

Come gestire potenziali contaminazioni da As, Fe e Mn nelle acque sotterranee della bassa Pianura Padana: una proposta dal caso studio di Cremona

How to manage potential groundwater contaminations by As, Fe and Mn in lower Po Plain: a proposal from the case study of Cremona

Marco Rotiroti, Letizia Fumagalli e Tullia Bonomi

Riassunto: Il Decreto Legislativo 152/06 Norme in materia ambientale nella sua Parte IV, che regola la materia delle bonifiche dei siti contaminati, definisce come sito potenzialmente contaminato un sito nel quale sono rinvenuti uno o più superamenti delle concentrazioni soglia di contaminazione, elencate nell'Allegato 5 al Titolo V. Tuttavia, il Decreto prevede l'utilizzo di concentrazioni soglia più alte rispetto a quelle dell'Allegato 5 nel caso in cui il sito si trovi in un'area caratterizzata da alti valori naturali di fondo.

La bassa Pianura Padana è caratterizzata naturalmente da alte concentrazioni di As, Fe e Mn nelle acque sotterranee, e allo stesso tempo, essendo una delle maggiori aree produttive del Paese, è soggetta a possibili sversamenti diretti di questi elementi e/o ad influenze antropiche indirette sulle loro concentrazioni. Risulta quindi necessaria l'adozione di uno strumento operativo da parte degli Enti locali territoriali che possa essere in grado di definire i valori naturali di fondo e di comprendere se le alte concentrazioni misurate possano essere associate al fondo naturale o a sorgenti/influenze antropiche, e quindi, di decidere sull'avvio della procedura amministrativa prevista dal Decreto Legislativo 152/06 attraverso la realizzazione del piano di caratterizzazione.

Parole chiave: Arsenico, Ferro, Manganese, Sito potenzialmente contaminato, Valori naturali di fondo, Pianura Padana.

Keywords: Arsenic, Iron, Manganese, Potentially contaminated site, Natural background levels, Po Plain.

Marco ROTIROTI 
Letizia FUMAGALLI
Tullia BONOMI

Università degli Studi di Milano-Bicocca, Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio e di Scienze della Terra,
Piazza della Scienza 1, 20126 Milano
tel: +39 02 64482882, fax: +39 02 64482895
m.rotiroti@campus.unimib.it

Ricevuto: 19 maggio 2014 / Accettato: 27 giugno 2014
Pubblicato online: 31 luglio 2014

© Associazione Acque Sotterranee 2014

Questo lavoro presenta una proposta di procedura di gestione di potenziali contaminazioni da As, Fe e Mn nelle acque sotterranee della bassa Pianura Padana, che è stata sviluppata nell'ambito di una collaborazione scientifica tra la Provincia di Cremona e l'Università di Milano-Bicocca. La procedura presentata è impostata su quattro passi, preceduti dalla derivazione dei valori naturali di fondo come passo zero: (1) confronto delle nuove concentrazioni misurate con i valori di fondo; (2) verifica dell'esistenza di sorgenti antropiche dirette di As, Fe e Mn; (3) esclusione dei falsi positivi e (4) verifica della presenza di influenze antropiche indirette sulle concentrazioni di As, Fe e Mn.

L'applicazione operativa della procedura presentata è attualmente al vaglio della Provincia di Cremona.

Abstract: *The Legislative Decree 152/06 on environmental regulations also governs polluted site remediation (Part IV). A potentially contaminated site is defined when concentrations exceed the limits reported in the Attachment 5 (Title V). Nevertheless, the Legislative Decree 152/06 considers the possibility of higher limits than Attachment 5 for trace elements in the case of natural high contents by the definition of natural background levels.*

The lower Po Plain is characterized by high natural concentrations of As, Fe and Mn in groundwater and, at the same time, is one of the most important areas for the Italian productive system, and thus, possible direct sources of As, Fe and Mn or indirect anthropogenic influences could also exist. Therefore, an operative tool is required to determine the natural background levels and to understand if measured high concentrations are attributable to natural backgrounds or to anthropogenic sources/influences, and consequently, to decide on the beginning of the administrative procedure requested by the Legislative Decree 152/09 through the site characterization phase.

This work presents a proposal of procedure to manage potentially contaminated site by As, Fe and Mn in the lower Po Plain, that was developed in the framework of a scientific collaboration between the Province of Cremona and the University of Milano-Bicocca. The procedure involves the following four steps, preceded by the derivation of natural background levels as step zero: (1) comparing new measurements to natural background levels; (2) testing the presence of direct anthropogenic sources of As, Fe and Mn; (3) excluding false positives and (4) testing the presence of indirect anthropogenic influences on As, Fe and Mn concentrations.

The operative application of the proposed procedure is actually under consideration by the Province of Cremona.

Introduzione

L'arsenico nelle acque sotterranee costituisce un problema per la salute umana e una limitazione per l'uso della risorsa idrica che affligge milioni di persone in tutto il mondo (Ravenscroft et al., 2009). In forma disciolta l'arsenico si trova comunemente in specie contenenti As(III) e As(V). Anche se per molti anni è stata considerata una tossicità maggiore per l'As(III) (Ferguson e Gavis, 1972), studi recenti hanno evidenziato che entrambe le forme hanno una tossicità rilevante per l'essere umano in quanto l'As(V) viene ridotto ad As(III) e successivamente metilato nel sistema digestivo (Cohen et al., 2013). Come molti elementi in traccia, l'As nelle acque sotterranee ha spesso un'origine naturale, collegabile alla composizione mineralogica dei sedimenti che costituiscono l'acquifero. In aggiunta però, l'As può anche avere un'origine antropica; immissioni di As nelle falde possono derivare dalle attività dell'industria chimica, ceramica e vetraria, conciaria ed elettronica (semiconduttori) e dal suo passato utilizzo come pesticida agricolo (MMA, DMA) e conservante del legno (CCA) (Nriagu et al., 2007). Un'influenza indiretta sulle concentrazioni di As, così come per Fe e Mn, può essere generata a seguito dei processi di degradazione di sostanza organica di immissione antropica (es. idrocarburi, percolato organico), come riportato da diversi studi sito specifici (Baedecker et al., 1993; Berbenni et al., 2000; Burgess e Pinto, 2005; Tuccillo et al., 1999).

Nel quadro nazionale, le aree soggette ad alte concentrazioni di As (>10 µg/L) di origine naturale nelle acque sotterranee sono ubicate nell'Italia centrale e meridionale, legate principalmente all'interazione con flussi geotermici (Aiuppa et al., 2006; Aiuppa et al., 2003; Baiocchi et al., 2011; Vivona et al., 2007), e nella bassa Pianura Padana (ovvero a valle idrogeologico della fascia dei fontanili, riportata in Fig. 1), all'interno degli acquiferi confinati che si trovano frequentemente in condizioni riducenti (Baldantoni e Ferronato, 1995; Bianchi e Pe-

zzera, 1999; Carraro et al., 2013; Guffanti et al., 2010; Molinari et al., 2013; Rotiroti et al., 2012b; Scialoja, 2005; Zavatti et al., 1995). In particolare, l'occorrenza di As negli acquiferi della bassa Pianura Padana, insieme a Fe e Mn, è collegabile ai processi di degradazione naturale delle torbe presenti che favoriscono la dissoluzione riduttiva degli ossidi di Fe e Mn, sui quali l'As è generalmente adsorbito (Rotiroti et al., 2014). Inoltre, considerando il fatto che la Pianura Padana è la più grande ed importante area produttiva d'Italia, risulta possibile incorrere in sorgenti antropiche dirette di As, Fe e Mn e/o influenze indirette sulle loro concentrazioni; queste possono ulteriormente incrementare a livello locale le concentrazioni di As, Fe e Mn, già alte per cause naturali.

Il Decreto Legislativo n. 152 del 2006 (D. Lgs. 152/06), tra i diversi aspetti ambientali trattati, regola anche la materia delle bonifiche dei siti contaminati (Parte IV, Titolo V). Nello specifico, l'art. 240 definisce alla lettera d un sito potenzialmente contaminato come "un sito nel quale uno o più valori di concentrazione delle sostanze inquinanti rilevati nelle matrici ambientali risultino superiori ai valori di concentrazione soglia di contaminazione (CSC), in attesa di espletare le operazioni di caratterizzazione e di analisi di rischio sanitario e ambientale sito specifica, che ne permettano di determinare lo stato o meno di contaminazione sulla base delle concentrazioni soglia di rischio (CSR)" ed alla lettera b le CSC come "i livelli di contaminazione delle matrici ambientali che costituiscono valori al di sopra dei quali è necessaria la caratterizzazione del sito e l'analisi di rischio sito specifica, come individuati nell'Allegato 5 alla parte quarta del presente decreto. Nel caso in cui il sito potenzialmente contaminato sia ubicato in un'area interessata da fenomeni antropici o naturali che abbiano determinato il superamento di una o più concentrazioni soglia di contaminazione, queste ultime si assumono pari al valore di fondo esistente per tutti i parametri superati". Quest'ultima definizione introduce quindi i concetti di valore di fondo e valore di fondo naturale (NBL, dall'inglese *Natural Background Level*), elemento che sostituisce le CSC in quelle aree soggette ad alte concentrazioni naturali di particolari specie chimiche, come nel caso della bassa Pianura Padana in relazione a As, Fe e Mn. Si pongono quindi i seguenti quesiti, che devono essere gestiti dagli Enti locali territoriali: (1) come determinare gli NBL? (2) Le alte concentrazioni riscontrate sono attribuibili a sole cause naturali o possono influire anche cause antropiche? (3) E' necessario l'avviamento della procedura amministrativa ai sensi del D. Lgs. 152/06 con la stesura del piano di caratterizzazione e del documento di analisi di rischio?

In questo articolo viene presentata una procedura gestionale che cerca di fornire delle risposte alle domande sopraelencate, in relazione al caso specifico di potenziali contaminazioni da As, Fe e Mn nella bassa Pianura Padana. Questa procedura è stata sviluppata nell'ambito di una collaborazione scientifica tra l'Università degli Studi di Milano-Bicocca e la Provincia di Cremona che ha previsto lo studio (origine e dinamica) delle alte concentrazioni di As, Fe e Mn nel territorio della città di Cremona.

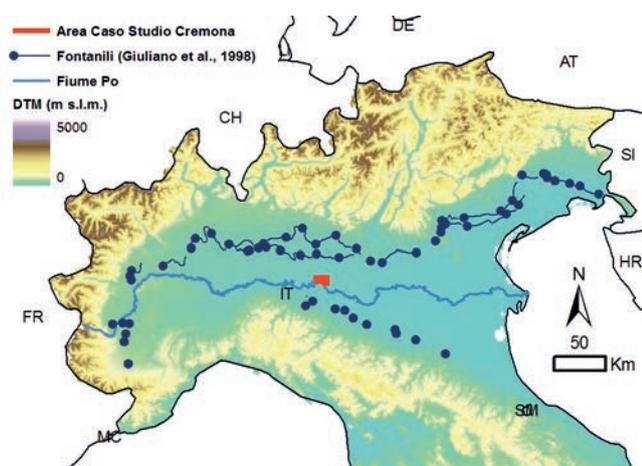


Fig. 1 - Inquadramento geografico dell'area del caso studio di Cremona con ubicazione della fascia dei fontanili (Giuliano et al., 1998).

Fig. 1 - Geographical setting of the area of the case study of Cremona with location of the spring belt (Giuliano et al., 1998).

Il caso studio di Cremona

Materiali e Metodi

L'area di studio ha una superficie di circa 45 km²; ubicata in prossimità della città di Cremona, è delimitata a sud dal fiume Po (Fig. 2). Sono stati considerati i primi 250 m circa di profondità, corrispondenti al Gruppo Acquifero A (Regione Lombardia e Eni Divisione Agip, 2002), l'unico sfruttato da pozzi per acqua nell'area prossima alla città di Cremona. All'interno dello spessore di sottosuolo considerato si trovano depositi continentali fluvio-glaciali ed alluvionali attribuibili al Pleistocene e all'Olocene (Beretta et al., 1992; Francani et al., 1994) che formano un'alternanza verticale di strati sabbiosi (a volte ghiaiosi) e strati limosi e argillosi. A livello geomorfologico, nell'area sono presenti due elementi superficiali principali: la valle fluviale del Po, nella parte meridionale dell'area di studio, caratterizzata principalmente da sabbie, coperte però da livelli superficiali limosi-argillosi con frequenti intercalazioni torbose, e il cosiddetto Livello Fondamentale della Pianura (Petrucci e Tagliavini, 1969), nella parte settentrionale dell'area, costituito da sabbie e da argille e limi. Il passaggio tra i due elementi è segnato da un orlo di scarpata alta fino a 9 m (Fig. 2). La zona retrostante l'orlo di scarpata, all'interno del Livello Fondamentale della Pianura, è caratterizzata principalmente da sabbie (Bassi, 2001).

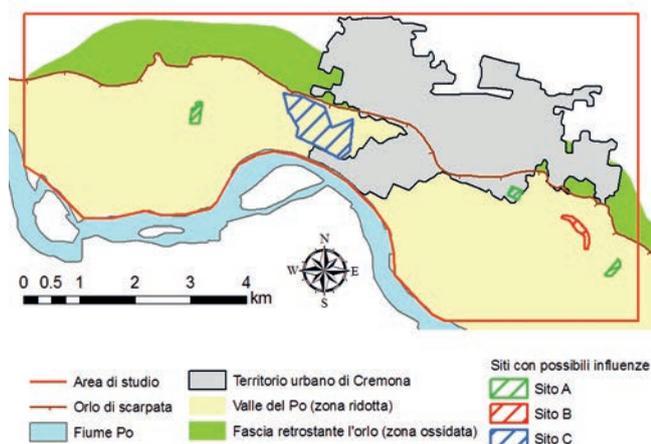


Fig. 2 - Area di studio con la zona ridotta (valle del Po) e ossidata (fascia retrostante l'orlo di scarpata) e i tre siti con possibili influenze antropiche sulle concentrazioni di As, Fe e Mn.

Fig. 2 - Study area with reduced (Po valley) and oxidised (area just north of the terrace scarp) zones and the three sites with possible anthropogenic influences on As, Fe and Mn concentrations.

Parte dello studio ha previsto le seguenti fasi metodologiche (per la metodologia completa si rimanda a Rotiroti et al., 2013): (1) raccolta dei dati storici idrogeologici (ubicazione pozzi, stratigrafie, ecc.) ed idrochimici (misure di As, Fe e Mn) presso gli archivi della Provincia di Cremona; (2) organizzazione dei dati raccolti nelle banche dati TANGRAM (Bonomi et al., 1995) e TANGCHIM (Bonomi et al., 1999); (3) caratterizzazione idrogeologica ed idrochimica dell'area di studio; (4) elaborazione dei dati chimici, nello specifico, individuazione

delle componenti naturali e antropiche sulle concentrazioni di As, Fe e Mn; (5) derivazione degli NBL applicando la metodologia BRIDGE (Muller et al., 2006) con l'approccio della pre-selezione (per dettagli si rimanda a Rotiroti e Fumagalli, 2013). In particolare per il punto 4, sono state implementate le seguenti elaborazioni: al fine di individuare le componenti antropiche sulle concentrazioni di As, Fe e Mn, sono stati selezionati quei siti con possibili sorgenti dirette e/o influenze indirette (idrocarburi e percolato organico) tramite, per il primo caso, l'individuazione di processi produttivi che utilizzano sostanze a base di As, Fe e Mn attraverso la consultazione dei registri sulle attività produttive, e, per il secondo caso, l'analisi di parametri indicatori di possibile influenza antropica (nel presente studio sono state utilizzate le concentrazioni di idrocarburi totali e il COD). Le serie di concentrazioni misurate in questi siti sono state poi confrontate con le serie rappresentative del fondo naturale tramite il test non parametrico U di Mann-Whitney (Mann e Whitney, 1947) e l'analisi della varianza (ANOVA) non strutturata ad una via, entrambi calcolati con MATLAB, per verificare l'esistenza o meno di concentrazioni maggiori nei siti individuati rispetto al fondo. Essendo l'ANOVA di tipo parametrico, prima della sua applicazione, è stata verificata la normalità delle distribuzioni attraverso il test di Shapiro-Wilk (Shapiro e Wilk, 1965), calcolato sempre tramite MATLAB.

Risultati dello studio e discussione

L'analisi e l'interpretazione delle stratigrafie raccolte (circa 550) ha permesso di individuare le seguenti 5 unità acquifere (Rotiroti et al., 2012a): (1) Freatico (F) da 0 a 25 m di profondità; (2) Semiconfinato (S) da 30 a 50 m; (3) Confinato 1 (C1) da 65 a 85 m; (4) Confinato 2 (C2) da 100 a 150 m; (5) Confinato 3 (C3) da 160 a 250 m. Nel presente articolo, l'attenzione è posta sul solo acquifero F essendo il più vulnerabile alle sorgenti/influenze antropiche e quindi di maggiore interesse per lo sviluppo della procedura di gestione di potenziali contaminazioni da As, Fe e Mn.

I dati idrochimici raccolti per l'acquifero F sono riferiti al periodo 1997-2010 e ad un numero di pozzi e piezometri pari a 158 per As, 175 per Fe e 176 per Mn. Il numero totale di misure di concentrazione è di 663 per As e 773 sia per Fe che per Mn. Da questi dati emerge chiaramente la criticità presente nell'area di studio, infatti le medie delle concentrazioni sono pari a 18.1, 4412.8 e 626.9 µg/L rispettivamente per As, Fe e Mn, a fronte dei rispettivi valori di CSC pari a 10, 200 e 50 µg/L. Dall'analisi dei dati idrochimici risulta che l'acquifero F è caratterizzato da una zonazione in funzione delle condizioni ossido-riduttive (Fig. 2): la valle del Po è caratterizzata da condizioni riducenti (con concentrazioni di As, Fe e Mn generalmente superiori alle CSC), generate dalla presenza di litotipi fini superficiali che inducono un semiconfinamento dell'acquifero e limitano l'infiltrazione di acque di ricarica ben ossigenate e dalla presenza di torbe che, degradandosi, favoriscono il consumo di ossigeno, mentre la fascia retrostante l'orlo di scarpata è interessata da condizioni ossidanti (con concentrazioni di As, Fe e Mn generalmente inferiori

alle CSC), favorite dalla presenza di sabbie che agevolano la ricarica superficiale. Per quanto riguarda la determinazione delle componenti antropiche sulle concentrazioni di As, Fe e Mn, non sono stati individuati siti con possibili sorgenti dirette, mentre sono risultati 3 siti con possibili influenze indirette (Fig. 2): (1) un insieme di piccoli siti dove sono state rinvenute tracce di idrocarburi in falda (sito A), (2) una ex-discarica di RSU con probabili perdite di percolato (sito B) e (3) una raffineria affetta da un significativo inquinamento da idrocarburi (sito C). Come componente naturale sono state considerate tutte le concentrazioni misurate al di fuori dei 3 siti sopracitati. Essendo i 3 siti ubicati nella valle del Po, ovvero nella zona ridotta, le loro concentrazioni sono solo confrontabili con il fondo naturale della zona ridotta. La Fig. 3 mostra le concentrazioni misurate relative ai 3 siti con possibili influenze antropiche e al fondo naturale, separato in zona ossidata (fondo ox) e ridotta (fondo red), tramite rappresentazione box-plot. Gli NBL derivati per l'acquifero F (Rotiroti e Fumagalli, 2013) sono elencati in Tab. 1 e rappresentati con linee continue in Fig. 3. Dall'analisi di questa figura emerge, anche solo a livello qualitativo, come le concentrazioni nei 3 siti siano significativamente maggiori rispetto al fondo red, specialmente nel caso del sito C. Un confronto quantitativo

Tab. 1 - Valori di fondo (NBL) derivati per l'acquifero F nella zona ossidata (ox) e ridotta (red) (Rotiroti e Fumagalli, 2013).

Tab. 1 - Natural background levels (NBL) for aquifer F in the oxidised (ox) and reduced (red) zones (Rotiroti e Fumagalli, 2013).

	CSC	NBL Ox	NBL Red
As ($\mu\text{g/L}$)	10	8	35
Fe ($\mu\text{g/L}$)	200	105	3924
Mn ($\mu\text{g/L}$)	50	130	1350

tra il fondo red e le concentrazioni dei siti può essere fatto analizzando i valori p risultanti dal test U, che sono riportati in Tab. 2. Per quanto riguarda l'ANOVA, i suoi risultati sono condizionati a una verifica della normalità delle distribuzioni. Nel nostro caso per il fondo red tramite il test di Shapiro-Wilk si sono ottenuti valori di p pari a $1.06e-14$, $3.47e-18$ e $1.11e-10$ rispettivamente per As, Fe e Mn dunque indicativi di una non normalità delle distribuzioni (la normalità è verificata quando il valore p è maggiore, ad esempio, della tipica soglia di significatività pari a 0.05).

Tab. 2 - Valori p risultanti dal test U di Mann-Whitney.

Tab. 2 - p-values for Mann-Whitney U test.

		valore p da test U
As	Fondo vs Sito A	2.88e-01
	Fondo vs Sito B	4.46e-01
	Fondo vs Sito C	5.73e-02*
Fe	Fondo vs Sito A	9.03e-01
	Fondo vs Sito B	4.32e-25**
	Fondo vs Sito C	5.97e-22**
Mn	Fondo vs Sito A	1.55e-01
	Fondo vs Sito B	2.31e-07**
	Fondo vs Sito C	1.51e-16**

*significatività del 10% ($p < 0.1$)

**significatività dell'1% ($p < 0.01$).

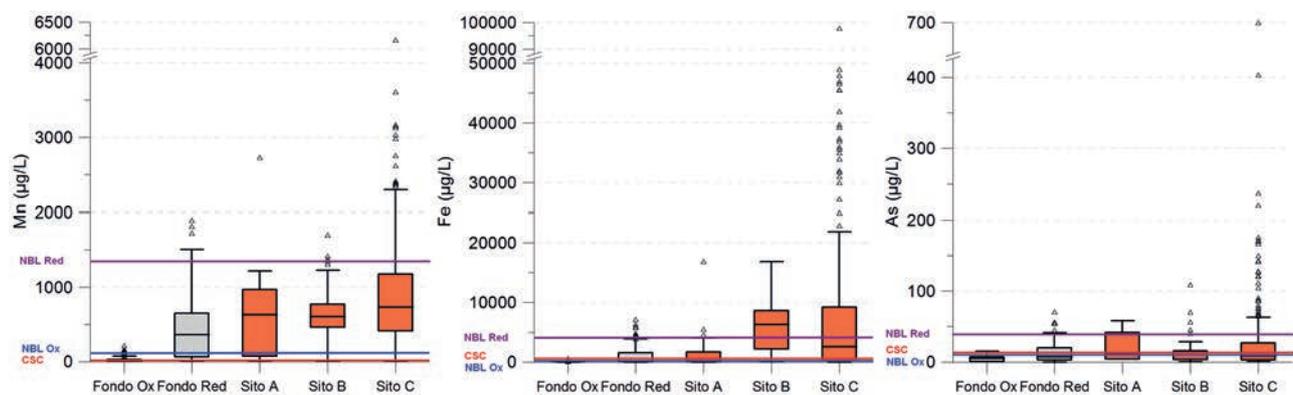


Fig. 3 - Box-plot delle serie storiche di Mn, Fe ed As misurate nell'acquifero F suddivise in fondo naturale (zona ossidata e ridotta), in grigio, e in siti con possibili influenze antropiche (sito A, B e C), in rosso, e con i rispettivi NBL e CSC.

Fig. 3 - Box-plot of the historical series of Mn, Fe and As for the aquifer F subdivided in natural background (oxidised and reduced zone), in grey, and sites with possible anthropogenic influences (site A, B and C), in red, and with the respective NBL and CSC.

Per il sito A, non si registrano alcune influenze significative, ovvero le concentrazioni misurate di As, Fe e Mn sono paragonabili a quelle rappresentative del fondo red. Per il sito B, risultano concentrazioni maggiori rispetto al fondo solo per Fe e Mn; in questo caso l'influenza generata dalla perdita di percolato organico non è arrivata a produrre un aumento del rilascio di As in falda. Per il sito C, le concentrazioni misurate risultano maggiori dei valori rappresentativi del fondo naturale per As, Fe e Mn; in questo caso quindi è possibile affermare che il forte inquinamento da idrocarburi abbia indotto un aumento del rilascio in falda di As, Fe e Mn. Le diverse influenze riscontrate nei 3 siti possono essere collegabili all'intensità del fenomeno di inquinamento da sostanza organica posto in essere: nel caso di sversamenti in traccia di sostanza organica, come nel sito A, non si realizza alcuna influenza significativa su As, Fe e Mn; nel caso di gravi inquinamenti (grande quantità di sostanza organica immessa), come nel sito C, tutti e tre gli elementi considerati (As, Fe e Mn) subiscono un'influenza significativa; in casi intermedi, possono realizzarsi influenze solo su Mn o Fe e Mn, come nel sito B. Tutto questo è riconducibile al fatto che la sostanza organica viene degradata seguendo la successione ecologica degli accettori di elettroni (McMahon e Chapelle, 2008), ovvero prima viene consumato l'ossigeno e poi a seguire nitrati, ossidi di manganese, ossidi di ferro, solfati e anidride carbonica. Maggiore la quantità di sostanza organica degradata, più avanti si andrà nella successione degli accettori di elettroni: quando si arriva all'utilizzo degli ossidi di manganese, lo ione Mn^{2+} viene liberato in falda; se arriva il turno degli ossidi di ferro, anche lo ione Fe^{2+} viene liberato; per mobilitare l'arsenico è necessario invece arrivare ad una fase avanzata della riduzione degli ossidi di ferro (sui quali l'As è adsorbito), in quanto l'arsenico liberato può facilmente ritornare legato agli ossidi di ferro non ancora ridotti (McArthur et al., 2004).

Dal caso studio di Cremona emerge quindi che:

- le zone a tessitura superficiale sabbiosa sono interessate da basse concentrazioni di As, Fe e Mn (minori alle rispettive CSC); questo può essere dovuto alla maggiore velocità di ricarica superficiale della falda, che assicura il rinnovo di acque ben ossigenate;
- le zone a tessitura superficiale fine e con presenza di torba possono essere facilmente interessate da naturali alte concentrazioni di As, Fe e Mn (maggiori alle rispettive CSC); la ricarica superficiale limitata favorisce lo spostamento dei processi di degradazione della sostanza organica (torbe) verso stadi maggiormente ridotti, il risultato dei quali è la liberazione in falda di As, Fe e Mn;
- le immissioni in falda di natura antropica di idrocarburi e percolato organico possono andare ad intensificare, a livello locale, il rilascio in falda di As, Fe e Mn; il grado di influenza dipende dall'intensità dell'inquinamento: per piccoli sversamenti non si avrà probabilmente alcuna influenza, mentre per gravi inquinamenti, l'influenza sarà probabilmente su tutti e tre gli elementi.

La procedura gestionale

Sulla base dei risultati del caso studio di Cremona, viene proposta una procedura di gestione di potenziali contaminazioni da As, Fe e Mn con lo scopo di supportare gli Enti locali nella gestione del territorio in conformità a quanto stabilito dal D. Lgs. 152/06.

La procedura proposta si svolge in 4 passi successivi, preceduti dalla derivazione degli NBL come passo zero, ed è rappresentata tramite il diagramma di flusso in Fig. 4. La procedura si avvia ogni volta che vengono misurate alte concentrazioni di As, Fe e Mn e si conclude con due punti di arrivo: o le misure sono rappresentative del fondo naturale (in questo caso gli NBL vengono aggiornati), o le misure non sono rappresentative del fondo naturale, facendo avviare così la caratterizzazione del sito ai sensi del D. Lgs. 152/06. La procedura ha quindi una caratteristica dinamica, ovvero prevede l'aggiornamento continuo dei rispettivi NBL. Di seguito sono discussi in dettaglio i diversi passi coinvolti nella procedura.

Passo 0, Derivazione degli NBL - Prima di iniziare il ciclo della procedura, è necessaria una stima degli NBL. Per fare ciò viene suggerito di seguire la metodologia BRIDGE, sviluppata in ambito europeo, applicando il metodo della pre-selezione, di relativo facile utilizzo e che non richiede una competenza statistica specifica. La pre-selezione si articola sostanzialmente nelle seguenti operazioni: (1) raccolta delle misure di concentrazione di As, Fe e Mn; (2) esclusione tra queste dei campioni riferibili a sorgenti/influenze antropiche secondo specifici criteri basati su specie indicatrici; (3) calcolo del 90° percentile sulle misure rimanenti dopo l'esclusione. Nello specifico secondo il BRIDGE, i criteri utilizzati per l'esclusione prevedono l'eliminazione dei campioni con: (1) contenuto salino (sommatoria di Na e Cl) > 1000 mg/L, in modo da escludere campioni con acque salmastre; (2) $NO_3^- > 10$ mg/L (o in alternativa > 50 mg/L, come proposto da Preziosi et al., 2010, 2014), considerando i nitrati come indicatori di input antropici verso la falda. In aggiunta, per dettagliare l'identificazione di input antropici relativamente al caso specifico di As, Fe e Mn, si propone di considerare anche i seguenti criteri: (1) eliminazione dei campioni provenienti da siti dove sia comprovata la presenza di sorgenti dirette di As, Fe e Mn; (2) eliminazione di campioni con $SO_4^{2-} > 500$ mg/L (pari alla rispettiva CSC) e $K > 97^\circ$ percentile della sua serie storica (in assenza di un limite normativo per K, si propone di utilizzare un valore soglia calcolato dai dati stessi), considerando solfati e potassio come altri indicatori di input antropici per la falda (es. perdite da discarica); risulta importante notare che l' NH_4^+ non viene proposto come parametro indicatore di sorgenti/influenze antropiche in quanto esso ha frequentemente un'origine naturale nelle zone della bassa Pianura Padana, prodotto dalla mineralizzazione della sostanza organica delle torbe (Francani et al., 1994); (3) eliminazione dei campioni con concentrazioni di idrocarburi (alifatici, aromatici, ecc.) superiori alle rispettive CSC, in modo da eliminare i campioni con possibili influenze su As, Fe e Mn dovute alla degradazione degli idrocarburi stessi.

Passo 1, Confronto con gli NBL - Le nuove misure di concentrazione di As, Fe e Mn vengono confrontate con i rispettivi NBL calcolati; se non si registrano superamenti, le nuove misure possono essere associabili al fondo naturale, in caso contrario è necessario avanzare al passo 2.

Passo 2, Verifica sorgenti dirette - Si propone di verificare la presenza di possibili sorgenti dirette di As, Fe e Mn tramite la consultazione dei registri e degli archivi a disposizione degli Enti sulle attività produttive in prossimità di dove sono state effettuate le nuove misure, ovvero verificare l'utilizzo di sostanze contenenti As, Fe e/o Mn; se l'utilizzo di queste sostanze è verificato, si ipotizza la presenza di possibili sorgenti antropiche dirette, in questo caso l'azione consigliata è l'avvio della caratterizzazione del sito ai sensi del D. Lgs 152/06, al contrario, se l'utilizzo non è verificato, è necessario avanzare al passo 3.

Passo 3, Esclusione dei falsi positivi - Potrebbe esistere il caso di nuove misure superiori ai rispettivi NBL ma che possono comunque essere riconducibili al fondo naturale (falsi positivi), ovvero quelle misure che ricadono nel 10% di dati rappresentativi del fondo naturale ma esclusi dal fatto di considerare solo il 90° percentile come NBL, secondo quanto suggerito dal BRIDGE. Per identificare la presenza di un falso positivo, si propone di verificare l'uniformità della nuova misura alla serie storica esistente per lo stesso punto di misura o, in alternativa, l'uniformità della serie storica con la popolazione di dati risultante dalla pre-selezione, sulla quale è stato calcolato l'NBL come 90° percentile (d'ora in avanti denominata popolazione NBL). Prima di verificare l'uniformità alla serie storica è necessario però controllare che nella serie storica del punto sia assente qualsiasi trend temporale, come suggerito da Bartolucci et al. (2009). Infatti in caso di trend positivo, le nuove concentrazioni potrebbero facilmente non risultare in linea con la serie storica del punto, portando all'avanzamento della procedura al passo 4 anche in situazioni possibilmente riconducibili a processi naturali. Per la verifica di eventuali trend nella serie storica si suggerisce di utilizzare il test non parametrico di Mann-Kendall (Kendall, 1955; Mann, 1945). Se il trend è presente, si suggerisce di considerare un sottoinsieme di dati privo di trend oppure di effettuare nuove misure nel punto fino ad ottenere l'assenza di trend (Bartolucci et al., 2009), se il trend è assente, è possibile verificare l'omogeneità della nuova misura alla serie temporale del punto. Per effettuare questa verifica si suggerisce l'applicazione di un criterio statistico di facile svolgimento, ovvero il criterio di identificazione di un outlier nel grafico box-plot; l'uniformità alla serie storica è verificata quando le nuove misure sono minori di una volta e mezzo lo scarto interquartile della serie storica:

$$[\text{Mn, Fe, As}] < 1.5 (75^\circ \text{ percentile} - 25^\circ \text{ percentile}) \Rightarrow \text{uniformità serie storica}$$

Se l'uniformità è verificata, le nuove misure possono essere considerate come rappresentative del fondo naturale, questi valori vanno quindi ad aggiornare gli NBL, al contrario è necessario avanzare al passo 4. In alternativa al criterio di uni-

formità della nuova misura alla serie storica, potrebbe essere verificata l'uniformità alla popolazione NBL della serie storica del punto o, nel caso in cui la serie storica non esista (come per piezometri o pozzi di nuova costruzione), di un gruppo di misure provenienti dallo stesso sito del punto in oggetto. Questa verifica può essere effettuata utilizzando l'ANOVA, previa verifica della normalità delle distribuzioni (ad esempio tramite il test di Shapiro-Wilk), o il test U di Mann-Whitney, come visto in precedenza per il caso studio di Cremona.

Passo 4, Verifica influenze indirette - A questo punto si propone di verificare l'esistenza di influenze antropiche indirette sulle concentrazioni di As, Fe e Mn dovute alla degradazione di sostanza organica di immissione antropica (AnOM, dall'inglese *Anthropogenic Organic Matter*), quale idrocarburi, percolato organico, ecc. La presenza di AnOM può essere verificata tramite la misura delle concentrazioni di idrocarburi (idrocarburi totali, BTEX, ecc.) o di altri parametri legati alla specificità del sito in analisi. Se l'AnOM non è presente, non rimane che considerare le nuove misure come rappresentative del fondo naturale ed aggiornare quindi i rispettivi NBL. Se la presenza di AnOM è verificata si suggerisce di avviare la caratterizzazione del sito secondo il D. Lgs. 152/06 (siamo comunque nel caso di misure di As, Fe o Mn superiori ai rispettivi NBL, i quali sostituiscono le CSC). Un aspetto chiave della caratterizzazione deve essere quello dell'individuazione della presenza di torbe nel o in prossimità del sito. Se la presenza di torbe non è verificata, le nuove misure sono riconducibili ad un'influenza antropica indiretta (dovuta alla degradazione dell'AnOM presente). In questo caso l'azione suggerita è quella di provvedere alle opere di bonifica per quanto riguarda l'AnOM; bonifica che dovrà proseguire finché le concentrazioni di As, Fe e Mn siano rientrate sotto gli NBL. Nel caso sia verificata la presenza di torbe, stante anche la presenza di AnOM, le nuove misure sono soggette a possibile influenza antropica sulle concentrazioni di As, Fe e Mn; sono necessarie ulteriori analisi approfondite per cercare di identificare i diversi contributi (naturale, dalle torbe, e antropico, dall'AnOM). In questo caso si suggerisce comunque di effettuare la bonifica dell'AnOM presente e di mantenere un monitoraggio su medio/lungo periodo per controllare le concentrazioni di As, Fe e Mn.

Conclusioni

Il presente lavoro ha esposto una procedura per la gestione di potenziali contaminazioni da As, Fe e Mn nella bassa Pianura Padana che è stata sviluppata nel contesto del caso studio di Cremona, dove sono stati analizzati dinamica ed origine delle alte concentrazioni di As, Fe e Mn. Il caso di Cremona ha messo in luce che l'origine di questi tre elementi è prettamente naturale, ma che allo stesso tempo, si possono registrare delle influenze locali di origine antropica. La procedura presentata va a supportare l'identificazione dei diversi contributi naturali ed antropici sulle concentrazioni di As, Fe e Mn e l'applicazione del D. Lgs. 152/06 per quanto riguarda la bonifica dei siti contaminati. Le conclusioni principali che

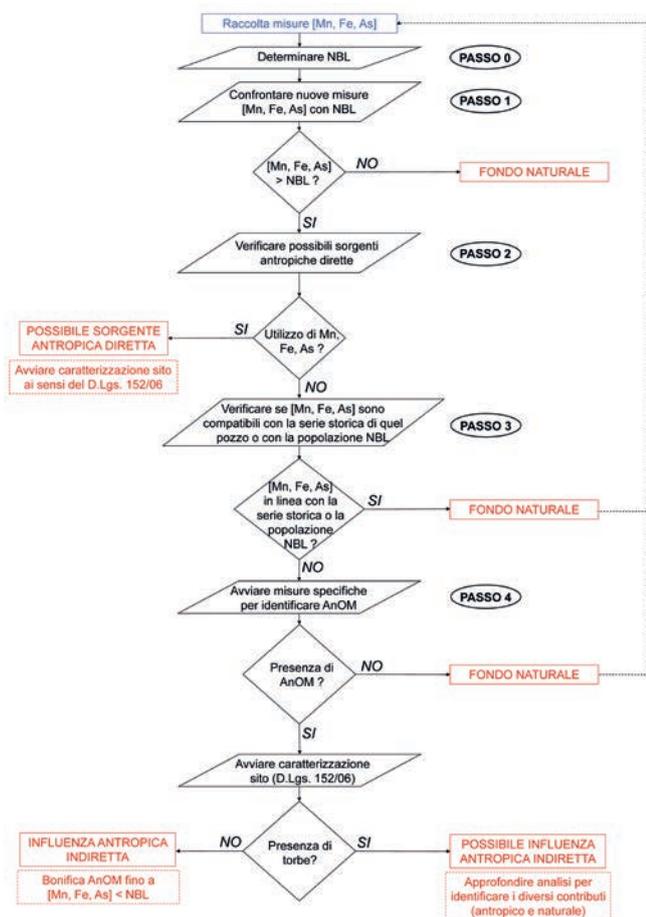


Fig. 4 - Diagramma di flusso della procedura proposta per la gestione di potenzialmente contaminazioni da As, Fe e Mn nella bassa Pianura Padana.

Fig. 4 - Flow chart of the proposed procedure to manage potentially contaminated sites by As, Fe and Mn in the lower Po Plain.

emergono da questo lavoro sono le seguenti:

- la procedura presentata, anche se sviluppata sul caso di Cremona, può essere applicata su tutta la bassa Pianura Padana, considerando infatti la presenza diffusa di alte concentrazioni di As, Fe e Mn di origine naturale (dimostrata ormai da diversi studi in letteratura) e, allo stesso tempo, di attività produttive che possono costituire potenziali sorgenti dirette/influenze indirette antropiche su tutto il territorio della bassa Pianura Padana;
- la procedura costituisce un elemento di supporto per gli Enti locali territoriali per la corretta applicazione del D. Lgs. 152/06; in questo senso la procedura garantisce l'avvio delle pratiche amministrative per siti contaminati solo dove veramente necessario, contribuendo all'ottimizzazione delle risorse economiche ed umane sia per i privati che per gli Enti; nello specifico della Provincia di Cremona, l'applicazione operativa della presente procedura è in corso di valutazione.

Ringraziamenti: Si ringrazia la Provincia di Cremona che ha finanziato lo studio tramite la collaborazione scientifica n. 7-19-2009100-2, in particolare il Dott. Andrea Azzoni, la Dott.ssa Barbara Pisaroni e la Dott.ssa Giuseppina Demicheli.

BIBLIOGRAFIA

- Aiuppa A., Avino R., Brusca L., Caliro S., Chiodini G., D'Alessandro W., Favara R., Federico C., Ginevra W., Inguaggiato S., Longo M., Pecoraino G., Valenza M. (2006). Mineral control of arsenic content in thermal waters from volcano-hosted hydrothermal systems: Insights from island of Ischia and Phlegrean Fields (Campanian Volcanic Province, Italy). *Chemical Geology* 229 (4): 313-330. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.11.004
- Aiuppa A., D'Alessandro W., Federico C., Palumbo B., Valenza M. (2003). The aquatic geochemistry of arsenic in volcanic groundwaters from southern Italy. *Applied Geochemistry* 18 (9): 1283-1296. doi:10.1016/S0883-2927(03)00051-9
- Baedecker M.J., Cozzarelli I.M., Eganhouse R.P., Siegel D.I., Bennett P.C. (1993). Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer—III. Biogeochemical reactions and mass balance modeling in anoxic groundwater. *Applied Geochemistry* 8 (6): 569-586. doi:10.1016/0883-2927(93)90014-8
- Baiocchi A., Lotti F., Piscopo V. (2011). Influence of hydrogeological setting on the arsenic occurrence in groundwater of the volcanic areas of central and southern Italy. *Aqua Mundi* 2 (2): 131-142. doi:10.4409/Am-035-11-0035
- Baldantoni E., Ferronato A. (1995). Presenza di arsenico nelle acque di falda del Mediobrenta: aspetti ambientali e sanitari "Occurrence of arsenic in the Mediobrenta groundwater: environmental and health". *Quaderni di Geologia Applicata S2*: 2.421-2.427.
- Bartolucci E., Bussettini M., Calace N., D'Aprile L., Fratini M., Guerra M., Marangio L., Pirani G., Vecchio A. (2009). Protocollo per la definizione dei valori di fondo per le sostanze inorganiche nelle acque sotterranee "Protocol for defining background levels for inorganic species in groundwater". ISPRA - Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali, Settore Siti Contaminati.
- Bassi G. (2001). Studio geologico del territorio comunale "Geological study of the municipal territory". Comune di Cremona, Cremona.
- Berbenni P., Pollice A., Canziani R., Stabile L., Nobili F. (2000). Removal of iron and manganese from hydrocarbon-contaminated groundwaters. *Bioresource Technology* 74 (2): 109-114. doi:10.1016/S0960-8524(00)00003-1
- Beretta G.P., Francani V., Fumagalli L. (1992). Studio Idrogeologico della Provincia di Cremona "Hydrogeological study of the Province of Cremona". Pitagora Ed., Bologna.
- Bianchi A., Pezzer G. (1999). Il monitoraggio dell'arsenico nelle acque sotterranee della pianura mantovana e bergamasca: aspetti idrogeologici e idrochimici "Groundwater arsenic monitoring in the Po Plain, Mantova and Bergamo: hydrogeological and hydrochemical aspects". *Quaderni di Geologia Applicata S2*: 3.61-3.72.
- Bonomi T., Cavallin A., De Amicis M. (1995). Un database per pozzi: Tangram "A well database: Tangram". *Quaderni di Geologia Applicata S3*: 3.461-3.465.
- Bonomi T., Cavallin A., De Amicis M. (1999). Banca dati idrochimica applicata ai pozzi: protocollo informatico e prototipo di applicazione "Hydrochemical database applied to wells: computer register and application prototype". *Quaderni di Geologia Applicata S2*: 3.73-3.77.

- Burgess W.G., Pinto L. (2005). Preliminary observations on the release of arsenic to groundwater in the presence of hydrocarbon contaminants in UK aquifers. *Mineralogical Magazine* 69 (5) :887-896. doi:10.1180/0026461056950296
- Carraro A., Fabbri P., Giarretta A., Peruzzo L., Tateo F., Tellini F. (2013). Arsenic anomalies in shallow Venetian Plain (Northeast Italy) groundwater. *Environmental Earth Sciences* 70: 3067-3084. doi:10.1007/s12665-013-2367-2
- Cohen S.M., Arnold L.L., Beck B.D., Lewis A.S., Eldan M. (2013). Evaluation of the carcinogenicity of inorganic arsenic. *Critical Reviews in Toxicology* 43 (9): 711-752. doi:10.3109/10408444.2013.827152
- Ferguson J.F., Gavis J. (1972). A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Research* 6 (11): 1259-1274. doi:10.1016/0043-1354(72)90052-8
- Franconi V., Beretta G.P., Bareggi A., Nobile A., Cremonini Bianchi M., Cattaneo F. (1994). Aspetti idrogeologici del problema della presenza di azoto ammoniacale nelle acque sotterranee della provincia di Cremona "Hydrogeological aspects of the occurrence of ammonium in groundwater in the province of Cremona". Pitagora Ed., Bologna
- Giuliano G., Mari G.M., Cavallin A., De Amicis M. (1998). Ricerca sulla vulnerabilità naturale e sul rischio di inquinamento delle acque sotterranee nella pianura padana e veneto friulana: carta della infiltrabilità regionale, carta idrogeologica regionale, Carta della vulnerabilità regionale (scala 1:500.000) "Research on the natural vulnerability and the groundwater pollution risk in the Po and Venetian Plain: regional maps of infiltrability, hydrogeology and vulnerability (scale 1:500.000)". Memorie Descrittive della Carta Geologica d'Italia 56: 1-102.
- Guffanti S., Pilla G., Sacchi E., Ughini S. (2010). Characterization of the quality and origin of groundwater of Lodigiano (Northern Italy) with hydrochemical and isotopic instruments. *Italian Journal of Engineering Geology and Environment* 1: 65-78. doi:10.4408/IJEGE.2010-01.O-05
- Kendall M.G. (1955). *Rank Correlation Methods*. Griffin, London
- Mann H.B. (1945). Nonparametric tests against trend. *Econometrica* 13: 245-259.
- Mann H.B., Whitney D.R. (1947). On a Test of Whether one of Two Random Variables is Stochastically Larger than the Other. *Annals of Mathematical Statistics* 18 (1): 50-60. doi:10.1214/aoms/1177730491
- McArthur J.M., Banerjee D.M., Hudson-Edwards K.A., Mishra R., Purohit R., Ravenscroft P., Cronin A., Howarth R.J., Chatterjee A., Talukder T., Lowry D., Houghton S., Chadha D.K. (2004). Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic ground water: the example of West Bengal and its worldwide implications. *Applied Geochemistry* 19 (8): 1255-1293. doi:10.1016/j.apgeochem.2004.02.001
- McMahon P.B., Chapelle F.H. (2008). Redox Processes and Water Quality of Selected Principal Aquifer Systems. *Ground Water* 46 (2): 259-271. doi:10.1111/j.1745-6584.2007.00385.x
- Molinari A., Guadagnini L., Marcaccio M., Straface S., Sanchez-Vila X., Guadagnini A. (2013). Arsenic release from deep natural solid matrices under experimentally controlled redox conditions. *Science of the Total Environment* 444: 231-240. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.11.093
- Muller D., Blum A., Hart A., Hookey J., Kunkel R., Scheidleder A., Tomlin C., Wendland F. (2006). Final proposal for a methodology to set up groundwater threshold values in Europe. Report to EU project BRIDGE, Deliverable D18.
- Nriagu J.O., Bhattacharya P., Mukherjee A.B., Bundschuh J., Zevenhoven R., Loeppert R.H. (2007). Arsenic in soil and groundwater: an overview. In: Bhattacharya P. et al. (ed.) *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, Volume 9. Elsevier, pp 3-60. doi:10.1016/S1875-1121(06)09001-8
- Petrucci F., Tagliavini S. (1969). Note illustrative della Carta Geologica d'Italia, Foglio 61, Cremona "Illustrative notes of geological map of Italy, Map 61, Cremona". Poligrafica & Cartevalori, Ercolano.
- Preziosi E., Giuliano G., Vivona R. (2010). Natural background levels and threshold values derivation for naturally As, V and F rich groundwater bodies: a methodological case study in Central Italy. *Environmental Earth Sciences* 61 (5): 885-897. doi:10.1007/s12665-009-0404-y
- Preziosi E., Parrone D., Del Bon A., Ghergo S. (2014). Natural background level assessment in groundwaters: probability plot versus pre-selection method. *Journal of Geochemical Exploration* 143: 43-53. doi:10.1016/j.gexplo.2014.03.015
- Ravenscroft P., Brammer H., Richards K. (2009). *Arsenic Pollution: A Global Synthesis*. Wiley-Blackwell, Chichester.
- Regione Lombardia, Eni Divisione Agip (2002). *Geologia degli acquiferi padani della Regione Lombardia "Geology of Po Plain aquifers in Lombardy region"*. S.E.L.C.A., Firenze.
- Rotiroti M., Bonomi T., Fumagalli L. (2013). An integrated approach to assess origin and mobilization of As, Fe and Mn in groundwater: the case study of Cremona (northern Italy). *Geophysical Research Abstracts* 15: 11097.
- Rotiroti M., Bonomi T., Fumagalli L., Azzoni A., Pisaroni B., Demicheli G. (2012a). Approccio metodologico nell'analisi di fenomeni di contaminazione da Arsenico, Ferro e Manganese nelle falde superficiali, il caso del territorio di Cremona "A method to analyse arsenic, iron and manganese groundwater contamination, the Cremona area case". *Engineering Hydro Environmental Geology* 15: 117-128.
- Rotiroti M., Bonomi T., Fumagalli L., Azzoni A., Pisaroni B., Demicheli G. (2012b). Origine e dinamica della contaminazione da ferro, manganese, arsenico ed ammonio in acque sotterranee superficiali, il caso di Cremona "Origin and dynamics of iron, manganese, arsenic and ammonium contamination in shallow aquifer, the case of Cremona". *Engineering Hydro Environmental Geology* 14 (B): 205-206.
- Rotiroti M., Fumagalli L. (2013). Derivation of preliminary natural background levels for naturally Mn, Fe, As and NH₄⁺ rich groundwater: the case study of Cremona area (Northern Italy). *Rendiconti Online Società Geologica Italiana* 24: 284-286.
- Rotiroti M., Sacchi E., Fumagalli L., Bonomi T. (2014). Origin of arsenic in groundwater from the multi-layer aquifer in Cremona (northern Italy). *Environmental Science & Technology* 48 (10): 5395-5403. doi:10.1021/es405805v
- Scialoja M.G. (ed.) (2005). Presenza e diffusione dell'arsenico nel sottosuolo e nelle risorse idriche italiane "Occurrence and distribution of arsenic in sediments and water resources of Italy" I Quaderni di ARPA, Arpa Emilia-Romagna, Bologna.
- Shapiro S.S., Wilk M.B. (1965). An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika* 52 (3-4): 591-611.
- Tuccillo M.E., Cozzarelli I.M., Herman J.S. (1999). Iron reduction in the sediments of a hydrocarbon-contaminated aquifer. *Applied Geochemistry* 14 (5): 655-667. doi:10.1016/S0883-2927(98)00089-4
- Vivona R., Preziosi E., Madé B., Giuliano G. (2007). Occurrence of minor toxic elements in volcanic-sedimentary aquifers: a case study in central Italy. *Hydrogeology Journal* 15 (6): 1183-1196. doi:10.1007/s10040-007-0169-x
- Zavatti A., Attramini D., Bonazzi A., Boraldi V., Malagò R., Martinelli G., Naldi S., Patrizi G., Pezzerà G., Vandini W., Venturini L., Zuppi G.M. (1995). La presenza di Arsenico nelle acque sotterranee della Pianura Padana: evidenze ambientali e ipotesi geochemiche "Occurrence of groundwater arsenic in the Po Plain: environmental evidences and geochemical hypothesis". *Quaderni di Geologia Applicata* S2: 2.301-2.326.