



Sito di bonifica di Interesse Nazionale
“Laghi di Mantova e Polo chimico”

Caratterizzazione ambientale dei Laghi

Accordo di Programma per la definizione degli interventi di messa in sicurezza d'emergenza e bonifica nel SIN dei “Laghi di Mantova e Polo Chimico” (31 Maggio 2007)

Sala Corazzieri della Provincia di Mantova, 26/10/2010

Attività ISPRA

SIN inserito nel Programma Nazionale di Bonifica con la L.179/2002, perimetrato con D.M. 07/02/03 del MATTM; 350 ha area industriale e 1000 ha di ambito fluviale

Accordo di Programma per la definizione degli interventi di messa in sicurezza d'emergenza e bonifica nel SIN dei "Laghi di Mantova e Polo Chimico" (31 Maggio 2007)

Convenzioni ISPRA – MATTM del 06/08/07 ed una sua integrazione il 23/04/08:

- 1) la realizzazione di uno studio di fattibilità degli interventi di messa in sicurezza d'emergenza della falda acquifera (stato di contaminazione e modellistica);
- 2) realizzazione del piano di caratterizzazione delle aree lacustri e fluviali inserite nel SIN;
- 3) elaborazione del progetto preliminare di bonifica delle aree del SIN a seguito delle evidenze emerse dalla caratterizzazione.

Contesto ambientale

Sistema di regolazione delle acque dei Laghi (XII Sec. Ing. Pitentino; dal 1938 nel *Piano di regolazione, bonifica e navigazione del sistema Adige-Garda-Mincio-Tartaro-Canalbianco*)

Centro abitato di Mantova e rete idrografica del territorio comunale

Polo chimico – industriale (a circa 2 Km da Mantova) *in progress* a partire dalla metà degli anni '50. Principali stabilimenti industriali: raffineria (IES), stabilimento petrolchimico (Polimeri Europa – Syndial), industrie metallurgiche e metalmeccaniche (Belleli Energy e ITAS)

Sistema dei vincoli ambientali

Parco Regionale “fluviale” del Fiume Mincio, istituito ai sensi della L.R. n.27/1984, al suo interno si trovano: la Riserva regionale “*Valli del Mincio*”, la Riserva regionale “*Vallazza*” e la Riserva regionale “*Castellaro Lagusello*”. Il Parco è: Zona di importanza internazionale (Ramsar 1971), Zona di Protezione Speciale (ZPS): ai sensi della Direttiva 79/409/CEE, Sito di Importanza Comunitaria (SIC) ai sensi della Direttiva 92/43/CEE

Piano stralcio per l’Assetto Idrogeologico (PAI) del Bacino del Fiume Po (D.P.C.M. 24/05/01)

Quadro idrogeologico

Complessità del sistema di falde rilevate (falda superficiale, falde multistrato)

Attività pregresse di dragaggio e movimentazione dei sedimenti lacustri (estrazione di inerti, navigazione interna, salvaguardia idraulica, ecc.): Lago di Mezzo, aree attualmente occupata dai giardini del lungolago e della zona prospiciente il forte di San Giorgio e la torre di Sparafucile; per il lago Inferiore, aree dei depositi sia in riva destra sia in riva sinistra e quella di riempimento dell’insenatura di Villetta Valsecchi

Caratterizzazione ambientale

Piano di caratterizzazione ambientale dell'area lacustre del SIN (doc.rif. ICRAM# CII-LO-Laghi di Mantova e Polo Chimico-01.04, Luglio 2007) delle matrici sedimento, acqua e biota ed il relativo **Protocollo di Campionamento, Analisi e Restituzione dei dati** per l'esecuzione delle attività (redatto con il contributo tecnico di ARPA Lombardia)

INDAGINI INDIRECTE

Rilievi geofisici e geomorfologici (30/09 – 02/10 del 2008)

- Ecoscandaglio multibeam e singlebeam per il rilievo batimetrico
- Side Scan Sonar per il rilievo geomorfologico
- Interferometrico
- Sub Bottom Profiler per il rilievo stratigrafico
- Magnetometro puntuale idoneo per la ricerca di ordigni bellici (rilievi di tipo puntuale)

Ricostruire la geomorfologia dei fondali, determinare lo spessore dei sedimenti “sciolti”, verificare la presenza di eventuali ordigni bellici, eventuali cumuli di rifiuti sepolti, confermare l'eseguibilità dello schema di campionamento previsto, acquisire ulteriori elementi a supporto dell'eventuale progettazione di interventi di bonifica

INDAGINI DIRETTE

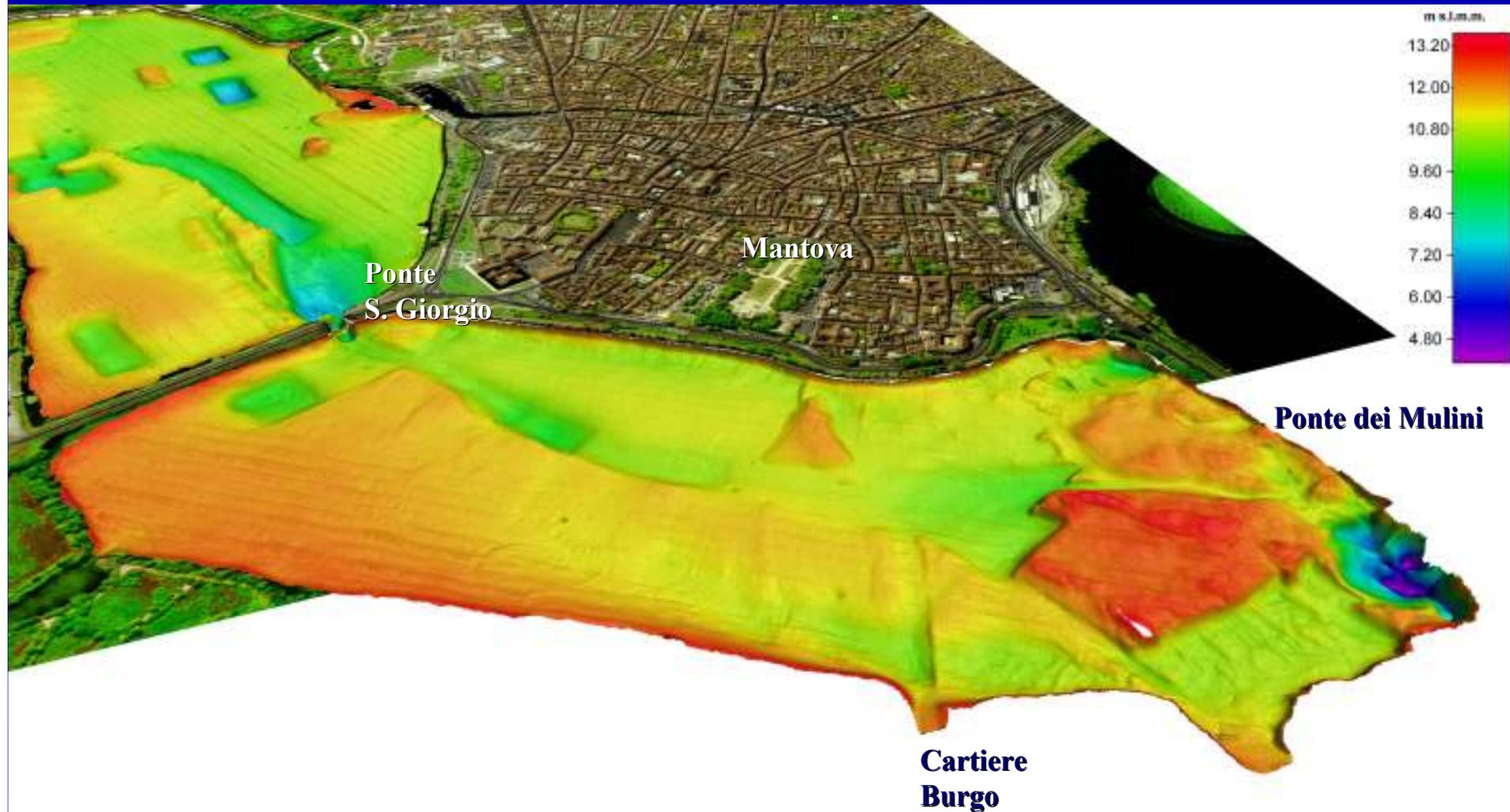
Campionamento matrici

- Sedimento (20/10-11/11e 26/11 del 2008)
- Acqua: I fase (07-09/10 del 2008) e II fase (25-26/11 del 2008)
- Biota: Bivalvi e Specie ittiche (30/09-03/10, 09-10/10 del 2008), Macroinvertebrati bentonici (08-15/10 del 2008)



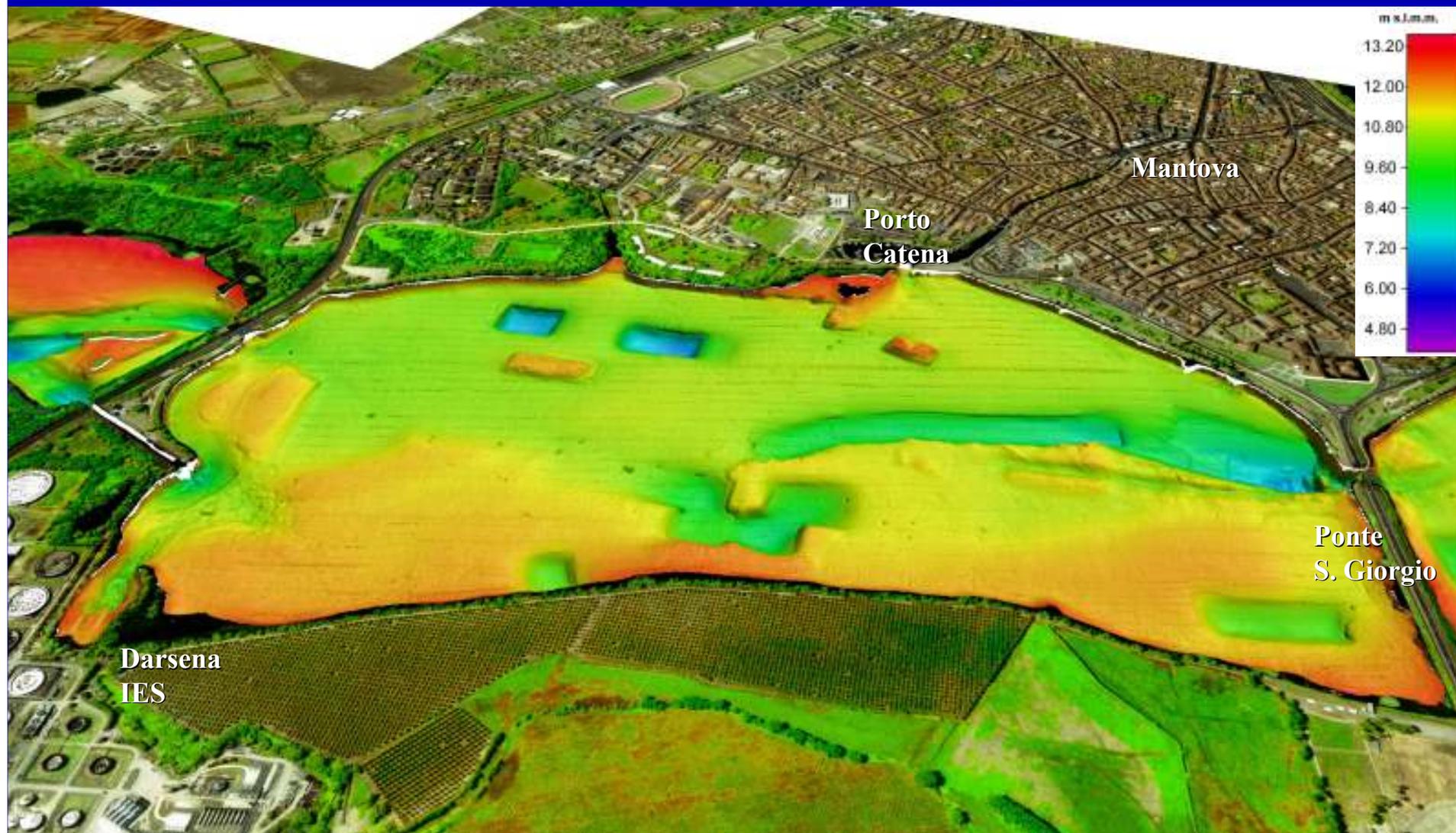
Lago di Mezzo

rilievo interferometrico (multi beam + side scan sonar)



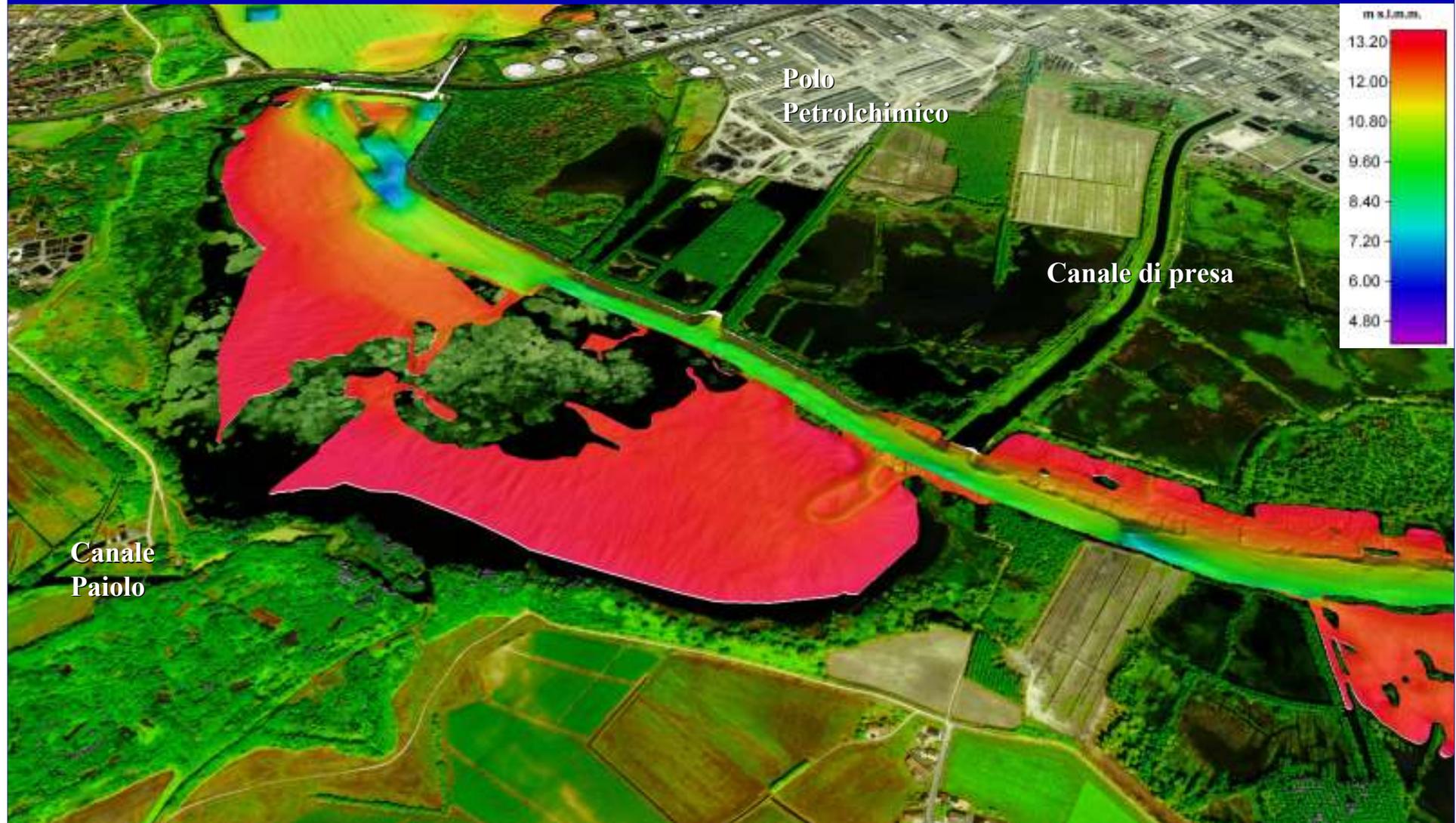
Lago Inferiore

rilievo interferometrico (multi beam + side scan sonar)



Vallazza

Interferometrico (multi beam + side scan sonar)





Matrici campionate – SEDIMENTI

- **n. 77 stazioni**
 - n. 6 carote nel Lago Superiore (1 m)
 - n. 65 carote tra i Laghi Di Mezzo, Inferiore e Vallazza (n. 51 da 2 m e n. 14 da 3 m)
 - n. 5 campioni superficiali e n. 1 carota nel Canale di Presa e nel Diversivo Mincio
- **n. 18 campioni superficiali** per analisi ecotossicologiche
- **n. 2 carote da 2 m e n. 2 carote da 3 m** da destinare all'analisi "in continuo"
- **n. 4 carote** da destinare alle analisi radiometriche
- ❖ **n. 439 campioni** da destinare alle analisi previste dal piano di caratterizzazione
- ❖ **n. 149 da conservare**



Matrici campionate – ACQUA

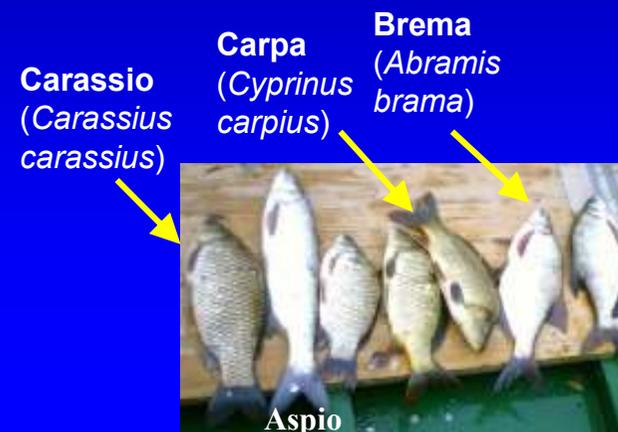
- n. 16 stazioni (fase I e II)
- complessivi n. 32 campioni su cui eseguire le analisi previste dal piano di caratterizzazione; **profili** con sonda CTD



Matrici campionate – BIOTA

SPECIE NECTO-BENTONICHE

Un areale di pesca (n. 4) per ciascun bacino



BIVALVI

n. 7 stazioni (n. 2 nel Lago di Mezzo ed Inferiore, n. 3 in Vallazza, n. 1 nel Lago Superiore)

- *Anodonta cygnea*



MACROZOOBENTHOS

n. 14 stazioni (n. 4 nel Lago di Mezzo ed Inferiore, n. 5 in Vallazza, n. 1 nel Lago Superiore)



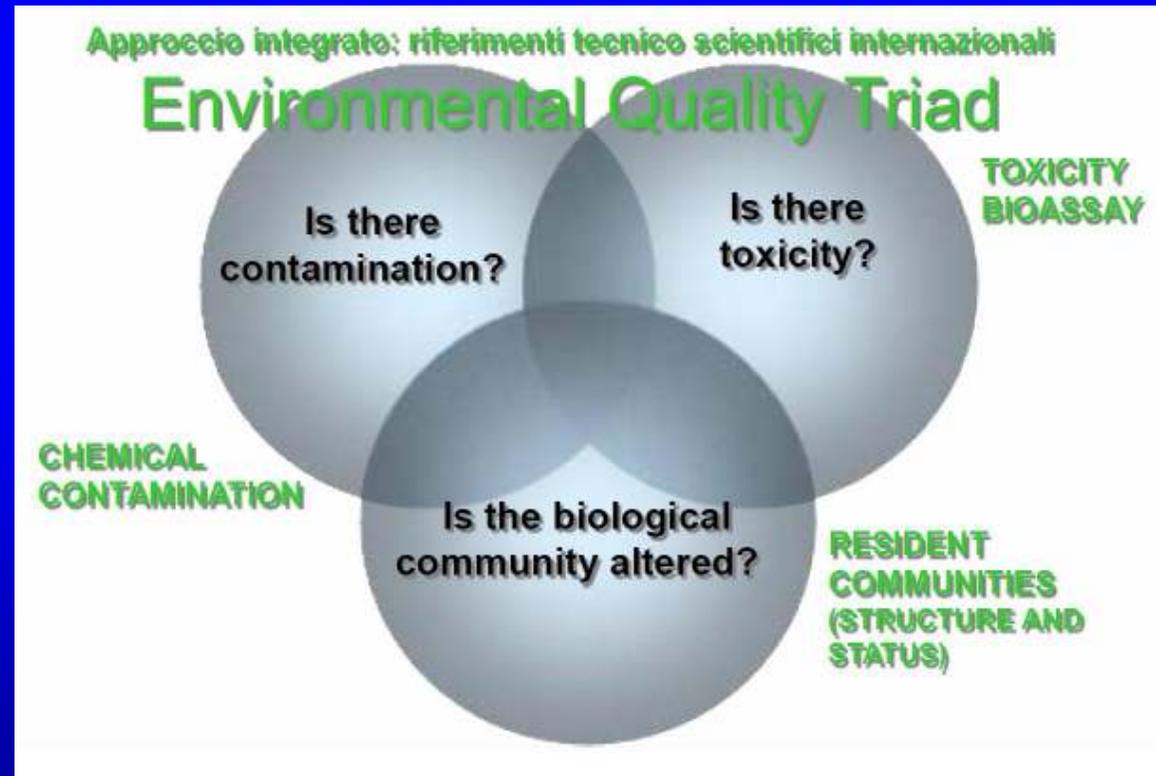
Criteri di valutazione per la qualità ambientale

L'**obiettivo** è rappresentato dalla definizione di strumenti tecnico-scientifici ed operativi che consentano di:

- individuare aree con maggiori criticità ambientale;
- formulare opportune ipotesi di intervento sito-specifiche e modalità di gestione dei sedimenti contaminati;
- siano compatibili con le attività in corso (commerciali, industriali e/o ricreative);
- non contrastino con le norme vigenti (D.Lgs. 152/06 e s.m.i., DM 56/09, ecc.)

Questione chiave

Quando una **contaminazione** (la presenza di una sostanza a concentrazioni maggiori di quelle naturali) diventa **inquinamento** (una contaminazione che produce effetti biologici a livello di gruppo di individui o, più importante, effetti biologici che hanno un impatto a livello di popolazione)



Approccio integrato per la valutazione della qualità dei sedimenti

Caratteristiche dei dati ed elaborazioni statistiche impiegati nella formulazione dei SQG internazionali per i sedimenti



Costruzione dei DATASET mediante:

- Dati di campo (chimici e applicando saggi biologici);
- dati sulla presenza-assenza e abbondanza di organismi bentonici;
- dati ottenuti da test di tossicità su spiked-sediments;
- dati di bioaccumulo;
- dati "indiretti" es. della tendenza al bioaccumulo mediante l'approccio dell'Equilibrio di ripartizione (EqP) per i contaminanti organici

TRATTAMENTO DATI

- Eventuali normalizzazioni (TOC, pelite, AVS/SEM, ecc...)
- I sedimenti sono considerati tossici se presentano differenze significative rispetto a sedimenti di riferimento



ELABORAZIONI
STATISTICHE

▪ poiché i data set non sono comunemente distribuiti "normalmente" si procede utilizzando prevalentemente medie geometriche e percentili vari

LIVELLI CHIMICI DI
RIFERIMENTO
DI TIPO PROBABILISTICO

Approccio integrato per la valutazione della qualità dei sedimenti

International Sediment Quality Guidelines (SQG)

A variety of theoretical and empirical approaches have been used to create SQG:

SLC -*Screening Level Concentration* -, (Neff *et al.*, 1986);

ERL -*Effect Range Low* -(Long, Morgan, 1991; Long *et al.*, 1995);

ERM -*Effect Range Median* -AET-(Long, Morgan, 1991; Long *et al.*, 1995);

TEL -*Threshold Effect Level* -MacDonal *et al.*, 1996;

PEL -*Probable Effect Level* -MacDonal *et al.*, 1996;

AET-*Apparent Effect Threshold* -(Barrick *et al.*, D1988);

LEL -*Lowest Effect Level* -(Persaud *et al.*, 1993);

SEL -*Severe Effect level* -(Persaud *et al.*, 1993);

TEC -*Threshold Effect Concentration* -(MacDonal *et al.*, 2000)

MEC -*Midrange Effect Concentration* -(MacDonal *et al.*, 2000)

EEC -*Extreme Effect Concentration* --(MacDonal *et al.*, 2000)

TEC -*Threshold Effect Concentration* -(MacDonal *et al.*, 2000)

I valori internazionali (metalli ed elementi in tracce) non possono essere assunti tal quale in Italia, in quanto:

- i database sono costruiti con informazioni provenienti da specie diverse e con livelli di sensibilità differenti;
- le metodiche analitiche a volte differiscono;
- le caratteristiche geochimiche dell'Italia (elementi in tracce) ed in generale le condizioni geologico – ambientali sono molto diverse

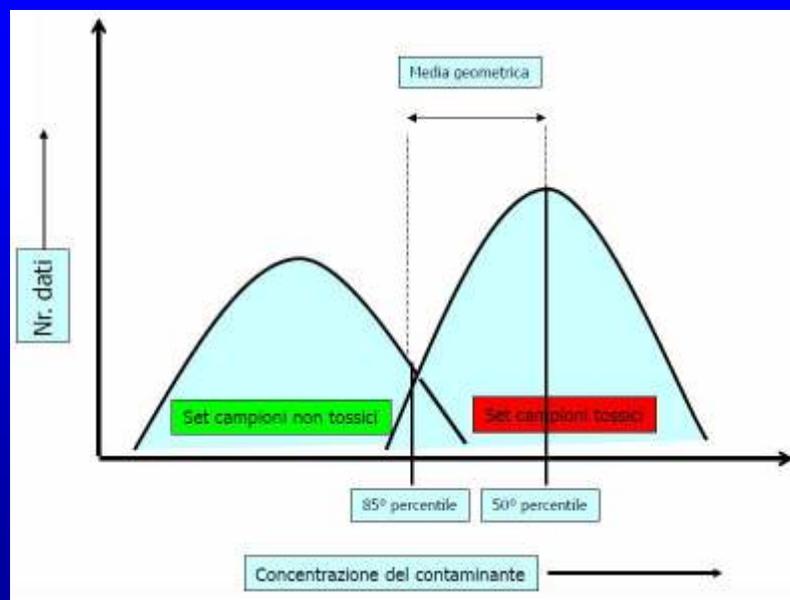
È quindi possibile adottare i criteri internazionali ma è importante impiegare i dati di campo locali

Approccio integrato per la valutazione della qualità dei sedimenti

PRINCIPALE RIFERIMENTO CHIMICO – ECOTOSSICOLOGICO (nei SIN)

PEL - Probable Effect Level: livello chimico di un determinato contaminante al quale corrisponde, con elevata probabilità, il rischio di riscontrare effetti tossici nei confronti della comunità acquatica)

“Approccio dei livelli di effetto” (Long et al., 1995; Mac Donald, 1994): associa statisticamente dati chimici e biologici per definire la concentrazione sopra la quale gli effetti tossici sono frequentemente attesi



Approccio integrato per la valutazione della qualità dei sedimenti

APPROCCIO CHIMICO – ECOTOSSICOLOGICO

Sviluppo di valori chimici di riferimento basati sul rischio per gli organismi acquatici

USEPA (U.S.A. Environmental Protection Agency), l'USACE (U.S.A. Army Corp of Engineers), il NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), il Ministero dell'Ambiente canadese, il RIVM Institute olandese, il Marine Institute irlandese, ecc



PRESUPPOSTI

- conoscenza della diffusione qualitativa e quantitativa dei contaminanti nei sedimenti
- caratteristiche geochimiche dei sedimenti
- interazione tra contaminanti e potenziali effetti nei confronti delle comunità acquatiche
- disponibilità di informazioni sulla tossicità ed ecotossicità degli inquinanti
- conoscenza delle potenzialità di bioaccumulo e persistenza degli inquinanti

I valori d'intervento nel SIN di Mantova

- PEL (*Probable Effect Level*) sito specifici;
- Valori di riferimento internazionali (EPA, CCME, ecc.)
- Caratteristiche geochimiche e mineralogiche locali ("carote in continuo", radiodatazioni)
- Tossicità, ecotossicità, persistenza, tendenza al bioaccumulo del contaminante

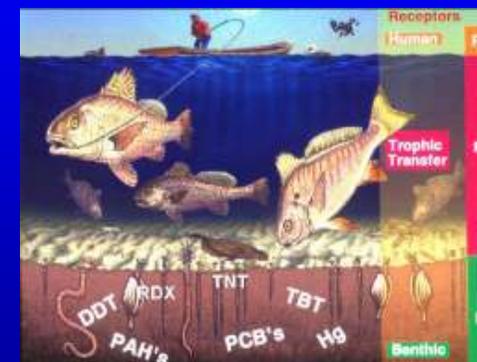
2 m e 3m

Analisi in continuo dei metalli pesanti



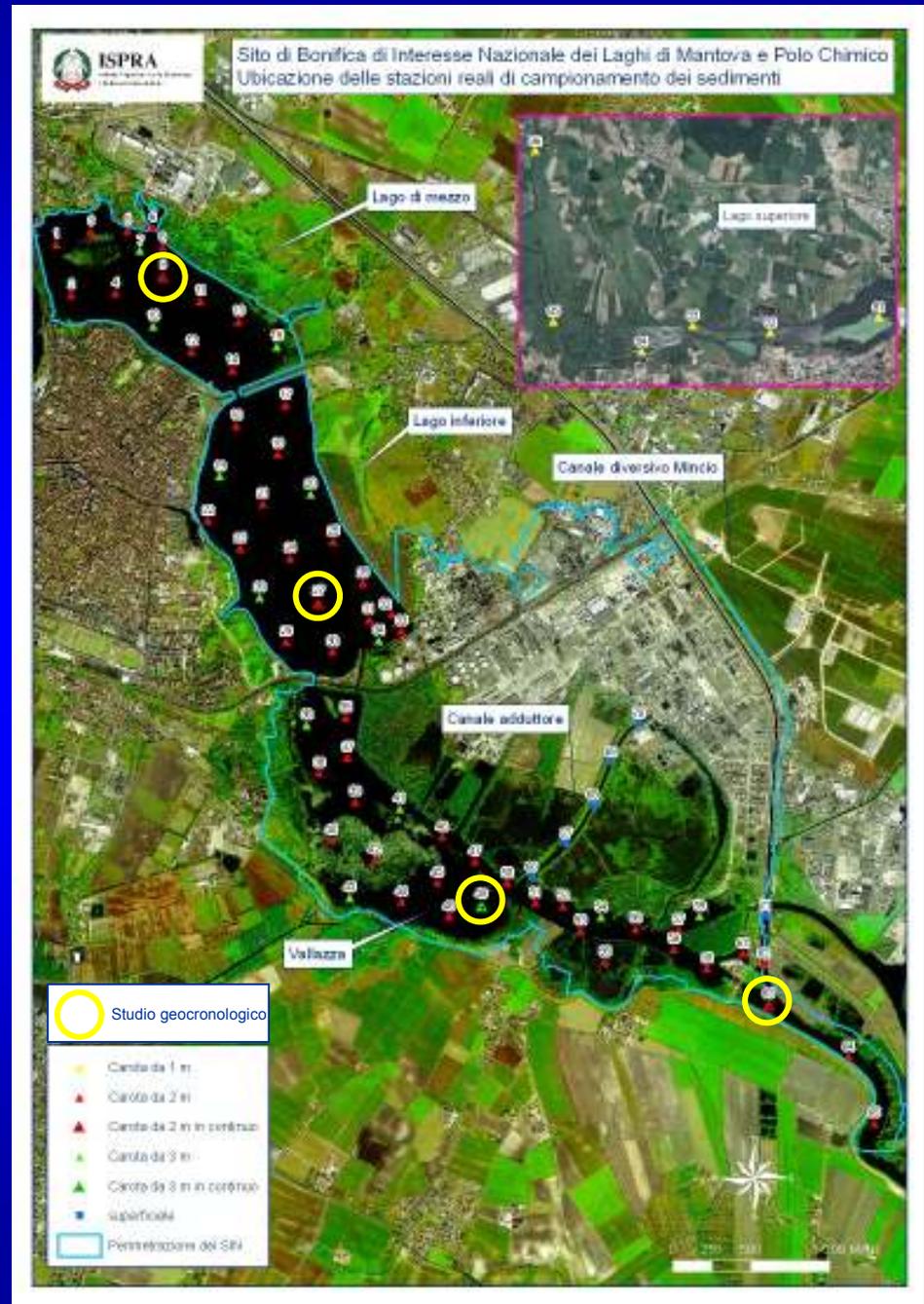
ANALISI DI BIOACCUMULO

SAGGI BIOLOGICI



Le indagini radiometriche

1. Sono state considerate 4 carote di lunghezza variabile tra i 148 e i 183 cm, prelevate in diversi settori dell'area in esame
2. Il calcolo dei tassi di sedimentazione è stato effettuato mediante lo studio dei profili di attività del ^{210}Pb e del ^{137}Cs . Sono stati abbinati 2 metodi diversi in quanto coprono un arco temporale diverso.
3. Il ^{210}Pb è un radionuclide naturale deposto continuamente negli ambienti acquatici e proveniente dall'atmosfera. Il ^{210}Pb che deriva dall'atmosfera è denominato " ^{210}Pb in eccesso" ed ha un profilo tipico e una persistenza di circa 111 anni
4. Il ^{137}Cs è un radionuclide artificiale prodotto dalla fissione nucleare, i cui picchi corrispondono ad eventi storicamente conosciuti, i primi dei quali risalgono agli anni '50 e l'ultimo al 1986 (evento Chernobyl).



Le indagini radiometriche

LM 9 - A causa dei valori molto bassi del ^{137}Cs nel livello superficiale si ipotizza che nel sito vi sia un accumulo di sedimento recente molto basso. Sulla base del profilo del ^{210}Pb è stato calcolato il tasso di sedimentazione solo per i livelli tra 9 e 18 cm. Per questo intervallo la velocità media per gli ultimi 100 anni è stimata in **0,18 cm/anno**.

LM 27 - Non sono stati riconosciuti i profili caratteristici di ^{137}Cs e ^{210}Pb utili per effettuare le datazioni. Tuttavia, considerando la presenza del ^{137}Cs tra 0 e 24 cm e l'operazione di dragaggio eseguita negli anni '60, si ipotizza una velocità di sedimentazione media di circa **0,56 cm/anno**.



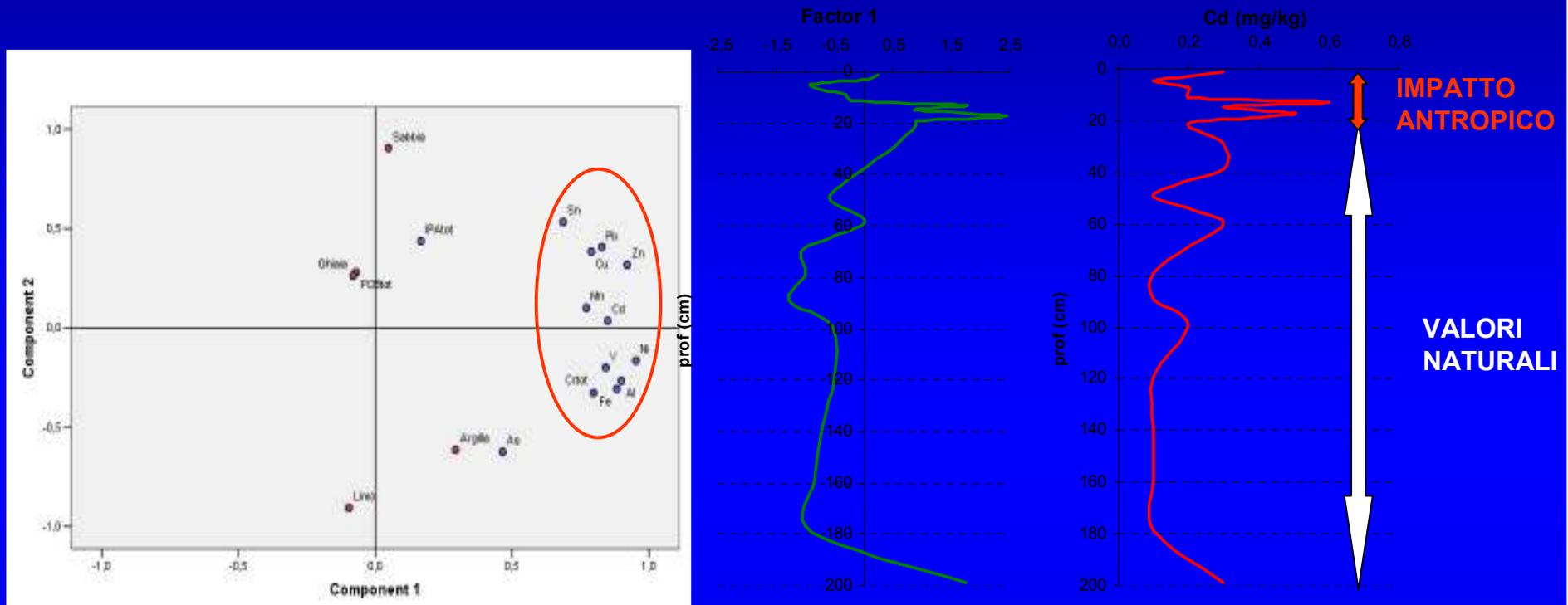
LM 49 - L'assenza di ^{137}Cs , come pure i valori di ^{210}Pb prossimi ai valori di background indicano assenza di accumulo di sedimento recente nel sito studiato.

LM 63 - Lo studio del profilo del ^{137}Cs mostra un unico picco a 141 cm di profondità, probabilmente corrispondente all'evento Chernobyl (1986), Quindi è possibile calcolare un tasso di sedimentazione di **6,27 cm/anno**. A conferma di ciò le elevate concentrazioni di PCB alla base della carota indicano per questi livelli un'età non anteriore al 1956, anno di inizio dell'attività industriale, e portano quindi a dedurre per questo sito una velocità di sedimentazione media **non inferiore a 4,8 cm/anno**

La determinazione di valori di riferimento con le carote in continuo

1. Considerate le stesse 4 carote usate per le datazioni
2. Da ciascuna carota sono stati prelevati livelli di 2 cm di spessore secondo il metodo “*in continuo*” (analisi di tutti i livelli entro i primi 20 cm; 1 livello ogni 10 cm tra 20 cm e 1 m di profondità; 1 livello ogni 20 cm sotto 1 m di profondità). Questa metodica consente di esaminare con estremo dettaglio i livelli più superficiali, potenzialmente contaminati, e riconoscere le condizioni di riferimento nei livelli più profondi
3. Valutati i risultati delle analisi chimiche effettuate su metalli ed elementi in traccia (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn V e Zn), IPA tot e PCB
4. La granulometria dei sedimenti è stata inclusa nella valutazione in quanto condiziona fortemente la concentrazione di metalli pesanti e contaminanti organici
5. Applicata la metodica dell’analisi statistica (PCA, correlazione di Spearman) associata allo studio dei profili verticali, precedentemente descritta, al fine di individuare gli eventuali contributi antropici. Ciò è utile per definire lo spessore di sedimento interessato dall’impatto antropico, che deve essere escluso dal calcolo dei valori di fondo
6. A questo scopo sono stati considerati anche i risultati dello studio geocronologico effettuato sulle stesse carote
7. Sono stati così individuati, nelle 4 carote, i livelli incontaminati i cui dati devono essere utilizzati per il calcolo dei valori di fondo
8. Per ogni elemento è stato calcolato un valore limite della concentrazione naturale, ovvero il VALORE DI FONDO (BACKGROUND LEVEL). Questo valore è stato calcolato eliminando preventivamente gli *outliers*, che rappresentano anomalie geochimiche, applicando un’analisi esplorativa dei dati

La determinazione di valori di riferimento con le carote in continuo: analisi statistica e studio dei profili



Il profilo del Fattore 1 della PCA descrive bene i profili degli analiti inclusi nel gruppo rosso. Come esempio viene mostrato il profilo del Cd, che mostra un arricchimento di possibile origine antropica nei nell'intervallo tra -20 cm e -15 cm, con un successivo decremento nei livelli più superficiali. Quindi si ipotizza che l'intervallo tra -200 cm e -20 cm non sia soggetto ad impatto antropico e quindi i dati relativi ai livelli compresi in questo intervallo sono stati utilizzati per il calcolo dei valori di fondo. Questa procedura è stata applicata a tutte le 4 carote.

Criteria di valutazione dei risultati - sedimenti



- **Valori di fondo sito-specifici** per metalli ed elementi in tracce: concentrazioni presenti nei sedimenti situati in prossimità di siti inquinati ma che non sono influenzati dalle attività svolte nel sito o ad esse ricollegabili (USEPA, 1995)
 - Analisi statistiche dei dati:
 - analisi bivariata (indice di Spearman)
 - Analisi delle Componenti Principali (PCA) su tutti i dati analizzati e nei tre settori (Lago di Mezzo, Inferiore, Vallazza)
 - Studio dei profili verticali dei contaminanti in una carota selezionata per ciascun settore (Lago di Mezzo, Inferiore, Vallazza)

Gruppo di elementi (Cu, Hg, Pb, Zn e Sn) per i quali si ipotizza un prevalente apporto antropico. Per gli altri l'accumulo sembra essere influenzato dalla "tessitura dei sedimenti".

Maggiormente evidente nel **Lago di Mezzo** e nella **Vallazza**

Lago Inferiore la diminuita influenza della granulometria sulla distribuzione dei contaminanti potrebbe essere dovuta ad un maggiore impatto dell'attività antropica, che altera il naturale processo di deposizione dei sedimenti.

Metalli	Valore di fondo
Al	15.450
As	18,4
Cd	0,4
Cr	33,5
Cu	20,7
Fe	16.956
Hg	0,3
Mn	229
Ni	30,5
Pb	17,2
Sn	3,6
V	41,1
Zn	56,5

IPA: concentrazione inferiore al limite di quantificazione; criterio ecotossicologico (Mac Donald e Long, 1994 e 1995) TEL (Threshold Effect Level)

Parametro	Concentrazione ($\mu\text{g}/\text{kg ss}$)
Acenafteone	6,71
Acenafteone	5,87
Antracene	46,9
Benzo(a)antracene	31,7
Benzo(a)pirene	31,9
Crisene	57,1
Dibenzo(a,h)antracene	6,2
Fluorantene	111
Fluorene	21,2
Naftalene	34,6
Fenantrene	41,9
Pirene	53,0

Per le altre classi di composti ricercati (Ad es.: Idrocarburi C<12, i composti aromatici o i composti alifatici clorurati), è stata considerata rilevante la loro sola quantificazione.

Approccio integrato per la valutazione della qualità dei sedimenti

Valori di intervento: livelli di concentrazione di determinati analiti oltre i quali è necessario prevedere opportuni interventi di bonifica ambientale

PARAMETRI	VALORI DI INTERVENTO
Metalli	mg/kg s.s
Arsenico	20
Cadmio	0,6
Cromo totale	70
Mercurio	1
Nichel	75
Piombo	120
Rame	120
Zinco	150
Vanadio	42
Policiclici Aromatici	µg /kg s.s.
Acenaftene	88.9
Acenaftilene	128
Antracene	245
Benzo(a)antracene	385
Benzo(a)pirene	782
Crisene	862
Dibenzo(a,h)antracene	135
Fluorantene	2355
Fluorene	144
Naftalene	391
Fenantrene	515
Pirene	875
Pesticidi	µg /kg s.s.
DDT	5
DDD	8
DDE	6
Dieldrin	6
PCB	µg /kg s.s.
PCB totali	277

Sito-specifici

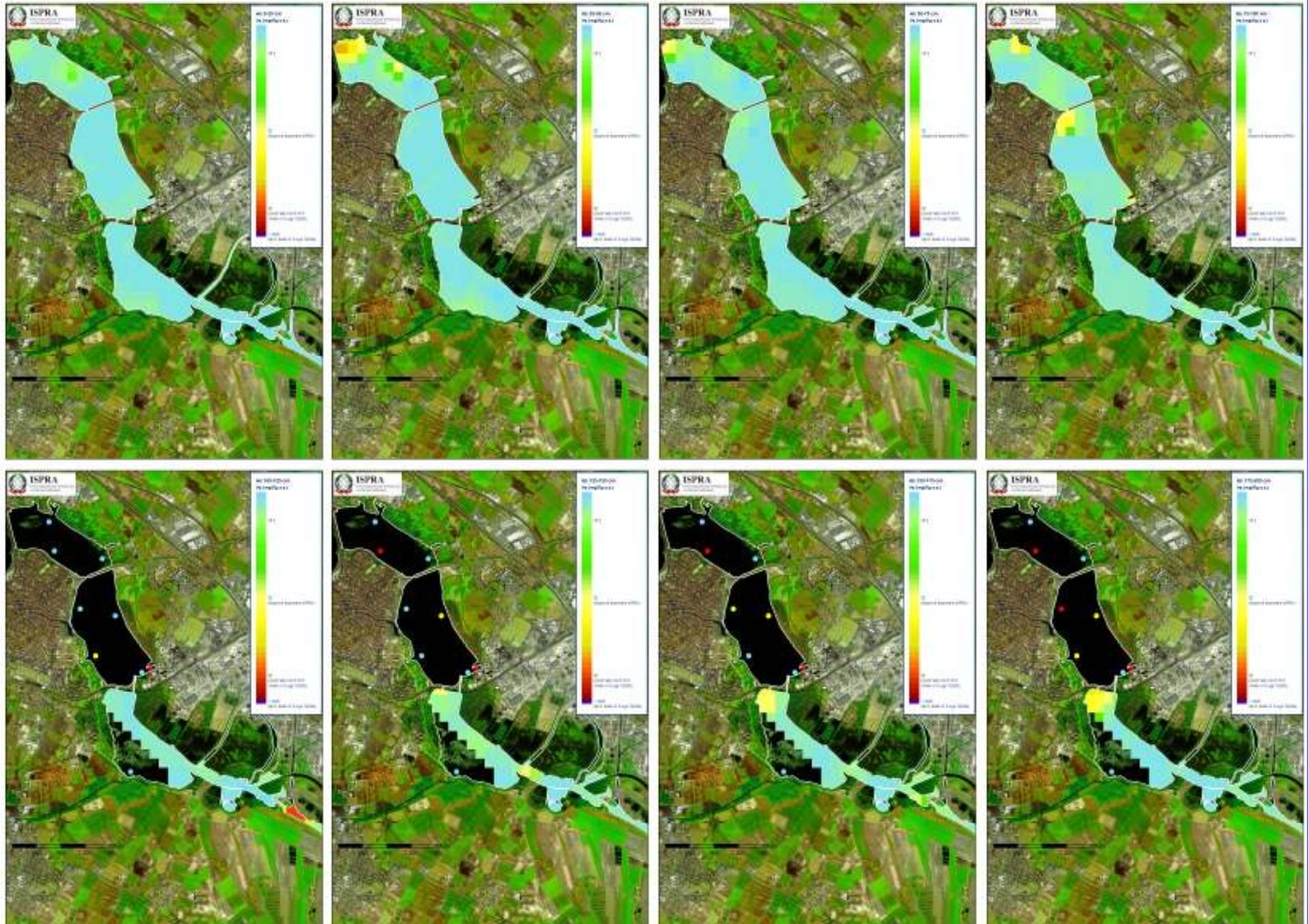
PEL (McDonald D.A., Ingersoll C.G., 2002)

Le caratteristiche granulometriche

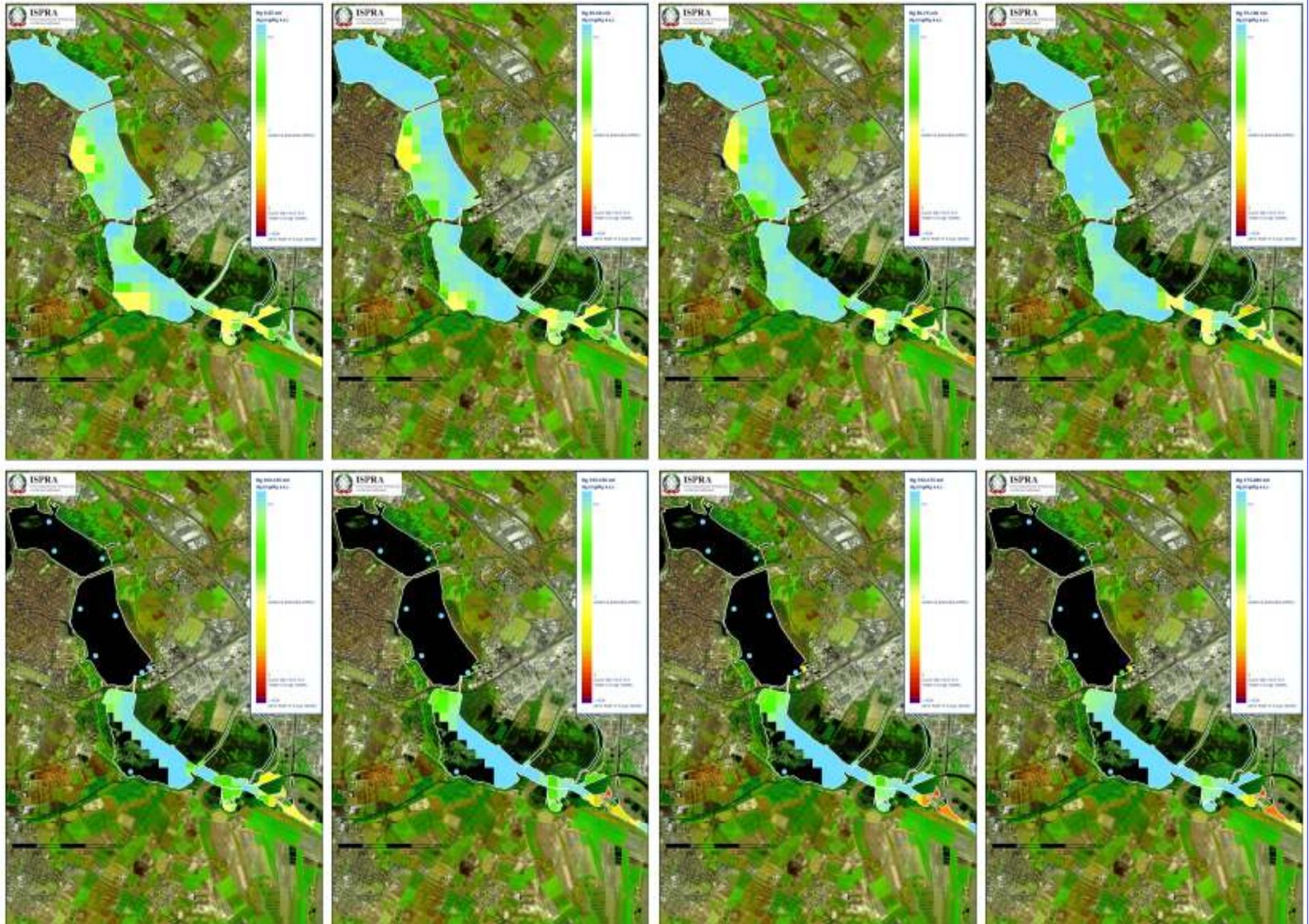
- aumento della frazione fine a partire dal Lago di Mezzo, fino alla Vallazza
- nella distribuzione verticale dei sedimenti, è possibile riconoscere per il Lago Inferiore e la Vallazza un distinto aumento della frazione grossolana al di sotto del primo metro di profondità
- nell'area a valle del polo chimico si riconosce un'elevata frequenza di granuli di sicura origine antropica (materiale base per la produzione del PVC) fino alla profondità di 3 m



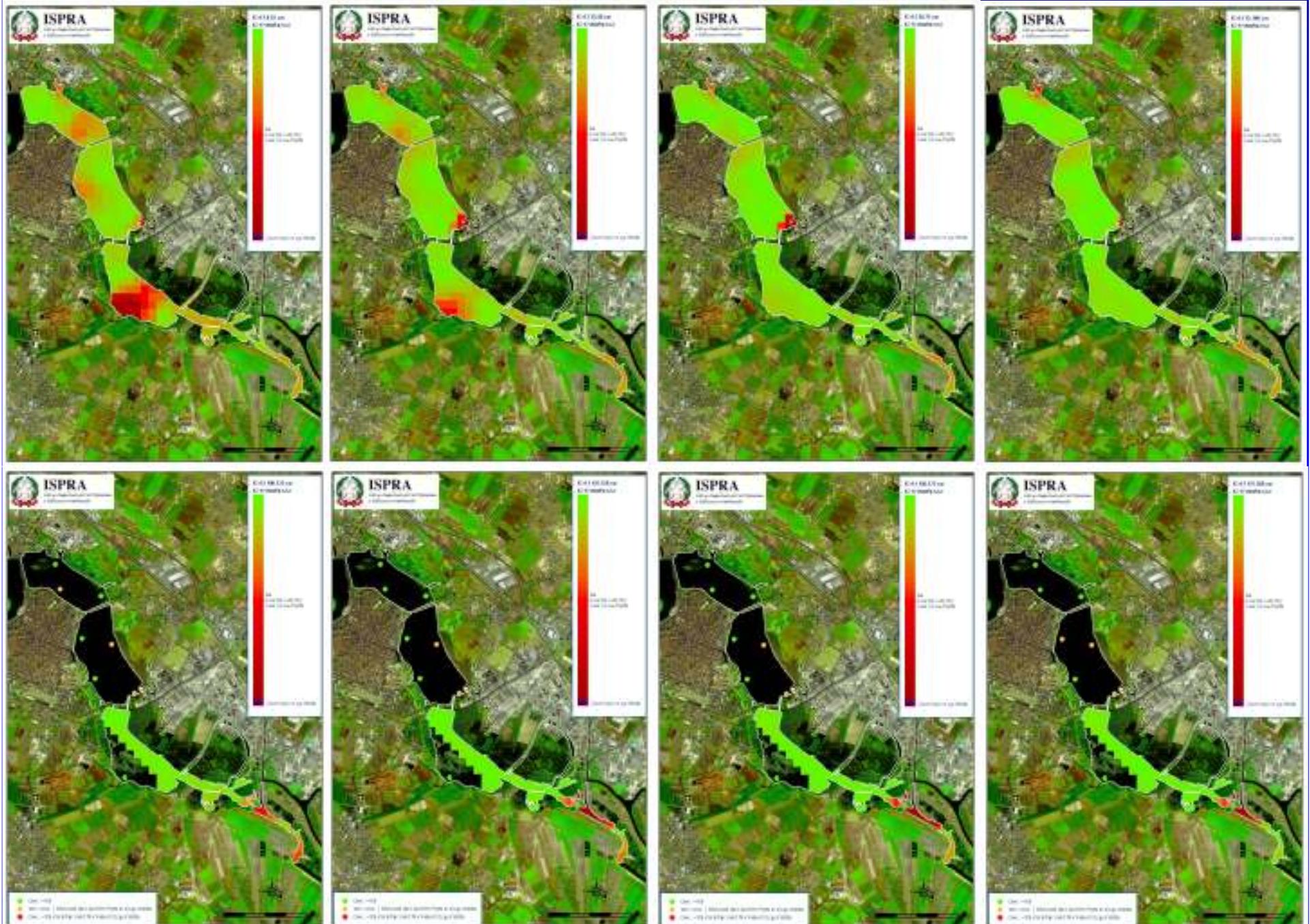
Arsenico



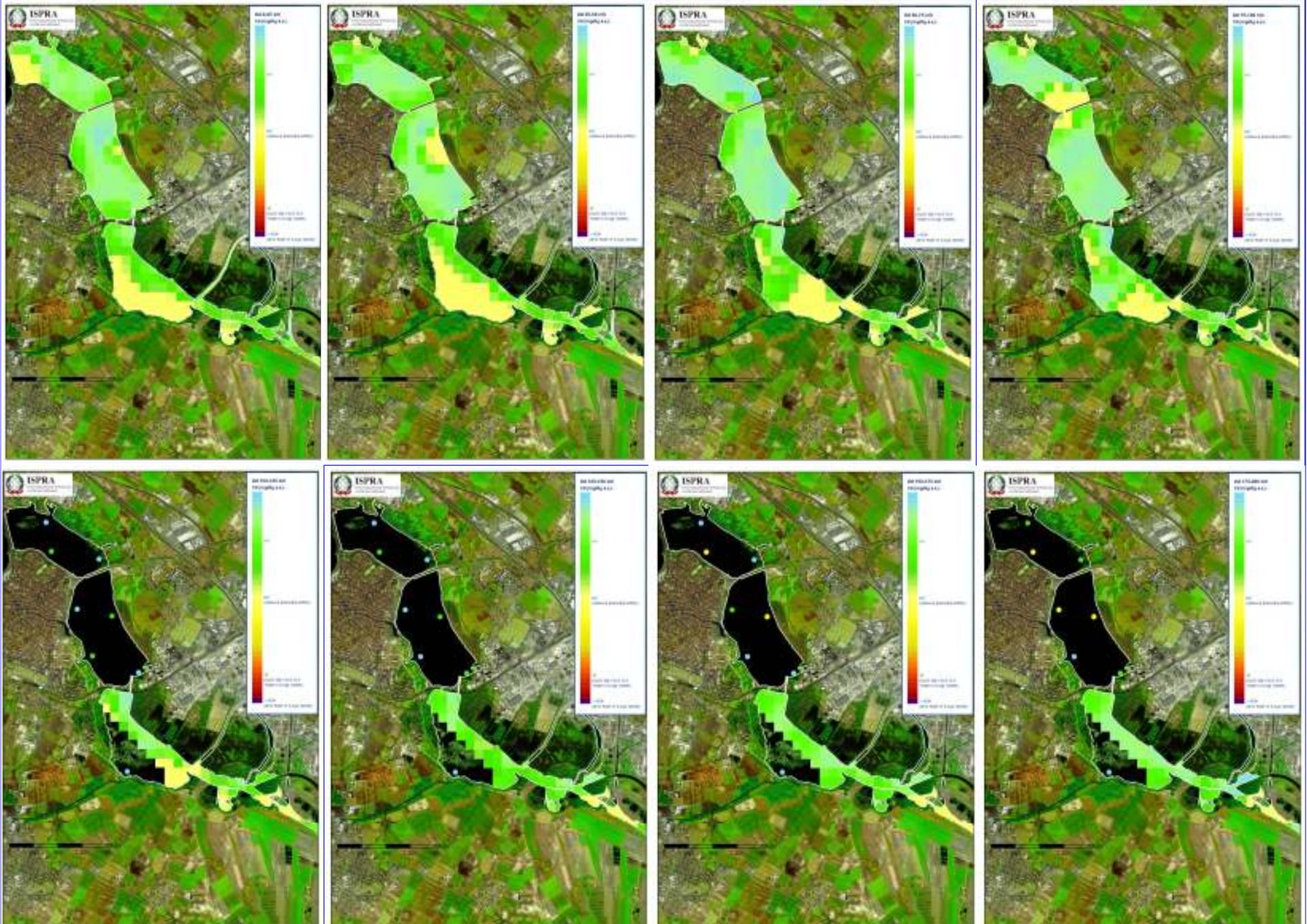
Mercurio



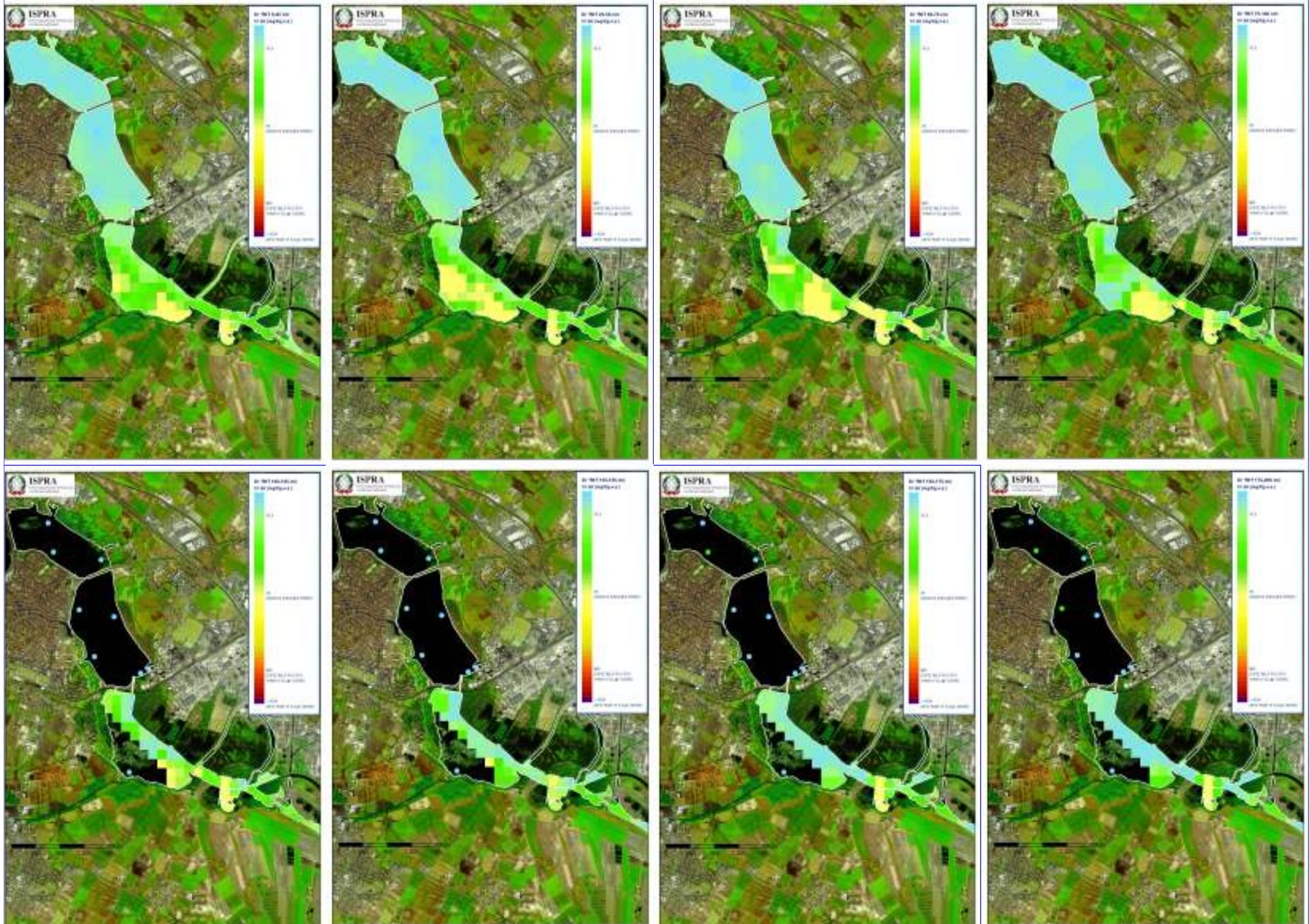
Idrocarburi C>12



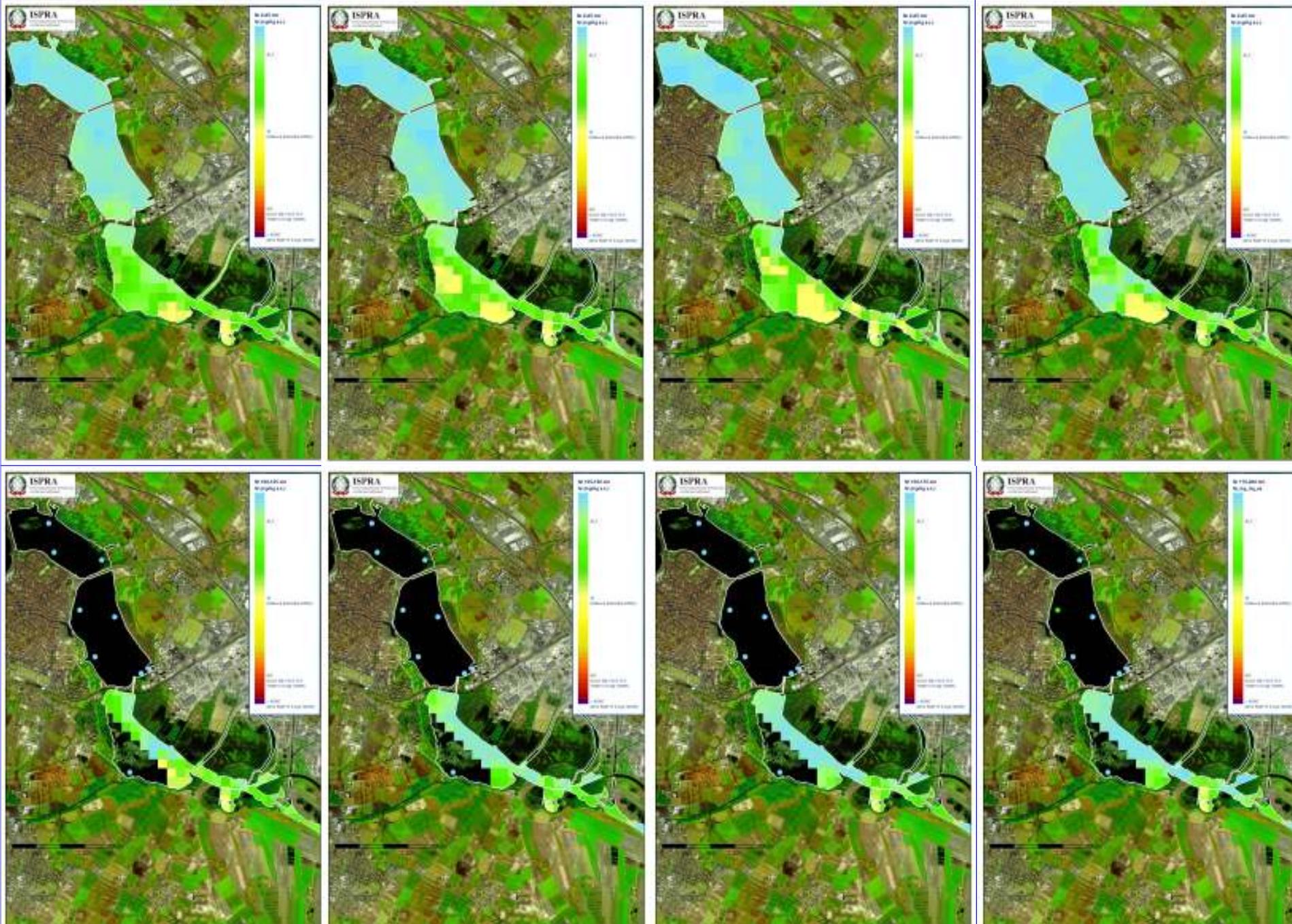
Cadmio



Cromo



Nichel



Ecotossicologia

Effetti tossici su più specie per i campioni prelevati nella zona della **Vallazza**, a valle della diga Masetti e nel **Canale di adduzione**

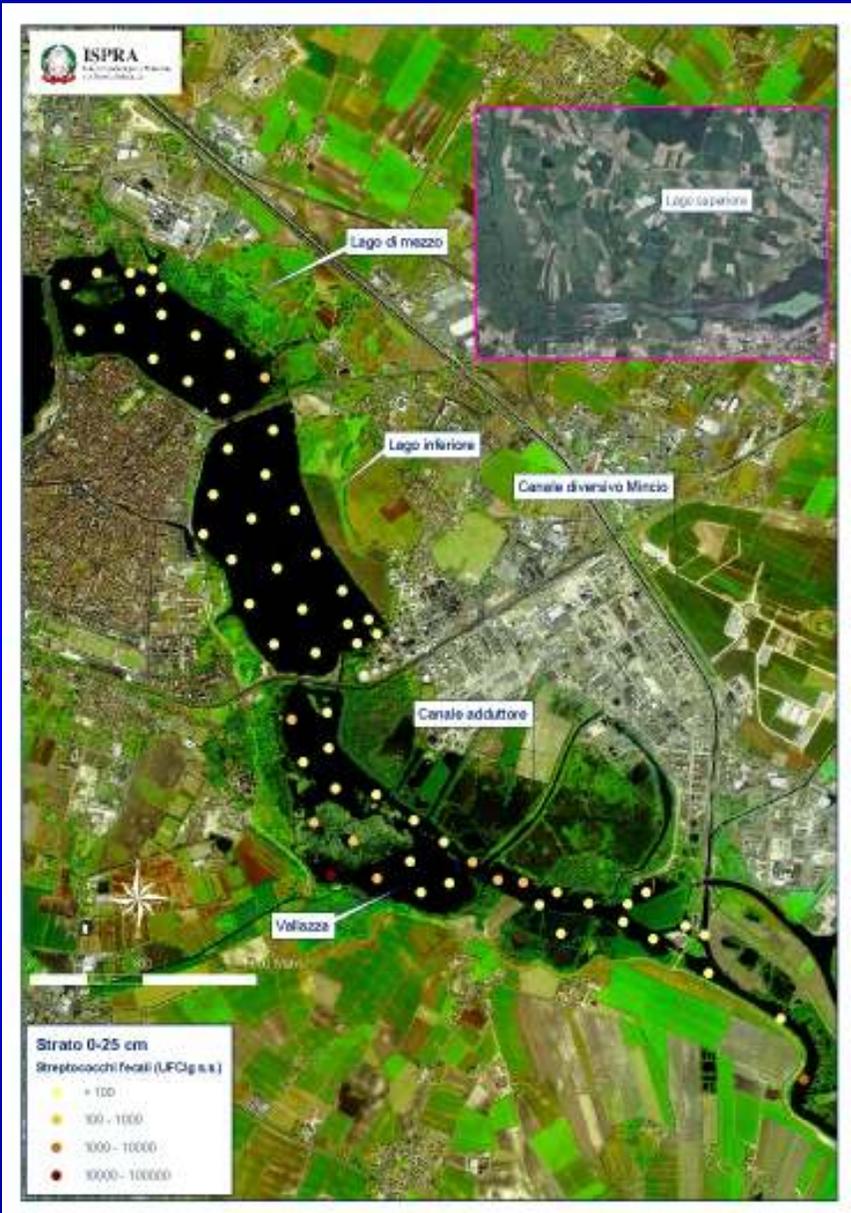


Microbiologia

Contaminazione diffusa di Spore di Clostridi solfito riduttori (**contaminazione progressa**), Coliformi Totali (**contaminazione attuale**), Streptococchi Fecali ed E. Coli, (**contaminazione fecale attuale**); concentrazioni massime rilevate in prossimità dello scarico del **depuratore**. Salmonella assente in tutti i campioni analizzati



Microbiologia



Criteria di valutazione dei risultati – ACQUA

D.M. 56 del 14/04/09 Tab. 1/A, "Criteri tecnici per il monitoraggio dei corpi idrici e l'identificazione delle condizioni di riferimento per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante Norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del decreto legislativo medesimo"

Criteria di valutazione dei risultati – BIOTA

Confronto tra i risultati ottenuti analizzando gli esemplari prelevati nelle **stazioni di indagine** rispetto a quelli derivanti dagli esemplari delle **stazione di controllo** (Lago Superiore)

Confrontati con i dati presenti in **letteratura scientifica nazionale ed internazionale** (ove presenti), per le stesse specie oggetto di indagine

Sia per i molluschi sia per le specie ittiche analizzate i dati ottenuti sono stati confrontati con i limiti del Regolamento CE 1881/2006 e s.m.i. (definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari), anche se le specie prelevate non sono pregiate dal punto di vista alimentare

Indici di abbondanza/diversità per la componente macrozoobentonica

Risultati della caratterizzazione – Colonna d'acqua

- ❑ non si è evidenziato **alcun superamento** del D.M. 56 del 14/04/09 Tab. 1/A
- ❑ presenza di alcuni composti organici tra cui idrocarburi C>12 (nei sedimenti in concentrazioni elevate) e Composti alifatici alogenati. Una successiva campagna di monitoraggio di ARPA dell'ottobre 2009, ha confermato solo la presenza di sostanze organiche volatili alogenate. Ha individuato un superamento dello SQA-CMA, nel Lago di Mezzo, per il Hg e la presenza diffusa di metalli (As, Fe, Mn, Al, Zn).
- ❑ **Indagini microbiologiche** coerenti con i risultati emersi dai sedimenti (nella prima campagna massime concentrazioni nelle aree antistanti il depuratore, nella seconda traslazione a valle)

Risultati della caratterizzazione – Organismi

- ❑ Non ci sono evidenze tali da distinguere in modo netto l'area di "bianco" (Lago Superiore)
- ❑ Le specie mostrano una lieve tendenza al bioaccumulo ma non è stato possibile individuare un andamento omogeneo in tutte le specie e neppure ben correlabile con la contaminazione riscontrata.
- ❑ Tra i metalli il Cd presenta una tendenza al bioaccumulo nel fegato (biodisponibilità immediata), il Hg una tendenza opposta (maggior bioaccumulo nel muscolo, biodisponibilità storica)
- ❑ La dominanza di specie macrozoobentoniche tolleranti e adattate ad ambienti antropizzati caratterizza fortemente il popolamento