 71. – I quattro suoli dell'esempio sono: *loam* (franco) e *sandy loam* (franco sabbioso).

La tessitura del suolo è importante per calcolare lo **spessore della frangia capillare**:

Tabella 3.1-2: Spessore della frangia capillare (h_{cap})

Tessitura del suolo	h_{cap} [cm]
	<i>Fetter(1994)</i>
Sand	10
Loamy Sand	18.8
Sandy Loam	25
Sandy Clay Loam	25.9
Loam	37.5
Silt Loam	68.2
Clay Loam	46.9
Silty Clay Loam	133.9
Silty Clay	192
Silt	163
Sandy Clay	30
Clay	81.5

Questo aumenta con la porosità sino alle argille limose, per poi calare nelle argille.

Nel caso di cui all'esempio sopra lo spessore della frangia capillare può essere scelto a 25 (*sandy loam*) o a 37,5 (*loam*) cm. Siccome lo spessore della frangia capillare determina, per differenza, quello della zona insatura (zona vadosa) del terreno, a partire dalla soggiacenza della tavola d'acqua, il valore più conservativo è il maggiore: 37,5 --> 37 cm.

Dalla tessitura (e dalla struttura) del terreno dipende anche l'**Infiltrazione efficace**

$$I_{ef} = P - (ET + S)$$

dove P indica la precipitazione atmosferica [cm/d], ET tiene conto dei fenomeni di evaporazione e traspirazione della copertura vegetale, ed S indica lo scorrimento superficiale (o ruscellamento superficiale).

Nel caso in cui la **sorgente secondaria di contaminazione** sia costituita da terreno omogeneo o approssimabile come tale, l'infiltrazione efficace media annua **può essere stimata in funzione delle precipitazioni medie annue e del tipo di tessitura prevalente nel suolo**:

$$I_{ef} = 0,0018 \cdot P^2 \quad \text{per terreni sabbiosi (SAND)}$$

$$I_{ef} = 0,0009 \cdot P^2 \quad \text{per terreni limosi (SILT)}$$

$$I_{ef} = 0,00018 \cdot P^2 \quad \text{per terreni argillosi (CLAY)}$$

dove i valori della **piovosità media annua** (P) e di infiltrazione efficace (I_{ef}) sono espressi in cm/anno.

Per correlare le relazioni sopra riportate con la classificazione dei terreni composti basata sul metodo dell'USDA, si sottolinea che :

- ✓ nella classe SAND sono comprese le tessiture: **Sand, Loamy Sand e Sandy Loam**;
- ✓ nella classe SILT sono comprese le tessiture: **Sandy Clay Loam, Loam, Silt Loam e Silt**;
- ✓ nella classe CLAY sono comprese le tessiture: **Clay Loam, Silty Clay Loam, Silty Clay, Sandy Clay e Clay**.

Le suddette relazioni empiriche sono riferite ad un suolo ricoperto di erba.

APAT richiede che la piovosità media annua sia ricavata da serie storiche di almeno 10 anni, misurate in una stazione meteo vicina al sito da caratterizzare, impiegando per il calcolo dell'infiltrazione efficace, il valore massimo.

7.3.2. Prove Lefranc: Conducibilità idraulica sul campo

I valori del Coefficiente di Permeabilità (ovvero della *Conducibilità idraulica*, k , in m/s) si ricavano da prove Lefranc, sul campo (Figura 72).



Figura 72. – Sonda a rotazione e prova Lefranc in corso.

Dalla velocità di caduta della colonna d'acqua si ricava la conducibilità idraulica (Figura 73).

La conducibilità idraulica (o coefficiente di permeabilità) indica la capacità di un litotipo a farsi attraversare dall'acqua ed è strettamente dipendente dalle caratteristiche del mezzo. Terreni granulari quali ghiaie e sabbie presentano notoriamente valori di k più elevati es: $10^{-4} < k < 10^{-1}$ m/s, rispetto a terreni fini coesivi quali limi e argille ($10^{-9} < k < 10^{-5}$ m/s). La conducibilità idraulica si calcola a partire, ad esempio, da prove di permeabilità Lefranc a carico variabile con la relazione:

$$k = A \times \ln (H_1/H_2)/C_L(t_2-t_1)$$

dove A indica l'area di base (luce netta del pozzo), m^2 ;

H_1 è il livello dell'acqua (m) al tempo t_1 (s);

H_2 il livello (m) al tempo t_2 (s);

C_L è il "coefficiente di forma" che dipende dal tratto indagato (L , dell'ordine di 0,5 m) e dalla luce netta del foro (diametro D ; $0,07 \div 0,10$ m).

La trasmissività è il prodotto tra la conducibilità idraulica e lo spessore dell'acquifero (m^2/s). Insieme al valore del gradiente idraulico e della porosità efficace permette il calcolo della portata di una falda.

La **Conducibilità Idraulica** viene detta anche **Coefficiente di Permeabilità** dipende dalle proprietà del fluido (acqua) e dalla permeabilità del mezzo poroso (terra) secondo la relazione (Sara, 2003):

$$k = K \rho g / m$$

con K = permeabilità specifica o intrinseca del mezzo poroso;

ρ = densità del fluido;

g = accelerazione di gravità

m = viscosità dinamica del fluido

La Permeabilità intrinseca è funzione del diametro medio dei grani, della curva granulometrica, della sfericità e rotondità dei grani, ed è una misura del potenziale del mezzo (terreno) a lasciarsi attraversare dai fluidi.

La conducibilità idraulica può variare lungo le tre dimensioni. Questa proprietà del mezzo viene chiamata *eterogenicità*. La variazione su un solo asse viene detta *anisotropia*.

La **Conducibilità Idraulica** è anche la **costante di proporzionalità nella Legge di Darcy** (Sara, 2003):

$$V = -k \, dH/dx$$

Dove

V è la **Velocità di Darcy**, dH/dx il **gradiente idraulico** che si ricava dalla mappa delle isopieze (è il cambio di quota delle isopieze in funzione della distanza, Figura 74).

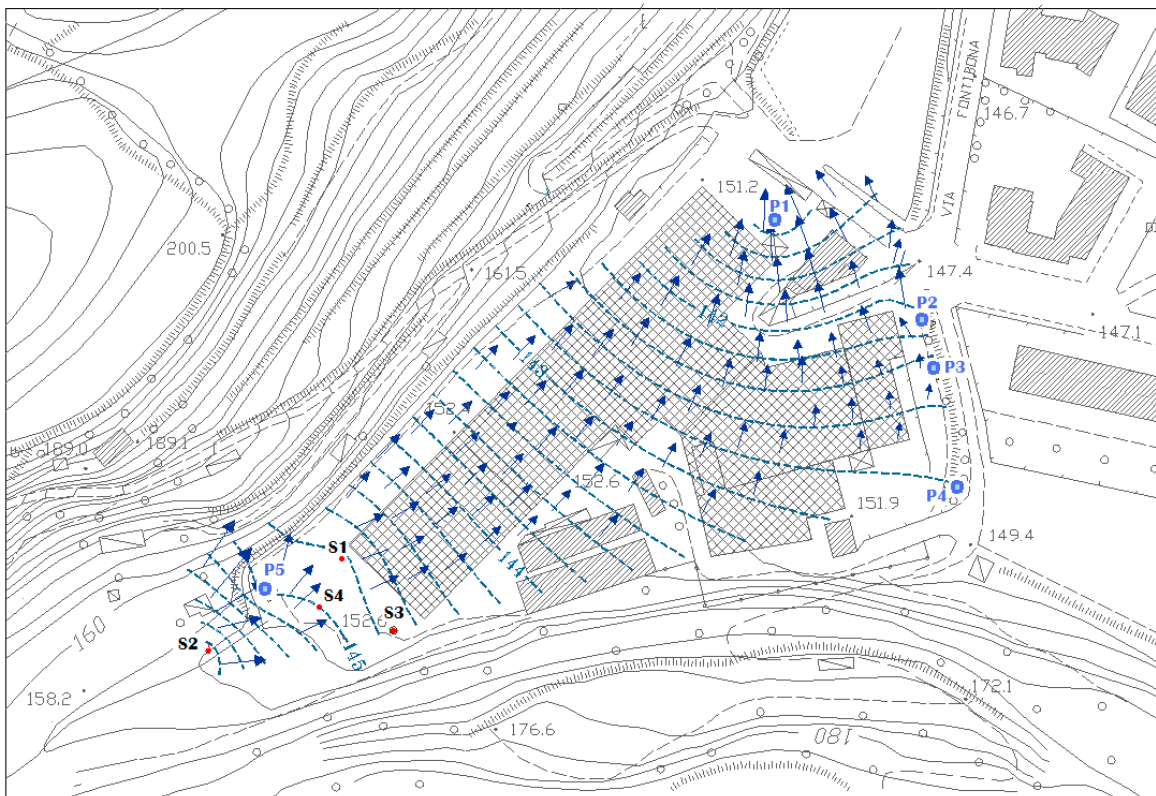


Figura 74. - Isopieze per il calcolo del gradiente idraulico.

La Permeabilità specifica (K) non è sinonimo della Conducibilità Idraulica (k), indicando pur sempre una velocità di passaggio di un fluido attraverso un mezzo poroso, in quanto non è necessariamente riferita all'acqua. La Permeabilità si misura in Darcy (D): un terreno ha permeabilità $K = 1 \text{ D}$ quando un volume unitario di acqua (1 cm^3) passa attraverso una sezione di 1 cm^2 di esso nell'unità di tempo (1 s) un carico di pressione unitario (1 atm \rightarrow 101.325 kPa). Importante non confondere la Conducibilità Idraulica con la Permeabilità, anche in conseguenza dell'uso non standardizzato dei simboli²³.

Talvolta ci si può trovare in un *aquiclude* (un acquifero non confinato, ma quasi chiuso), dove l'acqua "corre" meno di mezzo metro all'anno (Tabella 6),

Tabella 6. – Caratteristiche dell'acquifero non confinato e conducibilità idraulica del terreno.

Soggiacenza media: 3,34 m da p.c.
Gradiente idraulico: 0,047
Coefficiente di permeabilità (conducibilità idraulica): $3,16 \times 10^{-6} \text{ m/s}$
Direzione e verso del flusso: da NE a SW
Velocità di Darcy: $1,26 \times 10^{-7} \text{ m/s}$

Un profilo stratigrafico del sito è dato nella figura che segue.

²³ La letteratura scientifica in materia di scienze della terra (intesa come suolo) e di meccanica delle rocce usa il termine "k" per la Conducibilità Idraulica ed il termine K per la Permeabilità. Le scienze del *ground-water* fanno l'esatto contrario: K per la Conducibilità Idraulica e k per la permeabilità.













DATA INIZIO: 16-04-2008 DATA FINE: 16-04-2008										E-MAIL: studiogimidi@ndeto.it			
MODALITA' DI PERFORAZIONE ED AVANZAMENTO: Rotazione con aste e carotiere										NS. RIF. 83-15AT074			
										FILE STRAT_SENAPETROLI			
PROFONDITA'	PROFILO	DESCRIZIONE DEI TERRENI ATTRAVERSATI	CAMPIONE	RIVESTIMENTO	% CAROTAGGIO	FAIDA	SPT	N.COLPI	Pocket Penetrometer kPa	TorVane kPa	NOTE	PIEZOMETRO	PROFONDITA'
					10 20 30 40 50 60 70 80 90							1 2	
1		Terreno di riporto con laterizi											1
2		Sabbia limosa avana, addensata, con frammenti cementati, da 3.50 a 4.50 livello di limo sabbioso avana											2
3													3
4													4
5													5
6													6
7													7
8													8
9		Sabbia limosa grigia, addensata, con frammenti fossili dispersi											9
10													10
11													11
12													12
13													13
14													14
15													15
16													16
17													17
18													18
19													19
20													20
21													21
22													22

Figura 75. – Profilo stratigrafico di un sondaggio in un deposito di carburanti dimesso.

Quanto sopra, senza la pretesa di essere esaustivo, rappresenta un esempio delle variabili da considerare nell'impostare una campagna di caratterizzazione in sintonia con la normativa vigente che prevede, senza opzioni alternative (salvo il caso delle aree minime), l'Analisi di Rischio in caso di superamento di una CSC nel suolo o nel sottosuolo. Per le CSC nell'acqua: nessuna deroga! Come si vedrà, l'analisi di rischio "legale" riguarda solo la possibilità di elevazione della CSC nella matrice suolo.

8. Il Codice di calcolo ROME

Un codice di calcolo prodotto dall'ANPA (poi APAT, oggi ISPRA) è il ROME (Versione 2.1; ANPA, 2002). ROME applica i principi e i metodi adottati a livello internazionale ed in particolare dalla procedura RBCA (*Risk Based Corrective Actions*) standardizzata dall'ASTM nel 1995 e nel 1998 per l'**analisi assoluta di rischio**, con due diversi possibili obiettivi:

- stimare quantitativamente il rischio per la salute umana connesso ad uno specifico sito, in termini di valutazione delle conseguenze legate alla sua situazione di inquinamento (superamento di CSC);
- individuare dei valori di concentrazione accettabili nel suolo e nella falda vincolati alle condizioni specifiche del singolo sito che costituiscono gli obiettivi di bonifica sito specifici (Concentrazioni Soglia di Rischio, CSR).

I **due risultati** derivano dalla applicazione della procedura secondo **due distinte modalità** (figura 4.1).

La modalità diretta (*forward mode*) permette il calcolo del rischio associato al recettore esposto, derivante da una sorgente di contaminazione di concentrazione nota. In particolare, nota la concentrazione rappresentativa della sorgente, si stima l'esposizione da parte del recettore, tenendo conto, sulla base della modalità di esposizione, dell'attenuazione dovuta ai fattori di trasporto, si considera la tossicità delle sostanze mediante i parametri RfD (*Reference Dose*) e SF (*Slope Factor*) ed infine si calcola il rischio.

La modalità inversa (*backward mode*) permette il calcolo della massima concentrazione ammissibile in sorgente compatibile con il livello di rischio ritenuto accettabile per il recettore esposto. Tale concentrazione rappresenta, nel Livello 2 di applicazione dell'analisi di rischio, l'obiettivo di bonifica specifico per il sito in esame. In particolare, stabilita la soglia di rischio tollerabile e utilizzando le formule inverse della procedura diretta (Appendice Q), si ottiene una concentrazione accettabile nel punto di esposizione ed infine, per mezzo dei fattori di trasporto, si arriva a stimare la concentrazione accettabile in sorgente (Figura 76).

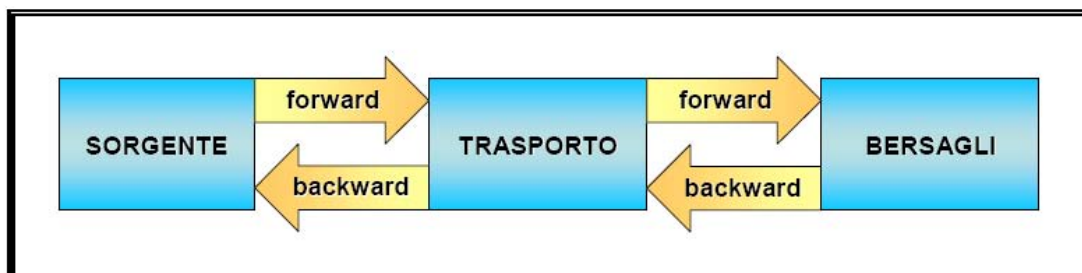


Figura 76. - Modalità diretta ed inversa dell'analisi di rischio. APAT, 2008_a.

I criteri fondamentali su cui si basa la procedura sono:

- il principio del caso ragionevolmente peggiore (“**Reasonable Worst Case**”) che riguarda in generale tutte le fasi di applicazione della procedura di analisi assoluta di rischio e deve sempre guidare la scelta tra alternative possibili;
- principio della esposizione massima ragionevolmente possibile (RME, ossia ‘**Reasonable Maximum Exposure**’), che prevede in relazione ai parametri di esposizione l’assunzione di valori ragionevolmente conservativi al fine di pervenire a risultati cautelativi per la tutela della salute umana..

Prima di avviare la procedura **i dati di misura delle concentrazioni nelle sorgenti secondarie** (suolo, sottosuolo, acqua sotterranea e di superficie, se del caso), **devono essere allineati con l’Organo di controllo.**

Quindi si cerca di disegnare la sorgente di contaminazione. Per ogni simulazione è ammessa dal codice ROME (ed anche dagli altri sistemi di calcolo analoghi) UNA SOLA SORGENTE. Anche con più di un contaminante, ma la geometria deve essere una. In Figura 74 è uno schema di un’area di modeste dimensioni (circa 2500 metri quadrati) contaminata da idrocarburi leggeri e pesanti.

8.1. Definizione della concentrazione rappresentativa in ciascuna sorgente

L’applicazione di un livello 2 di analisi di rischio richiede l’individuazione di un unico valore di concentrazione rappresentativa in corrispondenza ad ogni sorgente secondaria di contaminazione (suolo superficiale, suolo profondo e falda).

Tale valore rappresenta un input primario per l’analisi di rischio, e va determinato sulla base di criteri legati ad assunzioni che variano più o meno sensibilmente a seconda del grado di approssimazione richiesto, del numero e del tipo di rilevamenti disponibili, della loro rappresentatività. Il punto di criticità principale in questo tipo di analisi è l’utilizzazione di algoritmi tali da arrivare a valori che risultino rappresentativi e scientificamente attendibili.

Per l’individuazione della **concentrazione rappresentativa alla sorgente (CRS)** è necessario:

1. **Suddividere il data-set** di valori di concentrazione in funzione di **ogni sorgente secondaria** di contaminazione (SS, SP e GW). Il valore di concentrazione rappresentativo deve essere quindi individuato in corrispondenza a ciascuno dei tre suddetti comparti ambientali.

2. Effettuare una accurata valutazione dei dati, in grado di stabilire l’applicabilità di criteri statistici sui valori di concentrazione analiticamente determinati nei campioni di suolo e di falda. In particolare, è necessario:

2.a) Esaminare l’ampiezza del data-set. Per ogni data-set (SS, SP, GW), il numero di dati a disposizione **non può essere inferiore a 10**. Al di sotto di tale soglia, non essendo possibile effettuare alcuna stima statistica attendibile e in accordo con il principio di

massima conservatività, si pone la concentrazione rappresentativa alla sorgente coincidente con il valore di concentrazione massimo analiticamente determinato ($CRS = C_{MAX}$).

2.b) Verificare che il campionamento sia uniformemente distribuito su tutta la sorgente di contaminazione (campionamento *random* o campionamento a griglia). Se il campionamento è più concentrato nella porzione del sito maggiormente sospetta di contaminazione, ciò può comportare una sovrastima della Cs. Poiché tale approccio risulta essere conservativo e quindi protettivo per la salute umana, lo stesso può ritenersi accettabile.

Alla fine di una caratterizzazione in un deposito di carburanti dimesso da anni, i dati permettono di individuare le concentrazioni dei contaminati nel suolo e la dislocazione dei volumi contaminati (Figura 77).

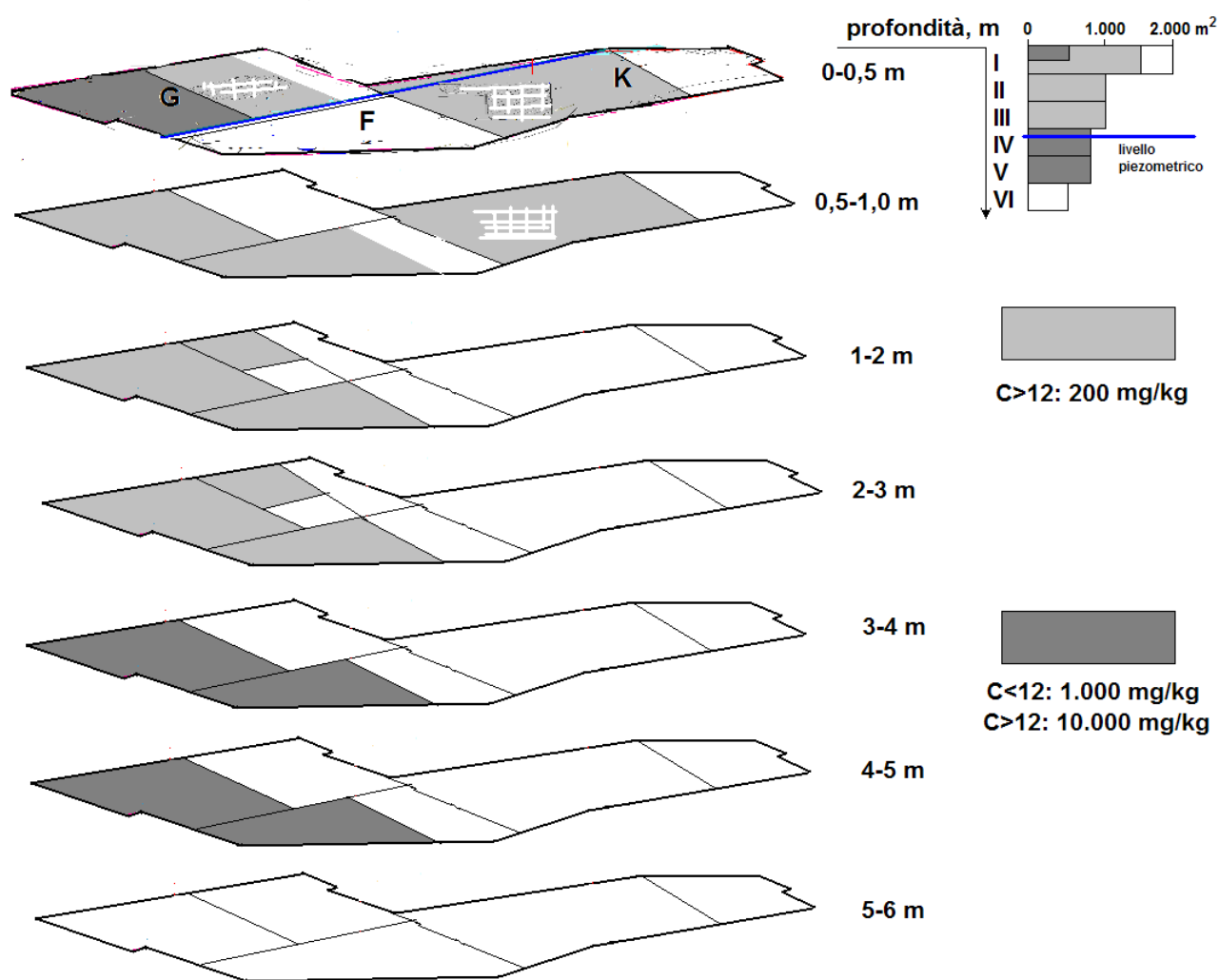


Figura 77. – Posizione e volumetria indicativa dei terreni contaminati e contaminanti-chiave con superamento CSC.

Le sostanze contaminanti sono identificate in:

- $C \leq 12$ con $C > 12$, in alte concentrazioni (nell'ordine: 1000 e 10000 mg/kg suolo secco);

- solo C>12 in bassa concentrazione (200 mg/kg suolo secco).

I valori tipici, trattandosi di area di modeste dimensioni e di sorgenti puntiformi (*hot-spot*), sono stati selezionati in eccesso, sulla base dei reperti sperimentali (Figura 74).

Oltre il quinto metro: non vi sono tracce di contaminazione. Si ritiene, pertanto, che il quadro complessivo dei reperti sia tale da permettere di escludere contaminazione oltre il V metro dal piano di campagna.

La zona di forte contaminazione è chiaramente localizzata in corrispondenza delle cisterne interrate, tra i 3 ed i 5 metri di profondità, con interessamento della falda freatica che, tuttavia, presenta contaminazione solo nel pozzo di valle (P3), senza superamento della CSC.

La formulazione del Modello Concettuale Preliminare ha permesso la pianificazione delle indagini sul campo e di laboratorio di cui si è riferito nelle sezioni precedenti. Da queste si è potuto constatare come esista una contaminazione residua nella matrice suolo e sottosuolo che interessa, limitatamente al solo pozzo di valle, anche la matrice acqua sotterranea. L'acqua di superficie non è un comparto significativo nel sito in esame.

Mentre nell'acqua sotterranea non si sono avuti superamenti delle CSC, per il suolo ed il sottosuolo si sono osservati superamenti per idrocarburi leggeri e pesanti.

Le considerazioni che seguono, pertanto, saranno limitate al tema degli idrocarburi, non essendo gli altri contaminanti esaminati in grado di esercitare un ruolo determinante ai fini della bonifica del sito.

La contaminazione è stata prodotta da due meccanismi:

- a) deposizione diretta o sversamento accidentale;
- b) migrazione in orizzontale o in verticale per meccanismi di trasporto meccanico (calpestio, ruote) o attraverso fasi ambientali mobili (acqua, aria).

Nel sito sono presenti:

- tre edifici adibiti ad uffici, magazzino e vendita diretta olio combustibile e kerosene;
- sei cisterne interrate (due sono state rimosse).

Si è verificata la presenza di una falda freatica allo scopo di controllare quanto il trasporto con le acque meteoriche sia stato in grado di trasferire contaminanti verso la medesima e, con essa, a valle del sito in esame.

L'esposizione della popolazione umana non è significativa per la natura dei contaminanti e la loro collocazione rispetto agli insediamenti abitativi.

Le indagini condotte in fase di caratterizzazione hanno permesso di localizzare le sorgenti di contaminazione ancora attive. Il terreno di superficie e gli strati della zona vadosa, quando contaminati, presentano valori piuttosto modesti e limitati ai soli idrocarburi pesanti.

Tabella 8. – Componenti degli idrocarburi da considerare ai fini dell'analisi di rischio secondo la Banca dati ISS/ISPESL, ultimo aggiornamento (16 maggio 2008) e loro proprietà tossicologiche.

	RfD ingestione, mg/(kg d)	RfD inalazione, mg/(kg d)
Alifatici C5-C8	4,00E-02	5,70E-02
Aromatici C9 - C10	3,00E-01	1,43E-02
Alifatici C9 - C18	1,00E-01	5,70E-02
Alifatici C19 - C36	2,00E+00	-
Aromatici C11 - C22	3,00E-02	-
C≤12	Vedi sopra	
C>12		

Ecco che allora si deve procedere ad un affinamento delle procedure analitiche per ricavare i gruppi di idrocarburi richiesti. Nel caso specifico si sono rilevate interessanti concentrazioni della frazione C9-C18, che hanno portato alla definizione della geometria della sorgente di cui alla figura che segue. Si è quindi proceduto a ridisegnare la geometria come mostrato nella figura che segue.

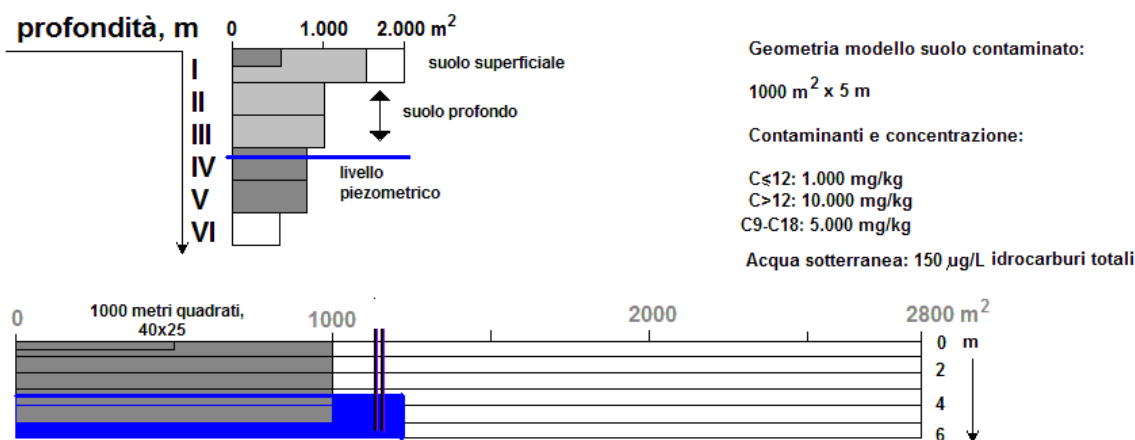


Figura 78. – Riconfigurazione della geometria della sorgente di contaminazione e posizionamento livelli di contaminazione e contaminanti nel suolo e nell'acqua sotterranea. Quaranta metri perpendicolari al verso di flusso della falda e 25 in linea con detto verso. Il vento: trattandosi di una valle stretta, la direzione del vento si può prendere come quella dell'acqua sotterranea (in linea con la valle).

Quanto sopra confligge con l'orientamento che afferma che la superficie minima adatta alla modellizzazione è di $50 \times 50 \text{ m}^2$. Ma non dovrebbe essere un aspetto fondamentale.

Lo spessore dell'acquifero superficiale, definito come distanza tra la quota piezometrica e la quota dello strato impermeabile, viene preso pari a metri 10.

Il Punto di conformità viene fissato nel Pozzo P3 situato a 10 m dalla sorgente di contaminazione (distanza media dalle cisterne presenti in "G"), **all'interno del perimetro del sito.**

8.2. Analisi di rischio

L'analisi di rischio sanitario-ambientale è strumento di supporto alle decisioni nella gestione dei siti contaminati che consente di **valutare**, in **via quantitativa** (si noti la contraddizione in termini), i rischi per la salute umana connessi alla presenza di inquinanti nelle matrici ambientali.

Per procedere nei calcoli con il codice di calcolo ROME, versione 2.1 (APAT, 2002) si incontra la difficoltà di interagire con la banca dati del programma che richiede l'impiego di ACCESS '97 su WINDOWS '95. In questo modo è possibile introdurre nuovi contaminanti.

8.3. Parametri per il codice ROME

Come richiesto dalla normativa, il codice ROME applica i principi e i metodi adottati a livello internazionale ed in particolare dalla procedura RBCA (*Risk Based Corrective Actions*) standardizzata dall'ASTM nel 1995 e nel 1998. Gli stessi principi e metodi sono anche enunciati nel Manuale Unichim n. 196/1 pubblicato nel 2002.

Il primo *step* della metodologia prevede un confronto tabellare della contaminazione osservata nel sito con le concentrazioni limite (CL) dell'All. 1 al D.M. 471/99, divenute le CSC con la 152/06 ed anche il confronto tabellare con valori di *screening risk-based* per il suolo derivati da un progetto condotto dall'ANPA che applicava il Livello 1 della procedura RBCA dell'ASTM. Il secondo *step* prevede la stima dei rischi sito-specifici e degli obiettivi di bonifica, in termini di contaminazione residuale accettabile, applicando il Livello 2 della procedura, conforme al Livello 1. La metodologia di analisi di rischio permette di valutare i rischi sanitari ed i rischi per le risorse idriche dovuti allo stato di contaminazione del sito.

I rischi per le risorse idriche, per le sostanze normate, vengono valutati stimando la conformità con gli standard di qualità in vigore.

Le “caratteristiche del sito” sono definite dai parametri di cui alla tabella che segue. Per quanto sin qui discusso, in grassetto i parametri sito-specifici misurati in fase di caratterizzazione, selezionati anche sulla base dei suggerimenti di cui al “Documento di riferimento per la determinazione e la validazione dei parametri sito-specifici” elaborato dal Gruppo di Lavoro APAT-ARPA-ISS-ISPEL del marzo 2007 (Tabella 9).

Tabella 9. – In grassetto i parametri sito-specifici misurati sul campo, necessari all'implementazione del modello ROME.

<u>Parametri ed unità di misura</u>	Simbolo	Valore
Zona Vadosa		
Densità secca, g/cm ³	Ps	1,66
Frazione di massa di carbonio organico zona non satura, g _C /g _{suolo}	Foc	0,009**
Profondità della contaminazione nel suolo superficiale, cm	Ls(S)	100
Profondità della contaminazione nel suolo profondo, cm	Ls(P)	400
Spessore della frangia capillare, cm	hcap	37
Spessore della zona vadosa (non satura), cm	hv	295***
Concentrazione di polvere all'aperto, mg/m ³	PMo	0,07
Frazione di polvere indoor, g/g	Fi	1
Concentrazione di polvere indoor, mg/m ³	PMi	0,07
Lunghezza sorgente parallela alla direzione di flusso del vento, m	Lw	25
Lunghezza della sorgente perpendicolare alla direz. flusso vento, m	W	40
Lunghezza sorgente parallela alla direzione di flusso della falda, m	L	25
Lunghezza sorgente perpendicolare alla direzione della falda, m	Swp	40
Zona satura		
Densità secca, g/cm ³	Ps(sat)	1,60
Frazione di carbonio organico nella zona satura, g/g	Foc(sat)	0,002**
Soggiacenza della tavola d'acqua, cm	Lgw	332
Spessore dell'acquifero saturo, m	esat	10
Spessore dell'acquifero contaminato dalla fase disciolta, m	Sd	6,75
Infiltrazione efficace, m/anno	I	0,1152*
Conducibilità idraulica, m/d	k	0,00273
Gradiente idraulico (adim.)	i	0,047
Distanza dal punto di conformità, m	dist	10

*Calcolata dalla piovosità annua media (800 mm/anno) per il fattore 0,0018 per *sandy loam*, come da GRUPPO DI LAVORO “ANALISI DI RISCHIO” APAT-ARPA-ISS-ISPEL - Documento di riferimento per la determinazione e la validazione dei parametri sito-specifici utilizzati nell'applicazione dell'analisi di rischio ai sensi del DLgs 152/06. Giugno 2008.

** Studi in corso in area affine.

*** Parametro a valore fisso.

Delle concentrazioni e dei contaminanti si è già detto sopra.

Si può, pertanto, formulare un Modello Concettuale Definitivo del sito (Figura 28), su cui impostare la simulazione con il codice di calcolo ROME in cui siano messi in evidenza:

SORGENTI – PERCORSI – MODALITA' di ESPOSIZIONE - BERSAGLI (o RECETTORI)

In Tabella 10 i valori di ingresso scelti come discusso nelle pagine precedenti. Detti valori sono stati selezionati non come realmente rappresentativi della condizione del sito, ma ai fini di una simulazione impostata sulla base del principio di cautela.

Tabella 10. – Contaminanti e concentrazioni in ingresso per il codice di calcolo ROME, versione 2.1.

Contaminante	Suolo, mg/kg	Falda, mg/L
Idrocarburi alifatici C9÷C18	5.000	0,15
C≤12	1.000	0,15
C>12;	10.000	0,15

* Dal parametro “Idrocarburi totali”, espressi come *n*-esano.

Il confronto con il limiti di legge (Tabella 11) mostra superamento nel comparto *Suolo* per tutti e due i gruppi di contaminanti normati. .

Tabella 11. – Confronto con i limiti tabellari.

RES: uso residenziale e ricreativo; IND: uso industriale e commerciale.

Suolo

Contaminante	Concentrazione, mg/kg	D.Lgs 152/06 (RES), mg/kg	D.Lgs 152/06 (IND), mg/kg
Idrocarburi alifatici C9-C18	5000	--	--
C≤12	1.000	10	250
C>12	10.000	50	750

Matrice falda

Sostanza	Livello di concentrazione, mg/L	D.Lgs 152/06 falda, mg/L
Idrocarburi totali	0,15	0,35

Il livello in falda che non supera la CSC.

8.4. Risultati

8.4.1. Qualità delle risorse idriche sotterranee

I rischi per le risorse idriche sotterranee, calcolati con il modello ROME, versione 2.1, sono riportati nelle tabelle che seguono.

Tabella 12. - Rischi per le **risorsa idrica sotterranea**.

Sostanza	Rischio dal suolo	Giudizio	Rischio dalla falda	Giudizio
Idrocarburi alifatici C9÷C18	$1,32 \times 10^{-1}$	Accettabile	$3,17 \times 10^{-2}$	Accettabile
C≤12	$1,35 \times 10^2$	Non accettabile	$1,76 \times 10^{-2}$	Accettabile
C>12	$7,28 \times 10^0$	Non accettabile	$8,70 \times 10^{-2}$	Accettabile

Per quanto riguarda le risorse idriche di superficie, il modello non considera trascurabili le implicazioni dovute alla contaminazione residua da idrocarburi pesanti, mentre i leggeri avrebbero una notevole pericolosità residua, anche se il sito è stato dismesso da oltre 14 anni.

8.4.2. Rischi per l'uomo

La componente tossica (di natura non cancerogena) delle sostanze esaminate è stata valutata mediante l'indice di pericolosità ("*hazard index*") riferito al sito in esame ed ai bersagli "bambini residenti", "adulti residenti" e "lavoratori" ovvero manutentori, guide, gestori di piccole attività commerciali (Tabella 13 e seguenti).

La procedura, nel caso delle sostanze cancerogene, è analoga. Si calcola il rischio sulla base dell'esposizione e della potenza cancerogena (*slope factor*): deve esser inferiore a 10^{-6} per la singola sostanza e 10^{-5} per più sostanze.

Suolo superficiale, suolo profondo e falda (acquifero non confinato) sono le tre sorgenti secondarie di contaminazione Il bersaglio: "bambini residenti".

Tabella 13. - Rischio per i "bambini residenti" (nello stato attuale). Sostanze non cancerogene. Valore limite (superiore) dell'*hazard index*: 1.

Sostanza	Rischio totale da Suolo superficiale	Rischio totale da Suolo profondo	Rischio totale dalla falda
Idroc. alifatici C9÷C18	$4,32 \times 10^1$	$3,48 \times 10^1$	$5,64 \times 10^{-1}$
	Non Accettabile	Non Accettabile	Accettabile
C≤12	$1,60 \times 10^2$	$1,33 \times 10^2$	$1,93 \times 10^{-3}$
	Non Accettabile	Non Accettabile	Accettabile
C>12	$7,41 \times 10^0$	$1,76 \times 10^{-3}$	$1,89 \times 10^{-5}$
	Non Accettabile	Accettabile	Accettabile

Dettaglio del contributo dei diversi tipi di esposizione potenziale:

Il programma fornisce, per ogni sostanza o gruppo, anche la scomposizione del rischio prodotto sul bersaglio selezionato da ciascuna delle tre sorgenti di contaminazione.

Idrocarburi Alifatici C9÷C18

Bersaglio: bambini residenti

Sorgente: SS

Ingestione (di suolo superficiale): $5,71 \times 10^{-1}$

Contatto dermico, solo superficiale: $9,11 \times 10^{-1}$

Inalazione indoor di polveri da suolo superficiale: $2,10 \times 10^{-3}$

Inalazione outdoor di polveri da suolo superficiale: $1,05 \times 10^{-3}$

→ Inalazione indoor di vapori da suolo superficiale: $4,12 \times 10^{-1}$

Inalazione outdoor di vapori da suolo superficiale: $5,13 \times 10^{-1}$

Sorgente SP

→ Inalazione indoor di vapori da suolo profondo: $3,47 \times 10^{-1}$

Inalazione outdoor di vapori da suolo superficiale: $1,28 \times 10^{-1}$

Sorgente: F

→ Inalazione indoor di vapori dalla falda: $5,63 \times 10^{-1}$

Inalazione outdoor di vapori dalla falda: $7,48 \times 10^{-4}$.

C≤12Bersaglio: bambini residenti

Sorgente: SS

Ingestione (di suolo superficiale): $5,71 \times 10^{-2}$ Contatto dermico, solo superficiale: $9,11 \times 10^{-2}$ Inalazione indoor di polveri da suolo superficiale: $2,10 \times 10^{-4}$ Inalazione outdoor di polveri da suolo superficiale: $1,05 \times 10^{-4}$ → Inalazione indoor di vapori da suolo superficiale: $1,58 \times 10^2$ Inalazione outdoor di vapori da suolo superficiale: $1,96 \times 10^0$

Sorgente SP

→ Inalazione indoor di vapori da suolo profondo: $1,33 \times 10^2$ Inalazione outdoor di vapori da suolo superficiale: $4,90 \times 10^{-1}$

Sorgente: F

→ Inalazione indoor di vapori dalla falda: $1,92 \times 10^{-3}$ Inalazione outdoor di vapori dalla falda: $2,67 \times 10^{-6}$.**C >12**Bersaglio: bambini residenti

Sorgente: SS

→ Ingestione (di suolo superficiale): $2,85 \times 10^0$ → Contatto dermico, solo superficiale: $4,55 \times 10^0$ Inalazione indoor di polveri da suolo superficiale: $4,00 \times 10^{-3}$ Inalazione outdoor di polveri da suolo superficiale: $2,00 \times 10^{-3}$ Inalazione indoor di vapori da suolo superficiale: $2,08 \times 10^{-3}$ Inalazione outdoor di vapori da suolo superficiale: $2,59 \times 10^{-5}$

Sorgente SP

→ Inalazione indoor di vapori da suolo profondo: $1,75 \times 10^{-3}$ Inalazione outdoor di vapori da suolo superficiale: $6,48 \times 10^{-6}$

Sorgente: F

→ Inalazione indoor di vapori dalla falda: $1,88 \times 10^{-5}$ Inalazione outdoor di vapori dalla falda: $1,33 \times 10^{-7}$.

Un quadro molto simile si ricava per la componente “adulti residenti” (Tabella 14).

Tabella 14. - Rischio per “adulti residenti” (nello stato attuale). Sostanze non cancerogene. Valore limite (superiore) dell'*hazard index*: 1.

Sostanza	Rischio totale da Suolo superficiale	Rischio totale da Suolo profondo	Rischio totale dalla falda
Alifatici C9÷C18	$2,25 \times 10^1$	$1,86 \times 10^1$	$3,02 \times 10^{-1}$
	Non Accettabile	Non Accettabile	Accettabile
C≤12	$8,52 \times 10^1$	$7,13 \times 10^1$	$1,03 \times 10^{-3}$
	Non Accettabile	Non Accettabile	Accettabile
C>12	$1,41 \times 10^1$	$9,42 \times 10^{-4}$	$1,01 \times 10^{-5}$
	Non Accettabile	Accettabile	Accettabile

I principali componenti del rischio, per ogni sorgente, sono distribuiti in maniera analoga a quando osservato per il bersaglio “bambini residenti”. Per gli idrocarburi pesanti ingestione e contatto da suolo superficiale guidano la classifica.

I rischi per il bersaglio “lavoratori” si vedono nella Tabella 15.

Tabella 15. - Rischio per “lavoratori” (nello stato attuale). Sostanze non cancerogene. Valore limite (superiore) dell'*hazard index*: 1.

Sostanza	Rischio totale da Suolo superficiale	Rischio totale da Suolo profondo	Rischio totale dalla falda
Alifatici C9÷C18	$3,50 \times 10^0$	$2,77 \times 10^0$	$4,49 \times 10^{-2}$
	Non Accettabile	Non Accettabile	Accettabile
C≤12	$1,27 \times 10^1$	$1,06 \times 10^1$	$1,53 \times 10^{-4}$
	Non Accettabile	Non Accettabile	Accettabile
C>12	$8,58 \times 10^{-1}$	$1,40 \times 10^{-4}$	$1,51 \times 10^{-6}$
	Accettabile	Accettabile	Accettabile

Per identificare le CSR si può, procedere anche per tentativi, osservando i rischi più alti e riportandoli al limite (HQ=1), con una semplice proporzionalità diretta.

Se nella tabella precedente i “lavoratori” danno $1,27 \times 10^1$ nel rischio totale da suolo superficiale per gli idrocarburi con C≤12, basterà dividere la concentrazione nel suolo (1.000 mg/kg secco) per 12,7:

78,74

e dare, come CSR per quella sorgente, quel contaminante e quel bersaglio 78,74 mg/kg secco (ovviamente nello stesso sistema, senza variare la geometria della sorgente e le proprietà sito-specifiche).

Tabella 16. - Rischio per “lavoratori” con la concentrazione nel suolo a 78,74 mg/kg secco.

Sostanza	Rischio totale da Suolo superficiale	Rischio totale da Suolo profondo	Rischio totale dalla falda
C≤12 con C suolo	$1,00 \times 10^0$	$8,35 \times 10^{-1}$	$1,53 \times 10^{-4}$
a 78,84 mg/kg	Accettabile	Accettabile	Accettabile

Anche il rischio da suolo profondo ha subito lo stesso abbattimento.

Procedendo così, con i rischi maggiori per ogni sorgente su ogn bersaglio per ogni contaminante: la CSR. Nel caso in esame, il superamento più forte è quello del bersaglio “bambini” nei confronti della sorgente “suolo superficiale” con un Hazard Quotient = 160. Abbattendo la concentrazione suolo (1000 mg/kg) con 160 a dividere: 6,25 mg/kg la CSR.

Nel caso specifico, la CSC per il suolo è 10 mg/kg, la CSR suolo viene inferiore.

Evidentemente, a forza di “cautele” si è caduti al di sotto della CSC. Il risultato è da leggere: $CSR = CSC$ (non potendo essere, per definizione, $la CSR < CSC$).

A volte le ragioni di questi risultati “strani”, ma del tutto normali se si tiene conto del livello di accuratezza (limitati, inevitabilmente) che sistemi cautelativi portano con sé, a volte hanno ragioni ancora più evidenti.

Sempre nell’esempio sopra, si è “dimenticato” il bersaglio acque sotterranee. Ricordiamo che il sistema simulato, sulla base di misure sul campo di parametri sensibili, dava una conducibilità idraulica molto modesta:

Conducibilità idraulica, m/d	k	0,00273
------------------------------	---	---------

Siamo in un *aquiclude*. Pertanto l’acqua sotterranea, quella propriamente detta, non c’è.

Bassa ricarica sui pozzi, scarsa trasmissività, porosità efficace ridotta da un effetto *filler* delle frazioni fini su quelle più sabbiose, portano due conseguenze:

Non sono considerati significativi gli orizzonti saturi di modesta estensione e continuità all’interno o sulla superficie di una litozona poco permeabile e di scarsa importanza idrogeologica e irrilevante significato ecologico (fonte ISPRA).

Allora è legittimo togliere, dal modello concettuale il bersaglio “acqua sotterranea”, come già era stato tolto quello “acque superficiali” (non ci sono).

L’acqua, nel Modello Concettuale Definitivo figura solo come veicolo di contaminazione per l’uomo, non è a sua volta un bersaglio (Figura 79).

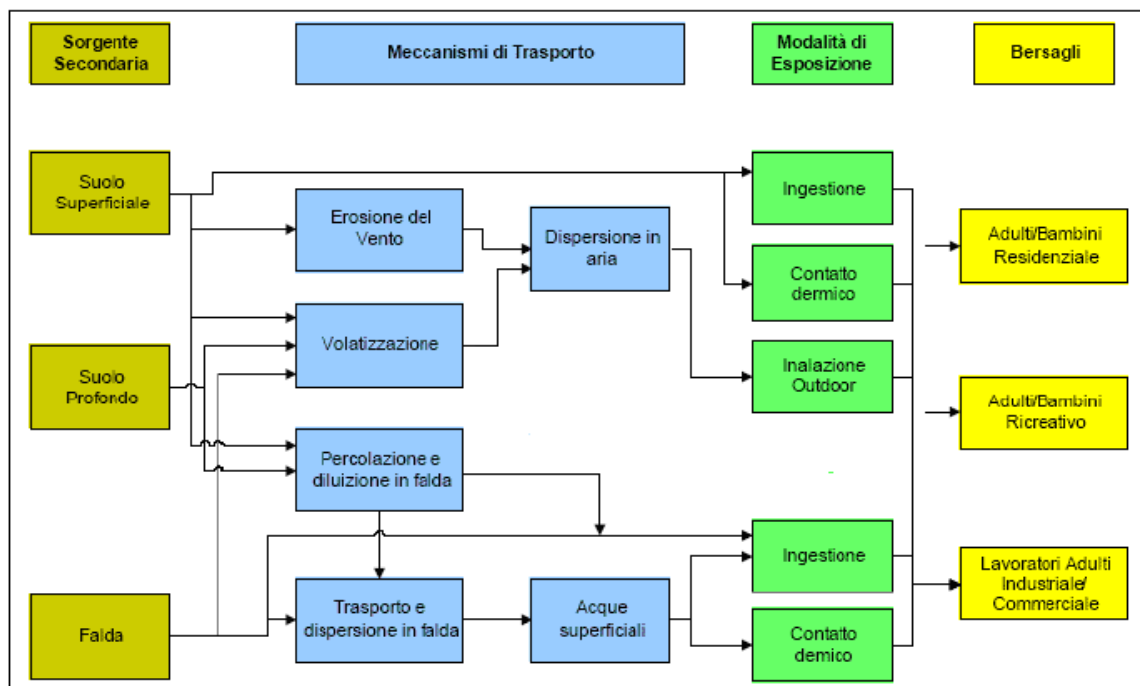


Figura 79. – Modello concettuale definitivo del sito.

L'operazione è legittima, in quanto al punto di conformità l'acqua sotterranea è contaminata da idrocarburi, ma a meno della metà del limite di legge.

Se si lascia l'Acqua sotterranea come bersaglio, si deve osservare che i rischi non vengono dalla falda contaminata (ma sotto CSC), bensì dal terreno che nel caso della componente degli idrocarburi più leggera (e quindi meno idrofoba), presenta un superamento molto forte del limite (135 volte; Tabella 17).

Tabella 17. - Rischi per le risorse idriche sotterranee.

Sostanza	Rischio dal suolo	Giudizio	Rischio dalla falda	Giudizio
Idrocarburi alifatici C9÷C18	$1,32 \times 10^{-1}$	Accettabile	$3,17 \times 10^{-2}$	Accettabile
C≤12	$1,35 \times 10^2$	Non accettabile	$1,76 \times 10^{-2}$	Accettabile
C>12	$7,28 \times 10^0$	Non accettabile	$8,70 \times 10^{-2}$	Accettabile

Procedendo in modo analogo al suolo per l'uomo, divideremo 1000 mg/kg (la concentrazione di partenza del ROME) per 135, ottenendo una CSR per il suolo di 7,4 mg/kg contro bersaglio acqua sotterranea. ROME da "rosso", inaccettabile, ma è $1,00 \times 10^0$.

*Ma questa CSR è inferiore alla CSC dell'uso residenziale. **La CSR deve sempre essere maggiore della CSC.** Allora si è provato che l'acquifero, debole e chiuso è sì a rischio, ma non è un acquifero e può anche essere tolto dal modello.*

Concludendo, i modelli sono "giocattoli" da usare con cautela, sapendo che non producono quasi mai dati "assoluti" accurati, mentre sono degli ottimi **strumenti di comparazione, relativi** (questa sorgente è peggiore di quella, l'inalazione è più efficace dell'ingestione, etc.).

L'Analisi Assoluta del Rischio è qualcosa di molto difficile da giustificare e da applicare ed ha la pretesa di essere più vicina alla realtà del vero, portando gli operatori ad avvitarci in una sorta di buco nero, senza via di scampo. L'analisi di rischio è, per definizione, RELATIVA, e come tale, usata con LEGGEREZZA può essere molto PESANTE (in senso buono).

L'**obbligo** dell'analisi di rischio "**assoluta**" nelle bonifiche ha qualcosa di kafkiano, ricorda Zenone ed i suoi paradossi ma, probabilmente, non appartiene al mondo della Scienza.

Al contrario, la **possibilità** di impiegare **modelli di confronto (RELATIVI)** nella comprensione dei fenomeni di contaminazione e nella definizione delle strategia di bonifica è qualcosa di molto positivo, scientificamente solido, ragionato e senz'altro utile. Ma non può essere un obbligo (che poi diviene adempimento) di legge, utile forse solo a chi non ha alcuna intenzione di fare bonifiche.

La distinzione tra CSC e CSR ha implicazioni formali e gestionali che non sono da sottovalutare. La Regione Toscana ha introdotto, a partire dal 1 marzo 2011, per i siti interessati da procedimento di bonifica **procedure on-line** previste per la compilazione sia delle nuove notifiche sia della modulistica di cui alla DGRT 301/2010 che prevede la trasmissione da parte dei **soggetti obbligati**, dei dati tecnici di sintesi delle fasi del procedimento e dei dati analitici. Tutta la modulistica potrà essere compilata on-line per poi essere trasmessa in formato cartaceo, in particolare sono stati implementati strumenti per la georeferenziazione del sito e per la trasmissione dei risultati analitici in formato standardizzato. Il problema sorge nei casi in cui si superi la CSC ma non la CSR, in seguito ad analisi di rischio: vi è il "rischio" che del sito si perda memoria di quanto accaduto in materia di bonifica (o non bonifica), e non ne resti traccia. Con tutti i limiti, forse la vecchia normativa, basata sui "limiti tabellari", era più chiara e di facile applicazione.

9. La terza Ecotossicologia: la tutela della qualità delle risorse

La percezione dei rischi sanitari ed ambientali non coincide, di regola, con il loro peso. Si è visto sotto quale assordante silenzio sono passate le ricerche che hanno dimostrato come l'assenza di licheni sia, quantitativamente, correlata con l'aumento di incidenza di tumori al polmone (Figura 80).

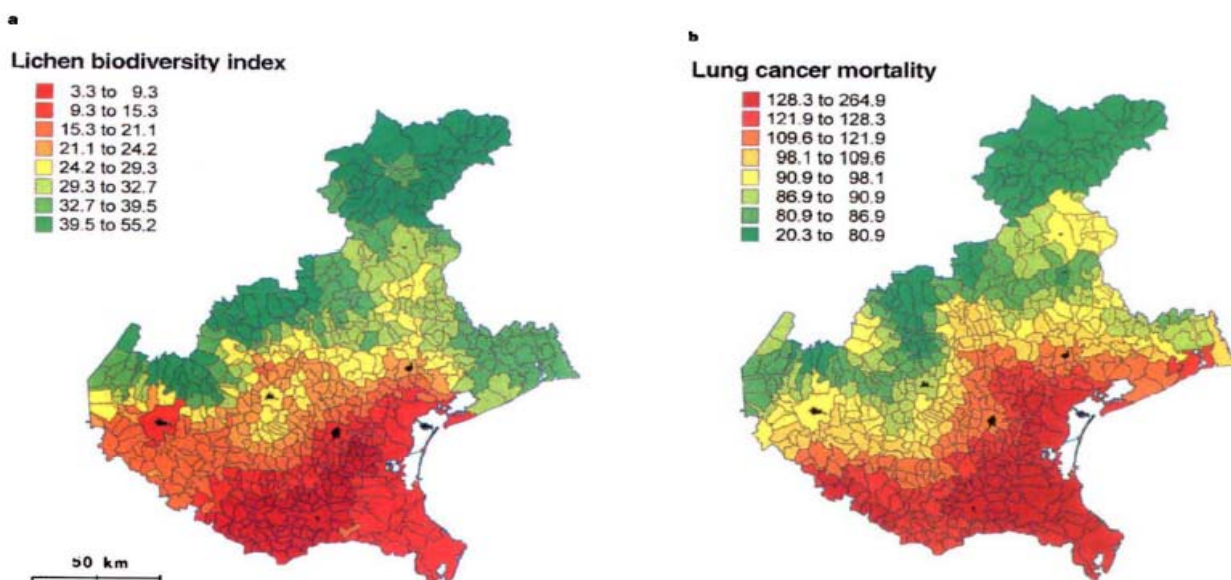


Figura 80. - Cislighi C., P.L. Nimis (1997) Lichens air pollution and lung cancer. *Nature*, 387: 463-464. La mortalità è espressa come casi osservati/attesi per cento sulla base di 100.000 abitanti, all'anno. Essendo i casi attesi poco al di sotto di 100/100.000 all'anno, il rosso vale oltre 100 casi su 100.000 all'anno.

E sin qui nulla di grave: si tratta di una **semplice correlazione**. **Non dimostra nulla**: se due variabili sono correlate non è assolutamente detto che tra di loro esista un rapporto causa-effetto. Troppo spesso si “vendono” correlazioni lasciando intendere ciò che non esiste, oppure cercando di mascherare ciò che esiste. Nello specifico, tuttavia, ciò che preoccupa è la causa comune dei due effetti: nel rosso i licheni sono spariti e nell'altro rosso sono spariti i polmoni (e le persone che li usavano).

Il punto è se il rosso di destra è vero rosso: su **Nature** (non sul bollettino parrocchiale, con tutto il rispetto), il lavoro di Cislighi e Nimis passa sotto silenzio, anche perché il rosso di destra non dà il dato epidemiologico classico: casi su centomila abitanti, all'anno. Ma, quasi a nascondere la verità scientifica, si danno i casi osservati (ovvero i morti contati) su gli attesi e quel che viene per cento. **Ma non sapendo quanti sono i casi attesi non si conosce l'intensità del “rosso”**. Se i casi attesi fossero 1 su centomila all'anno, nel rosso ne abbiamo tra 1,28 e 2,65. Diciamo 2, su centomila all'anno, contro 0,2-0,8 facciamo 0,5 su centomila all'anno nel verde. Sarebbe un rosso falso.

Invece i casi attesi sono poco meno di 100 su 100000 all'anno, in Italia (e nel resto del mondo a tecnologia avanzata, inclusi i Paesi emergenti). Nel rosso quindi si tratta di 200 su 100000 all'anno: non uno su mille (all'anno) ce la fa, come diceva una vecchia canzone di Gianni Morandi, ma 2!! Siccome il tasso di mortalità è intorno all'uno per cento all'anno, nel rosso il 20% dei morti li fa il “fumo”. Quello della Val Padana. Lo stesso accade in tutte le altre aree metropolitane. Malaria... ma la Maremma non c'entra.

Ma il sentire comune è che ad uccidere sono gli inceneritori di rifiuti solidi urbani ed il fumo di sigaretta. Falsa la prima²⁴ e vera la seconda. Il punto è che il peso di quest'ultimo fattore di rischio è molto più piccolo del peso della qualità dell'aria nelle aree metropolitane. E se ancora oggi sopravvivono queste credenze lo dobbiamo ai **giochi di numeri dell'Epidemiologia**, scienza statistico-sociale molto seria che, in mani inesperte, può giocare brutti scherzi.

²⁴ La **UK-Health Protection Agency** afferma che intorno agli impianti di incenerimento di nuova generazione non sono da attendersi effetti dannosi sulla popolazione, al punto che **sconsiglia** gli studi epidemiologici intorno agli impianti.

L'aria delle città si tutela con criteri "sanitari" e si sono visti (sopra) i risultati. Proviamo a fare di meglio con le acque costiere.

La figura che segue (fonte NASA), dimostra come le nostre acque costiere soffrano di ipertrofia da apporto terrigeno di nutrienti in eccesso (si noti l'area del Delta del Po, o quella della foce del Rodano), nonostante l'abbondanza di "bandiere blu" che distribuiscono ogni anno.

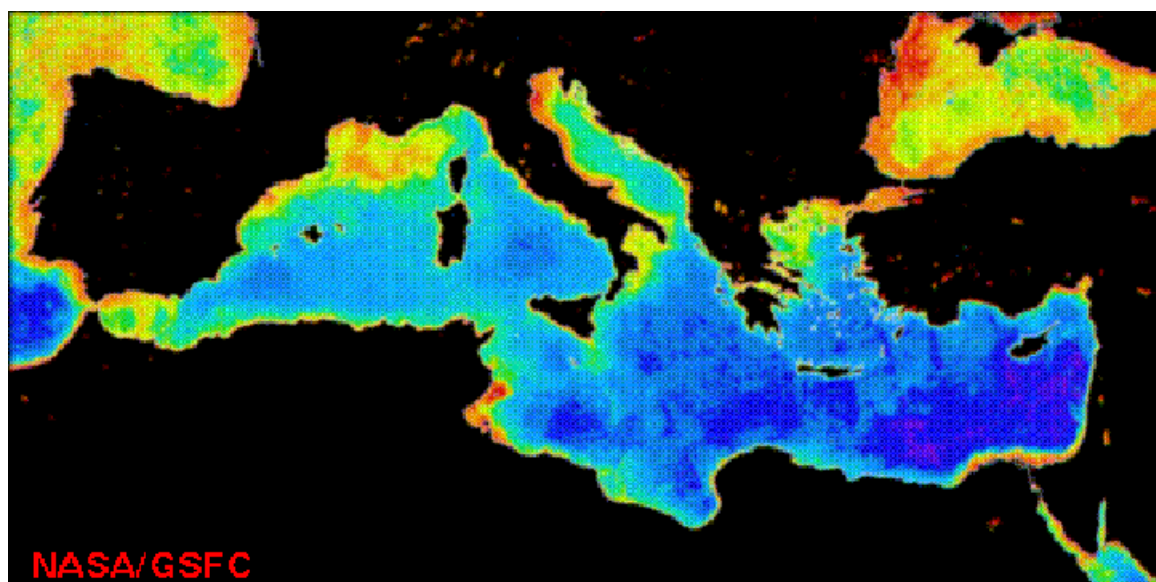


Figura 81. – Clorofilla *a* nel Mediterraneo (primavera 2000): blu = bassa concentrazione; rosso = elevata concentrazione (giallo: valori intermedi).

Anche l'Europa ha i suoi satelliti (Figura 82).

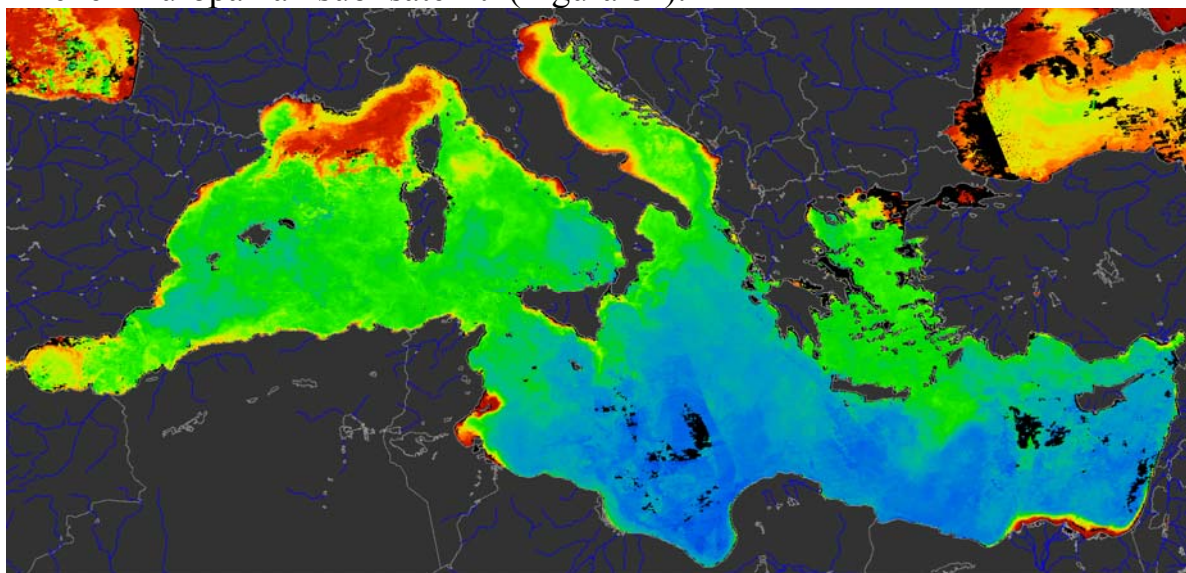


Figura 82. – Clorofilla *a* nel Mediterraneo (aprile 2000): blu = bassa concentrazione; rosso = elevata concentrazione (giallo: valori intermedi). Fonte : European Commission, DG JRC, Institute for Environment and Sustainability, ©European Community, 2008.

La fioritura algale di primavera porta, in estate, ad una pioggia di materia organica che mette i sedimenti della costa in affanno.

Si ha continua percezione, anche attraverso i *mass-media*, dei giganteschi incendi che ogni estate bruciano boschi e foreste, immettendo nell'atmosfera cenere e vari prodotti di combustione. Lungo la fascia costiera, ogni anno vi sono altri "incendi" che distruggono le prateria a Posidonia (Figura 83), senza fare fumo, ma con danni anche peggiori di quelli arrecati dal fuoco.



Figura 83. – *Posidonia oceanica*.

La *Posidonia oceanica* è una delle quattro fanerogame (piante superiori; la *Posidonia* ha rizoma, foglie, fiori e frutti), spontanee, del Mar Mediterraneo, insieme alla *Cymodocea nodosa*, alla *Zostera noltii* e alla *Zostera marina*. Le fanerogame marine che abitano i fondali marini incoerenti (sabbiosi) ed i fondi rocciosi, presentano nel Mar Mediterraneo il loro massimo sviluppo con il *Posidonietum oceanicae*, l'associazione vegetale che rappresenta un punto stabile nell'evoluzione del fondo marino del Mediterraneo. *Posidonia* vive dalla superficie fino a 30÷40 metri di profondità (es. Riserva di Scandola, Corsica NW). Ha foglie lunghe, a nervature parallele, riunite in fasci di 5÷8, che partono da un rizoma fissato al substrato per mezzo di radici.

Dal fiore fecondato si originano frutti galleggianti di color verde e forma arrotondata, detti "olive di mare", che si possono rinvenire lungo le spiagge a tarda primavera. Il modo principale di propagazione rimane comunque quello vegetativo mediante l'accrescimento dei rizomi. In questo modo la prateria di *Posidonia* colonizza lentamente le aree circostanti estendendosi fin dove la luce rimane sufficiente a consentirne la vita.

Può vivere entro un discreto campo di temperature (da 10°C a 28°C circa), mentre è poco tollerante nei confronti delle variazioni di salinità, per cui è assente alle foci dei fiumi e nelle lagune salmastre costiere.

Il ricorso ai saggi di tossicità, utili nel derivare gli standard di qualità ambientale per la protezione del biota acquatico, dovrebbe essere affiancato da un po' più di Ecologia: il Buono Stato di un sistema acquatico naturale, anche se in parte compromesso dalle attività umane, spesso non ha molto a che vedere con la tossicologia di laboratorio. Inoltre si rischiano artefatti, falsi positivi (Viganò *et al.*, 2003), positività falsamente attribuite o, comunque, **indagini fuori luogo in grado di fornire risposte anche ottime, ma a domande sbagliate.**

Nei sistemi terrestri la presenza di aria nelle porosità del terreno facilita gli scambi di gas e, con questi, il mantenimento dei livelli di O_2 necessari alle funzioni vitali. Nei sistemi acquatici l'ossigeno deve penetrare all'interno dei sedimenti dove la porosità efficace è, per definizione, sempre riempita con acqua: in queste condizioni gli scambi di gas sono governati dai processi di diffusione (più che da moti convettivi e turbolenze), tanto che giunti ad una data profondità (maggiore con sedimenti a tessitura più grossolana), l'ossigeno diviene sempre più scarso, sino all'instaurarsi di condizioni riducenti.

Il sovraccarico di materia organica, pur collocandosi di regola al di fuori di qualsiasi interesse tossicologico, altera le condizioni *redox* dei sedimenti, creando un progressivo *deficit* di ossigeno e facendo risalire lo strato nero riducente, sino a farlo giungere prima in prossimità e poi in contatto con i rizomi di Posidonia. **Posidonia muore “affogata”.**

La misura del potenziale redox sembra analoga a quella del pH. In realtà l'analogia esiste solo tra pE e pH, con la differenza che la lentezza della maggior parte dei processi redox richiede tempi d'osservazione e di stabilizzazione più lunghi. Tempi che, in Natura, non mancano: il colore scuro dei sedimenti al di sotto del contatto con l'acqua di mare rivela la presenza di un ambiente riducente, dove l'ossigeno molecolare scarseggia e dove le "radici" (i rizomi) della Posidonia asfissiano.

Posidonia, ad esempio nel Golfo di Follonica, è presa tra tre “fuochi” (Figura 85):

- 1) Su tutta la prateria: **il “nero” che sale**, per un eccesso di “nutrienti” sversati a mare;
- 2) Al largo: la **ridotta trasparenza delle acque** che impediscono alla radiazione solare utile alla fotosintesi di raggiungere il 21÷24 m di fondale (essenzialmente ancora per processi originati dall'eccesso di fertilità delle acque costiere);
- 3) Vicino alla linea di costa: la temperatura dell'acqua che, per i processi di riscaldamento globale in corso, può sfondare i **28°C**.

Questa specie esercita un ruolo multifunzionale nei sistemi costieri, ed essendo sensibile al degrado ambientale, è oggi oggetto di notevole interesse per la tendenza alla progressiva e diffusa regressione: i rizomi che hanno la capacità di crescere sia in verticale che in orizzontale, si intrecciano strettamente fra loro, formando con il sedimento intrappolato dalle foglie, una sorta di terrazze sottomarine, chiamate "matte", alte anche diversi decimetri. Le praterie hanno un ruolo fondamentale nell'ecosistema del bacino mediterraneo. L'importanza che questa fanerogama riveste nell'ecosistema è testimoniata da considerazioni di tipo fisico e biologico. La presenza e lo stato di conservazione sono parametri che danno informazioni sulla trasparenza dell'acqua, sulla composizione dei sedimenti e sul livello degli scambi idrici.

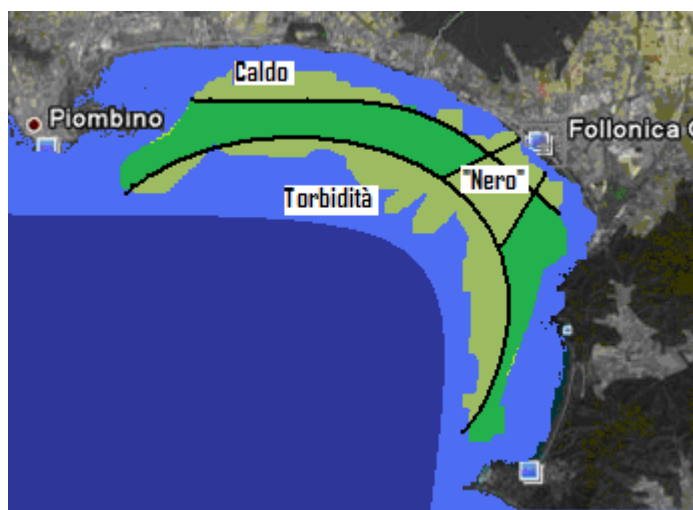
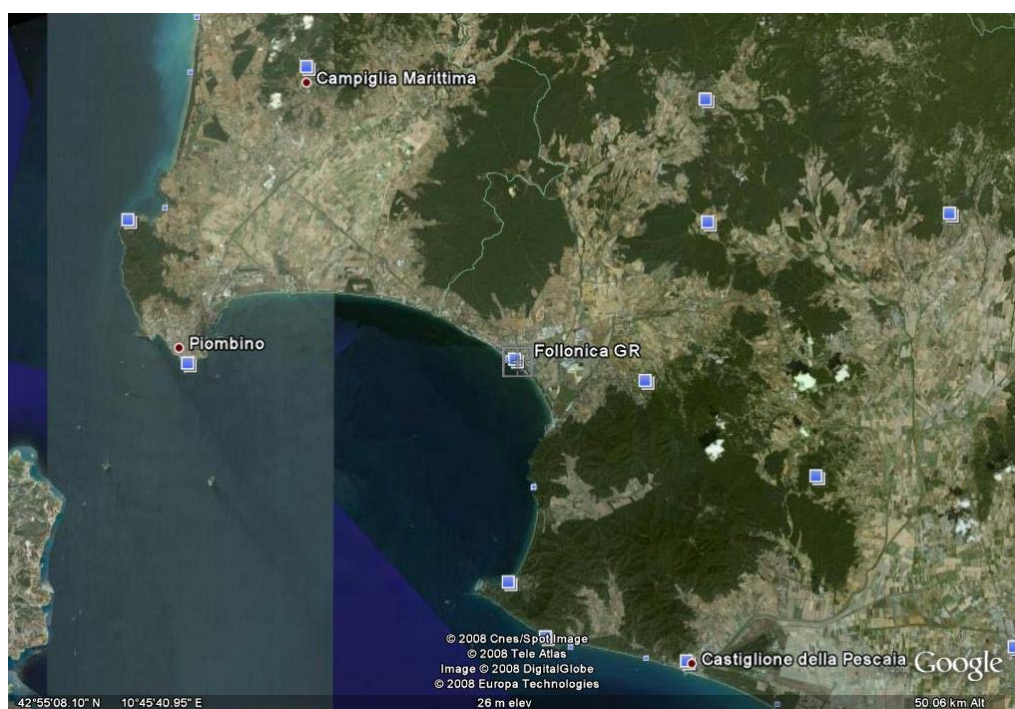


Figura 85. – Un incendio che non produce fumo. La Posidonia assediata da tre “fuochi”.

Il complesso apparato rizomatoso esercita un'azione di fissazione dei fondali e insieme a quello delle foglie contribuisce allo smorzamento idrodinamico del moto ondoso e delle correnti di fondo.

Calcoli teorici ed esperimenti condotti in vasca su praterie artificiali hanno dimostrato che la capacità di dissipazione per attrito di queste superfici elastiche può essere stimata nell'ordine del 30÷40 % per il moto ondoso e per il 60÷70 % per le correnti. Si è calcolato che la distruzione di un metro di spessore di "matte" può comportare l'instaurarsi di un processo di erosione che, in zone con litorali sabbiosi, può determinare un arretramento della linea di costa di 20 metri. I relativi danni per l'economia delle zone interessate sono evidenti.

La produttività di una prateria in buono stato di conservazione è testimoniata dalle 31 tonnellate di materiale secco per ettaro all'anno e dalla capacità di trasferire fino al 30% di

questa energia agli ecosistemi limitrofi e profondi. Inoltre, per una prateria in buono stato di salute, è stata stimata la capacità di produzione di ossigeno pari a $14 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ d})$. La prateria è fondamentale per la sopravvivenza di numerose specie di pesci, molluschi, echinodermi e crostacei, costituendo il riparo ideale per questi organismi marini che trovano tra le sue fronde, condizioni ottimali per la riproduzione e l'alimentazione, parte della quale è costituita dalle foglie stesse della pianta e dagli "epifiti" che vivono adesi ad esse e ai rizomi.

La progressiva regressione di *Posidonia* è stata attribuita anche alla competizione con alghe invasive alloctone ma, più probabilmente ha cause legate all'aumento dell'inquinamento costiero. Reti a strascico ed ancore producono danni rapidamente recuperabili se le piante sono in buone condizioni.

Intorno agli anni '90 si è concluso il primo programma per la mappatura delle praterie di *Posidonia* in 5 regioni italiane: Liguria, Toscana, Lazio, Basilicata e Puglia. Sono state individuate 64 praterie, per un'estensione totale di 90.913 ettari: 25 praterie sono state individuate in Liguria, di queste, 2 risultano in buono stato di salute ma costituiscono soltanto al 2,5% della totale superficie ricoperta da praterie lungo le coste liguri, le altre risultano comprese in uno stato tra il mediocre, lo scarso e il cattivo; in Toscana sono presenti 7 praterie, tre si trovano in uno stato di salute buono, e rappresentano ben il 44% dell'estensione totale, le altre sono state giudicate come mediocri e scarse; per il Lazio vengono segnalate 15 praterie, 4 si presentano in buone condizioni e costituiscono il 20% circa della superficie complessiva, le condizioni di salute delle altre sono classificate come mediocri, scarse o cattive per la Puglia vengono indicate 16 praterie, 9 delle quali sono in buone condizioni di salute con un'estensione pari al 65% della estensione complessiva, le restanti praterie di questa regione, hanno condizioni di salute mediocri, scarse o cattive. La Basilicata ha una prateria, in quel di Maratea, che ha una estensione di 646 ettari e si trova in uno stato di salute mediocre. *Posidonia* in buona salute in Figura 86.



Figura 86. - Foglie di *Posidonia oceanica*.

Quando sulla costa si trovano particolari palle colore bruno dette "egagropoli" è un chiaro segno della presenza di praterie di Posidonia nelle vicinanze. Infatti queste formazioni sono il risultato dell'azione del mare sui residui più resistenti delle vecchie foglie che cadono in autunno, lasciando il posto alle nuove di colore verde brillante.

Nel nord della Sardegna venivano talvolta chiamate "*cacati di boiu marinu*" perché si credeva che fossero "tracce" di foca monaca, chiamata in dialetto locale "*boiu marinu*".

La Posidonia è, pertanto una vera e propria "specie chiave", di quelle che rappresentano una sorta di chiave di volta dell'ecosistema delle acque costiere per la complessità dei ruoli che assolvono. Inoltre, è anche un importante "bioindicatore", che con la sua presenza o assenza testimonia lo stato del mare.

Come tutte le piante superiori ha bisogno di ossigeno nella zona della radice (rizoma).

Se Posidonia se ne va, porta con sé anche la linea di costa. Conseguenza: ripascimento degli arenili (Figura 87).



Figura 87. – Ripascimento di un tratto di costa italiana.

Cambiano le condizioni ambientali, cambiano le specie e cambia il profilo della costa. Ma niente di tossicologico in senso classico è accaduto !

Come si vede, solo un eccesso di nutrienti che non ha portato eutrofizzazione, ma più propriamente una **pesante ipertrofia e, probabilmente, distrofia**. Il risultato è la scomparsa (non l'estinzione) di una specie-chiave e una serie di reazioni a catena del sistema che configurano **un vero e proprio disastro ambientale**.

Prima che la Posidonia scompaia accadono (e non accadono) molte cose. Ad esempio:

- 1) non aumentano necessariamente le barche da diporto e le loro ancore;
- 2) aumentano i nutrienti in acqua;
- 3) aumenta la clorofilla *a*;
- 4) si ricoprono di vegetazione gli scogli;
- 5) e divengono scivolosi;
- 6) le bolle di un sasso a mare restano lì per oltre 60 s;
- 7) la scia della barca tracciata da bolle che si formano al battere dello scafo sull'onda si vede a perdita d'occhio;
- 8) la densità di popolazione di batteri eterotrofi non luminescenti sale a danno di quella dei batteri luminescenti;

- 9) aumenta l'opalescenza delle acque;
- 10) non si manifesta tossicità a carico dei correnti indicatori acquatici o bentonici.

Il punto 8) fa riferimento ad un impiego come bioindicatori dei batteri luminescenti (e.g.: *Vibrio harveyi*; *Vibrio fischeri*; *Photobacterium phosphoreum*) che sono presenti in tutti gli Oceani del mondo. Quando sono relativamente abbondanti rispetto alle specie non luminescenti, in un quadro di carica batterica complessiva bassa, indicano un elevato livello di naturalità delle acque costiere (Sbrilli *et al.*, 1997; Frischer *et al.*, 2005).

Indicatori come quelli ricavabili dall'elenco sopra, misurati in una serie di stazioni, possono essere aggregati in un unico indice, di ordine superiore, con al tecnica della standardizzazione delle variabili. In questo modo si è in grado di misurare laddove si è in condizioni relativamente migliori e peggiori, secondo una gradualità che, nel caso migliore, potrebbe partire da una condizione assai prossima alla naturalità.

Con un approccio di questo tipo, qualche anno fa, si è prodotto il risultato nella figura che segue.

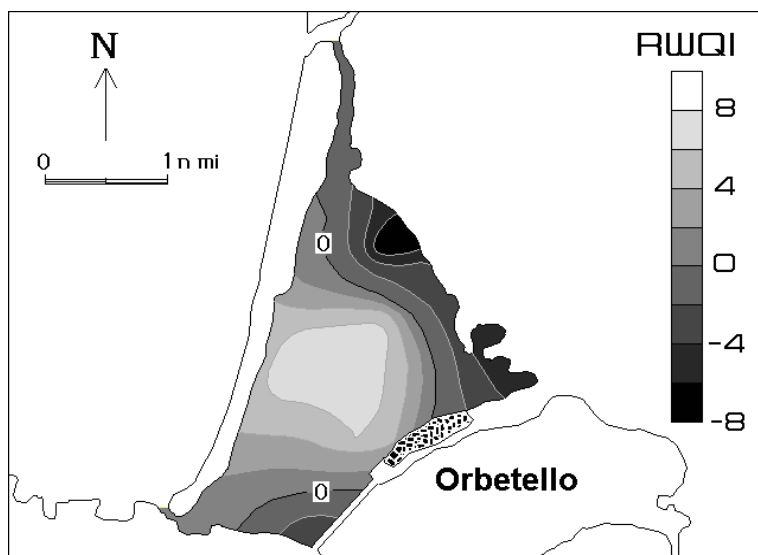


Figura 88. - Applicazione di un indice aggregato (*relative water quality index*, RWQI) per misurare la deviazione dalla naturalità nella laguna di Orbetello. Nocciolini *et al.*, 2000.

La laguna di Orbetello aveva (ed ha ancora) buone acque al centro, protetto dalla cannuccia di palude, mentre soffriva sul fronte di NE dove, all'epoca, venivano sversate le acque cloacali senza alcun trattamento. Come si vede, con uno sforzo modesto si può giungere alla quantificazione di uno stato di alterazione ecologica (RWQI=-8) e di uno stato non molto lontano dalla naturalità (RWQI= +8), con gradazioni intermedie.

La **conoscenza** del destino ambientale dei contaminanti, della Tossicologia Classica e di quella Ambientale rappresenta una **condizione necessaria, ma non sufficiente** per lo sviluppo di avanzati criteri di tutela ambientale. In questa direzione dovrà andare la nuova Ecotossicologia: oltre gli approcci basati su criteri tossicologici. Paradossalmente, non è difendendo la “salute” nostra o di altri esseri viventi che si protegge l'ambiente, ma cercando di contenerne le deviazioni da una condizione di naturalità.

10. Conclusioni

Molto il cammino percorso in 40 anni: i criteri scientifici adottati nella normativa tecnica e nei dispositivi di legge sono la prova che l'Ecotossicologia esiste. Ma resta ancora molto da fare. In primo luogo non chiudere il cerchio con le leggi: se un saggio è adottato nelle "legge" non è automaticamente buono per tutte le occasioni e non è detto che sia il migliore. Poi manca per la maggior parte degli addetti ai lavori (ed anche dei non addetti) una visione ampia della disciplina che è ancor oggi troppo relegata nell'angolo della Tossicologia: saggi sui lombrichi o sulla *Daphnia* non differiscono poi così tanto da quelli sul ratto che sono indirizzati verso la tutela di individui (obiettivo della Tossicologia Classica). L'Ecotossicologia dovrebbe puntare alla salvaguardia di comunità biologiche, impiegando strategie di fondo diverse; di qui i fattori di incertezza, più o meno arbitrari per passare da una o poche specie alle comunità biologiche. Ma tutto questo, in realtà non è sufficiente: non è sufficiente l'assenza di tossicità perché un sistema naturale non sia offeso. In prima battuta si dovrebbe puntare alla **tutela della qualità delle risorse naturali**, caratteristica assai più sensibile della suscettibilità ai tossici di un pugno di organismi appartenenti ad uno sparuto numero di specie test.

Bibliografia

ANPA (2002) ROME, Ver. 2.1. Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente, Roma

APAT (2003) *Metodi analitici per le acque*. Manuali e Linee Guida 29. Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici, Roma.

APAT (2003) *Manuali e Linee Guida 29/2003. 8000 Metodi Ecotossicologici. 8030 Metodo di valutazione della tossicità acuta con batteri bioluminescenti*. APAT - Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici. Via Vitaliano Brancati, 48 - 00144 Roma; www.apat.it. In collaborazione con CNR-IRSA - Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto di Ricerca sulle Acque. Via Reno, 1 - 00195 Roma; www.irsa.rm.cnr.it. © APAT, Rapporti 29/2003.

APAT (2008_a) *Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati. Revisione 2*. Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici, Roma.

APAT (2008_b) *Documento di Riferimento per la determinazione e la validazione dei parametri sito-specifici utilizzati nell'applicazione dell'Analisi di Rischio ai sensi del DLgs 152/06*, Gruppo di Lavoro Analisi di Rischio. Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici, Roma.

Ausili A., Bacci E., Gabellini M. (2008) *Procedimento n. 5010/08 RGNR. Relazione di consulenza tecnica in merito agli accertamenti svolti sui fondali della Rada di Augusta*. Per conto della Procura della Repubblica presso il Tribunale ordinario di Siracusa, 106 pp, oltre allegati.

Ausili A., Magno M.C., La Valle P., Lattanti L., La Porta B., Maggi C., Mamouridis V., Paganelli D., Pazzini A., Pierfranceschi G., Targasi M. (2006) *Lavori di difesa e di ricostruzione del litorale pontino: caratterizzazione della cava di Anzio. Fase C1 – Caratterizzazione del sito AS*. ICRAM, Istituto Centrale per la Ricerca scientifica e tecnologica Applicata al Mare, Roma.

- Bacci E. (1994) *Ecotoxicology of Organic Contaminants*. Lewis Publishers/CRC Press, Inc., Boca Raton, FL (USA).
- Bacci E. (1995) *Fortune e Declino del Mercurio nell'Area Amiatina. Implicazioni Ambientali*. Regione Toscana, Giunta Regionale, Dipartimento Ambiente, Firenze.
- Bacci E. (2005) Lo “Sviluppo Sostenibile” e l’Aria che Respiriamo. Modulo per il Corso organizzato da *Bioarchitettura® Istituto Nazionale*. Calenzano (FI) - Gennaio 2006.
- Bacci E., Caneschi S. (2008) Ecotossicologia: quali ricadute nella pratica quotidiana di controllo dei sistemi naturali? GSISR, Settimana Ambiente – Ecotossicologia. Metodi di analisi nelle matrici ambientali. Istituto Milanese Martinitt, Milano 27 febbraio 2008, pp. 1-23.
- Bacci E., Caneschi S. (2011) Centrale termoelettrica di Scarlino. Monitoraggio di microcontaminanti organici ed inorganici su recettori sensibili. Relazione finale sulle operazioni di campionamento ed analisi. Per conto di Scarlino Energia Srl, 56 pp.
- Bacci E., M. Vighi (1998) Tossicologia classica, ambientale ed ecotossicologia: metodi, strategie, obiettivi. In: Vighi M. e E. Bacci (eds) *Ecotossicologia*. UTET, Torino, pp. 3-7.
- Bacci E., Calamari D., Gaggi C., Vighi M. (1990) Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves: experimental measurements and correlation. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 885-889.
- Baker J.I., Hites R.A. (2000) Siskiwit Lake revisited: time trends of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran deposition at Isle Royale, Michigan. *Environmental Science & Technology*, 34: 2887-2891.
- Bakir F., Damluji S.F., Main-Zaki L., Mutadha M., Khalidi A., Al-Rawi N.Y., Tikriti S., Clarkson H.I., Smith J.C., Doherty R.A. (1973) Methylmercury poisoning in Iraq. *Science*, 181: 230-233.
- Baylis J., Allenby D. (2006) Gasworks remediation in the UK – A remediation contractors Perspective. IAEG2006 Paper number 63, © The Geological Society of London 2006 1, pp. 1-13.
- Belpoggi F., Soffritti M., Maltoni C. (1995) Methyl tertiary-butyl ether (MtBE) - a gasoline additive - causes testicular and lymphohaematopoietic cancers in rats. *Toxicol. Ind. Hlth.*, 11(2): 119-149.
- Belpoggi F., Soffritti M., Maltoni, C. (1998) Pathological characterization of testicular tumours and lymphomas-leukaemias, and of their precursors observed in Sprague-Dawley rats exposed to methyl-tertiarybutyl-ether. *Eur. J. Oncol.* 1998; 3: 201-206.
- Boudreaun B.P., Jørgensen B.B. (eds.; 2000) *The Benthic Boundary Layer: transport processes and biogeochemistry*. Oxford University Press, Oxford, UK.
- Brandes L.J., den Hollander H., van de Meent D. (1996) *SimpleBox 2.0: a nested multimedia model for evaluating the environmental fate of chemicals*. RIVM Report n° 719101029 Bilthoven, The Netherlands.
- Brewer R. (1988) *The Science of Ecology*. Saunders College Publishing, Philadelphia.
- Calamari D., Bacci E. (1987) Environmental distribution and fate of pesticides. A predictive approach. In: L.G. Costa and C.L. Galli (Eds) *Toxicology of Pesticides: Experimental, Clinical and Regulatory Perspectives*. NATO ASI Series, Vol. H13, Springer-Verlag, Berlin, pp. 171-184.
- Calamari D., Vighi M., Bacci E. (1987) The use of terrestrial plant biomass as a parameter in the fugacity model. *Chemosphere*, 16: 2359-2364.
- Calamari D., Bacci E., Focardi S., Gaggi C., Morosini M., Vighi M. (1991) The role of plant biomass in the global environmental partitioning of chlorinated hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 1489-1495
- Canadian SQG (Sediment Quality Guidelines) for the Protection of Aquatic Life (2002) *Summary Table, update 2002*. Canadian Council of Ministers of the Environment, Ottawa, Canada.

Canfield T. J., Brunson E. L., Dwyer F. J., Ingersoll C. G., Kemble N. E. (1998) Assessing Sediments from Upper Mississippi River Navigational Pools Using a Benthic Invertebrate Community Evaluation and the Sediment Quality Triad Approach. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 35: 202–212.

CEPA (1998) Evidence on the carcinogenicity of methyl tertiary butyl ether (MTBE). Draft. Reproductive and Cancer Hazard Assessment Section. Office of Environmental Health Hazard Assessment. California Environmental Protection Agency. Sacramento, CA, USA.

Cicero A.M., Di Girolamo I. (eds; 2001) *Metodologie Analitiche di Riferimento del Programma di Monitoraggio per il controllo dell'ambiente marino costiero (triennio 2001 – 2003)*. Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, ICRAM. ICRAM, Roma 2001.

Cislaghi C., Nimis P.L. (1997) Lichens air pollution and lung cancer. *Nature*, 387: 463-464.

Compin A., Céréghino R. (2003) Sensitivity of aquatic insect species richness to disturbance in the Adour-Garonne stream system (France). *Ecological Indicators*, 3: 135-142.

Costa P.M., Lobo J., Caeiro S., Martins M., Ferriera A.M., Caetano M., Vale C., Del Valls T.A., Costa M.H. (2008) Genotoxic damage in *Solea senegalensis* exposed to sediments from the Sado Estuary (Portugal): Effects of metallic and organic contaminants. *Mutation Research*, 654: 29–37.

Crane J.L., McDonald D.D., Ingersoll C.G., Smorong D.E., Lindscoog R.A., Severn C.G., Berger T.A., Field L.J. (2000) *Development of a Framework for Evaluating Numerical Sediment Quality Targets and Sediment Contamination in the St. Louis river Area of Concern*. U.S. EPA, Great Lakes National Program Office, Chicago, IL (USA). EPA-905-R-00-008.

Diamond M.L. (1999) Development of a fugacity/aquivalence model of mercury dynamics in lakes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 111: 337-357.

FAO (1972) *Evaluation of certain food additives and the contaminants mercury, lead and cadmium*. Food and Agriculture Organization (FAO), Roma, Nutrition Meetings Report Series, n° 51.

Ficco P., Cammarata G., Bacci E. (2009)) *Procedimento n. 5010/08 RGNR. Relazione di consulenza tecnica in merito all'origine dei contaminanti presenti nei sedimenti ed alle strategie per il risanamento della Rada di Augusta*. Per conto della Procura della Repubblica presso il Tribunale ordinario di Siracusa., 131 pp.

Frischer M.E., Danforth J.M., Foy T.F., Juraske R. (2005). Bioluminescent Bacteria as Indicators of Chemical Contamination of Coastal Waters. *J. Environ. Qual.* 34:1328–1336.

Gagnon C., Pelletier É., Mucci A. (1997) Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediments. *Mar. Chem.*, 59: 159-176.

Galeotti P., Sacchi R., Vicario V. (2005) Fluctuating asymmetry in body traits increase predation risks: tawny owl selection against asymmetric woodmice. *Evolutionary Ecology*, 19: 405-418.

Ghetti P.F. (1997) Indice Biotico Esteso (I.B.E.) *I macroinvertebrati nel controllo della qualità degli ambienti di acque correnti*. Provincia Autonoma di Trento. Trento.

Grimalt J.O., van Drooge B.L., Ribes A., Vilanova R.M., Fernandez P., Appleby P. (2004) Persistent organochlorine compounds in soil and sediments of European high altitude mountain lakes. *Chemosphere*, 54: 1549-1561.

Guerini A., D. Susanni (2000) Attenuazione naturale controllata: possibile alternativa alle tecnologie di bonifica “ingegneristiche”? Convegno “*Bonifica di Siti Contaminati: le Nuove Frontiere*”, Provincia di Milano, Milano, 10 novembre 2000.

Herut B., Hornung H., Kress N., Cohen Y. (1996) Environmental relaxation in response to reduced contaminant input: the case of mercury pollution in Haifa Bay, Israel. *Mar. Pollut. Bull.*, 32 : 366-373.

Hines M.E., Horvat M., Faganeli J., Bonzongo J.J., Barkay T., Major E.B., Scott K.J., Bailey E.A., Warwick J.J., Lyons W.B. (2000) Mercury biogeochemistry in the Idrija River, Slovenia, from above the mine into the Gulf of Trieste. *Environmental Research Section A*, 83: 129-139.

- Huber M., Pelletier M.C., Charles J.B., Burgess R.M. (1997) Ammonia tolerance of the bivalve *Mulinia lateralis* sublethal sediment toxicity test. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 59: 292-297.
- Ingersoll C.G., Haverland P.S., Brunson E.L., Canfield T.J., Dwyer F.J., Henke C.E., Kemble N.E., Mount D.R. (1996) Calculation and evaluation of sediment effect concentration for the amphipod *Hyalella atzeca* and the midge *Chironomus riparius*. Assessment and Remediation of Contaminated Sediments (ARCS) Program. U.S. EPA Great Lakes National Program Office, Region 5, EPA 905-R96-008.
- ICRAM (2006) *Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini*. ICRAM, Roma.
- Irukayama K. (1966) The pollution of Minamata Bay and Minamata disease. In: *Proceedings of Third IAWPR Conference*, Munich, vol. 3. Pergamon, Oxford, pp. 153-165.
- Irukayama K., Fujiki S., Tajima S., Omori S. (1972) Transition of pollution with mercury of the sea food and sediments in Minamata Bay. *Jpn. J. Public Health*, 19: 25-32.
- Johnson J. (2000) NRC study backs EPA mercury standards. *Chem. Eng. News*, July 17: 12-13.
- Jones D.S., Suter G.W. II, Hull R.N. (1997) *Toxicological Benchmarks for Screening Contaminants of Potential Concern for Effects on Sediment-Associated Biota: 1997 Revision*. U.S. Department of Energy, Office of Environmental Management. East Tennessee Technology Park. ES/ER/TM-95/R4.
- Kawamoto K., MacLeod M., Mackay D. (2000) Evaluation and comparison of multimedia mass balance models for chemical fate: application of EUSES and ChemCAN to 68 chemicals in Japan. *Chemosphere*, 44: 599-612.
- Kim D., Wang Q., Sorial G.A., Dionysiou D.D., Timberlake D. (2004) A model approach for evaluating effects of remedial actions on mercury speciation and transport in a lake system. *Science of the Total Environment*, 327: 1-15.
- Koster M.D., D.P. Ryckman, D.V.C. Weseloh, J. Struger (1996) Mercury levels in Great Lake herring gull (*Larus argentatus*) eggs, 1972-1992. *Environ. Pollut.*, 93: 261-270.
- Kudo A., S. Miyahara, D.R. Miller (1980) Movement of mercury from Minamata Bay into Yatsushiro Sea. *Water Sci. Technol.*, 13: 509-524.
- Mackay D. (2001) *Multimedia Environmental Models. The Fugacity Approach*. 2nd Edition. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Mackay D., Di Guardo A., Paterson S., Kicsi S., Cowan C., Kane D. (1996) Assessment of chemical fate using evaluative, regional and local-scale models: illustrative application to chlorobenzene and linear alkylbenzene sulfonates. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15: 1638-1648.
- Maddock I. (1999) The importance of physical habitat assessment for evaluating river health. *Freshwater Biology*, 41: 373-391.
- Magar V.S. (2001) Natural recovery of contaminated sediments. *J. Environ. Engin.*, 127: 473-474.
- Major M.A., Rosenblatt D.A., Bostian K.A. (1991) The octanol/water partition coefficient of methylmercury chloride and methylmercury hydroxide in pure water and salt solutions. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10: 5-8.
- Marvin C., Painter S., Rossmann R. (2004) Spatial and temporal patterns in mercury contamination in sediments of the Laurentian Great Lakes. *Environ. Res.*, 95: 351-362.
- McDonald D.D., Ingersoll G.G., Berger T.A. (2000) Development and Evaluation of Consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39: 20-31.
- McKone T.E. (1993) *CalTOX: A Multimedia Total-Exposure Model for Hazardous-Waste Sites. Part II: Multimedia Transport and Transformation Model*. Prepared for the State of California, Department of Toxic Substances Control, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, UCRL-CR-111456PtI.

- Messer LC, Laraia BA, Kaufman JS, Eyster J, Holzman C, Culhane J, Elo I, Burke JG, O'Campo P. (2006) The development of a standardized neighborhood deprivation index. *J. Urban Health*, 83(6):1041-1062.
- Ministry of Environment, Ontario, Toronto (2003) *Guide to Eating Ontario Sport Fish 2003-2004*, 22nd Edition, Revised. Toronto, Ontario (CA).
- Ministry of Environment, Ontario, Toronto (2008) *Guide to Eating Ontario Sport Fish 2007-2008*, 24nd Edition, Revised. Toronto, Ontario (CA).
- Ministry of the Environment, Ontario, Toronto (2011). *2011-2012 Guide to Eating Ontario Sport Fish*. 26nd Edition, Revised. Ministry of the Environment, Toronto, Ontario, Canada.
- Nocciolini S., Spadafina L., Vacri M.R., Bacci E. (2000) A simple bacterial index for relative water quality: preliminary application in the Orbetello lagoon (Tuscany, Italy). *Chemosphere*, 41: 1065-1069.
- Nota D.J.G. (1958) Sediments of the western Guyana shelf. Report of Orinoco shelf expedition, 2. Mendedel, Landbomvhogedrool, Wageningen, 58: 98 pp.
- Ohio EPA (2008) *Ecological Risk Assessment – Guidance document*. State of Ohio, Environmental Protection Agency, Columbus, OH .
- Palmer, A.R. (1994) Fluctuating asymmetry analyses: a primer. In T.A. Markow (Ed.), *Developmental Instability: Its Origin and Evolutionary Implications*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, pp. 335–364.
- Palmer A.R., Strobeck C. (1986) Fluctuating asymmetry: measurement, analysis, patterns. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 17: 391–421.
- Palmer A.R. (1999) Detecting publication bias in meta-analyses: a case study of fluctuating asymmetry and sexual selection. *American Naturalist*, 154: 220–233.
- Paterson S., Mackay D., Bacci E., Calamari D. (1991) Correlation of the equilibrium and kinetics of leaf/air exchange of hydrophobic organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 866-871.
- Pineschi G. (2008) Le direttive europee e l'applicazione in Italia. ARPA Rivista n. 3, maggio 2008, pp. 10-11.
- Principe R.E., Raffaini G.B., Gualdoni C.M., Oberto A.M., Corigliano M.C. (2007) Do hydraulic units define macroinvertebrate assemblage in mountain streams of central Argentina? *Limnologia*, 37: 323-336.
- Rajar R., Zagar D., Cetina M., Akagi H., Yano S., Tomiyasu T., Horvat M. (2004) Application of three-dimensional mercury cycling model to coastal seas. *Ecol. Modelling*, 171: 139-155.
- Reifferscheid D., Heil J. (1996) Validation of the SOS/*umu* test using test results of 486 chemicals and comparisons with the Ames test and carcinogenicity data. *Mutation Research*, 369: 129-145
- Sara M.N. (2003) *Site Assessment and Remediation Handbook* (2nd ed.). Lewis Publishers/CRC Press, Boca Raton, FL (USA).
- Sbrilli G. (2000) I saggi tossicologici nella normativa per il controllo delle acque. *Biologia Ambientale*, 14 (2): 29-36.
- Sbrilli G, Limberti A, Caldini G, Corsini A (1998) *Metodologia di saggio algale per il controllo dei corpi idrici e delle acque di scarico*. ARPAT Firenze, pp 1–191.
- Sbrilli G., Cruscanti M., Bucci M., Gaggi C., Bacci E. (1997) Marine heterotrophic bacteria as indicators in the quality assessment of coastal waters: introducing the “Apparent Bacterial Concentration” approach. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16, 2: 135-139.
- Shepard F.P. (1954) Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal Sed. Petr.*, 24: 151-158.
- Sjöblom R., Bjurström H., Pussch R. (2003) Feasibility of compacted bentonite barriers in geological disposal of mercury-containing waste. *Applied Clay Science*, 23: 187-193.

- Solberg T., Tiefenthaler J. Jr., O'Brien G., Behnke H.F., Poulson H.D., Ela J.P., Willett S. D. (2003) *Consensus-Based Sediment Quality Guidelines. Recommendations for Use and Application. Interim Guidance*. Natural Resources Board. Wisconsin Department of Natural Resources, Madison, WI (USA) WT-732 2003.
- Spaggiari R., Franceschini S. (2000) Procedure di calcolo dello stato ecologico dei corsi d'acqua e di rappresentazione grafica delle informazioni. *Biologia Ambientale*, 14: 1-6.
- Spicer C.W., Gordon S.M., Holdren M.W., Kelly T.J., Mukund R. (2002) *Hazardous Air Pollutant Handbook. Measurements, properties, and fate in ambient air*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA.
- Suter II GW (1993) *Ecological Risk Assessment*. Boca Raton FL: Lewis. 550 p.
- Truhaut R. (1975) Ecotoxicology - A new branch of toxicology: a general survey of its aims, methods and prospects. In McIntyre A.D. e C.F. Mills (eds) *Ecological Toxicology Research*, Plenum Press, New York, pp. 3-23 (1975).
- UNEP-MAP, 2005. *Guidelines for the dumping of inert uncontaminated geological materials*. UNEP(DEC)/MED WG.264/6.
- U.S. EPA (1991) Evaluation of dredged material proposed for ocean disposal testing manual. EPA 503/8-91/001.
- U. S. EPA (1994) *Role of the Ecological Risk Assessment In the Baseline Risk Assessment*, Final. OSWER Directive # 9285.7-17. www.epa.gov/superfund/programs/risk/memo.pdf
- U.S. EPA (2000) *Risk Characterization Handbook*. Science Policy Council, US Environmental protection Agency, Washington D.C. (USA)
- U.S. EPA (1996) *Proposed Guidelines for Ecological Risk Assessment*. Federal Register 61:47552-47631.
- U.S. EPA (2001_a) *Monitored Natural Attenuation: U.S.EPA Research Program*. Science Advisory Board Review, EPA-SAB-EEC-01-004.
- U.S. EPA (2001_b) *The Role of Screening-Level Risk Assessments and Refining Contaminants of Concern in Baseline Ecological Risk Assessments*. Publication 9345.0-14 EPA 540/F-01/014.
- U.S. EPA (2005) *Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites*. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA-540-R-05-012.
- van Leeuwen F.X.R., Feely M., Schrenk D., Larsen J.C., Farland W., Younes M. (2000) Dioxins: WHO's tolerable daily intake (TDI) revisited. *Chemosphere*, 40: 1095-1101.
- van Valen, L. (1962) A study of fluctuating asymmetry. *Evolution* 2, 125-140.
- Viganò L., Arillo A., Buffagni A., Camusso M., Ciannarella R., Crosa G., Falugi C., Galassi S., Guzzella L., Lopez A., Mingazzini M., Pagnotta R., Patrolecco L., Tartari G., Valsecchi S. (2003). Quality assessment of bed sediments of the Po River (Italy). *Water Research*, 37: 501-518.
- Villeneuve D.L., Garcia-Reyero N. (2011). Predictive ecotoxicology in the 21st century. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30 (1): 1-8.
- Vives I., Müller A., Gunther U., Christoph E.H., Mariani G., Skejo H., Cenci R.M., Sena F., Beone G.M. (2008) Levels of PCDD/Fs and trace elements in superficial soils of Pavia Province (Italy). *Environmental International*, 34: 994-1000.
- Webster E., Mackay D., Di Guardo A., Kane D., Woodfine D. (2004) Regional differences in chemical fate model outcome. *Chemosphere*, 55: 1361-1376.
- WHO (1976) *Environmental Health Criteria 1. Mercury*. World Health Organization, Ginevra, CH.

Wright, D.A. (1985) Less "Where?", more "How?" and "Why?", *Mar. Pollut. Bull.*, 16: 432-435.

Yong R.N., Mulligan C.N. (2004) *Natural Attenuation of Contaminants in Soil*. Lewis Publishers/CRC Press, Boca Raton, FL (USA).

Zeiger E. (2001) Mutagens that are not carcinogens: faulty theory of faulty tests? *Mutation research*, **492**: 29-38.

Zvirin Y., Gutman M., Tartakovsky L. (1998) Fuel effects on emissions. In: E. Sher (ed.) *Handbook of Air Pollution from Internal Combustion Engines*. Academic Press, San Diego, CA (USA), pp. 547-651.

--**--

Motori “**a combustione esterna**” (*stirling engine*): il futuro, anche senza “combustione”!



Qualche scherzo del correttore automatico:

Vibrio bischeri
Evacuative models
Mercurio mutilato
Pergolato (di discarica)

