

# Ruolo della rete idrica superficiale nella contaminazione degli acquiferi da PPCPS e PHACS

Patrizia Trefiletti, Massimiliano Masiero

Assegnista di ricerca al Politecnico di Milano – DIIAR sez. Infrastrutture Viarie – Gruppo di Geologia Applicata  
Collaboratore esterno del Politecnico di Milano – DIIAR sez. Infrastrutture Viarie – Gruppo di Geologia Applicata

*Role of the hydrographical network in the aquifers contamination caused by PPCPs and PhACs*

**ABSTRACT:** In the last years, the spread of large-scale used substances, as for example PPCPs (pharmaceutical and personal care products) and PhACs (pharmaceutically active compounds), has assumed a growing relevance for the groundwater contamination. These compounds are hardly detectable since they are not directly attributable to the parameters normally researched in the sanitary and environmental monitoring. The present study highlights the important role of the hydrographical network (or of the sewerage system) in the diffusion of these substances in the aquifer. It is reported in particular the case of two contaminants that constitute very wide plume (even 30 km long) and result already particularly expanded in the nearness of the source. Such a conformation is hardly explainable with the only transport mechanisms in the aquifer, whereas it results compatible with a scattering of these contaminants through the dense canal system characterizing the area. Such an assumption has been confirmed both by the available data processing and by the monitoring of the aquifer and of the canal water and sediments.

**Key terms:** PPCPs, PhACs, Acquifer-hydrografical network relationship, Acquifer contamination  
**Termini chiave:** PPCPs, PhACs, Rapporti falda-rete idrica superficiale, Contaminazione falda

## Riassunto

Accanto ai fenomeni più o meno diffusi di contaminazione delle falde legati direttamente all'attività antropica, ha assunto negli ultimi anni una rilevanza crescente il problema degli inquinamenti "indiretti", dovuti all'immissione nell'ambiente di sostanze di ampio utilizzo, quali ad esempio i prodotti farmaceutici (PPCPs = pharmaceutical and personal care products, ovvero PhACs= pharmaceutically active compounds). Il problema della gestione di tali contaminazioni deriva dalle potenzialità di diffusione e dall'elevato numero e varietà di principi attivi e composti, difficilmente riconducibili ai parametri normalmente ricercati nei monitoraggi di carattere sanitario e ambientale (Daughton & Ternes, 1999).

Il presente studio evidenzia il ruolo importante della rete idrica superficiale (o del sistema fognario) nella dispersione di queste sostanze in falda. Si riporta in particolare il caso di due contaminanti che costituiscono dei *plume* molto estesi (anche 30 chilometri di lunghezza) e che risultano particolarmente allargati già in prossimità della sorgente. Tale conformazione è difficilmente spiegabile con i soli meccanismi di trasporto in falda, mentre risulta compatibile con una dispersione di questi contaminanti ad opera del fitto sistema di canali che caratterizza l'area. Tale ipotesi è stata confermata sia dall'elaborazione dei dati disponibili che dai monitoraggi

predisposti per la falda, le acque e i sedimenti dei canali.

I primi risultati di questo studio effettuato in un'area lombarda hanno quindi consentito di mettere in evidenza il ruolo della rete idrica superficiale nella contaminazione delle falde, facendo altresì emergere la necessità di predisporre adeguati controlli della qualità delle acque sotterranee e di una congiunta regolamentazione dell'utilizzo della rete idrica superficiale.

## 1. Possibili interazioni tra acque superficiali e falde in termini di propagazione delle contaminazioni

La rete idrica superficiale di un territorio è normalmente costituita da fiumi, canali irrigui e rogge che possono interagire con il sistema falda (Figura 1). I rapporti normalmente riconosciuti e studiati riguardano soprattutto la possibilità di alimentazione o drenaggio delle acque sotterranee lungo l'alveo in relazione a molteplici fattori che ne controllano direzione ed entità.

In questo caso le portate scambiate sono controllate da un meccanismo di filtrazione che segue la legge di Darcy: in essa la portata è una funzione diretta della conducibilità idraulica del letto fluviale, del suo spessore e della differenza dei livelli fra fiume e falda ( $q = k \cdot \Delta h$ ). E' possibile utilizzare anche relazioni più complesse che tengano conto dell'effetto dinamico dei dislivelli tra i corpi idrici considerati (Rushton & Tomlinson, 1979).

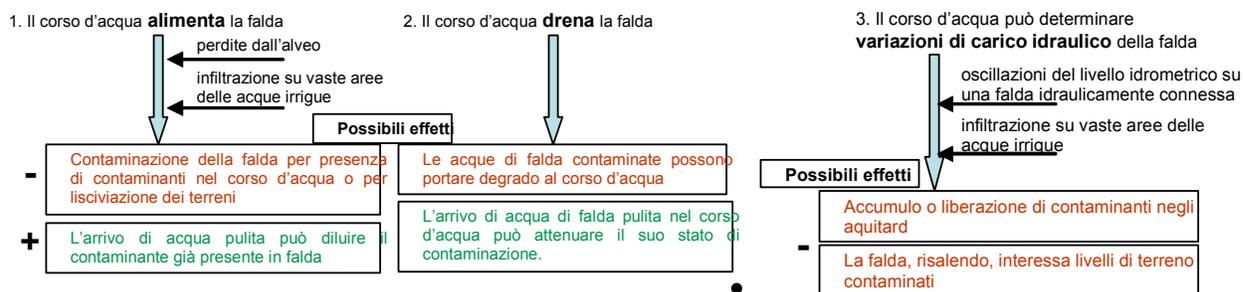


Figura 1: Schema delle possibili interazioni tra rete idrica superficiale e falde in termini di effetto sull'evoluzione delle contaminazioni.

Picture 1: Scheme of the possible interactions between hydrographical network and aquifers in terms of effect on the evolution of contaminations

Dal punto di vista del rischio di inquinamento, si è normalmente portati a ritenere che i corsi d'acqua superficiali abbiano in ogni caso un ruolo importante nell'attenuazione delle contaminazioni della falda perché, o drenandola o alimentandola, ne comportano la diluizione oltre a costituire una potenziale barriera idraulica. In realtà vi sono alcune condizioni per le quali avviene il fenomeno opposto. I casi più comuni possono così essere riassunti:

1. il corso d'acqua, pur essendo alimentante, ha portate insufficienti a diluire il contaminante, che quindi rimane presente in falda in concentrazioni significative;

2. il corso d'acqua, in qualità di recettore, drena la falda contaminata ma ha portate ridotte: la qualità delle acque superficiali risente in tal caso della contaminazione apportata dalla falda e può trasportarla velocemente lungo il suo percorso. Tale meccanismo vale anche per i fontanili che, alimentati dalle falde, ridistribuiscono le acque nella rete di canali e rogge;

3. il corso d'acqua, alimentante, risulta fortemente contaminato da uno o più scarichi (es. fognature di centri urbani) o da fanghi scaricati direttamente, tanto da inquinare la falda su un percorso molto lungo.

Si osservi che le condizioni sopra descritte possono facilmente verificarsi in presenza di canali e rogge, normalmente caratterizzati da modeste portate e il cui uso agricolo può comportare un ulteriore veicolo di propagazione su vaste aree anche per via dell'infiltrazione delle acque irrigue. Queste ultime possono inoltre lisciviare in falda anche le eventuali contaminazioni presenti nei terreni. Questi aspetti possono quindi assumere una rilevanza significativa nelle aree di pianura per via dell'elevata densità del reticolo idrografico.

Un ultimo aspetto, che non verrà considerato nella trattazione ma che può essere utile ricordare, riguarda il ruolo potenziale della rete idrica superficiale nel far variare i carichi piezometrici: le oscillazioni piezometriche della falda possono essere fortemente influenzate in particolare dai cicli irrigui. I cambiamenti piezometrici così indotti possono avere un effetto potenziale non irrisorio nel caso in cui siano presenti livelli argilloso-limosi di considerevole estensione e

spessore (aquitard) nei quali possano essere accumulati contaminanti di origine naturale (es. ammoniaca, arsenico, ferro) o antropico. E' infatti noto che, in seguito a variazioni piezometriche nell'aquifero l'aquitard può liberare/accumulare acqua (e dunque le sostanze in essa disciolte) in funzione del suo coefficiente di immagazzinamento specifico.

## 2. Il ruolo dei farmaci nelle contaminazioni diffuse

Il rischio ambientale connesso alla diffusione dei prodotti farmaceutici (PhAC) e per la cura della persona (CPPs) è un tema che ha assunto negli ultimi anni una rilevanza crescente. Il primo studio (Lignite & Azarnoff, 1977) sulla presenza nell'ambiente di prodotti farmaceutici risale alla fine degli anni settanta; da allora vi è stata una enorme diffusione in tutto il mondo. Park (2005), riporta la presenza di oltre 80 principi attivi farmaceutici individuati in paesi quali Austria, Brasile, Canada, Croazia, Germania, Grecia, Italia, Korea, Spagna, Svizzera, Paesi Bassi, Gran Bretagna, Stati Uniti (Park J., 2005). Numerosi studi (Daughton, 2004; Park., 2005; Lee & Jones-Lee, 2005; Zuccato *et al.*, 2003a; Zuccato *et al.*, 2003b; Zuccato *et al.*, 2004; Schulting & Khiari, 2005; Kolpin *et al.*, 2002; Khiari, 2007; Taute *et al.*, 2006; Heberer *et al.*, 2002) mettono in evidenza il problema soprattutto nelle aree ad alta urbanizzazione dove, immesse attraverso le deiezioni nel sistema fognario, esse risultano frequentemente refrattarie ai sistemi di trattamento delle acque reflue confluendo in tal modo nei corpi idrici superficiali (Figure 2, 3).

Il coinvolgimento delle acque sotterranee viene sottolineato soprattutto in relazione alle perdite del sistema fognario, all'uso irriguo delle acque in cui avvengono gli scarichi, all'uso di fanghi di trattamento come fertilizzanti o all'uso delle deiezioni animali (contenenti antibiotici e altri farmaci) come concimi, alle infiltrazioni da discariche (Park., 2005; Schulting & Khiari, 2005) e, infine, alle operazioni di ravvenamento della falda con acque reflue trattate, realizzate ad esempio a Berlino (Taute *et al.*, 2006; Heberer *et al.*, 2003).

Analyte	Average influent concentration in µg/l	Average effluent concentration in µg/l	Removal rate in %
Carbamazepine	1.78	1.63	8
Clofibric acid	0.46	0.48	0 **
Diclofenac	3.02	2.51	17
Caffeine	230	0.18	> 99.9

\* STWs in Berlin: Ruhleben, Schönerlinde, Waßmannsdorf (mixed samples: 24hours). \*\* - : no removal was observed.

Fig. 2: Concentrazioni e tasso di rimozione per tre PhACs e per la caffeina rilevati in campioni di scarichi all'ingresso e in uscita da differenti impianti di trattamento dei reflui a Berlino (da Heberer *et al.*, 2003).

Picture 2: Concentrations and removal rate for three PhACs and for caffeine found in dumping samples inward and outward of different sewage farms in Berlin (da Heberer *et al.*, 2003)

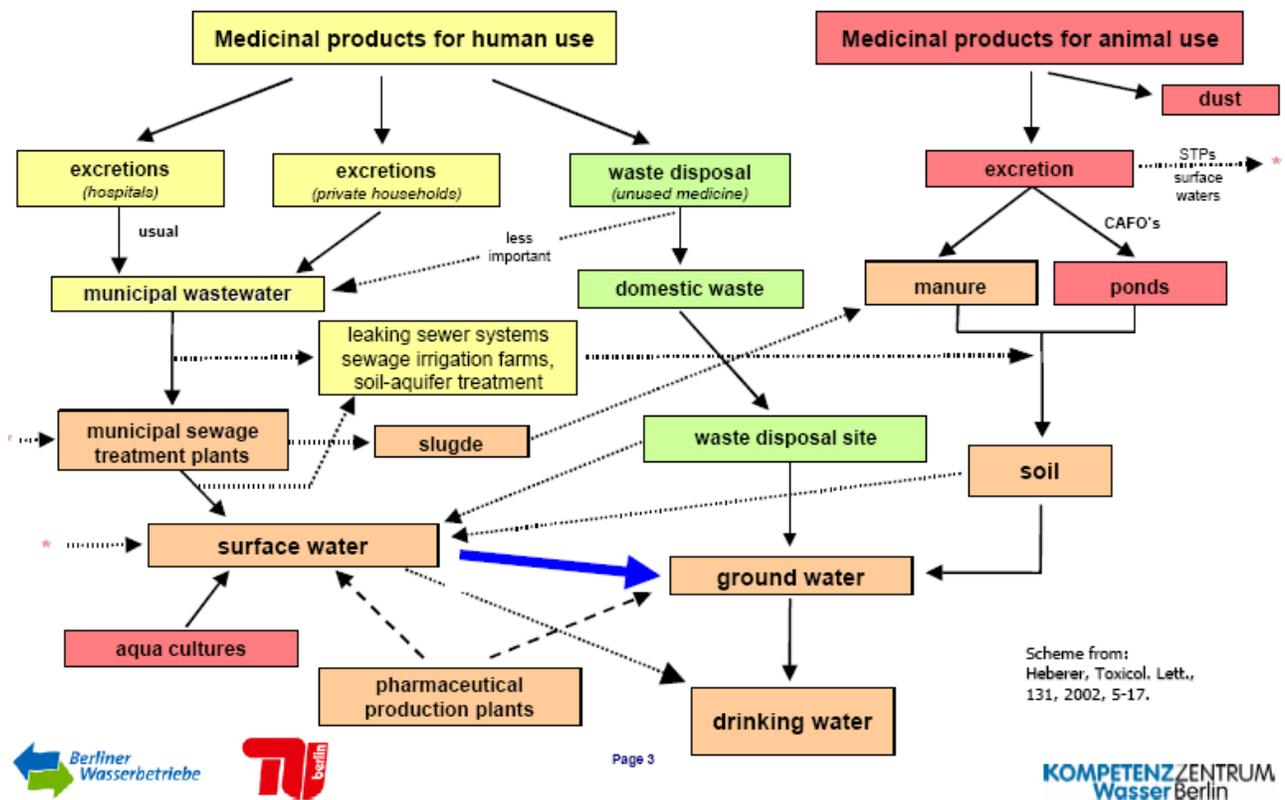


Fig. 3: Possibili sorgenti e vie di trasporto dei PhACs (da Heberer *et al.*, 2003)

Picture 3: Possible sources and ways of PhACs transport (from Heberer *et al.*, 2003)

La propagazione nell'ambiente dei PhACs dipende oltre che dal loro grado di diffusione e utilizzo soprattutto dalle loro caratteristiche chimico-fisiche che influenzano sia i meccanismi di assunzione ed escrezione all'interno dell'organismo (Park, 2005), che, ovviamente, l'interazione con le matrici ambientali. Tra i medicinali più diffusi, in funzione delle quantità vendute, si ritrovano, oltre ai cardiovascolari, gli antibiotici (Jiamba

2006).

In generale è possibile distinguere diverse categorie di farmaci (Figura 4):

Nel 1999 sono state usate nell'UE e in Svizzera circa 13000 tonnellate di antibiotici (Park, 2005) che vengono poi immessi nell'ambiente soprattutto ad opera degli scarichi, poiché non possono essere completamente eliminati dagli impianti di trattamento. In Italia, ad

esempio, negli effluenti delle acque di trattamento si rinvenivano alti livelli di lincomicina (al di sopra di 248.9 ng/l - Zuccato *et al.*, 2003), ciprofloxacina (mediamente 251 ng/l), ofloxacina (mediamente 600 ng/l - Zuccato *et al.*, 2004). In Germania (Hirsch *et al.*, 1999) sono stati ritrovati 18 tipi di antibiotici, tra cui penicilline e tetracicline (Park, 2005).

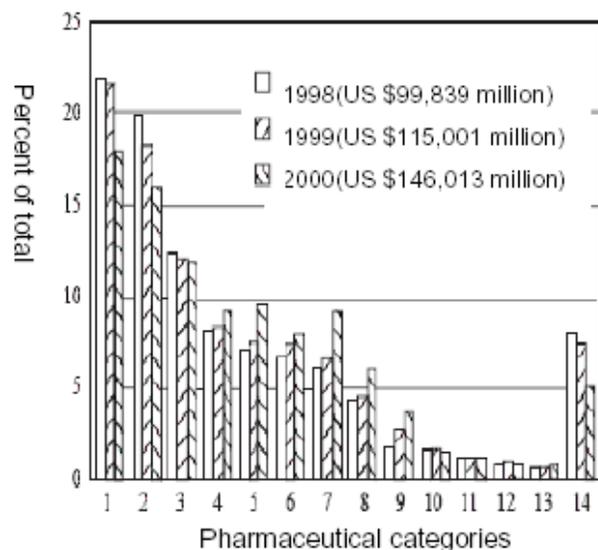


Fig. 4: Farmaci venduti nel mondo nel 1998, 1999, 2000 (da Park J., 2005): 1. cardiovascolari e anticolesterolici; 2. antibiotici e antifungini; 3. ormoni, 4. antineoplastici e immunosoppressori, 5. sedativi e psicofarmaci, 6. ematici; 7. antivirali; 8. per l'apparato respiratorio; 9. gastrointestinali; 10. oftalmici, 11. dermatologici; 12. analgesici; 13. vaccini; 14. altro.

Picture 4: Global drug sales in 1998, 1999, 2000 (from Park J., 2005): 1. cardiovasculars and anticholesterols; 2. antibiotics and antifungals; 3. hormones; 4. antineoplastics and immunosuppressants; 5. sedatives and antipsychotics; 6. hematology; 7. antivirals; 8. respiratory; 9. gastrointestinal; 10. ophthalmics; 11. dermatologicals; 12. analgesics; 13. vaccines; 14. other

Molte di queste sostanze sono state ritrovate nelle acque di fiumi e laghi: negli Stati Uniti, ad esempio, su 22 antibiotici ricercati ne sono stati trovati 14 in 139 corsi d'acqua, tra cui lincomicina (al di sopra di 730 ng/l) ed eritromicina (1,7 microgrammi/l - Park, 2005). In alcuni casi essi si sono trasferiti nella catena trofica: ad esempio, nei tessuti di 4 specie di pesci di un ruscello nel nord del Texas che riceve gli effluenti da un impianto di depurazione di reflui fognari, sono stati rilevati antidepressivi in concentrazioni superiori a 0,1 ng/l, dimostrando la possibilità di bioaccumulo di alcuni di questi composti (Donaldson, 2007).

Non appare per ora preoccupante il coinvolgimento delle acque distribuite dagli acquedotti nelle abitazioni, nelle quali queste sostanze normalmente non si ritrovano; le segnalazioni in merito sono infatti ridotte ad alcuni casi

sporadici (Heberer *et al.*, 1998).

Gli analgesici (come ad esempio l'acetaminofen) e gli antinfiammatori non steroidei (come il diclofenac, ibuprofen, naproxen) rappresentano un'altra importante categoria di farmaci ritrovati nelle acque reflue degli impianti di trattamento e nell'ambiente. In Finlandia, ad esempio, sono stati trovati in 7 effluenti da impianti di depurazione sostanze come ibuprofen, naproxen, ketoprofen, diclofenac, bezafibrate. Le stesse sostanze sono state ritrovate nei tre fiumi che ricevevano queste acque (Donaldson, 2007). Il diclofenac è un prodotto molto diffuso negli scarichi e nelle acque superficiali: si trova ad esempio negli effluenti in concentrazioni superiori a 6 microgrammi/l in Gran Bretagna e Germania (Park, 2005). In generale nelle acque superficiali si ritrova un piccolo numero di antinfiammatori non steroidei al di sopra dei ppb, tra cui l'acido salicilico ritrovato in concentrazioni tra 4,1 e 8,8 microgrammi/l in Spagna e Germania. Nelle acque potabili tali prodotti si individuano raramente al di sopra del limite di rilevabilità, anche se in alcuni campioni in Germania sono stati individuati (Heberer *et al.*, 2003) e tra questi il diclofenac (6 ng/l) l'ibuprofen (3 ng/l) e il fenazone (50 ng/l - Park, 2005).

I calmanti e gli antiepilettici (carbamazepina, primidone, clonazepam, fenitone) costituiscono un'altra classe di composti significativamente presenti nell'ambiente. La carbamazepina risulta così diffusa da essere stata proposta come *marker* di contaminazione urbana, anche per via della sua persistenza negli effluenti e nelle acque superficiali (Park, 2005, Andreozzi *et al.*, 2003).

Infine anche i regolatori lipidici (clofibrate, gemfibrozil e bezafibrate) sono stati rinvenuti sia negli effluenti che nei corsi d'acqua superficiali. Essi sono stati trovati anche nelle acque potabili (Park, 2005).

Questa documentazione mette in evidenza l'ampissimo spettro di principi attivi e sostanze immesse nell'ambiente, soprattutto acquatico. In proposito si deve osservare che gli studi si concentrano soprattutto sugli effluenti e sui corsi d'acqua superficiali mentre il destino dei PhACS nelle acque sotterranee è poco compreso (Daughton & Johns-Lepp, 2001). E' comunque possibile avere qualche indicazione sul coinvolgimento delle falde: Scheytt *et al.*, (2003) citano la presenza di diverse classi di farmaci quali antinfiammatori (es. diclofenac), analgesici (es. propifenazone) e regolatori lipidici (es. acido clofibrato) nelle acque sotterranee e hanno condotto studi di laboratorio e di campo per valutare il comportamento e il trasporto di alcuni composti (acido clofibrato, propifenazone, diclofenac, ibuprofen, carbamazepina) con risultati differenti per ciascuno di essi. L'acido clofibrato non degrada e ha un ritardo quasi nullo; per il diclofenac non è stata osservata degradazione alle condizioni considerate ma subisce un ritardo abbastanza significativo ( $R=2,6$ ), così come la

carbamazepina (R=2,8). Queste sostanze risultano quindi recalcitranti nelle tipiche condizioni di un acquifero e possono essere trasportate. Di fatto altri studi (Taute *et al.*, 2006) mostrano l'importanza delle condizioni redox per l'eliminazione della maggior parte delle tracce di PhAC, condizioni che possono variare con le stagioni e con le fluttuazioni della falda e il cui effetto cambia, in ogni caso, per ogni gruppo di sostanze: il fenazone viene ad esempio solo parzialmente rimosso in condizioni anaerobiche, mentre la carbamazepina viene ritenuta persistente e non influenzata dalle condizioni redox, tanto che le concentrazioni in falda sono analoghe a quelle delle acque superficiali.

Gli effetti dell'immissione nell'ambiente dei PhAC/PCCs non sono ancora del tutto noti anche se si ritiene che essi possano provocare ad esempio cambiamenti di sesso, problemi ormonali, mutagenesi, immunodeficienza nei pesci e nella vita acquatica (Donaldson, 2007; Khiari, 2007; Lee & Jones-Lee, 2005). Gli effetti tossicologici sembrerebbero manifestarsi anche a concentrazioni molto basse, almeno dai risultati dei *test* in vivo e in vitro (Zuccato *et al.*, 2004), resta comunque da valutare la pericolosità della miscelazione di diversi farmaci nelle acque sotterranee, fatto che si verifica generalmente nei centri urbani e in prossimità delle aree industriali nelle quali sono immessi numerosi prodotti farmaceutici (Daughton & Ternes, 1999).

### 3. Il caso di studio: contaminazione da prodotti farmaceutici su un'estesa area della pianura padana

L'area oggetto di studio, sita nella pianura padana tra il fiume Adda e Oglio, è da tempo interessata da inquinamento molto esteso delle acque sotterranee nelle quali sono stati rinvenuti prodotti farmaceutici. La contaminazione, di cui non è possibile rivelare i dettagli per questioni di riservatezza, riguarda in particolare due composti "C" e "D" riconducibili ad una azienda (di seguito denominata "S") presente nella zona.

Entrambe le contaminazioni si presentano in forma di fusi allungati nel senso delle linee di flusso (all'incirca da NNO a SSE). Il loro aspetto più peculiare è l'ampiezza longitudinale e soprattutto trasversale, già a valle della potenziale sorgente ("S" - Figura 5). Il *plume* di D (che presenta anche valori di alcune decine di microgrammi/litro) risulta infatti essere di oltre 30 km, con una larghezza di oltre 3 km a un paio di chilometri a valle di "S", e con un valore massimo di circa 12 chilometri nella parte meridionale; la sostanza C copre invece (con concentrazioni normalmente inferiori ai 5 microgrammi/l) un'estensione di circa 2/3 di quello della sostanza D. Tale disomogeneità potrebbe essere dovuta alle diverse caratteristiche di solubilità dei due inquinanti oltre che al diverso tempo di utilizzo delle due sostanze.

Al proposito è interessante osservare la difficoltà nel

valutare l'effettiva evoluzione e propagazione in falda di sostanze di cui, a differenza di quelle più comunemente presenti e studiate (idrocarburi, metalli, clorurati) non è noto il comportamento una volta immesse nell'ambiente. In particolare, facendo riferimento alle caratteristiche chimico-fisiche delle due sostanze, si otterrebbe, congruentemente con la configurazione dei *plumes*, per D un ritardo (R) pressoché nullo a differenza di C, che avrebbe un ritardo plausibilmente attorno a 3 (stimando una porosità efficace pari a 0,18% e una frazione di carbonio organico pari a 0,002). Ciò vuol dire che, almeno in teoria, essa viaggerebbe tre volte più lentamente dell'acqua di falda e dello stesso D. Tale composto è però peculiare, perché alla bassissima solubilità del composto (pari a 17,7 mg/l), non corrisponde una significativa tendenza all'assorbimento (coefficiente di partizione del carbonio organico  $K_{oc}=115,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Per maggiore chiarezza si ricorda che il benzene, di cui sono ampiamente note le caratteristiche di propagazione in falda, presenta un valore di Koc del tutto paragonabile (pari a 100  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) ma una solubilità molto più elevata (1780 mg/l, ovvero cento volte maggiore della sostanza C).

### 4. Analisi dei dati per la comprensione del modello concettuale di propagazione dei due composti

La prima fase del lavoro è consistita nella raccolta ed elaborazione di dati di carattere idrogeologico e idrochimico al fine di ricostruire l'acquifero nelle sue componenti geometrico-strutturale e dinamico così da poter individuare i possibili meccanismi che, a partire da una sorgente pressoché puntuale, potessero giustificare anche solo potenzialmente le peculiarità in termini di estensione delle due contaminazioni.

Lo studio eseguito mostra che nell'area coesistono due acquiferi principali di cui quello superficiale, libero, ha uno spessore che varia da 20 a 40 m circa; il secondo, più profondo, è esteso su tutta la pianura lombarda ed è stato riconosciuto come ben separato dal primo su gran parte del suo sviluppo da un banco argilloso poco permeabile.

Dal punto di vista piezometrico si deve osservare regionalmente, in particolare per la falda superficiale, l'effetto drenante dei principali fiumi e il contemporaneo effetto di alimentazione ad opera delle rogge alimentate dai fontanili e della fitta rete irrigua a sud della fascia in cui essi sono presenti.

La necessaria ricostruzione di dettaglio delle caratteristiche idrogeologiche dell'area coinvolta dalla contaminazione ha richiesto un'approfondita raccolta di dati durante la quale si sono potute acquisire alcune informazioni integrative, in particolare in relazione alla struttura idrogeologica, ma che, di fatto, risultano carenti per motivi strutturali, legati alla qualità e al numero dei dati e dei punti di monitoraggio a disposizione.

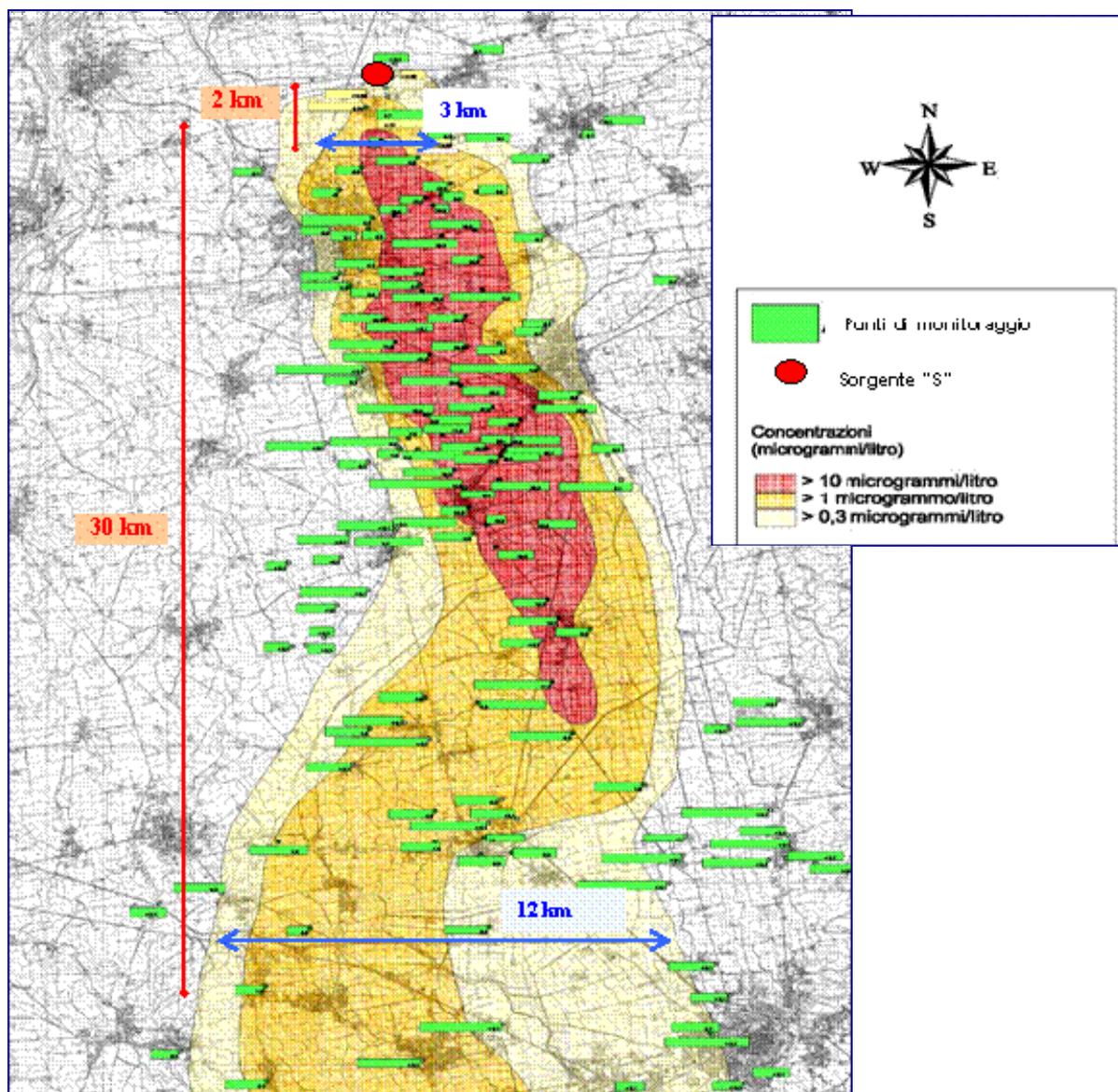


Figura 5: Area interessata dalla presenza della sostanza D. Le frecce blu indicano la larghezza del plume (limite corrispondente a concentrazioni  $>0,3 \mu\text{g/l}$ ) rispettivamente a 2 e a 30 Km di distanza dalla sorgente (le distanze sono evidenziate dalle frecce rosse).

Picture 5: Area subject to the presence of substance D. Blue arrows indicate the broadness of plume (limit corresponding to concentrations  $>0,3 \mu\text{g/l}$ ) respectively at a distance of 2 and 30 Kilometres from the source (distances are highlighted by red arrows)

In particolare, il maggior problema è consistito nella mancanza di un'adeguata georeferenziazione dei punti di monitoraggio e nell'assenza per molti pozzi di dati relativi alle loro caratteristiche geologiche e costruttive (stratigrafie, posizione dei filtri, etc.). Tale aspetto si riflette, ovviamente, sulla possibilità di ottenere un'adeguata ricostruzione piezometrica e di effettiva distribuzione della contaminazione mancando l'informazione circa i livelli acquiferi effettivamente interessati dai filtri. Per valutare l'adeguatezza della rete di monitoraggio utilizzata fino ad ora e raccogliere in maniera integrata i numerosi dati, si è quindi proceduto a realizzare un sistema informativo (GIS). Quest'ultimo ha

permesso di far emergere tutte le incongruenze e carenze delle informazioni a disposizione e di individuare i punti di monitoraggio più significativi. Il catasto pozzi così ottenuto è stato successivamente verificato in sito durante la campagna analitica e piezometrica, riscontrando per lo più l'assenza di molti dei pozzi indicati in prima falda, ormai da anni chiusi. I dati di livello ottenuti in tale occasione sono pertanto risultati insufficienti per una ricostruzione di dettaglio della piezometria ma hanno consentito di consolidare le informazioni di carattere bibliografico raccolte (Regione Lombardia, 2003, 2004) e le piezometrie utilizzate dagli enti di controllo. I dati a disposizione, peraltro coerenti con la struttura idrogeolo-

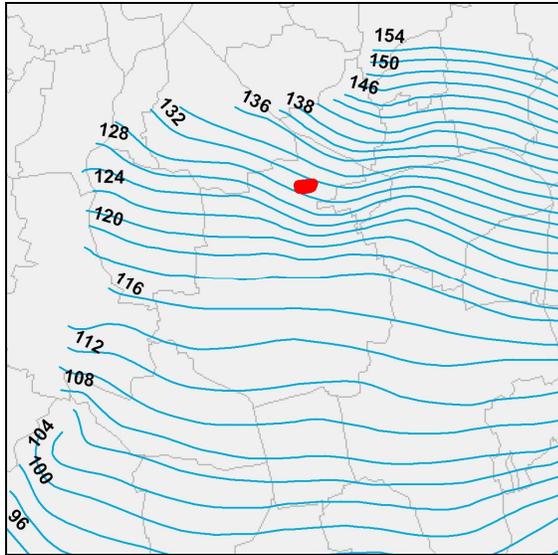


Fig. 6: Piezometria nell'intorno della fonte di contaminazione "S" individuata dall'ellisse rossa.

Picture 6: piezometric levels around the contamination source "S" identified by the red ellipse

logica locale, indicherebbero un flusso di tipo cilindrico e non lascerebbero adito a individuare una conformazione piezometrica in grado di giustificare gli andamenti radiali della contaminazione rilevati (Figura 6).

Grazie alle stratigrafie comunque disponibili sono state realizzate diverse sezioni di cui, a titolo di esempio, si riporta una N-S passante per la sorgente di contaminazione "S" (Figura 7)

I dati idrogeologici convergono nel confermare che in corrispondenza della sorgente dell'inquinamento esiste un deposito alluvionale ghiaioso-sabbioso che poggia su un livello continuo di argille posto a circa 40 metri di profondità da p.c. Si osserva, alla base del deposito ghiaioso-sabbioso l'interposizione di lenti di conglomerati e arenarie.

Questo primo livello argilloso, che funge da aquiclude, tende ad assottigliarsi verso sud, dove si trova più in profondità un banco argilloso più spesso e continuo, presente già nella parte più settentrionale dell'area.

Grazie alla presenza di questo banco di argille il grado di protezione delle acque migliora con la profondità, per l'aumento dello spessore e della continuità laterale dei livelli poco permeabili. L'analisi dei dati idrogeologici e la distribuzione della contaminazione confermerebbero che il secondo acquifero (presente oltre i 50 metri di profondità e costituito da ghiaie, sabbie e conglomerati intercalati ai livelli di argilla) non è interessato se non localmente dalle contaminazioni. Al contrario, la circolazione dei contaminanti avviene soprattutto nei primi metri dell'acquifero, che sono i più permeabili (prove idrauliche forniscono valori compresi fra 8 e  $2,6 \cdot 10^{-3}$  m/s) e i più facilmente raggiungibili dalle contaminazioni provenienti dalla superficie. Tale meccanismo spiegherebbe perché i fontanili e i pozzi più superficiali presentano concentrazioni più elevate di quelli più profondi benché sia indubbio che, a ciò, contribuisca anche un minor effetto di diluizione delle contaminazioni stesse.

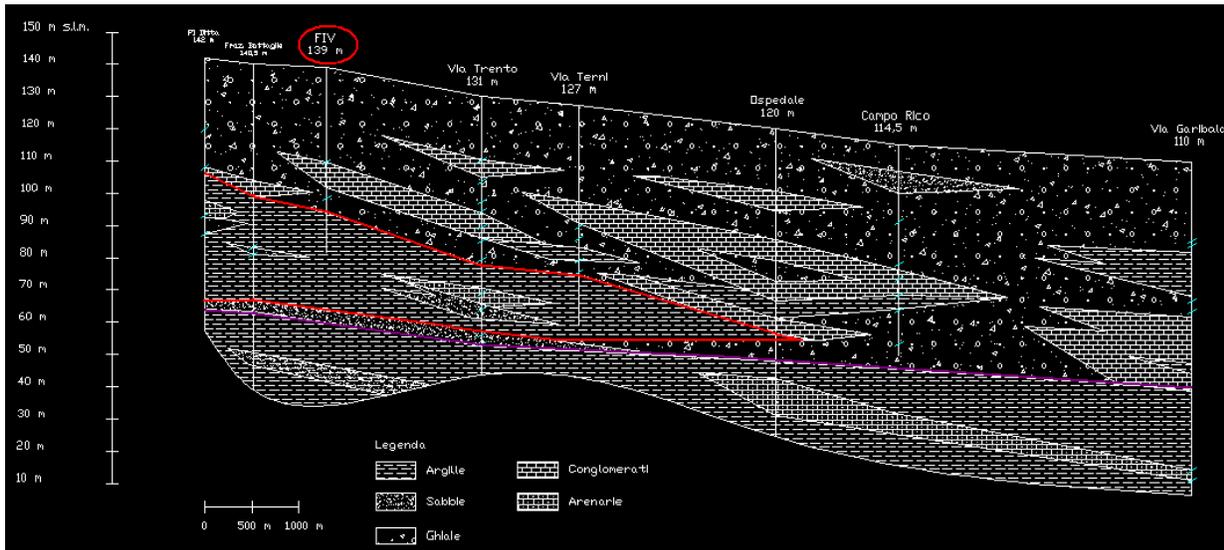


Figura 7: Ricostruzione di dettaglio di una sezione N-S nell'area oggetto di studio. In rosso è stato evidenziato il contorno del primo livello argilloso che funge da aquitard. In viola il tetto del secondo banco argilloso più spesso e continuo. Il pozzo cerchiato in rosso è in corrispondenza della sorgente inquinante.

Picture 7: Detailed reconstruction of a N-S section in the study area. The contour of the first clay level (aquitard) has been highlighted in red. The top of the second thicker and more continuous clay level is in purple. The red circled well corresponds to the contamination source.

Considerando le condizioni idrogeologiche dell'area si osserva che le distanze raggiunte dalle due sostanze sono compatibili con i tempi di produzione e utilizzo da parte dell'azienda ("S"). Il gradiente della falda (i) varia infatti tra 0,001 e 0,004, considerata la permeabilità media ( $k=5 \cdot 10^{-3}$  m/s) e una porosità efficace (me) di circa il 18%, compatibile con i litotipi riscontrati, si ottengono velocità medie della falda nell'ordine di  $7.5 \cdot 10^{-5}$  m/s ( $v_{falda} = k \cdot i / me$ ). Poiché D, che si muove ad una velocità paragonabile a quella di falda ( $R=1$ ) ha percorso nel tempo circa 30 chilometri e C, che ha un ritardo pari a 3, è arrivata a circa 20 Km di distanza ( $v_{contaminante} = v_{falda} / R$ ) si potrebbero ipotizzare dei rilasci per le due sostanze avvenute nell'arco degli ultimi 12-20 anni. Più complesso appare però spiegare l'eccezionale propagazione trasversale con un puro moto di falda. Per valutare se, almeno parzialmente, si potesse addurre a quest'ultimo meccanismo un ruolo importante nella conformazione dei *plumes*, sono stati sviluppati degli scenari teorici risolti attraverso un modello di trasporto analitico<sup>1</sup> (Domenico & Robbins, 1985), per valutare la sensibilità dei diversi parametri (permeabilità, gradiente, porosità efficace, ritardo, dispersività longitudinale e trasversale, ampiezza dell'area, tempo) e il potenziale effetto sulla propagazione della contaminazione a partire da una sorgente puntuale.

Particolare attenzione è stata dedicata al parametro della dispersività, soprattutto laterale, per la quale sono stati utilizzati i valori desumibili dalle formule empiriche (Xu & Eckstein, 1995; Pickens & Grisak, 1981; Gelhar *et al.*, 1992) e legate alla lunghezza del *plume*, nonché i valori più elevati riscontrabili in letteratura per condizioni analoghe a quelle di studio. In particolare, tra i cinquanta esaminati, si è scelto quanto riportato da Vaccaro e Bolke (1983) in Gelhar (1992) che indicano per un acquifero fluvioglaciale costituito da sabbia e ghiaia valori di  $\alpha_x = 91.4$  m;  $\alpha_y = 27.4$  m (interpretazione attraverso modello numerico; scala del test 43 Km).

Per quanto ipotizzando un tempo di rilascio più che ventennale sia possibile ottenere *plumes* di lunghezza analoga a quella rilevata, le elaborazioni svolte confermano l'anomalia relativa all'estensione laterale dell'area coinvolta, in particolare nell'area prossima alla fonte.

A titolo di esempio si riporta il risultato di una simulazione in cui i valori dei parametri considerati (es. permeabilità, dispersività, concentrazione alla sorgente) dovrebbero favorire una configurazione del *plume* analogo a quella evidenziata. La simulazione è stata effettuata attraverso l'applicazione del modello analitico

<sup>1</sup> Il modello di Domenico e Robbins (1985) fornisce una soluzione analitica all'equazione di trasporto tridimensionale  $D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{r}{n} = \frac{\partial C}{\partial t}$  che include i termini di dispersione nelle tre dimensioni ( $D_x$ : dispersione longitudinale,  $D_y$ : trasversale,  $D_z$ : verticale), la velocità del contaminante  $v_x$  (costante, considerata lunga la direzione longitudinale) e un termine cinetico  $r/n$  che tiene conto delle reazioni (ad es. biodegradazione).

di Domenico e Robbins (1985) adattando allo scopo il codice Bioscreen<sup>2</sup>. Il modello di Domenico consente una schematizzazione geometrica della sorgente dell'inquinante che può essere descritta come un piano perpendicolare al flusso di falda (Figura 8), e permette anche di considerare i termini dispersivi del trasporto del contaminante nelle tre direzioni. In tal modo è stato possibile valutare non solo la propagazione longitudinale del contaminante a partire dalla sorgente ma anche quella trasversale (Figura 9).

Nella tabella di Figura 9 sono presentati i risultati della simulazione consistenti nei valori di concentrazione (in  $\mu\text{g/l}$ ) del contaminante a diverse distanze dalla sorgente sia lungo l'asse longitudinale di propagazione del *plume* (0, 4000, 8000, 12000 metri di distanza da "S") che trasversalmente ad esso (in totale si è considerata una sezione di 8 Km dove i risultati possono essere letti simmetricamente rispetto alla sorgente a 2 e a 4 chilometri). Si osservi che nelle condizioni considerate (in cui i valori di dispersività sono i più elevati possibili) si vede una cospicua presenza di contaminante lungo l'asse di propagazione longitudinale ma trasversalmente ad esso non si riescono ad ottenere ampiezze analoghe a quelle registrate, soprattutto in prossimità della fonte.

## 5. Indagini su fiumi e rogge

Escluso che il contributo in falda possa da solo aver determinato la contaminazione in atto nell'area, si è concentrata l'attenzione sul fitto reticolo idrografico che caratterizza la zona (Figura 10), partendo dall'osservazione comprovata che l'azienda "S" abbia effettuato scarichi nella Roggia a monte della stessa e che questa distribuisca acqua ad un complesso reticolo di rogge secondarie

La contaminazione da parte dei canali avverrebbe soprattutto nella parte alta della pianura dove questi hanno livello idrometrico superiore a quello della falda e possono dunque sia direttamente, che tramite le irrigazioni, alimentare l'acquifero, chiarendo anche i motivi del rapido aumento delle concentrazioni a valle dello stabilimento.

Questi aspetti hanno indotto a ritenere che i canali possano aver giocato un ruolo fondamentale nella propagazione dei due composti e, per tale motivo, sono state condotte apposite indagini di carattere idrochimico, lungo tre transetti disposti trasversalmente ai pennacchi di contaminazione (Figura 10).

<sup>2</sup> BIOSCREEN (Newell *et al.*, 1996) è un modello matematico che simula i fenomeni di attenuazione naturale degli idrocarburi disciolti. Il software, programmato in un foglio elettronico di Microsoft Excel è basato sulla soluzione analitica dell'equazione di Domenico per il trasporto dei contaminanti che è in grado di simulare avvezione, dispersione, adsorbimento, e biodegradazione attraverso differenti cinetiche. Nel caso specifico si è sfruttata l'applicazione di Bioscreen inserendo al posto dei parametri specifici per i BTEX, presenti di *default*, quelli dei composti considerati.

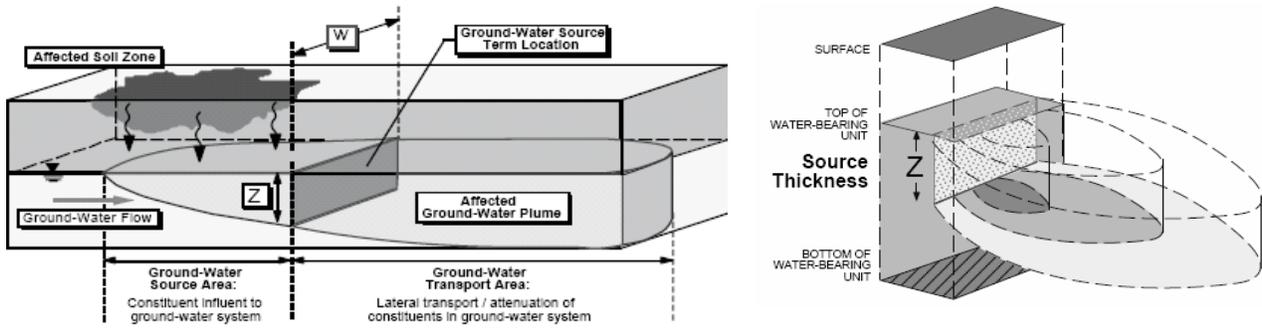


Figura 8: Schematizzazione della sorgente nel caso tridimensionale: si considera un piano a concentrazione omogenea posto perpendicolarmente alla direzione di flusso della falda che, passando attraverso esso si arricchisce di inquinante con una concentrazione CO costante all'origine (da Newell et al, 1996).

Picture 8: Schematization of the source in the three-dimensional case: it is considered a vertical plane source of constant concentration placed perpendicularly to the groundwater flow direction. The groundwater, passing through it, acquires contaminants with an originally constant CO concentration. (from Newell et al, 1996).

**Dati di input**

Parametri idrogeologici		Adsorbimento	
Porosità efficace	0.18%	$f_{oc}$	0.002
Permeabilità	$5 \cdot 10^{-3}$ m/s	$K_{oc}$	$0.831 \text{ cm}^3/\text{g}$
Gradiente	0.35%	R	1
Densità media acquifero	$1,7 \text{ g/cm}^3$		
Velocità della falda	3066 (m/anno)		

**Risultati**

Concentrazioni prevista dal modello ( $\mu\text{g/l}$ )						
		Distanza dalla sorgente				
		0	4000	8000	12000	
Larghezza	Distanza trasversale	4000	0,000	0,000	0,000	0,000
		2000	0,000	0,020	1,032	3,662
		Sorgente	500,000	124,971	89,361	73,237
		-2000	0,000	0,020	1,032	3,662
		-4000	0,000	0,000	0,000	0,000
Direzione di flusso						
Lunghezza						

Figura 9: Dati di input e risultati dello scenario con i valori più elevati plausibili di dispersività. La simulazione è stata effettuata attraverso l'applicazione del modello analitico di Domenico e Robbins usando il codice Bioscreen. Alla distanza 0 dalla sorgente è possibile osservare la distribuzione delle concentrazioni fornite al modello come input (500  $\mu\text{g/l}$ ). Si osservi che a 4 chilometri di distanza non si rilevano concentrazioni trasversali significative, a differenza di quanto registrato nella realtà.

Picture 9: Input data and results of the scenario with the highest plausible value of dispersivity. The simulation has been realized through the application of the Domenico and Robbins analytical model using the Bioscreen code. At no range from the source we can observe the distribution of the concentrations provided to the model as input (500  $\mu\text{g/l}$ ). At a range of 4 kilometers no transversal significant concentration is detected, differently from what was registered in reality.

Il primo di questi transetti, eseguito nel maggio 2005, ha interessato il reticolo idrografico di superficie localizzato proprio nell'area dello stabilimento mentre i due successivi (giugno e agosto) hanno interessato l'area a valle. I dati così raccolti, insieme ad altri contemporaneamente acquisiti dall'azienda e dall'ente di controllo, hanno consentito di evidenziare come le rogge,

soprattutto del lato occidentale, presentino una sensibile contaminazione benché questa sia variabile nel tempo. I valori della sostanza D nelle acque superficiali sono dell'ordine di alcune decine di microgrammi finanche a 500 metri di distanza dallo stabilimento e superiori anche a quelle trovate corrispettivamente in falda.

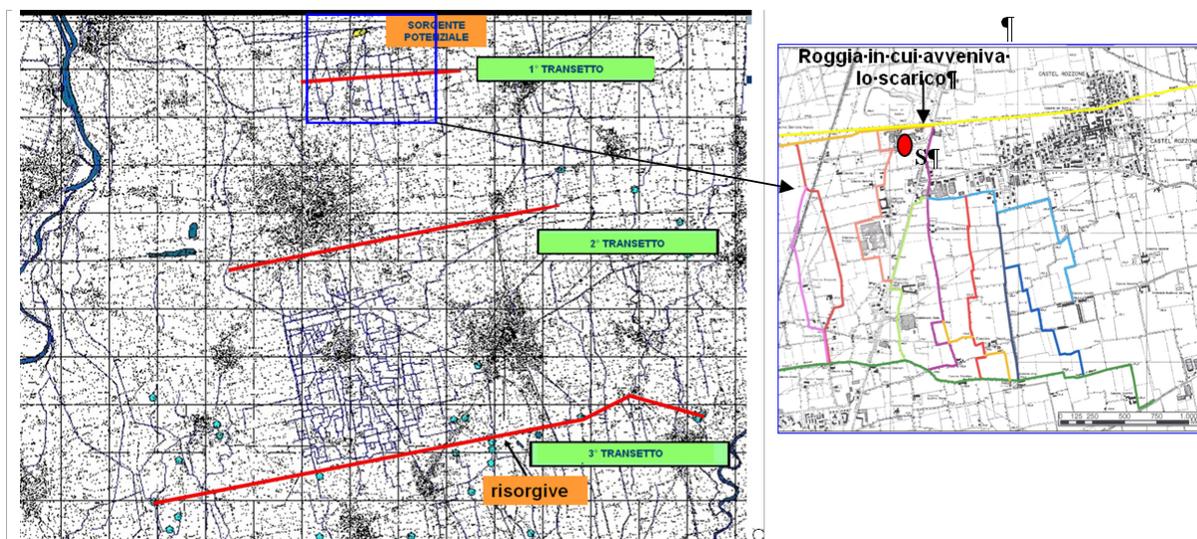


Figura 10: Disposizione delle indagini lungo transepts trasversali alla direzione di propagazione in falda dei contaminanti. Nel riquadro in blu uno zoom della zona intorno a "S" in cui si evidenzia il fitto reticolo di rogge.

Picture 10: Investigations disposition on transepts transversal to the contaminants flow direction in the aquifer. In the blue box there is a zoom of the area around "S" where a dense hydrografical network of "rogge" is highlighted.

E' interessante osservare come la concentrazione più elevata (circa 80 µg/l) sia stata riscontrata in un canale posto a 1500 metri distanza. L'elevata permeabilità dei terreni indica inoltre che le acque della prima falda ricevono direttamente per alimentazione lungo alveo o dalle irrigazioni un contributo molto rilevante. Tale apporto è sicuramente in grado di incidere notevolmente sulla qualità delle acque sotterranee.

E' infatti ovvio che essendo i canali scavati per qualche metro (almeno due) nei depositi alluvionali ghiaiosi, le acque di superficie non incontrano impedimenti e penetrano facilmente fino alla falda.

D'altra parte per quanto non sia possibile, a causa della variabilità delle concentrazioni rilevata, identificare sempre e contemporaneamente la presenza diffusa delle sostanze oggetto di studio (in parte perchè non più prodotte o comunque fortemente regolamentate in termini di scarico) nelle diverse matrici indagate (acque di scarico, canali irrigui, sedimenti e falda) è comunque possibile rilevare una più facile correlazione fra le diverse matrici per altre sostanze attribuibili ad "S" (ad esempio ftalati, e fenoli) che si ritrovano nello scarico, nelle acque e nei sedimenti di roggia, nonché nelle acque di falda.

In conclusione le indagini condotte hanno sostanzialmente confermato la presenza di D e C nelle acque e nei sedimenti dei canali, rafforzando l'ipotesi di un loro ruolo, non facilmente scindibile da quello di mero trasporto in falda, nella propagazione della contaminazione. In ogni caso, tenendo conto della inevitabile diluizione che lungo il loro percorso subiscono le acque provenienti dalla roggia in cui avviene lo scarico, è plausibile ipotizzare che le rogge abbiano un ruolo

importante soprattutto nella porzione apicale, in particolare nel determinare l'ampiezza del fronte di inquinamento.

## Conclusioni

Lo studio dimostra l'importanza del ruolo dei fiumi e delle irrigazioni nella contaminazione delle falde delle zone di pianura interessate dalla presenza di un esteso reticolo idrografico.

In particolare i canali e le irrigazioni costituiscono un importante fattore di alimentazione diretta che può lisciviare le sostanze presenti sul suolo oppure generare variazioni piezometriche che si possono tradurre in un rilascio delle sostanze (anche naturali) accumulate nei livelli fini.

Inoltre:

- i corsi d'acqua possono risentire di scarichi, anche a norma, provenienti da fognature e impianti industriali e sono in grado di trasmettere rapidamente e per vaste estensioni questo inquinamento alle falde.

- molti degli inquinamenti provenienti alle falde tramite questo percorso sono poco noti e non sono monitorati anche per la scarsità delle conoscenze sulla loro pericolosità e comportamento.

Quest'ultimo aspetto appare essere particolarmente significativo in riferimento ai prodotti farmaceutici per via del loro amplissimo utilizzo, conseguente diffusione nell'ambiente e per le difficoltà nel trovare adeguati parametri di monitoraggio, anche in virtù dei numerosi principi attivi coinvolti.

Tale complesso di circostanze rende opportuno che gli enti preposti siano particolarmente attenti alla qualità

delle acque fluviali e irrigue e che predispongano protocolli di controllo finalizzati alla preservazione delle acque sotterranee prendendo in considerazione anche il problema dei contaminanti, come ad esempio farmaci e prodotti sanitari, di largo consumo.

## Ringraziamenti

Si ringraziano il Prof. Francani per il prezioso contributo fornito nell'ambito del presente lavoro e l'Ing. Sara Mottini per il supporto "tecnico".

## Bibliografia

- Andreozzi R., Marotta R., Nicklas P., 2003 Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment *Chemosphere* 50: pp. 1319-1330
- Bassi G., 1981, Le acque di superficie del territorio cremasco, Coop. di Lavoro, Crema.
- Bear J., Verruijt, 1987, Modeling groundwater flow and pollution" Klavier Academy Publ
- Daughton, C.G.; Ternes, T.A., 1999 *Environ. Health Perspect.* pp. 907-938.
- Daughton C.G., Johns-Lepp T.L., 2001 Pharmaceuticals and personal care products in the Environment: scientific and regulatory issues. *America Chemical Society (Symposium Series 791: 396)* in *Pharmaceuticals in the environment* ed. Klaus Kummer
- Daughton C.G., 2004 Pharmaceuticals in the environment: Overview of significance, concerns, and solutions EPA
- Domenico P.A., 1972 *Concepts and models in groundwater hydrology*" McGraw-Hill
- Domenico P.A., Schwartz, 1990 *Physical and chemical Hydrogeology*, Wiley
- Domenico P., Robbins G., 1985 A new method of contaminant plume analysis, *Ground Water* 23 pp. 476-485
- Donaldson M., 2007 *Water- the choice for long term health* Hallelujah Acres Foundation
- Gelhar L.W., Welty C., Rehfeldt K.R., 1992 A critical review of data on field-scale dispersion in Aquifers, *Water Resource Res.*, 28 (7): pp. 1955-1974
- Heberer T., Schmidt-Baumler K., Stan H.J., 1998 Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part. Drug residues and other polar contaminants in the Berlin surface and groundwater *Acta Hydroch. Hydrob* 26: pp 272-278
- Heberer T., Redersen K., Mechlinski A., 2002 From municipal sewage to drink water: fate and removal of pharmaceuticals residues in the aquatic environment in urban areas *Water Sci. Technol.* 46: pp 81-88
- Heberer T., Kanck B., Mechlinski A., Zuhlke M.A., Voigt M., Wicke D., 2003 Occurrence and fate of drug residues and related polar contaminants during bank filtration NASRI Workshop, WannseeForum, Berlin
- Hignite C., Azarnoff D.L., 1977 Drugs and Drugmetabolites as environmental contaminants: chlorophenaxisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent, *Life Science* 20: pp 337-341
- Hirsch R. et al., 1999 Occurrence of antibiotics in the aquatic environment *Sci. Total Environ.* 225: pp. 109-118
- Kinzelbach W., 1986 *Groundwater modelling*, Elsevier, Paris.
- Khiari D., 2007 Endocrine disruptors, pharmaceuticals and Personal Care Products in drinking water: an overview of AwwaRF research to date,
- Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Busto H.T., 2002 Pharmaceuticals hormones and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 199-2000: a national reconnaissance *Environ. Sci. Technol* 36: pp 4007-4008
- Jiamba P.K., 2006 Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63: 113-130
- Lee G.F., Jones-Lee A., 2005 Water/Aquifer quality issues that Need to be considered in enhanced groundwater recharge projects , submitted to the Central Valley Regional Water Quality Control Board Basin Plan Triennial Review, Rancho Cordova, CA
- Park Jeongim, 2005 Pharmaceuticals in the Environment and Management Approaches in Korea, Korea Environment Institute, KEI-2005-RE-12
- Pickens J.F., Grisak G.E., 1981 Scale-dependent dispersion in a stratified granular aquifer – *Water resource* 17(4): pp. 1191-1211
- Regione Lombardia Piano di Gestione delle Acque della Regione Lombardia – Programma per la tutela e uso delle acque, Regione Lombardia - Direzione Generale Risorse Idriche e Servizi di Pubblica Utilità, marzo 2003
- Regione Lombardia Piano di Tutela delle Acque, novembre 2004
- Romita P.L., Giura R., De Wrachien D., Galiperti D., 1972 *Lo stato delle irrigazioni in Lombardia, La bonifica e l'assetto territoriale*, Anno XXVI, Roma.
- Rushton K.R., Tomlinson L.M., 1979 Possible mechanisms for leakage between aquifers and rivers, in *J. Hydrol.*, pp. 49-65.
- Scheytt T.J., Mersmann P., Heberer T., 2003 Transport and mobility of pharmaceuticals in the saturated zone Session . 141 - Pharmaceuticals and Emerging organic Contaminants in the Hydrologic Environment: Progressing from Occurrence to Fate Effects, Washington State Convention and Trade Center
- Schulting F., Khiari D., 2005 Pharmaceuticals and PCPs GRWRC activities USEPA Workshop on Pharmaceuticals in the Environment, Las Vegas.
- Tagliavini S. et al., 1989, Carta della vulnerabilità degli acquiferi all'inquinamento. Conoide del F.Enza, Prov. Reggio Emilia e Parma.
- Taute T., Fritz B., Grunheid S., Massmann G., Duennbier U., Pekdeger A., Jekel M. , 2006 Behaviour of residues from municipal sewage during artificial recharge and bank filtration in a partly closed urban water cycle IAH-BGR Interaction between groundwater and surface water, Berlin-Spandau
- Zuccato E, Castiglioni S, Fanelli R, Bagnati R, Calamari D. 2003a , Pharmaceuticals in the environment: changes in the presence and concentrations of pharmaceuticals for humane use in Italy in *Pharmaceuticals in the environment* ed. Klaus Kummer
- Zuccato E, Castiglioni S, Fanelli R, 2004, Identification of the pharmaceuticals for human uses contaminating the Italian aquatic environment *Journal of Hazardous Materials* 122: pp. 205-209
- Zuccato E, Castiglioni S, Fanelli R, Reitano G., Bagnati R, Chiabrand C., Pomati F. Rossetti C., Calamari D. 2003b, Pharmaceuticals in the environment in Italy: causes, occurrence, effects and control in *Environmental Science and Pollution Research – Ecomed Verlagsgesellschaft mbH*, Vol. 13-gennaio 2006
- Xu M., Eckstein Y. , 1995 Use of weighted least-squares method in evaluation of the relationship between dispersivity and scale – *Journal Ground Water*, 33(6): pp. 905-908