

LO STATO DI QUALITÀ AMBIENTALE DEGLI ACQUIFERI POTENZIALMENTE UTILIZZABILI A SCOPO POTABILE

Laura Guadagnini^(a), Antonio Molinari^(a), Marco Marcaccio^(b), Alberto Guadagnini^(a)

(a) Politecnico di Milano, Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale, Piazza L. da Vinci 32 – Milano.

(b) Arpae Emilia-Romagna, Direzione Tecnica, Largo Caduti del Lavoro 6, 40122 Bologna

SOMMARIO. Nell'ambito della valutazione dello stato di qualità ambientale degli acquiferi risulta di notevole importanza la determinazione dei livelli di fondo naturali (NBLs) delle concentrazioni di specie chimiche potenzialmente pericolose, in grado di compromettere potenzialmente le caratteristiche qualitative della risorsa idrica. Si presentano i risultati ottenuti relativamente alla determinazione dei valori di NBL della specie chimica As in tre corpi idrici confinati e di notevole estensione areale della regione Emilia-Romagna. Si osserva che l'applicazione di metodologie statistiche globali, comunemente adottata in tali contesti, può condurre a stime di NBLs non del tutto consistenti con il modello concettuale del sistema, con le reali dinamiche di mobilitazione della specie chimica analizzata all'interno del sistema idrico sotterraneo esaminato e con l'osservazione di elevate concentrazioni di As in sedimenti campionati in corrispondenza di carotaggi. Prove sperimentali di rilascio di As condotte alla scala di laboratorio su matrici solide provenienti dal sistema idrico sotterraneo in esame hanno consentito la possibilità di correlare le elevate concentrazioni di As riscontrate in alcuni corpi idrici con la presenza di contenuti elevati di As nella matrice solida associata con materia di origine vegetale e con effetti indotti da brusche variazioni delle condizioni redox.

1. La determinazione del valore di fondo naturale per la protezione dei corpi idrici sotterranei dall'inquinamento e dal deterioramento

1.1 Premessa

Lo stato ambientale degli acquiferi viene tipicamente valutato in base ai risultati ottenuti nell'ambito delle operazioni di monitoraggio quantitativo e qualitativo condotte sul territorio ed al confronto dei valori riscontrati per determinati indicatori rispetto a standard di riferimento.

Lo stato chimico risulta "buono" o "scarso" sulla base del confronto delle concentrazioni di parametri chimici analizzati con i relativi standard di qualità e valori soglia fissati dalla legislazione vigente in materia. In questo contesto assume notevole importanza la considerazione che le caratteristiche qualitative delle acque sotterranee sono il risultato sia dell'entità e della tipologia delle pressioni antropiche esistenti, che delle interazioni tra acqua sotterranea e matrice solida.

L'individuazione delle concentrazioni delle specie chimiche che caratterizzano naturalmente le acque sotterranee, definite livelli di fondo naturale (Natural Background Levels - NBLs) e la successiva determinazione dei valori soglia associati (Threshold Values - TVs), è richiamata nella normativa europea ed italiana in quanto tali valori possono costituire valori di riferimento per una corretta classificazione dei corpi idrici e, conseguentemente, per una consapevole gestione delle risorse idriche sotterranee.

Vengono di seguito indicati i riferimenti legislativi vigenti in materia e si presentano successivamente i principali metodi proposti in letteratura per la determinazione di NBLs e TVs. Vengono esposti, inoltre, alcuni dei risultati ottenuti nell'ambito di uno studio condotto su corpi idrici sotterranei della Regione Emilia-Romagna finalizzato alla stima di NBLs di sostanze pericolose risultate localmente presenti in concentrazioni elevate, con riferimento al limite imposto

dalla normativa vigente (D.Lgs. 30/09). Le analisi condotte si sono basate su valori di concentrazione di specie chimiche misurate in corrispondenza della rete di controllo regionale gestita da Arpae Emilia-Romagna. Si farà riferimento, in particolare, alle analisi e ai risultati ottenuti in relazione alle concentrazioni di Arsenico.

Le analisi sono state condotte tramite (a) applicazione di metodologie statistiche globali per la stima degli NBLs, (b) valutazioni sperimentali alla scala di laboratorio finalizzate ad indagare i meccanismi di rilascio di As da matrici solide presenti all'interno del sistema idrico in esame, (c) estrazioni sequenziali selettive finalizzate a valutare il frazionamento dell'As nelle diverse matrici solide, e (d) modellazione matematica volta ad una dettagliata comprensione delle dinamiche dell'As negli ambienti naturali investigati.

1.2 Riferimenti normativi

La stima dei valori di NBLs di specie chimiche disciolte presenti in corpi idrici sotterranei ha assunto importanza crescente a seguito dell'emanazione della direttiva 2000/60/CE che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque. L'articolo 17 di tale direttiva, indicata come EU WFD (Water Framework Directive), evidenzia la necessità di prevenire e controllare l'inquinamento delle acque sotterranee e di individuare opportune misure volte a conseguire o ripristinare un "buono stato chimico delle acque sotterranee". Modalità e criteri finalizzati al raggiungimento di tali obiettivi sono contenuti nella direttiva 2006/118/CE (GWDD - GroundWater Daughter Directive), riguardante la protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento.

L'Art. 2(5) di tale strumento normativo denota come "concentrazione di fondo" la concentrazione di una sostanza o il valore di un indicatore in un corpo idrico sotterraneo corrispondente all'assenza di alterazioni antropogeniche, o alla presenza di alterazioni estremamente limitate, rispetto a condizioni inalterate. L'Allegato II, Parte A (3) stabilisce che laddove elevati livelli di fondo di sostanze o ioni, o loro indicatori, siano presenti per motivi idrogeologici naturali, tali livelli di fondo nel pertinente corpo idrico sono presi in considerazione della determinazione dei valori soglia.

Tale direttiva è stata recepita in Italia con il D.Lgs. n. 30 del 16 marzo 2009 che indica misure specifiche per prevenire e controllare l'inquinamento ed il depauperamento delle acque sotterranee indicando (a) criteri per l'identificazione e la caratterizzazione dei corpi idrici sotterranei, (b) standard di qualità e valori soglia di riferimento per la valutazione del buono stato chimico delle acque sotterranee, (c) criteri per individuare e per invertire tendenze significative e durature all'aumento dell'inquinamento e per determinare i punti di partenza per tali inversioni di tendenza, (d) criteri per la classificazione dello stato quantitativo, e (e) modalità per la definizione dei programmi di monitoraggio quali-quantitativo.

Con riferimento alla determinazione dello stato chimico, le regioni adottano gli standard di qualità ambientale definiti a livello comunitario (Tab. 2, parte A, Allegato 3 del D. Lgs 30/09) e i valori soglia (Tab. 3, parte A, Allegato 3 del D. Lgs 30/09, modificata dal DM 6 luglio 2016) stabiliti a livello nazionale. Il decreto stabilisce, inoltre, la possibilità per le regioni di definire, limitatamente alle sostanze di origine naturale, valori soglia basati sul valore di fondo naturale.

La Direttiva 2014/80/UE, recepita a livello nazionale dal DM 6 luglio 2016 invita gli stati membri a procedere alla individuazione degli NBLs dei corpi idrici sotterranei e includerne i valori nei piani di gestione dei Distretti idrografici. Tale Direttiva modifica l'Allegato II parte A (3) della Direttiva 2006/118/CE, stabilendo che, nel determinare i livelli di fondo, è opportuno considerare i seguenti elementi guida:

- a) la determinazione dei livelli di fondo naturale dei corpi idrici sotterranei deve essere basata sulla caratterizzazione dei corpi idrici stessi e sui risultati del monitoraggio ambientale. La strategia di monitoraggio e l'interpretazione dei dati dovrebbero tenere conto del fatto che condizioni di flusso e la chimica delle acque sotterranee presentano variazioni a livello laterale e verticale;
- b) in caso di dati di monitoraggio limitati, dovrebbero essere raccolti ulteriori dati. Nel contempo si dovrebbe procedere a una determinazione dei livelli di fondo basata sui dati di monitoraggio disponibili, mediante un approccio semplificato che prevede l'uso di un sottoinsieme di campioni per i quali gli indicatori non evidenziano nessuna influenza risultante dall'attività

umana. Se disponibili, dovrebbero essere tenute in considerazione anche le informazioni sui trasferimenti e i processi geochimici;

- c) in caso di dati di monitoraggio delle acque sotterranee insufficienti e di scarse informazioni in materia di trasferimenti e processi geochimici, dovrebbero essere raccolti ulteriori dati e informazioni. Nel contempo si dovrebbe procedere a una stima dei livelli di fondo, se del caso basandosi su risultati statistici di riferimento per il medesimo tipo di falda acquifera in altri settori per cui sussistono dati di monitoraggio sufficiente.

Sulla base delle richieste contenute nella normativa vigente e delle esperienze maturate, le linee guida emanate recentemente dall'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA, 2017) affrontano aspetti metodologici relativi alla determinazione dei valori di fondo per i suoli e per le acque sotterranee e forniscono criteri di acquisizione, elaborazione e gestione dei dati necessari alla determinazione dei valori di fondo naturale e alla gestione dei valori di fondo stessi. Nell'ambito della protezione dei corpi idrici sotterranei dall'inquinamento e dal deterioramento, tale documento:

- a) evidenzia l'importanza della posizione del modello concettuale del sistema acquifero in esame quale strumento necessario all'interpretazione della distribuzione nello spazio e nel tempo dei parametri di interesse e all'individuazione dei processi cui tali distribuzioni possono essere correlate;
- b) fornisce indicazioni in merito a procedure di campionamento, parametri minimi di cui è richiesta la determinazione, metodi analitici, validazione dei dati di chimismo e trattamento dei valori inferiori al limite di quantificazione o al limite di rilevanza del metodo analitico, individuazione di facies idrochimiche e opportunità di elaborare distintamente dati riconducibili a facies idrochimiche diverse;
- c) indica criteri in merito alle procedure di pre-selezione di dati potenzialmente interessati da significativa influenza antropica in termini di sostanze indicatrici di impatto antropico e valori soglia rispetto ai quali effettuare la selezione;
- d) sottolinea l'utilità di analizzare, per ogni parametro di interesse di cui si renda necessario determinare il valore di fondo naturale e di cui sia disponibile un numero opportuno di osservazioni, la variabilità delle concentrazioni in termini temporali, finalizzata alla identificazione di trend non correlabili ad oscillazioni naturali e alla valutazione dell'opportunità della accurata caratterizzazione delle serie temporali disponibili per ciascuna stazione di controllo attraverso statistiche rappresentative (e.g., valore massimo, mediana o 95° percentile), seguita da analisi spaziali, basate sulla identificazione della variabilità nello spazio delle statistiche rappresentative individuate nella fase di analisi temporale precedente e finalizzate a valutare l'opportunità di individuare sottoinsiemi di dati da sottoporre ad analisi di dettaglio separate;
- e) fornisce criteri per la valutazione della consistenza dell'insieme (o dei sottoinsiemi) di dati individuati all'interno del corpo idrico di interesse, in termini di numerosità campionaria adeguata a descrivere la variabilità nel tempo e/o nello spazio del parametro/i in esame; indica altresì il valore di riferimento per il fondo naturale in termini di elementi di tipo statistico. Nel caso in cui gli insiemi di dati disponibili non presentino adeguata distribuzione né temporale né spaziale si rende necessario stimare un valore di fondo provvisorio sulla base dei dati disponibili (90° percentile per numero di dati maggiore o uguale a 10), oppure per analogia con altri corpi idrici o porzioni di corpi idrici di caratteristiche geochimiche ed idrogeologiche confrontabili;
- f) associa al valore di fondo naturale un indice (livello di confidenza) basato sul confronto tra le dimensioni del campione statistico utilizzato per la determinazione del valore di fondo e l'estensione e alla tipologia (condizioni di falda libera o confinata) del corpo idrico o della porzione di corpo idrico rappresentata dall'insieme di dati in esame;
- g) fornisce un criterio per attribuire un unico valore di fondo naturale ad un corpo idrico al cui interno siano stati riconosciuti diversi sottoinsiemi di dati, identificando tale valore con il massimo dei valori di fondo naturale definiti per ciascuno dei sottoinsiemi individuati; nel caso di sottoinsiemi di dati caratterizzati da una non adeguata significatività né temporale né spaziale, si propone il riferimento al valore cui viene associato il maggior livello di confidenza;
- h) sottolinea la necessità di aggiornare i valori di fondo caratterizzati da bassi livelli di confidenza,

con prioritario riferimento ai valori provvisori, attraverso l'ampliamento del set di osservazioni disponibili.

1.3 Procedure per la determinazione dei valori di fondo

Stime dei valori di fondo naturale possono essere effettuate tramite diverse metodologie la cui applicabilità è essenzialmente legata alla possibilità di inglobare i processi fisici significativi, alla tipologia, numerosità e qualità di dati disponibili e all'obiettivo che si intende raggiungere. Tra le diverse metodiche sono incluse, ad esempio: (a) la modellazione matematica (eventualmente condotta su scale multiple di risoluzione) dei processi fisico-chimici che avvengono nel sottosuolo, che dovrebbe includere una quantificazione delle incertezze associate all'impossibilità di descrivere e/o identificare completamente i fenomeni fisici di base e/o i parametri ad essi associati; (b) metodi basati sull'impiego di specie chimiche indicatrici di influenza antropica (e.g., Edmunds and Shand, 2008); (c) metodi statistici globali, che consentono l'analisi della distribuzione e delle statistiche di base di concentrazioni monitorate nel tempo e nello spazio (e.g., Edmund et al., 2003; Wendland et al., 2005; Panno et al., 2006; Edmunds and Shand, 2008; Walter, 2008).

Quest'ultimo tipo di approccio si basa sull'idea che la distribuzione campionaria delle osservazioni disponibili, in questo caso l'insieme delle concentrazioni misurate nel tempo in corrispondenza di ciascuno dei punti della rete di monitoraggio di un corpo idrico, possa essere decomposta in contributi identificabili come di origine naturale e/o antropica. Si osserva che, per loro natura, tali metodiche non consentono di valutare in maniera esplicita l'influenza di processi fisico-chimici (e.g., variazioni del potenziale redox e del pH, adsorbimento, dissoluzione, o precipitazione) sulla stima delle concentrazioni delle specie considerate nel sistema sotterraneo in esame.

Nell'ambito dei metodi statistici di tipo globale si colloca la procedura proposta dal Progetto BRIDGE (Background cRiteria for the IDentification of Groundwater thrEshlds) (2007) finanziato dalla Commissione Europea (FP6 - Integrating and strengthening the European Research Area, Priority 8 - Policy support and anticipating scientific and technological needs) con lo scopo di fornire agli stati membri linee guida per lo sviluppo di un'azione strategica comune per la stima degli NBLs. In tale progetto si propone l'applicazione delle metodologie di separazione delle componenti (CS) e pre-selezione (PS). Si suggerisce di utilizzare il metodo di CS nei casi in cui la conoscenza delle caratteristiche idrochimiche del corpo idrico possa essere ritenuta buona e il metodo PS nei casi in cui tale conoscenza sia da considerarsi di livello mediocre. Vengono di seguito descritti gli aspetti principali di ciascuna metodologia.

1.3.1 Separazione delle componenti (CS)

Si ammette che la frequenza di distribuzione ($f_{oss}(c)$) della concentrazione, c , di una specie chimica presente nelle acque sotterranee possa essere descritta attraverso una miscela di due contributi (indicati come $f_{nat}(c)$ e $f_{inf}(c)$) che identificano, rispettivamente, le componenti di origine naturale ed antropica (se esistente). La componente naturale è legata principalmente alle caratteristiche idrogeologiche dell'acquifero e ai fenomeni di interazione acqua-matrice solida. La componente antropica è da attribuirsi agli effetti associati ad attività svolte dall'uomo.

L'approccio si propone di separare il contributo naturale da quello antropogenico mediante analisi statistica del campione delle concentrazioni rilevate. Si prevede che, nella fase iniziale di analisi, la serie temporale di valori di concentrazione della specie chimica in esame osservati in corrispondenza di ciascun punto di monitoraggio venga ridotta ad un unico valore, rappresentato dalla mediana. Si noti che la riduzione ad un unico dato della serie temporale associata a ciascun pozzo, non conservando il riferimento all'evoluzione temporale delle concentrazioni, consente esclusivamente una restituzione di una sorta di comportamento medio del corpo idrico nel suo complesso. Viene successivamente ricostruita la distribuzione di frequenza dei valori di concentrazione così ottenuti e interpretati mediante una miscela di distribuzioni:

$$f_{oss}(c) = f_{nat}(c) + f_{inf}(c) \quad (1)$$

dove, come sopra indicato, $f_{oss}(c)$ rappresenta le frequenze osservate e $f_{nat}(c)$ e $f_{inf}(c)$ indicano le distribuzioni di frequenza rispettivamente associate alla componente naturale ed antropica. Nell'ipotesi che la concentrazione osservata in campo sia il risultato della composizione di cause naturali ed antropiche, la funzione di distribuzione che meglio si adatta alle frequenze osservate può essere interpretata come una miscela di due funzioni di densità di probabilità (pdf). Queste sono rispettivamente descritte (Wedland et al., 2005) da una distribuzione Log-Normale e da una distribuzione Normale, secondo la:

$$f_{oss}(c) = k \cdot \left\{ \frac{A}{\sigma_{nat}\sqrt{2\pi}c} \cdot e^{-\frac{1}{2\sigma_{nat}^2}(\ln c - \ln \mu_{nat})^2} + \frac{(1-A)}{\sigma_{inf}\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2\sigma_{inf}^2}(c - \mu_{inf})^2} \right\} \quad (2)$$

dove k è l'ampiezza media delle classi di concentrazione impiegate nel calcolo delle frequenze relative; A è la percentuale della componente naturale che contribuisce alla f_{oss} ; μ_{nat} e μ_{inf} corrispondono rispettivamente alla mediana delle distribuzioni naturale ed influenzata; e σ_{nat} e σ_{inf} sono le associate deviazioni standard. Il modello è caratterizzato da 5 parametri (i.e., A , μ_{nat} , σ_{nat} , μ_{inf} , σ_{inf}). Questi sono tipicamente stimati mediante calibrazione effettuata imponendo un opportuno criterio di ottimizzazione, solitamente rappresentato dalla minimizzazione della somma del quadrato degli scarti tra la distribuzione (2) e le risultanze delle osservazioni sperimentali. Individuato il valore dei parametri che fornisce il miglior adattamento secondo il criterio di ottimizzazione scelto, il valore di concentrazione corrispondente al fondo naturale (NBL) è ottenuto considerando il 10° ed il 90° percentile della componente Log-Normale (questa è assunta come rappresentativa del solo effetto naturale, depurato dal fattore antropogenico). Tali percentili vengono indicati come NBL_{10} e NBL_{90} .

La metodologia proposta da Wendland et al. (2005) ammette la possibilità che concentrazioni negative possano essere associate ad una probabilità di occorrenza nel sistema. Si rende opportuno, quindi, introdurre nella equazione (2) un fattore di troncamento, secondo la:

$$f_{oss}(c) = k \cdot \left\{ \frac{A}{\sigma_{nat}\sqrt{2\pi}c} \cdot e^{-\frac{1}{2\sigma_{nat}^2}(\ln c - \ln \mu_{nat})^2} + \frac{(1-A) \cdot t_N}{\sigma_{inf}\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2\sigma_{inf}^2}(c - \mu_{inf})^2} \right\} \quad (3)$$

in cui t_N è un parametro di troncamento della distribuzione Normale. L'introduzione di un troncamento inferiore in corrispondenza di un valore nullo di concentrazione risulta in $t_N = 0.5$.

1.3.2 Pre-selezione (PS)

Il metodo viene proposto dagli Autori come una procedura semplificata alla quale ricorrere nei casi in cui si ritenga di poter disporre di una conoscenza modesta delle caratteristiche idrochimiche del corpo idrico in esame e non si consideri opportuno, pertanto, affrontare analisi più sofisticate. La metodologia consiste nel selezionare, all'interno dell'insieme di dati disponibili, i campioni che, soddisfacendo determinati criteri, possano essere ritenuti non soggetti ad influenza antropica. In corrispondenza di ciascun punto di controllo viene calcolata la mediana delle concentrazioni selezionate della specie chimica in esame. Sono solitamente scelti come rappresentativi del valore di NBL, in relazione al grado di conoscenza del sistema idrochimico, il 90°, 95° o 97.7° percentile. Wendland et al. (2005), ad esempio, propongono la scelta del 90° percentile dei valori mediani di ciascun punto di controllo. La selezione dei campioni si basa sulla concentrazione di alcune specie considerate, indicatrici di influenza antropica. I criteri tipicamente adottati come indicatori di influenza antropica sono: (a) concentrazione di cloruri > 1000 mg/L; (b) concentrazione di nitrati > 10 mg/L; (c) concentrazione ione ammonio > 0.5 mg/L.

Possono essere considerati ulteriori criteri di esclusione (e.g., condizioni redox, ossigeno disciolto, solfati) per rendere massima la possibilità di raggruppare dati omogenei (e.g., Hinsby e Condeso de Melo, 2006; Hinsby et al., 2008).

Vengono esclusi anche i campioni che presentano evidenze di contaminazione antropica, quali, ad esempio la presenza di pesticidi.

Nelle applicazioni di seguito riportate, relative ai corpi idrici sotterranei dell'Emilia-Romagna, si è considerato che lo ione ammonio non rientri tra i parametri indicatori di influenza antropica. La

scelta è stata motivata dall'evidenza che l'analisi dei carotaggi disponibili ha indicato la presenza di paleo-torbe indecomposte di entità variabile con la profondità.

Questo determina il riscontro di significative concentrazioni di ione ammonio, superiori al limite di normativa, attribuibili, nello specifico contesto in esame, a cause naturali.

1.3.3 Individuazione dei valori soglia (TV)

Il valore soglia (TV) può essere stimato (Muller et al., 2006) per ciascuna specie chimica in esame confrontando NBL con lo standard di riferimento del corpo idrico recettore (REF). In generale, i valori di riferimento vengono desunti dalle norme per la potabilità delle acque (DWS - Drinking Water Standard) e dagli standard di qualità ambientale (EQS - Environmental Quality Standard). Vengono individuate le seguenti casistiche: (a) se $NBL < REF$, allora $TV = (REF + NBL) / 2$; (b) se $NBL \geq REF$, allora $TV = NBL$.

Nel presente lavoro sono considerati, quali valori di riferimento per ciascuna specie chimica considerata, le concentrazioni fissate dal D. Lgs. 30/09.

2. L'arsenico in corpi idrici estesi della Regione Emilia-Romagna

Le metodologie statistiche globali descritte sono state applicate a diversi corpi idrici confinati di pianura della regione Emilia-Romagna, in particolare a corpi idrici caratterizzati da ampia estensione areale e significativo numero di punti di monitoraggio (si vedano gli studi di Molinari et al., 2012; Regione Emilia-Romagna, 2015a, b). Vengono di seguito descritti i risultati ottenuti in relazione all'analisi della specie chimica arsenico (As). Quest'ultima è risultata di particolare interesse, in quanto individuata fra le specie chimiche presenti in concentrazioni tali da compromettere potenzialmente il raggiungimento di uno stato chimico "buono" ai sensi della Direttiva 2000/60/CE e del D.Lgs 30/2009 in tre corpi idrici confinati di pianura arealmente estesi e denominati 0610, 0630, 2700 (Regione Emilia Romagna, 2010). Un resoconto esaustivo degli studi effettuati è contenuto nei lavori di Molinari et al. (2012, 2013, 2014, 2015; Regione Emilia-Romagna, 2015b), dei quali si presenta una sintesi.

Studi effettuati sui suoli dell'Emilia-Romagna (e.g., Zavatti et al., 1995) hanno messo in evidenza la presenza, nella matrice solida, di elevate concentrazioni di As potenzialmente riconducibili a cause naturali. La variazione locale del potenziale redox è stata considerata come una delle cause all'origine di elevate concentrazioni di As riscontrate in campioni di acque sotterranee (e.g., Marcaccio e Martinelli, 2014).

La Fig. 1 mostra la localizzazione e l'estensione areale dei corpi idrici in esame all'interno della Regione Emilia-Romagna. I corpi idrici 0610 e 0630 si collocano nell'ambito della porzione confinata superiore del sistema acquifero regionale, mentre il corpo idrico 2700 si estende a maggiori profondità, all'interno della porzione confinata inferiore (Regione Emilia-Romagna, 2010).



Fig. 1 – Estensione areale dei corpi idrici analizzati nella regione Emilia-Romagna (a) porzione confinata superiore – corpi idrici 0630 e 0610 e (b) porzione confinata inferiore – corpo idrico 2700 - del sistema acquifero.

I valori mediani del potenziale di ossidoriduzione disponibili per il periodo 1987-1998 indicano condizioni progressivamente più riducenti con la profondità (+36 mV nel 0630, +10mV nel 0610, +3 mV nel 2700). Questo è consistente con (a) la presenza di paleo-torbe (Amorosi et al., 1996; Cremonini et al., 2008) e materia vegetale osservata in carote campionate e (b) il riscontro di forme

ridotte di azoto (NH_4) nelle acque. In relazione alla localizzazione all'interno del sistema acquifero, i corpi idrici sono soggetti a diverse condizioni di impatto antropico in termini di emungimenti. All'aumentare della profondità, inoltre, diminuisce la concentrazione di sostanze potenzialmente contaminanti in funzione dell'intervento di fenomeni di attenuazione naturale.

L'analisi condotta si è basata su serie storiche di valori di concentrazione rilevati in corrispondenza di stazioni della rete di monitoraggio regionale gestita da Arpa Emilia-Romagna (Agenzia regionale per la prevenzione, l'ambiente e l'energia dell'Emilia-Romagna).

La Tab. 1 elenca profondità media, spessore medio ed estensione areale dei tre corpi idrici, unitamente al numero di stazioni di misura disponibili per l'analisi dei valori di concentrazione di As.

Tab. 1 – Estensione e principali caratteristiche dimensionali dei tre corpi idrici in esame.

Corpo idrico	Profondità media (m)	Spessore medio (m)	Area (km^2)	Numerosità stazioni
0610	75	130	2928	90
0630	65	110	1995	75
2700	200	180	6934	55

Le analisi hanno interessato serie di dati misurati su base semestrale in un intervallo temporale pari a 20 anni, dal 1987 al 2008. I dati sono stati analizzati utilizzando le metodologie statistiche globali della CS e PS descritte al precedente paragrafo.

La Fig. 2 mostra la distribuzione di frequenza relativa di As per i tre corpi idrici in esame unitamente alle distribuzioni $f_{nat}(c)$, $f_{inf}(c)$ e $((f_{nat}(c) + f_{inf}(c)))$. In Tab. 2 sono riassunti i valori di NBLs calcolati tramite CS (NBL_{10}^{CS} e NBL_{90}^{CS}) e PS (NBL_{90}^{PS}) e i TVs associati a NBL_{90}^{CS} .

Si osserva che, mentre per i corpi idrici 0630 e 2700 i valori stimati di NBLs tramite le due metodologie sono confrontabili, il valore di NBL calcolato tramite PS per il corpo idrico 0610 risulta molto più elevato. Tale risultato è consistente con elevati contenuti in As riscontrati all'interno della matrice solida (Zavatti et al., 1995; Marcaccio e Martinelli, 2014), principalmente in corrispondenza del corpo acquifero 0610 dove non sempre i valori di As in soluzione risultano correlabili con le concentrazioni di As nell'acquifero.

L'analisi di Fig. 2 mostra che le frequenze più elevate sono associate a basse concentrazioni (inferiori a $5 \mu\text{g/L}$). Questo risulta in una distribuzione Log-Normale maggiormente concentrata attorno a valori bassi e in una distribuzione Normale con elevata varianza.

I valori stimati di NBL elencati in Tab. 2 non risultano consistenti con (1) le concentrazioni di As rilevate nella matrice solida degli acquiferi esaminati, (2) l'effetto di eventuali processi di attenuazione naturale e (3) la diminuzione degli emungimenti con l'aumentare della profondità. Si noti, ad esempio, che il valore di NBL_{90} associato al corpo idrico più profondo (2700) è inferiore rispetto al valore stimato per il corpo idrico superficiale (0610). Questi riscontri supportano l'idea che la complessa dinamica di As non sia completamente rappresentata mediante il ricorso a metodi statistici globali di questo tipo.

Tab. 2 – Valori di NBLs e TVs ottenuti da applicazione della (2). Il valore di riferimento per As è $10 \mu\text{g/L}$.

Corpo idrico	0610	0630	2700
$NBL_{90}^{PS} [\mu\text{g/L}]$	33	4	4
$NBL_{10}^{CS} [\mu\text{g/L}]$	2	1	3
$NBL_{90}^{CS} [\mu\text{g/L}]$	9	4	7
TV $[\mu\text{g/L}]$	9	7	8

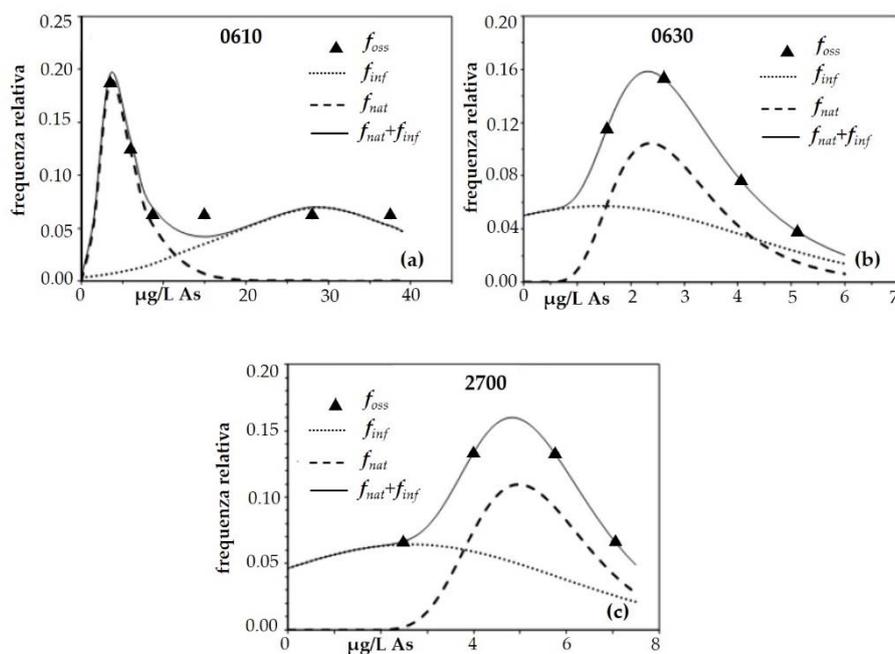


Fig. 2 – Risultati ottenuti mediante l'applicazione di CS per i corpi idrici (a) 0610, (b) 0630 e (c) 2700.

Al fine di definire con maggior precisione e significatività il livello naturale di As nelle acque e, conseguentemente, il relativo valore soglia, sono stati studiati, mediante prove sperimentali a scala di laboratorio, i meccanismi di rilascio dell'elemento dalla matrice solida verso la matrice acqua in relazione a variazioni di potenziale redox. Gli approfondimenti sperimentali si sono basati sull'idea che le variazioni di potenziale redox possono essere considerate come in grado di innescare processi di dissoluzione di ossidi ed idrossidi di ferro, con un conseguente aumento della concentrazione di As e Fe presente in acqua (e.g., Smedley e Kinniburgh, 2002).

Nel corso delle prove sperimentali condotte, campioni di sedimento caratterizzato naturalmente da significative concentrazioni di As nella matrice solida, preliminarmente saturati con acqua, sono stati soggetti a variazioni controllate delle condizioni redox. Sono stati rilevati in continuo parametri fisici e fisico-chimici e sono stati effettuati campionamenti dell'acqua per determinare le variazioni nel tempo di concentrazione delle specie chimiche rilasciate in acqua.

La successiva caratterizzazione mineralogica della matrice solida ha permesso di supportare l'interpretazione dei risultati consentendo di giungere ad una modellazione dei principali processi geochimici nei quali viene coinvolto l'arsenico nel passaggio dalle fasi solide alla matrice acquosa e viceversa.

I campioni di terreno utilizzati nella fase sperimentale sono stati prelevati in corrispondenza di un sondaggio localizzato in prossimità di una stazione di monitoraggio delle acque sotterranee caratterizzata da elevate concentrazioni di As nelle acque. A seguito di una prima caratterizzazione di tipo granulometrico e chimico finalizzata a stabilire il contenuto in As e altri metalli a profondità rappresentative sia dell'acquifero principale in esame, sia degli spessori degli acquitardi a questo sovrastante e sottostante, sono state scelte matrici solide rappresentative delle profondità di 48.25 m (matrice solida A e D), 73.50 m (matrice solida B) e 74.50 m (matrice solida C).

Il contenuto più elevato in As è stato riscontrato in corrispondenza delle profondità di 48.25 m e 74.50 m, localizzate rispettivamente nell'acquifero principale e nel sottostante acquitardo. Il campione prelevato alla profondità di 48.25 m è stato suddiviso in due ulteriori campioni in relazione alla composizione granulometrica, denominati matrice solida A e D. La matrice solida A

presenta granulometria sabbiosa e rappresenta l'89% del volume totale del campione. La matrice solida D, a differenza delle altre matrici analizzate, è costituita da sostanza organica di origine vegetale che costituisce lo scheletro solido non passante al setaccio di 2 mm. La Tab. 3 mostra, per ciascuna matrice solida, il contenuto totale di metalli.

Tab. 3 – Concentrazione totale di metalli nelle matrici solide analizzate.

Elemento (mg/Kg)	Matrice solida			
	A	B	C	D
Al	17508.7	8834.7	54493.3	5669
As	15.3	36.0	49.4	225.2
B	21.7	<20	59.9	13.7
Cd	<0.2	<0.2	0.2	0.22
Cr	38.7	21.4	99.7	28.2
Fe	23406.7	13982.0	39246.7	42590
Pb	6.4	4.8	17.6	6.1
K	3533.3	1906.7	15800.0	1896.7
Mn	730.5	849.7	750.3	203.7
Ni	28.5	20.4	86.0	20.0
Cu	10.4	6.9	35.0	18.2
Na	233.3	168.3	676.7	1110
Zn	32.8	36.3	130.6	22.8
Ca	69333.3	60666.7	40733.3	63566.7
Mg	5703.3	4216.7	9633.3	2473.7

Vengono di seguito descritti i risultati ottenuti dalle prove di rilascio alla scala di laboratorio effettuate sulle matrici A e D (per ulteriori approfondimenti si rimanda allo studio di Molinari et al., 2013).

Le analisi difrattometriche hanno evidenziato che la matrice A è costituita principalmente da quarzo, calcite, gesso, plagioclasio, feldspato, mica e clorite. Queste denotano anche la presenza di un picco che potrebbe essere consistente con tracce di goethite in grado, quando associata a quarzo, di assorbire As (Smedley e Kinniburgh, 2002 e riferimenti ivi inclusi).

La Fig. 3 mostra il sistema sperimentale utilizzato, formato da un recipiente in vetro della capacità di 2L chiuso ermeticamente con un coperchio a tenuta d'aria. All'interno sono presenti un agitatore magnetico utilizzato per omogeneizzare la soluzione acqua/soil, due elettrodi combinati per la misura di pH (Intelligent pH Electrode HI 1618D, Hanna Instruments) e ORP (Intelligent ORP Electrode HI 3620D, Hanna Instruments) e un sensore per la misura della temperatura. I dati raccolti dai sensori vengono registrati su un computer tramite data logger (HI 98150N, Hanna Instruments). Il sistema è dotato, inoltre, di un tubo di entrata del gas per regolare l'ORP. Si dosano argon (Ar) o ossigeno (O₂), rispettivamente per abbassare o aumentare l'ORP. Tutti i gas immessi e/o prodotti nel corso della prova fuoriescono dal sistema mediante una valvola di non ritorno posta sopra il coperchio e collegata al sistema mediante un tubo di plastica. Il sistema è inoltre dotato di un tubo di campionamento per la raccolta di campioni di acqua in tempi successivi al fine di analizzare le concentrazioni di arsenico in varie condizioni redox. Una siringa è stata utilizzata, inoltre, per favorire il raggiungimento delle condizioni redox stabilite mediante l'introduzione di specifici reagenti per consentire lo spostamento verso condizioni ossidanti o riducenti. Per riprodurre le condizioni di temperatura che si riscontrano in sito, il recipiente è avvolto da un tubo di tygon all'interno del quale circola acqua proveniente da un termostato regolato in modo da mantenere una temperatura costante e pari a 15 °C nel sistema durante la prova. Ulteriori dettagli sull'apparato sperimentale sono riportati in Molinari et al. (2013).

Al fine di realizzare una sperimentazione consistente con le condizioni naturali in cui si manifesta la mobilitazione dell'As, le prove di laboratorio sono state condotte utilizzando acqua prelevata dal corpo idrico da cui sono stati estratti i campioni di terreno utilizzando uno dei punti di monitoraggio regionale. Ad esso è associata una serie storica di 20 anni di osservazioni ed i valori di concentrazione rilevati suggeriscono l'assenza di influenze antropiche locali. In particolare, la concentrazione di As rilevata è risultata quasi sempre inferiore al limite di quantificazione della metodica analitica, indicando l'assenza (o comunque la presenza in tracce) di tale elemento nell'acqua utilizzata per le prove.

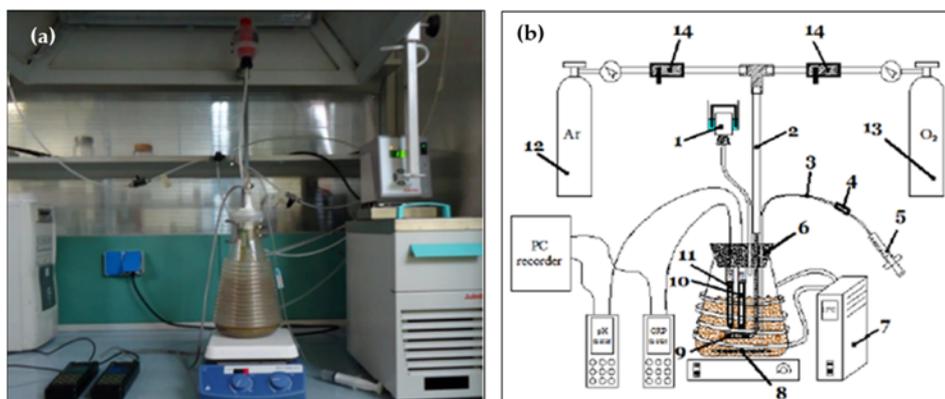


Fig. 3 – Apparato per l'esecuzione delle prove sperimentali di rilascio (a) fotografia e (b) schema: 1 valvola uscita gas, 2 tubo immissione gas, 3 tubo di campionamento/regolazione ORP, 4 valvola on/off, 5 siringa per campionamento/immissione reagenti, 6 tappo ermetico, 7 termostato, 8 agitatore magnetico, 9 membrana cilindrica per la diffusione dei gas, 10 elettrodo pH, 11 elettrodo ORP, 12 bombola di argon, 13 bombola di ossigeno, 14 valvola regolazione flusso gas.

Ciascuna prova sperimentale è stata eseguita prevedendo tre fasi successive:

1. fase riducente, mantenuta per 48 h e ottenuta immettendo ascorbato di sodio quale reagente riducente fino a raggiungere -150mV per la matrice solida A e -60 mV per la matrice solida D;
2. fase ossidante, mantenuta per 48 h, ottenuta somministrando alla miscela acqua/ suolo O_2 gassoso e H_2O_2 , quando necessario, fino a raggiungere $+150\text{ mV}$ per entrambe le matrici solide;
3. fase riducente, mantenuta per 72 h, ottenuta immettendo lo stesso agente riducente utilizzato per la fase (1) per ricondurre il sistema alle condizioni riducenti analoghe alla fase (1).

Si noti che per la matrice sabbiosa A, leggermente alcalina, è stato possibile impostare forti condizioni riducenti che non è stato possibile raggiungere per la matrice D a causa del pH acido della soluzione (associata a variazioni di pH da 5.2 a 3.9). Dopo aver posto il terreno in acqua, il recipiente è stato sigillato con un tappo ermetico in modo da riprodurre un microcosmo chiuso. Il campione è stato posto in agitazione continua durante tutte le fasi di campionamento ed immissione dei reagenti al fine di omogeneizzare la miscela acqua/ suolo.

La prova sperimentale sulla matrice A è stata condotta utilizzando 350 gr di sabbia in 1800 mL di acqua. Nel caso della matrice D sono stati utilizzati 100g di sostanza organica in 880 mL di acqua. In entrambi i casi, sulla base delle indicazioni fornite dalle prove preliminari, le matrici solide sono state reidratate preliminarmente all'esecuzione delle prove, mantenendole in acqua per due giorni. ORP, pH e temperatura sono stati automaticamente registrati nel corso della prova. Durante la prima fase riducente e la fase ossidante (fase (1) e fase (2)) i campioni d'acqua sono stati prelevati dopo 0.25, 0.75, 1.5, 2.5, 4.0, 24.0, 32.5 e 47.5 h. Nel corso della fase riducente conclusiva (fase (3)), i campioni sono stati prelevati dopo 0.25, 0.75, 1.5, 2.5, 4.0, 24.0, 32.5 e 72.5 h.

L'ORP è stato controllato durante le prime 5 ore di ogni fase e poi lasciato libero di evolvere; il pH è stato lasciato libero di evolvere nel corso dell'intera prova al fine di riprodurre le condizioni naturali di campo.

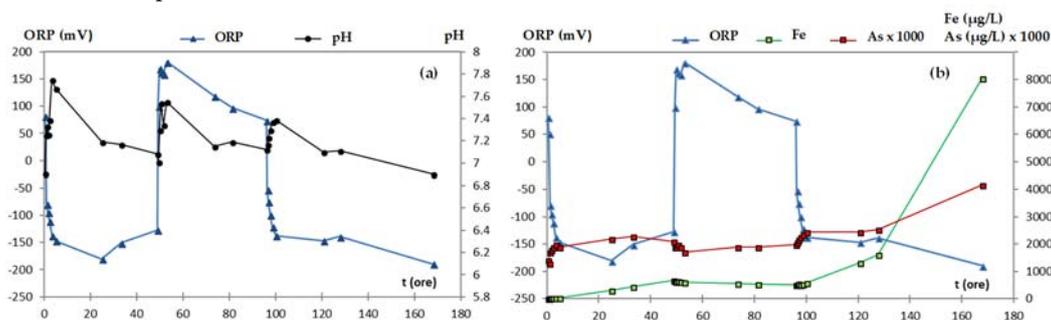


Fig. 4 – Variazioni nel tempo di (a) ORP e pH e (b) ORP, Fe e As, nel corso della prova sulla matrice solida A (sabbia).

La Fig. 4a mostra l'andamento nel tempo di ORP e pH misurati nel corso della prova condotta sulla matrice solida A. Sono chiaramente visibili le fasi ossidante e riducenti. Si nota una modesta variazione di pH, contenuta nell'intervallo 6.9-7.7. Raggiunto il valore di ORP stabilito (± 150 mV, positivo o negativo a seconda della fase), il sistema è lasciato libero di evolvere naturalmente e gli andamenti di ORP e pH possono essere considerati il risultato di processi naturali. Le concentrazioni di As e Fe osservate nel corso degli esperimenti sono mostrate in Fig. 4b. Il rilascio di As appare favorito da bruschi cambiamenti da condizioni riducenti ad ossidanti e dal persistere di condizioni riducenti. I dati mostrano una buona correlazione fra As e Fe, consistente con i risultati di Nickson et al. (2000) e Anawar et al. (2003). L'andamento riscontrato conferma il ruolo determinante delle fasi minerali di Fe sulla mobilità di As sia in condizioni ossidanti che riducenti. La concentrazione di As: (a) aumenta all'incirca linearmente nel corso del brusco cambiamento iniziale da condizioni ossidanti a riducenti, (b) continua ad aumentare, anche se con tasso inferiore, in entrambe le fasi riducenti in cui l'ORP è lasciato libero di evolvere, (c) aumenta notevolmente (in maniera non lineare) in presenza di condizioni fortemente riducenti.

L'andamento di As e del pH osservato è consistente con lo studio di Stumm e Morgan (1996) che ha mostrato come l'adsorbimento di arseniato su superfici di ossidi di Fe aumenti quando la carica netta della superficie passa da positiva a negativa. La diminuzione osservata nelle concentrazioni di arsenico è coerente anche con lo studio di Fuller et al. (1993) che ha evidenziato un iniziale rapido adsorbimento (che si verifica in meno di 5 minuti) seguito da un continuo adsorbimento della durata di almeno 8 giorni a causa della diffusione di As attraverso i siti di adsorbimento delle superfici di $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

In conseguenza dell'elevata capacità di adsorbimento di As da parte degli ossidi di Fe, favorita dalle indotte condizioni ossidanti, è lecito attendersi una diminuzione delle concentrazioni di As in acqua durante la successiva fase ossidante con evoluzione libera dell'ORP. Contrariamente a tale meccanismo, il lieve aumento della concentrazione di As disciolto durante questa fase sperimentale (Fig. 4b) è consistente con la leggera riduzione dell'ORP verificatasi durante la fase di ossidazione a causa di possibili processi riducenti che possono essersi verificati nel sistema, anche in presenza di condizioni complessivamente ossidanti.

Un riconosciuto meccanismo del rilascio di As è la dissoluzione riduttiva della matrice solida degli ossi-idrossidi di Fe(III) (Nickson et al., 2000; Anawar et al., 2003). La Fig. 4b mostra che un contenuto rilascio di Fe, che rappresenta la frazione rapidamente scambiabile, è avvenuto durante il primo giorno in cui il sistema è stato portato e successivamente mantenuto in condizioni riducenti. Non si sono osservati, invece, rilasci significativi di Fe durante la fase di ossidazione, in coerenza con i meccanismi precedentemente discussi. Un significativo aumento della concentrazione di Fe è stato osservato in corrispondenza del passaggio alla terza fase sperimentale, quando il sistema è stato nuovamente riportato in condizioni riducenti.

La Fig. 5a presenta le variazioni di ORP e pH osservate nel corso della prova sperimentale condotta sulla matrice solida D. La prova è stata condotta in condizioni acide, consistenti con la possibile presenza di acidi umici associati alla sostanza organica di origine vegetale che forma la matrice solida D. La Fig. 5b mostra la variazione nel tempo delle concentrazioni di As e Fe. I rilasci di As e Fe ottenuti da tale prova sono notevolmente superiori (un ordine di grandezza maggiore) rispetto a quelli ottenuti dalle prove precedenti. Questo è consistente con le proprietà della sostanza organica, in grado di interagire con i metalli e i siti superficiali comportandosi come un substrato in grado di trasportare elettroni tra specie redox inerti o tra microrganismi e altre specie ioniche (Scott et al., 1998).

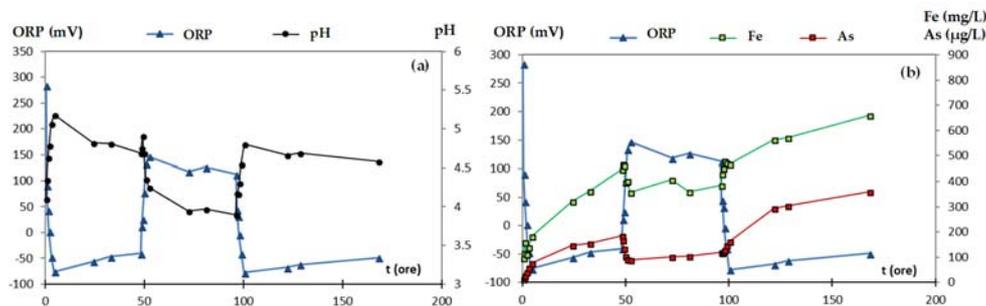


Fig. 5 – Variazioni nel tempo di (a) ORP e pH e (b) ORP, Fe e As, nel corso della prova sulla matrice solida D (sostanza organica di origine vegetale).

Gli andamenti osservati in questa prova sono simili a quelli osservati nell'esperimento condotto sulla matrice solida A. I valori misurati sono coerenti con (a) il maggiore contenuto di As caratterizzante la matrice solida D e (b) il ruolo catalizzatore svolto dalla sostanza organica sia in condizioni ossidanti che riducenti (Senesi e Steelink, 1989; Perlinger et al., 1996).

Le concentrazioni relativamente elevate osservate al termine di ogni fase riducente sono consistenti con la decomposizione della sostanza organica, indotta dalla diminuzione della concentrazione di O_2 disciolto. Ciò ha portato a un aumento della CO_2 disciolta, incrementando la denitrificazione. In condizioni riducenti Fe e As sono presenti nelle loro forme solubili, Fe(II) e As(III). L'aumento della concentrazione di As disciolto è consistente con la sostituzione dell'As presente sui siti di adsorbimento da parte di anioni competitivi (ad esempio, HCO_3^-).

Le elevate concentrazioni di As disciolto durante la prova hanno evidenziato la significativa capacità di rilascio da parte della matrice solida organica naturale. A seguito del brusco cambiamento nelle condizioni redox verso condizioni ossidanti, le concentrazioni di As sono diminuite molto rapidamente per poi mostrare una lieve tendenza all'aumento. Questa osservazione è consistente con l'adsorbimento di As sugli ossi-idrossidi di ferro e la possibile formazione di complessi acquosi favoriti dalla capacità di legame della sostanza organica.

Il rapido rilascio di Fe osservato il primo giorno, nel corso del quale sono state indotte e mantenute condizioni anaerobiche, rappresenta la frazione del metallo, legato alla sostanza organica di origine vegetale, rapidamente scambiabile. Dopo 24 ore dalle indotte condizioni riducenti, per effetto della degradazione anaerobica della sostanza organica, si ha la dissoluzione dei minerali ferrosi presenti in tracce e la rottura dei legami che collegano i complessi di Fe alla materia organica. Coerentemente con questi due meccanismi, è stato osservato, al termine del primo stadio riducente, un consistente aumento di concentrazione di Fe. Successivamente si è osservata una rapida diminuzione della concentrazione di Fe durante la transizione verso condizioni ossidanti, coerentemente con l'ossidazione del Fe e lo sviluppo di processi di legame sulla sostanza organica. A questo andamento segue una variazione nei valori di concentrazione di Fe intorno a circa 380 mg/L durante la fase 2. L'andamento è coerente con il possibile insorgere di processi di precipitazione degli idrossidi di ferro trasferiti in soluzione mediante ossidazione aerobica della sostanza organica.

La concentrazione di ferro in soluzione aumenta significativamente durante la transizione alla terza fase (riducente) e continua ad aumentare con un andamento approssimativamente lineare quando le condizioni riducenti sono stabili e persistono per lungo tempo. Questo comportamento è compatibile con diversi processi: (a) ridissoluzione degli ossidi di Fe, (b) rilascio dei complessi acquosi legati alla sostanza organica durante la precedente fase ossidante, oppure (c) rilascio di complessi acquosi a seguito della degradazione anaerobica della sostanza organica.

Anche in questo caso è stata osservata una buona correlazione tra le concentrazioni di As e Fe. Questo suggerisce che la mobilità di As possa dipendere dalle dinamiche del Fe anche in presenza di sostanza organica, in accordo con Redman et al. (2002). Questo comportamento potrebbe essere legato alla grande disponibilità di siti di adsorbimento dell'As in presenza di condizioni ossidanti che potrebbero mobilizzare As in ambienti riducenti.

In base alle dinamiche descritte si osserva che le concentrazioni di As disciolto rilevate alla scala di campo, potrebbero essere correlate ai processi avvenuti in falda secondo diversi meccanismi, quali la dissoluzione o il desorbimento. L'arsenico disciolto potrebbe essere stato fissato sulla sostanza vegetale in un primo momento ed essere stato successivamente mobilizzato in relazione a un cambiamento locale nelle condizioni redox delle acque sotterranee indotto da cause naturali o attività antropiche. Va osservato, inoltre, che le concentrazioni misurate in soluzione durante la terza fase sperimentale sono state più elevate di quelle associate alla prima fase riducente, nonostante la presenza di condizioni riducenti simili. Gli esperimenti condotti hanno evidenziato che questo meccanismo potrebbe dipendere dalla durata e dall'entità della transizione tra le diverse fasi redox.

3. Conclusioni

I risultati del presente studio consentono di supportare l'importanza del ruolo della determinazione degli NBLs nella valutazione dello stato di qualità ambientale degli acquiferi, nonché di valutare l'applicabilità di metodi statistici globali ai fini della determinazione degli NBLs e dei relativi valori soglia. Nel caso proposto, relativo alla specie chimica As, si è osservato che le stime delle concentrazioni di fondo ottenute tramite l'applicazione di tali metodologie non sono risultate totalmente confrontabili con le caratteristiche idrogeologiche del sistema acquifero in esame. Gli approfondimenti sperimentali riassunti in questo studio, tesi ad una più dettagliata comprensione dei processi di rilascio di As, hanno permesso di evidenziare i meccanismi di interazione fra matrice solida e acque sotterranee. Tali evidenze suggeriscono che, in presenza di particolari e locali condizioni redox, le elevate concentrazioni di As riscontrate nelle acque sotterranee possono essere correlate a processi di origine naturale che si esplicano al variare delle condizioni redox. In tali condizioni la presenza di sostanza organica di tipo vegetale può svolgere un ruolo importante nell'influenzare le dinamiche di mobilizzazione di tale specie chimica.

Bibliografia

1. Amorosi A., Farina M., Severi P., Preti D., Caporale L., Di Dio G. "Genetically related alluvial deposits across active fault zones: an example of alluvial fan-terrace correlation from the upper Quaternary of the southern Po Basin, Italy", *Sediment. Geol.*, 102, 275-295, 1996
2. Anawar H.M., Akaib J., Komakic K., Teraod H., Yoshiokae T., Ishizukaf T., Safiullahg S., Kato K. "Geochemical occurrence of arsenic in ground water of Bangladesh: sources and mobilization processes", *J. Geochem. Explor.*, 77, 109-31, 2003
3. BRIDGE - Background cRiteria for the IDentification of Groundwater Thresholds, 2007
4. Cremonini S., Etiopie G., Italiano F., Martinelli G. "Evidence of possible enhanced peat burning by deep-origin methane in the Po River delta Plain (Italy)", *J. Geol.* 116, 401-413, 2008
5. Decreto Legislativo n. 30 del 16 marzo 2009 "Attuazione della direttiva 2006/118/CE, relativa alla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento", *Gazzetta Ufficiale* n. 79 del 4 Aprile 2009
6. Decreto Ministeriale 6 luglio 2016 "Recepimento della direttiva 2014/80/UE della Commissione del 20 giugno 2014 che modifica l'allegato II della Direttiva 2006/118/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio sulla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento", (16a05182) pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n.165 del 16 luglio 2016
7. Direttiva 2000/60/EC - Water Framework Directive (WFD) "Direttiva del Parlamento europeo e del Consiglio del 23 Ottobre 2000 che istituisce un Quadro per l'azione comunitaria in materia di acque", pubblicato nella *GUCE* del 22.12.2000
8. Direttiva 2006/118/EC - GroundWater Daughter Directive (GWDD) "Direttiva del Parlamento europeo e del Consiglio del 12 Dicembre 2006 sulla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento", pubblicato nella *GUCE* del 27.12.2006
9. Direttiva 2014/80/EU della Commissione del 20 giugno 2014 che modifica l'allegato II della direttiva 2006/118/CE del Parlamento europeo e del Consiglio sulla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento, pubblicato nella *GUCE* del 21.06.2014
10. Edmunds W.M., Shand P. "Natural Groundwater quality", Oxford, Blackwell Publishing Ltd., 469 pp, 2008
11. Edmunds W.M., Shand P., Hart P., Ward R.S. "The natural (baseline) quality of groundwater: a UK pilot study", *Sci. Total Environ.*, 310, 25-35, 2003
12. Fuller C.C., Davis J.A., Waychunas G.A. "Surface chemistry of ferrihydrite: part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 2271-82, 1993
13. Hinsby K., Condeso de Melo M.T. "Application and evaluation of a proposed methodology for derivation of groundwater threshold values-a case study summary report", in: Report to the EU project "BRIDGE", Deliverable D22, 2006
14. Hinsby K., Condeso de Melo M.T., Dahl M. "European case studies supporting the derivation of natural background levels and groundwater threshold values for the protection of dependent ecosystems and human health", *Sci. Total Environ.*, 401(1-3), 1-20, 2008
15. Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale "Linee guida per la determinazione dei valori di fondo per i suoli e per le acque sotterranee", Delibera del Consiglio S.N.P.A., Manuali e linee guida 174/2018, Roma, 2017
16. Marcaccio M., Martinelli G.. "Il monitoraggio dell'arsenico nelle acque sotterranee dell'Emilia-Romagna. In: Esperienze e prospettive nel monitoraggio delle acque sotterranee. Il contributo dell'Emilia-Romagna". (Farina M., Marcaccio M., Zavatti A. (Eds.)), Pitagora Ed., Bologna, 354-373, (ISBN 88-371-1859-7)
17. Molinari A., Guadagnini L., Marcaccio M., Guadagnini A. "Natural background levels and threshold values of chemical species in three large-scale groundwater bodies in Northern Italy", *Sci. Total Environ.* 425, 9-19, 2012, doi:10.1016/j.scitotenv.2012.03.015
18. Molinari A., Guadagnini L., Marcaccio M., Straface S., Sanchez-Vila X., Guadagnini A. "Arsenic release from deep natural solid matrices under experimentally controlled redox conditions", *Sci. Total Environ.*, 444, 231-240, 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.11.093
19. Molinari A., Ayora C., Guadagnini L., Marcaccio M., Sanchez-Vila X., Guadagnini A. "Geochemical modeling of arsenic release from a deep natural solid matrix under alternated redox conditions", *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 21, 1628-1637, 2014, doi: 10.1007/s11356-013-2054-6
20. Molinari A., Guadagnini L., Marcaccio M., Guadagnini A. "Arsenic fractioning in natural solid matrices sampled in a deep groundwater body", *Geoderma*, 247, 88-96, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.02.011>
21. Muller D., Blum A., Hart A., Hookey J., Kunkel R., Scheidleder A., Tomlin C., Wendland F. "Final proposal for a methodology to set up groundwater threshold values in Europe", in: Report to the EU project BRIDGE, Deliverable D18, 2006
22. Nickson R.T., McArthur J.M., Ravenscroft P., Burgess W.G., Ahmed K.M. "Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal", *Appl. Geochem.*, 15, 403-13, 2000
23. Perlinger J., Angst W., Schwarzenbach R.P. "Kinetics of reduction of hexachloroethane by juglone in solutions containing hydrogen sulfide", *Environ Sci Technol*, 30, 3408-17, 1996

24. Redman A.D., Macalady D., Ahmann D. "Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite", *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2889-96, 2002
25. Regione Emilia-Romagna - Delibera di Giunta n. 350 del 8/02/2010 "Approvazione delle attività della Regione Emilia-Romagna riguardanti l'implementazione della Direttiva 2000/60/CE ai fini della redazione ed adozione dei Piani di Gestione dei Distretti idrografici Padano, Appennino settentrionale e Appennino centrale", 2010
26. Regione Emilia-Romagna - Delibera di Giunta n. 1781 "Aggiornamento del quadro conoscitivo di riferimento (carichi inquinanti, bilanci idrici e stato delle acque) ai fini del riesame dei Piani di Gestione Distrettuali 2015-2021. All. 3 - Concentrazioni anomale di sostanze pericolose per discriminare la componente naturale da quella antropica nei corpi idrici sotterranei di pianura", a cura di Marcaccio M., Guadagnini A., Molinari A., Guadagnini L., 2015a
27. Regione Emilia-Romagna - Delibera di Giunta n. 1781 "Aggiornamento del quadro conoscitivo di riferimento (carichi inquinanti, bilanci idrici e stato delle acque) ai fini del riesame dei Piani di Gestione Distrettuali 2015-2021", All. 4 - Valori di fondo naturale di arsenico negli acquiferi profondi di pianura per classificare lo stato chimico delle acque sotterranee", a cura di Marcaccio M., Guadagnini A., Molinari A., Guadagnini L., 2015b
28. Scott D.T., McKnight D.M., Harris B.E.L., Kolesar S.E., Loveley D.R. "Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humic-reducing microorganisms", *Environ Sci Technol*, 32, 2984-91, 1998
29. Senesi N., Steelink C. "Application of ESR spectroscopy to the study of humic substances. In: Hayes MHB, editor. *Humic substances II. Search for the structure*", 373-408, Chichester, Wiley, 1989
30. Smedley P.L., Kinniburgh D.G. "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters", *Appl. Geochem.*, 17, 517-68, 2002
31. Stumm W., Morgan J.J. "Aquatic chemistry" 3rd ed., New York, Wiley, 1996
32. Walter T. "Determining natural background values with probability plots. EU Groundwater Policy Developments", Conference, UNESCO, Paris, France, 13-15 Nov 2008
33. Wendland F., Hannappel S., Kunkel R., Schenk R., Voigt H.J., Wolter R. "A procedure to define natural groundwater conditions of groundwater bodies in Germany", *Water Sci. Technol.*, 51(3-4), 249-257, 2005
34. Zavatti A., Attramini D., Bonazzi A., Boraldi V., Malagò R., Martinelli G., Naldi S., Patrizi G., Pezzera G., Vandini "Quaderni di Geologia Applicata", Pitagora Editrice Bologna, 2, 301-26, 1995