

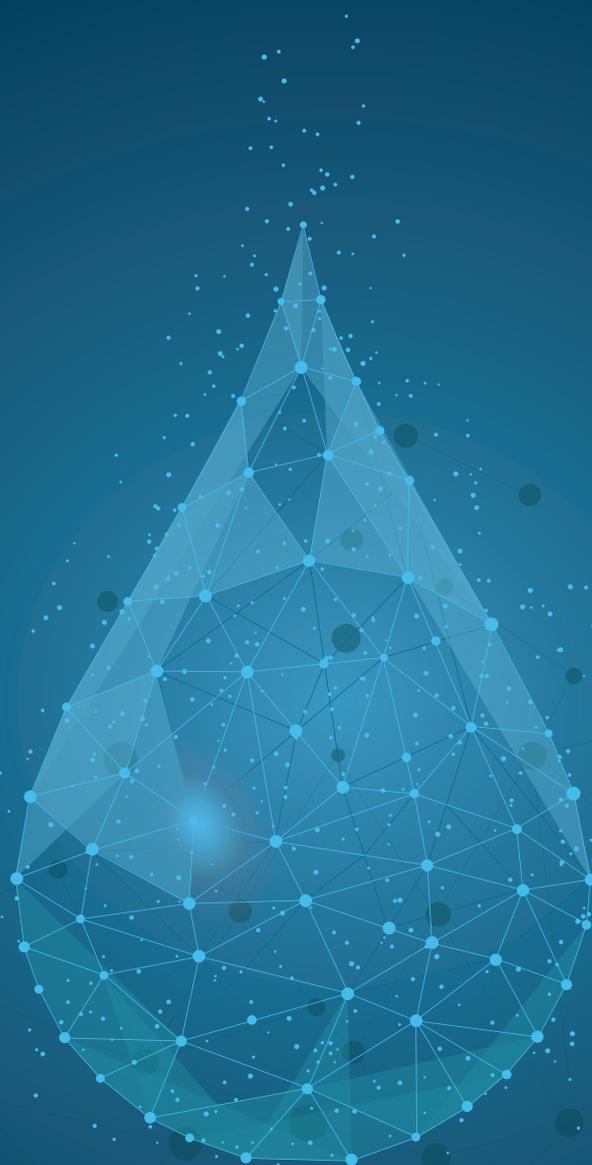
SALUTE E SICUREZZA NELLE BIOTECNOLOGIE INDUSTRIALI

INAIL

Sostenibilità di processi di bonifica di acque
di falda mediante utilizzo di composti bio-based

APPLICAZIONI E SICUREZZA

2024



COLLANA **SALUTE E SICUREZZA**

SALUTE E SICUREZZA NELLE BIOTECNOLOGIE INDUSTRIALI

INAIL

Sostenibilità di processi di bonifica di acque
di falda mediante utilizzo di composti bio-based

APPLICAZIONI E SICUREZZA

2024

Pubblicazione realizzata da

Inail

Dipartimento innovazioni tecnologiche e sicurezza degli impianti, prodotti e insediamenti antropici (Dit)

Autori

Biancamaria Pietrangeli¹, Lucia Cavalca³, Giovanni Pietro Beretta⁴, Marco Masetti⁴, Daniele Pedretti⁴, Martina Bertolini³, Giulia Casiraghi⁴, Simone Varisco⁴, Sarah Zecchin³, Simona Berardi¹, Emma Incocciati²

Responsabili scientifici

Biancamaria Pietrangeli¹, Lucia Cavalca³

¹ Inail, Settore Ricerca, Dipartimento innovazioni tecnologiche e sicurezza degli impianti, prodotti e insediamenti antropici

² Inail, Consulenza tecnica per la salute e la sicurezza

³ Università degli Studi di Milano - Dipartimento di scienze per gli alimenti, la nutrizione e l'ambiente

⁴ Università degli Studi di Milano - Dipartimento di scienze della terra "Ardito Desio"

Collaborazioni

Maurizio Agosta, Laura Ferrari, Andrea Alessandro Del Frate, Christian Nielsen, Giacinto Carnevale

per informazioni

Inail - Dipartimento innovazioni tecnologiche e sicurezza degli impianti, prodotti e insediamenti antropici
via Roberto Ferruzzi, 38/40 - 00143 Roma
dit@inail.it
www.inail.it

© 2024 Inail

ISBN 978-88-7484-842-3

Gli autori hanno la piena responsabilità delle opinioni espresse nella pubblicazione, che non vanno intese come posizioni ufficiali dell'Inail.

Le pubblicazioni vengono distribuite gratuitamente e ne è quindi vietata la vendita nonché la riproduzione con qualsiasi mezzo. È consentita solo la citazione con l'indicazione della fonte.

Progetto Inail Bric 2019 - ID 52 “Potenziamento in-situ della dealogenazione microbica in acque di falda mediante utilizzo di componenti bio-based”

Responsabili scientifici

Prof.ssa Lucia Cavalca

Università degli Studi di Milano - Dipartimento di Scienze per gli Alimenti, la Nutrizione e l'Ambiente

Dott.ssa Biancamaria Pietrangeli

Inail, Settore Ricerca, Dipartimento innovazioni tecnologiche e sicurezza degli impianti, prodotti e insediamenti antropici

INAIL

ISTITUTO NAZIONALE PER L'ASSICURAZIONE
CONTRO GLI INFORTUNI SUL LAVORO



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO
DIPARTIMENTO DI SCIENZE PER GLI ALIMENTI,
LA NUTRIZIONE E L'AMBIENTE



DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA
“ARDITO DESIO”



Premessa

L'attività di ricerca del Laboratorio X "Sicurezza delle tecnologie per lo sviluppo sostenibile" del Dipartimento Innovazioni Tecnologiche (Dit) dell'INAIL nel settore delle biotecnologie industriali, è focalizzata sulla salute e sicurezza sul lavoro ed esamina, in particolar modo, gli impianti ed i processi biotecnologici.

Nell'ambito della Ricerca scientifica del Piano di attività 2019-2021, il Laboratorio X ha proposto il Progetto Bric 2019 - ID 52 "Potenziamento in-situ della dealogenazione microbica in acque di falda mediante utilizzo di composti bio-based" per lo sviluppo di processi di biorisanamento secondo modelli di economia circolare e sostenibilità.

Nel corso degli anni è cresciuta infatti la richiesta di una gestione sostenibile delle bonifiche, secondo la quale le esigenze di risanamento ambientale e di sicurezza igienico-sanitaria siano coniugate con costi accettabili e recupero economico delle aree bonificate. In questo senso, la bonifica dei siti contaminati diventa un tassello importante di uno sviluppo basato sui principi della Economia Circolare, consentendo il recupero di porzioni di territorio a nuovi usi produttivi (industriali, ma anche commerciali e residenziali), diminuendo al contempo la richiesta ex novo di aree di maggior pregio.

Integrare i principi della sostenibilità negli interventi di bonifica significa individuare le migliori soluzioni in termini di impatto ambientale, sociale e territoriale.

La bonifica delle acque di falda è spesso un processo complesso che richiede lunghi tempi di realizzazione: un approccio a lungo termine nella pianificazione e nell'implementazione è essenziale per garantire risultati efficaci e duraturi.

La sostenibilità nella gestione delle bonifiche delle acque di falda contaminate è un tema critico e di crescente rilevanza, poiché la protezione e il ripristino delle risorse idriche sono fondamentali per garantire la salute umana, la biodiversità e il benessere dell'ecosistema. Un approccio alla bonifica basato sull'ecosistema implica la comprensione e la considerazione dei processi naturali dell'ecosistema locale, in modo da migliorare la resilienza ecologica dell'area bonificata e promuovere il recupero naturale dell'ambiente.

Individuare tecnologie di bonifica sostenibili significa prevedere l'impiego di tecnologie a basso impatto ambientale, il ricorso a fonti energetiche rinnovabili e

l'utilizzo di materiali ecocompatibili, prevedendo l'impiego di metodi biologici o altre tecnologie innovative che riducono la necessità di scavi e movimentazione di terra.

La sicurezza sul lavoro è una componente fondamentale della sostenibilità sociale, poiché coinvolge la tutela dei lavoratori e delle comunità da eventuali impatti negativi derivanti dall'ambiente lavorativo. Essa non riguarda solo i lavoratori direttamente coinvolti, ma anche la comunità circostante. Incidenti o inquinamento derivanti da pratiche non sicure sul lavoro possono avere un impatto negativo sulla salute e sull'ambiente limitrofo. Pertanto, garantire la sicurezza sul lavoro è una forma di responsabilità sociale nei confronti delle comunità locali.

In tale contesto si colloca il progetto Inail Bric 2019 - ID 52 che ha avuto l'obiettivo primario di determinare l'efficacia della biostimolazione sulla degradazione dei solventi clorurati in acque di falda in condizioni di anaerobiosi e aerobiosi e di valutare la sostenibilità del processo in termini di sicurezza ambientale e occupazionale. Il progetto ha sviluppato nuove evidenze sperimentali e dati derivanti dal monitoraggio della bonifica di un sito su scala reale.

Indice

1. INTRODUZIONE	9
2. OBIETTIVI	11
3. ARTICOLAZIONE DEL PROGETTO	12
3.1 Il sito	12
3.2 Stimolazione della dealogenazione riduttiva microbica	14
3.2.1 <i>Selezione e valutazione di composti bio-based</i>	14
3.2.2 <i>Effetti sulle comunità microbiche del sito</i>	18
3.3 Biodegradazione aerobica del cloruro di vinile	29
3.3.1 <i>Selezione di microrganismi aerobici degradanti il cloruro di vinile</i>	30
3.3.2 <i>Processi microbici di degradazione del cloruro di vinile in campo</i>	32
4. ANALISI SPAZIO-TEMPORALE DELLA QUALITÀ DELLA FALDA	39
4.1 Ricostruzione geostatistica della distribuzione di cloroeteni nel sito	39
4.2 Variabilità spaziale dei parametri idrodinamici della falda	42
4.3 Tasso di biodegradazione ed efficienza delle biobarriere	44
5. MODELLAZIONE NUMERICA DEL FLUSSO DELLA FALDA E ANALISI ISOTOPICHE	49
5.1 Implementazione di un modello numerico di flusso	49
5.2 Analisi isotopiche composto-specifiche (CSIA) di carbonio ($\delta^{13}C$) e cloro ($\delta^{37}Cl$)	52
6. PREMESSE GENERALI SULL'ANALISI DI RISCHIO	65
6.1 Valutazione comparata dell'efficienza delle tecniche di bonifica	66
6.2 Analisi comparata del rischio	73
7. VALUTAZIONE DEL RISCHIO CHIMICO PROFESSIONALE: PROCESSI TAF E BIOBARRIERE A CONFRONTO	80
7.1 Obiettivo dello studio	80
7.2 Premessa legislativa	80
7.3 Trattamento Acque di Falda-TAF	82
7.3.1 <i>Descrizione dell'impianto</i>	82
7.3.2 <i>Gestione operativa del TAF</i>	86
7.3.3 <i>Personale e mezzi per la gestione delle attività</i>	87
7.3.4 <i>Valutazione del rischio professionale da sostanze pericolose</i>	88
7.4 Trattamento biologico in situ (biobarriere)	101
7.4.1 <i>Barriera biologica anaerobica</i>	102
7.4.2 <i>Barriera biologica aerobica</i>	105
7.4.3 <i>Gestione operativa delle biobarriere</i>	107
7.4.4 <i>Valutazione del rischio professionale da sostanze pericolose</i>	108
8. CONCLUSIONI DEL PROGETTO	112
BIBLIOGRAFIA	116

1. Introduzione

Gli idrocarburi alifatici clorurati contaminano suoli e acque sotterranee a causa del fenomeno di lisciviazione da siti industriali e discariche e di smaltimenti impropri. Si stima che in Europa vi siano 650.000 siti contaminati che necessitano di interventi di bonifica, di cui 2.600 solo in Italia (JRC, 2018). In particolare, i composti organici clorurati sono presenti nel 10% delle acque contaminate e nell'8% dei suoli contaminati (JRC, 2014). Le direttive europee specifiche per le acque indicano il tetracloroetilene (PCE) e il tricloroetilene (TCE) quali contaminanti prioritari (UE, 2006/118/EC).

I solventi clorurati sono composti recalcitranti ai trattamenti tradizionali ma sono efficacemente trasformati dai microorganismi. In particolare, i cloroeteni (CE) alto clorurati possono essere degradati in condizioni anaerobiche da batteri che respirano questi composti (organo-halide respiring bacteria, OHRB) attraverso dechlorurazione riduttiva, mentre i CE basso clorurati possono essere mineralizzati in condizioni aerobiche attraverso processi di ossidazione.

La dechlorurazione riduttiva è una respirazione anaerobica basata sull'uso dei CE come accettori di elettroni e dell'idrogeno come donatore di elettroni. Durante la dechlorurazione, ogni atomo di cloro è sostituito da un atomo di idrogeno, permettendo la trasformazione da tetracloroetene (PCE) a tricloroetene (TCE), *cis*-dicloroetene (*cis*-DCE), cloruro di vinile (VC) e infine etene. La dechlorurazione riduttiva è molto efficace per le molecole alto clorurate (PCE e TCE) ma non per le basso clorurate (*cis*-DCE e VC) determinando frequentemente, nei siti interessati, accumuli di questi composti. La disponibilità di idrogeno è un fattore molto importante per l'attività di dechlorurazione, in quanto i batteri dechloruranti competono con i batteri metanogeni e solfato-riduttori per l'uso dell'idrogeno.

I geni coinvolti in questa via degradativa appartengono alla classe delle reduttasi: tetrachloroethene reductive dehalogenase (*pceA*), trichloroethene reductive dehalogenase (*tceA*), vinyl chloride reductase (*bvcA* and *vcrA*). La reduttasi codificata da *pceA* catalizza la riduzione da PCE a TCE, quella codificata da *tceA* la riduzione da TCE a *cis*-DCE e da *cis*-DCE a VC, quella codificata da *bvcA* la riduzione da *cis*-DCE a VC e da VC a etene, e quella codificata da *vcrA* catalizza la riduzione da VC a etene. I batteri conosciuti in grado di dechlorurare i cloroeteni sono: *Dehalococcoides* (*Dhc*) e *Dehalobium* appartenenti al phylum Chloroflexi; *Desulfitobacterium*, *Dehalobacter* e *Clostridium* appartenenti a Firmicutes; *Comamonas*, *Geobacter*, *Desulfomonile*, *Desulfuromonas*, *Sulfurospirillum*, *Enterobacter* and *Shewanella* appartenenti alla classe Proteobacteria. Sono conosciuti solo pochi batteri in grado di portare a termine la dechlorurazione con la produzione di etene come prodotto finale: *Dehalococcoides mccartyi* strain BTF08,

Dehalococcoides mccartyi strain 195 e Candidatus *Dehalogenimonas etheniformans*. La comunità microbica coinvolta nella dechlorurazione non è composta soltanto da batteri in grado di dechlorurare i cloroeteni ma da microorganismi che giocano diversi ruoli: microorganismi fermentanti che producono H₂, microorganismi che proteggono i batteri dechloruranti dall'O₂ o batteri in grado di produrre la cobalamina, cofattore fondamentale per l'attività delle riduttasi.

Per migliorare l'attività batterica di dechlorurazione, si può aggiungere alla matrice contaminata un substrato per stimolarne l'efficienza. Si usano composti che possono essere fermentati dai microorganismi per produrre equivalenti riducenti creando un ambiente riducente adatto all'attività di dechlorurazione. Il substrato fornisce il donatore di elettroni ma anche le fonti di carbonio. La scelta del substrato è fondamentale per la riuscita dell'intervento di biorisanamento. Devono essere rispettate diverse caratteristiche in base alle peculiarità geologiche e idrogeologiche del sito contaminato e alla natura dei composti contaminati. Negli anni sono stati testati molti substrati, quasi sempre composti prodotti specificamente per l'uso nel settore di risanamento. Nell'ottica di diminuire l'impatto ambientale degli interventi di risanamento, si stanno cercando substrati adatti a questo utilizzo nelle biomasse di scarto delle industrie alimentari.

L'accumulo di CE basso clorurati nei siti contaminati è un importante aspetto nell'intervento di biorisanamento di siti anaerobici quali gli acquiferi profondi. Al fine di ridurre efficacemente le concentrazioni, è possibile sfruttare reazioni metaboliche e co-metaboliche aerobiche. Alcuni batteri aerobi, infatti, utilizzano il VC (e in maniera analoga l'etene) come fonte di carbonio ed energia, producendo acqua, anidride carbonica e cloro. Di questa via degradativa sono noti solo i primi due enzimi: alchene monossigenasi (AkMO) ed epossilcano transferasi coenzima M (EaCoMT), codificati dai geni *etnABCD* e *etnE*, rispettivamente. Gli altri passaggi della via degradativa sono per ora solo ipotizzati. Diversi generi batteri sono conosciuti per la loro capacità di degradazione del VC: *Mycobacterium*, *Nocardioides* e *Rhodococcus* appartenenti al phylum *Actinobacteriota*, e *Pseudomonas*, *Ochrobactrum*, *Ralstonia*, *Brevundimonas* e *Rhodoferax* appartenenti al phylum *Proteobacteria*.

2. Obiettivi

Il progetto “Potenziamento in-situ della dealogenazione microbica in acque di falda mediante utilizzo di composti bio-based” si proponeva di determinare l’effetto di biostimolazione sulla degradazione dei solventi clorurati in condizioni di anaerobiosi e aerobiosi mediante analisi di laboratorio e in campo in un’ottica multidisciplinare. Attraverso il monitoraggio geochimico, idrogeologico, l’analisi di rischio e indagini di tipo microbiologico e di genomica ambientale, il progetto ha avuto la finalità di supportare, con rilevazioni sito-specifiche, l’efficacia dell’utilizzo di bio-barriere reattive permeabili nella bonifica biologica degli acquiferi contaminati da solventi clorurati. Inoltre, lo studio ha avuto l’obiettivo di dimostrare l’efficacia dell’accoppiamento di un trattamento aerobico a valle di quello anaerobico nell’abbattimento completo del cloruro di vinile.

In un’ottica di economia circolare e in linea con le strategie tracciate dal Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza (PNRR), diversi composti bio-based provenienti da scarti dell’industria alimentare o da processi di biorefinery sono stati testati a scala di microcosmo al fine di valutare il loro effetto sul processo di dealogenazione riduttiva (Obiettivo Specifico 1). Inoltre, al fine di verificare la possibilità di degradare completamente anche gli intermedi di degradazione basso clorurati, sono stati analizzati i processi di mineralizzazione aerobica del cloruro di vinile, caratterizzando batteri aerobi presenti nel sito e coinvolti in questi processi (Obiettivo Specifico 3).

In campo, sono stati determinati gli effetti dell’iniezione di un composto bio-based sull’attività batterica di dealogenazione riduttiva e dell’iniezione di aria e nutrienti sulla biodegradazione aerobica attraverso indagini di ecologia microbica molecolare (Obiettivo Specifico 2), indagini chimiche e rielaborazione di mappe di distribuzione dei contaminanti nell’acquifero (Obiettivo Specifico 4). La biodegradazione dei solventi clorurati è stata anche caratterizzata attraverso l’analisi degli isotopi e la modellazione numerica del trasporto reattivo dei contaminanti in falda (Obiettivo Specifico 5). Infine, è stata sviluppata un’analisi di rischio sanitario e ambientale connesso all’intervento proposto (Obiettivo Specifico 6).

3. Articolazione del progetto

3.1 Il sito

Il sito in esame (Figura 1) è caratterizzato da una grave contaminazione dell'acquifero locale da parte idrocarburi e solventi clorurati, connessa ad un rilascio di percolato da parte di una discarica risalente agli anni '50. Il sottosuolo dell'area in esame è caratterizzato da depositi alluvionali stratificati, caratterizzati da un'alternanza eterogenea di livelli di sabbie limose e limi sabbiosi, con intercalate lenti limoso-argillose all'interno dei livelli sabbioso limosi. Le alternanze di orizzonti sabbiosi e orizzonti limoso-argillosi offrono alla circolazione idrica sotterranea numerosi contrasti di permeabilità necessari alla strutturazione di acquiferi sovrapposti. Nello specifico, l'acquifero interessato dalla contaminazione e oggetto di questo studio è l'acquifero più superficiale costituito da sabbie fini limose e limi sabbiosi (con rare lenti di sabbie medie) che si estende dal piano campagna fino a 9–12 m di profondità. L'acquifero è limitato superiormente (in corrispondenza del piano campagna) da un orizzonte argilloso di spessore variabile (fino a 3 m) e localmente assente, che conferisce allo stesso un comportamento idrodinamico semi-confinato. Esso è delimitato a sud-est da una laguna, a nord-ovest da un canale di scolo il cui carico idraulico è mantenuto inferiore rispetto a quello della laguna tramite un'idrovora che estrae l'acqua dal canale e la reimmette in laguna attraverso un canale di deflusso che delimita l'acquifero a nord-est. Il flusso delle acque sotterranee è quindi diretto dalla laguna verso il canale di scolo (il quale costituisce un asse drenante per le acque di falda), attraversando la discarica, in direzione opposta alla direzione regionale di flusso della falda (dall'entroterra verso il mare).

Il processo di bonifica attivo in sito comprende un sistema di biorisanamento costituito da bio-barriere reattive permeabili e un sistema di trattamento chimico-fisico di pump and treat (P&T). Il sistema di biorisanamento è costituito da due bio-barriere disposte in sequenza e perpendicolarmente alla direzione di flusso delle acque sotterranee. La prima bio-barriera è anaerobica e collocata immediatamente a valle idrogeologico della discarica, che costeggia lungo il lato nordorientale per una lunghezza di 390 m. La bio-barriera è costituita da un totale di 39 pozzi disposti a 10 m l'uno dall'altro. Di questi, 19 pozzi sono adibiti all'estrazione di acqua dall'acquifero e 20 alla reiniezione della medesima acqua, previa addizione di substrato riducente per la stimolazione dell'attività microbica anaerobica. Il volume di acqua in ricircolo per ogni pozzo di iniezione è 0.05–0.07 m³ h⁻¹. Il volume di substrato iniettato nell'acquifero è variabile tra 1.8 e 2.8 L giorno⁻¹. La seconda bio-barriera è aerobica ed è situata a valle idrogeologico rispetto alla prima e si sviluppa parallelamente al canale di scolo per una lunghezza di 400 m. La bio-barriera è costituita da 39 pozzi (19 per estrazione di acqua e 20 per reiniezione dopo il dosaggio con composti a base

di azoto e fosforo, per un tasso di ricircolo medio di $0.93 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ a pozzo) oltre a 60 pozzi di air-sparging che iniettano aria a un tasso medio di $2.04 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Appena a valle della bio-barriera aerobica e parallelamente ad essa è situato un sistema di P&T che tratta le acque uscenti dalle bio-barriere per eliminare i contaminanti residui dal trattamento sequenziale prima di reimmettere le acque nel canale di scolo.

Tutte le analisi comprese nel presente studio sono state condotte lungo le due linee di flusso raffigurate in Figura 1:

- nell'area settentrionale del sito, captata dai piezometri Pz22 (discarica), Pz13 e Pz10 (monte-valle della barriera anaerobica), 206S e AEext4 (monte-valle della barriera aerobica);
- nell'area meridionale del sito captata dai piezometri Pz25 (discarica), Pz16 e Pz3 (monte-valle della barriera anaerobica), N12S e AEext8 (monte-valle della barriera aerobica).

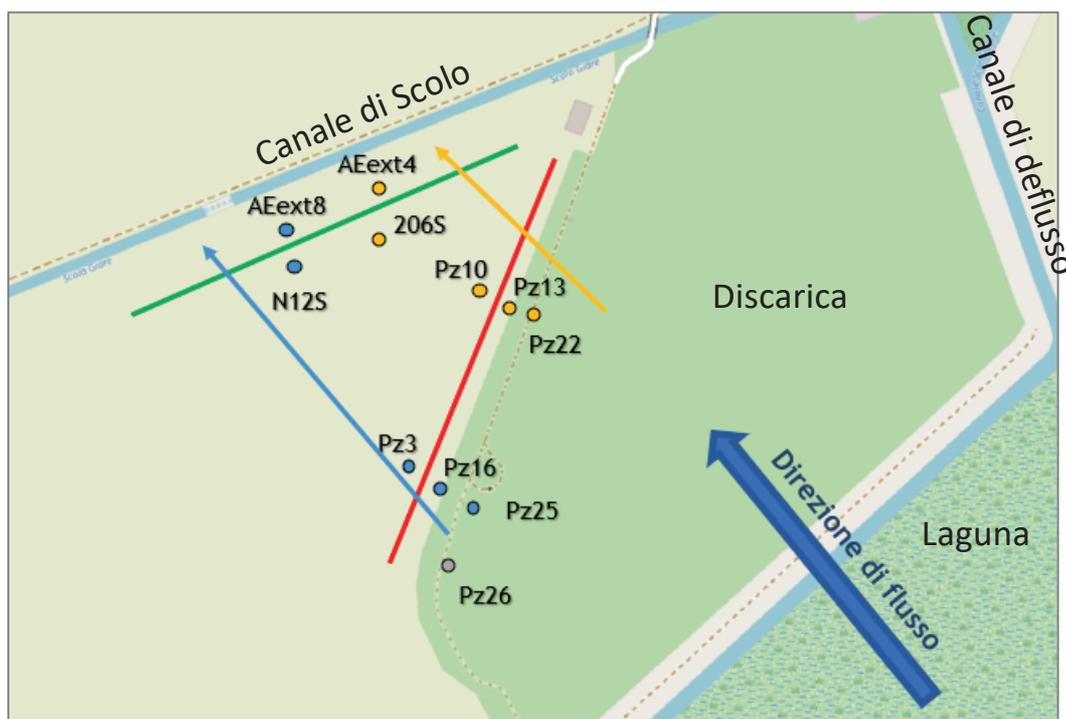


Figura 1. Mappa del sito con indicati i transetti interessati dalle analisi condotte nel presente studio

Nell'ambito del progetto è stata quindi valutata la capacità di composti bio-based di promuovere l'attività biologica di dechlorurazione riduttiva a scala di laboratorio e *in situ*, e di studiarne l'efficacia analizzandone il potenziale rischio mediante monitoraggio idrochimico, microbiologico e modellazione numerica.

3.2 Stimolazione della dealogenazione riduttiva microbica

3.2.1 Selezione e valutazione di composti bio-based

Le acque di falda usate in questa prima fase del lavoro sono state prelevate a 1.5 m dal fondo pozzo nei due piezometri posti nelle vicinanze della discarica (Pz22 e Pz25). Sono stati scelti questi due piezometri perché non influenzati dai trattamenti di biostimolazione messi in atto nel sito.

Per determinare gli effetti di composti riducenti sull'attività di dealogenazione riduttiva, sono stati allestiti microcosmi anaerobici con l'aggiunta di tre diversi substrati: melassa (M), prodotta mediante fermentazione degli scarti di barbabietola e canna da zucchero e cereali; estratto di pomodoro (To), prodotto di scarto del processo di biorefinery di estrazione del licopene, e siero di latte (W), prodotto secondario dell'industria casearia (Tabella 1).

Tabella 1. Caratteristiche dei substrati utilizzati

Substrato	pH	COD (g L ⁻¹)	N-NO ₃ (mg L ⁻¹)	N-NH ₄ (mg L ⁻¹)
Melassa	5	494.5	6200	9660
Estratto di pomodoro	4.67	114±11	88.5±3.5	57.5±0.7
Siero di latte	4.76	453±30	33±4.2	115±1.4

Il volume di substrato aggiunto è stato calcolato in modo da fornire la stessa quantità di COD (chemical oxygen demand) in ogni microcosmo pari a circa 200 mg L⁻¹. Sono stati anche allestiti microcosmi senza l'aggiunta di substrati (GW) e microcosmi abiotici di controllo. Tutti i microcosmi sono stati allestiti in triplicato. Le prove sono state condotte utilizzando acque prelevate al primo e al secondo anno di progetto.

I microcosmi sono stati incubati a temperatura ambiente al buio per 7 mesi e analizzati al tempo iniziale (T0), dopo 4 mesi di incubazione (T4) e al tempo finale (T7). I parametri presi in esame sono stati: ORP (oxidation/reduction potential), pH e concentrazione dei cloroeteni. ORP e pH sono stati misurati con una sonda multi parametrica. Le metodiche utilizzate sono state: EPA 5021A (Environmental Protection Agency, 2014) per la preparazione del campione ed EPA 8260D (Environmental Protection Agency, 2018) per l'analisi chimica mediante gas cromatografia – spettrometria di massa (GC-MS).

Le acque campionate mostravano pH iniziali diversi (6.7 e 7.1), e i diversi sistemi avevano pH compreso tra 5.2 e 7.3. Come atteso a seguito del metabolismo microbico, nel corso dell'incubazione si assisteva ad una progressiva acidificazione.

Solo nei microcosmi di riferimento e nel sistema Pz25+melassa, il pH non variava significativamente (Figura 2). Il valore di ORP decresceva in tutti i microcosmi nei primi 4 mesi di incubazione. La melassa induceva la diminuzione di ORP più rapida, sebbene anche nel riferimento tale diminuzione fosse accentuata (Figura 2).

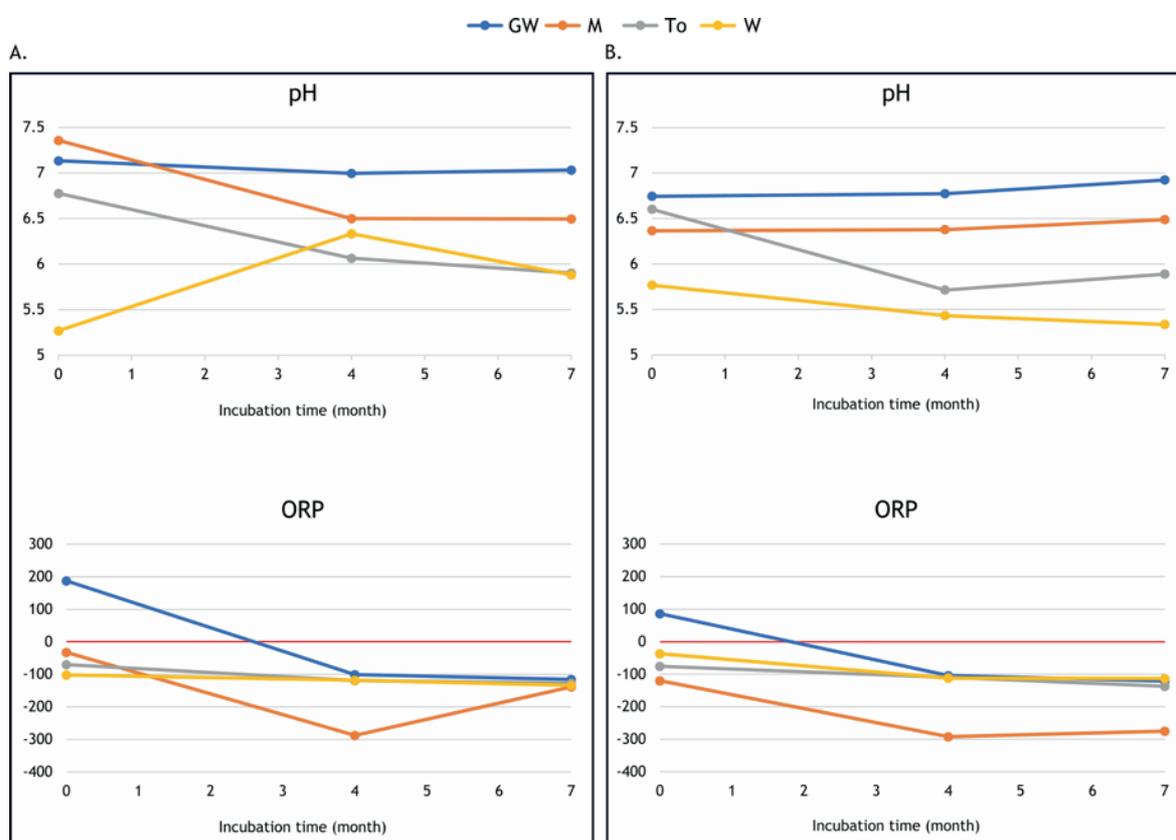


Figura 2. Andamento del pH e dell'ORP nei microcosmi Pz22 (A) e Pz25 (B) durante i mesi di incubazione.

Al tempo iniziale, nell'acqua del piezometro di discarica Pz22, gli eteni clorurati erano dieci volte superiori rispetto a Pz25. Le concentrazioni di PCE (Figura 3) diminuivano significativamente (ANOVA $p < 0.05$) in tutte le tesi durante i primi 4 mesi di incubazione, per rimanere invariate nei restanti 3 mesi.

Il TCE si manteneva perlopiù costante nei 7 mesi di incubazione nella maggior parte dei microcosmi. Dopo 7 mesi di incubazione, tutti i substrati aggiunti determinavano concentrazioni di TCE significativamente (ANOVA $p < 0.05$) inferiori rispetto al controllo non ammendato.

Le concentrazioni di 1,2-*cis*-DCE diminuivano dopo i primi 4 mesi di incubazione in modo non significativo nei microcosmi Pz22 addizionati di melassa e siero, significativamente nei microcosmi Pz25 addizionati e non di melassa. Nei successivi 3 mesi le concentrazioni non variavano.

Il cloruro di vinile si accumulava in tutti i microcosmi Pz22 dopo 4 mesi di incubazione con concentrazioni significativamente maggiori nei controlli non ammendati. Nei microcosmi Pz25 l'aggiunta di melassa e siero di latte portava ad un maggior accumulo di VC dopo 7 mesi.

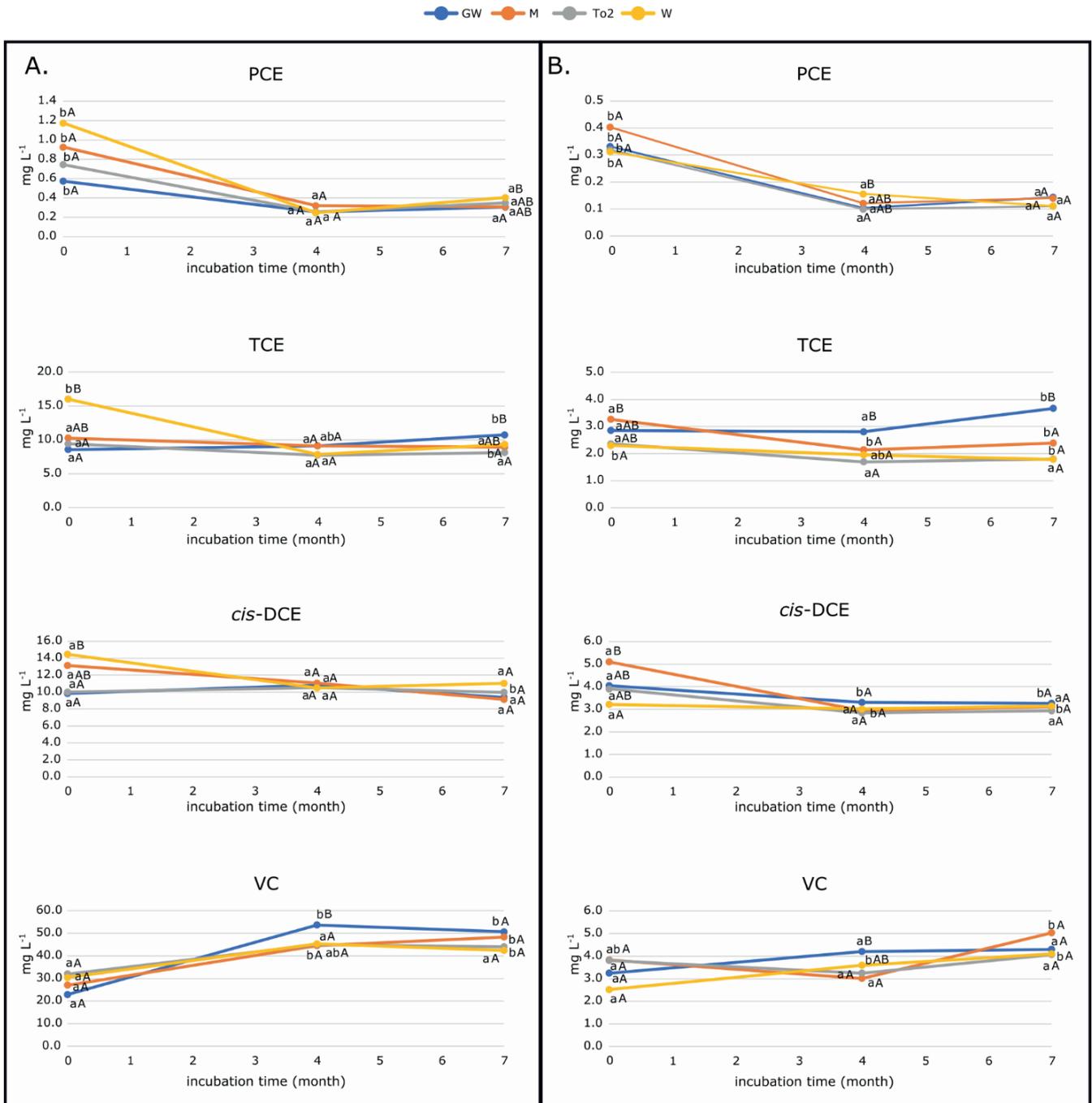


Figura 3. Concentrazione dei cloroeteni nei microcosmi allestiti con l'acqua dei piezometri Pz22 (A) e Pz25 (B) non ammendati o con substrati (M= melassa, To=bucce di pomodoro e W = siero di latte). Lettere maiuscole diverse indicano valori significativamente diversi tra trattamenti (ANOVA $p < 0.05$). Lettere minuscole diverse indicano valori significativamente diversi tra tempi (ANOVA $p < 0.05$).

Le concentrazioni dei cloroeteni sono positivamente correlate fra loro (Figura 4), indicando che i dati ottenuti nella prova svolta sono in accordo con le reazioni note per il processo di dechlorurazione riduttiva. Le concentrazioni di PCE sono positivamente correlate con l'ORP, evidenziando il ruolo fondamentale svolto dall'aggiunta dei substrati nella diminuzione del potenziale redox per la degradazione del PCE. Anche il pH sembrerebbe avere un'influenza sulle concentrazioni di TCE.

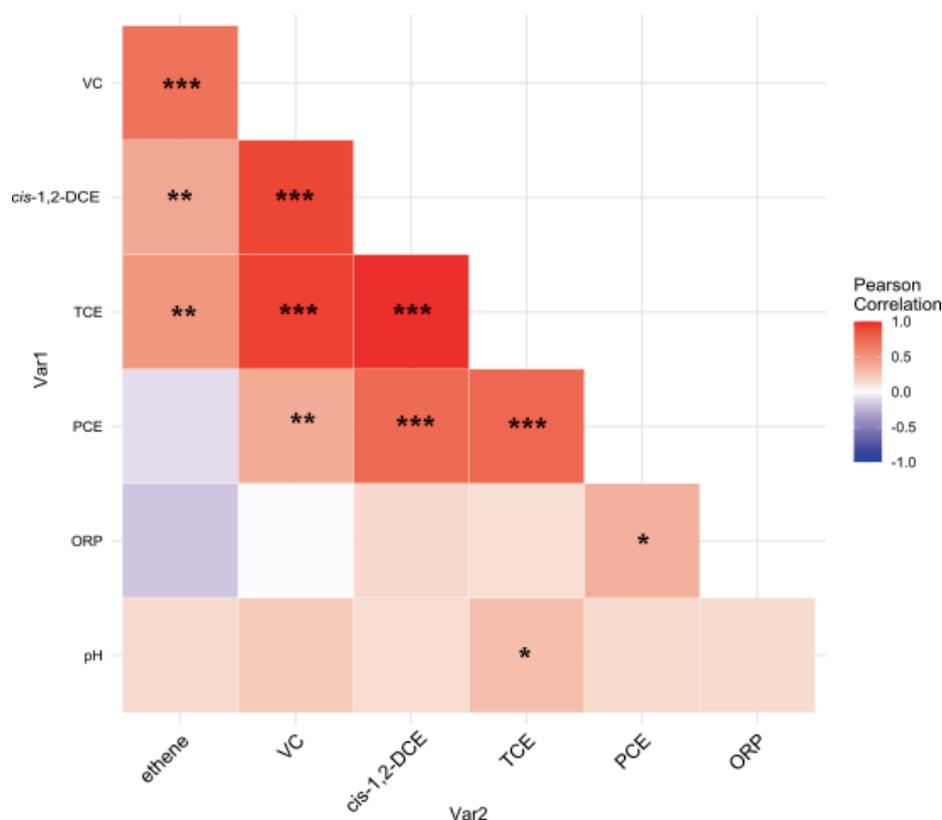


Figura 4. Indice di correlazione di Pearson tra le concentrazioni dei cloroeteni, ORP e pH. Gli asterischi indicano le correlazioni statisticamente significative (* $p \leq 0.05$, ** $p \leq 0.005$ e *** $p \leq 0.0005$).

In conclusione, le analisi hanno mostrato che il processo di dealogenazione e gli effetti positivi dell'aggiunta di substrati riducenti sono evidenti già dopo 4 mesi di incubazione nelle due acque, indipendentemente dal loro grado di contaminazione (Figura 5). Questi sono particolarmente marcati per il composto parentale alto clorurato (PCE), mentre risultano meno evidenti per il TCE e il *cis*-DCE. Questo comportamento potrebbe essere attribuibile alla condizione transiente dei composti influenzati sia dalle reazioni a monte che da quelle a valle. Sebbene tutte le tesi accumulino VC, i substrati promuovono la sua dechlorurazione diminuendone l'accumulo.

Tutti i substrati fermentescibili si sono dimostrati migliorativi dell'attività di dechlorurazione rispetto all'attenuazione naturale. Tali effetti sono risultati più marcati in Pz22 dove le concentrazioni degli eteni clorurati erano superiori.

Rispetto al substrato riducente di riferimento (melassa), l'estratto di pomodoro è risultato essere quello che allo stesso tempo promuove la dechlorurazione senza eccessivi accumuli di cloruro di vinile.

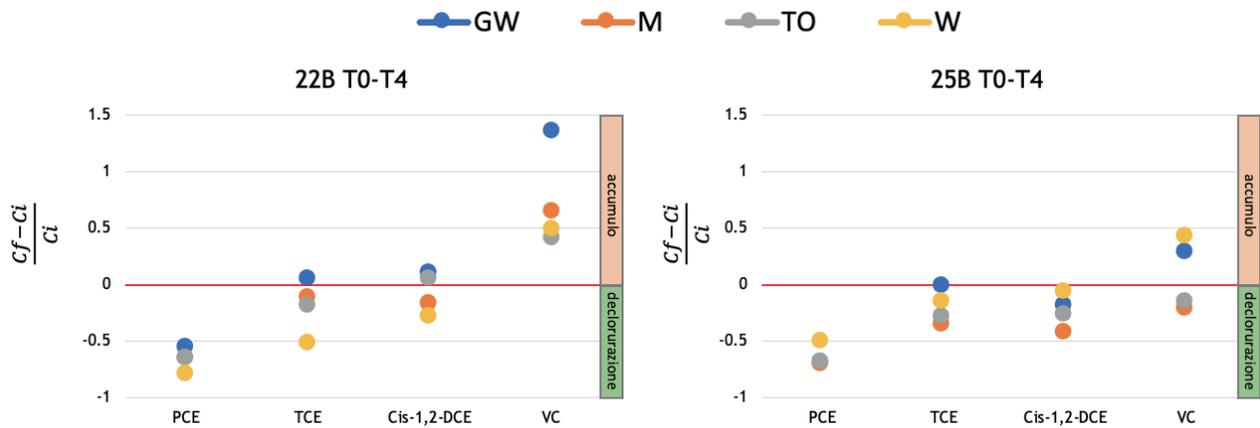


Figura 5. Relazione tra concentrazione finale e concentrazione iniziale dei cloroeteni nei microcosmi allestiti con l'acqua del piezometro Pz22 con o senza substrati.

3.2.2 Effetti sulle comunità microbiche del sito

Gli effetti dell'iniezione di melassa sulle comunità microbiche sono stati monitorati nell'acquifero per un anno, in 4 campionamenti successivi: gennaio, maggio e ottobre 2021 e gennaio 2022.

In ogni campionamento sono stati prelevati 20L di acque di falda da 8 piezometri divisi in due transetti disposti lungo il flusso dell'acquifero (Figura 6):

- transetto settentrionale: piezometri Pz22 (discarica), Pz13 e Pz10 (monte-valle della barriera anaerobica), 206S (valle del pennacchio di contaminazione);
- transetto meridionale: piezometri Pz25 (discarica), Pz16 e Pz3 (monte-valle della barriera anaerobica), N12S (valle del pennacchio di contaminazione).

Le acque sono state poi filtrate e dal pellet è stato estratto il DNA ambientale mediante PowerSoil® Isolation kit (Qiagen, Hilden, Germany).

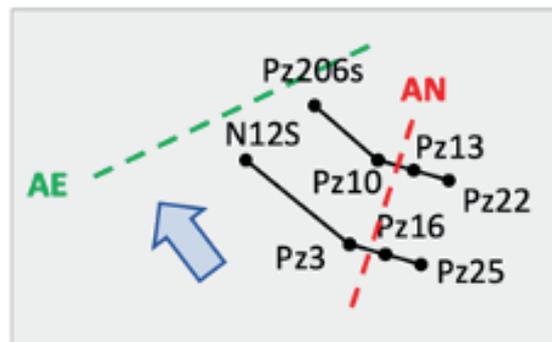


Figura 6. Piezometri analizzati nella bio-barriera anaerobica.

Il processo di dealogenazione è stato monitorato mediante tecnica di Real Time q-PCR, utilizzando biomarker molecolari filogenetici e funzionali: Bacteria (*Eub*), Archaea (*Arch*), *Geobacter* (*Geo*), *Dehalococcoides* (*Dhc*) e *Shewanella* (*Shew*), trichloroethene reductive dehalogenase (*tceA*), vinyl chloride reductase (*vcrA*). La composizione e la struttura della comunità microbica totale sono state caratterizzate mediante sequenziamento NGS del gene ribosomiale 16S rRNA di Bacteria e Archaea su piattaforma Illumina.

I valori di tutti i marker molecolari erano molto differenti nei vari tempi di monitoraggio nei due transetti, mostrando una significativa variabilità (ANOVA, p value<0.05). Archaea, *Dehalococcoides* e *Geobacter* erano i marcatori che presentavano la maggiore variabilità tra transetti e nel tempo.

In tutti i piezometri, i batteri erano presenti tra 10^{10} e 10^{11} e gli Archaea tra 10^5 e 10^7 copie geniche L⁻¹. Il numero di copie geniche L⁻¹ di *Geobacter*, *Dehalococcoides* e *Shewanella* nell'acquifero erano rispettivamente compresi tra 10^3 e 10^5 , tra 10^6 e 10^7 , e tra 10^3 e 10^4 . In particolare, *Shewanella* era maggiore nel transetto meridionale. I marcatori funzionali *tceA* e *vcrA* erano presenti con un numero di copie geniche L⁻¹ molto variabile tra 10^4 e 10^7 , e 10^3 e 10^8 , rispettivamente. I campioni di maggio 2021 presentavano titoli microbici complessivamente inferiori rispetto a tutta la campagna.

Al fine di ricondurre l'alta variabilità riscontrata, tutti i biomarcatori sono stati normalizzati in funzione della concentrazione del gene ribosomiale 16S rRNA (Figura 7). Si osserva un trend crescente del numero di copie geniche di *Geobacter*, *Shewanella* e *Dehalococcoides* nel transetto settentrionale (Pz22-Pz13-Pz10-206S). Nel transetto meridionale (Pz25-Pz16-Pz3-N12S), i primi due generi microbici aumentano, mentre *Dehalococcoides* aumenta solo in corrispondenza del piezometro N12S a valle del pennacchio. Il valore normalizzato del gene *tceA* rimane stabile nel tempo nel transetto settentrionale con un leggero aumento nel piezometro Pz10. Nel transetto meridionale, il valore normalizzato di *tceA* mostra un incremento solo nel piezometro Pz16. Il valore di *vcrA* aumenta nel transetto settentrionale nei piezometri Pz13 e 206S, nel transetto meridionale *vcrA* aumenta solo in Pz16.

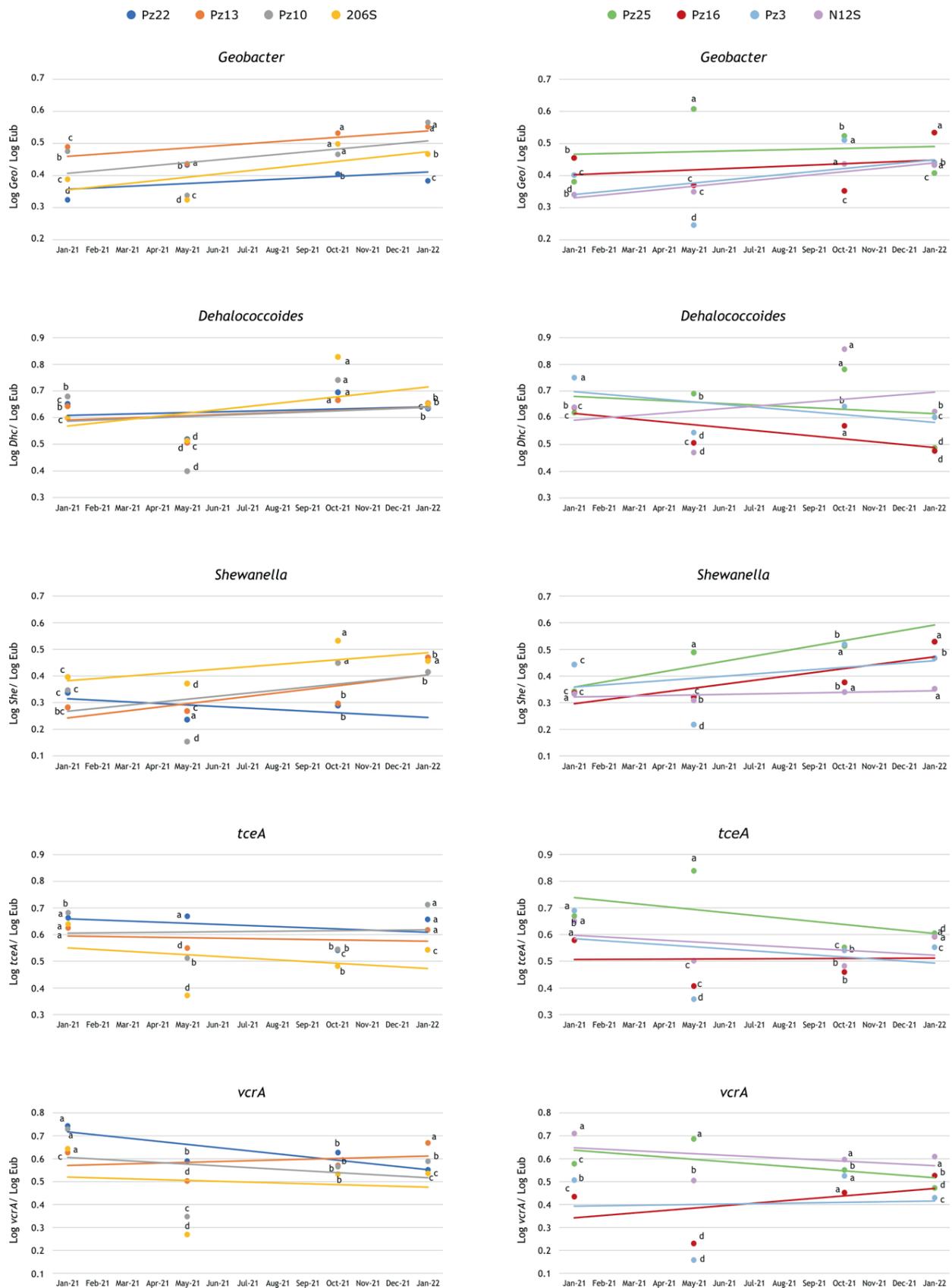


Figura 7. Andamento dei biomarcatori normalizzati filogenetici (*Geobacter*, *Dehalococcoides* e *Shewanella*) e funzionali (*tceA* e *vcrA*) in tutti i piezometri della bio-barriera anaerobica nei 4 tempi di campionamento. Lettere diverse indicano differenze significative tra i diversi tempi (ANOVA, $p < 0.05$).

Complessivamente è possibile evidenziare che i biomarcatori per dealogenazione sono presenti in alto numero di copie. I due transetti considerati mostrano una forte variabilità spaziale già evidenziata anche con le analisi condotte in scala di microcosmo. Il transetto settentrionale sembrerebbe essere maggiormente dotato di potenziale funzionalità dealogenante.

Mettendo in relazione i dati dei biomarcatori molecolari e i dati chimico-fisici (Pearson correlation) di tutti i campioni analizzati, sono state evidenziate diverse correlazioni statisticamente significative (Figura 8). I tre marcatori filogenetici, *Dehalococcoides*, *Geobacter* e *Shewanella* mostrano una correlazione positiva tra loro, indicando che questi batteri si avvantaggiano delle medesime condizioni ambientali. I due geni coinvolti nella dechlorurazione *tceA* e *vcrA* sono positivamente correlati tra loro e con *Dehalococcoides* e *Geobacter*, confermando che questi due marcatori sono associati nei genomi dei due OHRB. Il marker *vcrA* è quello correlato positivamente con la maggior parte dei parametri coinvolti nella dechlorurazione riduttiva.

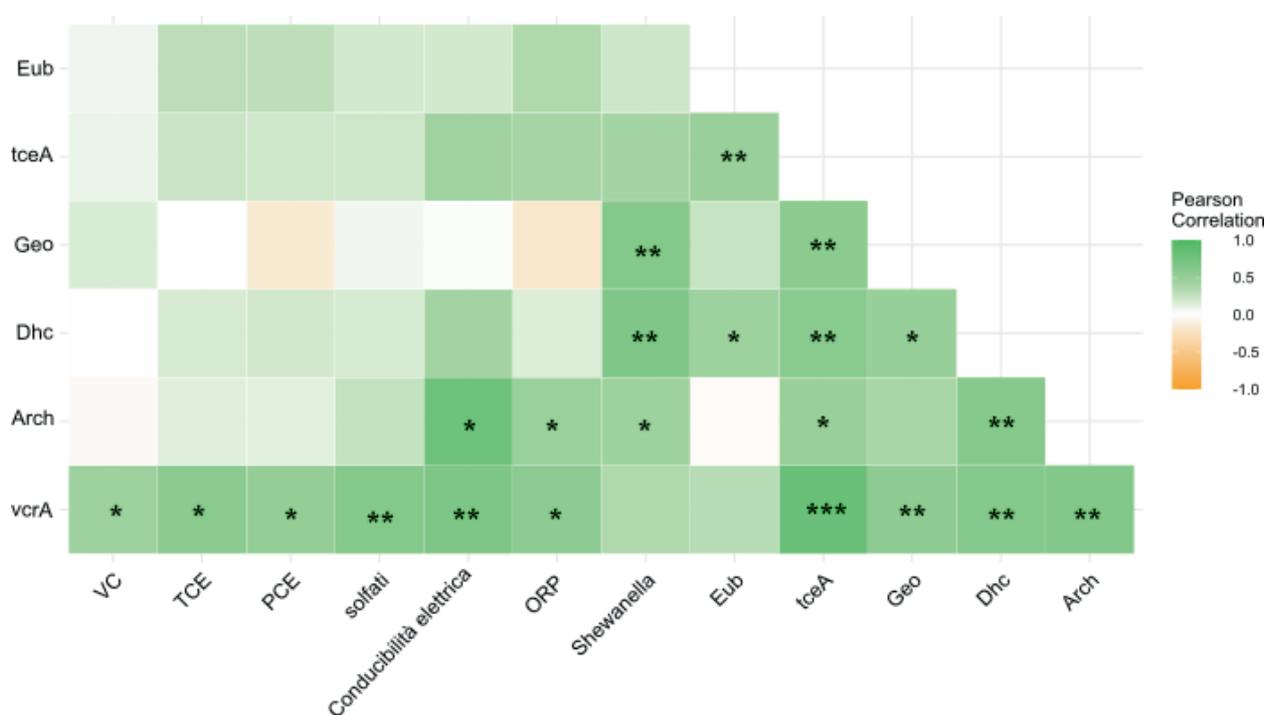


Figura 8. Indice di correlazione di Pearson tra i dati chimici e il numero di copie geniche dei marcatori molecolari quantificate con la qPCR. Gli asterischi indicano le correlazioni statisticamente significanti (* $p \leq 0.05$, ** $p \leq 0.005$ e *** $p \leq 0.0005$).

Dal sequenziamento dell'rRNA 16S, la comunità batterica presente nell'acquifero mostra una grande variabilità nei diversi piezometri sia in funzione della posizione del piezometro che del tempo di campionamento.

L'analisi della diversità α della comunità batterica mostra che in tutti i piezometri, in entrambi i tempi analizzati, le specie batteriche presenti sono distribuite uniformemente e non ci sono specie predominanti (indice di Pielou > 0.7) (Figura 9.A).

Nel corso dell'anno di monitoraggio le specie rare sono diminuite come è mostrato dalla diminuzione dell'indice Chao1 (Figura 9.B), indicando che vi sono variazioni nella struttura della comunità batterica non direttamente correlabili al trattamento in situ in quanto questa diminuzione è rilevata anche nei piezometri della discarica non interessati dal trattamento.

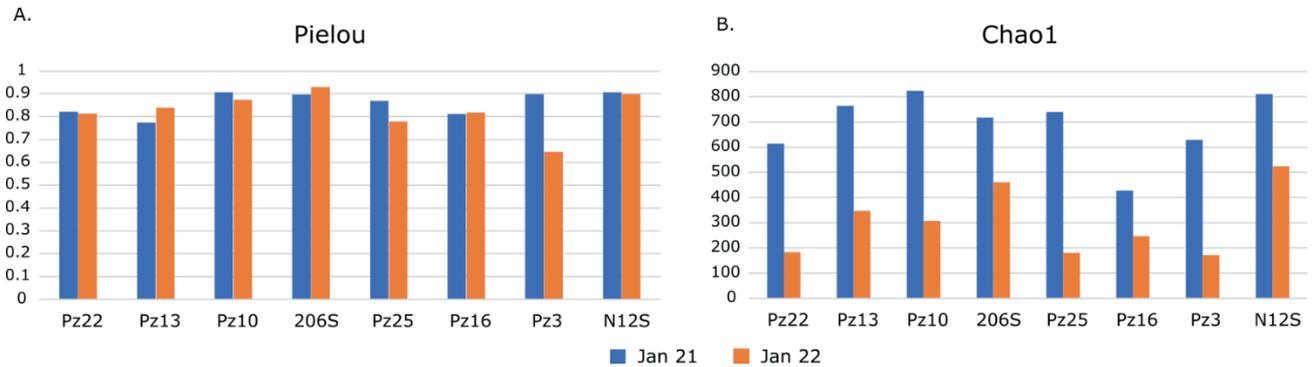


Figura 9. Diversità α della comunità batterica dei piezometri della bio-barriera anaerobica nei due tempi di campionamento (T0=gennaio 2021, T3=gennaio 2022). È stata determinata la distribuzione delle specie con l'indice di Pielou (A.) e la presenza di specie rare con l'indice Chao1 (B).

Analizzando la diversità β (Permanova, $p < 0.05$), i piezometri vicino alla discarica mostrano una comunità batterica simile tra loro, che si modifica significativamente nell'arco del periodo di monitoraggio, evidenziando una grande variabilità naturale e fluttuazione delle composizioni batteriche nel tempo (Figura 10). Il trattamento induce un effetto sulla comunità batterica in prossimità della bio-barriera anaerobica: i piezometri Pz13, Pz16, Pz10 e Pz3 mostrano una diversità β statisticamente simile tra loro e statisticamente diversa dai piezometri della discarica, come da quelli a valle del pennacchio di contaminazione (Permanova, $p\text{-value} < 0.05$) (Figura 10). L'aggiunta del substrato mantiene invariata nel tempo la diversità β , come confermato dagli indici ottenuti dopo un anno di monitoraggio. In generale, il trattamento impone una convergenza di comunità batteriche nei punti di iniezione del substrato. Questo andamento è riscontrabile in entrambi i tempi analizzati. A valle del pennacchio, le comunità batteriche presenti nei due piezometri (206S e N12S) sono statisticamente diverse e non cambiano nel tempo: allontanandosi dalla bio-barriera anaerobica, l'effetto convergente indotto dal trattamento e riscontrato nei piezometri Pz13, Pz10, Pz16 e Pz3 svanisce.

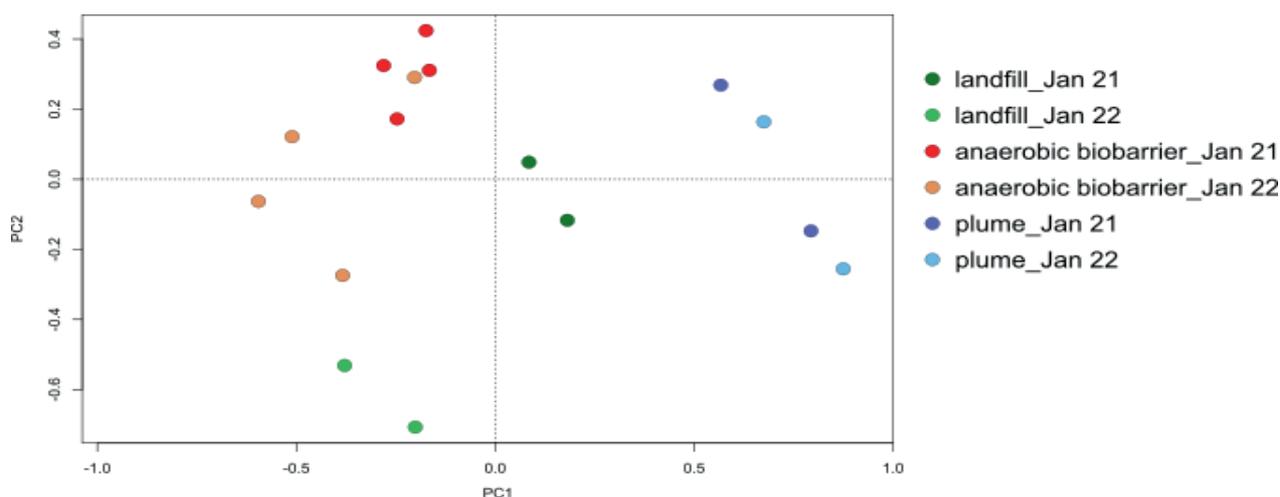


Figura 10. Analisi della diversità β della comunità batterica presente nell'acquifero nella bio-barriera anaerobica. La significatività dei tre gruppi in base alla zona che occupano nel sito è stata determinata con il test Permanova (p -value < 0.05). T0=gennaio 2021, T1=gennaio 2022.

I phyla maggiormente presenti erano *Campylobacterota*, *Firmicutes* e *Proteobacteria* (Figura 11). Il phyla *Campylobacterota* aumentava in modo significativo nei piezometri Pz10 del transetto settentrionale, e Pz16-Pz3 del transetto meridionale, probabilmente avvantaggiandosi dell'aumento della concentrazione di idrogeno dovuto alla fermentazione del substrato aggiunto. Al phylum *Campylobacterota* appartengono infatti batteri chemolitotrofi in grado di ossidare idrogeno in ambiente anaerobico/microaerofilo. Alcuni generi dei phyla *Firmicutes* e *Proteobacteria* sono stati caratterizzati per la loro attività di dechlorurazione riduttiva; altri generi di *Proteobacteria* sono stati descritti per avere un ruolo indiretto nella dechlorurazione riduttiva, proteggendo dallo stress ossidativo i batteri anaerobi stretti. Entrambi questi phyla aumentavano in modo significativo nei due piezometri posti nelle vicinanze della discarica: *Firmicutes* nel piezometro Pz22 e *Proteobacteria* nel piezometro Pz25. I *Firmicutes* mostravano anche una diminuzione significativa dopo un anno di monitoraggio nei piezometri Pz10 e Pz16-Pz3.

Il phylum *Chloroflexi*, phyla a cui appartengono molti OHRB, erano rilevati in tutti i campioni al tempo iniziale in percentuali comprese tra l'1.8 e il 17.3%. A gennaio 2022, aumentavano significativamente nel piezometro 206S a valle del pennacchio lungo il transetto settentrionale.

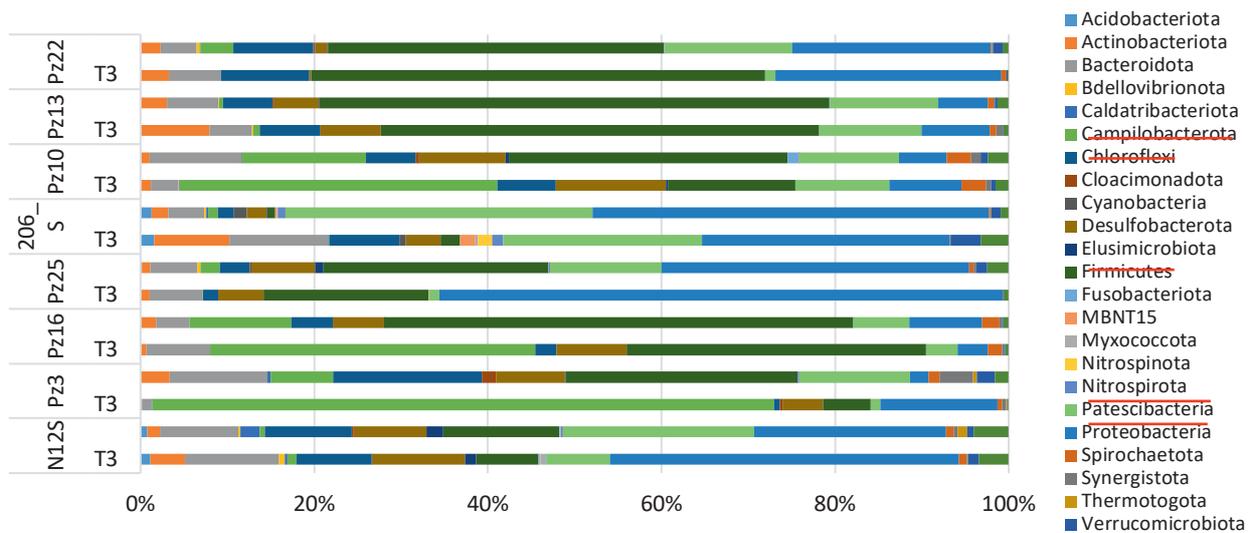


Figura 11. Composizione della comunità batterica nella bio-barriera anaerobica a gennaio 2021 (T0) e gennaio 2022 (T3).

Le abbondanze relative a livello di genere di tutti i piezometri sono state analizzate con il metodo della Differential Abundance (R-package).

Sono state confrontate le comunità microbiche a livello di genere dei due piezometri posti vicino alla discarica Pz22 e Pz25 (Figura 12.A). I generi batterici OHRB *Dehalogenimonas* e *Shewanella* e il genere *Sulfurimonas*, genere mixotrofo molto versatile in grado di utilizzare idrogeno come fonte di energia, avevano un'abbondanza relativa maggiore in Pz22. Il genere *Pseudomonas*, a cui appartengono batteri in grado di ossidare il VC, era maggiormente presente in Pz25.

Confrontando complessivamente le abbondanze relative dei piezometri in funzione dei due transetti considerati (Figura 12.B) si nota come i batteri coinvolti nella dechlorurazione riduttiva (*Desulfitobacterium*, *Desulfuromonas* e *Shewanella*) fossero presenti in abbondanza relativa maggiore nel transetto settentrionale rispetto al transetto meridionale. In quest'ultimo, *Pseudomonas* era presente in quantità relative maggiori, come già evidenziato nel corrispondente pozzo di discarica Pz25. *Sulfurimonas* e la famiglia *Arcobacteraceae* erano presenti con abbondanza relativa maggiore nel transetto settentrionale: questi batteri hanno sia metabolismo chemiolitotrofo idrogeno/zolfo-ossidante che chemoorganotrofo e possono ridurre il nitrato e il manganese, rispettivamente: potrebbero quindi competere con gli OHRB nell'uso di potere riducente.

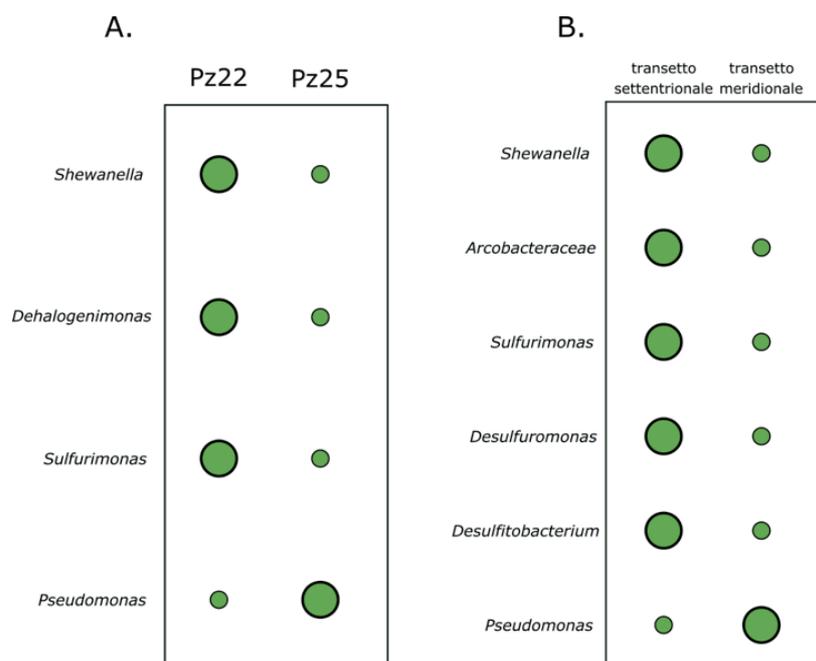


Figura 12. Variazioni significative dell'abbondanza relativa a livello di genere della comunità batterica tra i due piezometri vicino alla discarica Pz22 e Pz25 (A.) e tra il transetto settentrionale e transetto meridionale (B.).

Confrontando i piezometri in base alla loro posizione lungo ogni transetto (Figura 13), si notava un aumento dell'abbondanza relativa degli OHRB *Desulfuromonas* e *Desulfitobacterium* dal piezometro Pz22 al Pz13 del transetto settentrionale (Figura 13.A). Non era rilevata, invece, una significativa differenza tra Pz25 e Pz16 del transetto meridionale. Il genere OHRB *Dehalogenimonas* aumentava significativamente tra Pz3 e N12S lungo il transetto meridionale, ma diminuiva tra Pz10 e 206S lungo quello settentrionale. Lungo il transetto settentrionale Pz10-206S e quello meridionale Pz3-N12S, si assisteva a un aumento dell'abbondanza relativa di *Mycobacterium* e *Rhodofera* (noti generi degradanti il VC) tra i piezometri vicino alla bio-barriera anaerobica e quelli a valle del pennacchio di contaminazione.

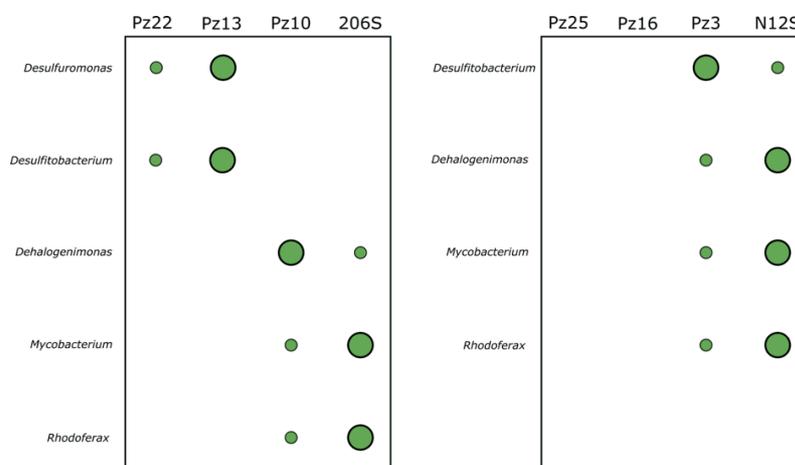


Figura 13. Variazioni significative dell'abbondanza relativa a livello di genere della comunità batterica tra i piezometri del transetto settentrionale (A) e meridionale (B).

Per determinare l'influenza del trattamento in funzione del tempo, il metodo della Differential Abundance (R-package) è stato utilizzato per il confronto di ogni singolo piezometro al tempo iniziale e al tempo finale (Figura 14). Il trattamento imponeva una selezione positiva del genere OHRB *Dehalogenimonas* nel transetto settentrionale (in Pz13 da 1.5% a 2.9%, in 206S da 0% a 0.95%) (Figura 14.A), mentre altri OHRB inizialmente presenti diminuivano pur senza scomparire (*Clostridia*, *Desulfitobacterium* e *Desulfuromonas*). Nel transetto meridionale non si evincevano selezioni positive di OHRB, ma solamente una diminuzione di *Geobacter* nel piezometro Pz16.

Per quanto riguarda i batteri in grado di ossidare il VC, si assisteva ad un aumento di *Mycobacterium* nel transetto settentrionale (in Pz13 da 0.57% a 1.18%). Nel transetto meridionale, aumentavano oltre a *Mycobacterium* (in N12S da 0.65% a 2.96%) anche *Pseudomonas* (in Pz3 da 0.44% a 9.8%) e la famiglia delle *Comamonadaceae* (in N12S da 0.53% a 1.17%) (Figura 14.B).

Complessivamente si evince che la comunità dealogenante del transetto settentrionale è maggiormente responsiva nei confronti dell'aggiunta del substrato riducente, mentre nel transetto meridionale sono riscontrate maggiori variazioni positive nella comunità batterica VC-ossidante.

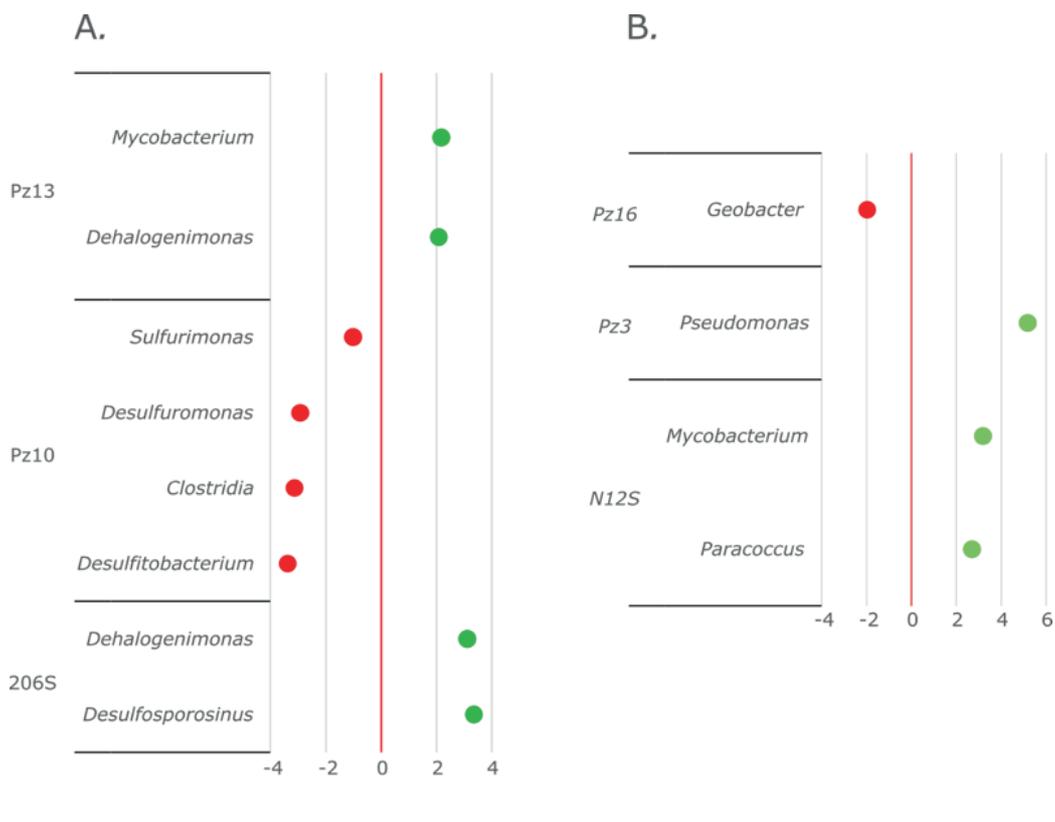


Figura 14. Variazioni significative dell'abbondanza relativa a livello di genere della comunità batterica tra gennaio 2021 e gennaio 2022 nei piezometri del transetto settentrionale (A.) transetto meridionale (B.).

Come per la comunità batterica, anche la comunità degli Archaea era molto variabile nello spazio e nel tempo. La diversità α delle comunità degli Archaea mostrava una distribuzione omogenea delle specie all'interno della comunità dell'acquifero in tutti i punti campionati anche con il passare del tempo (indice di Pielou > 0.6) (Figura 15.A). Le specie rare a gennaio 2022 diminuivano, come già riscontrato nelle comunità batteriche della bio-barriera anaerobica (Figura 15.B).

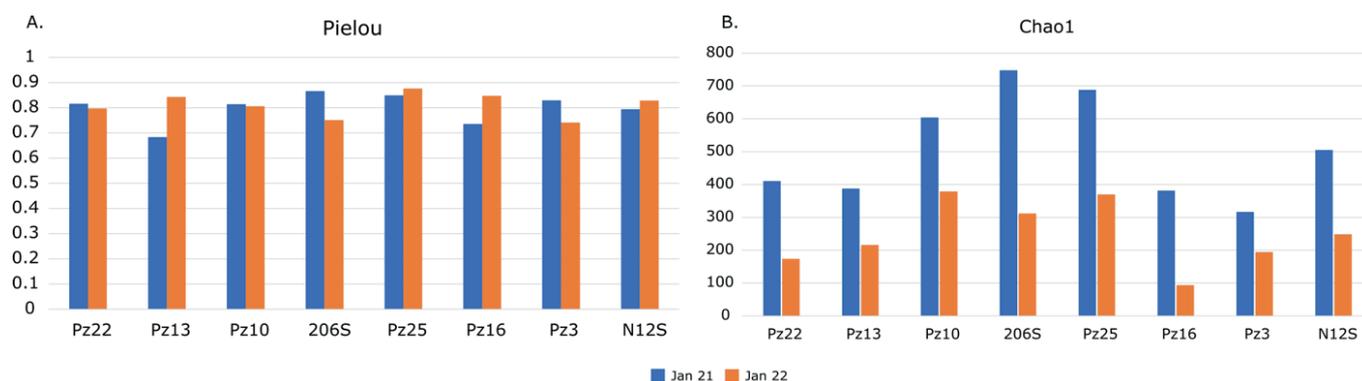


Figura 15. Diversità α della comunità degli Archaea dei piezometri della bio-barriera anaerobica nei due tempi di campionamento (T0=gennaio 2021, T3=gennaio 2022). È stata determinata la distribuzione delle specie con l'indice di Pielou (A.) e la presenza di specie rare con l'indice Chao1 (B.).

L'effetto della biostimolazione è rilevabile anche nella comunità degli Archaea. Infatti, i piezometri maggiormente interessati dal trattamento di stimolazione mostravano una comunità degli Archaea a livello di diversità β molto simile tra loro e statisticamente diversa da quella dei piezometri vicino alla discarica e a quelli a valle del pennacchio di contaminazione (test Permanova, $p < 0.05$) (Figura 16). A differenza della comunità batterica, le diversità β indicano che gli Archaea dei pozzi a valle del pennacchio erano più simili a quelli dei piezometri della bio-barriera anaerobica rispetto ai piezometri vicini alla discarica, come se l'effetto di biostimolazione permanesse più a lungo in questa comunità. L'analisi statistica non rileva differenze tra i due transetti e tra i due tempi campionati.

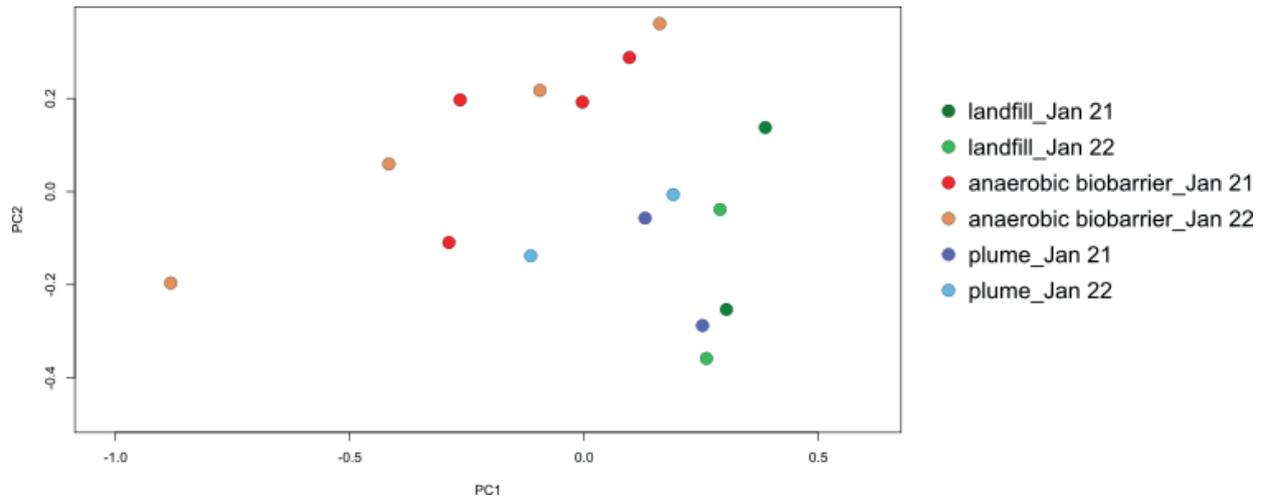


Figura 16. Analisi della diversità β della comunità degli Archaea presente nell'acquifero nella bio-barriera anaerobica. La significatività dei tre gruppi in base alla zona che occupano nel sito è stata determinata con il test Permanova (p -value < 0.05).

A livello di phyla, la comunità degli Archaea (Figura 17) era dominata da *Nanoarchaeota* in tutti i campioni (Pz3 92% e Pz13 90.5%). L'ordine maggiormente presente tra tutti gli Archaea in tutti i piezometri era *Woesearchaeales* (appartenente ai *Nanoarchaeota*) con un'abbondanza relativa del 60%. Questo phylum comprende generi che instaurano relazioni simbiotiche con microrganismi metanogeni e le loro funzioni sono ancora in fase di studio attraverso analisi genomiche.

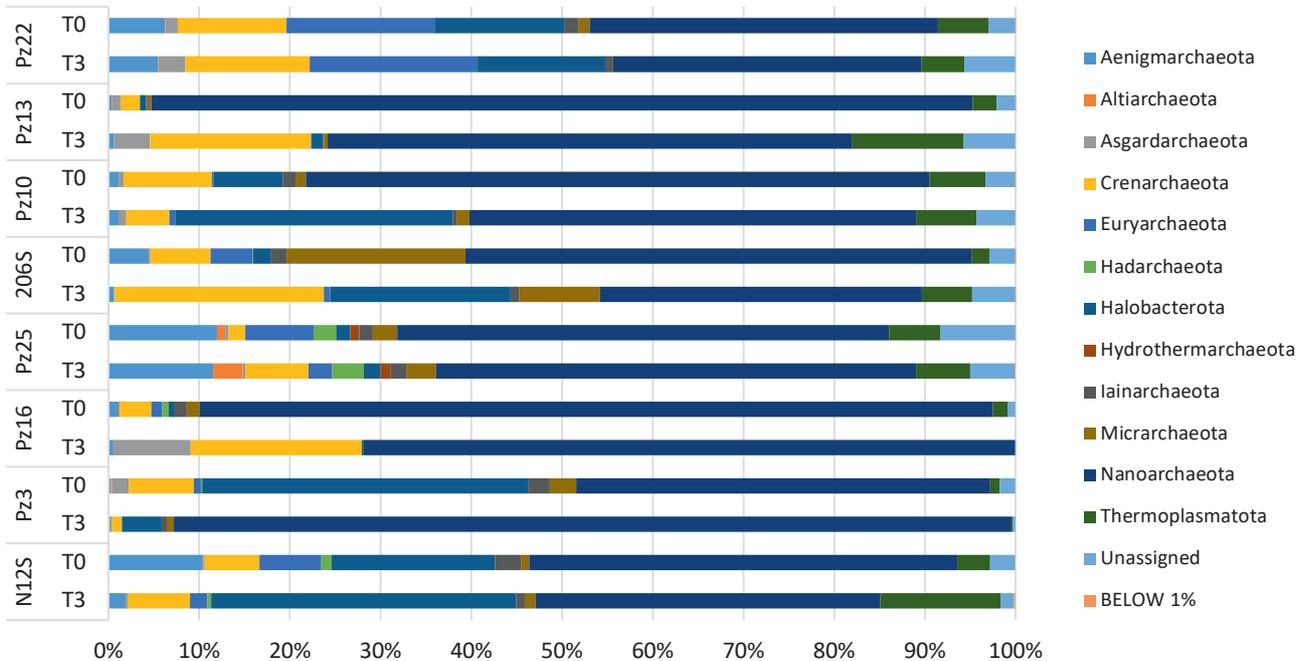


Figura 17. Composizione della comunità degli Archaea nella bio-barriera anaerobica a gennaio 2021 (T0) e gennaio 2022 (T3).

L'analisi dell'abbondanza differenziale degli Archaea mostra che i 2 transetti manifestavano differenze significative per quanto riguarda la presenza di microorganismi metanogeni e appartenenti ai phyla *Halobacterota* e *Euryarchaeota*. Il trattamento determinava un aumento dei batteri metanogeni nei pozzi a valle del pennacchio.

In conclusione, le analisi molecolari svolte hanno evidenziato nel sito la presenza di batteri in grado di dechlorurare i cloroeteni e di marcatori funzionali in alte copie. I dati di quantificazione dei biomarcatori dovranno essere affiancati da nuovi marcatori sito-specifici, per monitorare i generi dealogenanti maggiormente attivi nell'acquifero che sono stati determinati con il sequenziamento Illumina e che appartengono al genere *Dehalogenimonas*.

La comunità microbica presente nei due piezometri posti nelle vicinanze della discarica mostra delle differenze significative. Nel piezometro Pz22 sono presenti batteri dechloruranti in quantità maggiore rispetto al Pz25, ma sono anche presenti un maggior numero di metanogeni, possibili antagonisti dell'attività dei batteri dechloruranti.

Il transetto settentrionale (Pz22-Pz13-Pz10-206S), si è confermato essere maggiormente attivo nel processo rispetto al transetto meridionale (Pz25-Pz16-Pz3-N12S), evidenziando anche a livello molecolare una forte variabilità già riscontrata con le prove di degradazione in microcosmo. Il transetto settentrionale sembrerebbe essere maggiormente dotato di potenziale funzionalità dealogenante.

L'iniezione del substrato per la biostimolazione modifica significativamente la composizione della comunità microbica presente nell'acquifero e la mantiene inalterata nel tempo. La comunità dealogenante del transetto settentrionale è maggiormente responsiva nei confronti dell'aggiunta del substrato riducente, mentre nel transetto meridionale sono riscontrate maggiori variazioni positive nella comunità batterica VC-ossidante.

3.3 Biodegradazione aerobica del cloruro di vinile

La bio-barriera aerobica, allestita al fine di promuovere la biodegradazione di VC e di BTEX è lunga 550 m con una profondità di 10 m. Lungo la bio-barriera sono stati allestiti 96 pozzi di ricircolo su due linee. Nella prima linea l'acqua viene estratta dall'acquifero grazie a 18 pozzi di emungimento. A livello della seconda linea, l'acqua viene addizionata di nutrienti (urea e fosfato di ammonio) all'interno di tank posti in container chiusi e iniettata nell'acquifero attraverso 35 pozzi. Ogni giorno vengono iniettati 1.97-2.05 kg di urea e 1.09-1.12 kg di fosfato di ammonio.

Sono stati eseguiti 4 campionamenti a gennaio, maggio e ottobre 2021 e gennaio 2022. Le acque sono state prelevate (20L) da due piezometri a monte (206S e N12S) e da due pozzi a valle (AEExt4 e AEExt8) della bio-barriera aerobica. I piezometri e i pozzi sono accoppiati lungo il transetto settentrionale (206S-AEExt4) e il transetto meridionale (N12S-AEExt8) (Figura 18).

La comunità microbica della bio-barriera aerobica è stata monitorata per un anno per analizzare gli effetti dell'aggiunta di aria e nutrienti sulle popolazioni batteriche in grado di mineralizzare il VC, mediante l'utilizzo delle seguenti tecniche: i) allestimento di colture di arricchimento con le acque dell'acquifero a cui è stata fornita come unica fonte di carbonio l'etene (analogo del VC); ii) isolamento di ceppi batterici in grado di utilizzare etene come unica fonte di carbonio ed energia; iii) Real Time qPCR del biomarcatore genico *etnC* che codifica per una subunità della proteina alchene monossigenasi (primo enzima della via degradativa del VC); iv) sequenziamento del rRNA 16S con la tecnica NGS su piattaforma Illumina.

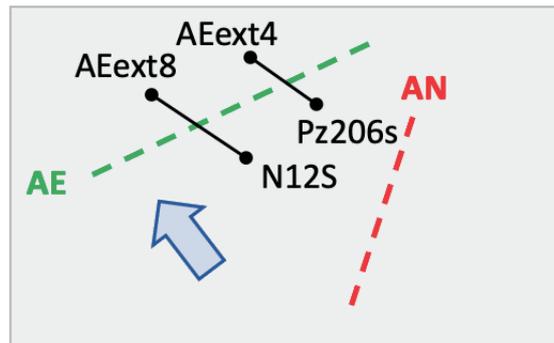


Figura 18. Mappa del sito con i piezometri e i pozzi analizzati nella bio-barriera aerobica.

3.3.1 Selezione di microrganismi aerobici degradanti il cloruro di vinile

Da tutti i pozzi era possibile osservare crescita di colture di arricchimento in presenza di etene come unica fonte di carbonio ed energia, evidenziando quindi la capacità di mineralizzare il composto. Le analisi GC-FID (messe a punto nel corso dei primi mesi di progetto) della cinetica di biodegradazione di etene, hanno mostrato che le colture erano in grado di consumare tutto l'etene fornito (3 mmol L^{-1}) in 3-6 giorni. Non si è assistito a diminuzione di etene nei controlli abiotici (Figura 19).

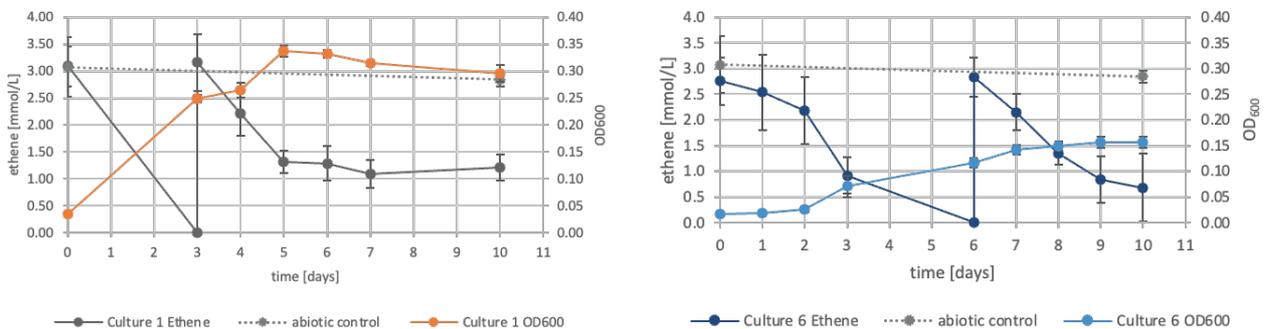


Figura 19. Cinetiche di degradazione di etene in due colture d'arricchimento provenienti dai piezometri AEext8 (coltura 1) e AEext4 (coltura 6) della bio-barriera aerobica.

Dopo tre trapianti successivi, la coltura di arricchimento allestita con l'acqua del pozzo AEext8 che presentava la crescita più rapida è stata utilizzata per l'isolamento dei ceppi batterici. Sono stati isolati 6 ceppi batterici in grado di crescere su etene ed

utilizzarlo come unica fonte di carbonio ed energia in condizioni aerobiche. I ceppi identificati mediante analisi nucleotidica del gene 16S rRNA, appartengono a: *Mycobacterium frederiksbergense*, *Bacillus mobilis*, *Ralstonia pickettii*, *Ralstonia solanacearum*, *Simplicispira hankyongi* (Tabella 2). Mentre i generi *Mycobacterium* e *Ralstonia* sono generi noti per questo metabolismo, *Bacillus* e *Simplicispira* sono generi che non sono mai stati descritti in letteratura per essere in grado di degradare etene/VC e rappresentano quindi una *novelty* del progetto. In particolare, *Simplicispira hankyongi* risulta molto interessante in quanto è un batterio anaerobio facoltativo, cioè vive in condizioni anaerobiche ma anche di microaerofila.

Tutti i ceppi erano positivi all'amplificazione dei geni *etnC* e *etnE* codificanti per i primi due enzimi coinvolti nella mineralizzazione dell'etene e del VC (Tabella 2).

Tabella 2. Identificazione dei ceppi etene-degradanti isolati dalle colture di arricchimento su etene.

Ceppo	Identificazione	<i>etnC</i>	<i>etnE</i>
1.1	<i>Mycobacterium frederiksbergense</i>	+	+
2	<i>Bacillus mobilis</i>	+	+
4 - 5	<i>Ralstonia pickettii</i>	+	+
M4	<i>Ralstonia solanacearum</i>	+	+
6A	<i>Simplicispira hankyongi</i>	+	+

Con i 4 ceppi che avevano mostrato crescita più rapida su etene sono state allestite prove cinetiche di degradazione della molecola (Figura 20). I ceppi *Mycobacterium frederiksbergense* 1.1 e *Ralstonia solanacearum* M4 degradavano l'etene fornito in 4 giorni, *Bacillus mobilis* ceppo 2 in 5 giorni, *Simplicispira hankyongi* ceppo 6A in 7 giorni. La degradazione dell'etene era concomitante con la crescita batterica, restando invariata nella prova abiotica. *Bacillus mobilis* ceppo 2 mostrava la crescita maggiore con DO_{600nm} pari a 0.2, e *Simplicispira hankyongi* ceppo 6A la crescita minore con DO_{600nm} pari a 0.1.

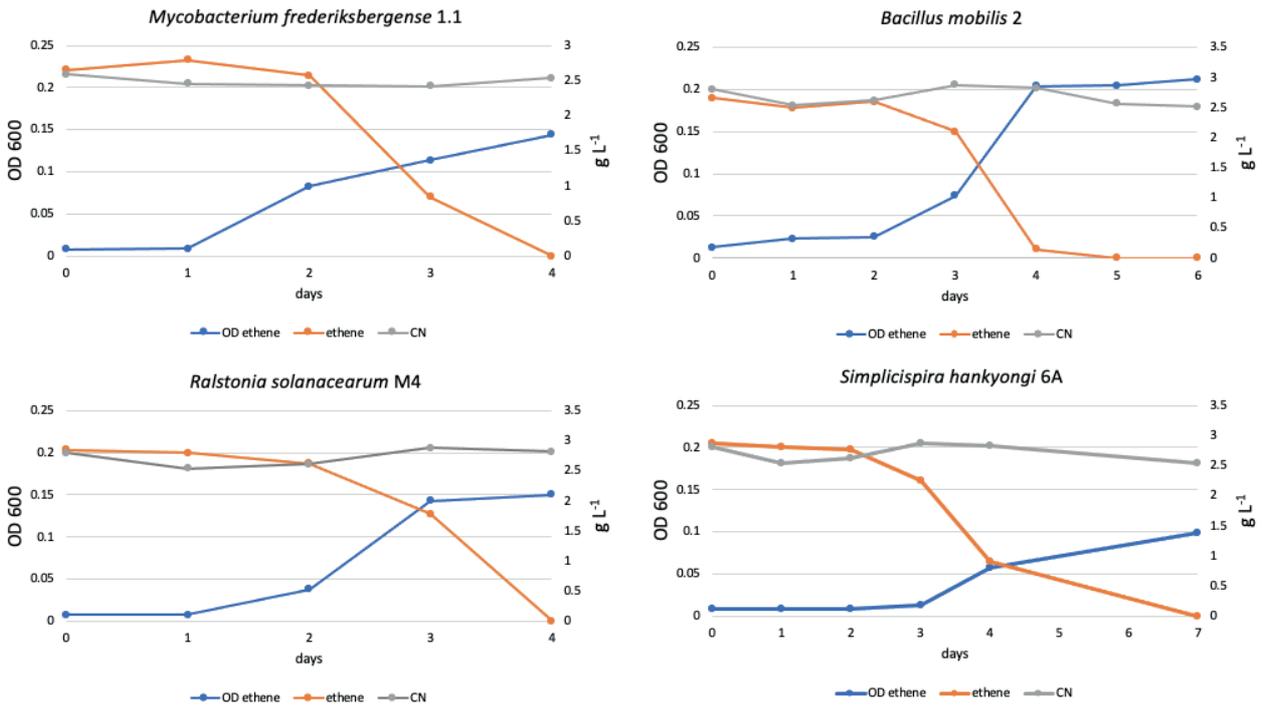


Figura 20. Cinetiche di crescita e di degradazione dell'etene dei ceppi isolati dalle colture di arricchimento. *Mycobacterium frederiksbergense* ceppo 1.1, *Bacillus mobilis* ceppo 2, *Ralstonia solanacearum* ceppo M4, *Simplicispira hankyongi* ceppo 6A.

3.3.2 Processi microbici di degradazione del cloruro di vinile in campo

Dal DNA estratto dalle acque della barriera aerobica, è stato quantificato mediante Real Time q-PCR il bio-marcatore molecolare *etnC* per alchene monossigenasi (primo enzima della via degradativa del VC). Le analisi mostrano che il gene era presente nelle acque (10^4 - 10^7 num. copie geniche L^{-1}) e che il trattamento portava ad un incremento nel corso del tempo (Figura 21).

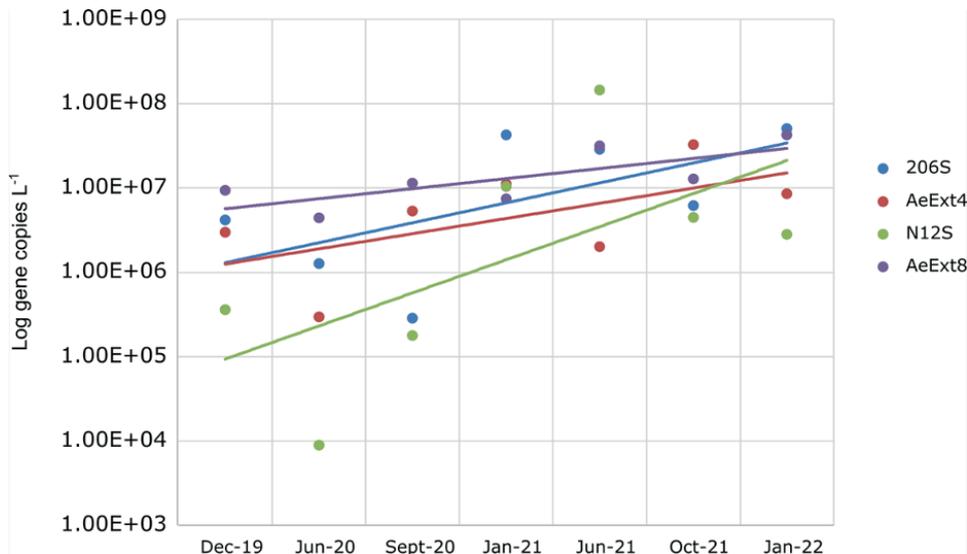


Figura 21. Quantificazione via Real Time q-PCR del marcatore molecolare *etnC* per alchene monossigenasi da DNA estratto dall'acquifero in corrispondenza della barriera aerobica.

La normalizzazione del numero di copie geniche di *etnC* con l'rRNA 16S mostra (Figura 22) che i batteri recanti questo gene erano significativamente (ANOVA, $p < 0.05$) in aumento nella comunità batterica totale, indicando un loro progressivo arricchimento nel corso del trattamento aerobico. Al termine del periodo considerato, *etnC* risultava essere maggiore nei pozzi a valle della barriera aerobica, sebbene la differenza non fosse statisticamente significativa. Confrontando i due transetti, è possibile osservare come il transetto meridionale N12S-AEext8 presentasse valori più alti all'inizio del monitoraggio e come da ottobre '21 anche il piezometro AExt4 a valle del transetto settentrionale abbia raggiunto titoli analoghi.

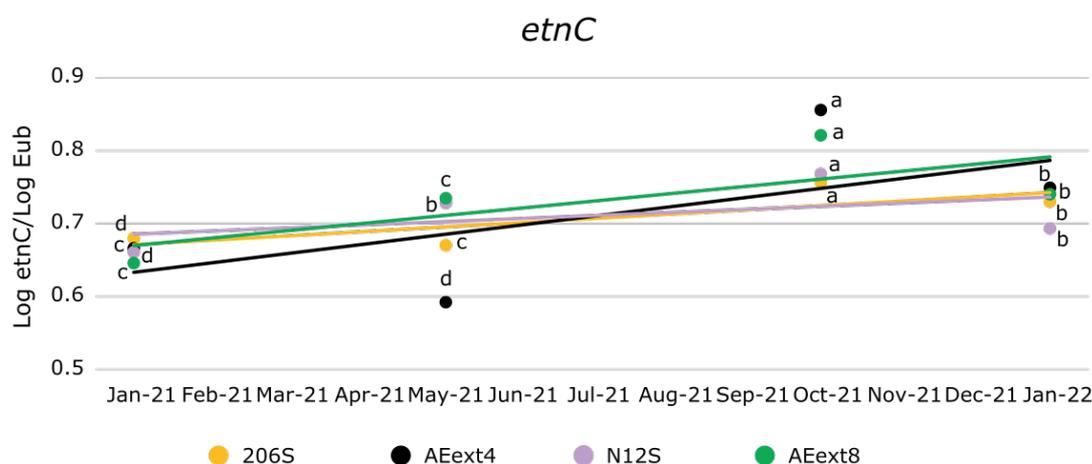


Figura 22. Relazione tra numero di copie geniche di *etnC* e dei batteri totali in tutti i punti di campionamento della bio-barriera aerobica. Le lettere minuscole indicano le differenze significative o non significative tra i diversi tempi (ANOVA, $p < 0.05$).

Il sequenziamento NGS dell'rRNA 16S ha permesso di caratterizzare la comunità microbica presente nell'acquifero a livello della bio-barriera aerobica.

Le comunità batteriche erano caratterizzate da una distribuzione uniforme delle specie batteriche senza specie predominanti sulle altre, come si può vedere dall'indice di Pielou della diversità $\alpha > 0.8$ (Figura 23.A). Questa uniformità non mostrava variazione nel tempo. La diminuzione dell'indice Chao1, dopo un anno di monitoraggio, indicava una diminuzione delle specie rare nella comunità batterica. Tale decremento è stato riscontrato anche a livello della bio-barriera anaerobica (Figura 23.B) e potrebbe indicare un impatto dei trattamenti sulla componente meno abbondante delle comunità microbiche.

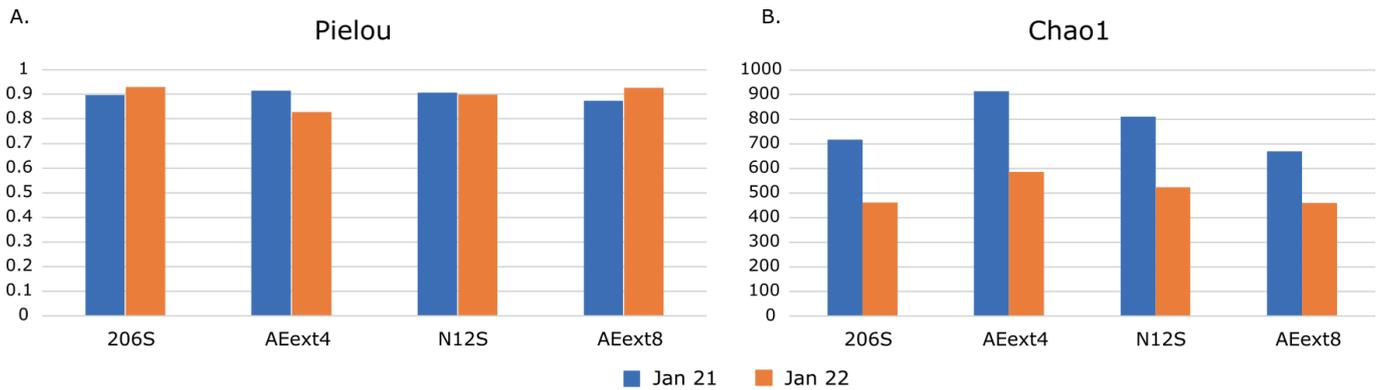


Figura 23. Diversità α della comunità batterica dei piezometri della bio-barriera aerobica nei due tempi di campionamento (T0=gennaio 2021, T3=gennaio 2022). È stata determinata la distribuzione delle specie con l'indice di Pielou (A.) e la presenza di specie rare con l'indice Chao1 (B.).

La diversità β delle comunità batteriche dei pozzi a valle della bio-barriera aerobica mostra un'alta similitudine indotta dall'iniezione nell'acquifero di aria e nutrienti (Permanova, $p < 0.05$) (Figura 24). L'effetto permane nel tempo, infatti non si osservava una modificazione significativa dei due pozzi nei due tempi di campionamento. I due pozzi a monte non sembravano subire questo effetto di convergenza causato dal trattamento e rimanevano significativamente (Permanova, $p < 0.05$) differenziati tra loro.

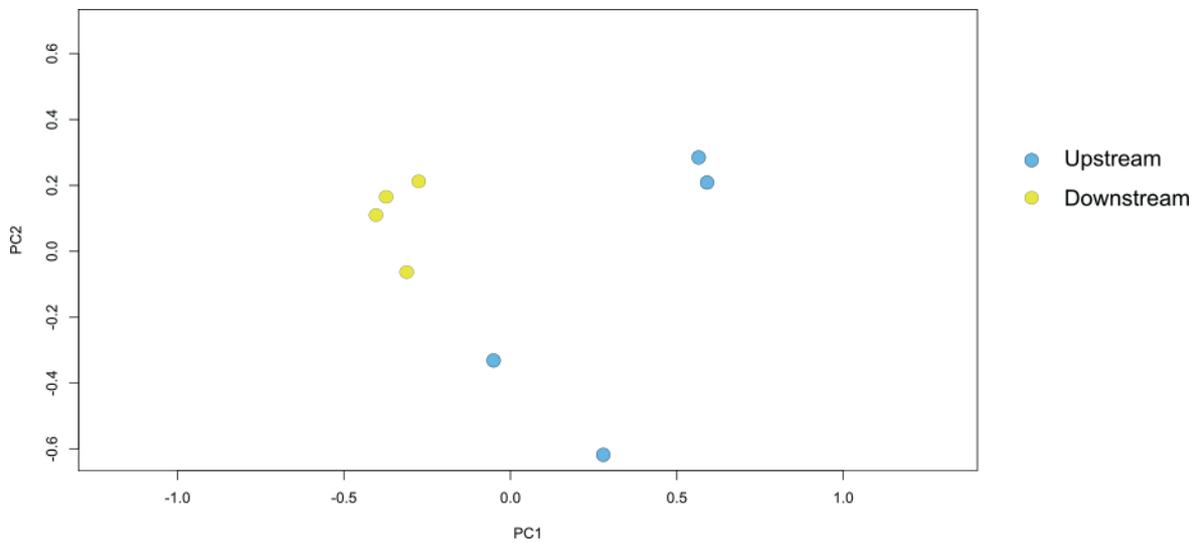


Figura 24. Analisi della diversità β della comunità batterica presente nell'acquifero nella bio-barriera aerobica. La significatività dei due gruppi in base alla zona che occupano nel sito (upstream e downstream la barriera aerobica) è stata determinata con il test Permanova (p -value < 0.05).

Patescibacteria e *Proteobacteria* erano i phyla che componevano la maggior parte della comunità della barriera aerobica (Figura 25), analogamente a quanto visto nella bio-barriera anaerobica. I *Proteobacteria*, a cui appartengono specie in grado di mineralizzare il VC, erano presenti in alte proporzioni. In particolare, si assisteva ad una inversione nel corso del trattamento nei due transetti: all'inizio (gennaio 2021)

erano maggiori in AEExt8 rispetto ad AeExt4 (59.7% e 37.5%), mentre alla fine (gennaio 2022) erano presenti maggiormente nel pozzo AeExt4 rispetto ad AeExt8 (47.5% e 80.6%). In particolare, sono stati ritrovati nelle library generi batterici noti per essere in grado di degradare VC: *Mycobacterium*, *Simplicispira*, *Rhodoferrax* e *Pseudomonas*. *Bacillus* e *Ralstonia*, a cui appartenevano alcuni ceppi etene degradanti isolati nel corso dello studio, non sono stati riscontrati nelle library probabilmente perché presenti in basso numero nell'acquifero e arricchiti nei passaggi di coltivazione descritti in precedenza.

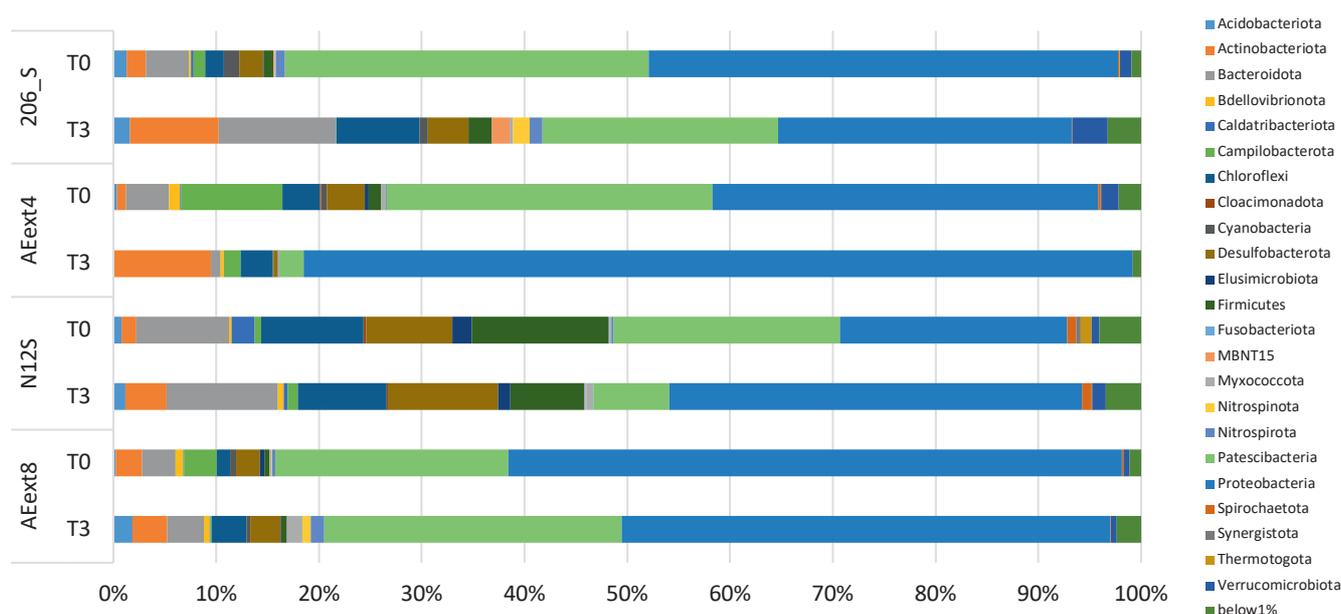


Figura 25. Composizione della comunità batterica nella bio-barriera aerobica a gennaio 2021 (T0) e gennaio 2022 (T3).

I due transetti possedevano percentuali analoghe di *Mycobacterium* e *Simplicispira*, mentre *Rhodoferrax* era più abbondante nel transetto meridionale (N12S-AEExt8), e *Pseudomonas* in quello settentrionale (206S-AEExt4) (edgeR, p-value<0.05) (Figura 26.A). Nel corso del trattamento, in AEExt4 le abbondanze relative di *Mycobacterium* e *Rhodoferrax* aumentavano significativamente (Figura 26.B): i due generi passavano da 0.65 a 8.95% e 3.4 a 41.3%, rispettivamente. In AEExt8 *Simplicispira* aumentava significativamente da 0.14 a 1.67%. Nei corrispondenti piezometri a monte della bio-barriera aerobica (Figura 14), era stato rilevato un aumento significativo in funzione del tempo di trattamento di *Mycobacterium* e *Paracoccus* in N12S del transetto meridionale.

Il trattamento aerobico porta alla scomparsa del genere *Dehalogenimonas* che era il principale genere microbico dealogenante nella porzione anaerobica del sito.

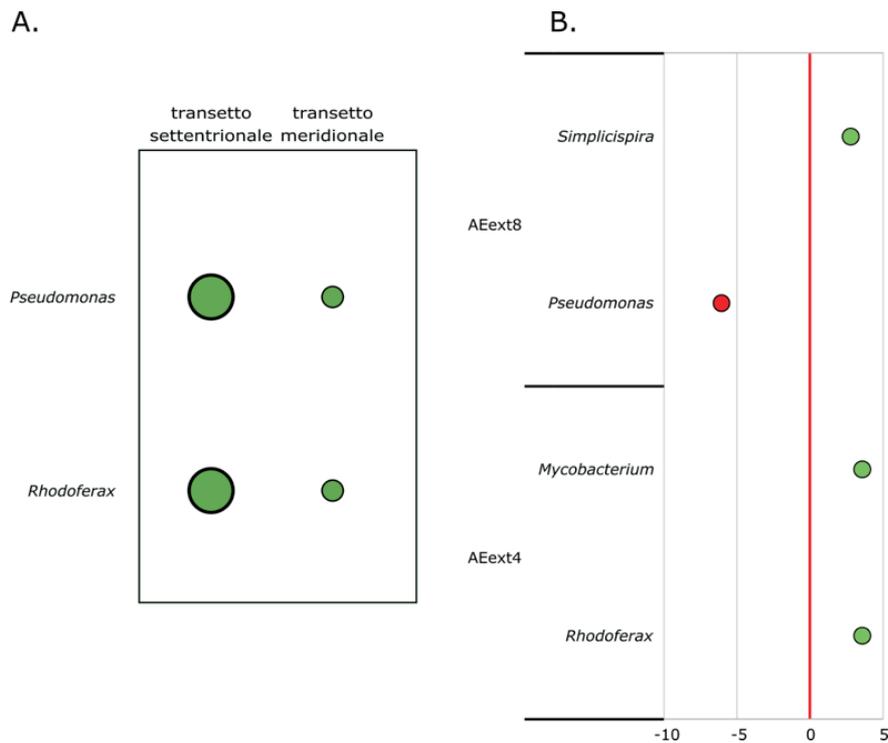


Figura 26. Variazioni significative dell'abbondanza relativa a livello di genere della comunità batterica tra il transecto settentrionale e il transecto meridionale (A.) e tra gennaio 2021 e gennaio 2022 nei piezometri a valle della bio-barriera aerobica (B.).

L'analisi della diversità α delle comunità degli Archaea a livello della bio-barriera aerobica mostra omogeneità nella presenza delle specie degli Archaea che perdura nel tempo senza una predominanza significativa (indice di Pielou) (Figura 27.A). Anche nella comunità degli Archaea a livello della bio-barriera aerobica si assiste come nella comunità batterica ad una diminuzione di specie rare probabilmente dovuta al trattamento (indice Chao1) (Figura 27.B).

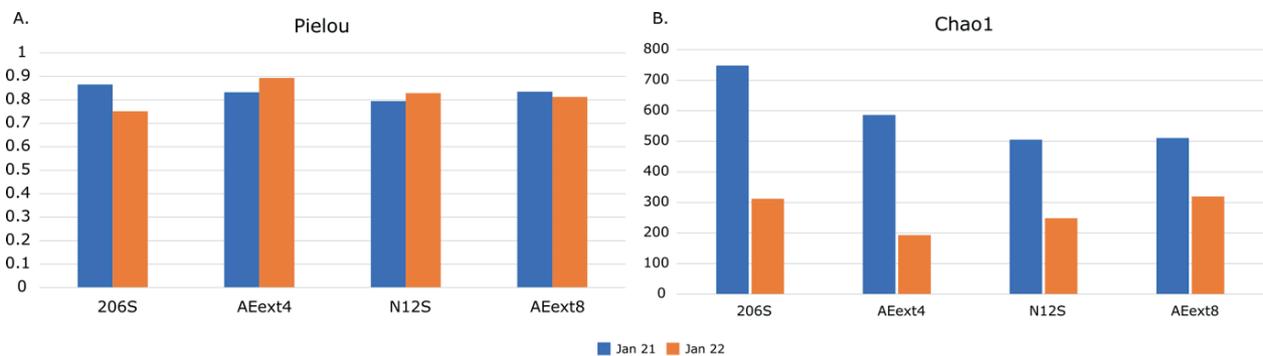


Figura 27. Diversità α della comunità degli Archaea dei piezometri della bio-barriera aerobica nei due tempi di campionamento (T0=gennaio 2021, T3=gennaio 2022). È stata determinata la distribuzione delle specie con l'indice di Pielou (A.) e la presenza di specie rare con l'indice Chao1 (B.).

L'iniezione di aria e nutrienti nell'acquifero attraverso la bio-barriera aerobica determina una variazione significativa della composizione della comunità degli Archaea (test Permanova, p-value < 0.05). Come nella comunità batterica, il trattamento rende più simili le comunità degli Archaea nei pozzi dopo la bio-barriera (Figura 28).

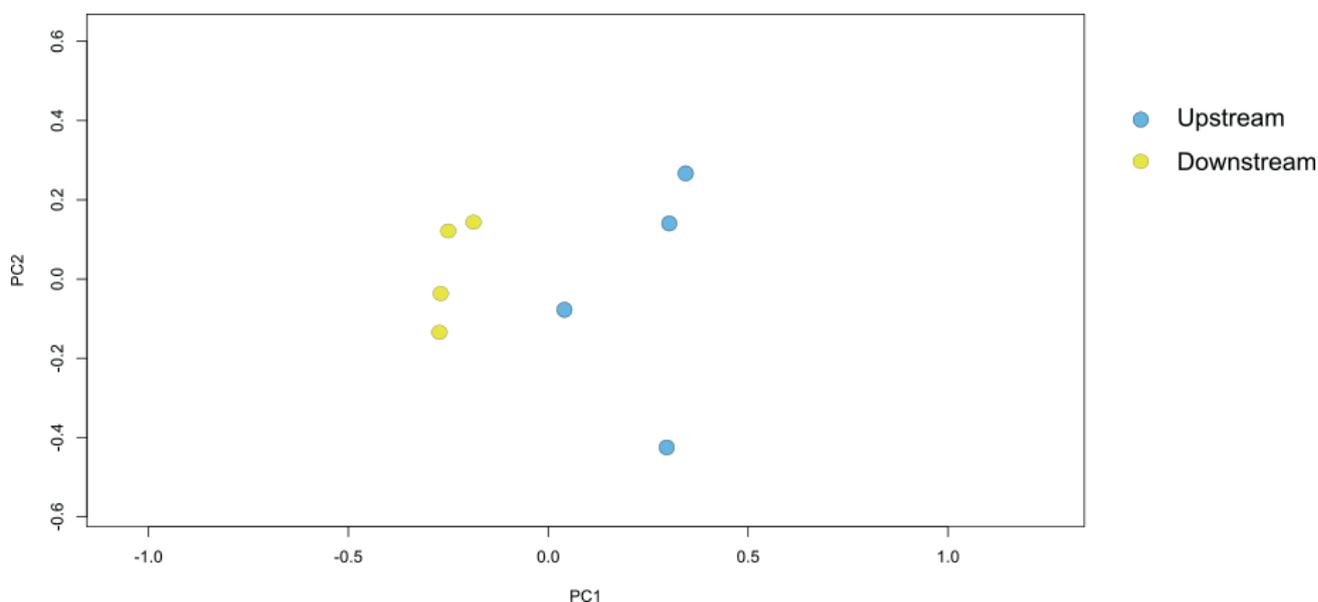


Figura 28. Analisi della diversità β della comunità degli Archaea presente nell'acquifero nella bio-barriera aerobica. La significatività dei due gruppi in base alla zona che occupano nel sito (upstream e downstream la barriera aerobica) è stata determinata con il test Permanova (p-value < 0.05).

I phyla maggiormente presenti nella comunità degli Archaea a livello della bio-barriera aerobica sono: *Nanoarchaeota* (35.5-57.5%), *Crenarchaeota* (4.9-36.5%), *Halobacterota* (1.5-33.6%) (Figura 29).

Come atteso, gli Archaea metanogeni diminuiscono a seguito del trattamento aerobico in tutti i pozzi. In particolare, il genere *Methanolobus* diminuisce significativamente in AEExt4 e AEExt8 a valle della bio-barriera aerobica nel corso del tempo da 12% a 2.26% e da 9.43% a 1.23%, rispettivamente.

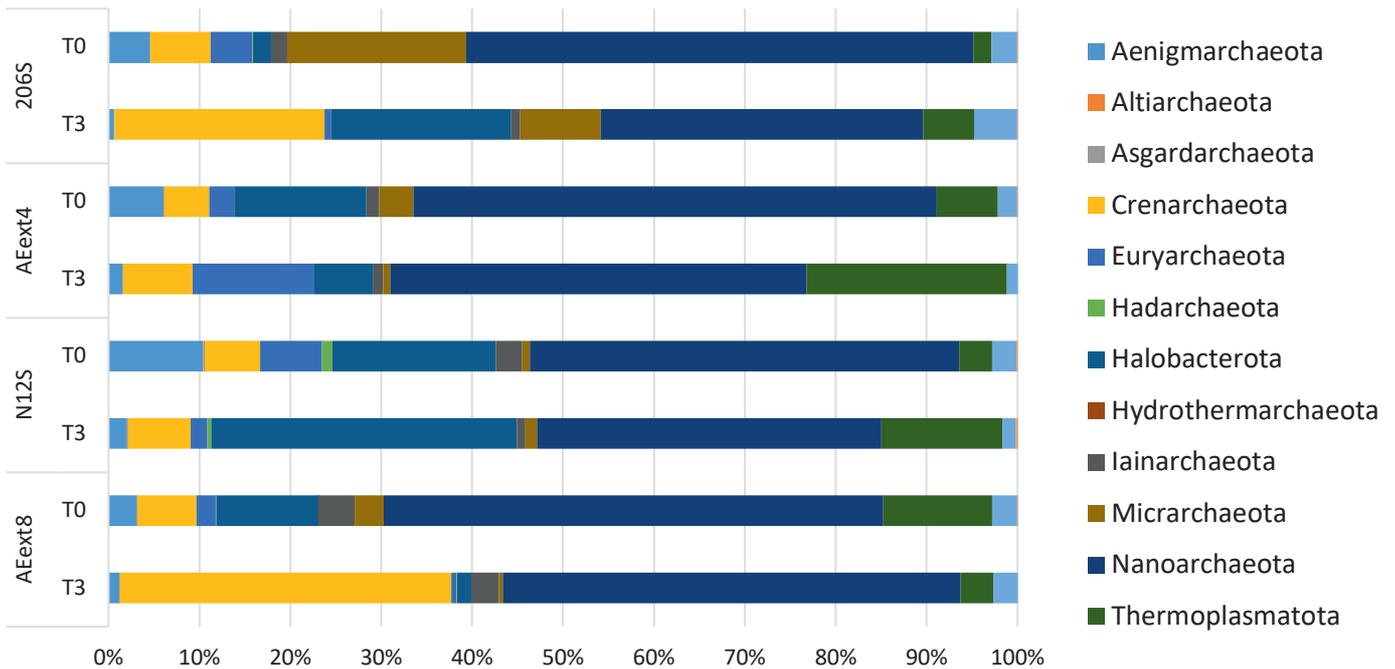


Figura 29. Composizione della comunità di Archaea nella bio-barriera aerobica a gennaio 2021 (T0) e gennaio 2022 (T3).

In conclusione, nell’acquifero sono presenti batteri in grado di degradare il VC e sono presenti anche i geni coinvolti nella via degradativa che aumentano a seguito del trattamento aerobico. Confrontando i due transetti, il transetto meridionale presentava valori più alti all’inizio del monitoraggio ma alla fine del periodo considerato anche il pozzo a valle del transetto settentrionale raggiungeva titoli analoghi.

L’iniezione di aria e nutrienti induce un cambiamento nelle comunità microbiche. La differenza tra i due piezometri a monte della bio-barriera non viene riscontrata nei pozzi a valle a causa dell’effetto di convergenza impresso dalla biostimolazione. Il trattamento aerobico porta alla scomparsa del genere *Dehalogenimonas* che era il principale genere microbico dealogenante nella porzione anaerobica del sito, mentre determina un aumento di generi VC-degradanti.

4. Analisi spazio-temporale della qualità della falda

4.1 Ricostruzione geostatistica della distribuzione di cloroeteni nel sito

Per ciascuna campagna di monitoraggio da gennaio 2021 a gennaio 2022, sono state realizzate mappe di distribuzione delle concentrazioni dei cloroeteni. Le mappe sono state ottenute mediante interpolazione geostatistica su base deterministica (algoritmo “inverse distance to power”) delle concentrazioni dei cloroeteni rinvenute in fase acquosa durante il monitoraggio idrochimico mediante prelievamento di acque di falda dai diversi piezometri del sito.

In Figura 30 si osserva che per il PCE le massime concentrazioni sono state rilevate principalmente a monte idrogeologico della prima bio-barriera (anaerobica). Il medesimo comportamento è stato riscontrato per TCE e cis-DCE, per cui le relative mappe di distribuzione non sono state riportate nel presente testo.

L'unica eccezione è rappresentata dal VC, per il quale elevate concentrazioni vengono osservate anche nella porzione del sito compresa tra le due bio-barriere come mostrato in Figura 31. Questo accumulo di VC può essere ricollegato alla sua formazione tramite dealogenazione riduttiva degli eteni più clorurati, perpetrata da parte delle colonie batteriche presenti in corrispondenza della barriera anaerobica, e alla contemporanea maggiore difficoltà di degradazione del VC ad etene rispetto agli altri cloroeteni.

Per tutti i contaminanti si può però osservare come le concentrazioni diminuiscano drasticamente a valle della barriera anaerobica (Figura 32). Tuttavia, viene altresì evidenziata una disomogeneità nella distribuzione dei contaminanti tra l'area settentrionale del sito e quella meridionale, in particolare in prossimità dei piezometri N8S, Pz7 e N12S (Figura 32). Le concentrazioni in questo settore risultano essere più elevate rispetto ad altre zone subito a monte della barriera aerobica, caratterizzate dalla stessa situazione idrogeologica. Una correlazione tra i dati stratigrafici dei sondaggi fatti all'interno dell'area non ha messo in evidenza alcuna peculiarità geologica in grado di spiegare tale comportamento.

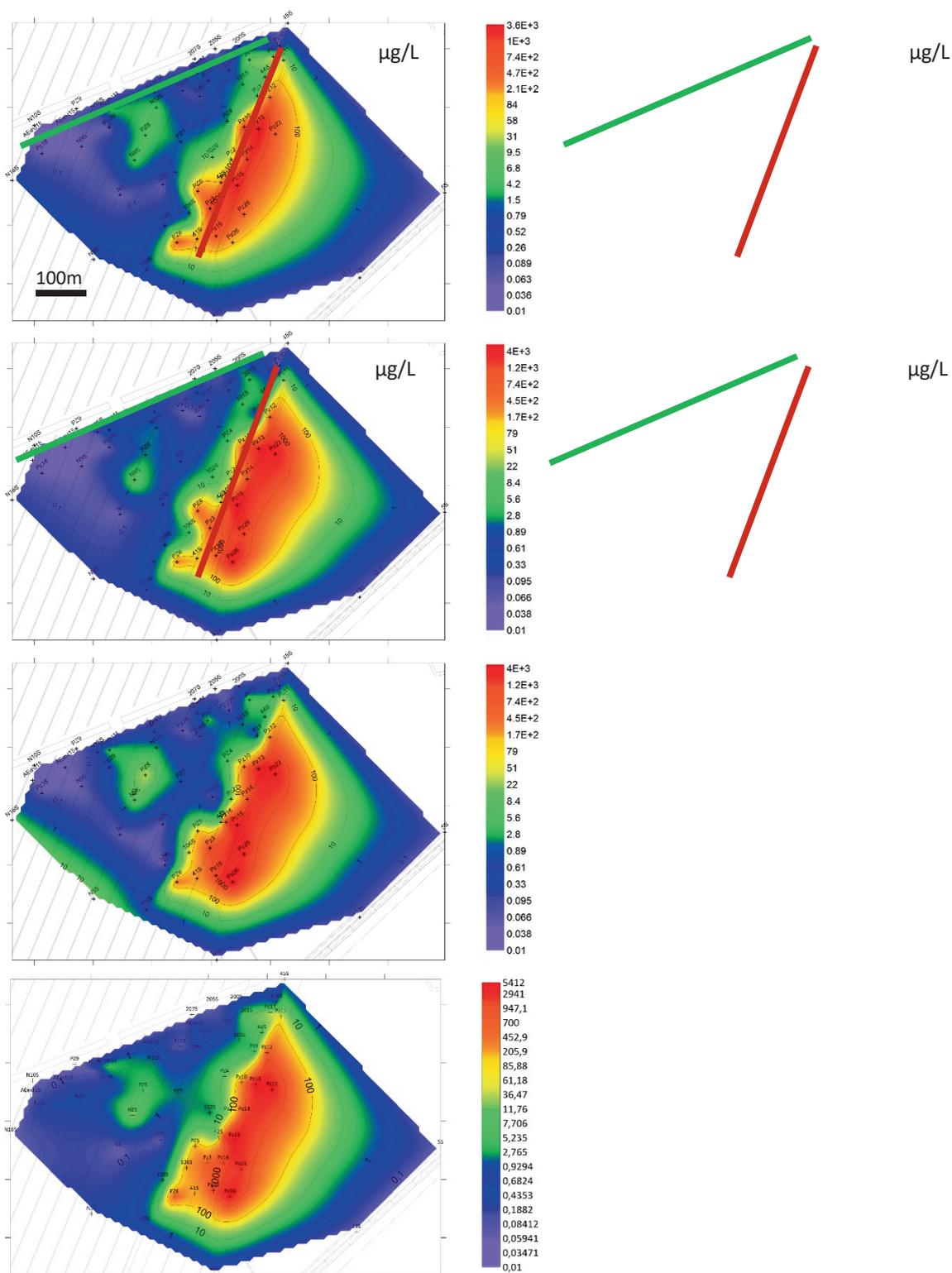


Figura 30. Mappa raffigurante la distribuzione delle concentrazioni del tetracloroetilene per il campionamento di: gennaio 2021 (a); maggio 2021(b); ottobre 2021(c); gennaio 2022 (d).

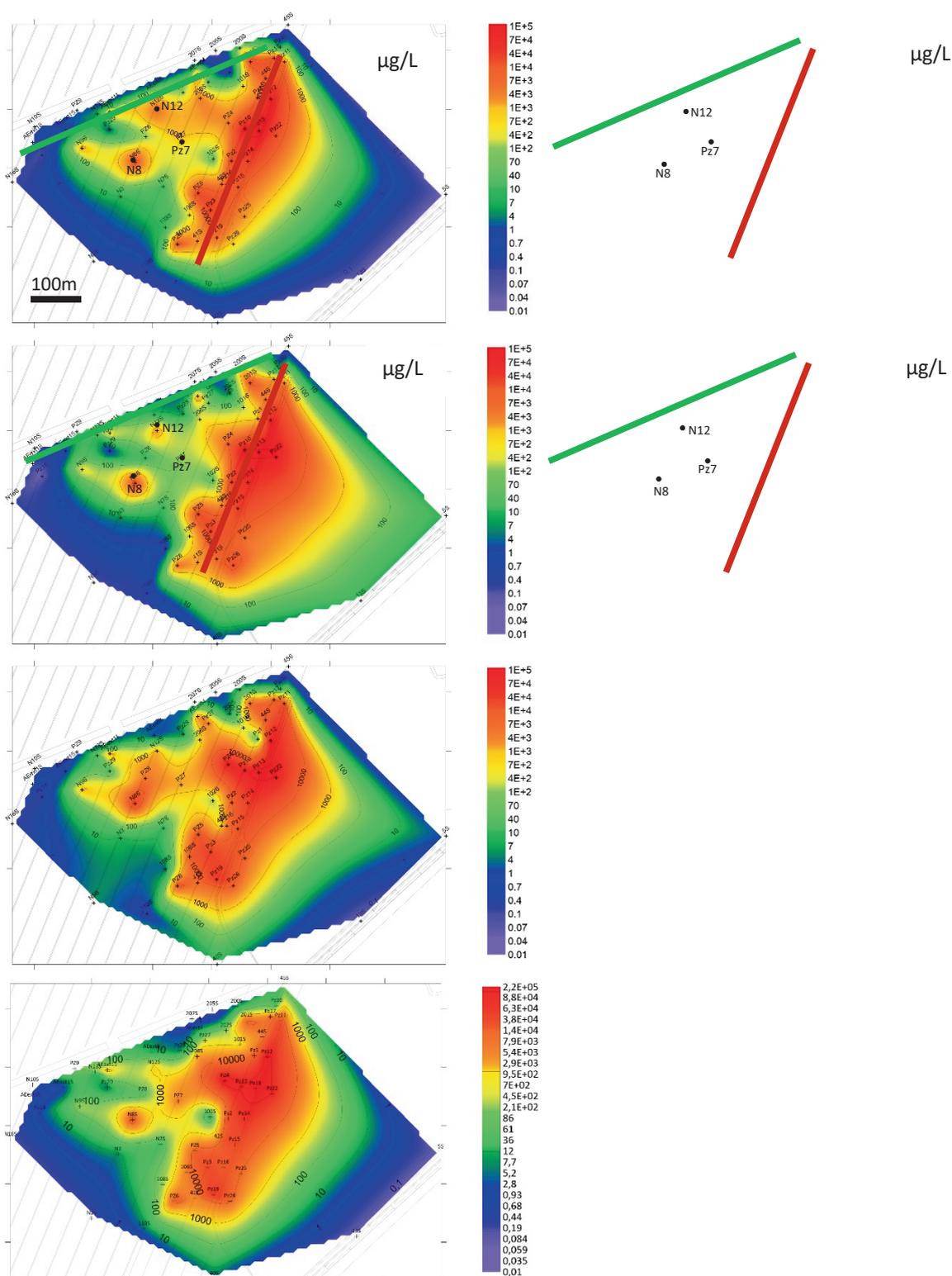


Figura 31. Mappa raffigurante la distribuzione delle concentrazioni del cloruro di vinile per il periodo di: gennaio 2021 (a); maggio 2021(b); ottobre 2021(c); gennaio 2022 (d).

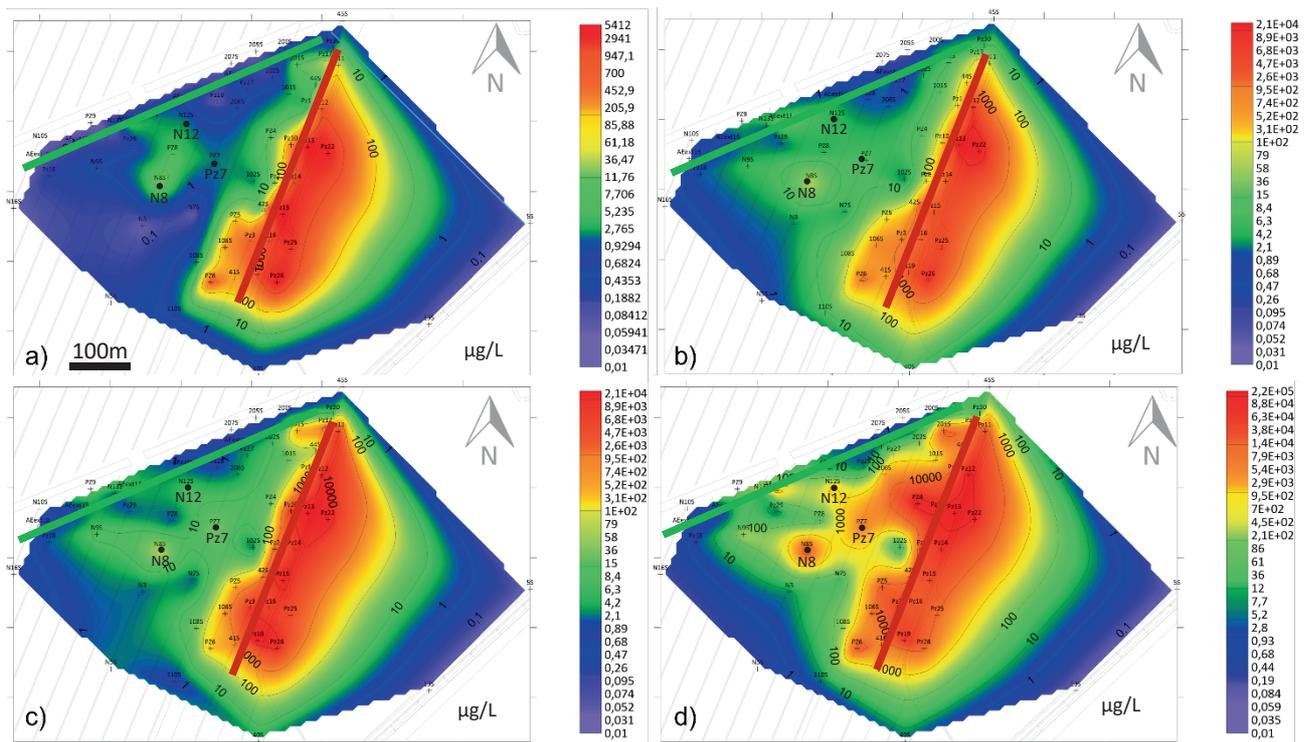


Figura 32. Mappa raffigurante lo stato della concentrazione risalente al monitoraggio di gennaio 2022 per: (a) tetracloroetilene; (b) tricloroetilene; (c) 1,2 cis-dicloroetilene e (d) cloruro di vinile.

4.2 Variabilità spaziale dei parametri idrodinamici della falda

La raccolta e l'analisi dei dati presenti in bibliografia derivanti da prove idrodinamiche di campo (slug test) precedentemente svolte e i risultati delle prove di campo compiute in situ durante lo sviluppo del progetto (Figura 33 e Tabella 3), confermano una certa omogeneità delle caratteristiche idrogeologiche dell'area. Questa omogenea distribuzione delle caratteristiche idrogeologiche non è in grado di giustificare la differente distribuzione delle concentrazioni propria di ogni contaminante.

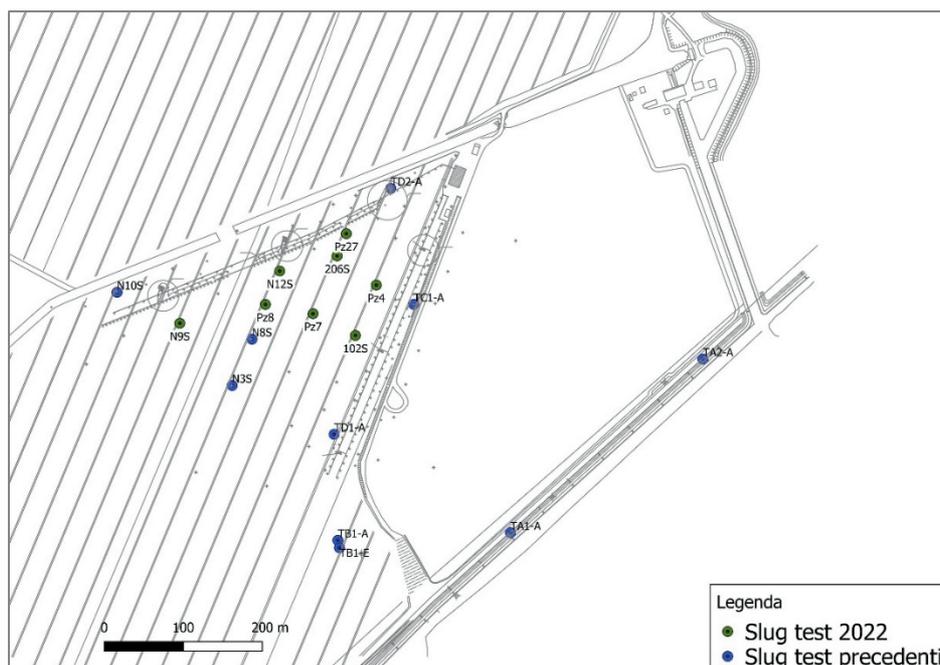


Figura 33. Ubicazione degli slug test effettuati in campo durante il presente studio e studi antecedenti.

Tabella 3. Valori di permeabilità ottenuti dagli slug test condotti in sito.

Slug test precedenti		Slug test 2022	
Piezometro	Permeabilità [m/s]	Piezometro	Permeabilità [m/s]
TD1-A	2,89E-05	102S	3.08332E-05
TB1-A	7,59E-05	206S	3.94126E-05
TB1-E	4,21E-05	N9S	2.03E-05
TC1-A	3,71E-05	N12S	2.78E-05
TD2-A	1,63E-05	Pz4	1.84E-05
TA1-A	2,73E-05	Pz7	5.9E-05
TA2-A	1,05E-05	Pz27	2.83E-05
N1S	7,65E-05	-	-
N3S	2,12E-05	-	-
N8S	2,31E-05	-	-
N10S	1,32E-05	-	-

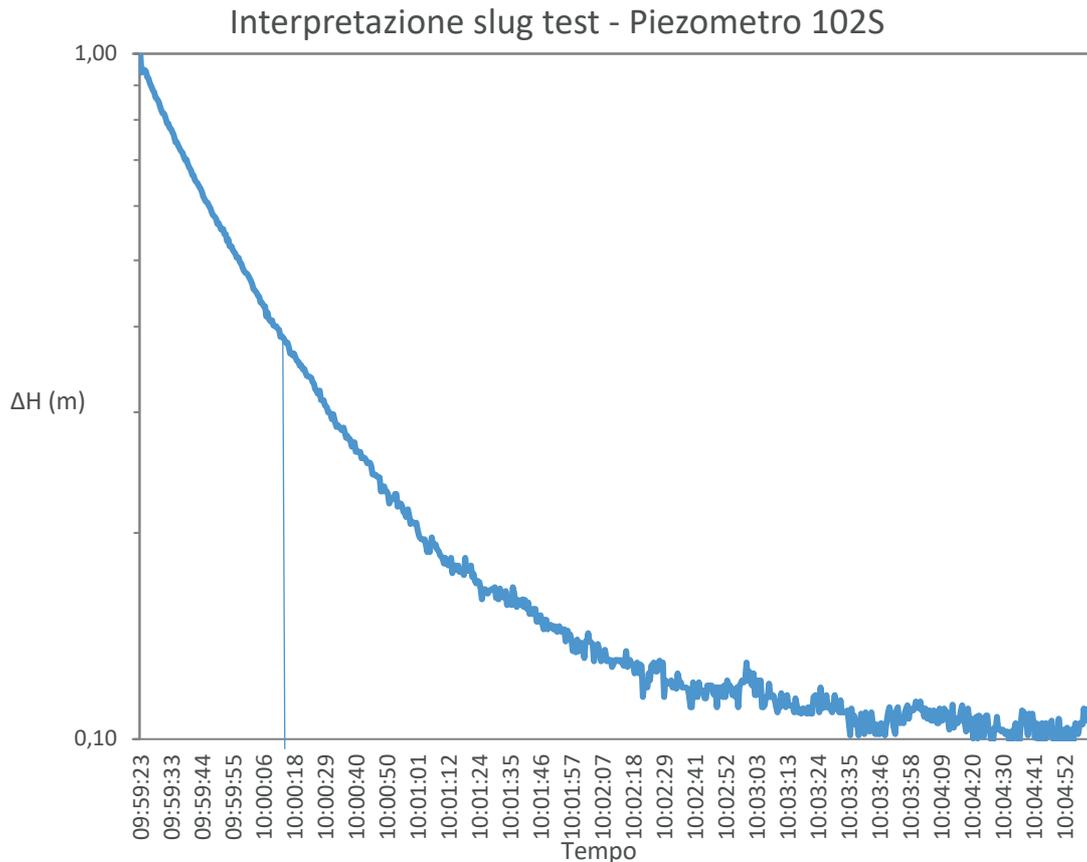


Figura 34. Esempio di interpretazione dello slug test in 102S, condotto durante il presente studio.

Si è quindi provato a confrontare la distribuzione della contaminazione con il diverso settaggio delle portate dei pozzi barriera P&T durante le date di campionamento; anche in questo caso non è emersa alcuna correlazione tra la variazione delle concentrazioni e il diverso setting di pompaggio.

La disomogeneità spaziale della contaminazione sembra quindi essere maggiormente condizionata da una disomogeneità nella distribuzione delle comunità batteriche all'interno dell'area e più in particolare in quella porzione di campo situata tra le due barriere. Qui il controllo delle condizioni ideali per la crescita e l'apporto dei nutrienti utili per la proliferazione di queste comunità è di più difficile controllo.

4.3 Tasso di biodegradazione ed efficienza delle biobarriere

L'efficienza delle biobarriere è stata valutata tramite il calcolo del tasso di variazione giornaliera della massa dei contaminanti nel sito, calcolata come segue:

$$\frac{\delta M}{\delta t} = \left(\frac{C_m - C_v}{d} \right) vV$$

dove C è la concentrazione di ciascun specifico cloroetene a monte (C_m) e a valle (C_v) della barriera anaerobica o aerobica, d è la distanza tra ciascuna coppia di piezometri monte-valle, V è il volume di acqua e v è la velocità della falda. Quest'ultima è stata determinata analiticamente mediante l'interpretazione dei carichi idraulici misurati in sito e confermata dal risultato di un test di tracciamento con fluorescina condotto precedentemente nel sito.

Sono stati considerati i dati di concentrazione acquisiti nell'arco di un anno, da gennaio 2021 a gennaio 2022. Per via della disomogeneità tra l'area settentrionale del sito e quella meridionale, l'efficienza delle barriere è stata valutata considerando due transetti (Figura 35):

- lungo una linea di flusso nell'area settentrionale del sito captata dai piezometri Pz13, Pz10 (monte-valle della barriera anaerobica), 206S e AEExt4 (monte-valle della barriera aerobica);
- lungo una linea di flusso nell'area meridionale del sito captata dai piezometri Pz16, Pz3 (monte-valle della barriera anaerobica), N12S e AEExt8 (monte-valle della barriera aerobica).

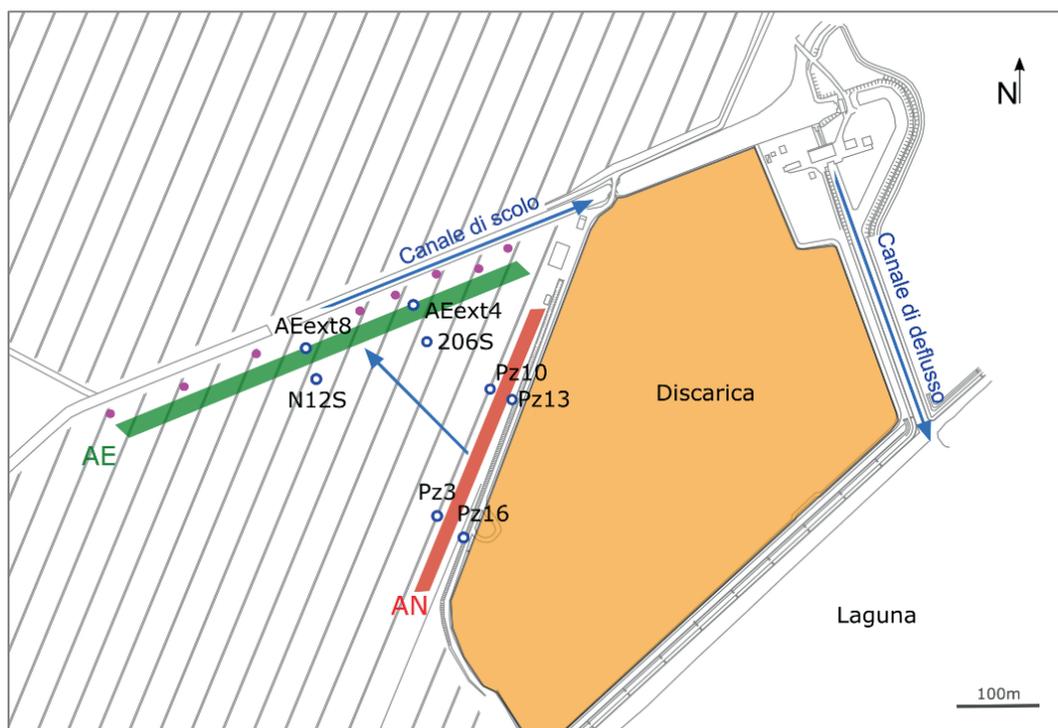


Figura 35. Mappa del sito in esame che riporta la sorgente di contaminazione (discarica, in arancio) e i sistemi di bonifica attivi in sito: le biobarriere anaerobica (AN, in rosso) e aerobica (AE, in verde) e i pozzi del sistema di pump & treat (in viola). Le linee blu indicano la direzione di flusso della falda e dei canali di scolo e di deflusso delle acque in laguna. I punti blu vuoti indicano i piezometri di campionamento lungo due linee di flusso (Pz13-AEExt4 e Pz16-AEExt8).

Lungo il transetto collocato più a nord, i tassi di degradazione di ciascun cloroetene sono stati determinati per le quattro campagne di monitoraggio effettuate da gennaio 2021 a gennaio 2022 per le coppie di piezometri (a) Pz13-Pz10, (b) Pz10-206S

e (c) 206s-AEext4 (Figura 36), che rispettivamente rappresentano (a) monte e valle della barriera AN, (b) il tratto compreso tra le due barriere, ovvero da valle della barriera AN a monte della barriera AE, e (c) monte e valle della barriera AE.

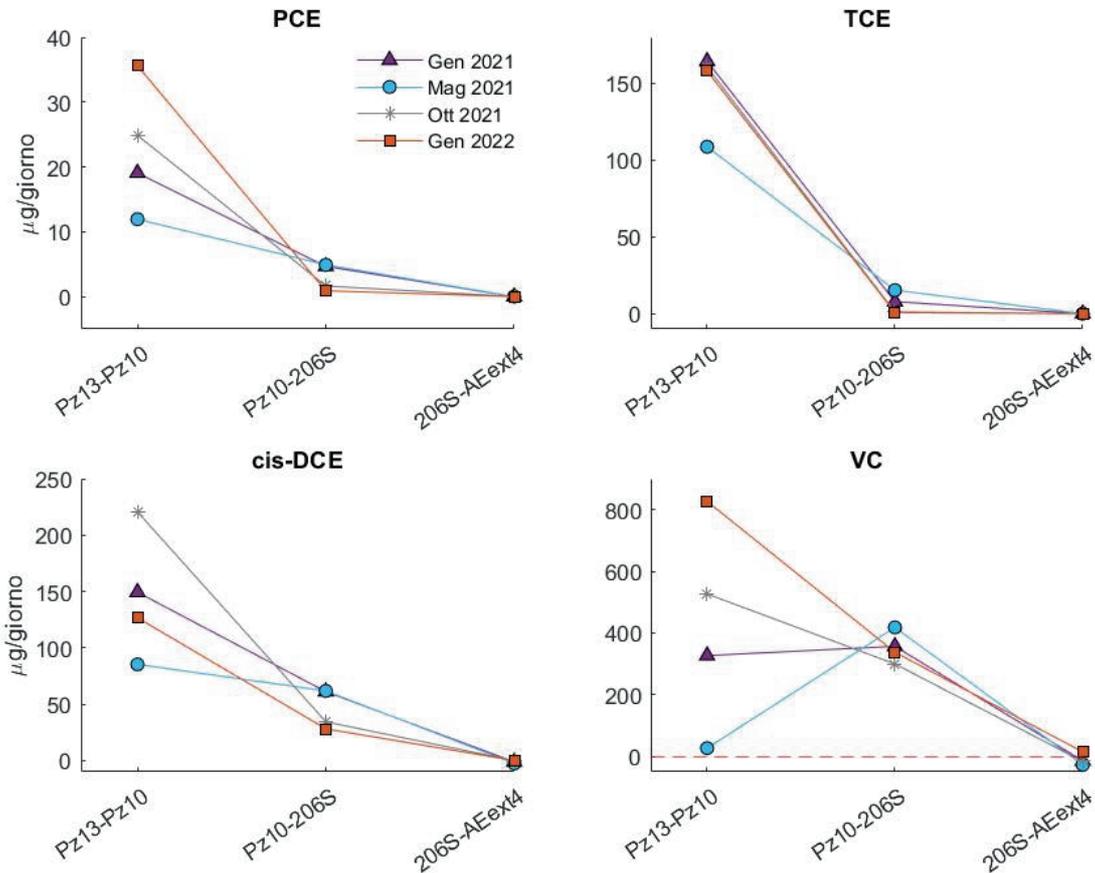


Figura 36. Tassi di variazione di massa giornaliera dei cloroeteni lungo il transetto Pz13-AEext4.

In generale i massimi tassi di variazione della massa per tutti i cloroeteni si rilevano in corrispondenza della barriera anaerobica (Pz13-Pz10). Qui, i tassi di PCE, TCE, cis-DCE e VC risultano sempre positivi, indicando distruzione di massa e quindi riduzione delle concentrazioni di contaminanti. I tassi sono molto variabili temporalmente, in particolare per il VC (Figura 36).

Alla barriera AN i minimi tassi per ciascun composto sono stati riscontrati a maggio 2021 (12 μg/giorno per il PCE, 109 μg/giorno per il TCE, 85 μg/giorno per il cis-DCE e 27 μg/giorno per il VC) mentre i massimi in genere si osservano a ottobre 2021 o gennaio 2022.

Sono stati osservati tassi sempre maggiori a ottobre 2021 rispetto a gennaio 2021 (ad eccezione del TCE per cui i tassi sono simili per entrambi i mesi), suggerendo una maggiore efficienza di degradazione a ottobre. A gennaio 2022 i tassi risultano essere sensibilmente i più alti per PCE (36 μg/giorno) e VC (827 μg/giorno) rispetto alle campagne precedenti, mentre il tasso di degradazione del cis-DCE (127 μg/giorno) è

risultato molto inferiore rispetto al valore massimo di ottobre 2021 (220 µg/giorno). Per il TCE il tasso di degradazione rimane molto simile per tutte le campagne di campionamento (108÷158 µg/giorno).

Più a valle lungo il transetto, nel tratto compreso tra le due barriere (Pz10-206S), i tassi sono minori rispetto a Pz13-Pz10 (ad eccezione del VC a gennaio 2021 e maggio 2021, dove si ha un aumento rispetto al tratto precedente) ma si mantengono comunque positivi, a indicare una continuità di efficienza da parte delle iniezioni in barriera anaerobica. Anche la variazione temporale dei tassi tra i vari campionamenti risulta essere minore per ciascun composto rispetto al tratto Pz13-Pz10. Al contrario di quanto accade in Pz13-Pz10, in Pz10-206S i tassi sono tendenzialmente più alti a gennaio e maggio 2021 rispetto a ottobre 2021 e gennaio 2022.

Alla barriera AE (206S-AEext4) i tassi diminuiscono ulteriormente, così come la loro variabilità temporale. Gli stessi tendono a convergere su valori quasi nulli, anche in virtù del fatto che le concentrazioni di cloroeteni rimanenti risultano essere molto piccole.

Analogamente, per il transetto Pz16-AEext8, i tassi di degradazione sono stati determinati per le coppie di piezometri Pz16-Pz3, Pz3-N12S e N12S-AEext8. I risultati sono riportati in Figura 37 e mostrano che per PCE e TCE i tassi hanno lo stesso comportamento di progressiva diminuzione lungo il transetto che è stato osservato nel caso precedente. Per il cis-DCE invece i tassi sono molto variabili (negativi per gennaio 2021, positivi per maggio 2021 e nulli per ottobre 2021 e gennaio 2022) per la coppia di piezometri Pz16-Pz3 (barriera anaerobica). Per i piezometri Pz3-N12S i tassi sono sempre positivi (32÷100 µg/giorno), indicando che le maggiori variazioni di massa si producono nel tratto tra le due barriere. Valori costanti e praticamente nulli (<0.05 µg/giorno) sono stati calcolati per la coppia di piezometri N12S-AEext8 (barriera aerobica). Per il VC si osservano tassi negativi per la coppia Pz16-Pz3 (-178 ÷ -13 µg/giorno), consistente con una prevalenza di produzione di VC rispetto alla sua degradazione alla barriera AN. I massimi valori si osservano invece tra Pz3-N12S (79÷221 µg/giorno), indicando che anche per questo composto, come per il VC, le maggiori variazioni di massa si producono nel tratto tra le due barriere. Tassi minori ma sempre positivi si rilevano invece per la coppia N12S-AEext8 (9÷40 µg/giorno) suggerendo degradazione del VC anche alla barriera aerobica. Nel complesso i tassi del VC non risultano molto variabili nel tempo per tutte le campagne, ad eccezione di gennaio 2022 dove risultano essere più elevati in Pz16-Pz3 e Pz3-N12S.

La variabilità dei tassi di distruzione di massa calcolati può essere legata non solo alla variazione temporale dell'efficienza delle biobarriere, ma anche a svariati altri fattori, quali: a) la presenza di laguna e canali che influenzano sensibilmente il comportamento della falda, b) le eterogeneità geologiche a piccola scala, c) gli interventi a supporto della bonifica che possono modificare le condizioni di flusso sotterraneo locali.

Dal momento che le concentrazioni sono molto influenzate da questi fattori, i dati isotopici possono essere utilizzati a supporto della valutazione dell'effettiva efficienza delle biobarriere e della sua variazione temporale.

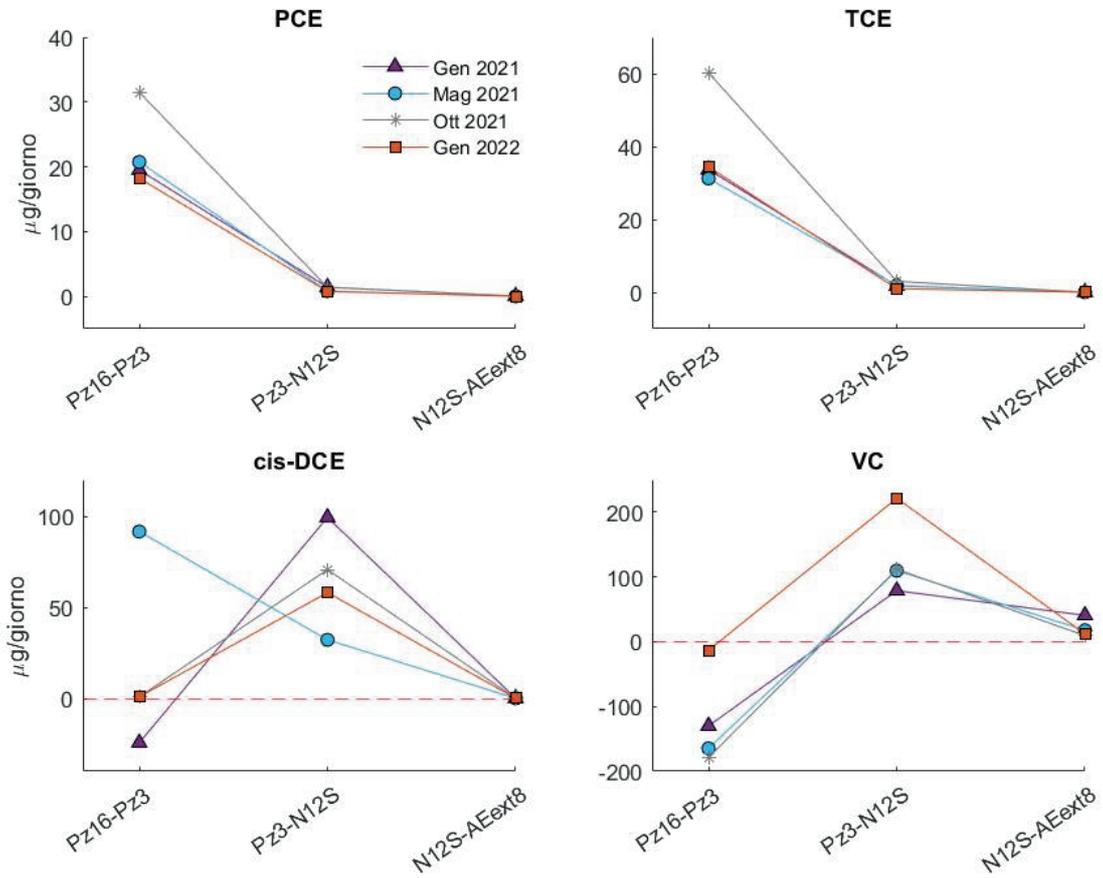


Figura 37. Tassi di variazione di massa giornaliera dei cloroeteni lungo il transetto Pz16-AEext8.

5. Modellazione numerica del flusso della falda e analisi isotopiche

5.1 Implementazione di un modello numerico di flusso

Per ricostruire il flusso delle acque sotterranee è stato implementato un modello numerico alle differenze finite mediante il codice MODFLOW. Nonostante esistano numerose soluzioni analitiche per descrivere il moto delle acque sotterranee nei mezzi porosi, il ricorso ad un modello numerico si è reso necessario per via della complessità idrodinamica del sito, condizionata principalmente dalle numerose condizioni di contorno esistenti (pozzi in immissione ed estrazione). Tale situazione deriva dalla forte antropizzazione del flusso della falda ai fini del progetto di bonifica, che ha richiesto un'inversione locale del flusso di falda onde evitare il rilascio dei contaminanti in laguna.

Lo sviluppo del modello di flusso tramite MODFLOW è stato il seguente. L'area del sito è stata discretizzata in celle da 5m x 5m. L'acquifero superficiale interessato dalla contaminazione è stato simulato come un singolo strato (*layer*) di spessore 10 m e caratterizzato da una conducibilità idraulica omogenea e pari a 14 m/giorno. Come condizioni al contorno del modello sono stati impostati: (a) un contorno del primo tipo, a carico idraulico costante (*prescribed head*) per la laguna e per il canale di deflusso delle acque in laguna e (b) la modellazione del canale di scolo come una condizione di terzo tipo, con carico dipendente dal flusso (*general head boundary*). Il carico idraulico in laguna e nel canale di deflusso ha valore maggiore ($H=0.45\text{m}$) rispetto al carico idraulico nel canale ($H=-2.26\text{m}$ a -2.21m , mantenuto per estrazione di acque tramite idrovora), creando un gradiente che permette di imporre un flusso della falda in direzione contraria al flusso regionale delle acque sotterranee (che sono dirette dall'entroterra verso il mare). È stata inoltre considerata una ricarica dell'acquifero dovuta alle precipitazioni, simulata mediante una condizione di contorno del secondo tipo (*prescribed flux*), con tasso di ricarica effettivo pari a $0.0035\text{ m}^3/\text{giorno}$ per unità di area. Presso il canale di scolo sono stati modellati i pozzi dell'impianto di P&T attivi a valle della barriera aerobica.

La ricarica complessiva dovuta alle acque in ingresso nella falda dalla laguna e l'apporto di acqua da precipitazioni risultata dal bilancio idrico del modello è pari a $3.40 \times 10^3\text{ m}^3/\text{giorno}$. I volumi di acqua in entrata fuoriescono dal sistema principalmente attraverso il canale di scolo ($3.15 \times 10^3\text{ m}^3/\text{giorno}$) e in minor misura attraverso l'impianto di P&T che nel complesso estrae $2.57 \times 10^2\text{ m}^3/\text{giorno}$ (e corrisponde al 10% circa del flusso in uscita dal sistema).

Il modello così impostato ha restituito la superficie piezometrica mostrata in Figura 38.A. La direzione di flusso modellata ha un andamento circa Sud-Est/Nord-Ovest, dalla laguna verso il canale. Il modello è stato ritenuto valido nel momento in cui la

discrepanza tra i valori osservati in campo e i valori calcolati nei diversi punti di osservazione è risultata accettabile (Figura 38.B).

Sulla base del modello di flusso sviluppato mediante MODFLOW, è stato simulato il trasporto di una specie chimica ideale mediante tracciamento di particelle (*"particle tracking"*) per valutare la direzione di flusso e la velocità delle acque sotterranee. È stato considerato nella simulazione di trasporto anche l'effetto ritardante dell'interazione della specie chimica con la matrice solida (adsorbimento), a cui i cloroeteni sono soggetti in quanto contaminanti organici. La velocità di trasporto dei contaminanti ottenuta e usata nei modelli di trasporto reattivo presentati successivamente è pari a 0.1 m/giorno.

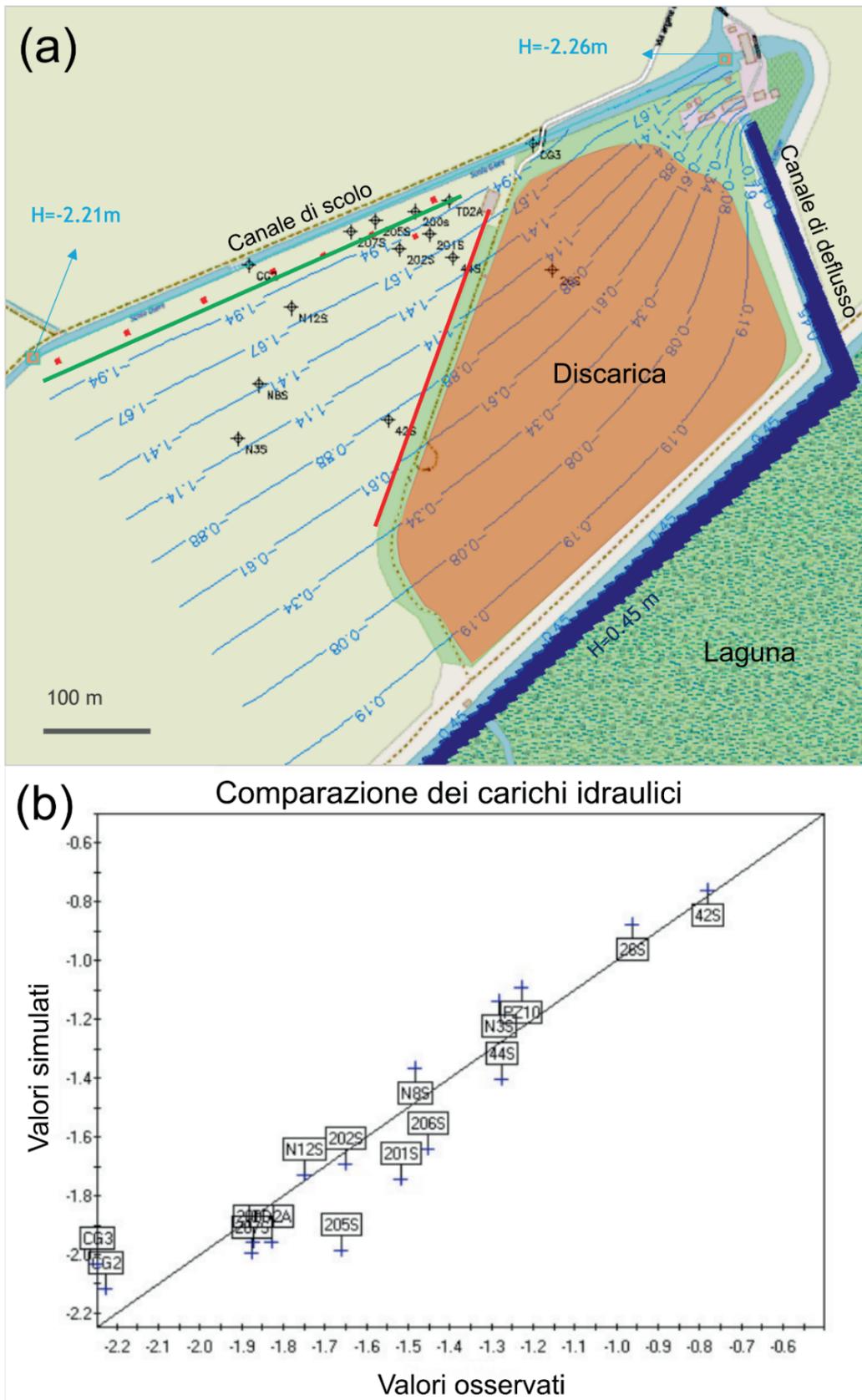


Figura 38. Modello di flusso: (A) mappa del sito con riportata la superficie piezometrica ricostruita tramite modello e i punti di osservazione utilizzati per la calibrazione; (B) risultato della calibrazione basata sulla comparazione dei carichi idraulici osservati e simulati (m s.l.m.).

5.2 Analisi isotopiche composto-specifiche (CSIA) di carbonio ($\delta^{13}\text{C}$) e cloro ($\delta^{37}\text{Cl}$)

Le analisi isotopiche composto specifiche (CSIA, nel loro acronimo inglese) consistono nella determinazione del rapporto isotopico di carbonio ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) e cloro ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) rilevata in uno specifico composto di una specie chimica. Tale rapporto isotopico viene espresso in riferimento allo stesso rapporto in un materiale standard. Per carbonio e cloro, si utilizzano le seguenti espressioni:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{cloroetene}} = \left(\frac{R_{\text{cloroetene}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000$$

$$\delta^{37}\text{Cl}_{\text{cloroetene}} = \left(\frac{R_{\text{cloroetene}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000$$

Il rapporto isotopico di un contaminante può variare a seconda delle materie prime da cui deriva e in base al processo produttivo, permettendo potenzialmente di tracciare la sorgente di un contaminante. Di particolare importanza per il presente studio è la variazione di tale rapporto isotopico iniziale che può avvenire a seguito di processi degradativi. La differente massa atomica tra gli isotopi leggeri (^{35}Cl e ^{12}C) e gli isotopi pesanti (^{37}Cl e ^{13}C) contenuti in un composto comporta differenti velocità di degradazione tra le molecole contenenti isotopi leggeri (che reagiscono più velocemente) e le molecole contenenti gli isotopi pesanti, risultando in un aumento nel tempo del $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$ del contaminante proporzionale all'entità della degradazione. Eseguendo analisi composto specifiche in punti disposti lungo una linea di flusso, è quindi possibile valutare la variazione della composizione isotopica dei contaminanti di interesse e quantificare, tramite l'interpretazione con modello numerico, l'entità della degradazione che si produce in sito.

In corrispondenza dei punti a monte e a valle di ciascuna delle due biobarriere precedentemente usati per determinare i tassi di degradazione nell'Obiettivo 4, sono state effettuate tre campagne di campionamento allo scopo di condurre analisi isotopiche composto specifiche per C e Cl sui cloroeteni PCE, TCE, cis-DCE e VC (Figura 39). Il campionamento condotto a gennaio 2021 ha interessato 4 piezometri del primo transetto: Pz22 e Pz10, rispettivamente a monte e a valle della barriera AN; 206S e AEext4 rispettivamente a monte e a valle della barriera AE. Il campionamento successivo di maggio 2021 ha incluso, lungo il transetto Pz22-AEext4, anche il piezometro intermedio Pz13, collocato tra Pz22 e Pz10 e immediatamente a monte della barriera AN. È stato inoltre campionato anche il secondo transetto Pz25-Aext8. A ottobre 2021 sono stati campionati nuovamente i piezometri lungo la linea di flusso Pz22-AEext4.

A gennaio e a ottobre sono stati acquisiti dati isotopici composto specifici sia del carbonio che del cloro, mentre a maggio sono stati acquisiti dati isotopici relativi al solo carbonio.

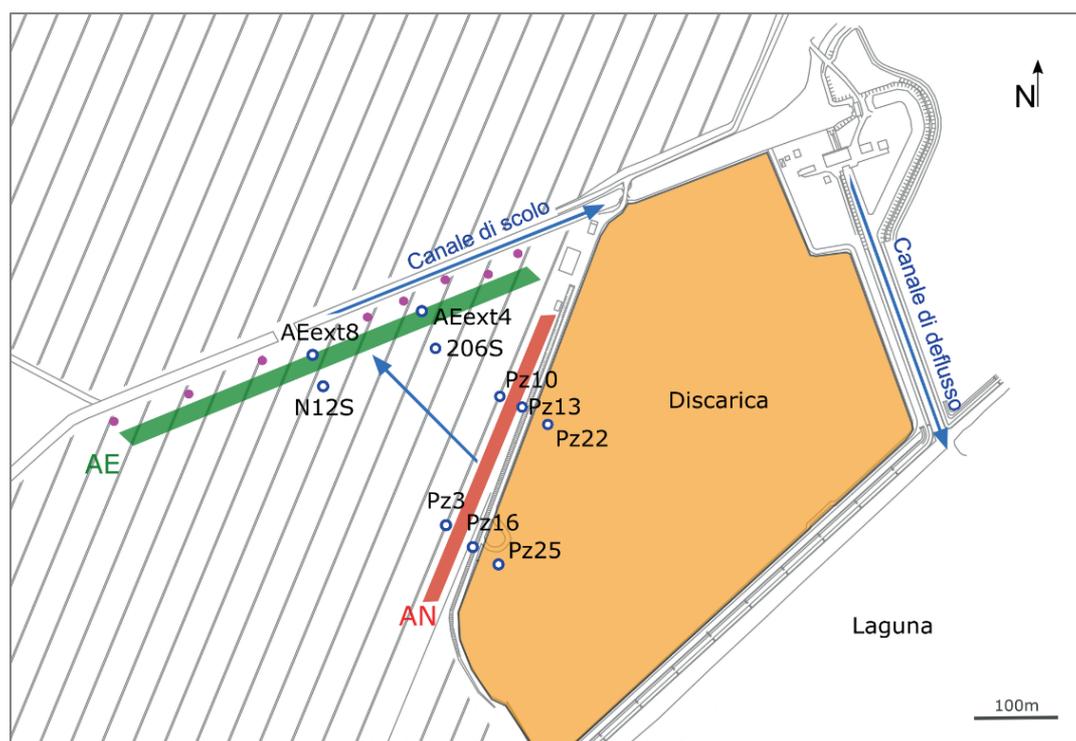


Figura 39. Mappa del sito in esame che riporta la sorgente di contaminazione (discarica, in arancio) e i sistemi di bonifica attivi in sito: le biobarriere anaerobica (AN, in rosso) e aerobica (AE, in verde) e i pozzi del sistema di P&T (in viola). Le linee blu indicano la direzione di flusso della falda e dei canali di scolo e di deflusso delle acque in laguna. I punti blu vuoti indicano i piezometri di campionamento lungo due linee di flusso (Pz22-AEext4 e Pz25-AEext8).

I risultati delle analisi isotopiche composto specifiche effettuate sui campioni raccolti lungo le due linee di flusso precedentemente specificate sono riportati in Tabella 4. La composizione isotopica del carbonio alla sorgente in Pz22 da gennaio a maggio si mantiene sostanzialmente costante; una lieve variazione si osserva invece nei dati di ottobre per TCE, cis-DCE e VC, mai comunque superiore al 2‰. I valori di $\delta^{13}\text{C}$ determinati nei cloroeteni al piezometro Pz25 nel mese di maggio risultano anch'essi simili alle composizioni isotopiche determinate in Pz22 durante il medesimo campionamento, con differenze comprese tra 0.6‰ (per il TCE) e 3.6‰ (per il PCE). In entrambi i piezometri per tutte le campagne di monitoraggio si osserva un progressivo arricchimento da PCE a VC. Tale arricchimento è un effetto che si può produrre a valle della sorgente per via della degradazione secondo la catena di dealogenazione riduttiva $\text{PCE} \rightarrow \text{TCE} \rightarrow \text{cis-DCE} \rightarrow \text{VC} \rightarrow \text{etene}$. Questo suggerisce che la degradazione sia già attiva ben prima della barriera anaerobica. Tuttavia, per valutare se questo arricchimento da PCE a VC è effettivamente dovuto a degradazione in discarica, sarebbe necessario caratterizzare isotopicamente i cloroeteni presenti nel corpo di discarica o perlomeno analizzare ulteriori piezometri collocati più a monte di Pz22 e Pz25 e a varie distanze da essi in modo da caratterizzare l'evoluzione delle composizioni isotopiche nell'area della discarica. Ciò

sarebbe particolarmente utile per valutare come la presenza della barriera anaerobica influisce su eventuali processi di degradazione già in atto a monte.

Tabella 4. Risultati delle analisi isotopiche composte specifiche di carbonio e cloro condotte a gennaio, maggio e ottobre 2021.

TRANSETTO 1										
	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)					$\delta^{37}\text{Cl}$ (‰)				
	Pz22	Pz13	Pz10	206S	AEExt 4	Pz22	Pz13	Pz10	206S	AEExt 4
<i>Gennaio 2021</i>										
PCE	-58.2 ±0.7	/	-55.2 ±0.5	b.d.l.*	-42.3 ±0.1	-2.32 ±0.07		-2.19 ±0.07	1.14 ±0.10	
TCE	-49.7 ±0.3	/	-47.3 ±0.1	b.d.l.*	-38.8 ±0.6	-1.10 ±0.16		1.33 ±0.13	0.62 ±0.11	0.96 ±0.09
Cis-DCE	-40.3 ±0.2	/	-37.8 ±0.2	-26.4 ±0.4	-11.5 ±0.5	0.66 ±0.04		1.41±0 .03	0.02 ±0.19	5.11 ±0.09
VC	-32.7 ±0.1	/	-32.9 ±0.2	-24.4 ±0.1	-23.2 ±0.1	0.99 ±0.03		2.73±0 .09	-1.14 ±0.12	4.46 ±0.22
<i>Maggio 2021</i>										
PCE	-57.2 ±0.3	-55.7 ±0.1	-55.8 ±0.4	b.d.l.	-23.0 ±0.5					
TCE	-49.4 ±0.2	-49.3 ±0.3	-47.4 ±0.4	b.d.l.	-32.1 ±0.7					
Cis-DCE	-40.6 ±0.5	-46.7 ±0.1	-38.9 ±0.5	-31.6 ±0.8	-18.7 ±0.5					
VC	-32.4 ±0.3	-33.1 ±0.2	-33.2 ±0.1	-42.5 ±0.2	-28.0 ±0.1					
<i>Ottobre 2021</i>										
PCE	-58.1 ±0.4	-57.3 ±0.1	-51.3 ±0.1	b.d.l.	b.d.l.	2.6 ±0.50	2.9 ±0.50	3.8 ±0.20		
TCE	-45.2 ±0.1	-47.7 ±0.1	-38.9 ±0.5	b.d.l.	b.d.l.	0.90 ±0.50	1.20 ±0.10			
Cis-DCE	-38.0 ±0.1	-43.2 ±0.1	-34.6 ±0.1	b.d.l.	b.d.l.	2.50 ±0.30	1.80±0 .30	3.70 ±0.60		
VC	-34.1 ±0.3	-35.4 ±0.5	-34.5 ±0.1	-35.7 ±0.1	b.d.l.					
TRANSETTO 2										
	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)									
	Pz25	Pz16	Pz3	N12S		AEExt8				
<i>Maggio 2021</i>										
	-53.6±0.2				-21.2±0.5	-30.4±0.5				
	-50.0±0.3				-28.7±1.0					
	-43.4±0.6				-21.9±0.5	-37.6±0.5				
	-34.6±0.9				-29.3±0.1	-51.4±0.2				

I dati isotopici del carbonio lungo il transetto Pz22-AEext4 per le tre campagne di campionamento sono riassunti in Figura 40. Le serie di dati più complete sono state ottenute lungo questo transetto a gennaio e maggio 2021.

I dati isotopici per questi due campionamenti mostrano nel complesso un progressivo arricchimento per tutti i cloroeteni da Pz22 a AEext4. Nello specifico, in tutti e tre i campionamenti, è stato osservato un arricchimento di PCE, TCE e cis-DCE da Pz22 a Pz10. L'arricchimento misurato per PCE e TCE è più marcato nel mese di ottobre ($\Delta^{13}C_{PCE} = 6.8\text{‰}$ e $\Delta^{13}C_{TCE} = 8.8\text{‰}$) rispetto a gennaio e maggio ($\Delta^{13}C_{PCE} = 1.4\text{‰}$ - 3‰ e $\Delta^{13}C_{TCE} = 2\text{‰}$ - 2.4‰) mentre per cis-DCE l'arricchimento è simile nelle tre campagne di monitoraggio ($\Delta^{13}C_{DCE} = 1.6\text{‰}$ - 3.4‰). Diversamente, per il VC nessun significativo arricchimento è stato osservato da Pz22 a Pz10 e, al contrario, solamente una leggera diminuzione di $\delta^{13}C$ è stata osservata ($\Delta^{13}C_{VC} = -0.2\text{‰}$ - -0.8‰).

Maggiori variazioni temporali sono state rilevate a valle del piezometro Pz10. Un maggiore arricchimento isotopico si è avuto a maggio per PCE ($\Delta^{13}C_{PCE} = 32.8\text{‰}$) e TCE ($\Delta^{13}C_{TCE} = 15.3\text{‰}$) rispetto a gennaio ($\Delta^{13}C_{PCE} = 12.9\text{‰}$ e $\Delta^{13}C_{TCE} = 8.5\text{‰}$). Comportamento opposto ha mostrato il cis-DCE, per il quale un maggior arricchimento isotopico è stato osservato a gennaio ($\Delta^{13}C_{DCE} = 11.4\text{‰}$ da Pz10 a 206S e $\Delta^{13}C_{DCE} = 14.9\text{‰}$ da 206S a AEext4) rispetto a maggio ($\Delta^{13}C_{DCE} = 7.4\text{‰}$ da Pz10 a 206S e $\Delta^{13}C_{DCE} = 12.9\text{‰}$ da 206S a AEext4). Il VC, per cui si ha la composizione isotopica in 206S anche ad ottobre, mostra un comportamento molto variabile da Pz10 a 206S nei tre campionamenti: mentre a gennaio si produce un notevole arricchimento ($\Delta^{13}C_{VC} = 8.5\text{‰}$), a maggio e in minor misura anche ad ottobre si osserva una diminuzione del $\delta^{13}C$ ($\Delta^{13}C_{VC} = -9.3\text{‰}$ and -1.2‰ , rispettivamente).

Successivamente, sia a gennaio che a maggio, attraverso la barriera AE da 206S a AEext4, si produce un arricchimento che risulta molto più marcato a maggio ($\Delta^{13}C_{VC} = 14.5\text{‰}$) rispetto a gennaio ($\Delta^{13}C_{VC} = 1.2\text{‰}$).

Nel campionamento di ottobre 2021 è stato possibile ottenere dei valori isotopici solo per il primo tratto della linea di flusso (Pz22, Pz13, Pz10) ma non in prossimità della barriera AE (206S e AEext4) per via delle concentrazioni troppo basse dei cloroeteni, ad eccezione del VC per il quale è stato possibile determinare il $\delta^{13}C$ anche in 206S. PCE e TCE mostrano un arricchimento alla barriera AN molto più marcato rispetto ai campionamenti precedenti, suggerendo una maggiore efficienza della degradazione anaerobica a ottobre. L'evoluzione isotopica di cis-DCE e VC, invece, ricalca i dati di gennaio e maggio per la barriera AN, mentre il $\delta^{13}C_{VC}$ in 206S non mostra né un arricchimento come a gennaio, né un impoverimento come a maggio.

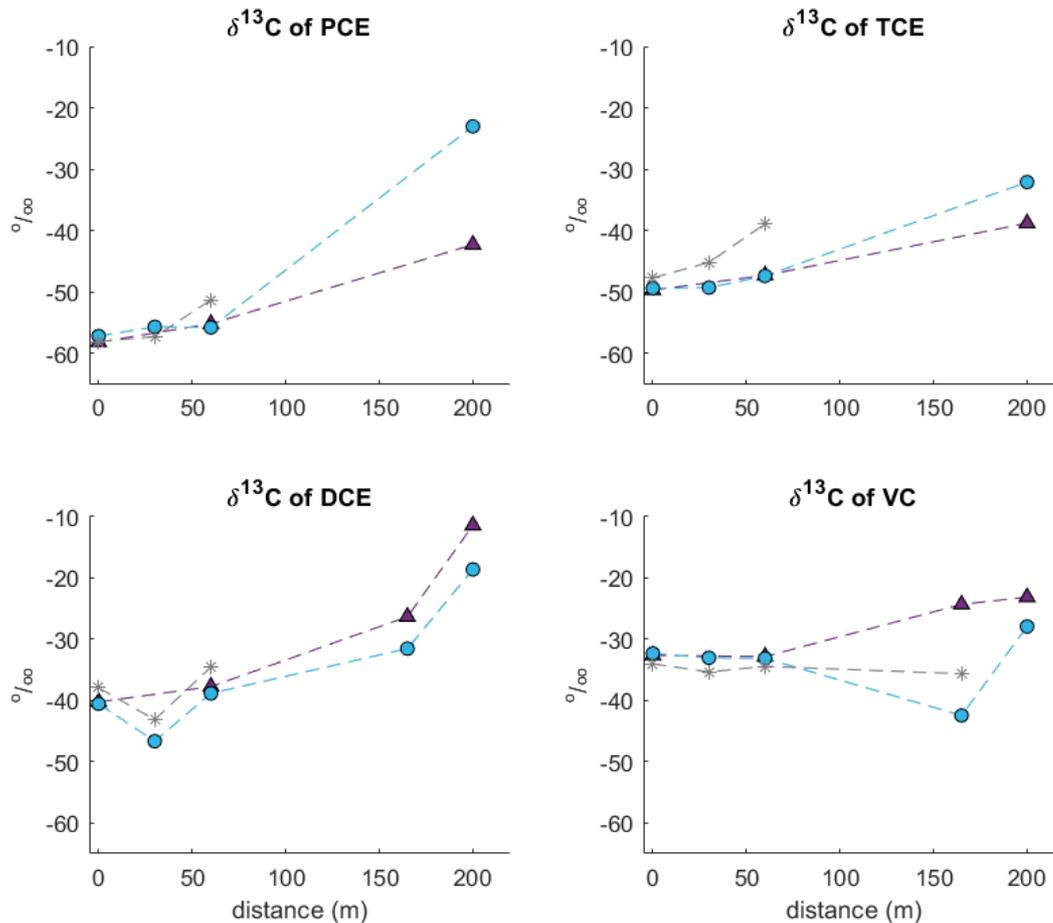


Figura 40. Evoluzione lungo la linea di flusso Pz22-AEext4 della composizione isotopica dei cloroeteni nei mesi di gennaio (triangoli viola), maggio (cerchi blu) e ottobre (asterischi grigi).

Vista la complessità della variazione dei dati isotopici, l'interpretazione dei dati relativi a maggio 2021 (considerati in quanto più completi) è stata effettuata tramite l'impostazione di un modello di trasporto reattivo monodimensionale con il codice phreeqc. Utilizzando la velocità di trasporto di contaminanti organici in falda determinata con il modello di flusso precedentemente elaborato con il codice di calcolo Modflow e impostando una semplice cinetica di degradazione di primo ordine sono stati simulati i processi di degradazione attivi in sito: la trasformazione di PCE ad etene secondo la catena di dealogenazione riduttiva ($\text{PCE} \rightarrow \text{TCE} \rightarrow \text{cis-DCE} \rightarrow \text{VC} \rightarrow \text{etene}$) e l'ossidazione.

Per determinare il meccanismo degradativo attivo per ciascun cloroetene nei diversi punti della linea di flusso, sono state fatte delle assunzioni basate sull'analisi della variazione lungo la linea di flusso dei parametri ambientali di rilievo e sugli studi riportati in letteratura scientifica.

Da Pz22 a Pz13 non si osservano drastiche variazioni nel valore di Eh e nella concentrazione di solfati. Al contrario, la significativa diminuzione da Pz13 a Pz10 del valore di Eh, accompagnata da una riduzione nella concentrazione di solfati indica che la barriera AN ha agevolato l'instaurarsi di condizioni solfato-riducenti, favorevoli per

la stimolazione della dealogenazione riduttiva. La diminuzione delle concentrazioni di ferro e manganese disciolti (da 1180 $\mu\text{g/L}$ a 4255 $\mu\text{g/L}$ per il ferro e da 1360 $\mu\text{g/L}$ a 686 $\mu\text{g/L}$ per il manganese) che accompagna la riduzione dei solfati, è indice della precipitazione di solfuri, i quali sequestrano questi elementi.

Più a valle lungo la linea di flusso, in corrispondenza del piezometro 206S, il valore di Eh aumenta, raggiungendo valori maggiori rispetto alle condizioni a monte della barriera AN. Questo suggerisce che in corrispondenza del piezometro 206S l'acquifero inizia a risentire dell'effetto della barriera AE, dove l'iniezione di ossigeno rende possibile l'instaurarsi di condizioni aerobiche che possono favorire i processi di degradazione ossidativa. L'effetto della barriera AE è ben visibile da 206S a AEext4, dove l'ulteriore aumento di Eh è accompagnato da un aumento della concentrazione di solfati.

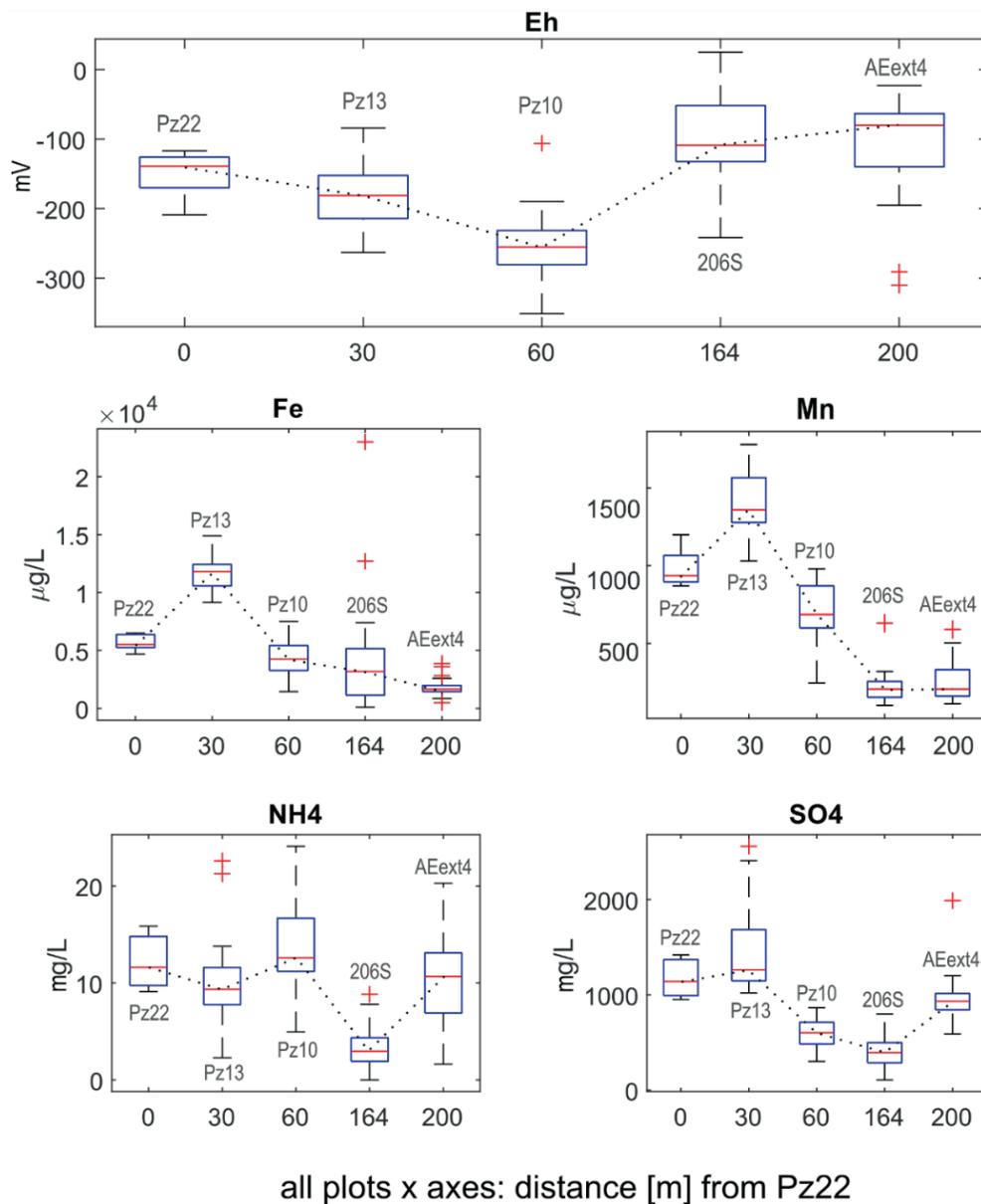


Figura 41. Evoluzione lungo la linea di flusso Pz22-Aeext4 di potenziale di ossido-riduzione (espresso come Eh), ferro, manganese, ione ammonio e solfato per tutte le campagne di monitoraggio disponibili. Le linee tratteggiate uniscono i valori medi di ciascun boxplot.

Sulla base delle precedenti osservazioni la linea di flusso è stata quindi suddivisa in tre tratti per simulare il controllo delle barriere sui meccanismi e i tassi di degradazione:

- il primo tratto a monte della barriera AN (da Pz22 fino alla prima biobarriera, includendo quindi Pz13), dove è stata considerata attiva solo la dealogenazione riduttiva naturale propria del sito, senza gli effetti della biostimolazione. Il tasso di degradazione associato a questo primo tratto è riportato come k_{RD1} ;
- il secondo tratto compreso tra la barriera AN e il piezometro 206S (escluso), dove è stata considerato anche l'effetto di biostimolazione della biobarriera AN sulla dealogenazione riduttiva. Il tasso di degradazione associato al secondo tratto è riportato come k_{RD2} ;
- il terzo tratto da 206S fino al canale di scolo posto a valle della barriera AE, dove è stata assunto attivo il processo di ossidazione. Il tasso di degradazione associato al terzo tratto è riportato come k_{OX} .

Tutti i cloroeteni sono stati considerati soggetti a degradazione per dealogenazione riduttiva (attiva nel primo e secondo tratto) secondo la catena di reazione $PCE \rightarrow TCE \rightarrow cis-DCE \rightarrow VC \rightarrow etene$, mentre l'ossidazione è stata considerata attiva solo sui cloroeteni meno clorurati cis-DCE e VC, in quanto in letteratura scientifica ci sono prove insufficienti della degradazione dei cloroeteni più clorurati TCE e, soprattutto, PCE tramite processi ossidativi.

I fattori di arricchimento isotopico associati al processo di dealogenazione riduttiva (ϵ_{RD}) e di ossidazione (ϵ_{OX}) sono stati considerati costanti lungo la linea di flusso e ottenuti dalla calibrazione del modello tramite l'utilizzo dei dati isotopici del carbonio relativi a maggio 2021, in quanto è la serie di dati più completa a disposizione, comprendendo anche i dati isotopici del carbonio in Pz13. I valori dei fattori di arricchimento ottenuti sono quindi stati utilizzati per la modellazione dei dati isotopici del carbonio relativi a gennaio 2021. I risultati delle modellazioni sono riportati in Tabella 5 e nelle Figure 42 e 43.

I tassi di degradazione ottenuti per gennaio e maggio 2021 nel tratto a monte della barriera AN (k_{RD1}) per PCE ($0.2-0.3 y^{-1}$), TCE ($0.2-0.3 y^{-1}$), cis-DCE (0) e VC (0) sono risultati essere molto simili, come atteso, dal momento che l'arricchimento isotopico prodotto da Pz22 a Pz10 per tutti i composti è molto simile in entrambe le campagne (Figura 40). Nel secondo tratto compreso tra la barriera AN e AE, invece, i tassi di degradazione tra i due campionamenti sono risultati molto diversi. A gennaio i valori di k_{RD2} per PCE e TCE ($2.20 y^{-1}$ e $1.6 y^{-1}$, rispettivamente) sono risultati minori rispetto a maggio ($6.5 y^{-1}$ per PCE e $2.9 y^{-1}$ per TCE), in linea con il maggior arricchimento isotopico osservato da Pz10 a 206S nel secondo campionamento ($\Delta^{13}C_{PCE}=32.8\text{‰}$ and $\Delta^{13}C_{TCE}=17.1\text{‰}$) rispetto al primo ($\Delta^{13}C_{PCE}=12.9\text{‰}$ and $\Delta^{13}C_{TCE}=8.5\text{‰}$). Per cis-DCE e VC, al contrario, un maggiore k_{RD2} è risultato a gennaio ($1.20 y^{-1}$ per cis-DCE e $0.25 y^{-1}$ per VC) rispetto a maggio ($0.6 y^{-1}$ per cis-DCE e nullo per VC), in linea con il maggior arricchimento osservato a gennaio ($\Delta^{13}C_{DCE}=11.4\text{‰}$) rispetto a maggio ($\Delta^{13}C_{DCE}=7.4\text{‰}$).

Alla barriera AE, il maggior arricchimento (legato al processo di ossidazione) del cis-DCE da 206S a AExt4 a gennaio ($\Delta^{13}C_{DCE}=14.9\text{‰}$), rispetto a maggio ($\Delta^{13}C_{DCE}=12.9\text{‰}$)

ha portato, come atteso, ad ottenere un valore di k_{OX} maggiore a gennaio rispetto a maggio e pari a $6.20y^{-1}$ e $4.70y^{-1}$, rispettivamente, considerando $\epsilon_{OX}=-8.0\%$.

Per il VC, invece, i risultati dei modelli hanno mostrato una diminuzione di k_{OX} da $2.9y^{-1}$ a maggio a $0.53y^{-1}$ a gennaio, considerando un $\epsilon_{OX}=-6.0\%$.

In generale, quindi, la dealogenazione riduttiva naturale a monte della barriera AN (primo tratto del modello) è risultata apprezzabile solo per PCE e TCE, mentre nessuna efficacia è stata osservata per cis-DCE e VC.

In entrambi i mesi la dealogenazione riduttiva è risultata maggiore a valle della barriera AN, dimostrando l'efficacia di quest'ultima nella stimolazione della degradazione dei cloroeteni. Come atteso, la dealogenazione riduttiva è risultata più efficiente sui composti più alto clorurati (PCE e TCE) rispetto ai composti meno clorurati (cis-DCE e VC), per i quali è stata osservata nel complesso una scarsa degradazione. L'ossidazione è risultata sotto quest'ultimo aspetto più efficiente, con tassi di degradazione stimati per cis-DCE e VC sempre maggiori rispetto alla degradazione di questi composti per dealogenazione riduttiva.

Nel complesso i modelli hanno permesso di riprodurre in modo soddisfacente l'evoluzione lungo il transetto sia delle concentrazioni sia delle composizioni isotopiche. Le maggiori discordanze tra i dati osservati e simulati sono risultate per il VC. In entrambi i modelli è stato impossibile riprodurre tramite degradazione l'abbattimento delle concentrazioni di VC osservato da Pz13 a 206S. A maggio questo forte abbattimento potrebbe essere ricondotto a processi non degradativi (e quindi non riproducibili tramite il presente modello), quale il processo di volatilizzazione che potrebbe essere indotto dalla vicinanza del piezometro 206S ai pozzi di air-sparging della barriera AE. Il fatto che tale impoverimento isotopico sia osservato solo per il VC e non per gli altri cloroeteni indagati, potrebbe essere conseguenza della maggiore volatilità del primo rispetto a questi ultimi. L'assenza di tale impoverimento del VC anche nei dati di gennaio, potrebbe essere dovuto a un minore tasso di iniezione di aria a gennaio rispetto a maggio, con conseguente assenza di interferenza dei pozzi di air-sparging sul piezometro 206S.

Tabella 5. Valori calibrati di ϵ e k ottenuti dai modelli.

	PCE	TCE	Cis-DCE	VC
ϵ_{RD} (‰)	-5.6	-5.7	-16.0	-19.9
ϵ_{OX} (‰)	-	-	-8.0	-6.0
Gennaio 2021				
Dealogenazione riduttiva				
k_{RD1} (y^{-1})	0.20	0.30	0.00	0.00
k_{RD2} (y^{-1})	2.20	1.60	1.20	0.25
Ossidazione				
k_{OX} (y^{-1})	-	-	50	50
Maggio 2021				
Dealogenazione riduttiva				
k_{RD1} (y^{-1})	0.3	0.2	0	0
k_{RD2} (y^{-1})	6.5	2.9	0.6	0
Ossidazione				
k_{OX} (y^{-1})	-	-	4.7 [0.7 ÷ 155]	2.9 [1.7 ÷ 12.6]

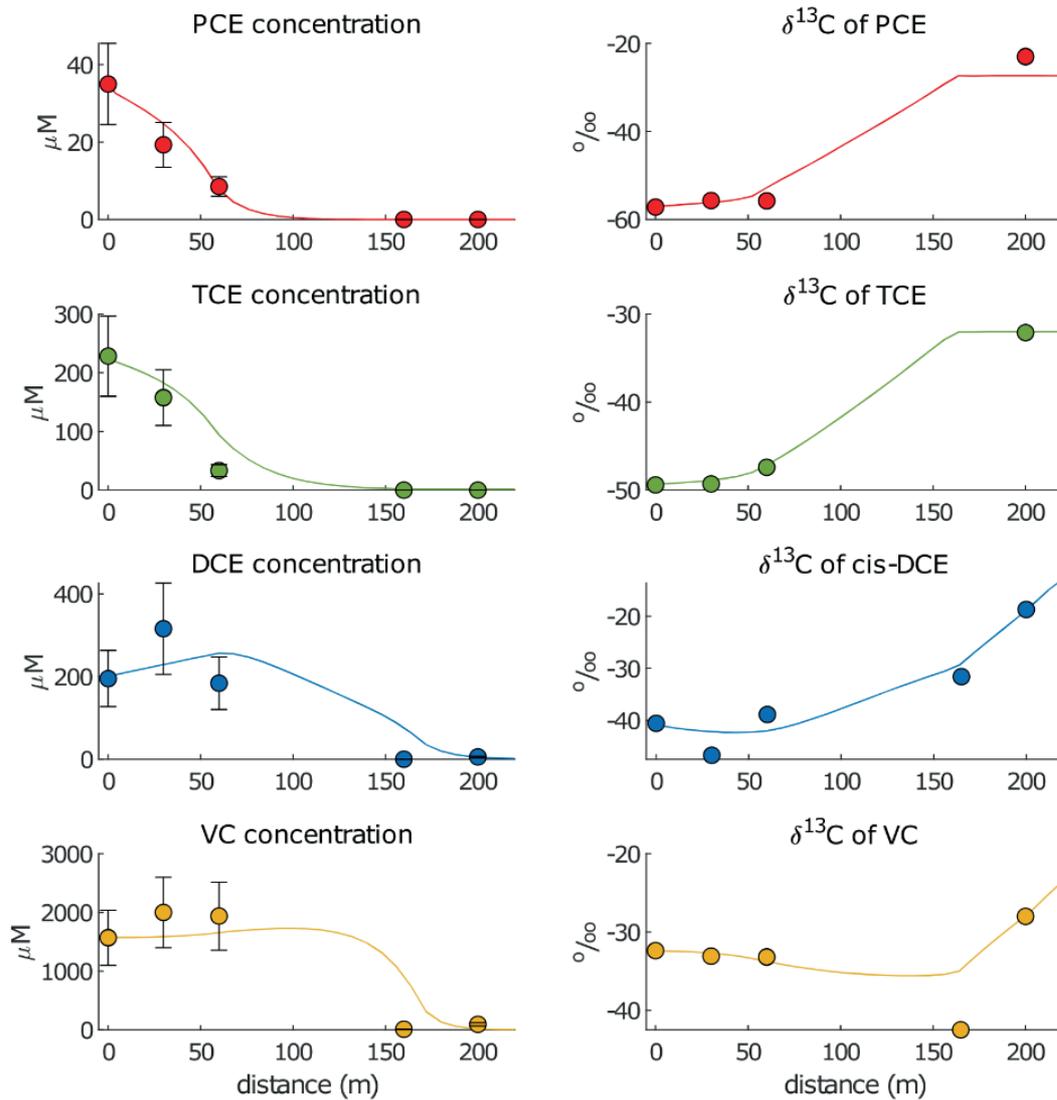


Figura 42. Evoluzione nel mese di maggio 2021 delle concentrazioni e della composizione isotopica dei cloroeteni lungo la linea di flusso Pz22-AEext4. Cerchi: dati osservati; linee: dati simulati.

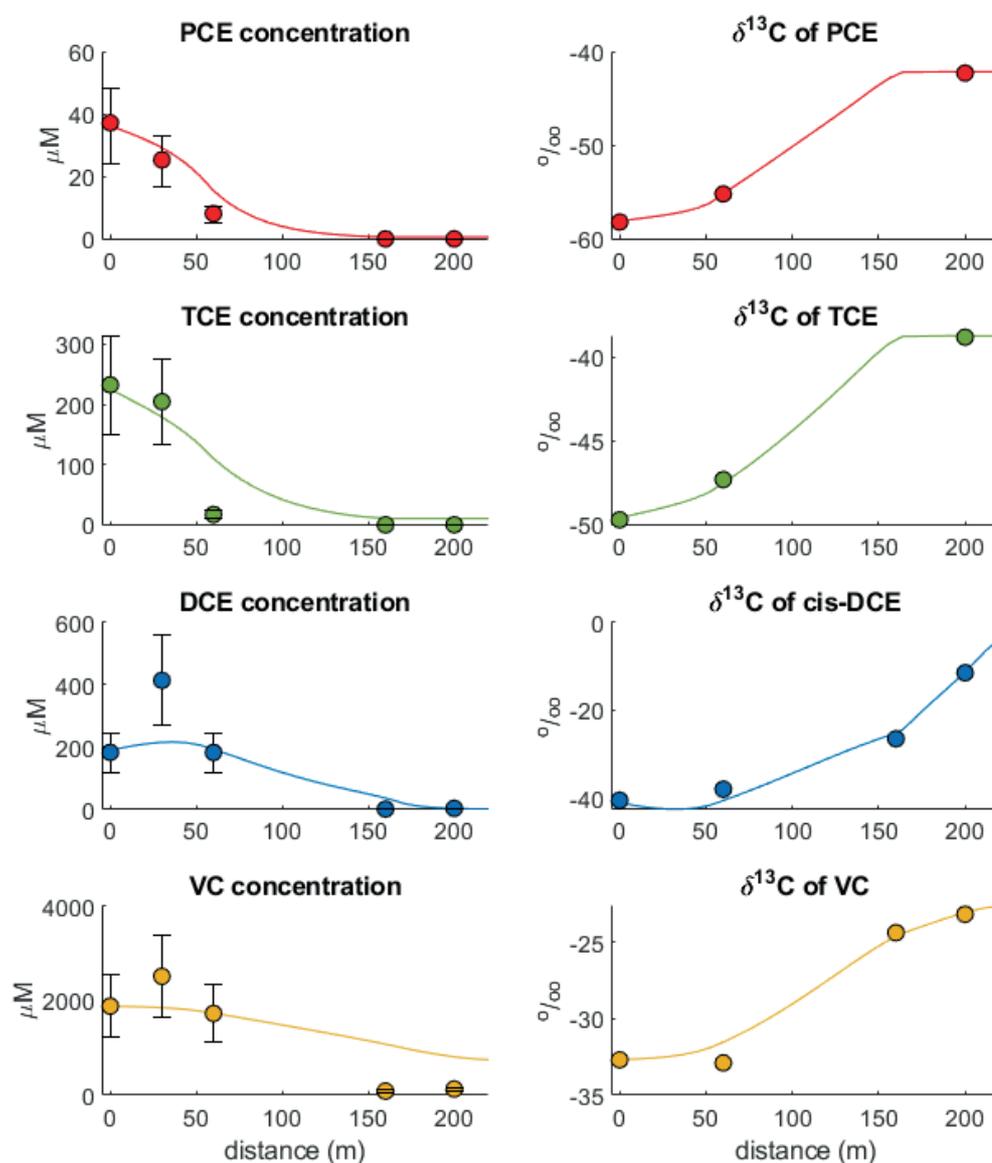


Figura 43. Evoluzione nel mese di gennaio 2021 delle concentrazioni e della composizione isotopica dei cloroeteni lungo la linea di flusso Pz22-AEext4. Cerchi: dati osservati; linee: dati simulati.

Per la seconda linea di flusso campionata Pz25-AEext8, i dati disponibili sono relativi al campionamento di maggio 2021 (Figura 5.7). Questi dati non sono stati interpretati tramite modellazione numerica in quanto troppo discontinui lungo la linea di flusso. Le analisi isotopiche hanno comunque permesso di confermare l'efficienza della barriera AN nella degradazione di tutti i cloroeteni. Si è osservato infatti un consistente arricchimento isotopico da Pz25 (secondo piezometro in discarica) a N12S (piezometro immediatamente a monte della barriera AE) per PCE ($\Delta^{13}\text{C}_{\text{PCE}}=32.4\text{‰}$), TCE ($\Delta^{13}\text{C}_{\text{TCE}}=21.3\text{‰}$) e cis-DCE ($\Delta^{13}\text{C}_{\text{cis-DCE}}=21.6\text{‰}$) e un meno marcato ma cionondimeno apprezzabile arricchimento del VC ($\Delta^{13}\text{C}_{\text{VC}}=5.3\text{‰}$). Da monte (N12S) a valle (AEext8) della barriera AE si osserva invece per PCE, cis-DCE e VC una diminuzione di $\delta^{13}\text{C}$ ($\Delta^{13}\text{C}_{\text{PCE}}=-9.1\text{‰}$, $\Delta^{13}\text{C}_{\text{cis-DCE}}=-15.7\text{‰}$, $\Delta^{13}\text{C}_{\text{VC}}=-22.1\text{‰}$).

Questo impoverimento isotopico potrebbe essere conseguenza della vicinanza del piezometro AExt4 ai pozzi di air-sparging, i quali iniettando aria nell'acquifero possono causare volatilizzazione dei composti volatili disciolti nelle acque, come ipotizzato anche per il VC al piezometro 206S.

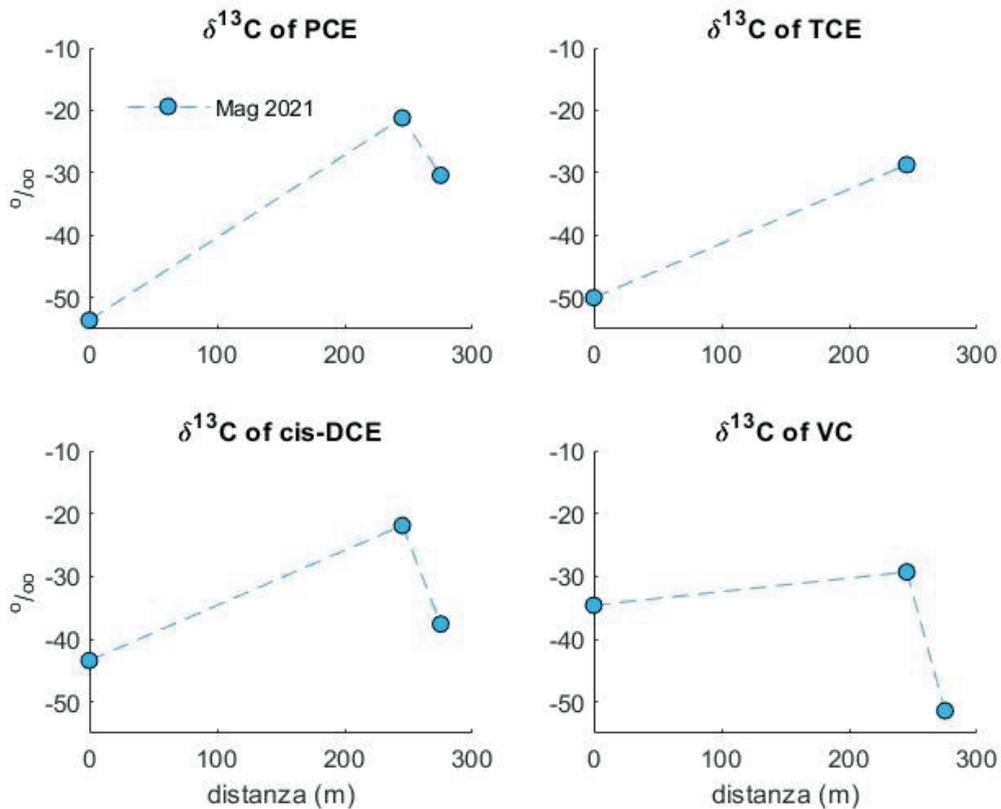


Figura 44. Evoluzione nel mese di maggio 2021 della composizione isotopica del carbonio nei cloroeteni lungo la linea di flusso Pz25-AExt8.

I dati composto specifici del cloro, acquisiti a supporto dei dati isotopici del carbonio, sono riportati in Tabella 4 e in Figura 45. Si osserva che i pochi dati disponibili per la barriera AN relativi al campionamento di ottobre rispecchiano l'evoluzione dei dati isotopici del C acquisiti durante il medesimo campionamento e supportano quindi la degradazione per dechlorurazione riduttiva di PCE, TCE e DCE alla barriera AN.

L'evoluzione dei dati isotopici del cloro nel campionamento di gennaio, al contrario, è risultata più complessa e, avendo a disposizione dati continui lungo il transetto, è stato possibile tentare la loro interpretazione tramite modellazione.

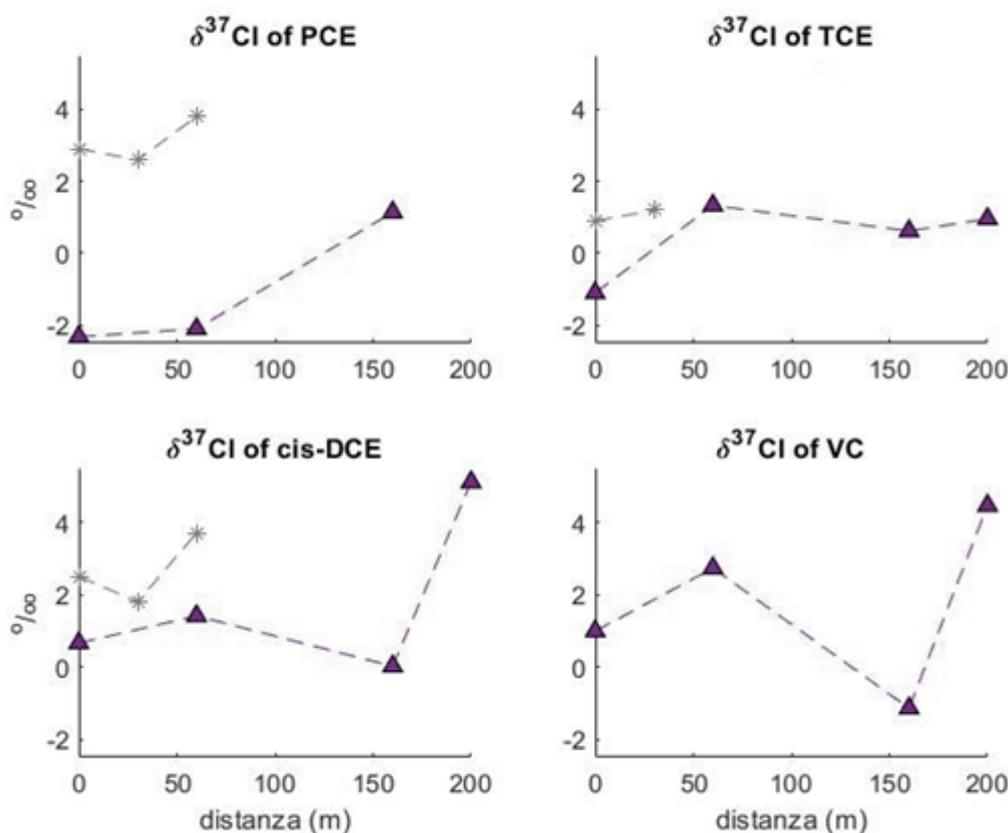


Figura 45. Evoluzione della composizione isotopica del cloro nei cloroeteni lungo la linea di flusso Pz22-AEext4 nei mesi di gennaio (triangoli) e ottobre (asterischi).

I valori delle costanti di degradazione ottenuti nel modello di gennaio 2021 sono stati utilizzati anche per la modellazione dei dati isotopici del cloro relativi al medesimo campionamento. Il risultato della modellazione è riportato in Figura 46 e mostra come sia stato possibile ottenere una buona riproduzione dei soli dati relativi al PCE, in quanto è l'unico cloroetene per cui si osserva un progressivo arricchimento isotopico lungo la linea di flusso. Per tutti gli altri cloroeteni è stato impossibile riprodurre l'arricchimento isotopico da Pz22 a Pz13 e la successiva diminuzione di $\delta^{37}\text{Cl}$ da Pz13 a 206S.

Nel complesso, quindi, i dati isotopici del cloro e corrispondente analisi non hanno apportato un ulteriore contributo nell'interpretazione dei processi degradativi attivi in sito rispetto ai dati isotopici del carbonio e corrispondente analisi.

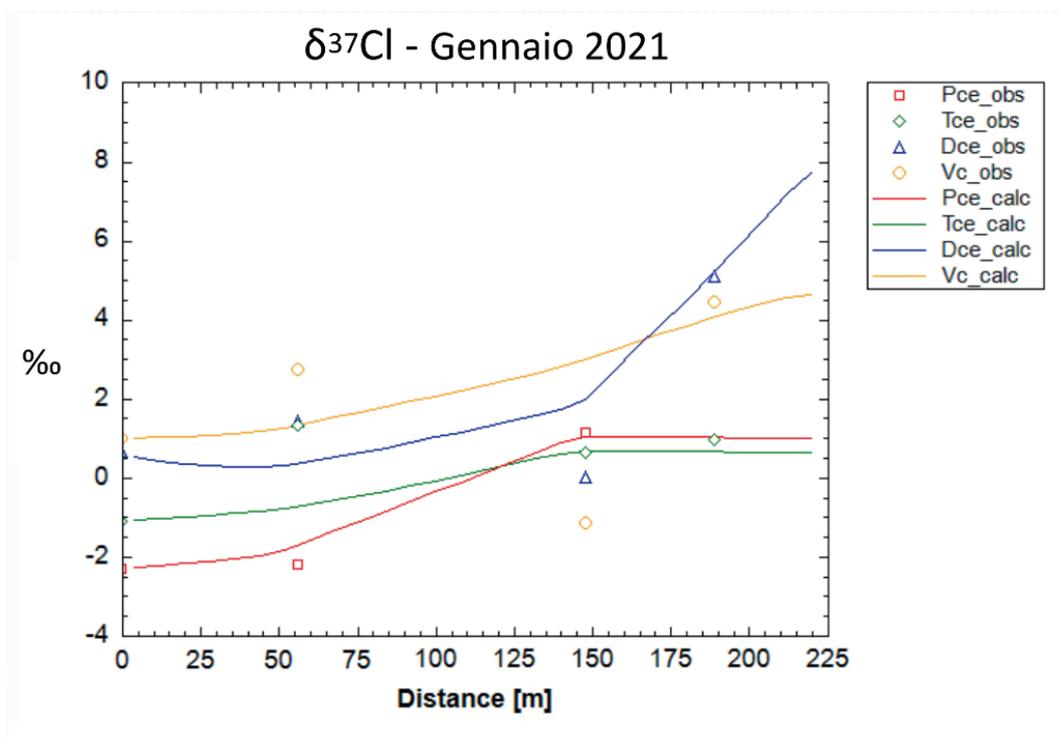


Figura 46. Evoluzione nel mese di gennaio 2021 della composizione isotopica del cloro nei cloroeteni lungo la linea di flusso Pz22-AEext4. Cerchi: dati osservati; linee: dati simulati.

6. Premesse generali sull'analisi di rischio

L'analisi del rischio sanitario e ambientale è uno strumento avanzato di supporto alle decisioni nella gestione dei siti contaminati che consente di valutare, in modo quantitativo, i rischi per la salute umana legati alla presenza di inquinanti nelle matrici ambientali.

Il punto di partenza per l'applicazione dell'analisi di rischio è lo sviluppo del Modello Concettuale del Sito (Figura 47), basato sull'individuazione e parametrizzazione dei tre 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, in un dato sito, i tre elementi siano tutti presenti e collegati tra loro.

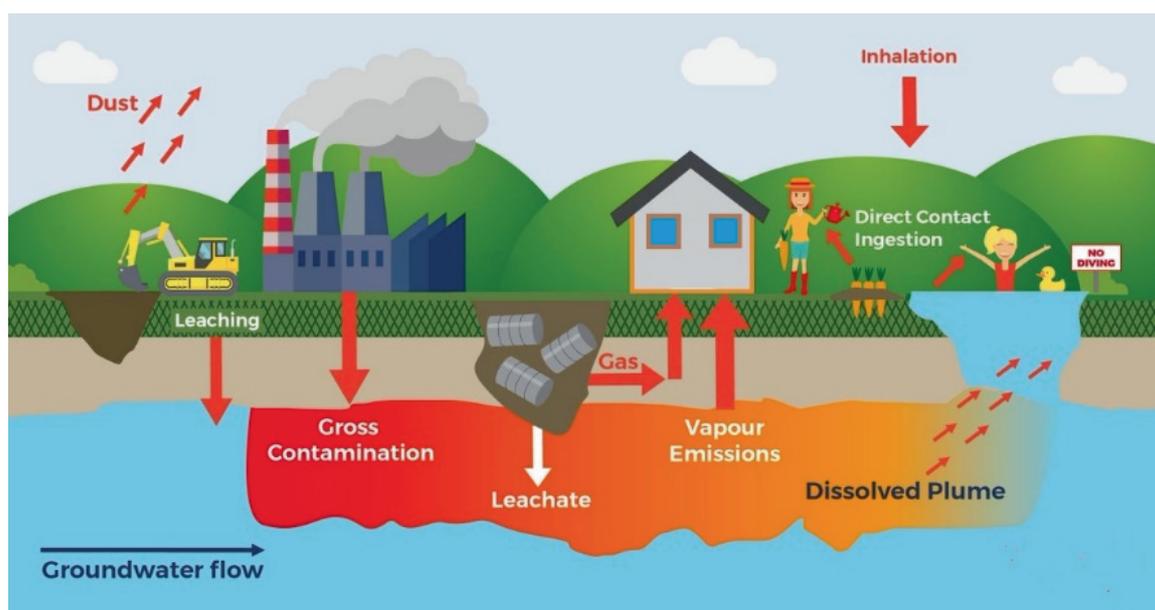


Figura 47. Ipotesi modello concettuale di un sito generico. Vengono illustrati diverse potenziali sorgenti di contaminazione, percorsi di migrazione, matrici ambientali e possibili bersagli o recettori.

L'analisi del rischio si è sviluppata sulla parte metodologica con particolare riferimento al rischio potenziale sulla salute derivato dallo stato di contaminazione della falda. Il calcolo del rischio ha quindi preso in considerazione le specificità idrogeologiche e di contaminazione presenti in sito. Per quanto riguarda la sorgente di contaminazione si è scelto di considerare i principali solventi clorurati presenti (PCE, TCE, cis 1,2 DCE, VC), a causa della loro elevata volatilità e tossicità. Il principale percorso di migrazione è stato identificato come inalazione da vapori indoor e outdoor da falda, mentre i possibili bersagli sono rappresentati da lavoratori operanti in sito.

Questo lavoro vuole, inoltre, confrontare i risultati di un'analisi di rischio per due differenti interventi di bonifica: sistema di tipo P&T e sistema bio-based.

Il lavoro si è sviluppato a partire dalle medesime condizioni di riscontro della contaminazione (t_0), analizzando le diverse condizioni di rischio legate ad un intervento di bonifica fisico-chimico rispetto ad un intervento di tipo fisico-biologico fino al raggiungimento delle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (t_{fin}).

Le condizioni di rischio prevedono l'inserimento di scenari tempo-dipendenti che operano tramite l'utilizzo di funzioni di diminuzione progressiva della contaminazione, dato al tempo finale, per i due diversi tipi di intervento sulla base di dati sperimentali ricavati da analisi su un sito specifico dove sono state attuati entrambi i tipi di intervento.

Lo sviluppo di questo metodo di lavoro è reso disponibile grazie ad un'enorme quantità di dati raccolti durante il lungo periodo di monitoraggio (2002-2022) avvenuto nel sito oggetto di studio.

6.1 Valutazione comparata dell'efficienza delle tecniche di bonifica

Il primo step è stato quello di calcolare una media delle concentrazioni dei contaminanti passanti attraverso due transetti, Tr1 e Tr3 indicati in Figura 48, rappresentati da diversi piezometri di controllo situati a monte e a valle della barriera anaerobica. I punti scelti servono ad avere uno screening rappresentativo della contaminazione passante attraverso le barriere.

I due transetti considerati sono gli stessi sia per il sistema P&T che quello bio-based. Il secondo step è stata la valutazione del comportamento e dell'efficienza delle due tipologie di intervento.

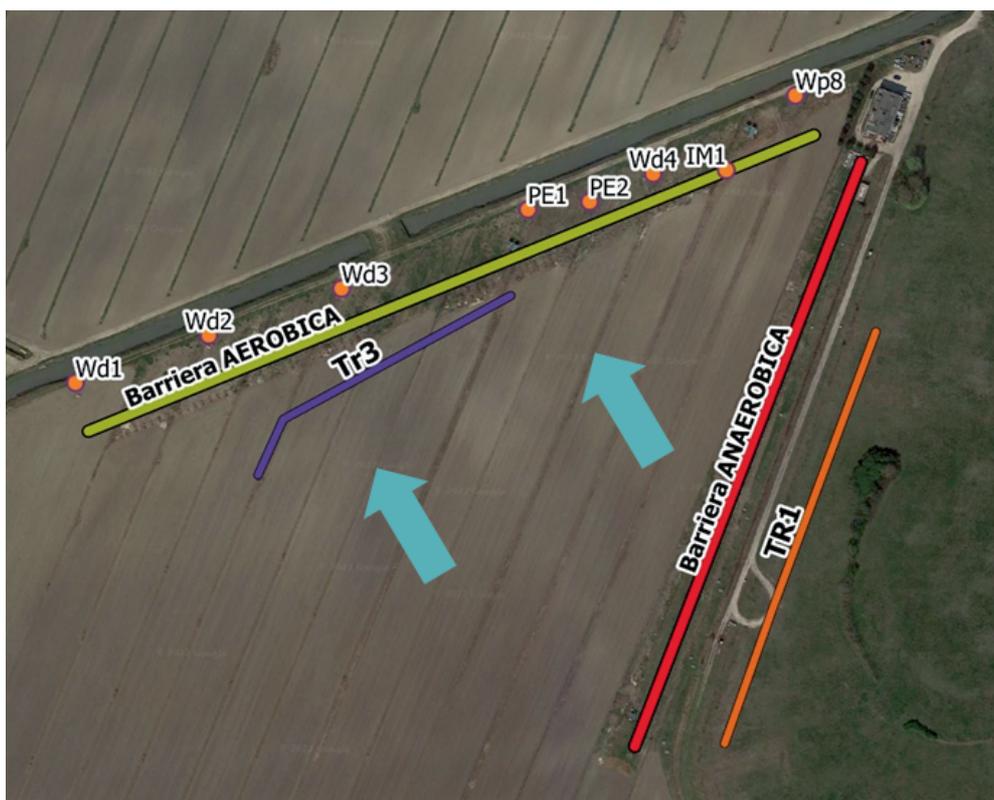


Figura 48. Rappresentazione grafica dei transetti Tr1 e Tr3 utilizzati per lo sviluppo del lavoro.

Per la valutazione dell'efficienza dei due diversi interventi si è calcolata la variazione delle concentrazioni prima (Tr1) e dopo (Tr3) la porzione dei sistemi di bonifica più prospiciente la discarica. I valori ottenuti sono riassunti in Figura 49.

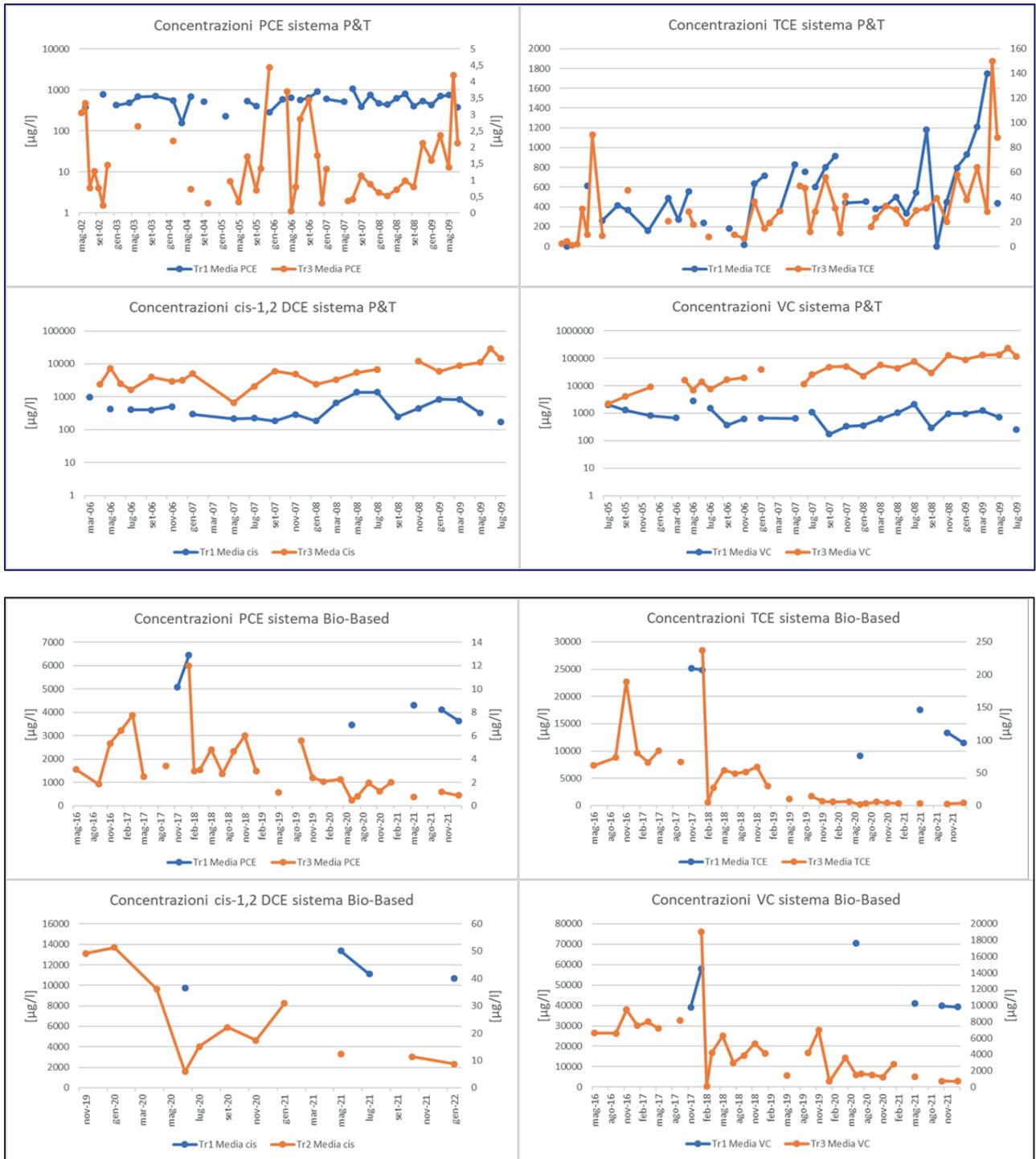


Figura 49. Andamento delle concentrazioni a Tr1 e Tr3 per i principali cloroeteni sia durante il funzionamento del sistema P&T (a) che durante il funzionamento del sistema bio based (b).

La variazione è stata poi normalizzata rispetto alla concentrazione in sorgente (Tr1) (Figura 50).

$$\text{Variazione concentrazione} = \left(\frac{Tr1 - Tr3}{Tr1} \right)$$

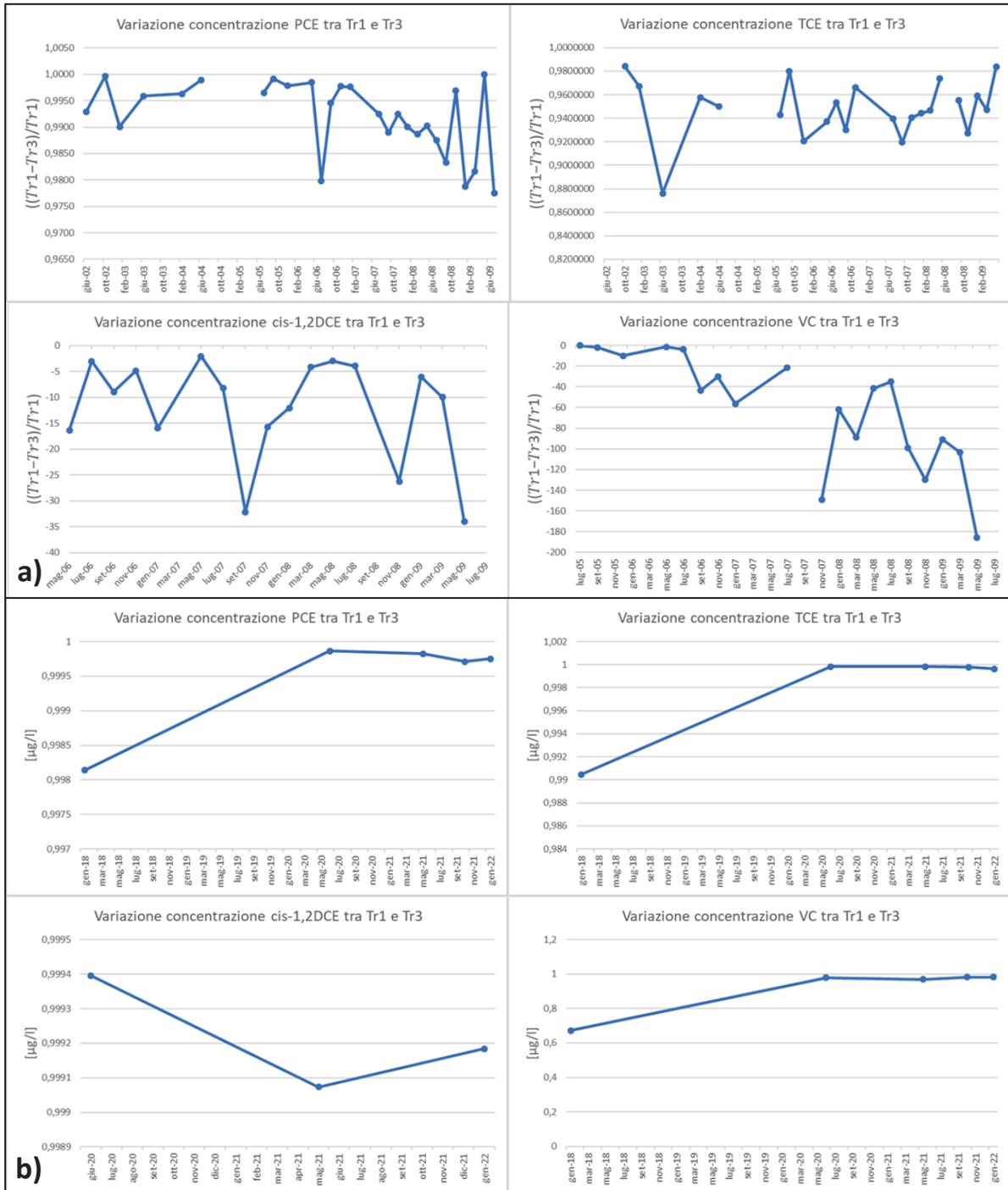


Figura 50. Variazione normalizzata della concentrazione durante il periodo di esercizio della (a) barriera P&T e della (b) bio-barriera tra Tr1 e Tr3.

Questa operazione è servita a ottenere due funzioni che potessero descrivere il comportamento nel tempo della contaminazione e quindi poterne prevedere l'evoluzione nel caso fosse applicato uno o l'altro dei due sistemi di bonifica.

Per il sistema di P&T le quattro funzioni sono state ricavate utilizzando una curva di regressione che meglio fittasse i dati. Si è dunque ottenuta una funzione lineare rappresentata dall'equazione di una retta il cui coefficiente angolare rappresenta la velocità di variazione (Figura 51).

Valori negativi del coefficiente angolare esprimono valori crescenti della concentrazione in arrivo a Tr3.

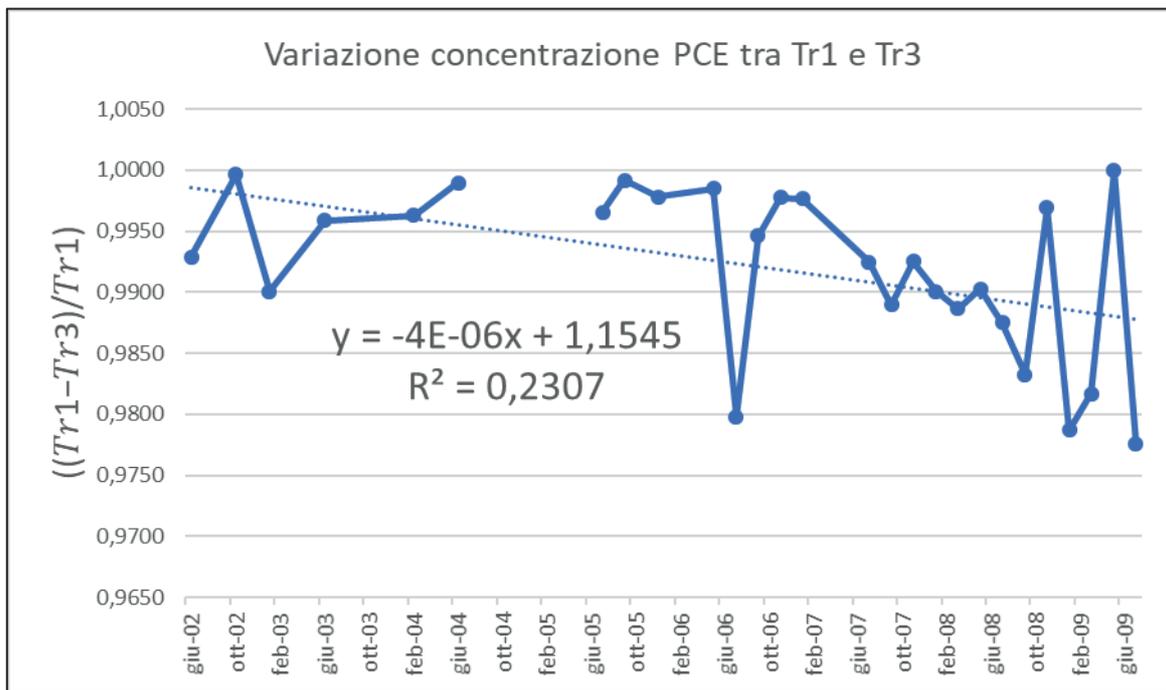


Figura 51. Equazione della curva di regressione ricavata tramite il grafico delle variazioni normalizzate di concentrazione per il PCE.

Considerando invece il sistema bio-based, per ottenere le concentrazioni a Tr3, sono state ricavate quattro diverse funzioni (una per ogni contaminante) in grado di descrivere il comportamento dei dati e prevederne l'evoluzione futura: le funzioni ottenute sono state ricavate grazie al software MATLAB (Figura 52). Queste funzioni hanno un comportamento asintotico verso il valore 1. Questo andamento è dovuto alla diminuzione delle concentrazioni in arrivo a Tr3.

L'equazione ottenuta tiene conto sia del tempo trascorso che di un parametro a denominato coefficiente di fitting che descrive la geometria della curva e può essere variato per simulare una barriera più o meno efficiente:

$$C = 1 - \exp\left(\frac{-t}{a}\right)$$

dove C rappresenta la concentrazione prevista a T_3 , t rappresenta il tempo ed a il coefficiente di fitting.

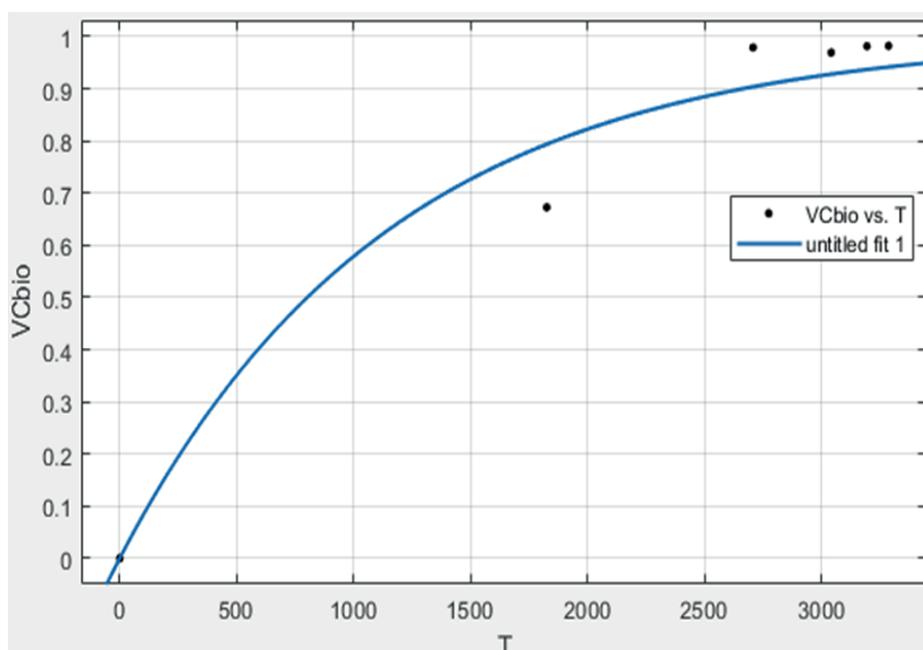


Figura 52. Grafico rappresentante la curva della variazione di concentrazione caratteristica del VC ottenuta tramite il software MATLAB.

Ottenute le funzioni in grado di descrivere il comportamento della contaminazione in funzione del tempo e dei sistemi di bonifica impiegati, è stato calcolato l'andamento delle concentrazioni per un periodo della durata di trent'anni.

Al fine di poter confrontare l'efficienza dei due interventi di bonifica si è scelto di considerare una stessa concentrazione iniziale alla sorgente della contaminazione per entrambi gli scenari che fosse rappresentativa della situazione reale (Tabella 7).

Tabella 7. Concentrazioni iniziali assunte per gli inquinanti.

	Concentrazione iniziale [$\mu\text{g/L}$]
Tetracloroetilene	1000
Tricloroetilene	30
Dicloroetilene (1,2)	100
Cloruro di vinile	1100

In Tabella 8, sono riportate le concentrazioni ottenute anno per anno: si può osservare come per il sistema P&T le concentrazioni mostrino un trend in aumento, mentre per la bio-barriera i valori delle concentrazioni siano in diminuzione.

Tabella 8. Andamento delle concentrazioni degli inquinanti previsto in arrivo a Tr3.

Concentrazioni previste in arrivo a Tr3 [$\mu\text{g/L}$]						
anni	Sistema bio-based			Sistema Pump & Treat		
	PCE	TCE	VC	PCE	TCE	VC
1	361,2695	12,26841	802,6083	3,96	1,63	28483,4
2	130,5156	5,017131	585,6183	5,42	1,61	66866,8
3	47,15132	2,051741	427,2928	6,88	1,58	105250,2
4	17,03433	0,839054	311,7716	8,34	1,56	143633,6
5	6,153985	0,343129	227,4823	9,8	1,54	182017
6	2,223247	0,140321	165,9811	11,26	1,52	220400,4
7	0,803191	0,057384	121,1071	12,72	1,50	258783,8
8	0,290168	0,023467	88,36505	14,18	1,47	297167,2
9	0,104829	0,009597	64,47502	15,64	1,45	335550,6
10	0,037872	0,003925	47,04381	17,1	1,43	373934
11	0,013682	0,001605	34,32523	18,56	1,41	412317,4
12	0,004943	0,000656	25,0452	20,02	1,39	450700,8
13	0,001786	0,000268	18,27408	21,48	1,37	489084,2
14	0,000645	0,00011	13,33357	22,94	1,34	527467,6
15	0,000233	4,49E-05	9,728757	24,4	1,32	565851
16	8,42E-05	1,84E-05	7,098529	25,86	1,30	604234,4
17	3,04E-05	7,51E-06	5,179399	27,32	1,28	642617,8
18	1,1E-05	3,07E-06	3,779117	28,78	1,26	681001,2
19	3,97E-06	1,26E-06	2,75741	30,24	1,23	719384,6
20	1,43E-06	5,13E-07	2,011927	31,7	1,21	757768
21	5,18E-07	2,1E-07	1,467991	33,16	1,19	796151,4
22	1,87E-07	8,59E-08	1,07111	34,62	1,17	834534,8
23	6,76E-08	3,51E-08	0,781529	36,08	1,15	872918,2
24	2,44E-08	1,44E-08	0,570238	37,54	1,12	911301,6
25	8,83E-09	5,87E-09	0,416071	39	1,10	949685
26	3,19E-09	2,4E-09	0,303583	40,46	1,08	988068,4
27	1,15E-09	9,82E-10	0,221508	41,92	1,06	1026452
28	4,16E-10	4,02E-10	0,161622	43,38	1,04	1064835
29	1,5E-10	1,64E-10	0,117926	44,84	1,01	1103219
30	5,43E-11	6,72E-11	0,086044	46,3	0,99	1141602

6.2 Analisi comparata del rischio

I valori ottenuti delle concentrazioni sono stati poi inseriti in un programma di calcolo per l'analisi di rischio (Risk-net 3.1) dove è stato elaborato anno per anno il valore del rischio associato a quella concentrazione.

$$R_{GWInaO} = CRS \cdot \frac{IUR \cdot VF_{wamb} \cdot EC_{InaO}}{ADF}$$

$$R_{GWInal} = CRS \cdot \frac{IUR \cdot VF_{wesp} \cdot EC_{Inal}}{DAF}$$

R = rischio cancerogeno

CRS = concentrazioni in sorgente

IUR = Inhalation Unit Risk

EC_{inaO} = fattore di inalazione outdoor

EC_{inal} = fattore di inalazione indoor

VF_{wamb} = Volatizzazione outdoor

DAF = fattore di diluizione in falda

EM = fattore di inalazione indoor

VF_{wesp} = volatizzazione indoor

I parametri utilizzati per il calcolo del rischio sono raccolti nelle Tabelle da 9 a 13.

Tabella 9. Tabella riassuntiva dei parametri e valori dei fattori di esposizione.

Fattori di esposizione			
Esposizione			On Site
Ambito			Industriale
Parametri di esposizione	Simbolo	UM	Lavoratore
Peso Corporeo	BW	kg	70
Tempo di mediazione cancerogeni	AT	y	
Durata di esposizione	ED	y	30
Frequenza di esposizione	EF	d/y	250
Ingestione di suolo			
Frazione di suolo ingerita	FI	-	1
Tasso di ingestione suolo	IR	mg/d	50
Contatto Dermico			
Superficie di pelle esposta	SA	cm ²	3300
Fattore di aderenza dermica	AF	mg/cm ² /d	0.2
Inalazione di vapori e polveri outdoor			
Frequenza giornaliera outdoor	EFgo	h/d	4
Tasso di inalazione di vapori e polveri outdoor	Bo	m ³ /h	2.5
Frazione di suolo nella polvere outdoor	Fsd	-	1
Inalazione di vapori e polveri indoor			
Frequenza Giornaliera Indoor	EFgi	h/d	3
Tasso di inalazione di vapori e polveri indoor	Bi	m ³ /h	0.9
Frazione di suolo nella polvere indoor	Fi	-	1
Ingestione di acqua			
Tasso di Ingestione di acqua	IRw	L/d	1

Tabella 10. Tabella riassuntiva dei parametri riguardanti la geometria delle sorgenti.

Parametro	Simbolo	Default	Sito-Specifico	UM
Geometria Sorgenti				
Estensione della sorgente nella direzione del flusso di falda	W	45	45	m
Estensione della sorgente nella direzione ortogonale al flusso di falda	Sw	45	45	m
Altezza della zona di miscelazione in aria	δ_{air}	2	2	m
Estensione della sorgente nella direzione principale del vento	W'	45	45	m
Estensione della sorgente nella direzione ortogonale a quella del vento	Sw'	45	45	m
Suolo Superficiale				
Profondità del top della sorgente nel suolo superficiale rispetto al p.c.	Ls,SS	0	0	m
Spessore della sorgente nel suolo superficiale insaturo	d	1	1	m
Suolo Profondo				
Profondità del top della sorgente nel suolo profondo rispetto al p.c.	Ls,SP	1	1	m
Spessore della sorgente nel suolo profondo insaturo	ds	2	2	m
Falda				
Soggiacenza della falda da p.c.	Lgw	3	1	m

Tabella 11. Tabella riassuntiva dei parametri della zona insatura.

Parametro	Simbolo	Default	Sito-Specifico	UM
Tessitura della Zona Insatura				
Porosità efficace del terreno in zona insatura	θ_e	Letteratura	0.353	-
Contenuto volumetrico di acqua nel suolo	θ_w	Letteratura	0.103	-
Contenuto volumetrico di aria nel suolo	θ_a	Letteratura	0.25	-
Contenuto volumetrico di acqua nella frangia capillare	$\theta_{w, cap}$	Letteratura	0.318	-
Contenuto volumetrico di aria nella frangia capillare	$\theta_{a, cap}$	Letteratura	0.035	-
Spessore della frangia capillare	h_{cap}	Letteratura	0.188	m
Carico idraulico critico (potenziale di matrice)	h_{cr}	Letteratura	-0.0486	m
Conducibilità idraulica del terreno nella zona insatura	$K_{sat, s}$	Letteratura	4.05e-5	m/s
Battente idrico in superficie	H_w	0.25	0.25	m
Caratteristiche della Zona Insatura				
Densità del suolo	ρ_s	1.7	1.7	g/cm ³
pH del suolo	pH	6.8	6.8	-
Frazione di carbonio organico - suolo superficiale	$f_{oc, SS}$	0.01	0.01	g/g
Frazione di carbonio organico - suolo profondo	$f_{oc, SP}$	0.01	0.01	g/g
Frazione residua dei pori nel suolo (per calcolo Cres)	S_r	0.04	0.04	m
Spessore della zona insatura	h_v	Calcolato	0.812	m
Infiltrazione nel sottosuolo				
Piovosità media annua	P	129	129	cm/y
Frazione areale di fratture outdoor	η_{out}	1	1	-
Infiltrazione efficace nel suolo	l_{ef}	Calcolato	29.95	cm/y
Altri parametri intermedi				
Spessore della zona di miscelazione in falda	δ_{gw}	Calcolato	2.00	m
Fattore di diluizione in falda	LDF	Calcolato	4.70	-

Tabella 12. Tabella riassuntiva dei parametri riguardanti le condizioni outdoor.

Parametro	Simbolo	Default	Sito-Specifico	UM
Dati Meteo				
Velocità del vento	Uair	2.25	2.25	m/s
Portata di particolato per unità di superficie	Pe	6.9e-14	6.9e-14	g/cm/s ²
Dispersione in atmosfera				
Distanza recettore off site - ADF	POC ADF	100	100	m
Coefficiente di dispersione trasversale	σ_y	10	10	m
Coefficiente di dispersione verticale	σ_z	10	10	m
Profondità della zona aerobica da p.c.	La Outdoor	1	1	m

Tabella 13. Tabella riassuntiva dei parametri riguardanti le condizioni indoor, utilizzando i valori suggeriti dalla bibliografia.

Parametro	Simbolo	Default	Sito-Specifico	UM
Caratteristiche edificio on-site				
Profondità delle fondazioni da p.c.	Z crack	0.15	0.15	m
Spessore delle fondazioni	L crack	0.15	0.15	m
Frazione areale di fratture indoor	η	0.01	0.01	m ² /m ²
Rapporto tra volume indoor ed area di infiltrazione	Lb	3	3	m
Contenuto volumetrico di acqua nelle fondazioni	$\theta_{w,crack}$	0.12	0.12	-
Contenuto volumetrico di aria nelle fondazioni	$\theta_{a,crack}$	0.26	0.26	-
Tasso di ricambio di aria indoor	ER	0.00023	0.00023	1/s
Differenza di pressione tra outdoor e indoor	Δp	0	0	g/cm/s ²
Superficie totale coinvolta nell'infiltrazione	Ab	70	70	m ²
Permeabilità del suolo al flusso di vapore*	Kv	1,00E-12	1,00E-12	m ²
Perimetro delle fondazioni/muri	x crack	34	34	m
Viscosità del vapore	μ_{air}	0.000181	0.000181	g/cm/s
Flusso convettivo entrante nell'edificio	Qs	Calcolato	0.00e+0	L/min
Profondità della zona aerobica dalle fondazioni	La Indoor	1	1	m

I valori del rischio ottenuti per ogni singolo anno vengono riassunti nella Tabella 14.

Tabella 14. Valori del rischio ottenuti anno per anno tramite analisi di rischio tempo dipendente per sistema bio-based e sistema P&T.

anni	Sistema bio-based		Sistema P & T	
	Rischio outdoor	Rischio indoor	Rischio outdoor	Rischio indoor
1	3,46E-08	3,82E-06	1,21E-06	1,34E-04
2	2,50E-08	2,77E-06	2,84E-06	3,14E-04
3	1,82E-08	2,01E-06	4,47E-06	4,94E-04
4	1,33E-08	1,47E-06	6,10E-06	6,74E-04
5	9,67E-09	1,07E-06	7,73E-06	8,54E-04
6	7,05E-09	7,79E-07	9,36E-06	1,03E-03
7	5,14E-09	5,69E-07	1,10E-05	1,21E-03
8	3,75E-09	4,15E-07	1,26E-05	1,39E-03
9	2,74E-09	3,03E-07	1,42E-05	1,57E-03
10	2,00E-09	2,21E-07	1,59E-05	1,76E-03
11	1,46E-09	1,61E-07	1,75E-05	1,94E-03
12	1,06E-09	1,18E-07	1,91E-05	2,12E-03
13	7,76E-10	8,58E-08	2,08E-05	2,30E-03
14	5,66E-10	6,26E-08	2,24E-05	2,48E-03
15	4,13E-10	4,57E-08	2,40E-05	2,66E-03
16	3,01E-10	3,33E-08	2,57E-05	2,84E-03
17	2,20E-10	2,43E-08	2,73E-05	3,02E-03
18	1,60E-10	1,77E-08	2,89E-05	3,20E-03
19	1,17E-10	1,29E-08	3,05E-05	3,38E-03
20	8,54E-11	9,44E-09	3,22E-05	3,56E-03
21	6,23E-11	6,89E-09	3,38E-05	3,74E-03
22	4,55E-11	5,03E-09	3,54E-05	3,92E-03
23	3,32E-11	3,67E-09	3,71E-05	4,10E-03
24	2,42E-11	2,68E-09	3,87E-05	4,28E-03
25	1,77E-11	1,95E-09	4,03E-05	4,46E-03
26	1,29E-11	1,42E-09	4,20E-05	4,64E-03
27	9,40E-12	1,04E-09	4,36E-05	4,82E-03
28	6,86E-12	7,59E-10	4,52E-05	5,00E-03
29	5,01E-12	5,54E-10	4,68E-05	5,18E-03
30	3,65E-12	4,04E-10	4,85E-05	5,36E-03
Rischio cumulato	1,27E-07	1,40E-05	7,45E-04	8,24E-02

I singoli valori di rischio ottenuti (Tabella 14) sono quindi stati sommati pervenendo al valore di rischio cumulato per un periodo di esposizione pari a trent'anni. In questo modo si è potuto tenere conto delle variazioni delle concentrazioni che subisce nel tempo la contaminazione (Tabella 15).

Tabella 15. Confronto tra i valori del rischio calcolati tramite il metodo tempo dipendente per il sistema bio-based e il sistema P&T.

Analisi di rischio tempo-dipendente		
	Outdoor	Indoor
Rischio tollerabile d.lgs. 04/08	1,00E-04	1,00E-04
Rischio Sistema Bio-Based	1,26829E-07	1,40221E-05
Rischio Sistema P & T	7,45E-04	8,24E-02

L'ultimo step è stato il confronto diretto con i risultati dell'analisi di rischio ottenuti utilizzando il programma Risk-net 3.1 considerando anche in questo caso un periodo di esposizione della durata di trent'anni (Tabella 16).

Tabella 16. Confronto tra i valori del rischio calcolati tramite il metodo tempo dipendente e il programma Risk- net 3.1.

Confronto rischio cumulato		
	Outdoor	Indoor
Rischio tollerabile d.lgs. 04/08	1,00E-04	1,00E-04
Analisi di Rischio Tempo-dipendente sistema bio-based	1,26829E-07	1,40221E-05
Analisi di Rischio Risk-net 3.1 Pro	1,44E-06	1,59E-04

7. Valutazione del rischio chimico professionale: processi TAF e biobarriere a confronto

7.1 Obiettivo dello studio

Tra gli obiettivi del progetto Inail Bric 2019 ID52 vi è la valutazione della potenziale attenuazione del rischio chimico professionale associato all'utilizzo di biobarriere rispetto all'applicazione delle tecniche di bonifica fisico-chimiche tradizionali.

Infatti, l'utilizzo degli interventi biologici nella bonifica di acque di falda da idrocarburi alifatici alogenati può avere un'importante ricaduta sulla minimizzazione delle condizioni di rischio dei lavoratori in rapporto a quelle esistenti nel caso di interventi di bonifica fisico-chimici, cui sono normalmente associate condizioni di rischio potenziale alte, connesse alla tipologia, alla pericolosità intrinseca e ai volumi delle sostanze e miscele chimiche impiegate.

La possibilità di confronto degli impatti delle due tecnologie sugli aspetti di salute e sicurezza sul lavoro del personale che opera all'interno di un sito di bonifica presuppone la capacità di distinguere nettamente il processo bio-based da quello TAF (trattamento acque di falda) in termini di ciclo produttivo, sostanze impiegate e modalità di intervento del personale coinvolto. In questa sede il trattamento chimico-fisico cui si fa riferimento è il processo P&T già menzionato nei capitoli precedenti.

Il sito preso in considerazione dal progetto ha offerto questa possibilità in quanto al suo interno i due processi sono attivi dal 2005 (TAF) e dal 2016 (biobarriere), rispettivamente, permettendo da anni di trattare le acque di falda contaminate da solventi clorurati e arsenico.

Pertanto, nel proseguo, delineato il contesto legislativo di riferimento, la valutazione del rischio chimico professionale viene affrontata analizzando separatamente i due processi. I principali elementi confluiti nella valutazione sono la documentazione trasmessa dall'azienda che conduce la bonifica e gli esiti dei monitoraggi ambientali ad oggi condotti relativamente alle sostanze pericolose cui sono potenzialmente esposti gli operatori di bonifica.

7.2 Premessa legislativa

Ai sensi del d.lgs. 81/2008, Titolo IX (Capi I e II), la valutazione del rischio professionale da sostanze pericolose presuppone l'acquisizione di informazioni su:

- ciclo produttivo e layout del processo di cui trattasi;
- agenti chimici, ossia sostanze e miscele presenti a qualsiasi titolo nel ciclo produttivo: materie prime impiegate, inquinanti presenti nelle acque di falda, prodotti e intermedi delle reazioni chimiche tra materie prime ed inquinanti, sottoprodotti, rifiuti;

- mansionario del personale potenzialmente esposto al rischio. In proposito va detto che ciascuna mansione andrebbe definita in termini di tipologia e sequenza di operazioni effettuate e dei relativi tempi di adibizione. Ciò consente di definire anche i gruppi omogenei di esposizione (SEG) cui fa riferimento la norma UNI EN 689.

Le sopraelencate informazioni sono propedeutiche all'acquisizione degli ulteriori elementi conoscitivi declinati dall'art. 223, commi 1 e 2 del D. Lgs. 81/2008¹.

Il punto d'arrivo del processo di valutazione è un giudizio di rischio valutato, in riferimento ad ogni SEG, per ogni singola sostanza e distinguendo i rischi per la salute dai rischi per la sicurezza².

Il giudizio di rischio da sostanze pericolose deve infatti poter essere espresso in termini di *rischio rilevante/irrilevante per la salute e basso/non basso per la sicurezza*.

Dal punto di visto operativo è possibile seguire diversi approcci metodologici ai fini della valutazione del rischio chimico:

- valutazione preliminare del rischio: raccolta di dati informativi (agenti chimici, quantità in uso, modalità e organizzazione del lavoro, tempi di esposizione ecc) in esito alla quale si potrebbe concludere che non è necessario alcun ulteriore approfondimento³;

¹ Articolo 223 - *Valutazione dei rischi*

1. Nella valutazione di cui all'articolo 28, il datore di lavoro determina preliminarmente l'eventuale presenza di agenti chimici pericolosi sul luogo di lavoro e valuta anche i rischi per la sicurezza e la salute dei lavoratori derivanti dalla presenza di tali agenti, prendendo in considerazione in particolare: a) le loro proprietà pericolose; b) le informazioni sulla salute e sicurezza comunicate dal fornitore tramite la relativa scheda di sicurezza predisposta ai sensi del regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio; c) il livello, il modo e la durata della esposizione; d) le circostanze in cui viene svolto il lavoro in presenza di tali agenti tenuto conto della quantità delle sostanze e delle miscele che li contengono o li possono generare; e) i valori limite di esposizione professionale o i valori limite biologici; di cui un primo elenco è riportato negli allegati ALLEGATO XXXVIII e ALLEGATO XXXIX; f) gli effetti delle misure preventive e protettive adottate o da adottare; g) se disponibili, le conclusioni tratte da eventuali azioni di sorveglianza sanitaria già intraprese.

2. Nella valutazione dei rischi il datore di lavoro indica quali misure sono state adottate ai sensi dell'articolo 224 e, ove applicabile, dell'articolo 225. Nella valutazione medesima devono essere incluse le attività, ivi compresa la manutenzione e la pulizia, per le quali è prevedibile la possibilità di notevole esposizione o che, per altri motivi, possono provocare effetti nocivi per la salute e la sicurezza, anche dopo l'adozione di tutte le misure tecniche.

² Una stessa sostanza o miscela chimica potrebbe, in virtù della relativa classificazione di pericolosità ai sensi del Regolamento (CE) n. 1272/2008 (Regolamento CLP), essere responsabile sia di rischi per la salute che di rischi per la sicurezza.

³ Quand'anche fosse applicabile il principio di *giustificazione del rischio* ai sensi dell'art. 223, comma 5, il giudizio di rischio dovrebbe scaturire, per ciascuna sostanza (materie prime, sostanze inquinanti presenti nelle acque e sostanze eventualmente originatesi per effetto della tecnologia applicata), e per ciascuna mansione, dalla considerazione dei parametri:

- pericolosità intrinseca dell'agente chimico;
- quantità;
- tendenza a disperdersi nell'ambiente

secondo le indicazioni contenute nel documento predisposto dalla Commissione Europea del 2005 dal titolo: "Linee direttrici pratiche di carattere non obbligatorio sulla protezione della salute e della sicurezza dei lavoratori contro i rischi connessi con gli agenti chimici sul lavoro". Sebbene il documento non sia aggiornato rispetto ai criteri di classificazione, etichettature e imballaggio di sostanze e miscele (attualmente dettati dal regolamento CLP), le indicazioni operative contenute nell' ALLEGATO 2 (*Metodologie semplificate di valutazione dei rischi*) possono essere ritenute ancora valide.

- valutazione semi-quantitativa del rischio: utilizzo, ad esempio, di matrici di rischio PxD;
- valutazione quantitativa del rischio: utilizzo di algoritmi validati o effettuazione di campagne di misurazioni ambientali degli agenti chimici per la verifica del rispetto dei valori limite di esposizione professionale (VLEP) secondo strategie e metodi illustrati dalla norma UNI EN 689: 2019. Inoltre, la norma UNI EN 482: 2021 detta i requisiti prestazionali delle procedure per la misura di agenti chimici.

Entrambe le norme tecniche sono citate nell'allegato XLI del d.lgs. 81/2008 e s.m.i.. Sebbene di applicazione non obbligatoria, la UNI EN 689 chiarisce il ruolo del valutatore (*appraiser*), figura aziendale, componente del Servizio Prevenzione Protezione (SPP), che partecipa attivamente alla fase di *caratterizzazione di base* degli ambienti di lavoro e a quella di progettazione dei monitoraggi ambientali. Questi ultimi, nonostante sia possibile vengano commissionati a società esterne sia per la fase di campionamento che per la successiva fase di analisi di laboratorio, non possono in alcun modo sostituire il processo di valutazione dei rischi come delineato dal d.lgs. 81/08. Si tenga presente che secondo la vigente normativa, le misurazioni degli agenti chimici costituiscono un compito per il datore di lavoro che abbia classificato il rischio come *non irrilevante per la salute* a meno che non si possa dimostrare con altri mezzi⁴ il conseguimento di adeguati livelli di protezione per la salute del lavoratore.

Va sottolineato che in linea prettamente giuridica, un tassativo obbligo a misurare l'esposizione ad agenti chimici non permane nemmeno nelle situazioni al di sopra del *rischio irrilevante per la salute*.

L'obbligatorietà della misurazione dell'esposizione professionale vige sempre invece nel caso degli agenti chimici cancerogeni e/o mutageni per cui il d.lgs. 81/2008 prevede anche l'iscrizione in un registro di esposizione dei lavoratori per i quali la valutazione a norma di Legge abbia evidenziato un rischio per la salute (art. 243 del d.lgs. 81/2008).

7.3 TAF-Trattamento Acque di Falda

7.3.1 Descrizione dell'impianto

Nel sito oggetto dello studio, il sistema di confinamento idraulico del pennacchio di contaminazione delle acque di falda è costituito da una barriera idraulica di n. 13 pozzi e n. 2 piezometri, di cui n.7 ubicati nella porzione di monte idrogeologico del pennacchio (pozzi prossimali), e n.8 (di cui 2 piezometri e un pozzo di immissione di acqua tratta - IM1) realizzati nella porzione di valle idrogeologico del pennacchio

⁴ I mezzi alternativi alle misurazioni finalizzate alla verifica del rispetto dei Valori limite di esposizione professionale (VLEP) sono, ad esempio: misurazioni in continuo o periodiche di velocità dell'aria in condotti per la verifica di efficienza di un impianto di ventilazione; misure relative ad impianti o lavorazioni a ciclo chiuso che garantiscano il mantenimento di tale caratteristica; mantenimento di temperature nei cicli lavorativi in diretto collegamento con le esposizioni; procedure di lavoro che permettano di mantenere sotto controllo i livelli di esposizione.

(pozzi distali). Attualmente sono in funzione i soli pozzi distali che verranno successivamente spenti quando la barriera biologica aerobica entrerà a regime. Le acque emunte dai pozzi/piezometri vengono inviate all'impianto di trattamento acque di falda e successivamente scaricate nel vicino Canale.

Si riporta di seguito una breve descrizione delle sezioni di trattamento dell'impianto, installato all'interno di un capannone di cubatura pari a circa 2000 mc.

a) Sezione di ossidazione e filtrazione dei metalli

In una prima sezione di ossidazione dell'impianto, nelle acque emunte, vengono dosati ipoclorito di sodio (NaClO) per favorire la precipitazione dell'arsenico e soda caustica (NaOH) per creare l'ambiente idoneo alla precipitazione. L'eliminazione dell'arsenico avviene infatti in ambiente neutro/leggermente alcalino come arseniato di ferro⁵. La rimozione del precipitato (arseniato di ferro) avviene tramite passaggio su tre filtri a pirolusite posti in parallelo. Durante la filtrazione la perdita di carico nei filtri a pirolusite aumenta. Se la pressione differenziale supera un valore limite, è necessario il controlavaggio dei filtri. Il controlavaggio è automatico ed è gestito da PLC. Il passaggio dell'acqua di controlavaggio avviene in controcorrente per convogliare il filtrato ad uno dei due sedimentatori (T81/T82). Dopo un tempo di decantazione pre-impostato, l'acqua decantata viene rimandata nel serbatoio di accumulo iniziale (V 21) mentre il fango liquido viene convogliato al serbatoio di accumulo T 83 e da qui smaltito tramite autospurgo.

b) Sezione di desorbimento (strippaggio)

L'acqua pretrattata viene acidificata tramite dosaggio di acido cloridrico (HCl) e alimentata alla sezione di strippaggio, in funzione del pH misurato. La prima colonna di strippaggio (C 41) è alimentata in testa: l'acqua cade a pioggia sui corpi di riempimento raccogliendosi sul fondo della colonna. L'aria di strippaggio viene immessa in controcorrente ed estrae le sostanze volatili, con efficienza conforme agli equilibri fisici tra la fase gassosa e fluida. L'acqua viene quindi rilanciata in testa alla seconda colonna di strippaggio (C 42), dove avviene un processo analogo al precedente. Dal fondo di questa colonna l'acqua viene inviata al filtro a sabbia e successivamente ai filtri a carbone S51 e S52. Dalla testa della colonna C41 esce il flusso di aria contaminata, che viene successivamente depurata nell'unità di trattamento aria.

c) Sezione di trattamento finale delle acque mediante adsorbimento (filtri a carbone attivo)

Nell'acqua in uscita dalle torri di strippaggio sono ancora presenti concentrazioni residue di tutti i contaminanti all'equilibrio e anche microinquinanti difficilmente strippabili, che devono essere tratti in un gruppo di adsorbimento a carbone

⁵ Le concentrazioni di ferro naturalmente presenti nelle acque da bonificare sono tali da favorire la precipitazione dell'arseniato.

attivo in acqua a due stadi (S51 e S52). Per evitare l'intasamento dei filtri a carbone da parte del calcare (che potrebbe precipitare a seguito dell'areazione occorsa nelle torri) viene effettuato un ulteriore abbassamento del pH tramite dosaggio di acido cloridrico.

d) Unità di trattamento degli effluenti gassosi mediante ossidazione catalitica

L'aria in uscita dalla sezione di stripping confluente all'unità di trattamento degli effluenti gassosi. L'unità è costituita nel suo complesso dalle seguenti sezioni:

1. sezione di ossidazione (Catox): per la distruzione/ossidazione ad acido cloridrico, acqua e anidride carbonica dei composti idrocarburici ed organo-clorurati presenti nell'aria proveniente dalla sezione di stripping, mediante ossidazione termica catalitica;
2. sezione di trattamento degli effluenti gassosi (scrubber): per la rimozione dei prodotti dell'ossidazione dagli effluenti gassosi risultanti dal processo di ossidazione catalitica, mediante adsorbimento in soluzione acquosa di idrossido di sodio;
3. servizi: per l'approvvigionamento e l'alimentazione di quanto necessario al funzionamento dell'unità di trattamento (reagenti, combustibile, ecc).

e) Sezione di trattamento aria come riserva (filtri a carbone attivo)

In caso di avaria dell'unità di ossidazione catalitica, l'aria in uscita dalla sezione di stripping è convogliata in automatico in due coppie di filtri a carbone attivo, posti tra di loro in serie (S 64-A/B / S 65-A/B) e in parallelo rispetto alla sezione di ossidazione catalitica, ed emessa in atmosfera attraverso un camino. Per rendere possibile il ricambio del carbone attivo senza dover fermare l'impianto, i filtri (S 64-A/B / S 65-A/B) possono essere gestiti sia in serie che in parallelo.

f) Sezione di reimmissione dell'acqua trattata

L'acqua trattata, accumulata nel serbatoio V53 e scaricata per sfioro, viene utilizzata in parte per effettuare una barriera fisica in corrispondenza del canale adiacente, tramite re-immissione in un pozzo. In particolare l'acqua viene convogliata tramite una pompa di rilancio dal serbatoio V53 al pozzo IM1.

Il layout dell'impianto TAF e la descrizione dei relativi componenti sono riportati in Figura 53 e in Tabella 16, rispettivamente.

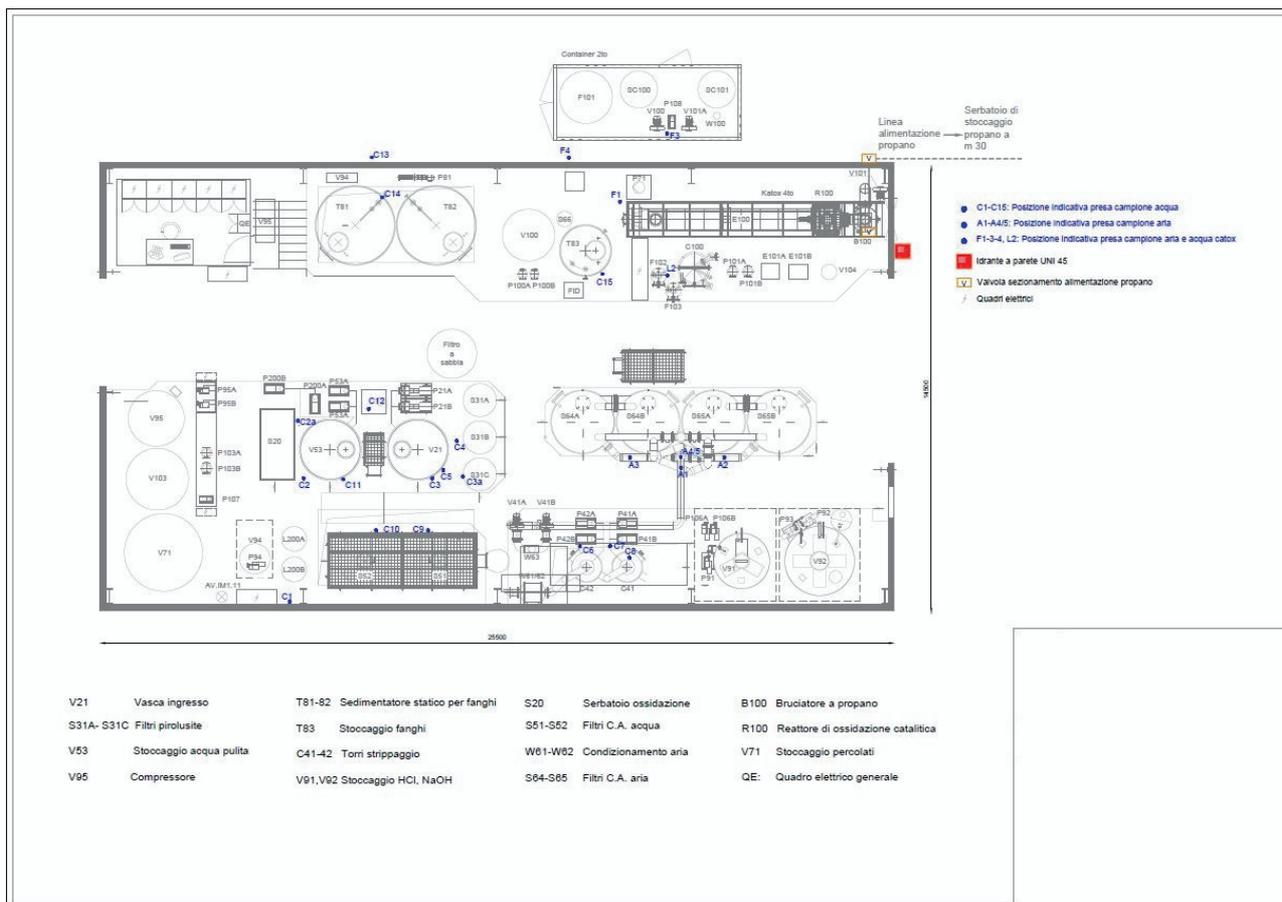


Figura 53. Layout dell'impianto di trattamento acque di falda (TAF).

Componenti di impianto	Funzione	Componenti di impianto	Funzione
V21	Vasca ingresso	DGP	Deposito Gas Propano
S31A- S31B S31C	Filtri pirolusite	PA	Pompa antincendio
V53	Stoccaggio acqua pulita	COM/(ex V95)	Compressore
V95	Serbatoio ipoclorito	V100	Serbatoio acqua pulita
T81-T82	Sedimentatore statico di fanghi	C100	Scrubber
T83	Stoccaggio fanghi	F103	Addolcitore
C41-C42	Torri strippaggio	E101A-E101B	Scambiatori acqua/acqua
V91,V92	Stoccaggio HCl, NaOH	TR	Tramoggia aspirante Utilizzate per la rimozione carboni
S20A/S20B	Serbatoio ossidazione	S	Soffiante
S51-S52	Filtri C.A. acqua	FAS	Filtro a sabbia
W61-W62	Condizionamento aria	V103	Serbatoio dosaggio acqua + ipoclorito
S64-S65	Filtri C.A. aria	V104	Serbatoio soluzione acido cloridrico
B100	Brucciatore a propano	V94	Serbatoio soluzione di acido cloridrico / soda caustica
R100	Reattore di ossidazione catalitica	2to	Container catod
V71	Stoccaggio percolati	V100 V101A	Ventilatori di espulsione
QE:	Quadro elettrico generale	SC100 SC101	Separator
LB	Locale bombole	F101	Filtri a carboni attivi
FID	FID	P95A-P95B	Pompe dosatrici ipoclorito
AS1	Area stazionamento 1	P106A- P106B	Pompe dosatrici soda caustica
AS2	Area stazionamento 2	P92-P93	Pompa dosatrici acido cloridrico
SQE	Sala Quadri	Pvar.	Pompe di rilancio
F102	Filtro carboni	Vcl (Ex V102)	Serbatoio doppia parete contenente clorato di lavaggio

Tabella 16. Componenti dell'impianto TAF.

7.3.2 Gestione operativa del TAF

I parametri di funzionamento dell'impianto di trattamento delle acque di falda vengono monitorati da una squadra formata da due tecnici specializzati, impegnati nella conduzione dell'impianto. Tale personale esegue quotidianamente il controllo del corretto funzionamento dell'impianto verificando l'assenza di perdite da pompe e tubazioni e la mancata attivazione di allarmi provvedendo inoltre ad annotare i principali parametri di funzionamento delle macchine e i set-up dei dosaggi dei reagenti. Tali dati permettono di valutare l'andamento generale dell'impianto e di programmare attività di manutenzione ordinaria e straordinaria. Vengono di seguito riportate le principali attività di gestione e conduzione dell'impianto di trattamento delle acque di falda.

1. Verifica visiva del corretto funzionamento dell'impianto;
2. Verifica dell'assenza di stillicidi o perdite lungo le linee;
3. Verifica dell'assenza di allarmi nel quadro sinottico su PC locale;
4. Verifica dei livelli nei serbatoi acqua, acido, soda, stoccaggio fanghi e attinenza con allarmi secondo le logiche di funzionamento;
5. Verifica del corretto innesco delle pompe dosatrici;
6. Verifica del corretto funzionamento delle componenti dei quadri elettrici;
7. Manutenzione minimale degli impianti (serraggio/ingrassaggio bulloneria, serraggio filetti, reinnesco pompe);
8. Eventuale messa in sicurezza dell'impianto in caso di mal funzionamento: marcia in emergenza/manuale o arresto;
9. Ispezione settimanale a testa pozzo, verifica del livello di soggiacenza e confronto con quanto misurato dagli strumenti automatici;
10. Campionamento delle acque (una volta ogni 15 giorni) e dei gas (quando viene utilizzata la sezione di trattamento aria tramite filtrazione su carboni attivi) trattati dall'impianto, attraverso opportune prese campione, raccolta e confezionamento dei campioni, spedizione dei campioni al laboratorio;
11. Misura dei principali parametri chimico/fisici delle acque trattate con cadenza settimanale;
12. Sostituzione dei filtri a carbone attivo per aria. La sostituzione prevede: sezionamento dei due filtri da cambiare, apertura passi d'uomo per aspirazione carboni, aspirazione con depressore del carbone esausto dai filtri, scarico dello stesso in "big bags", carico del carbone fresco, chiusura dei passi d'uomo, apertura delle valvole di sezionamento;
13. Sostituzione dei filtri a carbone attivo per acqua (cadenza 1 volta ogni 10 giorni) comprendente: sezionamento del filtro da cambiare, apertura passo d'uomo per aspirazione carboni, assistenza alle operazioni di aspirazione con depressore del carbone esausto dai filtri a mezzo di autopurgo, assistenza al carico del carbone fresco, chiusura dei passi d'uomo, apertura delle valvole di sezionamento;
14. Gestione delle consegne di materiali di consumo e reagenti (carboni attivi, acido, soda, idrogeno, aria tecnica);

15. Raggruppamento e posizionamento dei rifiuti (carboni attivi esausti, fanghi, DPI, rifiuti solidi urbani) nelle apposite aree di deposito temporaneo e programmazione delle date di svolgimento degli smaltimenti;
16. Manutenzione ordinaria: al fine di garantire la durata nel tempo della componentistica impianto oltre che all'efficienza dello stesso, la squadra di conduzione effettua la manutenzione ordinaria, generalmente con frequenze da mensile a semestrale.

Di seguito si riporta un elenco delle attività ricadenti nella manutenzione ordinaria effettuata con frequenze da mensile a semestrale:

- Manutenzione pompe e ventilatori: smontaggio pompa, verifica stato giranti, pulizia con ricircolo di soluzione clorata;
- Pulizie programmate tratti piping soggetti ad intasamento da mucillagine o calcare;
- Sostituzione componenti usurate (livello stati, connettori, elettrovalvole, guarnizioni etc..), esclusa la fornitura delle componenti nuove;
- Pulizia scambiatori di calore acqua-acqua;
- Ispezione e rigenerazione filtri a pirolusite;
- Ispezione filtro a sabbia, scrubber e torri di stripping;
- Pulizia e ammollo fondo filtri a carbone attivo acqua con sostituzione ghiaietto siliceo.

Tra tutte quelle elencate, alcune attività possono, già ad una prima analisi, essere associate a un potenziale rischio di esposizione a sostanze pericolose. Nello specifico, i punti 2, 7, 9, 10, 12, 13, 15 e 16 descrivono attività per le quali potrebbe aver luogo un contatto di tali sostanze con gli operatori sia per via inalatoria che per via cutanea.

7.3.3 Personale e mezzi per la gestione delle attività

Al fine di eseguire le attività di manutenzione ordinaria e i controlli del corretto funzionamento dell'impianto TAF sopra descritti si riportano di seguito i fabbisogni di personale e di mezzi con relativa frequenza di impiego:

- a. 2 tecnici per 8 ore/giorno per 4 gg/settimana;
- b. 1 furgone di supporto per il trasporto di attrezzature manuali;
- c. 1 mezzo pesante per l'esecuzione dell'attività di sostituzione dei carboni esausti per 1 gg/settimana ogni 5 settimane;
- d. 1 mezzo pesante per il carico degli agenti chimici di processo per 0.5 gg/ mese;
- e. 1 mezzo pesante per il carico del propano per 0.5 gg/ mese;
- f. 1 mezzo pesante per lo smaltimento dei rifiuti per 0.5 gg/ ogni 20 giorni.

Sono previsti inoltre interventi di manutenzione specialistica relativi al sistema antincendio, alla verifica della strumentazione sottoposta a controlli annuali (es. paranco, FID, refrigeratore, compressori ecc): tali interventi vengono gestiti nell'arco

temporale di una giornata da 1-2 tecnici specialistici con l'ausilio di attrezzature manuali trasportabili su mezzi leggeri (auto e/o furgoni). In caso di interventi di manutenzione straordinaria (pulizia straordinaria) è possibile l'utilizzo di mezzi d'opera speciali (autospurghi, escavatori ecc): tali attività vengono svolte raramente, indicativamente 1 volta ogni 4 anni, previa programmazione e comunicazione con gli Enti preposti e competenti e hanno una durata di circa 5-6 settimane.

7.3.4 Valutazione del rischio professionale da sostanze pericolose

Agenti chimici

Ai fini della valutazione del rischio professionale, sono agenti chimici tutti gli elementi o composti chimici, sia da soli sia nei loro miscugli, allo stato naturale o ottenuti, utilizzati o smaltiti, compreso lo smaltimento come rifiuti, mediante qualsiasi attività lavorativa, siano essi prodotti intenzionalmente o no (art. 222, comma 1, a) del d.lgs. 81/2008).

Sono poi definiti agenti chimici pericolosi gli agenti che soddisfano i criteri di classificazione come pericolosi in una delle classi di pericolo fisico o di pericolo per la salute di cui al Regolamento (CE) n. 1272/2008 (Regolamento CLP) e gli agenti chimici che, pur non essendo classificabili come pericolosi, comportano un rischio per la sicurezza e la salute dei lavoratori a causa di loro proprietà chimico-fisiche, chimiche o tossicologiche e del modo in cui sono utilizzati o presenti sul luogo di lavoro, compresi gli agenti chimici cui è stato assegnato un VLEP (art. 222, comma 1, b del d.lgs. 81/2008).

Le sostanze e le miscele pericolose utilizzate per la conduzione dell'impianto TAF sono riportate di seguito:

1. Acido cloridrico: reagente a titolo industriale (33%), caricato direttamente da autocisterna, attraverso linea di carico a bordo impianto;
2. Soda caustica: reagente a titolo industriale (30%), caricato direttamente da autocisterna, attraverso linea di carico a bordo impianto;
3. Ipoclorito di sodio: reagente a titolo industriale (14-15%), caricato direttamente da autocisterna, attraverso linea di carico a bordo impianto;
4. Sale in pastiglie: utilizzato come addolcitore di acqua di caricamento scrubber, fornito in sacchi da 25 kg/cad;
5. Idrogeno: utilizzato per il funzionamento dello ionizzatore a fiamma, consegnato in bombole;
6. Aria tecnica: utilizzata per il funzionamento dello ionizzatore a fiamma, consegnata in bombole;
7. Gas campione: utilizzato per la taratura periodica dello ionizzatore a fiamma, consegnata in bombole;
8. Ghiaietto siliceo: utilizzato per il riempimento del fondo filtri a carbone acqua a protezione degli ugelli, fornito in sacchi da 25 kg/cad;
9. Carbone: per il trattamento della linea aria e acqua, fornito in big bags da 500 kg/cad e caricato a mezzo camion con gru;

10. Propano: per il funzionamento della sezione di ossidazione catalitica, caricato direttamente da autocisterna in serbatoio da 13.5 mc fuori terra.

La Tabella 17 riporta, per gli agenti chimici in elenco, le caratteristiche di pericolosità ai sensi del Regolamento CLP.

Tabella 17. Classificazione di pericolosità delle materie prime impiegate nel processo TAF secondo il Regolamento (CE) n. 1272/2008 (Regolamento CLP). Fonte: IFA Bia Gestis database.

agente chimico	formula	CAS No.	classificazione di pericolosità	pittogrammi
acido cloridrico	HCl	7647-01-0	Corrosivo per i metalli, categoria 1 - H290: <i>Può essere corrosivo per i metalli</i> Corrosivo della pelle, categoria 1B - H314: <i>Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari</i> Provoca gravi lesioni oculari, categoria 1 - H318: <i>Provoca gravi lesioni oculari</i> Provoca tossicità specifica per organi bersaglio (esposizione singola), categoria 3 - H335: <i>Può irritare le vie respiratorie</i>	 
ipoclorito di sodio	NaClO	7681-52-9	Corrosivo per i metalli, categoria 1 - H290: <i>Può essere corrosivo per i metalli</i> Corrosivo della pelle, categoria 1B - H314: <i>Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari</i> Provoca gravi lesioni oculari, categoria 1 - H318: <i>Provoca gravi lesioni oculari</i> Provoca tossicità specifica per organi bersaglio (esposizione singola), categoria 3 - H335: <i>Può irritare le vie respiratorie</i> Pericoloso per l'ambiente acquatico, tossicità acuta, categoria 1 - H400: <i>Molto tossico per gli organismi acquatici</i> Pericoloso per l'ambiente acquatico, tossicità cronica, categoria 1 - H410: <i>Molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata</i>	  
idrossido di sodio	NaOH	1310-73-2	Corrosivo per i metalli, categoria 1 - H290: <i>Può essere corrosivo per i metalli</i> Corrosivo della pelle, categoria 1A - H314: <i>Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari</i>	

idrogeno*	H ₂	1333-74-0	Gas infiammabile, categoria 1 - H220: <i>Gas altamente infiammabile</i> Gas ad alta pressione, gas compresso - H280: <i>Contiene gas sotto pressione: può esplodere se riscaldato</i>	 
propano*	C ₃ H ₈	74-98-6	Gas infiammabile, categoria 1 - H220: <i>Gas altamente infiammabile</i> Gas ad alta pressione, gas liquefatto - H280: <i>Contiene gas sotto pressione: può esplodere se riscaldato</i>	 

*Fluidi in pressione per i quali esiste il pericolo di rilascio nell'aria ambiente per effetto di eventuali urti o di mancata integrità

Ai sopraelencati agenti chimici, vanno aggiunti i contaminanti presenti nelle acque sotterranee emunte, che appartengono alle seguenti famiglie chimiche:

- solventi clorurati (PCE, TCE, cis 1,2 DCE e VC)
- idrocarburi aromatici e alifatici (idrocarburi totali da petrolio TPH).

Dall'analisi di rischio sanitaria condotta nell'ambito del progetto (capitolo 6) emerge che ai principali solventi clorurati presenti in sito (PCE, TCE, cis 1,2 DCE, VC), caratterizzati da elevata volatilità e tossicità, è associato un percorso principale di migrazione identificato come inalazione di vapori indoor e outdoor da falda da parte dei lavoratori operanti in sito identificabili quali possibili bersagli.

La Tabella 18 riporta, per i 4 agenti clorurati, le caratteristiche di pericolosità ai sensi del Regolamento CLP.

Tabella 18. Classificazione di pericolosità degli inquinanti delle acque di falda secondo il Regolamento (CE) n. 1272/2008 (Regolamento CLP). Fonte: IFA Bia Gestis database.

agente chimico/acronimo	formula	CAS No.	classificazione di pericolosità	pittogrammi
Tetracloroetilene o tetracloroetene/ PCE	C ₂ Cl ₄	127-18-4	Provoca irritazione della pelle, categoria 2 - H315: <i>Provoca irritazione cutanea</i> Provoca sensibilizzazione della pelle, categoria 1 - H317: <i>Può provocare una reazione allergica della pelle</i> Provoca irritazione oculare, categoria 2 - H319: <i>Provoca grave irritazione oculare</i>	  

			<p>Provoca tossicità specifica per organi bersaglio (esposizione singola), categoria 3 - H336: <i>Può provocare sonnolenza o vertigini</i></p> <p>Cancerogeno, categoria 2 - H351: <i>Sospettato di provocare il cancro</i></p> <p>Pericoloso per l'ambiente acquatico, tossicità cronica, categoria 2 - H411: <i>Tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata</i></p>	
Tricloroetilene/ TCE	C ₂ HCl ₃	79-01-6	<p>Provoca irritazione della pelle, categoria 2 - H315: <i>Provoca irritazione cutanea</i></p> <p>Provoca sensibilizzazione della pelle, categoria 1 - H317: <i>Può provocare una reazione allergica della pelle</i></p> <p>Provoca irritazione oculare, categoria 2 - H319: <i>Provoca grave irritazione oculare</i></p> <p>Provoca tossicità specifica per organi bersaglio (esposizione singola), categoria 3 - H336: <i>Può provocare sonnolenza o vertigini</i></p> <p>Mutageno, categoria 2 - H341: <i>Sospettato di provocare alterazioni genetiche</i></p> <p>Cancerogeno, categoria 1B - H350: <i>Può provocare il cancro</i></p> <p>Pericoloso per l'ambiente acquatico, tossicità cronica, categoria 3 - H412: <i>Nocivo per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata</i></p>	
Dicloroetilene (1,2) o dicloroetene (1,2)/ cis 1,2 DCE	C ₂ H ₂ Cl ₂	156-59-2	<p>Liquid infiammabile, categoria 2 - H225: <i>Liquido e vapore facilmente infiammabili</i></p> <p>Provoca tossicità acuta, categoria 4, esposizione orale - H302: <i>Nocivo se ingerito</i></p> <p>Provoca tossicità acuta, categoria 4, esposizione inalatoria - H332: <i>Nocivo se inalato</i></p> <p>Provoca irritazione della pelle, categoria 2 - H315: <i>Provoca irritazione cutanea</i></p> <p>Pericoloso per l'ambiente acquatico, tossicità cronica, categoria 3 - H412:</p>	

			<i>Nocivo per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata</i>	
Cloruro di vinile o cloroetene/VC	C ₂ H ₃ Cl	75-01-4	Gas infiammabile, categoria 1 - H220: <i>Gas altamente infiammabile</i> Gas ad alta pressione, gas liquefatto - H280: <i>Contiene gas sotto pressione: può esplodere se riscaldato</i> Cancerogeno, categoria 1A - H350: <i>Può provocare il cancro</i>	

Mansioni svolte e operazioni a maggior rischio di esposizione

Sulla base del layout aziendale e dell'analisi del processo TAF svolto all'interno di un ampio capannone, è possibile identificare compiutamente le mansioni svolte dagli operatori, mansioni che, come sottolineato in premessa, vanno intese come sequenza di operazioni effettuate nell'arco temporale di un turno di lavoro (8 h) e dei relativi tempi di adibizione. È quindi possibile identificare, per ciascuna mansione, le operazioni a maggior rischio espositivo sulla quali, evidentemente, dovranno essere concentrati gli sforzi di contenimento del rischio attraverso opportune misure di prevenzione e protezione.

Va in ogni caso sottolineato che, sulla base della definizione di agente chimico del d.lgs. 81/2008, si dovrà considerare che ciascun operatore possa essere potenzialmente e contemporaneamente esposto sia agli agenti deliberatamente immessi nel ciclo del processo di bonifica che a quelli presenti nelle acque di falda contaminate.

La Tabella 19. riporta uno schema delle attività svolte dal personale adibito alla conduzione dell'impianto TAF con i dettagli necessari a definire i profili di esposizione alle sostanze chimiche.

Trattasi essenzialmente di operazioni di manutenzione dell'impianto cui si dedicano n. 2 operai specializzati per 8 ore/giorno e per 4 gg/settimana (cfr sezione 7.3.3).

Tabella 19. Potenziale esposizione ad agenti chimici pericolosi nella gestione dell'impianto TAF (per i componenti di impianto si faccia riferimento alla Tabella 16).

Componenti di impianto	Funzione	Attività espletate	Sostanza pericolosa	Modalità di esposizione	Cadenza intervento	Tempi di esecuzione
S31A- S31B- S31C	Filtri pirolusite	Manutenzione valvole in testa ai filtri e aggiunta di ipoclorito per attivazione pirolusite	Pirolusite	Inalazione/ Contatto dermico	6 mesi	2-3 h
V91, V92, V95	Stoccaggio HCl, NaOH e ipoclorito	1) Verifiche periodiche e manutenzioni	HCl, NaOH, NaClO	Inalazione/ Contatto dermico	1) ogni giorno	30 min
		2) Riempimento soda caustica e acido cloridrico e assistenza fornitura acqua per lavaggio tubo di carico	HCl, NaOH, NaClO	Inalazione/ Contatto dermico	2) 1 volta ogni 20 gg	1 h
P95A-P95B	Pompe dosatrici ipoclorito	Verifiche periodiche e manutenzioni	NaClO	Inalazione/ Contatto dermico	1 g a settimana	10 min per verifica e 1 h per eventuale sostituzione pompa
P106A-P106B	Pompe dosatrici soda caustica	Verifiche periodiche e manutenzioni	NaOH caustica	Inalazione/ Contatto dermico	1 g a settimana	10 min per verifica e 1 h per eventuale sostituzione pompa
P92-P93	Pompe dosatrici acido cloridrico	Verifiche periodiche e manutenzioni	HCl	Inalazione/ Contatto dermico	1 g a settimana	10 min per verifica e 1 h per eventuale sostituzione pompa
B100/R100 e serbatoio di stoccaggio	Serbatoio propano, bruciatore e reattore	Verifiche periodiche e assistenza fornitura propano	Propano	Inalazione	1 g al mese	1h per assistenza fornitura propano e 4h per verifiche periodiche
LB	Locale bombole	Sostituzione bombole Idrogeno e regolazione valvole	Idrogeno	Inalazione	1 g al mese	20 min
CAPANNONE	TAF	Manutenzione generica dell'impianto TAF e campionamenti	Solventi clorurati presenti nelle acque di falda	Inalazione/ Contatto dermico	4 gg a settimana	6h al giorno

Come riportato nella sezione 7.3.2 alcune fasi della gestione operativa del processo TAF sono, almeno potenzialmente, a maggior rischio di esposizione ad agenti chimici. Anche nel DUVRI, redatto per la gestione delle attività in subappalto, che valuta le potenziali interferenze spaziali e/o temporali, sono evidenziate, le seguenti operazioni che potrebbero comportare rischi di natura chimica:

- manutenzione valvole in testa ai filtri S31A-S31B-S31C e aggiunta di ipoclorito di sodio per attivazione pirolusite;
- verifiche periodiche e manutenzioni, assistenza fornitura acqua per lavaggio tubo di scarico, riempimento dei serbatoi contenenti soda caustica e acido cloridrico (V91-V92);
- verifiche periodiche e manutenzioni di pompe dosatrici dell'ipoclorito di sodio (P95A - P95B), pompe dosatrici di soda caustica (P106A - P106B) e pompe dosatrici di acido cloridrico (P92 - P93).

Sempre sulla base dei documenti aziendali della sicurezza, si evince che nel sito di bonifica sono individuabili tre aree omogenee a potenziale rischio chimico:

- a) area impianto;
- b) area discarica;
- c) area esterna.

In particolare nell'area *impianto di trattamento acque* si profilano:

- possibili esposizioni agli agenti chimici impiegati nella conduzione del processo TAF;
- possibilità di rilasci accidentali degli stessi agenti chimici per effetto di rotture, malfunzionamenti o situazioni di emergenza;
- possibili esposizioni ai contaminanti presenti nell'acqua da trattare, nei carboni attivi e nei fanghi.

Strumenti e metodi di valutazione del rischio

In riferimento agli approcci metodologici di tipo quantitativo impiegabili per la valutazione del rischio chimico professionale (sezione 2), si riportano nel seguito:

- la descrizione e gli esiti dell'applicazione di un software per la valutazione del rischio per la salute e per la sicurezza da agenti chimici pericolosi;
- le risultanze delle indagini ambientali condotte sul sito e commissionate a società esterne.

Algoritmo per la valutazione del rischio da agenti chimici pericolosi

Gli algoritmi per la valutazione del rischio sono progettati per supportare il datore di lavoro nella valutazione dei rischi professionali e nella definizione delle misure di prevenzione da attuare esonerandolo dall'effettuare misurazioni associate ad ogni possibile scenario di esposizione. I modelli che applicano approcci matematici, metodi statistici o processi probabilistici per descrivere l'esposizione professionale

sono una parte essenziale della valutazione dell'esposizione. Diversi modelli matematici si basano sul calcolo del valore di un singolo indice di rischio sintetico per ogni sostanza e miscela presente sul luogo di lavoro e per un singolo Gruppo di Esposizione Similare⁶. L'indice di rischio comprende numerosi elementi, principalmente le proprietà fisiche e chimiche, il potenziale di pericolo intrinseco, la quantità, la diluizione e il tempo di esposizione a ciascun agente, la presenza e l'efficienza dei dispositivi di protezione collettiva e individuale, ecc. Il valore del singolo indice sintetico corrisponde a un giudizio di rischio da utilizzare per l'attuazione di misure preventive e protettive. I risultati di questi modelli sono spesso molto conservativi.

Nel caso di studio è stata applicata la linea guida redatta dal Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA) per la protezione degli operatori dai rischi derivanti da agenti chimici su scala di laboratorio (SNPA, 2017). La linea guida è stata sviluppata specificamente per la valutazione del rischio nei laboratori di ricerca e didattici del SNPA, che ha connotazioni peculiari rispetto alle valutazioni di attività in cui si fa uso di agenti chimici in cicli produttivi (industriali), nei quali si è in presenza di livelli d'emissione relativamente alti e sufficientemente costanti nel tempo. Tuttavia, le quantità di agenti chimici immessi deliberatamente nel processo TAF sono ingenti su scala annuale ma esigue in rapporto ad una scala temporale giornaliera e ai tempi d'esposizione degli operatori TAF impegnati al massimo per 4 gg/settimana. Analoghe considerazioni valgono per i solventi clorurati delle acque di falda rispetto ai quali l'analisi di rischio ha rilevato livelli di concentrazione estremamente bassi in fase liquida. Ciò ha indotto a ritenere applicabile il software SNPA al sito di bonifica di cui trattasi. L'approccio dell'algoritmo risponde ai requisiti della legislazione comunitaria e agli aggiornamenti introdotti dai Regolamenti REACH e CLP.

Rischio per la salute

La valutazione del rischio per la salute comprende tre fasi: valutazione del pericolo, valutazione dell'esposizione e caratterizzazione del rischio. La valutazione dei pericoli richiede la raccolta e l'analisi delle informazioni disponibili su ogni sostanza e sulle sue proprietà, con l'obiettivo di identificarne i potenziali effetti sulla salute umana e il valore limite occupazionale eventualmente associato. La valutazione consiste nella stima e/o nella misurazione della concentrazione della sostanza a cui i lavoratori sono o possono essere esposti in seguito alla manipolazione della stessa. L'ultima fase del processo valutativo è la caratterizzazione del rischio (livello di esposizione) in relazione ai valori limite di esposizione e alle misure di protezione adottate per contenerlo. Tale caratterizzazione può essere effettuata adottando un modello di calcolo che mette a confronto i fattori di rischio con tutte le misure di prevenzione e

⁶ Si definisce SEG (Similar Exposure Group) un gruppo di lavoratori aventi lo stesso profilo di esposizione generale per l'(gli) agente(i) chimico(i) studiato (i) a causa della similarità e della frequenza delle operazioni unitarie eseguite, dei materiali e dei processi con cui lavorano e della similarità del modo in cui eseguono le operazioni unitarie.

protezione adottate per ridurre il rischio. La procedura di valutazione, che adotta i criteri definiti dallo strumento ECETOC TRA (Targeted Risk Assessment) compatibile con il Regolamento REACH, deve essere applicata per ogni lavoratore o per ogni SEG di lavoratori. L'algoritmo utilizzato per il calcolo dell'indice di rischio o del livello di esposizione L (di un lavoratore o di un SEG), basato su tutti i parametri elencati nell'art. 4 della Direttiva 98/24/CE, è il seguente:

dove:

- L è il livello d'esposizione del singolo lavoratore agli n agenti chimici pericolosi;
- H_i è la somma dei corrispondenti fattori di pericolo caratterizzanti le proprietà rischiose H dell'iesimo agente chimico pericoloso, indicati dalle specifiche frasi di rischio;
- T_i è la somma dei corrispondenti fattori di esposizione T caratterizzanti il tipo d'esposizione all'iesimo agente chimico pericoloso;
- S_i è il fattore stato fisico S corrisponde allo stato fisico dell'iesima sostanza;
- E_i è dato dal valore del fattore di durata E corrispondente al tempo d'esposizione all'iesimo agente chimico pericoloso nella settimana di riferimento pesato rispetto al fattore tempo (cfr. fattore tempo);
- Q_i è dato dal valore del fattore quantità utilizzata Q corrispondente alla quantità dell'i-esimo agente chimico pericoloso adoperata nella settimana di riferimento;
- U_i è il fattore modalità d'uso U che corrisponde alla modalità di uso dell'i-esima sostanza e alla possibilità di dispersione in aria;
- D_i è dato dal valore del fattore di quantità stoccata D corrispondente alla quantità dell'i-esimo agente chimico pericoloso detenuta nella settimana di riferimento;
- A_i è dato dal valore del fattore di lavoro A corrispondente alle circostanze di lavoro in cui è utilizzato l'i-esimo agente chimico pericoloso;
- K_i è il fattore di prevenzione e protezione K del lavoratore, corrispondente agli elementi di sicurezza e d'igiene presenti ed efficaci contro i rischi;
- V_{Li} è il valore limite della sostanza di riferimento ove rilevabile espresso in ppm.

Per ogni i-esima sostanza pericolosa manipolata da un operatore, il software calcola un valore L_i ; tutti i valori L_i vengono sommati per calcolare l'esposizione complessiva L per l'operatore, nell'ipotesi conservativa che tutte le sostanze chimiche impiegate in una settimana siano manipolate in un solo giorno. Se, in base ai parametri utilizzati nel calcolo dell'indice di rischio, il livello di esposizione complessivo L (per un lavoratore o un SEG di lavoratori) è inferiore a 1, si può affermare che le misure di prevenzione e protezione sul luogo di lavoro sono sufficienti a contenere i rischi per la salute, o meglio, che i rischi sono stati ridotti a un livello accettabile (rischio lieve). In questo caso non c'è l'obbligo di effettuare una valutazione del rischio più approfondita per applicare, se necessario, misure di protezione e prevenzione specifiche. Valori di L_i e L più elevati indicano chiaramente situazioni di rischio più elevato come riportato nella Tabella 20.

Tabella 20. Rischi per la salute in funzione dei livelli di esposizione secondo il software SNPA.

Livelli d'esposizione complessiva L per singolo lavoratore	
$L \geq 1$	Rischio non irrilevante per la salute dei lavoratori
$L < 1$	Rischio irrilevante per la salute dei lavoratori

Livelli d'esposizione per sostanza L_i e per singolo lavoratore	
$L_i \geq 1$	Altissimo rischio per la salute
$0,1 \leq L_i < 1$	Alto rischio per la salute
$0,01 \leq L_i < 0,1$	Medio rischio per la salute
$0,001 \leq L_i < 0,01$	Basso rischio per la salute

In riferimento al processo TAF il software è stato applicato per valutare il rischio per la salute derivante dagli agenti chimici pericolosi⁷.

Di seguito sono riportate le principali assunzioni fatte:

- 1) si è preso in considerazione un unico SEG identificabile quale *operatore unico* del gruppo di lavoro *manutenzione TAF*;
- 2) sono stati analizzati i seguenti agenti chimici pericolosi:
 - acido cloridrico 33%
 - soda caustica 30%
 - ipoclorito di sodio 15%
 - tetracloroetilene
 - dicloroetilene;
- 3) quale T operativa è stata presa in considerazione la temperatura massima estiva raggiungibile di 35°C;
- 4) i parametri chimico-fisici delle sostanze analizzate e le relative caratteristiche di pericolosità sono stati desunti dalla banca dati dell'IFA (*GESTIS Substance Database*);
- 5) i tempi di esposizione sono stati desunti dalle cadenze degli interventi e dai relativi tempi di esecuzione riportati in tabella 4 per HCl, NaOH e NaClO. Per ciò che riguarda gli inquinanti delle acque di falda si è assunta un'esposizione di 24 h alla settimana (4gg/settimana x 6h/die) corrispondenti a 1440 min/settimana;
- 6) per le quantità di sostanze immesse nel ciclo produttivo si è fatto riferimento ai quantitativi annui forniti per HCl, NaOH e NaClO tenendo conto anche delle effettive concentrazioni (% in peso) di ciascun agente chimico. Per i solventi

⁷ Il software potrebbe essere applicato anche per la valutazione del rischio da agenti cancerogeni/mutageni rispetto ai quali permette di verificare l'efficacia di tutte le misure di tutela messe in atto secondo quanto previsto all'art. 235 del d.lgs. 81/2008. Per tali agenti di rischio, in tutti i casi in cui non è tecnicamente possibile il ricorso ad un sistema chiuso, vige comunque l'obbligo della misurazione dell'esposizione professionale e della verifica del non superamento del rispettivo VLEP.

clorurati sono stati considerati validi i valori delle concentrazioni ($\mu\text{g/l}$) massime rilevate nell'ottobre del 2021;

- 7) per le modalità d'uso della sostanza si è assunta la modalità *sistema chiuso con possibili esposizioni* in quanto nel capannone TAF l'uso degli agenti chimici avviene in sistema chiuso (le sostanze sono usate e/o conservate in reattori o contenitori a tenuta stagna e trasferite da un contenitore all'altro attraverso tubazioni stagne). Tuttavia, in una qualsiasi sezione del processo produttivo, possono verificarsi rilasci nell'ambiente. In altri termini, il sistema è chiuso ma non sigillato;
- 8) quale tipo di attività lavorativa è stata scelta la *manutenzione* per cui è prevedibile la possibilità di esposizione derivante dall'uso di agenti chimici pericolosi;
- 9) tra i fattori di prevenzione e protezione del rischio si è assunto che:
 - l'areazione naturale, garantita dall'apertura delle porte del capannone TAF, sia efficiente rispetto all'aerodispersione degli inquinanti; è inoltre presente un sistema di ventilazione forzata ambientale;
 - apposite procedure aziendali scritte disciplinano l'esecuzione delle operazioni a maggior rischio di esposizione;
 - sono forniti e vengono correttamente impiegati DPI di protezione del corpo, degli occhi delle mani e delle vie aeree;
 - vi sono sistemi di manipolazione controllata obbligatori (ad esempio, dispositivi per spillare campioni da analizzare, dispositivi e procedure per intervenire nelle manutenzioni delle pompe dosatrici ecc);
 - ai lavoratori è stata erogata una formazione sul rischio specifico connesso alla manipolazione di sostanze pericolose;
 - le sostanze tra loro incompatibili sono adeguatamente gestite.
- 10) per ciò che riguarda i valori limite di esposizione professionale (VLEP), sono stati presi in considerazione i limiti di legge (d.lgs. 81/2008 e s.m.i.) e in subordine, i limiti riportati nelle direttive europee in fase di recepimento e i TLV (TWA e STEL) dell'ACGIH.

Per NaClO, in assenza di un VLEP, si è fatto riferimento al DNEL (Infocard ECHA).

Per ogni singola sostanza analizzata, sulla base delle assunzioni sopra elencate, il software ha restituito i valori di L_i riportati nella Tabella 21.

Tabella 21. Esito della valutazione del rischio per la salute secondo il software SNPA.

Agente chimico	L_i
acido cloridrico 33%	0,028
soda caustica 30%	0,056
ipoclorito di sodio 15%	0,368
tetracloroetilene	1,1E-04
dicloroetilene	6,7E-05

In riferimento ai criteri riportati nella Tabella 20, se ne deduce un rischio *basso* per la salute per i solventi clorurati e la sussistenza di un rischio *medio* per acido cloridrico e soda caustica e infine di un rischio *alto* per l'ipoclorito di sodio.

Inoltre, poiché il livello d'esposizione complessiva L per singolo lavoratore (ottenuto sommando gli L_i associati ad ogni singolo agente chimico) risulta <1 , le conclusioni cui perviene il software attestano che il rischio è nel complesso *irrilevante per la salute* nonostante sia comunque necessario adottare misure specifiche di prevenzione e protezione per le sostanze cui sono associati rischi *medi* o *alti*. Va infine sottolineato che, come per tutte le metodologie di calcolo dei livelli di rischio, i risultati ottenuti non hanno valore assoluto ma essenzialmente comparativo.

Rischio per la sicurezza

La valutazione del rischio per la sicurezza viene effettuata attraverso osservazioni qualitative sulle proprietà chimico-fisiche delle sostanze impiegate e sulle caratteristiche del luogo di lavoro. Essa è necessaria ogni volta che in un luogo di lavoro vengono manipolati agenti chimici pericolosi caratterizzati da indicazioni di pericolo (frasi H2XX) e da informazioni supplementari sul pericolo di incendio, esplosione e corrosione (frasi EUHXXX). In particolare, sono oggetto di valutazione:

- rischio di incendio;
- rischio di atmosfere potenzialmente esplosive (ATmosphere EXplosive - ATEX);
- rischio di incompatibilità tra sostanze chimiche.

Il rischio di incendio associato alla manipolazione di agenti chimici pericolosi è considerato basso se sul luogo di lavoro sono verificate contemporaneamente alcune condizioni quali la presenza di un sistema di rilevazione dei gas efficiente ed efficace, di attrezzature antincendio adeguate, di una squadra di emergenza adeguatamente formata e addestrata e l'assenza di fonti di accensione non controllate. Per ciò che riguarda il rischio ATEX, se nessuna area del luogo di lavoro è classificata come zona pericolosa a causa della presenza di atmosfere potenzialmente esplosive, il rischio per la sicurezza può essere considerato basso. Il rischio di incompatibilità tra le sostanze chimiche è dovuto alla loro reattività: una miscelazione involontaria di sostanze diverse può causare una reazione chimica rapida o un'esplosione, la generazione di prodotti gassosi infiammabili o tossici o la generazione di prodotti pericolosi a contatto con la pelle. Per valutare le situazioni di pericolo, il software utilizza matrici bidimensionali che analizzano le interazioni delle sostanze chimiche di interesse con altre sostanze presenti sul luogo di lavoro, oltre all'aria e all'acqua. Rispetto al caso del sito in studio, la pericolosità intrinseca degli agenti chimici riportati nelle tabelle 2 e 3 attesta che il processo TAF comporta essenzialmente rischi potenziali per la salute degli operatori. Tuttavia, all'impiego di propano e di idrogeno nel processo è associato un rischio chimico per la sicurezza.

Presso l'area impianto è presente un deposito di propano in serbatoio fuori terra fisso della capacità di 12.500 l situato a 30 m di distanza dal capannone dell'impianto e collegato tramite tubazioni interrato al bruciatore della potenza di 150 KWatt situato all'interno del capannone. Inoltre è presente una bombola di idrogeno della capacità di 8 Nm³ a 200 bar. La bombola è posizionata in un locale deposito adiacente al capannone ed è direttamente connessa alla struttura dell'impianto tramite capillare in acciaio.

La valutazione del rischio di incendio, considerando le misure di prevenzione e protezione ed emergenza in essere, porta a classificare i reparti presenti all'interno del capannone e delle sue immediate vicinanze, come attività a rischio medio (sono presenti sostanze infiammabili e/o condizioni locali e/o di esercizio che possono favorire lo sviluppo di incendi, ma nei quali, in caso di incendio, la probabilità di propagazione dello stesso è da ritenersi limitata).

Per l'area dell'impianto TAF è stata eseguita l'identificazione della classificazione delle aree a rischio esplosione secondo il dettato normativo (d.lgs. 81/2008, Titolo XI e norme tecniche collegate) da cui si evince la presenza di:

- n. 1 "Zona 1" creata dalla sorgente emissiva di propano;
- n. 2 "Zone 1" create dalla sorgente emissiva dell'idrogeno.

Nel sito oggetto di studio non emergono criticità circa la corretta valutazione e gestione della incompatibilità tra sostanze chimiche.

Si conclude che, secondo il software, il rischio per la sicurezza connesso al processo TAF è *non basso*.

Indagini ambientali

Per gli obiettivi dello studio, solo l'ultima, in ordine di tempo, delle indagini effettuate ha permesso di considerare in modo a sé stante il SEG rappresentato dal personale addetto al processo TAF.

Come richiamato nella premessa legislativa, per la determinazione dell'esposizione per inalazione a composti chimici ai fini del confronto con i VLEP, si può far riferimento alla norma UNI EN 689, che, oltre che sulla progettazione dei monitoraggi ambientali, contiene indicazioni circa i percorsi metodologici applicabili per verificare, per ciascun inquinante aerodisperso negli ambienti di lavoro, la conformità con il relativo VLEP.

In occasione dell'ultimo monitoraggio, condotto nell'aprile del 2023, nell'aria degli ambienti di lavoro, sono stati misurate le concentrazioni dei seguenti analiti (raggruppati per famiglie):

- composti organici alifatici, saturi e insaturi, clorurati e bromurati: bromodichlorometano; bromoformio; cis-1,2 dicloroetilene; cloroformio; clorometano; cloruro di vinile; tetracloroetilene; trans-1,2 dicloroetilene; trichloroetilene; 1,1-dicloroetano; 1,1-dicloroetilene; 1,1,2-tricloroetano; 1,1,2,2-

- tetracloroetano; 1,2-dibromoetano; 1,2-dicloroetano; 1,2-dicloropropano; 1,2,3-tricloropropano;
- idrocarburi leggeri (frazioni C5÷C8 e C9÷C12);
 - idrocarburi pesanti C13÷C18;
 - acidi minerali (acido cloridrico).

Agli esiti di tre campagne di misura effettuate, in tre giorni distinti, rispetto al SEG *personale TAF*, è stato applicato il test preliminare previsto dalla UNI EN 689 (sezione 5.5.2 della norma) sulla base del quale è stata verificata la conformità ai VLEP per tutti gli analiti oggetto di misurazione.

In conclusione, dal confronto tra l'applicazione del software SNPA e i risultati dei monitoraggi ambientali emerge quanto segue:

- i due metodi di valutazione del rischio non sono direttamente confrontabili, perché dai monitoraggi sono rimasti esclusi le sostanze idrossido di sodio e ipoclorito di sodio;
- per l'acido cloridrico il software rileva un *rischio medio* ($Li=0,064$) e il monitoraggio ambientale evidenzia il maggior peso sull'indice cumulativo del SEG *personale TAF*.

Per ciò che riguarda i monitoraggi ambientali, si rileva, peraltro, che sarebbe sempre preferibile effettuare campionamenti di tipo personale come definito dalla norma (UNI EN 689:2019, sezione 5.2.2) in quanto ritenuto maggiormente rappresentativo dell'esposizione del lavoratore.

7.4 Trattamento biologico in situ (biobarriera)

Nel sito oggetto di studio dal 2016 è stata realizzata una doppia barriera biologica (aerobica/anaerobica) in grado di intercettare le acque di falda e degradare i contaminanti presenti attraverso la stimolazione della naturale attività biodegradativa dei microrganismi presenti nelle acque.

L'intervento di bonifica del pennacchio di contaminazione delle acque di falda consiste nell'esercizio delle due barriere biologiche, posizionate una a monte idrogeologico nelle vicinanze della parte terminale del corpo discarica (barriera anaerobica - AN) e l'altra a valle idrogeologico nelle immediate vicinanze del Canale adiacente (barriera aerobica - AE) (Figura 54).



Figura 54. Pianta del sito di bonifica esaminato.

7.4.1 Barriera biologica anaerobica (AN)

La barriera biologica anaerobica (AN) ha una lunghezza di circa 420 metri, a copertura di tutto il fronte di valle del corpo discarica, e consiste in n. 75 pozzi di ricircolo (19 di estrazione e 56 di iniezione) distanti tra loro circa 10 metri e posizionati lungo 2 allineamenti paralleli distanti tra loro circa 50 m. La profondità dell'intero sistema è di circa 10 m da p.c., adeguato ad intercettare tutto lo spessore interessato dalla presenza dell'acquifero superficiale.

Attraverso i 75 pozzi di ricircolo viene alimentato in falda, mediante elettropompe installate al piano campagna (p.c.), il substrato riducente per stimolare il processo di biodegradazione anaerobica, e viene inoltre garantito il ricircolo delle acque (Figura 55).

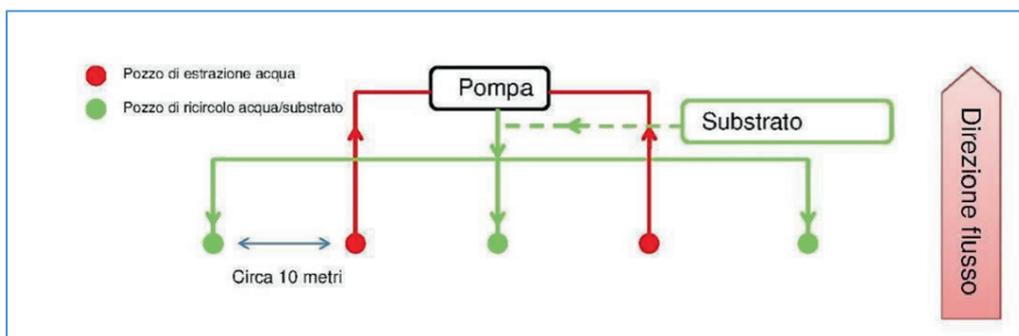


Figura 55. Layout barriera anaerobica.

Per la barriera biologica anaerobica è utilizzato un substrato riducente. Sono disponibili varie tipologie di prodotti commerciali adatti allo scopo (melasse, lattati, derivati della soia, ecc.). Le esperienze acquisite in altri interventi simili eseguiti in diversi paesi (Italia, Olanda, Germania, Inghilterra, Finlandia, Giappone, ecc.) hanno consentito di sviluppare l'impiego di un prodotto specifico di origine alimentare derivante da processi di fermentazione di zuccheri per la preparazione di alcool. L'efficacia del prodotto è stata verificata attraverso test di campo. Tale prodotto, in aggiunta alle caratteristiche peculiari necessarie allo scopo (elevato COD, presenza di enzimi, ecc.), essendo già parzialmente fermentato, presenta anche caratteristiche di elevata stabilità, che consentono un lento rilascio delle molecole donatrici di elettroni, evitando così problemi di proliferazione della microflora batterica a seguito di processi degradativi non controllati.

La quantità di substrato iniettato è quella strettamente necessaria per il processo di degradazione. Nel corso dell'applicazione *full scale*, la quantità di substrato da iniettare ammonta a circa 14000 kg/anno.

Modalità di alimentazione del substrato

Le tecniche disponibili per l'alimentazione del substrato nelle acque sono:

1. iniezione periodica in pozzo;
2. iniezione diretta nel terreno saturo mediante attrezzature direct push (ad esempio GeoprobeTM);
3. alimentazione mediante pozzi di ricircolo.

Mentre con le tecniche indicate ai punti 1 e 2 la migrazione del substrato nelle acque dipende essenzialmente dalla direzione e dalla velocità del deflusso delle acque sotterranee, e la sua migrazione in modo omogeneo non può essere garantita a meno della realizzazione di una fitta serie di pozzi o di iniezioni puntuali, la tecnica indicata al punto 3 consente invece una diffusione omogenea del substrato, attraverso un sistema di ricircolo in continuo delle acque sotterranee alle quali viene dosato il substrato da alimentare al sistema.

Le esperienze maturate in altri casi simili, e i risultati ottenuti attraverso i test di campo, fanno propendere per un sistema che prevede quest'ultima modalità applicativa, in quanto:

- la zona interessata dall'iniezione non dipende dalle condizioni di deflusso delle acque sotterranee essendo definita attraverso il sistema di ricircolo;
- le condizioni chimico - fisiche della zona di intervento e la migrazione del substrato possono essere attivamente verificate e ottimizzate mediante la regolazione dei parametri di iniezione;
- è necessario un numero inferiore di punti di iniezione in quanto il raggio di influenza per un sistema di ricircolo è maggiore rispetto al raggio di influenza dell'iniezione diretta;

- il substrato può essere dosato in continuo per i quantitativi effettivamente necessari, mentre in un sistema di iniezione diretta solitamente viene dosato in eccesso al fine di compensare i costi fissi di iniezione e tale condizione comporta un accumulo di prodotto nel punto di iniezione, con effetti indesiderati (intasamento dei pozzi e stimolazione di processi di fermentazione incontrollata), oltre che perdita di prodotto inutilizzato.

Il dosaggio del substrato avviene tramite n. 3 unità di dosaggio indipendenti (AN1, AN2, AN3), ciascuna delle quali controlla circa 25 pozzi (18 di iniezione acqua/substrato e 7 di estrazione acqua). In Figura 56 sono riportati i principali componenti di ciascuna unità di dosaggio.

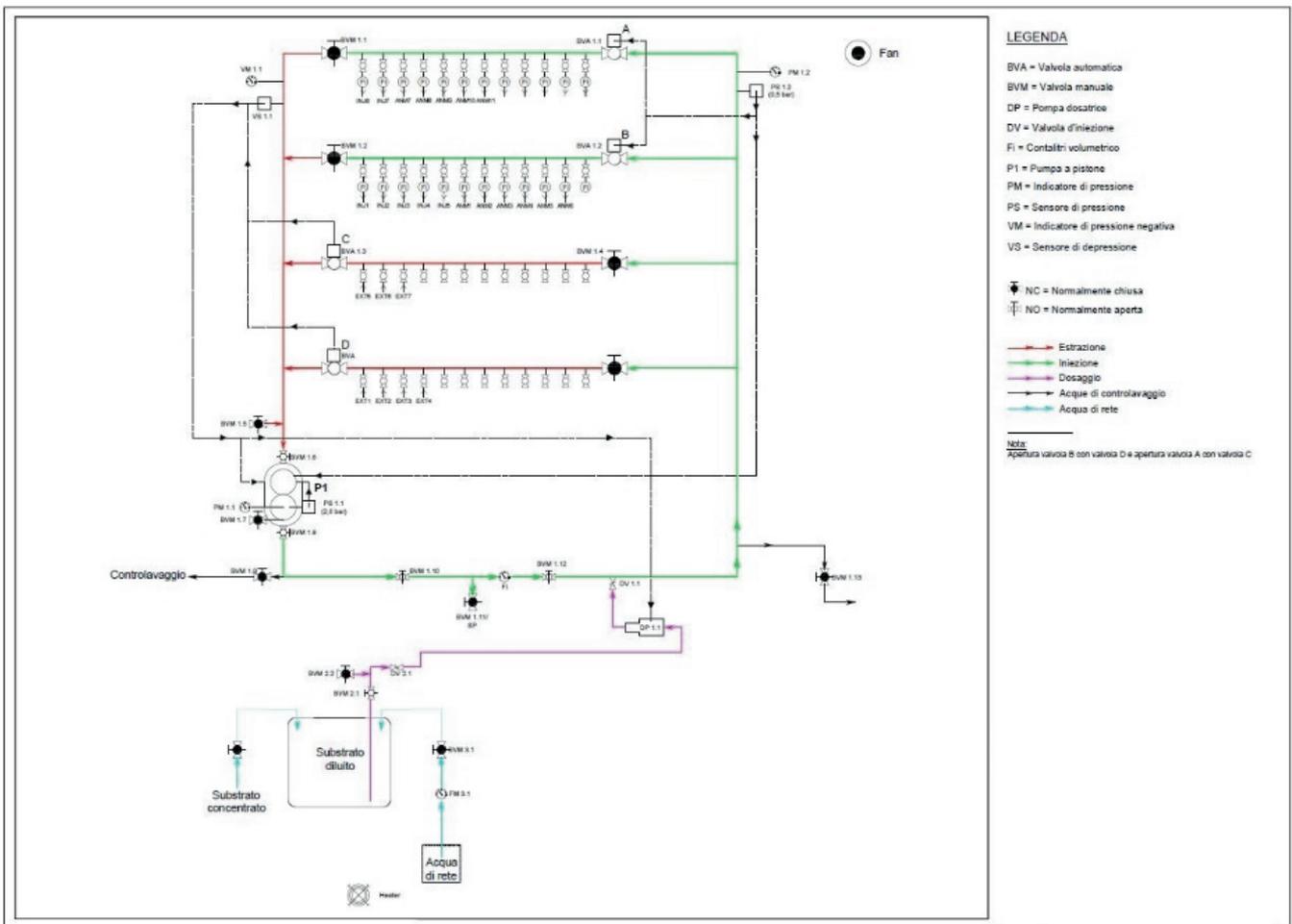


Figura 56. P&ID di una unità della barriera anaerobica.

La Tabella 22 riporta i componenti di una delle barriere anaerobiche.

Tabella 22. Principali componenti di una delle tre unità della barriera anaerobica (AN).

Componenti unità AN	Numero unità	Funzione
INJ	18	Pozzi di iniezione acqua/substrato
EXT	7	Pozzi di estrazione acqua
P1	1	Pompe monovite per estrazione e ricircolo acque ($Q= 2.5 \text{ m}^3/\text{h}$)
DP	1	Pompe dosatrici per dosaggio substrato riducente
"Substrato diluito"	1	Contenitore ($V=1 \text{ m}^3$) per stoccaggio substrato riducente
	1	Quadro elettrico con PLC per gestione in automatico del processo
	4	Collettori generali per le tubazioni di ricircolo

7.4.2 Barriera biologica aerobica (AE)

La barriera aerobica (AE) ha una lunghezza di circa 500 metri, a copertura di tutto il fronte di valle dell'area sottoposta a procedimento di bonifica e consiste essenzialmente in tre linee: la prima costituita da 21 pozzi di estrazione acqua, distanti 20 metri l'uno dall'altro; la seconda, installata in posizione di monte idrogeologico rispetto alla prima, costituita da 39 pozzi di ricircolo acqua/nutrienti, distanti 10 metri l'uno dall'altro; la terza costituita da 68 pozzi di iniezione aria, anch'essi distanti 10 metri l'uno dall'altro e intervallati con quella della seconda linea. La profondità dell'intero sistema è di circa 10 m da p.c., adeguato ad intercettare tutto lo spessore interessato dalla presenza dell'acquifero superficiale (Figura 57).

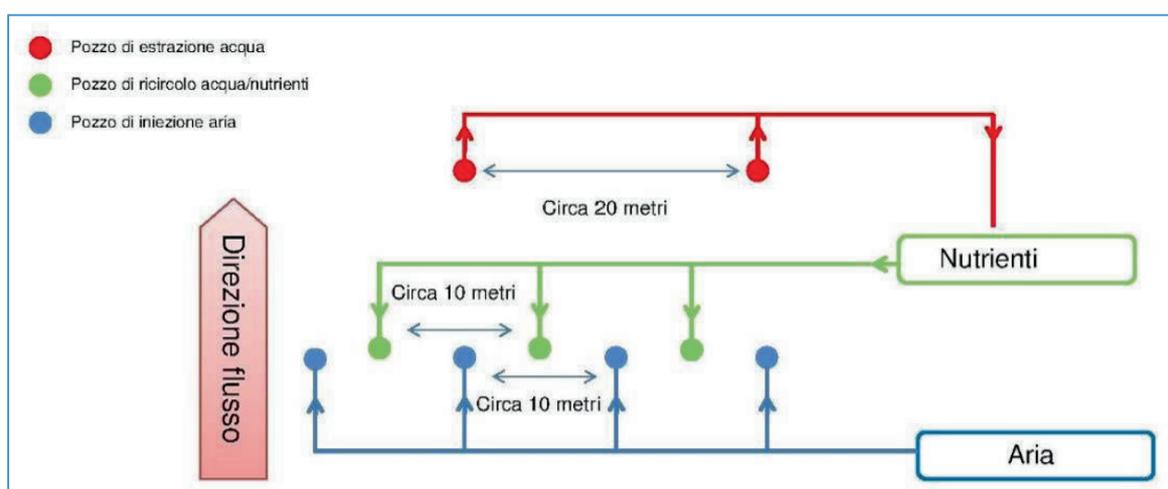


Figura 57. Layout barriera aerobica

Modalità di alimentazione dei nutrienti e dell'O₂

Per stimolare il processo di biodegradazione aerobica è necessario alimentare all'acquifero ossigeno e nutrienti.

Nel caso specifico i nutrienti sono Urea e Fosfato d'ammonio, in quanto composti in grado di rilasciare nelle acque rispettivamente azoto e fosforo che costituiscono i nutrienti principali per il processo. L'alimentazione dei nutrienti nell'acquifero avviene attraverso pozzi di ricircolo. Il ricircolo delle acque e l'aggiunta dei nutrienti avviene mediante elettropompe installate al piano di campagna. Le quantità di acqua ricircolata e di nutrienti sono quelle strettamente necessaria per il processo di bonifica. Si stima che nel corso dell'applicazione *full scale* la quantità di nutrienti da alimentare ammonti a circa 3000 kg/anno (rapporto fosforo: azoto = circa 1:3).

L'alimentazione di ossigeno all'acquifero avviene mediante insufflaggio di aria atmosferica in pozzi di iniezione. La quantità di aria da alimentare attraverso ciascun pozzo è stimata in circa 0,6-1,5 m³/ora.

In Figura 58 è riportato il P&ID di una delle tre unità del sistema di alimentazione dei nutrienti mentre in Tabella 23 sono elencati i componenti di una delle barriere aerobiche.

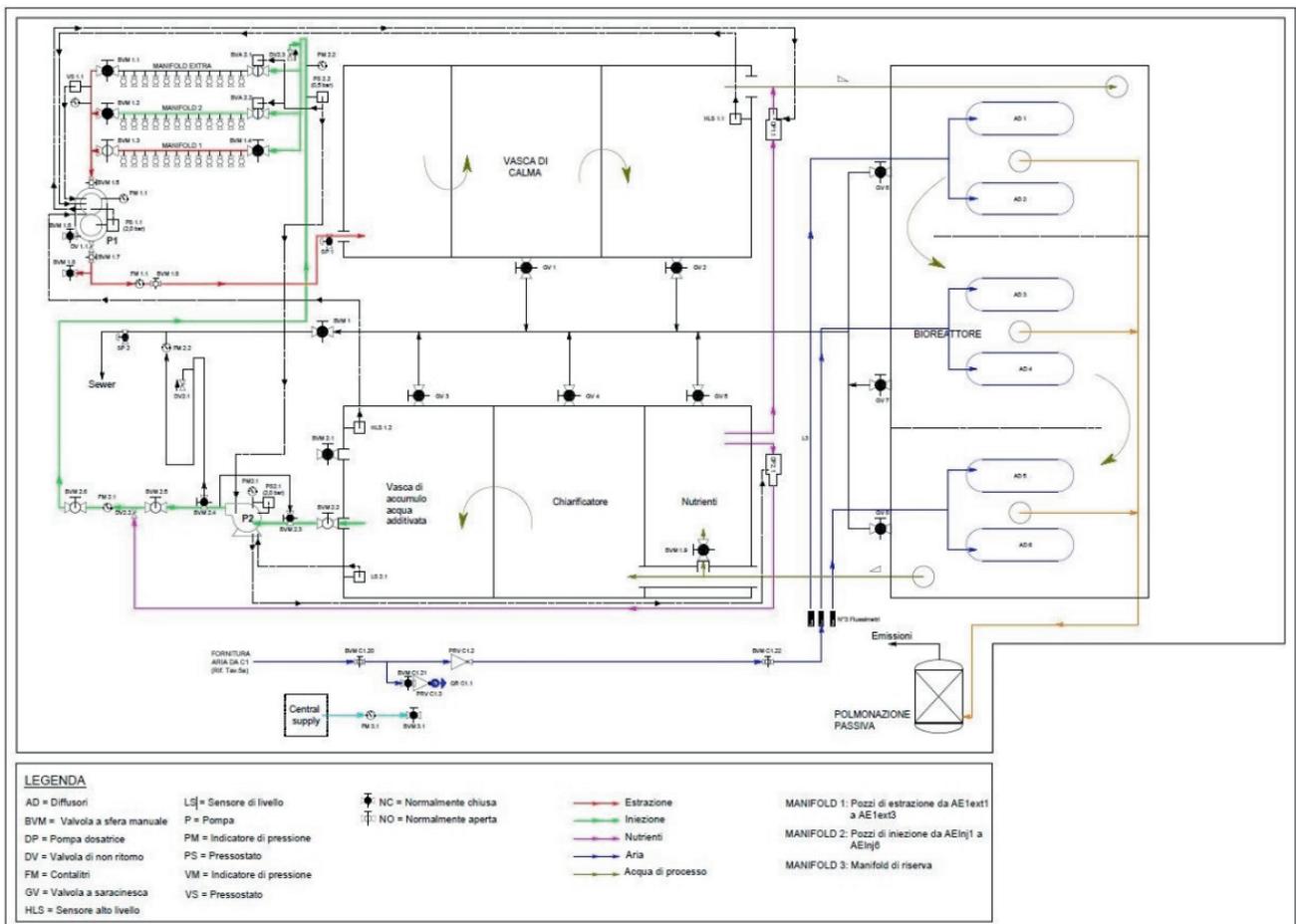


Figura 58. P&ID di una delle tre unità del sistema di alimentazione nutrienti.

Tabella 23. Principali componenti di una delle tre unità della barriera aerobica (AE).

Componenti unità AE	Numero unità	Funzione
EXT	7	Pozzi di estrazione acqua
INJ	14	Pozzi di ricircolo acqua/nutrienti
AS	21	Pozzi di iniezione aria
P1	1	Pompe a pistone per estrazione acque (Q=2.5 m ³ /h)
P2	1	Pompa centrifuga per iniezione acque (Q=2.5 m ³ /h)
DP	2	Pompe dosatrici per dosaggio nutrienti
	1	Serbatoio (V=2.5 m ³) per miscelazione acqua/nutrienti
	1	Compressore aria, capacità 0,9 m ³ /minuto a 3 Bar
	1	Quadro elettrico con PLC per gestione in automatico del processo
	4	Collettori generali per le tubazioni di ricircolo acque
	4	Collettori generali per le tubazioni iniezione aria

7.4.3 Gestione operativa delle biobarriere

Le attività di controllo e manutenzione delle biobarriere vengono effettuate da tecnici specializzati con cadenza di 4 giorni a settimana.

Ad ogni intervento vengono controllati i principali parametri di funzionamento quali: portate ricirkolate, quantitativi di nutrienti dosati, portate di insufflaggio aria e relative pressioni a testa pozzo, e vengono apportate modifiche al set-up di dosaggio, alle tempistiche di iniezione e ai cicli di start-stop iniezione per il dosaggio del substrato. Inoltre vengono effettuati i controlavaggi dei pozzi di iniezione, soprattutto per quanto riguarda la barriera anaerobica, al fine di limitare il più possibile eventuali accumuli di biomassa all'interno del pozzo e del dreno, che nel lungo periodo causerebbero perdite di efficienza di funzionamento del pozzo in termini di quantità di acqua iniettabile.

Vengono infine effettuati rilievi dei principali parametri chimico-fisici per valutare eventuali variazioni del settaggio in particolari ai pozzi.

La Tabella 24 riporta le attività di gestione delle biobarriere: a ciascuna di esse è associato un potenziale rischio chimico con esclusione delle operazioni di fornitura di prodotti alle unità di dosaggio.

Tabella 24. Operazioni di gestione delle biobarriere anaerobiche e aerobiche.

Componenti di impianto	Funzione	Attività espletate (Personale manutenzione)	Sostanza pericolosa	Modalità di esposizione	Cadenza intervento	Tempi di esecuzione
---	Controllo impianti AN1, AN2, AN3 e AE1, AE2, AE3	Verificare il regolare funzionamento degli impianti	Solventi clorurati presenti nelle acque di falda	Inalazione/Contatto dermico	3gg alla settimana	2h
Unità di dosaggio	Verifiche periodiche e manutenzioni	Manutenzione ordinaria degli impianti, con eventuale sostituzione di parti deteriorate	Solventi clorurati presenti nelle acque di falda	Inalazione/Contatto dermico	3gg alla settimana	2h
Pozzi di iniezione	Verifiche periodiche e manutenzioni	Manutenzione periodiche pulizie con insufflaggio aria e acqua per lavaggio pozzo e dreno, estrazione dell'acqua con pompa e convogliamento delle acque di spurgo in cisternette e successivo trattamento in impianto o smaltimento	Solventi clorurati presenti nelle acque di falda	Inalazione/Contatto dermico	6gg al mese	8h
Unità di dosaggio	Fornitura prodotti	Caricamento substrato organico riducente per impianti AN			ogni mese	4h
Unità di dosaggio	Fornitura prodotti	Caricamento nutrienti per impianti AE			ogni 2 settimane	4h

7.4.4 Valutazione del rischio professionale da sostanze pericolose

Agenti chimici

Quale materia prima del processo si impiega un substrato organico per barriera anaerobica consistente in melasso condensato solubile. Il liquido è fornito in tank da 1 mc/cad.

Per il funzionamento della barriera aerobica, vengono inoltre impiegati urea fosfato e fosfato monoammonico (MAP): agenti ammendanti solidi, forniti in sacchi da 25 kg/cad.

La Tabella 25 riporta, per gli agenti chimici impiegati, le caratteristiche di pericolosità ai sensi del Regolamento CLP.

Tabella 25. Classificazione di pericolosità delle materie prime impiegate per la gestione delle barriere aerobiche e anaerobiche secondo il Regolamento (CE) n. 1272/2008 (Regolamento CLP). Fonte: IFA Bia Gestis database.

agente chimico	formula bruta/formula struttura	CAS No.	classificazione di pericolosità	pittogrammi
urea fosfato	CH ₇ N ₂ O ₅ P/ CH ₄ N ₂ O H ₃ PO ₄	4861-19-2	Corrosivo della pelle, categoria 1B - H314: <i>Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari</i>	
fosfato monoammonico	H ₆ NO ₄ P/ (NH ₄)H ₂ PO ₄	7722-76-1	Corrosivo della pelle, categoria 1B - H314: <i>Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari</i>	

Il melasso condensato solubile, cui sono associati anche altri nomi commerciali (CMS, Protilev, Monex, concime organico azotato-Borlanda fluida, Glutam, Glucoprotil ecc) è un liquido concentrato solubile del melasso ottenuto da processi di fermentazione industriale. Sulla base dell'indice EC riportato sulla SDS è possibile reperire qualche informazione sugli usi industriali e la pericolosità intrinseca (Infocard Echa). La sostanza è classificata UVCB (Unknown or Variable composition, Complex reaction products or Biological materials) ossia prodotto di una reazione complessa o materiale biologico, caratterizzato da una composizione variabile o difficile da prevedere.

La sostanza è utilizzata nei seguenti settori: agricoltura, silvicoltura e pesca, formulazione di miscele e/o reimpallaggio, fabbricazione di prodotti minerali (ad es. intonaci, cemento) e trattamento delle acque reflue. Presso i siti industriali trova diversi impieghi come fertilizzante, adsorbente, regolatore di pH e prodotto per il trattamento delle acque.

Sulla base delle classificazioni fornite nei dossier di registrazione all'ECHA (allo stato attuale sono attive 27 registrazioni ai sensi del Regolamento REACH), la sostanza è riconosciuta responsabile di gravi irritazioni oculari (H319). Inoltre, secondo le notifiche ad ECHA da parte di altre aziende, alla sostanza sono associate anche le classificazioni di tossicità acuta (acute Tox 4, H302) e irritazione della pelle (skin Irrit.2, H315).

Mansioni svolte e operazioni a maggior rischio di esposizione

In aggiunta agli agenti chimici deliberatamente immessi nel ciclo produttivo (cfr sezione 7.4.1), le sostanze pericolose con cui il personale può venire a contatto sono costituite dalla miscela di solventi alogenati (in particolare clorurati) presenti nelle acque di falda.

Le principali vie di esposizione ad agenti chimici sono l'inalazione e il contatto cutaneo. Più in dettaglio, si distinguono le vie:

- inalatoria: il rischio di esposizione per inalazione a sostanze/preparati chimici pericolosi si presenta quando i processi o le modalità operative provocano l'emissione di detti agenti con la conseguente diffusione nell'ambiente sotto forma di inquinanti chimici aerodispersi. In tal caso i tempi di esposizione dei lavoratori sono limitati nel tempo;
- dermica: il rischio di esposizione per contatto cutaneo si può presentare durante le fasi di campionamento. In tal caso i possibili contatti sono accidentali;
- ingestiva: l'ingestione accidentale di sostanze pericolose durante il prelievo dei campioni, è infrequente anche se non impossibile. In tal caso i possibili contatti sono accidentali.

Circa le modalità di tali eventi accidentali, va detto che soprattutto alle fasi di campionamento e spurgo pozzi sono associabili schizzi/getti di prodotti.

La Tabella 26 riporta in maggior dettaglio le attività svolte dal personale addetto alla gestione e alla manutenzione (O&M: Operation and Maintenance), ordinaria, periodica e straordinaria, delle biobarriere evidenziando quelle che potrebbero comportare esposizione a sostanze pericolose.

Tabella 26. Schema delle attività svolte dal personale adibito alla gestione e manutenzione delle biobarriere anaerobiche e aerobiche con i dettagli utili a definire i profili di esposizione.

Componenti di impianto	Sigla componente impianto	Funzione	Attività espletate (personale manutenzione)	Rischio chimico	Cadenza intervento	Tempi di esecuzione
Componentistica delle due biobarriere (AN e AE)	----	O&M generale della componentistica delle due biobarriere (AN e AE)	Verifica visiva del corretto funzionamento degli impianti	SI	2 settimana	2h/gg
			Verifica dell'assenza di stiliocidi o perdite lungo le linee	NO		
			Verifica dell'assenza di allarmi a quadro principale			
			Verifica del corretto funzionamento delle componenti dei quadri elettrici			
			Verifica del corretto funzionamento dei compressori e dell'assenza di allarmi a PLC			
			Verifica dei livelli nei serbatoi di dosaggio substrato/nutrienti e relativo riempimento in caso di necessità			
			Verifica del corretto innesco delle pompe dosatrici e di estrazione/iniezione			
			Manutenzione minimale degli impianti (serraggio/ingrassaggio bulloneria, serraggio filetti, reinnesco pompe, sostituzione componentistica ammalorata, ecc...)			
Bioreattore principale degli impianti aerobici (3 unità)	---		Pulizia periodica (fanghi accumulati e pulizia dei relativi corpi di riempimento)		SI	annuale
Piping impianti AN e AE	---		Pulizie programmate tratti di piping soggetti ad intasamento da mucillagine	SI	mensile	8h
Unità di dosaggio	AN1, AN2, AN3 e AE1, AE2, AE3	Verifiche periodiche e manutenzioni	Manutenzione ordinaria degli impianti, con eventuale sostituzione di parti deteriorate	SI	3gg/settimana	2h
Pozzi di iniezione	pozzi AN-INJ e ANM + pozzi AE-INJ	Verifiche periodiche e manutenzioni	Manutenzione periodiche pulizie con insufflaggio aria e acqua per lavaggio pozzo e dreno, estrazione dell'acqua con pompa e convogliamento delle acque di spurgo in cisternette e successivo trattamento in impianto o smaltimento	SI	6gg al mese	8h
(AN) Pozzi di ricircolo acqua/substrato (n. 56)	AN-INJ+ ANM	O&M dei pozzi della barriera AN	Ispezione settimanale dei pozzi di ricircolo e con verifica di assenza di perdite e pressioni a testa pozzo	SI	3 gg a settimana	2h
			Spurgo dei pozzi di iniezione	SI	ogni 2 mesi per ogni unità	2gg
(AN) Pozzi di estrazione acqua (n. 19)	AE-EXT		Interventi programmati di pulizia e spurgo	SI	ogni 2 mesi per ogni unità	2gg
(AE) Pozzi di estrazione acqua (n. 22)	AE-EXT	O&M dei pozzi della barriera AE	Interventi programmati di pulizia e spurgo	SI	ogni 2 mesi per ogni unità	2gg
(AE) Pozzi di ricircolo acqua/nutrienti (n. 43)	AE-INJ		Ispezione settimanale dei pozzi di ricircolo con verifica di assenza di perdite e pressioni a testa pozzo	SI	3 gg a settimana	2h
			Spurgo dei pozzi di iniezione	SI	ogni 2 mesi per ogni unità	2gg
(AE) Pozzi di iniezione aria (n. 70)	pozzi AS		Ispezione settimanale dei pozzi di iniezione aria con verifica di assenza di perdite e pressioni a testa pozzo	NO		
Unità di dosaggio	-	Fornitura prodotti	Interventi programmati di pulizia e spurgo			
Unità di dosaggio	-	Fornitura prodotti	Caricamento substrato organico riducente per impianti AN	NO	ogni mese	4h
			Caricamento nutrienti per impianti AE	NO	ogni 2 settimane	4h

Strumenti e metodi di valutazione del rischio

In riferimento agli approcci metodologici di tipo quantitativo impiegabili per la valutazione del rischio chimico professionale vi è da premettere quanto segue:

- i prodotti immessi nel ciclo produttivo (urea fosfato, fosfato monoammonico e melasso condensato solubile) sono aggiunti in forma solida e liquida e ciò limita fortemente la possibilità di aerodispersione nelle stazioni di gestione delle biobarriere;

- le sostanze presenti nelle acque di falda presentano, in fase liquida, le concentrazioni rilevate ai fini dell'analisi di rischio sanitario-ambientale (cfr. sezione 6).

Ciò premesso, la scarsa volatilità delle materie prima e la conoscenza dei livelli di concentrazione nelle acque di falda dei soli tetracloroetilene e dicloroetilene ha reso impercorribile e comunque poco significativa l'applicazione del software del SNPA, impiegato nel caso del processo TAF. Pertanto si riportano nel seguito unicamente gli esiti delle indagini ambientali condotte sul sito.

Indagini ambientali

Per gli obiettivi dello studio, l'ultima, in ordine di tempo, delle indagini effettuate ha permesso di considerare in modo a sé stante il SEG rappresentato dal personale addetto alla gestione delle biobarriere.

In occasione dell'ultimo monitoraggio, condotto nell'aprile del 2023, nell'aria degli ambienti di lavoro, sono stati misurate le concentrazioni dei seguenti analiti (raggruppati per famiglie):

- composti organici alifatici, saturi e insaturi, clorurati e bromurati: bromodiclorometano; bromoformio; cis-1,2 dicloroetilene; cloroformio; clorometano; cloruro di vinile; tetracloroetilene; trans-1,2 dicloroetilene; tricloroetilene; 1,1-dicloroetano; 1,1-dicloroetilene; 1,1,2-tricloroetano; 1,1,2,2-tetracloroetano; 1,2-dibromoetano; 1,2-dicloroetano; 1,2-dicloropropano; 1,2,3-tricloropropano;
- idrocarburi leggeri (frazioni C5÷C8 e C9÷C12);
- idrocarburi pesanti (frazioni C13÷C18);
- acidi minerali (acido cloridrico).

Agli esiti di tre campagne di misura effettuate, in tre giorni distinti, rispetto al SEG *personale BIOBARRIERE*, è stato applicato il test preliminare previsto dalla UNI EN 689 (sezione 5.5.2 della norma) sulla base del quale è stata verificata la conformità ai VLEP per tutti gli analiti oggetto di misurazione.

Infine, sempre in relazione ai monitoraggi ambientali, si possono considerare valide le osservazioni riportate nella sezione indagini ambientali sulla rappresentatività dei campionamenti di tipo personale e sui risultati delle misurazioni inferiori al Limite di Quantificazione (LOQ).

8. Conclusioni del progetto

In ogni campionamento condotto da gennaio 2021 a gennaio 2022, sia gli studi microbiologici che le analisi isotopiche, hanno evidenziato che l'aggiunta di melassa alla barriera anaerobica determina un aumento della degradazione dei cloroeteni. Gli esperimenti di microcosmo condotti in laboratorio hanno mostrato che l'aggiunta di tutti i substrati riducenti aumenta considerevolmente la degradazione dei cloroeteni rispetto all'attenuazione naturale. Tali effetti sono risultati più marcati in Pz22 dove le concentrazioni degli eteni clorurati erano superiori. Rispetto al substrato riducente di riferimento (melassa), l'estratto di pomodoro ha promosso allo stesso tempo la dechlorurazione con i minori accumuli di cloruro di vinile.

Le analisi molecolari svolte hanno evidenziato nel sito la presenza di batteri in grado di dechlorurare i cloroeteni e dei relativi biomarcatori funzionali in alto numero di copie. Nel sito si riscontrano differenze significative tra i due pozzi di scarica, evidenziando come ci sia una forte variabilità spaziale nella composizione delle popolazioni microbiche dechloruranti, con il transetto settentrionale maggiormente dotato di potenziale funzionalità dealogenante.

L'iniezione del substrato modifica significativamente la composizione della comunità microbica presente nell'acquifero e la mantiene inalterata nel tempo. La comunità dealogenante del transetto settentrionale è maggiormente responsiva nei confronti dell'aggiunta del substrato riducente. In risposta all'iniezione del substrato, infatti, è stato osservato un aumento di batteri che effettuano dealogenazione riduttiva (*Desulfuromonas*, *Desulfitobacterium* e *Dehalogenimonas*).

Le analisi isotopiche hanno mostrato maggiori arricchimenti isotopici del carbonio in PCE, TCE e cis-DCE a valle della bio-barriera anaerobica (da Pz10 a 206S) rispetto a monte (da Pz22 a Pz13/Pz10), che si traducono in tassi di degradazione maggiori a valle rispetto a monte della bio-barriera anaerobica. Anche se variabile in entità nei diversi campionamenti, queste differenze in arricchimento isotopico tra monte e valle della barriera costituiscono ulteriore prova a conferma del fatto che il processo di dealogenazione riduttiva dei cloroeteni viene più efficacemente stimolato dopo l'iniezione di substrato riducente.

Isotopicamente, invece, il VC ha un comportamento più complesso. Nessun arricchimento del rapporto isotopico del carbonio è stato mai osservato da Pz22 a Pz10 per questo composto, indicando assenza di degradazione anaerobica del VC a monte e appena a valle della bio-barriera anaerobica, consistente con il fatto che le specie batteriche più abbondanti in Pz22, Pz13 e Pz10 sono *Desulfuromonas*, *Desulfitobacterium* e *Dehalogenimonas*, che effettuano preferenzialmente dealogenazione riduttiva degli eteni alto clorurati. Lungo il percorso del pennacchio da Pz10 a 206S il $\delta^{13}\text{C}$ del VC aumenta a gennaio 2021 (in accordo con l'aumento delle specie batteriche *Mycobacterium* e *Rhodofera*, specializzate nella degradazione aerobica di questo composto) ma diminuisce a maggio 2021, suggerendo l'intervento

di processi abiotici, non permettendo di trarre conclusioni definitive per questo composto. Anche i dati microbiologici avevano registrato a maggio 2021 una diminuzione di *Dehalococcoides* e *vcrA*.

Nella zona interessata dalla bio-barriera aerobica sono presenti batteri in grado di degradare il VC e i geni *etnC* coinvolti nella via degradativa aumentano a seguito del trattamento aerobico. Confrontando i due transetti, quello meridionale presentava valori più alti all'inizio del monitoraggio ma, alla fine del periodo considerato, anche il pozzo a valle del transetto settentrionale raggiungeva titoli analoghi. Questo evidenzia che l'iniezione di nutrienti e di ossigeno è risultata un'efficiente stimolazione di processi ossidativi dei cloroeteni. Tale conclusione è supportata dall'ulteriore aumento di *Mycobacterium* e *Rhodoferrax* osservato da 206S a AEExt4, combinato all'arricchimento isotopico del carbonio in DCE e VC che si è osservato in tutti i campionamenti da 206S a AEExt4. I dati isotopici del cloro non hanno apportato un sostanziale aiuto nell'interpretazione dei processi attivi in sito, a differenza dei dati isotopici del carbonio.

Il lavoro è stato possibile grazie a un elevato numero di dati tramite i quali si è potuto sviluppare una metodologia che fosse in grado di monitorare il comportamento della contaminazione in due differenti scenari di bonifica. L'elaborazione dei dati ha permesso di osservare due evoluzioni differenti in funzione del sistema di bonifica impiegato. Nel caso dell'opera P&T si osserva una diminuzione dell'efficienza della barriera costante nel tempo (non considerando eventuali interventi di manutenzione), al contrario, nel caso della barriera bio-based, è evidente un netto miglioramento con la diminuzione delle concentrazioni.

I risultati del calcolo del rischio hanno evidenziato, com'era prevedibile, un rischio molto maggiore considerando lo scenario con il sistema P&T. Inoltre il confronto con i risultati del calcolo del rischio mediante il software Risk-net 3.1 ha mostrato come nel caso della biobarriera si ottengono dei valori inferiori, mentre nel caso del sistema P&T i valori del rischio siano maggiori.

In conclusione si può affermare che è stata sviluppata una metodologia che permette di guidare la scelta delle tecnologie in termini di sostenibilità, in modo tale da contenere il rischio sanitario-ambientale e, nel contempo, i costi del trattamento.

Componente fondamentale della sostenibilità sociale di un processo di bonifica è la valutazione della salute e sicurezza sul lavoro delle tecnologie adottate, al fine della tutela dei lavoratori e delle comunità locali da impatti negativi derivanti dall'ambiente lavorativo.

Nello specifico, la valutazione del rischio chimico professionale a norma del d.lgs. 81/2008, Titolo IX va estesa a tutte le sostanze pericolose, sia quelle presenti nelle acque di falda che quelle deliberatamente immesse come materie prime nel ciclo produttivo.

Le caratteristiche di pericolosità intrinseca e lo stato fisico di tutte le sostanze censite negli ambienti di lavoro guidano verso la scelta delle strategie, dei criteri e dei metodi della valutazione del rischio facendo preferire, di caso in caso, le analisi matriciali PxD

all'applicazione di software *ad hoc* o alle misurazioni nell'ambito di monitoraggi ambientali.

I software per la valutazione del rischio chimico professionale, pur garantendo l'aderenza al dettato normativo (art. 223 del d.lgs. 81/2008), rappresentano approcci estremamente conservativi e, come tutte le metodologie di calcolo dei livelli di rischio, i risultati che forniscono non hanno valore assoluto ma essenzialmente comparativo. Pertanto, possono essere impiegati quale approccio iniziale alla valutazione del rischio soprattutto per individuare agenti chimici per i quali è necessario intervenire in modo prioritario orientando in tal modo successivi approfondimenti.

Per le sostanze per cui si dispone di un VLEP è sempre preferibile il monitoraggio ambientale (comunque obbligatorio per gli agenti cancerogeni), possibilmente di tipo personale, da ripetere secondo criteri e periodicità indicati dalla norma UNI EN 689. Nello specifico, gli artt. 223 e 236 del d.lgs. 81/2008 richiamano il datore di lavoro all'obbligo dell'aggiornamento periodico della valutazione dei rischi che è sempre necessaria "in occasione di notevoli mutamenti che potrebbero averla resa superata ovvero quando i risultati della sorveglianza medica ne mostrino la necessità" e "in occasione di modifiche del processo produttivo significative ai fini della sicurezza e della salute sul lavoro e, in ogni caso, trascorsi tre anni dall'ultima valutazione effettuata". La norma UNI EN 689:2019 raccomanda un intervallo annuo per la rivalutazione. Tale intervallo non implica necessariamente il dover ripetere le misurazioni, ma piuttosto la valutazione di eventuali modifiche del processo produttivo che potrebbero condurre, per conseguenza, alla modifica del profilo espositivo dei SEG individuabili. La ripetizione delle misurazioni prevede invece una periodicità (variabile da un minimo di 12 a un massimo di 36 mesi) richiamata nell'allegato I della norma ed è funzione della metodologia di valutazione utilizzata (test preliminare o test statistico) e degli esiti delle misure.

Ciò premesso, dal confronto tra i processi TAF e biobarriere emerge quanto segue:

- entrambi i processi possono esporre gli operatori agli idrocarburi alogenati presenti nelle acque di falda: le concentrazioni di tali inquinanti in matrice liquida, la durata e frequenza delle "operazioni a rischio" svolte dal personale adibito ai due processi non comportano un rischio espositivo per via inalatoria come attestano gli esiti delle indagini ambientali effettuate secondo la normativa tecnica di riferimento (UNI EN 689 e UNI EN 482);
- il processo TAF comporta, per la mansione dell'operatore alla gestione dell'impianto un rischio *irrilevante per la salute*. Tuttavia la pericolosità intrinseca di acido cloridrico, idrossido di sodio e ipoclorito di sodio richiede l'applicazione di attente procedure di lavoro. Si registra inoltre un rischio *non basso per la sicurezza* connesso all'impiego di idrogeno e propano.

D'altra parte, la gestione delle biobarriere comporta esposizione a melasso condensato solubile, urea fosfato e fosfato monoammonico, ossia a sostanze la cui pericolosità intrinseca (corrosività e potenziale di provocare lesioni oculari) è

facilmente gestibile. Trattasi infatti di sostanze solide e liquide che potrebbero esporre gli operatori essenzialmente per via dermica. Tuttavia, i DPI impiegati dal personale durante lo svolgimento delle attività in cui si manipolano tali sostanze (occhiali di protezione, tute in Tyvek e guanti per protezione chimica) garantiscono, se opportunamente indossati e correttamente mantenuti, un livello di protezione giudicabile sufficiente.

Pertanto, per ciò che riguarda gli impatti sulla salute degli operatori, anche prescindendo dalla valutazione del rischio, già l'esame delle fonti di pericolo in gioco relativamente alle sostanze immesse nel ciclo produttivo rende intrinsecamente più sicura l'adozione delle biobarriere.

Considerazioni analoghe a quelle espresse per la salute valgono anche per gli impatti sulla sicurezza. Infatti, mentre l'area aperta dove sono presenti i pozzi ed i piezometri è considerata a *rischio basso* di incendio⁸, l'area del capannone TAF è classificabile a *rischio medio*⁹ ai sensi del DM 10/3/1998¹⁰.

Inoltre, la classificazione delle aree a rischio esplosione dell'impianto TAF conduce alla identificazione di *zone 1*¹¹, connesse alle sorgenti emmissive di propano e di idrogeno.

Se ne conclude che mentre al processo TAF è associabile un rischio *non basso* per la sicurezza, la gestione delle biobarriere comporta un rischio giudicabile *basso*.

⁸Condizioni di *rischio basso* sono caratterizzate da: presenza di sostanze a basso tasso di infiammabilità, condizioni locali e/o di esercizio che offrono scarse possibilità di sviluppo di principi di incendio e limitata probabilità di propagazione dello stesso nel caso si verifichi.

⁹Condizioni di *rischio medio* sono caratterizzate da: presenza di sostanze infiammabili, condizioni locali e/o di esercizio che possono favorire lo sviluppo di incendi e limitata probabilità di propagazione dello stesso nel caso si verifichi.

¹⁰Il decreto è stato abrogato ed è attualmente sostituito dai tre DDMM 01/09/2021, 02/09/2021 e 03/09/2021.

¹¹Luogo in cui, occasionalmente, è probabile sia presente durante il funzionamento normale un'atmosfera esplosiva costituita da una miscela di aria e sostanze infiammabili, sotto forma di gas, vapore o nebbia.

Bibliografia

Bertolini M, Zecchin S, Beretta GP, De Nisi P, Ferrari L, Cavalca L (2021). Effectiveness of Permeable Reactive Bio-Barriers for Bioremediation of an Organohalide-Polluted Aquifer by Natural-Occurring Microbial Community. *Water* 13 (17):2442.

Bertolini M, Zecchin S, Beretta G, Masetti M, Pietrangeli B, Cavalca L (2021) Natural-occurring microbial community in an organohalide polluted aquifer: preliminary evaluation of the effectiveness of permeable reactive bio-barriers for decontamination. DehaloCon III 2021, Roma, 27-30 settembre 2021.

Bertolini M, Zecchin S, Zanetti R, Colombo M, Cavalca L (2021) Evaluating microbial community involved in vinyl chloride mineralization in a contaminated aquifer. World Microbe Forum, Virtual meeting, 20-24 Giugno 2021.

Bertolini M, Zecchin S, Cavalca L (2022). In field activities of chlorinated ethene biodegradation: spatial evolution of the contaminated plume microbial community after biostimulation. 8th European Bioremediation Conference, Creta, 12-17 giugno 2022.

Bertolini M, Zecchin S, Colombo M, Zanetti R, Beretta GP, Cavalca L (2022). Aerobic biodegradation of vinyl chloride in contaminated aquifer: is biostimulation useful? Siti contaminati: esperienze negli interventi di risanamento. Roma, 9-11 febbraio 2022.

Casiraghi G (2021). Integrating stable isotopes in reactive transport modeling for management of groundwater contamination by chlorinated solvents, Giornate Assereto, Virtual meeting, 8-9 Febbraio 2021.

Casiraghi G, Pedretti D, Masetti M, Beretta GP (2021). Assessment of Chloroethenes Enhanced Biodegradation in groundwaters by Compound-Specific Isotope Analysis (CSIA). Flowpath 2021, National meeting of hydrogeology. Napoli, 1-2 dicembre 2021.

Casiraghi, G., Designing a large-scale bioremediation system for in-situ sequential anaerobic-aerobic degradation of organochlorides and hydrocarbons near Venice (Italy). International Symposium of Geofluids. Virtual meeting, 7-9 luglio 2021.

Casiraghi G, Pedretti D, Beretta GP, Masetti M, Varisco S (2022). Assessing a Large-Scale Sequential In Situ Chloroethene Bioremediation System Using Compound-Specific Isotope Analysis (CSIA) and Geochemical Modeling. *Pollutants* 2(4): 462-485.

Casiraghi G, Pedretti D, Beretta GP, Bertolini M, Bozzetto G, Cavalca L, Ferrari L, Masetti M, Terrenghi J (2022). Piloting Activities for the Design of a Large-scale Biobarrier Involving In Situ Sequential Anaerobic-aerobic Bioremediation of Organochlorides and Hydrocarbons. *Water Air Soil Pollution* 233:425.

Commissione Consultiva Permanente per la Salute e Sicurezza sul Lavoro Comitato 9 - Sottogruppo "Agenti Chimici": 2012. Criteri e strumenti per la valutazione e la gestione del rischio chimico negli ambienti di lavoro ai sensi del d.lgs. n. 81/2008 e s.m.i. (Titolo IX, Capo I "Protezione da Agenti Chimici" e Capo II "Protezione da Agenti Cancerogeni e Mutageni"), alla luce delle ricadute del Regolamento (CE) n. 1907/2006 (Registration Evaluation Authorisation Restriction of Chemicals - REACH), del Regolamento (CE) n. 1272/2008 (Classification Labelling Packaging - CLP) e del Regolamento (UE) n. 453/2010 (recante modifiche all'Allegato II del Regolamento CE 1907/2006 e concernente le disposizioni sulle schede di dati di sicurezza).

D.M. 01/09/2021 Criteri generali per il controllo e la manutenzione degli impianti, attrezzature ed altri sistemi di sicurezza antincendio, ai sensi dell'articolo 46, comma 3, lettera a), punto 3, del d.lgs. 9 aprile 2008, n. 81

D.M. 02/09/2021 Criteri per la gestione dei luoghi di lavoro in esercizio ed in emergenza e caratteristiche dello specifico servizio di prevenzione e protezione antincendio, ai sensi dell'articolo 46, comma 3, lettera a), punto 4 e lettera b) del d.lgs. 9 aprile 2008, n. 81

D.M. 03/09/2021 Criteri generali di progettazione, realizzazione ed esercizio della sicurezza antincendio per luoghi di lavoro, ai sensi dell'articolo 46, comma 3, lettera a), punti 1 e 2, del d.lgs. 9 aprile 2008, n. 81

Environmental Protection Agency. Test Method 5021A: Volatile Organic Compounds (VOCs) in Various Sample Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis. *Hazardous Waste Test Methods / SW-846*. July 2014

Environmental Protection Agency. Test Method 8260D: Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). *Hazardous Waste Test Methods / SW-846*. June 2018

European Commission (2018). JRC Technical Reports. Status of local soil contamination in Europe. Pérez P, Eugenio NR. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2018. ISBN 978-92-79-80072-6

European Commission (2014). JRC Technical Reports. Progress in the management of contaminated sites in Europe. Van Liedekerke M, Prokop G, Rabl-Berger S,

Kbblewhite M, Louwagie G. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2014. ISBN 978-92-79-34846-4.

European Commission (2006). Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration. Official Journal of the European Union L 372/19 of 27.12.2006.

Inail: Salute e sicurezza nelle biotecnologie industriali. Il progetto europeo Res Urbis. Inail - Collana Ricerche. ISBN 978-88-7484-753-2. Edizione 2022.

Incocciati E, Lauri R, Pietrangeli B (2020). Innovative Mixed Microbial Culture Processes for PHA Production at Pilot Scale: Professional Chemical Risk Assessment. Chemical Engineering Transactions 79: 49-54.

Regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 18 dicembre 2006, concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH), che istituisce un'Agenzia europea per le sostanze chimiche, che modifica la direttiva 1999/45/CE e che abroga il regolamento (CEE) n. 793/93 del Consiglio e il regolamento (CE) n. 1488/94 della Commissione, nonché la direttiva 76/769/CEE del Consiglio e le direttive della Commissione 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE e 2000/21/CE.

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.

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente: "Manuale per la valutazione del rischio di esposizione ad agenti chimici pericolosi e ad agenti cancerogeni e mutageni" Terza revisione. Linee guida SNPA 05 2017.

UNI EN 689: 2018. Esposizione nei luoghi di lavoro. Misurazione dell'esposizione per inalazione agli agenti chimici-Strategia per la verifica della conformità coi valori limite di esposizione occupazionale.

UNI EN 482: 2021. Esposizione negli ambienti di lavoro – Requisiti generali riguardanti le prestazioni delle procedure per la misura di agenti chimici. Procedure per la determinazione della concentrazione degli agenti chimici - Requisiti prestazionali di base.

Fonti delle immagini

Tutte le figure, tabelle ed immagini del testo sono state realizzate dagli Autori.

