

ATTIVITÀ PER LA SUPERVISIONE SCIENTIFICA  
DELL'ADEGUAMENTO DELLA RETE DI  
MONITORAGGIO, CAMPIONAMENTI E  
ANALISI NEL SITO RELATIVO ALLA DISCARICA  
DI RIFIUTI NON PERICOLOSI DELLA SOCIETÀ  
MAD S.R.L. IN LOCALITÀ CERRETO NEL  
COMUNE DI ROCCASECCA



REPORT CONCLUSIVO

Gennaio 2018

**ATTIVITÀ PER LA SUPERVISIONE SCIENTIFICA  
DELL'ADEGUAMENTO DELLA RETE DI MONITORAGGIO,  
CAMPIONAMENTI E ANALISI NEL SITO RELATIVO ALLA  
DISCARICA DI RIFIUTI NON PERICOLOSI DELLA SOCIETÀ MAD  
S.R.L. IN LOCALITÀ CERRETO NEL COMUNE DI ROCCASECCA**

**REPORT CONCLUSIVO**

**Gennaio 2018**

**Coordinamento del progetto:** Elisabetta Preziosi, Stefano Ghergo

**Attività di campionamento e analisi:** Eleonora Frollini, Daniele Parrone, David Rossi, Annamaria Zoppini, Stefano Amalfitano, Marco Melita, Nicoletta Ademollo, Giuseppe Mascolo

**Collaboratori Tecnici:** D. Mastroianni, F. Falconi, R. Cinnarella

## Sommario

1- INTRODUZIONE.....	3
2- SINTESI DEL MODELLO CONCETTUALE.....	4
3 - METODOLOGIE .....	5
3.1 Modalità di campionamento .....	5
3.2 Metodologie analitiche.....	8
Cromatografia ionica .....	8
Alcalimetria.....	8
Spettrometria di massa al plasma (ICP-MS) .....	8
Spettroscopia di emissione al plasma (ICP-OES) .....	9
Determinazione spettrofotometrica dell'azoto ammoniacale all'indofenolo.....	9
Determinazione del Carbonio Organico Disciolto (DOC).....	10
Analisi degli inquinanti organici volatili .....	10
Analisi degli IPA/PCB.....	10
Analisi degli Isotopi.....	11
Analisi degli indicatori di contaminazione fecale .....	11
Analisi della diversità funzionale delle comunità microbiche .....	12
Conta batterica mediante citometria a flusso.....	12
4 - RISULTATI.....	13
4.1 Ricostruzione andamento piezometrico .....	13

4.2 Parametri chimico-fisici .....	15
4.3 Parametri inorganici .....	17
Anioni.....	18
Metalli e cationi.....	19
4.4 Analisi isotopiche.....	21
4.5 Chimica ambientale .....	23
IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) e PCB (policlorobifenili) .....	23
VOC (composti organici volatili) .....	25
Carbonio Organico Disciolto .....	25
4.6 Microbiologia.....	26
4.7 Acque superficiali (Rio Sottile e fiume Melfa) .....	28
5 - DISCUSSIONE .....	29
6 - CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE .....	37
7 - BIBLIOGRAFIA .....	38
Allegato 1 – Parametri chimico-fisici.....	40
Allegato 2 – Anioni.....	43
Allegato 3 – Cationi ed elementi in tracce .....	46
Allegato 4 – Correlazione lineare parametri inorganici e fisico-chimici.....	50
Allegato 5 – Composti organici (IPA, PCB, VOC).....	51
Allegato 6 – Parametri microbiologici .....	57

## 1- INTRODUZIONE

Questa attività è stata svolta in seguito a quanto definito nella Determinazione G06458 del 07/06/2016 della Regione Lazio (Impianto di Roccasecca in loc. Cerreto - Chiusura del procedimento di riesame ai sensi dell'art. 29 octies D.Lgs.152/2006), che prendeva atto delle conclusioni dello studio svolto in precedenza da IRSA-CNR (2016) e relativo ad un'area più estesa. In questo studio era stato ribadito, *inter alia*, che non era possibile definire dei valori di fondo per la falda inferiore, in quanto non era disponibile un numero sufficiente di punti di osservazione per quella falda. Inoltre c'erano validi motivi per ritenere che, tra i pozzi censiti e campionati, quelli che risultavano captare la falda inferiore (10 pozzi) potessero presentare processi di miscelazione con quella superiore. Era stato inoltre sottolineato che la discrepanza tra i propri risultati e quelli misurati di altri soggetti potesse essere riconducibile sia alle modalità di campionamento che alla preparazione del campione, quindi la necessità di un protocollo condiviso. Riguardo la problematica relativa alla presenza di ferro e manganese in concentrazioni elevate, si era ribadito che queste possono essere indicatrici di processi di

contaminazione in atto che accelerano la dissoluzione di minerali che li contengono nell'acquifero, ma non costituiscono essi stessi l'inquinante. E' la degradazione di sostanza organica (di origine naturale o antropica) che produce la diminuzione di ossigeno disciolto e il conseguente rilascio accelerato dei metalli in questione in ambiente ipossico o anossico. Al momento della stesura di quel rapporto tali sostanze organiche provenienti dalle attività della discarica, quanto meno quelle previste dalla Tabella 2, All. 5 alla parte IV del D.Lgs152/2006, non erano state rilevate né dai soggetti adibiti al controllo (ARPA) né nell'ambito dell'autocontrollo.

Infine, si era ribadito come la rete di monitoraggio attuale non fosse adeguata, sia per il posizionamento di alcuni punti sia per le modalità costruttive e si era evidenziata l'opportunità di realizzare nuovi piezometri adeguati per il controllo ambientale.

Era stato quindi prescritto a MAD s.r.l. di svolgere le attività sotto riportate, sotto la supervisione di IRSA-CNR:

- Realizzare i nuovi punti di monitoraggio;
- Applicare il protocollo di campionamento allegato allo studio IRSA-CNR 2016 per tutti i controlli successivi al riesame;
- Svolgere campionamenti trimestrali per un anno dei parametri contenuti nel PMeC relativo alle acque sotterranee; al termine del monitoraggio annuale valutare i dati.

Sulla base di tali prescrizioni, IRSA-CNR ha condotto quindi quattro campagne trimestrali nei piezometri ubicati nelle proprietà di MAD s.r.l. per il monitoraggio delle acque sotterranee. Le campagne si sono svolte in ottobre 2016, febbraio 2017, maggio 2017 e settembre 2017. Preliminarmente all'avvio delle attività di monitoraggio, sono stati realizzati dalla ditta IMOS s.r.l. cinque nuovi piezometri (Pz10, Pz11, Pz12, Pz13, Pz15) la cui ubicazione era stata indicata da IRSA-CNR. Inoltre è stato recuperato un precedente foro già allestito a piezometro a tubo aperto (Pz14), portando la rete di monitoraggio a 12 punti in totale. In seguito alla chiusura del Pz01 avvenuta il 13 aprile 2017 è stato realizzato in maggio un ulteriore piezometro (Pz16). Tutte le attività di escavazione, completamento e spurgo dei nuovi piezometri sono avvenute con la supervisione di IRSA-CNR.

In questa relazione conclusiva si descrive l'aggiornamento della relazione sul sito e vengono discussi e valutati i dati al termine del periodo di monitoraggio.

## 2- SINTESI DEL MODELLO CONCETTUALE

Nel modello concettuale si fa riferimento all'assetto geologico e stratigrafico descritto nella Carta geologica d'Italia 1:50000, Foglio Ceccano 402. Lo studio svolto in precedenza nel territorio del Comune di Roccasecca (descritto estesamente nella relazione "INDAGINE PER LA DEFINIZIONE DEI VALORI DI FONDO GEOCHIMICO NATURALE...", IRSA-CNR 2016) aveva individuato, nell'area a monte dell'impianto, la presenza di due falde

sovrapposte con piezometrie sensibilmente differenti (Fig.1). La falda superiore è contenuta nei depositi fluviali del III ordine prevalentemente ghiaioso-sabbiosi (Sintema di Colfelice), quella inferiore circola nei sottostanti sedimenti lacustri del Lago Lirino (Sintema del Lago Lirino), non affioranti nell'area ma affioranti nei pressi di Pontecorvo (LRN<sub>2</sub>, subsintema di Pontecorvo) e incontrate dai sondaggi effettuati nel sito al di sotto dei depositi prevalentemente ghiaioso-sabbiosi del III ordine nella zona settentrionale (Sintema di Colfelice) o del II ordine presenti nella parte centrale e meridionale dell'impianto (Sintema di Ceprano). Le due falde sarebbero poste localmente in comunicazione attraverso perforazioni che intercettano entrambe le falde, con probabile sversamento della superiore nella inferiore. L'alimentazione di quest'ultima verosimilmente è ridotta, data la scarsità di affioramento di questo orizzonte e la presenza di coperture impermeabili che la isolano dalla falda superiore. Una possibile modesta alimentazione potrebbe derivare dalla comunicazione con la falda superiore in corrispondenza di perforazioni non eseguite a regola d'arte. Come già esposto in IRSA-CNR (2016), l'impianto è ubicato nella parte terminale del corpo idrico inferiore, e i bacini sono impostati negli orizzonti limoso-argillosi della successione lacustre sottostante i depositi fluviali sopra menzionati. I punti spia della rete intercettano prevalentemente la falda inferiore, che è il corpo idrico sotterraneo di interesse per le attività di monitoraggio; alcuni si spingono in profondità nelle argille plastiche sottostanti poiché perforati inizialmente per finalità geotecniche. Nel sito la falda superiore è scarsamente rappresentata perché si esaurisce nella parte settentrionale, a monte del bacino 4.

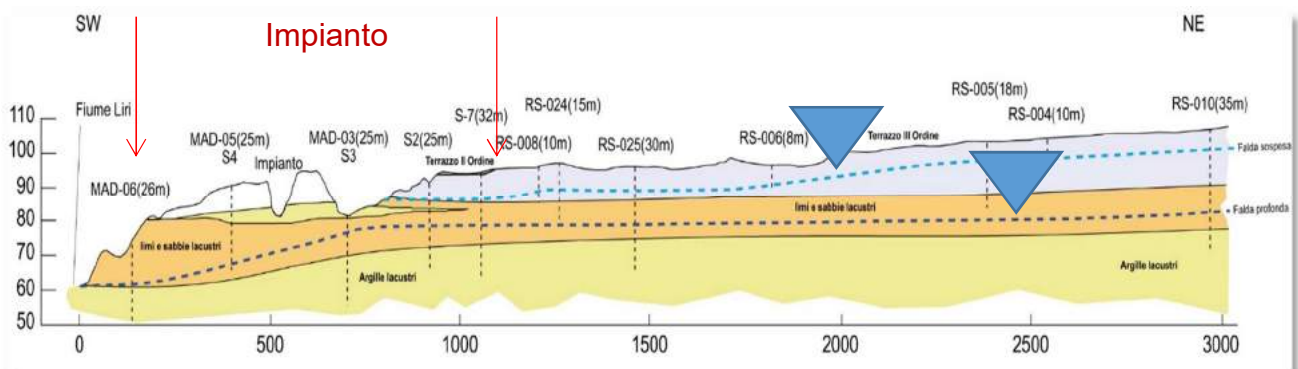


Figura 1 - Modello concettuale del sito. In celeste il Sintema di Colfelice (depositi alluvionali prevalentemente ghiaioso-sabbiosi terrazzati del III ordine), nelle tonalità del giallo i depositi lacustri con possibile distinzione tra la porzione superiore, prevalentemente limoso-sabbiosa (giallo ocra), e la porzione inferiore prevalentemente argillosa (giallo chiaro)

### 3 - METODOLOGIE

#### 3.1 Modalità di campionamento

Le modalità di campionamento sono quelle definite nell'annesso 2 allegato alla relazione conclusiva dell'indagine per la definizione dei valori di fondo geochimico naturale nel territorio di Roccasecca relativamente al sito della discarica, presentato a maggio 2016 (IRSA-CNR 2016).

Di seguito vengono forniti alcuni dettagli specifici relativi alle campagne svolte. I punti di monitoraggio considerati sono i 13 punti spia dal Pz01 al Pz16 (Fig.2); inoltre a febbraio 2017 sono state campionate, in quattro sezioni, le acque superficiali lungo il fiume Melfa e il Rio Sottile per l'analisi dei composti inorganici. Il Pz01 è stato campionato nelle campagne di ottobre 2016 e febbraio 2017; il Pz16 è stato campionato a partire da maggio 2017. I Pz05 e Pz06, per i quali lo spurgo e il campionamento risentono della scarsa produttività dei fori, e pertanto risulta molto difficile, se non impossibile, prendere dei campioni rappresentativi, sono stati campionati limitatamente ad alcune aliquote ad Ottobre 2016 (entrambi) e Maggio 2017 (solo Pz06). Nella campagna di settembre 2017 il Pz11 è stato campionato con due differenti modalità. Nella stessa campagna il Pz08 è stato ri-campionato solo per una verifica sui VOC. In tutte le campagne, il giorno precedente il campionamento si è proceduto ad uno spurgo preliminare della durata di circa 2 ore dei piezometri da campionare ("pre-spurgo"), svolto dalla ditta Grasi s.r.l. con loro strumentazione, pompa da campionamento Grundfos MP1, monitorando portata erogata e livello dinamico della falda. Il campionamento è stato effettuato il giorno successivo, dopo ulteriore spurgo di circa 30 minuti, con portate comprese tra 0,4 L/min e 6 L/min, scelte in funzione della risposta del piezometro. I dettagli sono illustrati nei singoli report trimestrali.



Figura 2 - Ubicazione dei piezometri della rete di monitoraggio di MAD s.r.l. In blu è indicato il piezometro Pz01 che è stato sigillato il 13/4/2017. Con i triangoli sono indicate le stazioni di campionamento lungo i fiumi Rio Sottile e Melfa campionate nella campagna di febbraio 2017

La misura dei parametri chimico-fisici: pH, temperatura, conducibilità elettrica, ossigeno disciolto (DO) e potenziale redox (ORP), è stata effettuata in campo, con sonda multiparametrica in cella di flusso (strumentazione *Aquaread*). I risultati completi sono riportati in Allegato 1.

Nella fase di campionamento sono state prelevate diverse aliquote per le analisi dei componenti inorganici, della composizione isotopica, dei composti organici e per le analisi microbiologiche (). Le aliquote prelevate sono le seguenti (non in tutte le campagne, vedi report trimestrali per i dettagli):

- Un'aliquota da 250 ml di campione filtrato (0,4  $\mu\text{m}$ ) per le analisi degli anioni e dell'ammoniaca;
- Un'aliquota da 100 ml di campione filtrato (0,4  $\mu\text{m}$ ) e acidificato con  $\text{HNO}_3$  per le analisi dei cationi ed elementi in traccia;
- Un'aliquota da 20 ml di campione filtrato (0,7  $\mu\text{m}$ ) e acidificato con HCl per le analisi del DOC;
- Un'aliquota da 100 mL di campione tal quale in contenitore sterile per le analisi degli indicatori fecali: Coliformi totali e *Escherichia coli* (Colilert®);
- Un'aliquota da 50 mL di campione tal quale in contenitore sterile per l'analisi della diversità funzionale delle comunità microbiche (BIOLOG-EcoPlates™);
- Due aliquote da 2 mL ognuna (di cui una fissata con formaldeide) di campione tal quale per le analisi dell'abbondanza batterica tramite la citometria a flusso;
- Due aliquote da 2.5 L di campione tal quale per le analisi dei contaminanti organici (IPA e PCB);
- Due aliquote da 20 mL di campione tal quale per le analisi dei composti organici volatili (VOC);
- 1,250 L per le analisi isotopiche ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ , Trizio).

Per il controllo della qualità della procedura di campionamento sono stati prelevati alcuni "bianchi di campo" utilizzando l'acqua MilliQ e l'attrezzatura usata per il campionamento standard. Per il bianco sono state prelevate le sole aliquote destinate all'analisi dei cationi ed elementi in traccia, degli organici, del DOC e dei VOC.

Per verificare la stabilità dei parametri misurati a breve distanza di tempo, per i piezometri di nuova costruzione, durante la seconda campagna (febbraio 2017), sono stati effettuati tre campionamenti per ciascun punto durante uno spurgo prolungato a gradini di portata crescente (4 ore circa), generalmente alla fine di ciascuno step di portata. La finalità era di verificare se il richiamo di acque di falda da settori più distali del piezometro potesse fornire risultati analitici diversi. Le analisi effettuate non mostrano differenze significative. Se ne deduce che uno spurgo effettuato fino alla stabilizzazione dei parametri è sufficiente e può fornire risultati validi ai fini della valutazione dello stato chimico della falda.

Solo il Pz11, ri-campionato per finalità metodologiche a distanza di un giorno nella campagna di Settembre 2017, ha mostrato delle differenze significative per il solo parametro arsenico.

### 3.2 Metodologie analitiche

Le analisi in laboratorio sono state condotte utilizzando i metodi descritti nel manuale “Metodi Analitici per le Acque” (APAT- IRSA-CNR 2003) edito dall’APAT con la collaborazione dell’Istituto di Ricerca sulle Acque, nonché dei metodi APHA, AWWA, WEF (1995, *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater*). Si rimanda a tali documenti per una descrizione più dettagliata.

Più precisamente, sono state utilizzate le seguenti metodiche:

#### Cromatografia ionica

Mediante cromatografo *Dionex DX-120* per la determinazione di Cloruri, Fluoruri, Bromuri, Nitrati, Nitriti, Solfati e Fosfati.

#### Alcalimetria

Bicarbonati totali tramite titolazione al metilarancio con HCl.

#### Spettrometria di massa al plasma (ICP-MS)

Mediante spettrometro di massa con sorgente al plasma induttivo (Agilent technologies 7500c) con cella di collisione nella configurazione strumentale ORS (Octupole Reaction System) per la determinazione di Alluminio, Vanadio, Cromo, Manganese, Ferro, Arsenico, Rubidio, Stronzio, Litio, Bario, Piombo, Boro, Nichel, Rame, Zinco, Uranio.

E’ stata scelta questa configurazione strumentale perché uno dei problemi maggiori della tecnica ICP-MS è quello delle interferenze spettrali isobariche, cioè di ioni/associazioni molecolari, di elementi presenti nella matrice o nel gas, che hanno la stessa massa molecolare (più precisamente lo stesso rapporto massa/carica) degli elementi da misurare.

L’ottimizzazione dei parametri strumentali è stata realizzata misurando la sensibilità e il livello degli ossidi e delle doppie cariche. La sensibilità in He mode è stata verificata misurando una soluzione certificata di 10 µg/L in HNO<sub>3</sub> all’1% degli isotopi <sup>7</sup>Li, <sup>89</sup>Y, <sup>59</sup>Co, <sup>140</sup>Ce e <sup>205</sup>Tl.

Allo scopo di valutare il risultato analitico dei metalli sono stati attivati, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti verificando le prestazioni attraverso l’analisi di materiali di riferimento certificati: *Trace Elements in Water* (NIST 1643e) e *Trace Elements in Natural Water* (NIST 1640A), ed i risultati ottenuti hanno mostrato una buona corrispondenza entro gli errori di misura tra valori certificati e valori determinati per la totalità degli elementi analizzati.

Per Fe, As e Mn, in occasione della campagna di settembre 2017, sono state effettuate tre repliche, di cui è stata riportata la media e la deviazione standard relativa % (RSD%) calcolata secondo la formula (deviazione standard)/(media)\*100.

## Spettroscopia di emissione al plasma (ICP-OES)

Mediante spettrometro *Perkin Elmer P400* per la determinazione di Calcio, Magnesio, Sodio, Potassio e Silicio. In Tab.1 sono riportati i limiti di rilevabilità strumentale per i parametri analizzati con le metodiche sopra descritte.

Tabella 1 - Limiti di rilevabilità strumentale per i parametri analizzati con le metodiche utilizzate

Parametro	Metodica	Limite di rilevabilità
<b>F</b> (mg/L)	IC	0,1
<b>Cl</b> (mg/L)	IC	0,1
<b>Br</b> (mg/L)	IC	0,1
<b>NO<sub>3</sub></b> (mg/L)	IC	0,1
<b>SO<sub>4</sub></b> (mg/L)	IC	0,1
<b>NO<sub>2</sub></b> (mg/L)	IC	0,03
<b>PO<sub>4</sub></b> (mg/L)	IC	0,05
<b>NH<sub>4</sub></b> (mg/L)	Sp. UV/VIS	0,05
<b>Na</b> (mg/L)	ICP-OES	0,1
<b>Mg</b> (mg/L)	ICP-OES	0,1
<b>K</b> (mg/L)	ICP-OES	0,1
<b>Ca</b> (mg/L)	ICP-OES	0,1
<b>Si</b> (mg/L)	ICP-OES	0,1
<b>Li</b> (µg/L)	ICP-MS	0,1
<b>B</b> (µg/L)	ICP-MS	0,5
<b>Al</b> (µg/L)	ICP-MS	0,1
<b>V</b> (µg/L)	ICP-MS	0,1
<b>Cr</b> (µg/L)	ICP-MS	0,1
<b>Mn</b> (µg/L)	ICP-MS	0,1
<b>Fe</b> (µg/L)	ICP-MS	0,4
<b>Ni</b> (µg/L)	ICP-MS	0,1
<b>Cu</b> (µg/L)	ICP-MS	0,1
<b>Zn</b> (µg/L)	ICP-MS	0,1
<b>As</b> (µg/L)	ICP-MS	0,1
<b>Rb</b> (µg/L)	ICP-MS	0,2
<b>Sr</b> (µg/L)	ICP-MS	0,2
<b>Ba</b> (µg/L)	ICP-MS	0,2
<b>Pb</b> (µg/L)	ICP-MS	0,1
<b>U</b> (µg/L)	ICP-MS	0,1

## Determinazione spettrofotometrica dell'azoto ammoniacale all'indofenolo

Gli ioni di ammonio reagiscono (a pH di 12,6) con ioni ipoclorito (questi creati in ambiente alcalino per idrolisi di ioni dicloroisocianurico) e ioni salicilato in presenza di nitroprussiato sodico come catalizzatore, per ottenere il blu indofenolo, misurabile spettrofotometricamente alla lunghezza d'onda di 690 nm. La colorazione visibile in realtà risulta verde poiché il complesso colorante blu è percepito in associazione con

la colorazione gialla causata dall'eccesso di sodio nitroprussiato. La misura è stata condotta in campo o entro le 24 ore successive al campionamento con spettrofotometro HACH DR6000 su campioni filtrati a 0.4 µm.

#### Determinazione del Carbonio Organico Disciolto (DOC)

La metodologia usata per analizzare il contenuto del Carbonio Organico Disciolto (DOC) è quella riportata nei "Manuali analitici per le Acque" (APAT - IRSA-CNR 2003). I campioni di acqua vengono filtrati immediatamente dopo il prelievo su filtri in fibra di vetro (precombusti in muffola a 480°C per quattro ore) e acidificati con HCl Suprapur 30-37%, fino a pH < 2. In queste condizioni, i carbonati e i bicarbonati vengono trasformati in CO<sub>2</sub> che viene allontanata dalla soluzione facendola gorgogliare per circa 10 minuti con un gas (aria purificata). Il campione viene quindi iniettato all'interno dell'analizzatore di carbonio totale (Shimadzu TOC-5000A) che utilizza la tecnica dell'ossidazione catalitica. La CO<sub>2</sub> gassosa viene determinata all'uscita del tubo di combustione mediante un rilevatore all'infrarosso (IR). Dalla misura dell'area del picco di assorbimento IR della CO<sub>2</sub> prodotta, corretto del bianco, si ricava la concentrazione del DOC, mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni e concentrazioni note comprese nel campo di indagine analitico. Lo standard utilizzato per la costruzione della curva di taratura è lo ftalato di potassio anidro (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>).

Solo per la campagna di ottobre 2016 è stato utilizzato un metodo differente per la determinazione del carico organico, che consiste nel misurare l'assorbimento UV a 254 nm, poiché molti composti organici assorbono i raggi ultravioletti a quella lunghezza d'onda. La misura, che non richiede la preparazione del campione né l'uso di particolari reagenti, è stata condotta su campioni filtrati a 0.4 µm e fornisce una stima in eccesso

#### Analisi degli inquinanti organici volatili

Sono stati analizzati i composti organici aromatici, alifatici clorurati cancerogeni, alifatici clorurati non cancerogeni, alifatici alogenati cancerogeni, nitrobenzeni, clorobenzeni, fenoli e clorofenoli, ammine aromatiche. Il metodo prevede l'utilizzo della tecnica dello spazio di testa dinamico (Purge and Trap) accoppiata alla Gas Cromatografia/Spettrometria di massa (metodo Composti organoalogenati volatili: metodo gascromatografico applicato allo spazio di testa dinamico, ISS.CAA.036.rev00).

#### Analisi degli IPA/PCB

Il metodo prevede la determinazione quantitativa di alcuni tra i principali IPA (naftalene, acenafte, fluorene, fenantrene, antracene, fluorantene, pirene, benzo(a)antracene, crisene, benzo(e)pirene, benzo(b)fluoroantene, benzo(k)fluoroantene, benzo(a)pirene, dibenzo(a,h)antracene, benzo(g,h,i)perilene, indeno(1,2,3-c,d)pirene) in campioni di acqua sotterranea mediante estrazione in fase solida su cartuccia adsorbente (SPE) e cromatografia liquida (HPLC) con rivelatore a fluorescenza. Il riconoscimento e la quantificazione dei singoli IPA è basata sul confronto dei tempi di ritenzione dei picchi del cromatogramma ottenuto dall'analisi dell'estratto del campione acquoso con quelli ottenuti da idonee soluzioni di riferimento.

La determinazione quantitativa degli IPA viene effettuata con le aree dei rispettivi picchi cromatografici sulla base di opportune rette di taratura di soluzioni di riferimento.

Il metodo per la determinazione dei PCB consiste nell'estrazione e preconcentrazione in fase solida (SPE) mediante cartucce adsorbenti di policlorobifenili e di pesticidi clorurati dal campione acquoso e, a seguire, nella determinazione analitica dell'estratto finale in esano mediante gascromatografia con rivelatore a cattura di elettroni (GC-ECD). Il riconoscimento e la quantificazione dei singoli congeneri è basata sul confronto dei tempi di ritenzione dei picchi del cromatogramma ottenuto dall'analisi dell'estratto del campione acquoso con quelli ottenuti da idonee soluzioni di riferimento. La determinazione quantitativa viene effettuata con le aree dei rispettivi picchi cromatografici sulla base di opportune rette di taratura di soluzioni di riferimento.

### Analisi degli Isotopi

Le analisi isotopiche su campioni di acqua "tal quale" sono state affidate ad una ditta esterna (ISO4 s.r.l., presso l'Università degli Studi di Torino). La composizione isotopica della molecola dell'acqua è determinata mediante la tecnologia Wavelength-Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy (WS-CRDS), utilizzando uno strumento L2120-i della Picarro INC. I risultati sono espressi rispetto allo standard V-SMOW2 (Craig, 1961). Sono utilizzati standard interni di laboratorio tarati rispetto gli standard internazionali W-SMOW2, SLAP e GISP. L'incertezza delle misure è di  $\pm 0.2 \text{ ‰}$  per il  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\pm 1 \text{ ‰}$  per il  $\delta^2\text{H}$ .

La composizione isotopica dei carbonati disciolti ( $\delta^{13}\text{C}$ ) è ottenuta mediante attacco acido del campione sottovuoto e successiva purificazione della  $\text{CO}_2$  prodotta mediante trappole criogeniche in una linea di vuoto. Il protocollo analitico adottato è descritto in: McCrea J. (1950) - On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. J. Chem. Phys., 18, 849-857. Il rapporto isotopico di  $\delta^{13}\text{C}$  della  $\text{CO}_2$  estratta è misurato tramite spettrometria di massa IRMS (Finnigan MAT 250). Lo standard interno di laboratorio utilizzato è l'M43, costituito da un campione di marmo di Carrara, tarato rispetto lo standard internazionale PDB. L'incertezza delle misure è di  $\pm 0.2 \text{ ‰}$ .

Il tenore in Trizio ( $^3\text{H}$ ) è determinato tramite conteggio delle emissioni  $\beta$ - con scintillatore liquido (LSC). A causa dei deboli tenori di  $^3\text{H}$  attualmente presenti nelle acque di precipitazione (e conseguentemente nelle acque sotterranee) il campione viene sottoposto ad un processo di arricchimento elettrolitico prima della misura. I risultati sono espressi in Unità Trizio (TU), corrispondenti a 1 atomo di Trizio per  $10^{18}$  atomi di idrogeno e a 0.12 Bq (o 3.23 pCi) per litro di acqua. L'errore analitico associato ad ogni misura è riportato nella tabella dei risultati.

### Analisi degli indicatori di contaminazione fecale

Per la stima dell'abbondanza cellulare di coliformi totali ed *Escherichia coli* è stato utilizzato il test Colilert®, seguendo le procedure standard per l'analisi microbiologica delle acque. Un'aliquota di campione tal quale (100 mL) è stata raccolta in contenitore sterile e analizzata entro 6 ore dal prelievo. Il campione è stato

incubato a 37°C in presenza del mezzo di coltivazione in una piastra Quanti-Tray/2000 per 24 ore. I pozzetti positivi (gialli per i Coliformi totali e fluorescenti per *E. coli*) sono stati contati e riferiti alle tabelle Quanti-Tray 2000 per la stima del numero di cellule espresso come Most Probable Number/100mL (MPN/100mL).

#### Analisi della diversità funzionale delle comunità microbiche

E' stata effettuata tramite il test BIOLOG EcoPlate™. Il test consiste nell'aggiunta del campione tal quale a micropiastre costituite da 96 pozzetti contenenti 31 sostanze organiche, in tre repliche, appartenenti a diverse classi di composti (carboidrati, aminoacidi, acidi carbossilici, amine e polimeri) ed un controllo (acqua). La piastra, è monitorata nel tempo (ogni 24 ore per 1 settimana), tramite la lettura della densità ottica (DO) a 590nm, utilizzando uno spettrofotometro con analizzatore di piastre (Perkin Elmer, Victor X3 multiplate reader). Lo sviluppo di colore nel tempo indica l'avvenuta degradazione dei substrati e, la diversa intensità del colore, il grado di attività metabolica espressa dalle comunità microbiche naturali. Per ogni lettura effettuata è stata calcolata l'assorbanza media delle 31 sostanze al fine di ottenere l'AWCD (Average Well Colour Development), parametro necessario per il confronto delle capacità funzionali dei diversi campioni. Per individuare differenze nell'utilizzo delle singole sostanze, è stata calcolata l'area sottesa dalle singole curve nell'arco delle 164 ore di incubazione. Le differenze dovute alla diversa biomassa microbica dei campioni sono state superate normalizzando l'area di ciascuna sostanza per quella dell'AWCD. La diversa capacità di utilizzo dei substrati sottintende una diversità funzionale e strutturale delle comunità microbiche. Le differenze statistiche tra le variabili dei singoli campioni sono state individuate mediante il test Kruskal-Wallis considerando una soglia di significatività  $p < 0.05$ . Per l'analisi delle variabili che maggiormente concorrono a caratterizzare i siti di campionamento sono state utilizzate le rappresentazioni grafiche nMDS (non-metric multi dimensional scaling) e PCA (Analisi delle Principali Componenti). L'analisi ANOVA è stata utilizzata per evidenziare differenze significative tra i raggruppamenti dei siti così ottenuti.

#### Conta batterica mediante citometria a flusso

I campioni di acqua sono stati analizzati tramite il citometro a flusso Apogee A50-micro (Apogee Flow System, UK), nella stessa giornata del prelievo. Seguendo i protocolli più diffusi per la quantificazione dei microorganismi acquatici (Gasol e Moran, 2015), i campioni sono stati fissati in formalina (conc. finale 2%) e marcati con SYBR Green I (1:10000, conc. finale; Molecular Probes). I segnali di scatter (forward e side scatter) e di fluorescenza verde sono stati utilizzati per l'identificazione e quantificazione di microrganismi in singola cellula e del particolato in sospensione. In base al segnale di fluorescenza è stato possibile identificare due sottogruppi cellulari caratterizzati da alto e basso contenuto di acidi nucleici rispettivamente cellule HNA e LNA.

Per stimare il numero di cellule vitali, i campioni sono stati marcate con SYBR Green I e ioduro di propidio (PI - 10  $\mu\text{g ml}^{-1}$ , conc. finale; Sigma-Aldrich), fluorescente in rosso. Le cellule con membrana intatta (cellule vive),

marcate in verde poiché impermeabili al PI, sono distinguibili sul citogramma dalle cellule con membrana danneggiata (cellule morte), marcate in rosso dal PI.

Una soluzione di biglie fluorescenti da 0.97  $\mu\text{m}$  di diametro a concentrazione nota (10  $\mu\text{l}$ ,  $\sim 10^6$  biglie  $\text{ml}^{-1}$ ; Polyscience) è stata utilizzata inizialmente per controllare e regolare le impostazioni strumentali (es., i voltaggi dei fotomoltiplicatori). Per escludere il rumore sistemico è stata impostata una soglia di 10 unità di fluorescenza sul canale verde. L'acquisizione e l'elaborazione dei dati, in scala logaritmica, sono state effettuate con il programma Apogee Histogram 2.06.

## 4 - RISULTATI

### 4.1 Ricostruzione andamento piezometrico

La profondità della falda (livello statico) è stata misurata in occasione dello scavo dei piezometri e durante le campagne di campionamento. I dati sono riportati in Fig.3.

L'andamento della superficie piezometrica nelle quattro campagne (Fig.4) è stato ricostruito a partire dalle misure del livello piezometrico statico effettuate da parte di Grasi s.r.l. nei vari piezometri prima dell'inizio del "pre-spurgo", che viene effettuato il giorno prima del campionamento. I livelli sono stati misurati anche in fase di campionamento.

In tutte le campagne si osserva un alto piezometrico in corrispondenza del Pz01 (fino alla chiusura) e del Pz07, con evidente abbassamento della piezometria da Nord verso Sud; le quote minime si osservano nella zona meridionale (Pz10, Pz11, Pz12). E' anche evidente un marcato innalzamento nel Pz01 osservato il 21 febbraio 2017, a seguito delle forti piogge nei giorni precedenti, che supporta l'ipotesi di ingresso di acqua meteorica direttamente dal Pz01. Questa osservazione ha portato alla decisione di sigillare il pozzo in questione a maggior tutela delle acque sotterranee e alla terebrazione di un nuovo piezometro ubicato ulteriormente a monte (Pz16). Tuttavia il livello piezometrico osservato in quest'ultimo risulta inferiore a quello del Pz07, pertanto pur essendo ubicato esternamente all'impianto a distanza di circa 200 m dal Pz14, non può essere considerato a monte in senso stretto.

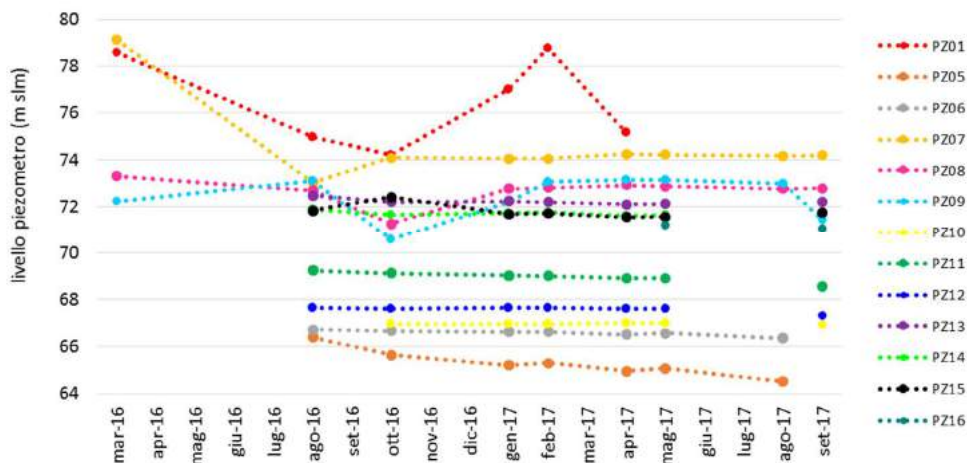


Figura 3 - Andamento del livello piezometrico misurato nei piezometri presenti nella discarica di MAD s.r.l. nelle campagne piezometriche di marzo 2016, agosto 2016, ottobre 2016, gennaio 2017, febbraio 2017, aprile 2017, maggio 2017, agosto 2017 e settembre 2017

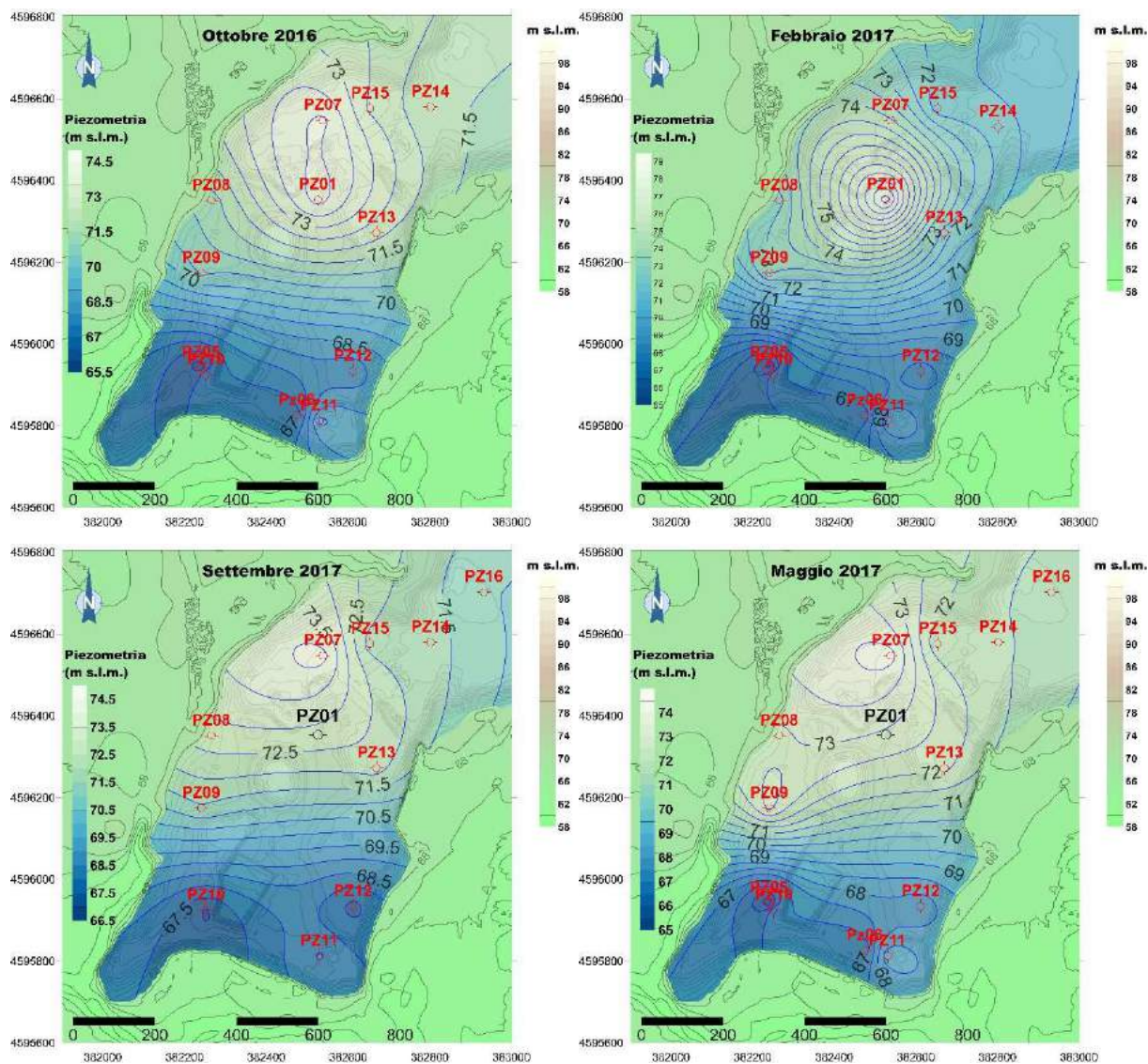


Figura 4 – Interpolazione dell'andamento piezometrico della falda misurata durante le quattro campagne

## 4.2 Parametri chimico-fisici

I dati sono riportati in Allegato 1 e in Tabella 2.

I valori di pH misurati mostrano valori compresi tra 6.3 e 7.8 nelle acque campionate. I valori minimi sono stati osservati nel Pz11 e nel Pz01 (Fig.5).

La temperatura dell'acqua al momento del campionamento varia tra 16.1 e 24.9 °C (vedi report trimestrali per i dettagli). Durante lo spurgo si è osservato spesso una certa tendenza all'aumento della temperatura, imputato al riscaldamento della pompa durante il campionamento a basso flusso. Il dato misurato non è pertanto ritenuto una misura attendibile delle condizioni della falda.

I valori di conducibilità elettrica (Fig.6) presentano valori compresi tra 580  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 2334  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . I valori più bassi sono stati osservati nel Pz14, i più alti nel Pz01 e nel Pz11. Tale parametro risulta influenzato dalla presenza di solfati (nei Pz01, Pz10 e Pz11) e di bicarbonati (nel Pz11).

La falda è in gran parte caratterizzata da condizioni anossiche o ipossiche con concentrazioni di ossigeno disciolto generalmente inferiori al mg/L e potenziale di ossidoriduzione negativo (Fig.7 e Fig.8). Solo nei Pz07, Pz08 e Pz09 le concentrazioni di DO sono generalmente più alte in tutte le campagne, fino a 6-7 mg/L, e il potenziale redox risulta debolmente positivo. I valori di ORP misurati variano da circa -230 mV nel Pz14 a +100 mV nel Pz09 (Tab.2). Anche il Pz01 mostra ORP debolmente positivo, ma il DO è quasi nullo.

ID punto	ORP (mg/L)				ID punto	C.E. ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )				ID punto	DO (mg/L)			
	ott-16	feb-17	mag-17	set-17		ott-16	feb-17	mag-17	set-17		ott-16	feb-17	mag-17	set-17
PZ01	56	90			PZ01	1950	2334			PZ01	0,8	0,7		
PZ05	-218				PZ05	757				PZ05	4,2			
PZ06	-178		-98		PZ06	858		869		PZ06	1,0		1,5	
PZ07	90	87	76	85	PZ07	795	833	840	890	PZ07	5,1	6,8	7,6	6,1
PZ08	73	49	72	72	PZ08	915	847	1022	996	PZ08	2,1	2,0	1,3	1,6
PZ09	101	46	57	35	PZ09	937	955	1007	904	PZ09	7,7	0,8	1,0	3,6
PZ10	-67	-62	-45	-82	PZ10	1243	1408	1328	1315	PZ10	1,1	0,0	0,0	0,0
PZ11	-37	-74	-65	-75	PZ11	1680	1813	1803	1733	PZ11	0,3	0,2	0,6	2,0
PZ12	-51	-100	-123	-119	PZ12	763	802	838	830	PZ12	0,8	0,7	0,4	0,6
PZ13	46	2	-2	-23	PZ13	964	830	784	732	PZ13	3,6	0,8	0,2	0,4
PZ14	-230	-185	-192	-177	PZ14	580	645	637	625	PZ14	0,4	1,1	0,0	0,7
PZ15	-103	-137	-116	-132	PZ15	835	802	751	692	PZ15	0,9	0,3	0,0	0,0
PZ16			-143	-104	PZ16			807	831	PZ16			0,1	0,2

Tabella 2 - Parametri chimico-fisici misurati in campo con la strumentazione Aquaread durante la campagna di settembre 2017

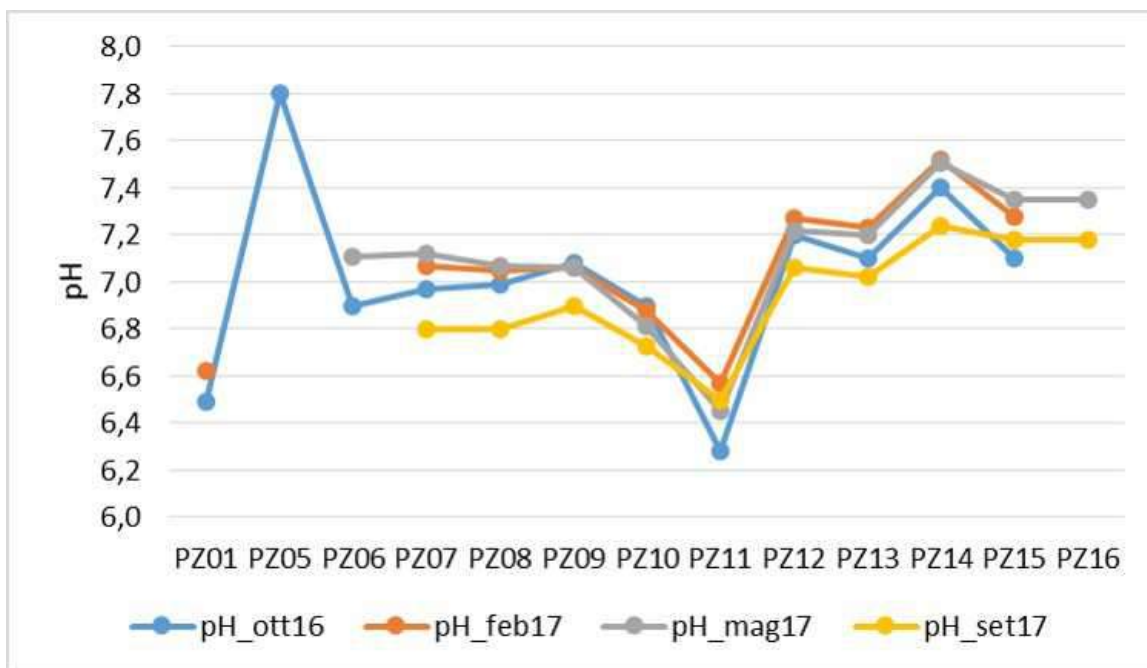


Figura 5 - Andamento del pH

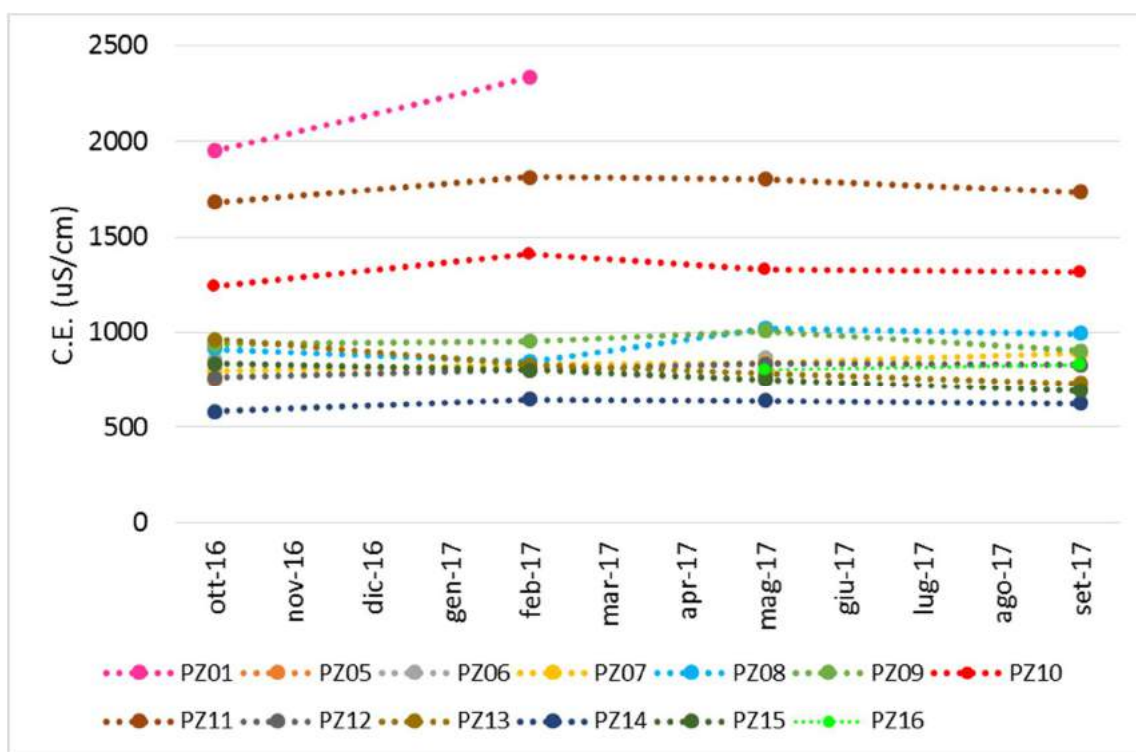


Figura 6 - Andamento della conducibilità elettrica

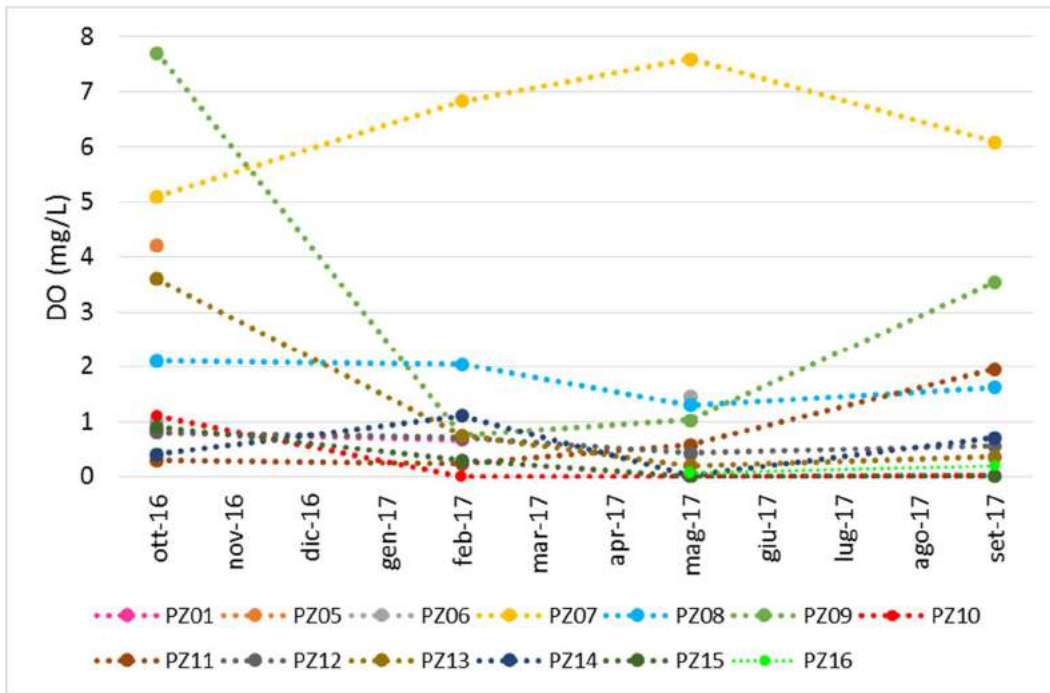


Figura 7 - Andamento dell'ossigeno disciolto

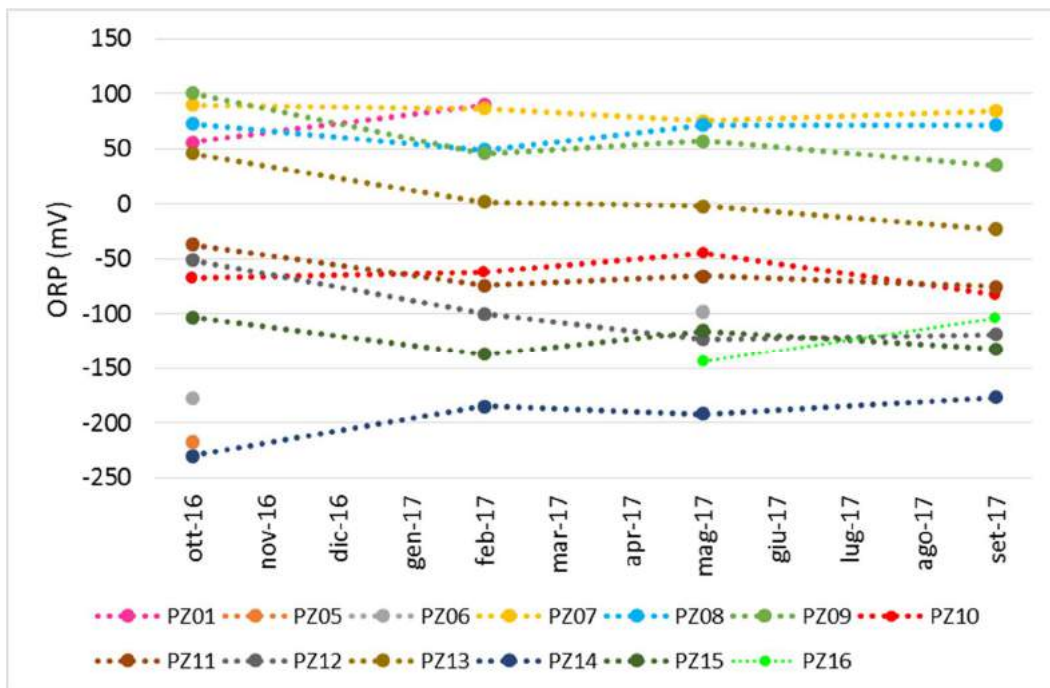


Figura 8 - Andamento del potenziale di ossidoriduzione

#### 4.3 Parametri inorganici

I risultati delle analisi chimiche per le 4 campagne già esposti nei report trimestrali, sono riportati negli Allegati 2 e 3.

Come esposto nella relazione relativa allo studio territoriale (IRSA-CNR 2016) le acque si classificano come bicarbonato-alcalino terrose, ad eccezione del Pz01 che ricade nel riquadro delle solfato-alcalino terrose

(Fig.9, sinistra) a causa dell'eccesso di solfati. La diversità del Pz01 si evidenzia con i diagrammi di Stiff (Fig.9, destra) dove l'estensione dei diagrammi è proporzionale alla salinità totale.

### Anioni

Gli anioni per i quali il Dlgs 152/2006 stabilisce le CSC sono: i fluoruri (CSC pari a 1,5 mg/l), i solfati (250 mg/l) e i nitriti (0,5 mg/L). I fluoruri hanno sempre valori largamente inferiori alla CSC. I nitriti sono risultati quasi sempre al di sotto del limite di rilevabilità del metodo usato (0,05 mg/L) e comunque inferiori alla CSC.

### Solfati

I solfati sono risultati al di sopra della CSC al Pz01 (595 e 877 mg/L). Valori significativi sono stati osservati anche nei Pz10 e Pz11, ancorché inferiori alla CSC (Fig.10).

### Nitrati

I nitrati non sono considerati dalla Tabella 2 All.V Parte 4 del Dlgs 152/2006 e pertanto non sono oggetto specifico di questo studio. Tuttavia si segnalano i valori elevati riscontrati al Pz08 spesso al di sopra dello standard di qualità (50 mg/L) imposto dal Dlgs 30/2009 per lo stato chimico dei corpi idrici sotterranei.

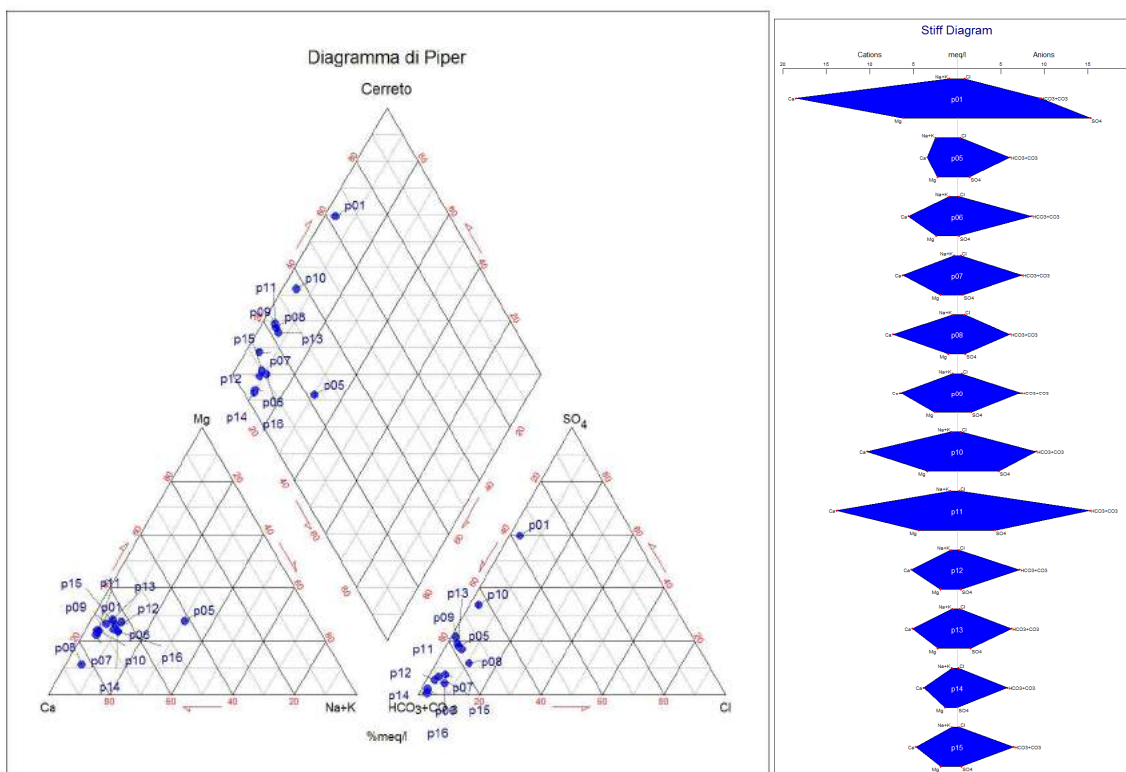


Figura 9 – Diagramma di Piper (sinistra) e di Stiff (destra, valori medi delle quattro campagne)

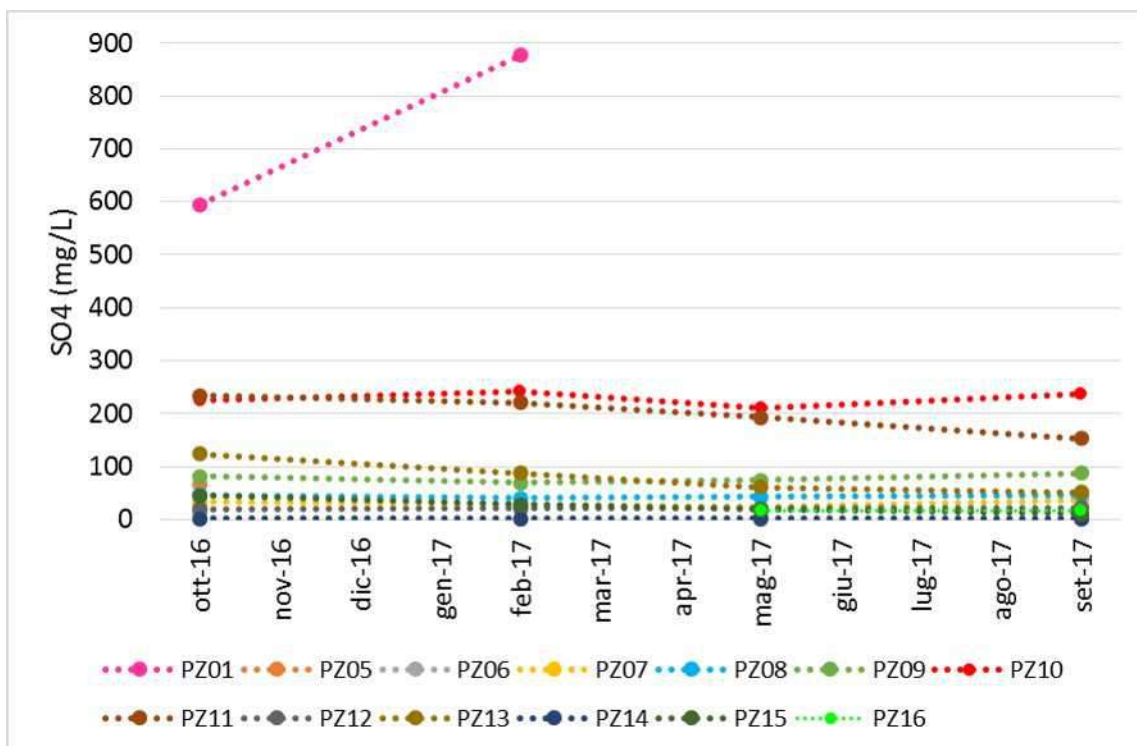


Figura 10 - Andamento dello ione solfato

## Metalli e cationi

### Arsenico

Per l'arsenico, sono stati osservati valori sempre al di sopra della CSC ai Pz05, Pz06, Pz10, Pz11, Pz12, Pz14, Pz15 e Pz16, mentre per i Pz01, Pz07, Pz08, Pz09 e Pz13 i valori sono sempre inferiori (Fig. 11). Nel Pz11 si sono osservati i valori più alti, con marcata tendenza all'aumento durante il periodo di osservazione (da 300 ug/L a 1307 ug/L). Nel Pz15 si osserva un trend in decrescita, da 275 ug/L a 53 ug/L.

### Manganese

Il manganese mostra valori mediamente elevati in tutti i punti della rete, ad eccezione dei piezometri Pz08 e Pz09 dove sono inferiori alla CSC (ad eccezione della campagna di ottobre 2016, Fig.12). Il Pz11 mostra i valori più elevati (da  $3.4E+02$  a  $4.4E+02$  ug/L).

### Ferro

Per quanto riguarda il ferro, nei Pz01, Pz06, Pz10, Pz11, Pz12, Pz14 e Pz15 i valori sono sempre superiori alla CSC. A settembre si osserva uno sporadico superamento della CSC del ferro anche al Pz16 (422 ug/L) (Fig.13).

### Ammoniacca

Pur non essendo normata dal Dlgs 152/2006, l'ammoniacca è stata analizzata in campo con spettrofotometro portatile. I valori osservati sono generalmente molto bassi o inferiori al limite di rilevabilità (0,02 mg/L) ai Pz01, Pz05, Pz07, Pz08, Pz09, Pz10, Pz11 e Pz13. I valori più elevati sono stati osservati al Pz06, Pz12, Pz14, Pz15 e Pz16.

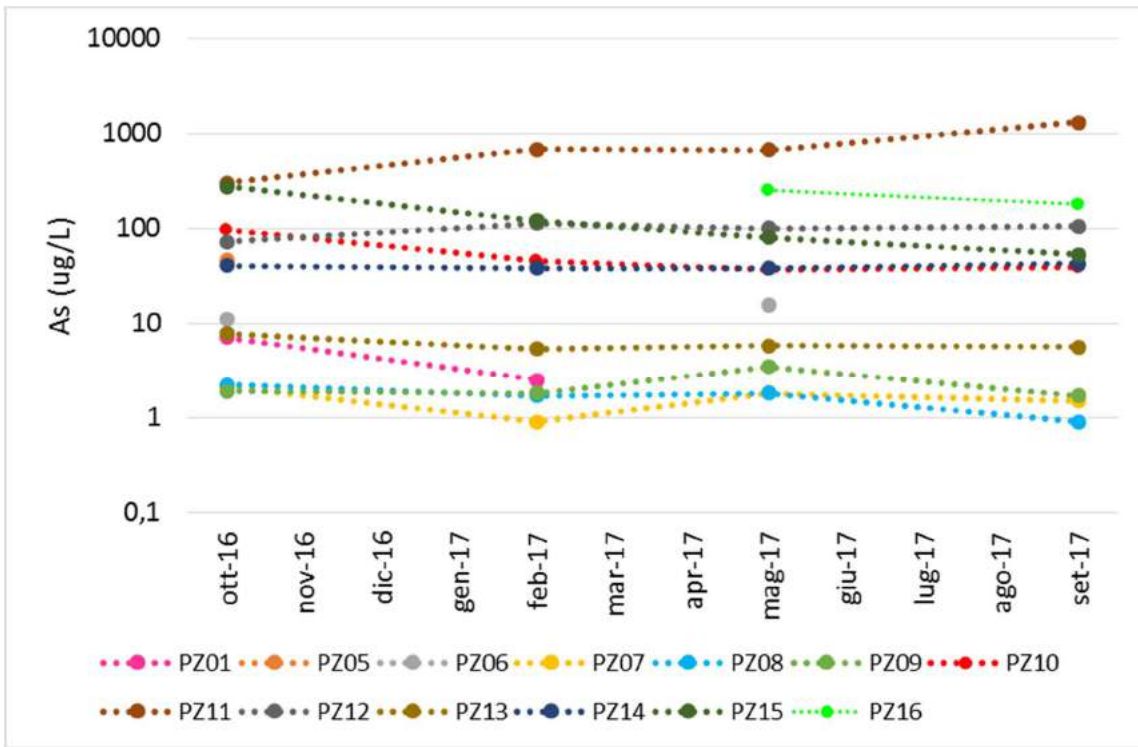


Figura 11 - Andamento dell'arsenico

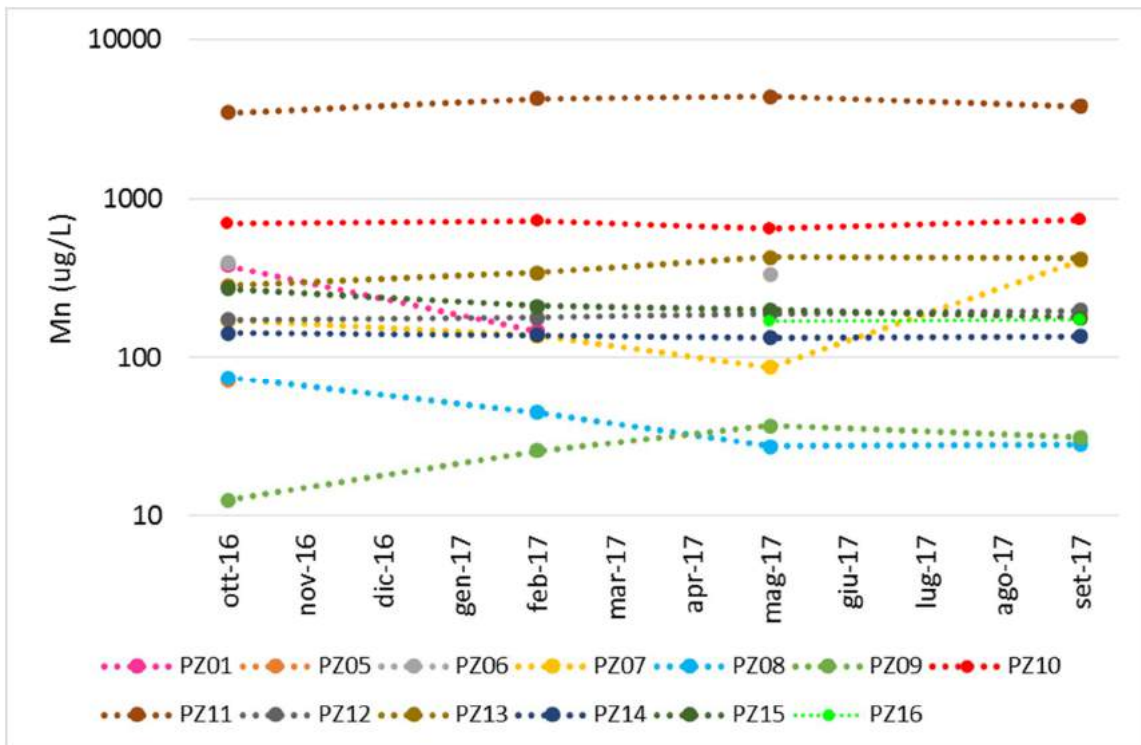


Figura 12- Andamento del manganese

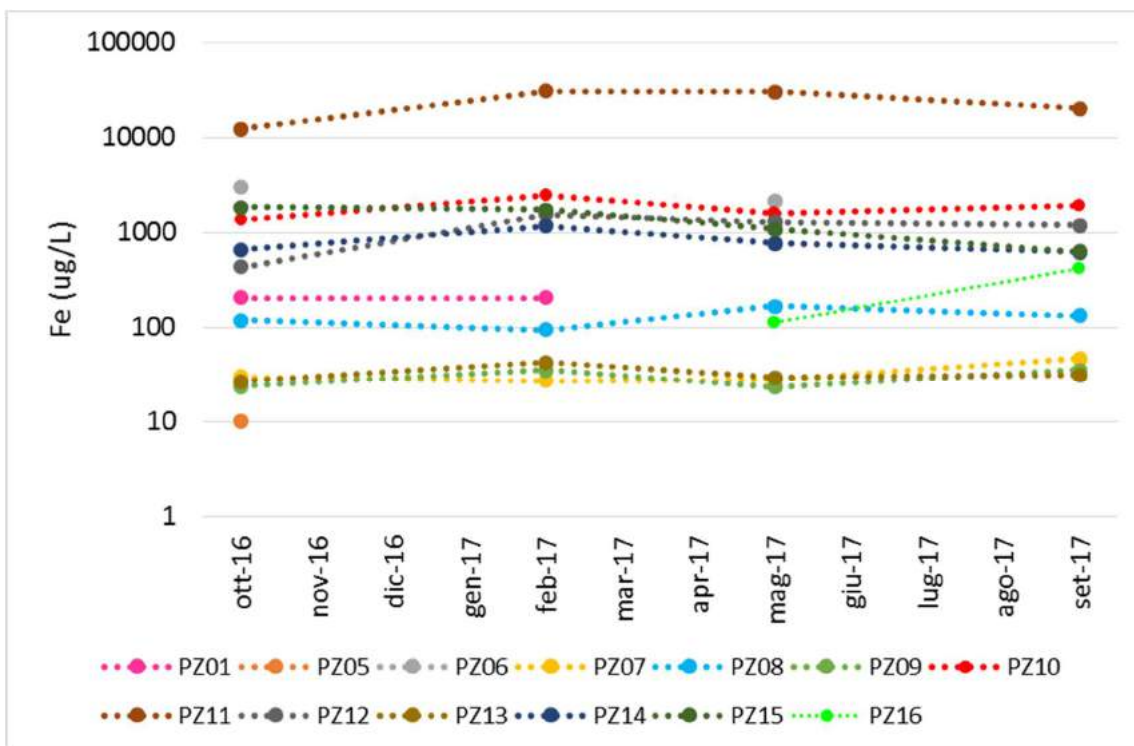


Figura 13 - Andamento del ferro

#### 4.4 Analisi isotopiche

Al fine di poter inquadrare meglio i processi che interessano il sito, nella campagna di maggio sono state prelevate alcune aliquote di campione tal quale per analisi della composizione isotopica. Le analisi sono state affidate ad un laboratorio esterno certificato (ISO4 s.r.l. presso l'Università degli Studi di Torino).

I risultati delle analisi (Tab. 3) realizzate per gli isotopi stabili della molecola dell'acqua ( $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ ) sono finalizzate a determinare in linea generale la provenienza dell'acqua. I valori ottenuti risultano coerenti con i valori riportati in letteratura per l'Italia (Longinelli e Selmo 2003) (Fig. 14) indicando un'origine dell'acqua da processi di normale infiltrazione meteorica.

L'analisi del  $\delta^{13}\text{C}$  è finalizzata ad individuare le fonti del C presente nelle acque analizzate. I valori sono molto simili tra loro per tutti i campioni ad eccezione di Pz11 (Tab. 3). Quest'ultimo, che mostra un rapporto isotopico meno negativo degli altri campioni, indica una composizione del C più ricca nell'isotopo pesante e segnala una diversa origine del carbonio.

Come si può osservare in figura 15 i valori di trizio risultano tutti piuttosto contenuti ( $\leq 3$  unità trizio). Nel Pz11 tale parametro raggiunge le 4,6 UT. Questo valore, sebbene rientri nei valori caratteristici delle acque piovane, risulta significativamente differente rispetto agli altri piezometri campionati, a conferma della singolarità del punto, come osservato già per gli altri parametri durante tutte le campagne effettuate. Da letteratura (Nigro et al., 2017; Tazioli et al., 2005), in Italia, le acque meteoriche presentano generalmente valori compresi tra le 3 e le 13 UT. I valori di trizio nelle acque sotterranee generalmente oscillano tra questi

valori ed eventuali valori più elevati indicherebbero un apporto di trizio da fonti esterne. Tazioli et al. (2005) inoltre individuano dei range di UT in funzione del tempo di permanenza delle acque sotterranee nel sottosuolo; in particolare, attribuiscono valori molto bassi (fino a 3 UT) ad acque sotterranee con lungo tempo di permanenza nel sottosuolo, valori tra 4 e 8 UT ad acque con brevi o medi tempi di permanenza, valori tra 9 e 13 UT ad acque con brevissimi tempi di permanenza (qualche mese). A questo va poi aggiunta la possibilità di miscele delle acque che potrebbero influire sui risultati. Sulla base di quanto affermato nella letteratura, i dati ottenuti sembrerebbero indicare l'origine meteorica del trizio in tutti i punti campionati, con valori tipici di acque sotterranee che presentano lunghi tempi di permanenza nel sottosuolo, in particolare il Pz14. Solo per il Pz11, secondo la suddivisione fatta da Tazioli et al. (2005), si potrebbe ipotizzare una permanenza più breve dell'acqua nel sottosuolo.

Tabella 3 – Risultati delle analisi isotopiche per  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ , Trizio

<b>CAMPIONE</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math></b>	<b>d18O</b>	<b>+/-</b>	<b>d2H</b>	<b>+/-</b>	<b>3H (TU)</b>	<b>+/-</b>
PZ07	-14.42	-5.78	0.2	-34.31	1	2.2	0.6
PZ08	-13.63	-6.03	0.2	-34.98	1	3.3	0.4
PZ09	-12.93	-5.75	0.2	-34.30	1	3	0.4
PZ10	-12.42	-5.52	0.2	-33.33	1	1.9	0.5
PZ11	-3.64	-5.85	0.2	-34.43	1	4.6	0.6
PZ12	-12.57	-5.54	0.2	-33.17	1	1.8	0.5
PZ13	-14.05	-5.39	0.2	-32.56	1	2.2	0.5
PZ14	-12.25	-5.66	0.2	-33.90	1	0.3	0.15
PZ15	-13.18	-5.78	0.2	-34.23	1	0.8	0.4
PZ16	-13.69	-5.74	0.2	-33.56	1	1.4	0.4

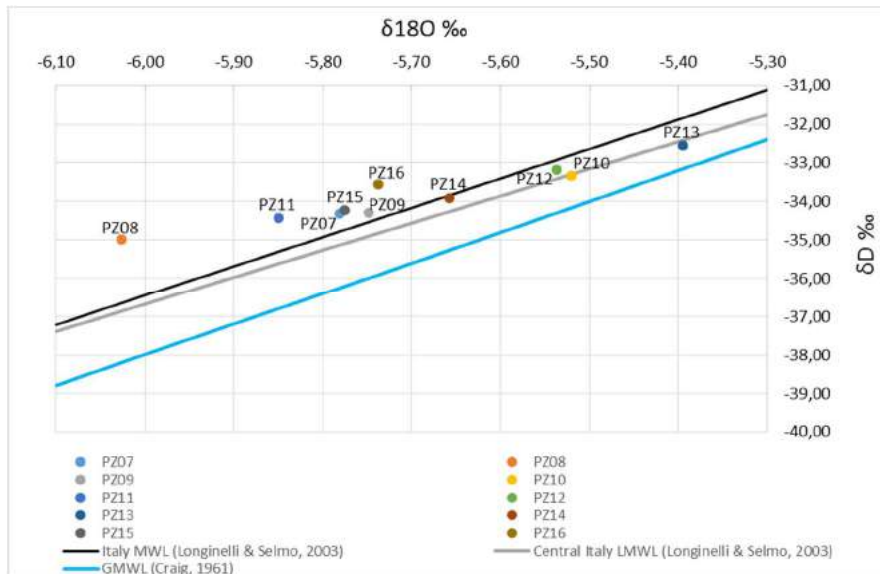


Figura 14 – Diagramma  $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}$ . In nero è indicata la retta meteorica valida per l'Italia (Italy MWL) (Longinelli & Selmo, 2003), in grigio la retta meteorica per l'Italia centrale (Central Italy LMWL) (Longinelli & Selmo, 2003) e in azzurro la retta meteorica globale (GMWL) (Craig H., 1961).

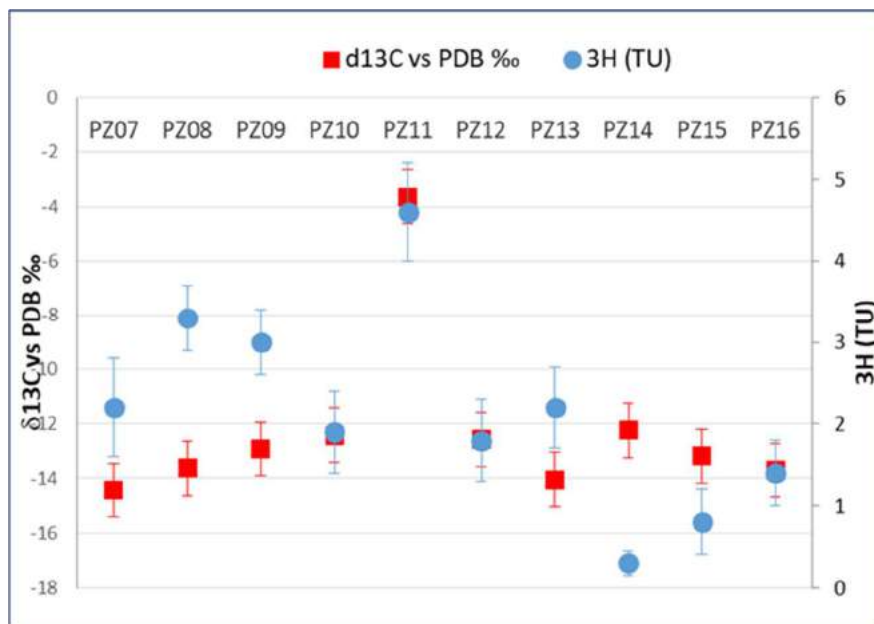


Figura 15 – Valori del trizio (TU) e del  $\delta^{13}\text{C}$  misurati nei campioni raccolti a maggio 2017

#### 4.5 Chimica ambientale

IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) e PCB (policlorobifenili)

Gli IPA sono una classe numerosa di composti organici caratterizzati strutturalmente dalla presenza di due o più anelli aromatici condensati fra loro. L'IPA più semplice dal punto di vista strutturale è il naftalene, un

composto a due anelli che come inquinante si trova più che altro in forma gassosa a temperatura ambiente. Gli IPA costituiti da tre a cinque anelli possono essere presenti sia come gas che come particolato, mentre quelli caratterizzati da cinque o più anelli tendono a presentarsi per lo più in forma solida. All'aumentare del peso molecolare decresce la volatilità e la già bassa solubilità in acqua, mentre cresce il punto di ebollizione e di fusione. I vari IPA variano fra loro sia per le diverse fonti ambientali che per le caratteristiche chimiche. Questi idrocarburi sono il risultato di diverse attività industriali. Si formano nel corso delle combustioni incomplete di prodotti organici come il carbone, il petrolio, il gas o i rifiuti; in alcuni casi si impiegano nella produzione di coloranti, plastiche, pesticidi. Sono inquinanti ubiquitari in quanto possono essere ritrovati in tracce anche in ambienti remoti per opera del trasporto in atmosfera e delle precipitazioni atmosferiche.

I policlorobifenili (PCB) sono una classe di idrocarburi clorurati derivati dal bifenile per sostituzione degli atomi di idrogeno con quelli di cloro, utilizzando come catalizzatore il cloruro di ferro. Si possono avere fino a 209 congeneri di cui almeno la metà sono stati ritrovati nell'ambiente. Sono stati prodotti principalmente per essere utilizzati come isolanti elettrici ma hanno trovato un largo uso anche come additivi in pesticidi, preservanti del legno ecc. La loro tossicità e persistenza aumenta con il grado di clorurazione. La nomenclatura I.U.P.A.C. assegna ad ogni congenere un numero compreso tra 1 e 209, nella pratica però i congeneri ottenibili sono soltanto un centinaio e sono quelli maggiormente utilizzati per la preparazione delle miscele industriali. Alcune delle miscele più comuni presenti in commercio sono Aroclor, Pyralene, Kanechlor e Fenclor, ogni miscela contiene un numero variabile di congeneri ed è identificata da quattro numeri: i primi due indicano il numero di atomi di carbonio nell'anello del bifenile (12) mentre gli ultimi due indicano la percentuale in cloro (ad es. l'Aroclor 1260 ha un contenuto in cloro pari al 60%). Le caratteristiche chimico-fisiche responsabili delle loro numerose applicazioni in passato sono: elevata costante dielettrica, solubilità in acqua molto bassa, elevata solubilità negli oli, grassi e solventi organici, scarsa volatilità e stabilità chimica e fisica; inoltre tutte queste caratteristiche risultano accentuate all'aumentare del grado di clorurazione. La loro produzione è ormai stata proibita ma si calcola che almeno un terzo dei PCB immessi nell'ambiente si ritrovi negli ecosistemi e gli altri due terzi siano ancora in uso nelle apparecchiature elettriche o in attesa di essere smaltiti.

I dati ottenuti negli accertamenti analitici effettuati sui campioni di acqua sotterranea campionati a ottobre 2016, maggio 2017 e settembre 2017 sono riportati nelle tabelle nell'allegato 5.

La sensibilità del metodo analitico utilizzato per gli IPA consente di rilevare concentrazioni di tali composti estremamente basse, superiori o uguali a 0.01 ng/L, e dal confronto con i limiti di legge (D.lgs. 152/2006, allegato 5 al titolo V) si evidenzia come le concentrazioni riscontrate (sia come singoli composti che come sommatorie) siano sempre largamente al di sotto di tali limiti in tutti i piezometri campionati.

Nel caso dei 9 IPA normati, è stata rilevata in tre pozzi (Pz06, Pz08 e Pz09) sui dodici la presenza in tracce del benzo(a)antracene, del benzo(k)fluorantene e del dibenzo(a,h)antracene.

Da un'analisi dei composti riuniti per peso molecolare e numero di anelli si evince come siano preponderanti i composti a basso peso molecolare non normati, essenzialmente a 2-3 anelli (naftalene, acenafte, fluorene, antracene e fenantrene). Questo andamento 2-3 anelli > 4 anelli > 5-6 anelli è tipico di campioni in cui è preponderante la fonte petrogenica di queste sostanze, dovuta a dispersione di materiali di origine petrolifera. Generalmente il profilo di contaminazione dovuto a benzine mostra una grande abbondanza di naftalene, mentre la contaminazione derivante da gasolio o olii lubrificanti ha una maggiore abbondanza di fenantrene, antracene, naftalene e pirene. Il profilo di contaminazione riscontrato sembra essere dovuto ad un insieme di fonti tra cui il fall-out atmosferico, perdite di benzina, gasolio, olio lubrificante e, in qualche misura, bitume (asfalto).

Per quanto riguarda i PCB, sia i singoli congeneri che la loro sommatoria risultano in tutti i piezometri al di sotto dei limiti di quantificazione del metodo (0.04 ng/L per ogni singolo congenere).

#### VOC (composti organici volatili)

Sono stati analizzati nelle campagne di maggio 2017 e settembre 2017. I risultati sono riportati nell'allegato 5. Sono state trovate tracce di sostanze volatili in tutti i campioni analizzati. In particolare tracce di cloroformio sono presenti ovunque, incluso nel bianco di campo dove sono state rilevate anche tracce di toluene e solfuro di carbonio. Modeste concentrazioni di tribromometano, dibromoclorometano, 1,2dicloropropano, tetracloroetilene si ritrovano nei Pz07, Pz09 e Pz11. In quest'ultimo infine è stata rilevata la presenza di benzene con concentrazione di poco superiore al limite della Tabella 2 All.4 Dlgs 152/2006 (1.48 ug/L, 1.05 ug/L e 1.22 ug/L).

#### Carbonio Organico Disciolto

I valori del DOC (Tab.4) risultano piuttosto costanti nel tempo e bassi in tutti i campioni, fatta eccezione per il Pz01 (14 mg/L a ottobre 2016 e 8.3 mg/L a febbraio 2017) e il Pz11 che presenta un valore che, sebbene ridotto (2.6-3 mg/L), risulta essere maggiore rispetto a quanto rilevato negli altri piezometri. I valori molto bassi osservati nel Pz13 sono verosimilmente da mettere in relazione alla stratigrafia del foro che non intercetta i livelli anossici della successione lacustre, ricchi di sostanza organica sin-sedimentaria (torba), raggiunti invece in tutte le altre perforazioni eseguite nel 2016, come descritto nella relazione di I.M.O.S. s.r.l. "Esecuzione sondaggi geognostici da condizionare a piezometro presso la Discarica di Rifiuti Non Pericolosi di Loc. Cerreto nel comune di Roccasecca (FR)".

Analogamente i piezometri Pz07, Pz08 e Pz09, eseguiti in precedenza e dei quali non è nota la stratigrafia, a giudicare dai bassi valori del DOC potrebbero non intercettare in modo significativo i livelli anossici della successione lacustre.

ID punto	DOC (mg/L)			
	ott-16	feb-17	mag-17	set-17
PZ01	14,0	8,3		
PZ05	2,9			
PZ06	2,3		4,6	
PZ07	0,6	0,6	0,5	0,4
PZ08	2,1	0,8	0,9	0,5
PZ09	0,9	0,8	0,8	0,7
PZ10	1,8	1,6	1,7	1,4
PZ11	3,0	2,6	2,6	2,6
PZ12		1,6	2,1	1,3
PZ13	0,7	0,5	0,3	0,4
PZ14	3,8	2,1	1,7	1,7
PZ15	2,2	1,1	1,0	1,2
PZ16			1,5	0,9

Tabella 4 – Risultati delle analisi del DOC. Il dato di ottobre 2016 è stato determinato con una metodologia diversa dalle campagne successive

#### 4.6 Microbiologia

In via sperimentale il monitoraggio della componente chimica organica ed inorganica del sito in esame, viene affiancato dal monitoraggio della componente microbica tramite l'individuazione di indicatori di contaminazione fecale (Coliformi totali ed *E.coli*),

la misura dell'abbondanza delle cellule batteriche e delle loro caratteristiche (cellule vive/morte, variazione del contenuto cellulare) mediante citometria a flusso.

I campionamenti sono stati effettuati in tre delle quattro campagne (ad esclusione di febbraio 2017). Il test Biolog Ecoplate™ è stato effettuato a ottobre 2016 e maggio 2017. In Allegato 6 sono riportati i risultati relativi all'abbondanza batterica totale, particelle abiotiche, percentuale di cellule morte, di cellule danneggiate, di cellule a basso (LNA) e alto (HNA) contenuto di acido nucleico, determinati mediante la citometria a flusso, i coliformi totali e *E.coli*. Inoltre sono riportati i risultati del test BIOLOG Ecoplate™.

Nelle acque del sito l'abbondanza batterica varia nel range  $10^4 - 10^6$  cell/mL ad eccezione del Pz01 dove ad ottobre 2016 sono state contate  $1.7 \cdot 10^7$  cell/mL. La percentuale delle cellule morte è molto variabile, sia tra i vari piezometri che da una campagna all'altra, tra 0,2% e 36,5%; analogamente le cellule danneggiate variano da 0,1% a 33,5%. In Tab.5 sono riportate le percentuali di cellule vive. Si osserva una tendenza nel tempo all'aumento del contributo delle cellule vive all'ultima campagna specie nei piezometri della rete "nuova (da Pz10 a Pz16). Questo fenomeno, ancora non chiarito, potrebbe essere messo in relazione allo spurgo completo dei nuovi punti di monitoraggio.

Si evidenzia inoltre, per il Pz11, il valore decisamente più alto e molto costante nelle tre campagne della percentuale di cellule LNA (oltre il 90%), che sottintende ad un assetto strutturale della popolazione microbica peculiare e diverso da quello degli altri punti.

In Tab.6 sono riportati i numeri relativi ai coliformi totali e *E.coli* determinati dopo 24 ore di incubazione. Nelle acque sotterranee la presenza di coliformi totali può essere considerata come un'indicazione di apporti

dall'ambiente superficiale, in quanto questa classe comprende microrganismi comuni anche in ambiente terrigeno. Il numero di coliformi totali è molto variabile anche se nella campagna di settembre i valori osservati sono decisamente più basse. La presenza di *E.coli* è utilizzata come indicatore di contaminazioni di origine fecale in quanto abitualmente vive nell'intestino di animali a sangue caldo. La presenza osservata nella campagna di ottobre 2016 è stata messa in relazione a possibili infiltrazioni di acque di scorrimento superficiale a partire da Pz01Pz01, dove è stato riscontrato il valore più elevato. *E.coli* risulta assente in tutti i punti monitorati dopo la chiusura del Pz01. Questo dato sembra confermare la suddetta ipotesi.

I risultati delle misure effettuate durante le due campagne di prelievo tramite il test Biolog Ecoplate™, sono descritti nell'Allegato 6, dove è riportato anche l'elenco completo delle sostanze analizzate, i valori di assorbanza ottenuti per ogni singola sostanza e per ogni sito dopo 164 ore di incubazione. La media delle assorbanze misurate su tutti i substrati, mostra la variabilità delle risposte delle comunità residenti nei diversi siti, e la velocità di reazione a breve termine (24 ore) (Fig.16). Da questa analisi emergono differenze statisticamente significative (Kruskall-Wallis;  $p < 0.05$ ) dei valori osservati nei siti Pz01, Pz10 e Pz11. Queste differenze evidenziano le diverse capacità metaboliche delle comunità microbiche residenti, rispetto alla varietà di substrati utilizzati nel test, e la velocità di reazione alla variabilità qualitativa delle risorse disponibili. Tali andamenti mostrano inoltre, come la velocità di reazione delle comunità nei diversi siti rimanga pressoché costante nelle due campagne di prelievo e come quindi sia in grado di rifletterne le diverse proprietà funzionali.

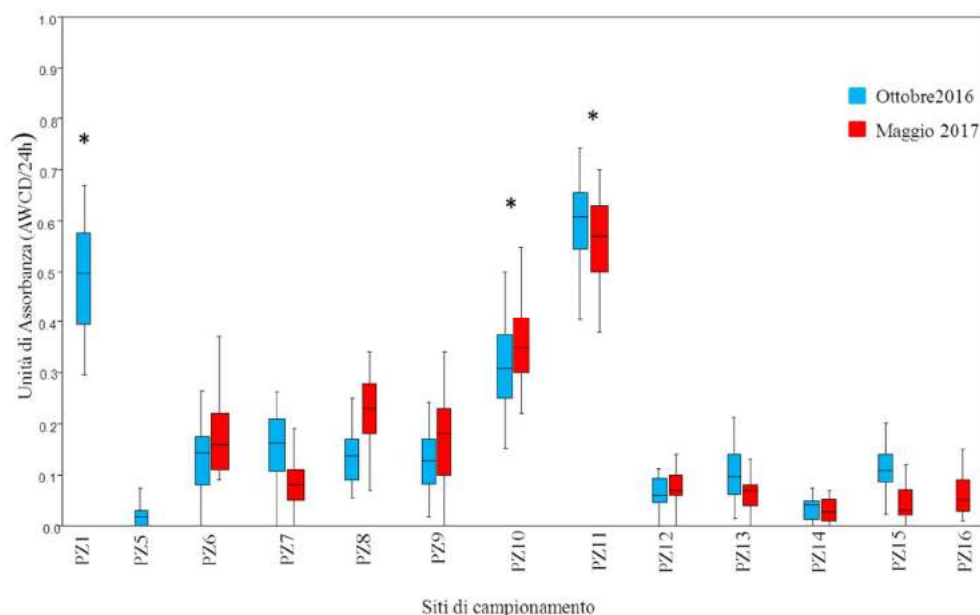


Figura 16: Unità di Assorbanza (AWCD) misurate dopo 24 ore di incubazione dei campioni naturali (test BIOLOG Ecoplate™), per ogni sito nelle due campagne di campionamento. L'asterisco indica valori statisticamente diversi (Kruskall-Wallis;  $p < 0.05$ ).

ID-punto	cellule vive (%)		
	ott-16	mag-17	set-17
PZ01	97.6		
PZ05	84.1		
PZ06	78.9	77.4	
PZ07	85.2	74.1	87.8
PZ08	85.2	85.3	89.0
PZ09	66.5	78.9	62.5
PZ10	84.9	88.6	95.0
PZ11	94.3	97.7	99.7
PZ12	70.6	54.3	98.4
PZ13	94.1	88.3	99.0
PZ14	49.6	80.5	97.3
PZ15	92.5	84.4	97.6
PZ16		67.1	97.3

Tabella 5 – Percentuali delle cellule vive misurate tramite citometria a flusso nei campioni raccolti durante le campagne di ottobre 2016, maggio 2017 e settembre 2017

ID-punto	Coli. Tot. (MPN/100 mL)			E.Coli (MPN/100 mL)		
	ott-16	mag-17	set-17	ott-16	mag-17	set-17
PZ01	>1000	-	-	186	-	-
PZ05	>1000	-	-	<1	-	-
PZ06	299	>1000	-	<1	<1	-
PZ07	14	285	185	<1	<1	<1
PZ08	172	240	11	<1	<1	<1
PZ09	73	104	148	<1	<1	<1
PZ10	575	31	11	26	<1	<1
PZ11	>1000	145	144	2	<1	<1
PZ12	105	228	186	<1	<1	<1
PZ13	238	4	60	<1	<1	<1
PZ14	40	>1000	2	<1	<1	<1
PZ15	155	50	2	<1	<1	<1
PZ16	-	>1000	26	-	<1	<1

Tabella 6 – Risultati del test Colilert®: valori dei coliformi totali e di E.coli misurati durante le campagne di ottobre 2016, maggio 2017 e settembre 2017

#### 4.7 Acque superficiali (Rio Sottile e fiume Melfa)

Per quanto riguarda le acque superficiali dei due fiumi (Rio Sottile e Melfa) tra cui è ubicata la discarica, sono stati campionati due punti su ciascun corso d'acqua. E' stata anche eseguita una stima speditiva della portata istantanea mediante galleggiante, cronometro e fettuccia metrica. Il Rio Sottile aumenta la portata nel tratto

in esame da circa 40 L/s a circa 140-150 L/s. Tra i due punti di campionamento si inseriscono alcuni scarichi dell'impianto. Il Melfa sembra mantenersi stabile attorno ai 130-140 L/s.

Le acque hanno pH di poco superiore a 8 in tutte le stazioni di campionamento, conducibilità elettrica attorno ai 750  $\mu\text{S}/\text{cm}$  sul fiume Melfa e leggermente più elevate (900-925  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) sul Rio Sottile (Tab. 7). Le acque superficiali risultano in tutti i punti di misura sature di ossigeno e il potenziale redox è debolmente positivo, con il valore massimo di 101 mV registrato nella stazione di campionamento RSp31 (Melfa valle). Le temperature misurate nelle acque superficiali risentono della temperatura dell'aria, e vanno da 7.7 °C della stazione di Rio Sottile RSp20 a 10.8 °C della stazione RSp21.

Si osserva che i campioni prelevati lungo il Rio Sottile mostrano delle concentrazioni di Fe e Mn al di sopra delle CSC stabilite per le acque sotterranee, che decrescono da monte verso valle (vedi dati riportati in Allegato 1-3) probabilmente a causa della diluizione causata dall'aumento della portata in alveo. L'arsenico è sempre largamente inferiore ai 10  $\mu\text{g}/\text{L}$ . I nitrati sono inferiori a 10  $\text{mg}/\text{L}$ .

COD_MAD	data campionamento	T (°C)	pH	C.E. ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	DO (mg/l)	ORP (mV)
RSp20 (Rio Sottile)	21/02/2017	7,7	8,2	925	12,3	63
RSp21 (Rio Sottile)	21/02/2017	10,8	8,2	900	12,5	85
RSp30 (Melfa)	21/02/2017	10,5	8,4	732	14,8	92
RSp31 (Melfa)	21/02/2017	9,0	8,5	756	14,7	101

Tabella 7 – Parametri chimico-fisici misurati nelle stazioni di campionamento lungo il Rio Sottile e il fiume Melfa durante la campagna di febbraio 2017

## 5 - DISCUSSIONE

I dati raccolti nei 12 mesi di osservazione e descritti nel capitolo precedente confermano il modello concettuale descritto precedentemente. La falda in esame circola in un livello di alcuni metri di spessore posto all'interno dei depositi del Sintema del Lago Lirino (Pleistocene medio p.p.). Questo orizzonte, di colore scuro, è costituito da sabbie calcaree da molto fini a grossolane con ghiaie, ed è molto ricco in resti organici sin-sedimentari (torbe). Il colore scuro è caratteristico di ambienti di deposizione anossici. E' stato individuato con chiarezza in tutti i sondaggi ad eccezione del Pz13, presumibilmente per una variazione laterale di facies. Questo livello è posto tra orizzonti a bassa permeabilità dello stesso Sintema del Lago Lirino, per cui risulta isolato dalla falda superiore, circolante nei depositi fluviali del III ordine prevalentemente ghiaioso-sabbiosi (Sintema di Colfelice), dove questa è presente. L'anossia del sistema si riflette sulle acque sotterranee, che mostrano generalmente valori di ossigeno disciolto prossimi allo 0 e valori di potenziale di ossidoriduzione (ORP) negativi. La falda è stata adeguatamente isolata dagli eventuali livelli idrici superiori in tutti i piezometri di nuova realizzazione Pz10, Pz11, Pz12, Pz13, Pz15, Pz16. Il Pz14, aggiunto alla rete nel corso di questa

attività, era stato realizzato in precedenza dalla stessa ditta che ha realizzato i nuovi, con le medesime caratteristiche.

La definizione dell' "a monte idraulico" del sito pone alcuni problemi. La morfologia della zona suggerisce che, in condizioni naturali, le quote piezometriche digradino da nord verso sud, con entrambe le falde che tendono a raccordarsi con il livello di base costituito dal fiume Liri. Questo avviene per la falda superiore, mentre per quella inferiore le quote piezometriche misurate nei punti più settentrionali (Pz14, Pz15, Pz16) risultano inferiori sia all'alto piezometrico individuato da Pz01 e Pz07, sia ai livelli misurati nei Pz8, Pz9 e Pz13. Non è possibile quindi escludere una circolazione dal settore di Pz07 verso i punti posti più a Nord (Fig. 4). Sulla base dei dati qui esposti, "l'a monte idraulico" della rete di monitoraggio al momento dell'indagine si localizza in questo settore (Pz07). Tuttavia, come già esposto nei report precedenti, il Pz07 è sospettato di intercettare sia la falda profonda (oggetto di indagine e presente in tutta l'area dell'impianto), sia quella superficiale (presente solo nella porzione più settentrionale). Infatti dalla scheda del piezometro Pz07, realizzato precedentemente all'avvio delle attività supervisionate da IRSA (riportata negli Allegati alla relazione geologica-idrogeologica – Progetto ampliamento .... Bacino IV, 2008) si evince che la falda inferiore non era stata adeguatamente isolata da quella superficiale, che potrebbe quindi percolare attraverso il pre-filtro nella falda inferiore. Questo vale anche per Pz08 e Pz09, benché in quei settori non sia certa la presenza di una falda superiore. Alla luce di quanto esposto, l'alto piezometrico potrebbe essere alimentato mediante la connessione tra falda superiore e inferiore e dalla infiltrazione di acque superficiali attraverso il Pz07. Si ipotizza che, se si interrompesse questa alimentazione modificando o chiudendo il Pz07 ed eventualmente il Pz08 e Pz09, l'andamento della piezometria della falda inferiore si potrebbe modificare, diminuendo di gradiente e riportando l' "a monte" nei settori settentrionali.

Dai Pz05 e Pz06 non è stato possibile prelevare campioni rappresentativi a causa della scarsissima produttività che rende impossibile effettuare uno spurgo adeguato tale da ottenere un campione esente da torbidità. I valori determinati sono quindi parziali e di incerto significato; sono riportati nei grafici e nelle tabelle ma non saranno oggetto di discussione poiché si ritiene opportuno escludere tali opere dalla rete di monitoraggio definitiva.

Le concentrazioni rilevate per gli elementi di interesse specifico in questo studio (Fe, Mn, As), come si osserva nelle tabelle e nei grafici descritti al capitolo precedente (Risultati), sono strettamente collegate alle condizioni redox della falda. Infatti nei siti da Pz10 a Pz16, ad eccezione del Pz13, si osservano i valori più elevati, come riportato in Tab.8, dove è riportata la mediana delle N misure effettuate per ciascun piezometro e la relativa deviazione standard.

COD_MAD	N	Mediana delle N misure			Deviazione standard		
		Mn (µg/l)	Fe (µg/l)	As_tot (µg/l)	Mn (µg/l)	Fe (µg/l)	As (µg/l)
PZ01	2	<b>262.70</b>	<b>206.25</b>	4.80	163.20	1.34	3.25
PZ05	1	<b>71.40</b>	10.30	<b>45.60</b>	-	-	-
Pz06	2	<b>367.00</b>	<b>2568.00</b>	<b>13.40</b>	42.57	640.64	3.25
PZ07	4	<b>154.70</b>	29.00	1.65	141.51	9.20	0.51
PZ08	4	36.35	125.80	1.75	22.01	30.02	0.54
PZ09	4	28.45	29.65	1.85	10.41	6.82	0.85
PZ10	4	<b>708.45</b>	<b>1765.50</b>	<b>42.35</b>	40.43	474.31	27.93
PZ11	5	<b>3875.00</b>	<b>20250.00</b>	<b>669.20</b>	365.64	7417.21	403.00
PZ12	4	<b>184.15</b>	<b>1239.00</b>	<b>102.10</b>	10.15	477.48	17.52
PZ13	4	<b>380.25</b>	30.25	5.70	67.94	7.26	1.11
PZ14	4	<b>137.30</b>	<b>716.25</b>	<b>39.20</b>	4.08	252.01	1.98
PZ15	4	<b>206.00</b>	<b>1422.50</b>	<b>101.05</b>	39.78	570.91	99.21
PZ16	2	<b>170.40</b>	<b>268.10</b>	<b>214.80</b>	2.26	217.65	50.63

Tabella 8 – Mediane e deviazioni standard dei valori di Mn, Fe e As osservati durante le campagne di monitoraggio

I siti Pz07, Pz08, Pz09 e Pz13 presentano invece valori contenuti per Fe, As e Mn ad eccezione del Pz07 e Pz13 per quest'ultimo parametro. Inoltre i valori di DO e di ORP sono significativamente più alti che negli altri (Tab.9). Questa differenza, per i piezometri della rete "vecchia" posti nella zona settentrionale del sito (Pz07, Pz08 e Pz09), è stata imputata alla sopra menzionata interazione con la falda superficiale a causa delle modalità costruttive dei piezometri. Questo provocherebbe una miscelazione tra le due falde, la cui entità potrebbe variare nel corso dello spurgo, e un'eventuale ossidazione di quella inferiore con conseguente precipitazione di ossidi di Fe e Mn. Per tali motivi la concentrazione di questi elementi risulta generalmente contenuta in questi siti. Il Pz13, come si evince dalle schede del sondaggio, non intercetta i livelli scuri anossici che caratterizzano il corpo idrico inferiore. Si ritiene che per tale motivo risulti caratterizzato da condizioni di ossidoriduzione meno marcate degli altri, pur captando il medesimo orizzonte idrico, per una variazione locale delle condizioni stratigrafiche legata ad una eteropia laterale di facies.

Tabella 9 - Mediane dei valori di ossigeno disciolto e potenziale di ossidoriduzione osservati nelle campagne di monitoraggio

COD_MAD	DO (mg/L)				COD_MAD	ORP (mV)			
	ott-16	feb-17	mag-17	set-17		ott-16	feb-17	mag-17	set-17
PZ01	0.8	0.7			PZ01	56	90		
PZ05	4.2				PZ05	-218			
Pz06	1		1.5		Pz06	-178		-98	
PZ07	5.1	6.8	7.6	6.09	PZ07	90	87	76	84.6
PZ08	2.1	2.0	1.3	1.62	PZ08	73	49	72	72
PZ09	7.7	0.8	1.0	3.55	PZ09	101	46	57	35
PZ10	1.1	0.0	0.0	0.02	PZ10	-67	-62	-45	-82
PZ11	0.3	0.2	0.6	1.95	PZ11	-37	-74	-65	-75
PZ12	0.8	0.7	0.4	0.55	PZ12	-51	-100	-123	-119
PZ13	3.6	0.8	0.2	0.36	PZ13	46	2	-2	-23
PZ14	0.4	1.1	0.0	0.70	PZ14	-230	-185	-192	-177
PZ15	0.9	0.3	0.0	0.02	PZ15	-103	-137	-116	-132
PZ16			0.1	0.20	PZ16			-143	-104

Le condizioni di anossia riscontrate nella maggioranza dei rimanenti siti sono compatibili con i processi di mineralizzazione di materia organica mediata dalle comunità microbiche. I processi biogeochimici di trasformazione della sostanza organica si possono basare sia su quella naturalmente presente nei sedimenti (torba), che su sostanze xenobiotiche di origine antropica; in entrambi i casi viene consumato l'ossigeno disciolto in acqua e pertanto le condizioni redox e gli equilibri chimici si spostano nel campo riducente. Tali ambienti favoriscono la dissoluzione riduttiva di ossidi di Fe e Mn con conseguente passaggio in soluzione di ferro, manganese ed eventuale desorbimento di arsenico da tali minerali (Smedley e Kinniburgh, 2002). In letteratura sono ampiamente descritti casi con ambientazioni simili dal punto di vista geologico, in cui sono state riscontrate concentrazioni elevate dei suddetti elementi per cause esclusivamente naturali, confrontabili con quelle del caso in esame. In particolare la presenza di arsenico in acquiferi alluvionali viene frequentemente associata alla presenza di torbe (McArthur et al. 2001, Fuganti et al. 2005), dove la riduzione di idrossidi di ferro sarebbe guidata dal metabolismo microbico della materia organica proveniente da torbe e riduzione, sempre microbica, dell'arseniato in arsenito.

D'altra parte, tali condizioni di anossia vengono frequentemente riscontrate in prossimità di impianti legati alla gestione dei rifiuti (Kerfoot 1994; Whitlock e Kelly 2010), ancorché in assenza di impatto diretto del percolato sulle acque di falda, ma ad esempio mediante interazione con fasi gassose trasportanti metano e/o composti organici volatili che interagiscono con le acque di falda (Kerfoot et al. 2004). In questo caso la materia organica metabolizzata potrebbe essere di origine antropica.

Le tracce di VOC rinvenute in modo diffuso nei piezometri della rete sono coerenti con un processo di blanda interazione delle acque sotterranee con una fase gassosa contenente composti derivanti dalla discarica (Kerfoot, 1994). In parte possono essere attribuibili in modo diretto alla facies lacustre-palustre dei sedimenti (ad es. il solfuro di carbonio che peraltro si ritrova anche nel "bianco" di campo, può essere associato ad ambientazioni palustri). L'unico composto che eccede seppur di poco il limite di norma è il benzene al Pz11. Le modestissime tracce di IPA riscontrate corrispondono ad un profilo di contaminazione largamente diffuso in molti ambienti prossimi al transito di veicoli a motore verosimilmente legato a fall-out atmosferico. I PCB sono risultati sempre al di sotto del limite strumentale.

In sintesi, gli elementi raccolti nel corso del monitoraggio non mostrano, ad eccezioni del Pz11, evidenza di contaminazione significativa del corpo idrico sotterraneo in esame. Le eccedenze rispetto alle CSC per quegli elementi oggetto dello studio, nello specifico ferro, manganese e arsenico, sono compatibili con un processo di dissoluzione riduttiva degli ossidi di ferro e manganese e conseguente desorbimento dell'arsenico in relazione alla facies anossica naturale dei sedimenti lacustri monitorati. Tali valori elevati sono stati riscontrati in quei punti della rete che isolano correttamente la falda profonda dalla falda superiore, incluso il Pz16 che è ubicato esternamente all'impianto e ad una distanza tale da ipotizzare che possa essere considerato un "bianco" anche se non è ubicato a monte dal punto di vista idraulico. Si sottolinea come i valori osservati abbiamo mostrato una relativa stabilità nel corso dell'anno (Fig.11, Fig.12, Fig.13),

compatibilmente con le cinetiche dissolutive complesse degli elementi in questione e in particolare per il Mn, ad eccezione del Pz11 dove è stato osservato un deciso trend in aumento per l'arsenico (Fig.11), da monitorare con attenzione.

In questo quadro, il Pz11 risulta significativamente differente dagli altri sotto diversi aspetti, geochimici, isotopici e biologici. I valori di arsenico, ferro e manganese registrati in corrispondenza di questo punto sono nettamente più alti del resto della rete (Fig.11, Fig.12, Fig.13); inoltre è l'unico in cui sia stata osservata una ancorché minima presenza di composti organici volatili eccedenti le CSC per le acque sotterranee.

L'analisi cluster sui dati inorganici e sui parametri chimico-fisici evidenzia questa singolarità (Fig.17). Tuttavia, come si osserva nell'analisi in componenti principali (Fig.18), esiste un legame con i Pz01 e Pz10, che presentano alcune caratteristiche simili. Probabilmente l'elemento che li accomuna maggiormente è lo ione solfato, che assume valori relativamente alti nei tre punti.

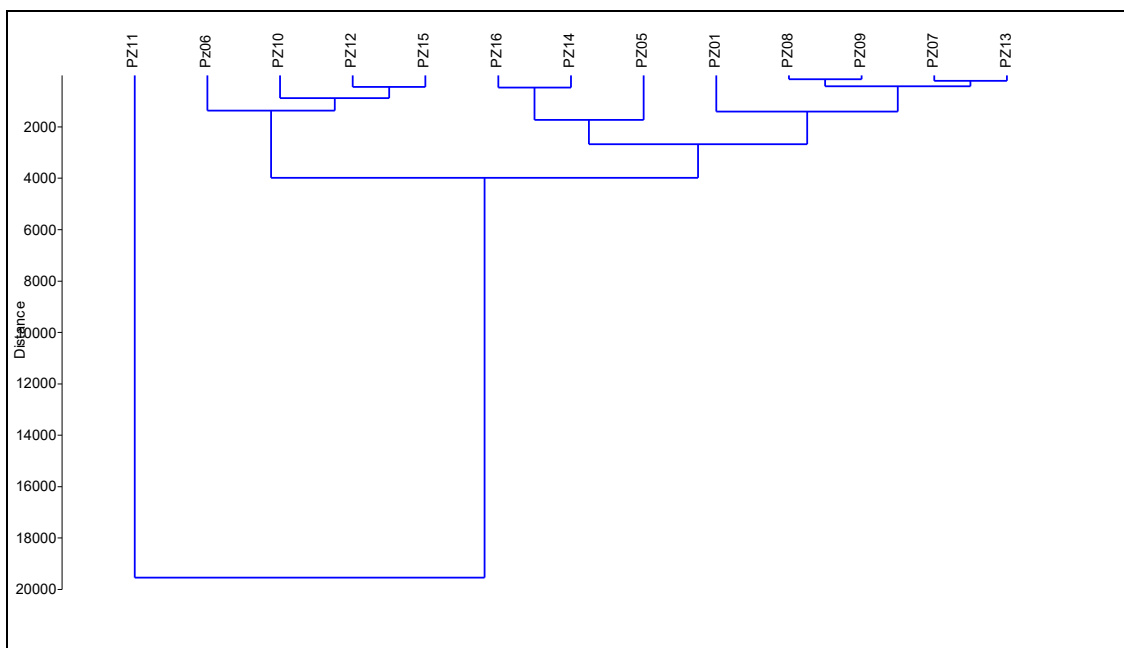


Fig. 17 – Analisi cluster dei parametri inorganici e chimico-fisici

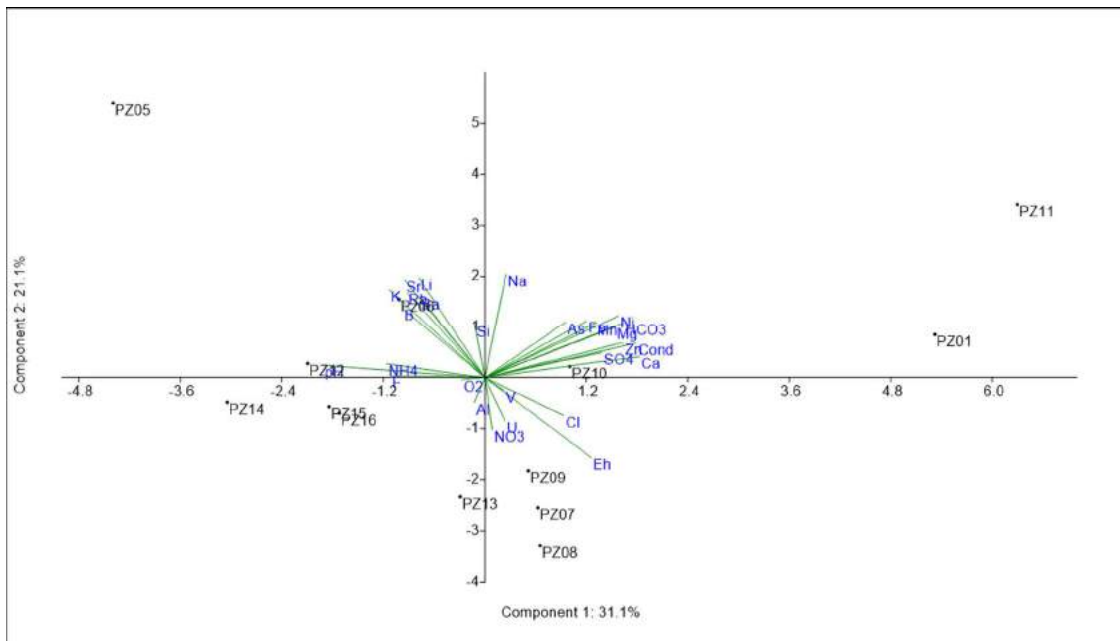


Fig. 18 – Analisi in componenti principali dei parametri inorganici e chimico-fisici

Nel diagramma di Piper (Fig.9) i Pz01, Pz10 e Pz11 sono posti lungo un allineamento che potrebbe implicare un processo evolutivo da Pz1 a Pz10 e Pz11. L'origine dei solfati nel Pz01 è ancora da capire. Una delle ipotesi avanzata è che fosse legata all'infiltrazione occasionale di acque superficiali, in tal caso ci si aspetterebbe una sua diminuzione nel tempo anche ai pozzi di valle, che al momento non è stata verificata. L'analisi microbiologica fornisce un'ulteriore informazione. Il batterio *E.coli* è stato rilevato nei tre pozzi menzionati in una sola campagna prima della chiusura del Pz01, successivamente non è più comparso, supportando indirettamente l'ipotesi di ingresso occasionale dal Pz01 di acque superficiali con tracce di contaminazione fecale, processo terminato dopo la sigillatura del piezometro. Anche l'analisi della attività metabolica (AWCD, Fig.16) sembra accomunare i tre punti dal punto di vista della struttura della comunità microbica. La presenza di *E.coli*, che sottintende una contaminazione di origine fecale recente, e la presenza di solfati con concentrazione ben superiore agli altri punti, hanno spinto a ipotizzare uno scenario che vede una relazione idraulica preferenziale tra il Pz01, Pz10 e Pz11 (Fig.19).

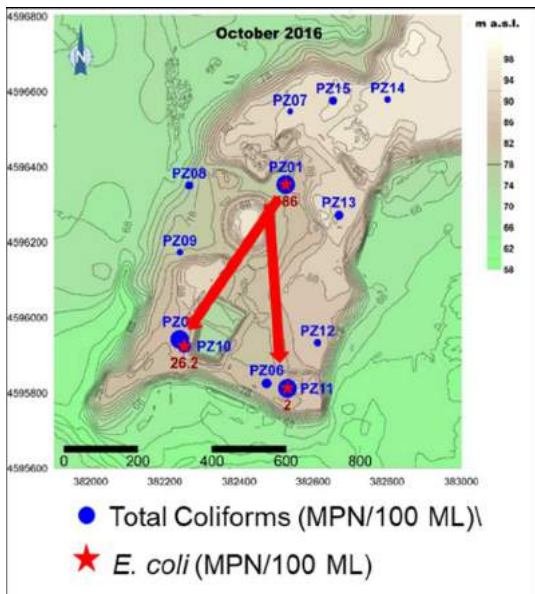


Figura 19 – Ipotesi di collegamento preferenziale tra Pz01, Pz10 e Pz11 in occasione di eventi piovosi intensi

Alcuni importanti indizi, ancorché non risolutivi, vengono forniti dalla composizione isotopica. Questa è compatibile con acque provenienti da normali processi di infiltrazione di acque meteoriche, con tempi di residenza tipici di una falda imprigionata, come indicato dal *range* del trizio, e carbonio proveniente dai processi di mineralizzazione di sostanza organica sinsedimentaria (Fig.15). Tuttavia si osserva anche per gli isotopi la singolarità del Pz11. Il trizio viene utilizzato come tracciante della contaminazione da discarica, poiché il contenuto di trizio nel percolato è molto elevato (da qualche centinaio a qualche migliaio di UT, Murphy et al. 2016; Tazioli et al. 2005). Le acque contaminate da percolato hanno quindi valori del trizio più alti del fondo naturale, in funzione dell'entità della contaminazione e della diluizione in falda. Il valore riscontrato nel Pz11 (4,6 UT contro valori compresi fra <0,6 e 3,3 UT) è leggermente più alto degli altri, ma non tanto da identificare con chiarezza una miscelazione seppur minima con del percolato. Indica tuttavia una sorgente differente, con un rapporto dell'idrogeno arricchito nell'isotopo più pesante. La singolarità del Pz11 si rafforza quando si esaminano anche i valori del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ . Anche in questo caso il valore del Pz11 è leggermente più elevato (meno negativo) degli altri, indicando un contributo di carbonio isotopicamente più pesante. In generale il DIC nelle acque sotterranee è una miscela di C rilasciato da: decomposizione di materia organica sinsedimentaria; dissoluzione di carbonati sedimentari di origine marina o lacustre;  $\text{CO}_2$  atmosferica; biodegradazione di materiale organico xenobiotico. Ognuna di queste sorgenti ha un *range* di rapporti isotopici del  $\delta^{13}\text{C}$  caratteristico (Porowska, 2015). Il valore osservato al Pz11 potrebbe effettivamente segnalare un contributo da parte del percolato (il cui  $\delta^{13}\text{C}$  raggiunge valori elevati a causa dell'arricchimento nell'isotopo pesante durante la metanogenesi, fino a +38%, Porowska, 2015). Analogo risultato si potrebbe ottenere con un incremento della componente derivante dalla dissoluzione di minerali carbonatici, come segnalato dal maggiore tenore in bicarbonati, calcio e magnesio. Al Pz11 si osserva in effetti una maggiore alcalinità (880-980 mg/L in bicarbonati), che potrebbe derivare dalla maturazione di sostanza

organica nel rifiuto (in questo caso quindi legata al percolato) o da una maggiore dissoluzione dei sedimenti calcarei che costituiscono le sabbie e le ghiaie (favorita dal pH più basso che si osserva al Pz11). In Fig.20 è mostrato il rapporto tra  $\delta^2\text{H}$  e bicarbonati. E' stato osservato che, durante i processi di decomposizione anaerobica e di maturazione di sostanza organica nelle discariche, l'incremento dell'alcalinità è accompagnato da un incremento significativo di deuterio a causa del frazionamento isotopico durante la produzione di metano (Hackley et al. 1996). Acque contaminate da percolato tendono quindi a mostrare rapporti isotopici del  $\delta^2\text{H}$  più elevati. Il valore contenuto di  $\delta^2\text{H}$  osservato al Pz11, dove i bicarbonati mostrano i valori più alti registrati nel sito, non sembra invece compatibile con un'ipotesi di contaminazione da percolato ma piuttosto a bicarbonati derivanti dalla dissoluzione di carbonato di calcio sedimentario.

Riguardo la presenza dei VOC, l'ipotesi più probabile sembra quella dell'interazione con la fase gassosa. A prescindere dalla possibile origine della modesta contaminazione organica osservata al Pz11 (percolato; interazione con la fase gassosa proveniente dalla discarica; interazione con acque superficiali infiltrate a partire dal Pz01), al Pz11 si osserva un'esasperazione dei naturali equilibri geochimici che accelera la dissoluzione riduttiva degli ossidi di Fe e Mn, e desorbimento di arsenico, per cui i valori ivi osservati potrebbero eccedere il valore di riferimento locale.

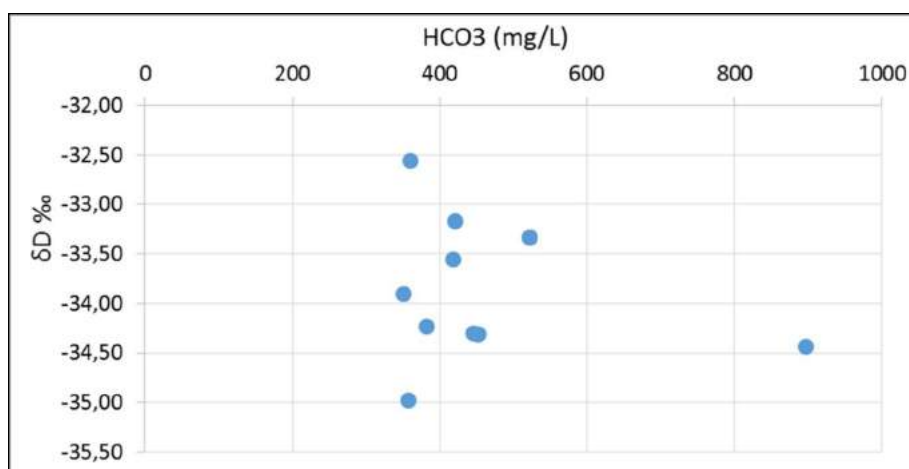


Figura 20 –Relazione  $\delta D$  – bicarbonati

## 6 - CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Le campagne di monitoraggio hanno permesso di evidenziare i seguenti elementi.

1 - L'alto piezometrico osservato in corrispondenza del Pz01 ed il marcato aumento osservato a seguito di un evento meteorico intenso, hanno permesso di individuare un'alimentazione locale a partire probabilmente da acque meteoriche che si infiltravano in corrispondenza del foro in occasione di eventi intensi, indirizzando la chiusura di detto piezometro per motivi di sicurezza della qualità della falda. L'anomalia chimica (solfati) e biologica riscontrata nel Pz01 (*E.coli*, abbondanza batterica) potrebbero essere da imputare all'infiltrazione accidentale da tale piezometro. Dopo la chiusura del Pz01 non è più stata osservata la presenza di *E.coli*, ai Pz10 e Pz11, supportando l'ipotesi di collegamento veloce tra i tre punti, attraverso delle variazioni di facies laterale. Il permanere dell'alto piezometrico nella stessa zona, in corrispondenza di Pz07, e la verifica delle modalità costruttive dello stesso, hanno permesso di ipotizzare che l'alimentazione locale della falda profonda prosegua, e sia attualmente da imputare ad un travaso dalla falda superiore veicolata dal pre-filtro del Pz07 stesso. Si rammenta che il Pz07, che è stato configurato in origine come "a monte" per il bacino 4, ha una quota piezometrica che lo definisce come "a monte" idraulico di tutto il sito. La situazione attuale porta a una perturbazione della circolazione idrica. Si suggerisce pertanto di ovviare a questa interazione sigillando i Pz07, Pz08 e Pz09 e sostituendoli dove opportuno con nuovi punti spia adeguatamente costruiti.

2 - Per quello che riguarda le modalità di campionamento, i prelievi sono stati effettuati a seguito di un prespurgo della durata di circa 2 ore svolto il giorno prima del campionamento stesso, e di uno spurgo di circa 30 minuti a conclusione del quale vengono prelevate le aliquote necessarie alle analisi. Durante la campagna di gennaio (2° report trimestrale) i piezometri di nuova costruzione sono stati sottoposti a pompaggio con portate crescenti per circa 3-4 ore, al fine di individuare la portata ottimale di spurgo e campionamento. Sono stati prelevati 3 campioni, il primo dopo circa un'ora dall'inizio della prova, uno intermedio e uno alla fine della prova. La differenza nella composizione chimica relativamente agli inorganici dei tre campioni è risultata poco significativa, per cui si propone di effettuare i prossimi prelievi dopo circa un'ora di spurgo, senza il prespurgo, previa verifica della stabilizzazione dei parametri fisico-chimici. Inoltre, il confronto con i risultati del laboratorio di riferimento di MAD s.r.l. ha confermato che l'utilizzo di pratiche di campionamento condivise permette una migliore confrontabilità dei risultati analitici.

3 - I valori elevati di As, Fe e Mn osservati nella maggioranza dei piezometri possono essere attribuiti alla riduzione microbica degli ossidi di Fe e Mn, che rilasciano in acqua l'arsenico adsorbito. La riduzione è governata dal metabolismo microbico di sostanza organica che può essere identificata nelle torbe sinsedimentarie, la cui presenza è stata riconosciuta nei sondaggi effettuati, ad eccezione del Pz13 che non attraversa i livelli torbosi. I valori determinati nel corso delle quattro campagne trimestrali sono relativamente stabili (fa eccezione il trend positivo dell'arsenico in corrispondenza del Pz11), tenuto conto

della normale variabilità sperimentale di tali parametri, in particolare ferro e manganese le cui cinetiche sono relativamente complesse.

4 - Lo stato complessivo delle acque rispetto ai parametri monitorati, incluso i composti organici, non è tale da lasciare intendere un significativo impatto delle attività che si esplicano nell'impianto. Tale affermazione è supportata anche dalla composizione isotopica che non denota variazioni di quegli indicatori isotopici tipicamente collegati al percolato ( $^3\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ) ad eccezione del Pz11. In questo punto si ipotizza che sia arrivata della materia organica di origine antropica, trasportata per via gassosa o per via acquosa. Il valore del DOC al Pz11 è più elevato che negli altri, di circa 1 mg/L. Si ritiene che tale differenza sia da ricercarsi in materia organica diversa dalle torbe. La bassa concentrazione degli elementi organici analizzati (VOC, IPA, PCB) porta a supporre che tale contributo al carbonio organico disciolto possa essere costituito principalmente da metano, la cui solubilità in acqua è sufficientemente elevata (Bjerg et al, 1995) per giustificare i mg/L di carbonio organico determinati nel sito. Mentre il segnale isotopico del  $\delta^2\text{H}$  sembra essere in accordo, quello del  $\delta^{13}\text{C}$  non conferma questa ipotesi, che resta tutt'ora da verificare.

5 - Quanto sopra ci permette di concludere che i valori di concentrazione per gli elementi in esame (Fe, Mn, As), ad eccezione del Pz11, possono essere ascritti alle condizioni naturali del sito. Riteniamo auspicabile il prosieguo del monitoraggio con approfondimenti finalizzati alla comprensione dei processi osservati e alla la verifica delle ipotesi descritte.

6 - Per quello che riguarda il Pz11, è necessario un ulteriore periodo di monitoraggio per verificare se le anomalie descritte in termini di concentrazione e trend ascendente permangono, se sono dovute alla ipotizzata connessione con il Pz01 (e quindi in esaurimento), ad interazione con una fase gassosa (mediante opportune analisi della fase gassosa), o ad altre cause a definire.

## 7 - BIBLIOGRAFIA

- APAT - IRSA-CNR (2003) Metodi analitici per le acque. Manuali e linee guida 29/2003. ISBN: 88-448-0083-7
- Bjerg P.L., Ruge K., Pedersen J.K., Christensen T.H. (1995) Distribution of Redox-Sensitive Groundwater Quality Parameters Downgradient of a Landfill (Grindsed, Denmark). Environ Sci Technol 29, 1387-1394
- Carta geologica d'Italia 1:50000, Foglio Ceccano 402 ISPRA, Servizio Geologico d'Italia, 2011. [http://www.isprambiente.gov.it/Media/carg/402\\_CECCANO/Foglio.html](http://www.isprambiente.gov.it/Media/carg/402_CECCANO/Foglio.html)
- Fuganti A, Morteani G, Bazzoli G, Cocco S, Santuliana E, Visintainer M (2005) - L'arsenico nelle rocce, nelle acque superficiali e nelle acque sotterranee della valle dell'Adige fra Mezzolombardo e Mattarello e presso Roveré della Luna (Trento). Atti Acc Rov Agiati
- Gasol JM, Moran XAG. (2016) - Flow Cytometric Determination of Microbial Abundances and Its Use to Obtain Indices of Community Structure and Relative Activity. In: McGenity TJ, Timmis KN, Nogaes B, editors.

Hydrocarb. Lipid Microbiol. Protoc. Single-Cell Single-Molecule Methods. Berlin, Heidelberg: Springer; 2016. p 159–187. Available at: [https://doi.org/10.1007/8623\\_2015\\_139](https://doi.org/10.1007/8623_2015_139)

Hackley K.C., Liu C.L., Coleman D.D. (1996) Environmental isotope characteristics of landfill leachates and gases. *Ground water*, vol. 34 (5), pp. 827-836

IRSA-CNR (2016) - Indagine per la definizione dei valori di fondo geochimico naturale degli elementi previsti dal D.lgs. 152/06 (tabella 2, all. 5 alla parte IV), relativamente al sito della discarica di rifiuti non pericolosi in località Cerreto nel Comune di Roccasecca (FR). Rapporto finale nell'ambito della Convenzione con Regione Lazio stipulata in data 9/9/2016

Kerfoot H.B. (1994) Landfill Gas Effects on Groundwater Samples at a Municipal Solid Waste Facility, *Air & Waste*, 44:11, 1293-1298, DOI: 10.1080/10473289.1994.10467323

Kerfoot, H.B., Baker, J.A., Burt, D.M. (2004) Geochemical Changes in Ground Water Due to Landfill Gas Effects. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 24 (1) 60-65, doi 10.1111/j.1745-6592.2004.tb00705.x

Longinelli A., Selmo E. (2003) Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. *Journal of Hydrology* 270, pp. 75-88

McArthur J.M., Ravenscroft P., Safiullah S., Thirlwall M.F.,(2001) "Arsenic in groundwater: testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh", *Water Resour. Res.*, 37(1), 109–117.

McCrea J. (1950) - On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.*, 18, 849-857

Murphy N, Kelleher K, Motherway K, Currivan L (2016) The use of Tritium as an environmental tracer of leachate from a landfill site in Ireland. *Radiation Environment and Medicine*, 5(2),44-49

Porowska D. (2015) Determination of the origin of dissolved inorganic carbon in groundwater around a reclaimed landfill in Orwock using stable carbon isotopes. *Waste Management* 39, 216-225

Smedley P.L., Kinniburgh D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517–568

Tazioli A., Boschi G., Carlini A. (2005) Monitoraggio dell'inquinamento da discariche: metodi isotopici per individuare la presenza di contaminazione delle acque sotterranee. *Giornale di Geologica Applicata* 2, pp. 130-136. Doi: 10.1474/GGA.2005-02.0-19.0045

Whitlock I.A., Kelly, M.K. (2010) Relationship Between Subsurface Landfill Gas and Arsenic Mobilization into Groundwater. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 30 (2) 86-96, doi 0.1111/j1745-6592.2010.001279.x

## Allegato 1 – Parametri chimico-fisici

CAMPAGNA OTTOBRE 2016						
COD_MAD	data campionamento	T (°C)	pH	C.E. (µS/cm)	DO (mg/l)	ORP (mV)
PZ01	18/10/2016	16,2	6,5	1950	0,8	56
PZ05	27/10/2016	20	7,8	757	4,2	-218
Pz06	27/10/2016	19,3	6,9	858	1	-178
PZ07	27/10/2016	20,9	7,0	795	5,1	90
PZ08	13/10/2016	16,4	7,0	915	2,1	73
PZ09	13/10/2016	16,1	7,1	937	7,7	101
PZ10	13/10/2016	16,7	6,9	1243	1,1	-67
PZ11	18/10/2016	16,9	6,3	1680	0,3	-37
PZ12	11/10/2016	17,1	7,2	763	0,8	-51
PZ13	11/10/2016	17,2	7,1	964	3,6	46
PZ14	18/10/2016	16,4	7,4	580	0,4	-230
PZ15	11/10/2016	16,9	7,1	835	0,9	-103

CAMPAGNA FEBBRAIO 2017						
COD_MAD	data campionamento	T (°C)	pH	C.E. (µS/cm)	DO (mg/l)	ORP (mV)
PZ01	21/02/2017	16,2	6,6	2334	0,7	90
PZ07	21/02/2017	20,3	7,1	833	6,8	87
PZ08	16/02/2017	17,2	7,1	847	2,0	49
PZ09	16/02/2017	18,0	7,1	955	0,8	46
PZ10	16/02/2017	16,9	6,9	1408	0,0	-62
PZ11	16/02/2017	19,7	6,6	1813	0,2	-74
PZ12	14/02/2017	18,1	7,3	802	0,7	-100
PZ13	14/02/2017	16,6	7,2	830	0,8	2
PZ14	14/02/2017	18,0	7,5	645	1,1	-185
PZ15	14/02/2017	16,6	7,3	802	0,3	-137
RSp20 (Rio Sottile)	21/02/2017	7,7	8,2	925	12,3	63
RSp21 (Rio Sottile)	21/02/2017	10,8	8,2	900	12,5	85
RSp30 (Melfa)	21/02/2017	10,5	8,4	732	14,8	92
RSp31 (Melfa)	21/02/2017	9,0	8,5	756	14,7	101

CAMPAGNA MAGGIO 2017						
COD_MAD	data campionamento	T (°C)	pH	C.E. (µS/cm)	DO (mg/l)	ORP (mV)
PZ06	25/05/2017	18,3	7,1	869	1,5	-98
PZ07	18/05/2017	21,8	7,1	840	7,6	76
PZ08	23/05/2017	19,0	7,1	1022	1,3	72
PZ09	23/05/2017	21,3	7,1	1007	1,0	57
PZ10	25/05/2017	17,1	6,8	1328	0,0	-45
PZ11	25/05/2017	19,7	6,5	1803	0,6	-65
PZ12	23/05/2017	21,7	7,2	838	0,4	-123
PZ13	23/05/2017	17,2	7,2	784	0,2	-2
PZ14	18/05/2017	18,7	7,5	637	0,0	-192
PZ15	18/05/2017	17,0	7,4	751	0,0	-116
PZ16	18/05/2017	16,4	7,4	807	0,1	-143

CAMPAGNA SETTEMBRE 2017						
COD_MAD	data campionamento	T (°C)	pH	C.E. (µS/cm)	DO (mg/l)	ORP (mV)
PZ07	19/09/2017	23,6	6,8	890	6,09	84,6
PZ08	19/09/2017	20,5	6,8	996	1,62	72
PZ09	19/09/2017	20,0	6,9	904	3,55	35
PZ10	21/09/2017	17,5	6,7	1315	0,02	-82
PZ11	21/09/2017	21,3	6,4	1665	0,83	-58
PZ11 (2)	27/09/2017	24,9	6,5	1733	1,95	-75
PZ12	21/09/2017	21,1	7,1	830	0,55	-119
PZ13	27/09/2017	18,1	7,0	732	0,36	-23
PZ14	27/09/2017	21,5	7,2	625	0,70	-177
PZ15	27/09/2017	18,0	7,2	692	0,02	-132
PZ16	27/09/2017	17,5	7,2	831	0,20	-104

## Allegato 2 – Anioni

CAMPAGNA OTTOBRE 2016								
COD_MAD	data campionamento	F (mg/l)	Cl (mg/l)	NO3 (mg/l)	PO4 (mg/l)	SO4 (mg/l)	HCO3 (mg/l)	NO2 (mg/L)
PZ01	18/10/2016	0,11	16,4	1,3	n.d.	<b>595</b>	552,1	n.d.
PZ05	27/10/2016	0,15	12,3	8,0	0,13	67,6	369,1	n.d.
Pz06	27/10/2016	0,22	6,80	2	n.d.	13,1	530,7	n.d.
PZ07	27/10/2016	0,05	16,6	2,5	n.d.	33,5	466,7	n.d.
PZ08	13/10/2016	0,11	25,2	63,8	n.d.	46,0	387,4	n.d.
PZ09	13/10/2016	0,18	20,6	32,5	n.d.	81,4	451,4	n.d.
PZ10	13/10/2016	0,22	15,6	1,5	n.d.	224	567,3	n.d.
PZ11	18/10/2016	0,1	11,0	n.d.	n.d.	235	960,8	n.d.
PZ12	11/10/2016	0,41	7,50	1,8	0,06	20,4	454,5	0,25
PZ13	11/10/2016	0,26	10,7	1,6	n.d.	124	454,5	0,18
PZ14	18/10/2016	0,66	6,10	1,3	0,29	1,80	359,9	n.d.
PZ15	11/10/2016	0,48	12,5	1,4	n.d.	45,4	451,4	n.d.

CAMPAGNA FEBBRAIO 2017								
COD_MAD	data campionamento	F (mg/l)	Cl (mg/l)	NO3 (mg/l)	PO4 (mg/l)	SO4 (mg/l)	HCO3 (mg/l)	NO2 (mg/L)
PZ01	21/02/2017	0,09	45,1	1,4	n.d.	<b>877</b>	610,0	n.d.
PZ07	21/02/2017	0,08	15,6	3,2	n.d.	28,7	457,5	n.d.
PZ08	16/02/2017	0,07	63,8	36,6	n.d.	40,4	381,3	n.d.
PZ09	16/02/2017	0,15	16,6	20	n.d.	69,3	451,4	0,1
PZ10	16/02/2017	0,18	16,8	0,9	n.d.	242	591,7	n.d.
PZ11	16/02/2017	0,47	9,5	0,9	n.d.	221	982,1	n.d.
PZ12	14/02/2017	0,41	7,1	0,9	n.d.	21,5	448,4	n.d.
PZ13	14/02/2017	0,23	7,8	0,9	n.d.	87,9	402,6	n.d.
PZ14	14/02/2017	0,68	5,4	0,9	0,3	1,5	353,8	n.d.
PZ15	14/02/2017	0,47	9,5	0,9	n.d.	27,9	408,7	n.d.
RSp20 (Rio Sottile)	21/02/2017	0,18	45,5	7,4	n.d.	22,3	417,9	n.d.
RSp21 (Rio Sottile)	21/02/2017	0,23	39,2	4,9	n.d.	33,8	424,0	n.d.
RSp30 (Melfa)	21/02/2017	0,07	21,1	3,3	n.d.	34,7	338,6	n.d.
RSp31 (Melfa)	21/02/2017	0,07	20,3	3,6	n.d.	33,9	344,7	n.d.

CAMPAGNA MAGGIO 2017								
COD_MAD	data campionamento	F (mg/l)	Cl (mg/l)	NO3 (mg/l)	PO4 (mg/l)	SO4 (mg/l)	HCO3 (mg/l)	NO2 (mg/L)
PZ06	25/05/2017	0,34	6,9	1	n.d.	5,4	512,4	n.d.
PZ07	18/05/2017	0,22	12,9	3,2	n.d.	23,2	451,4	n.d.
PZ08	23/05/2017	0,23	28,1	100	n.d.	43,3	356,85	n.d.
PZ09	23/05/2017	0,3	17,8	21,6	n.d.	74,6	445,3	0,17
PZ10	25/05/2017	0,3	14,3	0,7	n.d.	211,3	521,55	n.d.
PZ11	25/05/2017	0,85	4,75	1,14	n.d.	192,9	896,7	n.d.
PZ12	23/05/2017	0,45	6,3	0,8	n.d.	20,5	420,9	n.d.
PZ13	23/05/2017	0,34	8,3	0,9	n.d.	60,9	359,9	n.d.
PZ14	18/05/2017	0,68	5	0,8	0,37	1,1	350,75	n.d.
PZ15	18/05/2017	0,54	7,54	n.d.	n.d.	18,6	381,25	n.d.
PZ16	18/05/2017	0,59	16,8	0,8	0,18	15,7	417,85	n.d.

CAMPAGNA SETTEMBRE 2017								
COD_MAD	data campionamento	F (mg/l)	Cl (mg/l)	NO3 (mg/l)	PO4 (mg/l)	SO4 (mg/l)	HCO3 (mg/l)	NO2 (mg/L)
PZ07	19/09/2017	0,19	15,5	2,81	n.d.	36,5	448,4	n.d.
PZ08	19/09/2017	0,14	31,5	96,8	n.d.	46,2	356,9	n.d.
PZ09	19/09/2017	0,22	21,0	12,1	n.d.	87,7	411,8	n.d.
PZ10	21/09/2017	0,27	14,0	2,68	n.d.	237	536,8	n.d.
PZ11	21/09/2017	0,21	10,3	n.d.	n.d.	159	878,4	n.d.
PZ11 (2)	27/09/2017	0,21	12,9	2,40	n.d.	153	890,6	n.d.
PZ12	21/09/2017	0,43	7,86	0,94	n.d.	22,0	424,0	n.d.
PZ13	27/09/2017	0,21	12,9	0,84	n.d.	51,5	341,6	n.d.
PZ14	27/09/2017	0,64	6,50	0,81	0,27	1,72	338,6	n.d.
PZ15	27/09/2017	0,51	7,61	0,82	0,24	11,0	353,8	n.d.
PZ16	27/09/2017	0,43	19,4	1,07	n.d.	16,2	420,9	n.d.

### Allegato 3 – Cationi ed elementi in tracce

CAMPAGNA OTTOBRE 2016												
COD_MAD	data campionamento	Na (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Ca (mg/l)	NH4 (mg/l)	Si (mg/l)	Li (µg/l)	B (µg/l)	Al (µg/l)	V (µg/l)	Cr_tot (µg/l)
PZ01	18/10/2016	17,2	6,80	63,4	299,6	0,33	16,2	10,1	67,9	42,4	2,3	0,3
PZ05	27/10/2016	21,4	60,9	27,4	68,70	0,99	14,9	56,3	76,6	9,3	1,1	0,4
Pz06	27/10/2016	12,5	11,9	29,9	113,8	2,53	10,9	13,2	94,7	85,1	0,5	2,6
PZ07	27/10/2016	12,6	0,90	20,9	124,4	0,08	9,90	0,9	30,8	21,3	1	1,6
PZ08	13/10/2016	12,1	5,10	15,2	138,8	0,40	8,70	3,9	27,5	50,9	0,6	1,4
PZ09	13/10/2016	10,9	5,90	32,6	135,8	1,06	10,4	5,1	24	25,3	1,1	0,5
PZ10	13/10/2016	12,6	12,8	45,4	203,7	1,11	22,6	10,7	66,6	66,6	0,8	0,3
PZ11	18/10/2016	17,6	5,20	62,7	281,4	<0,02	29,6	9,3	42,8	26,3	0,6	0,4
PZ12	11/10/2016	8,90	15,9	25,3	105,1	4,70	25,1	6,3	75,9	37,4	0,5	0,4
PZ13	11/10/2016	23,8	14,7	39,2	126,8	1,40	30,4	6,5	69,9	39,4	4,3	0,2
PZ14	18/10/2016	11,3	10,2	22,4	80,60	3,67	33,5	7,8	96	24,4	0,2	0,1
PZ15	11/10/2016	10,1	8,80	27,5	113,3	2,08	25,0	9,3	48,6	46,2	0,4	0,3

CAMPAGNA OTTOBRE 2016												
COD_MAD	data campionamento	Mn (µg/l)	Fe (µg/l)	Ni (µg/l)	Cu (µg/l)	Zn (µg/l)	As_tot (µg/l)	Rb (µg/l)	Sr (µg/l)	Ba (µg/l)	Pb (µg/l)	U (µg/l)
PZ01	18/10/2016	<b>378</b>	<b>205</b>	8,5	2	28,1	7,1	23,2	542,6	58,3	0,21	7,9
PZ05	27/10/2016	<b>71,4</b>	10,3	4,6	0,6	6,1	<b>46</b>	311	2556	371,6	0,12	1,3
Pz06	27/10/2016	<b>397</b>	<b>3021</b>	6,4	3,9	28,9	<b>11</b>	10,5	1184	393,6	1,9	0,1
PZ07	27/10/2016	<b>172</b>	29,8	4,4	1,1	15,1	2,1	1,9	160,9	50,1	0,11	2,3
PZ08	13/10/2016	<b>74,3</b>	119	4,5	1,2	22,3	2,2	5,3	377,1	99,7	0,36	3,5
PZ09	13/10/2016	12,5	23,9	2,7	0,6	20,8	1,9	11,1	399	92,6	0,11	3,6
PZ10	13/10/2016	<b>699</b>	<b>1353</b>	3,3	0,2	13,9	<b>96</b>	16,4	1048	152,8	0,18	1,3
PZ11	18/10/2016	<b>3474</b>	<b>12293</b>	15,9	0,4	51,9	<b>300</b>	8,7	492,5	74,6	0,1	3,4
PZ12	11/10/2016	<b>174</b>	<b>435</b>	2,2	0,6	15,4	<b>73</b>	16,1	1017	146,4	0,12	0,3
PZ13	11/10/2016	<b>284</b>	26,7	4,7	0,6	19,2	7,8	15,5	611,5	43,6	0,1	23,8
PZ14	18/10/2016	<b>143</b>	<b>662</b>	1,4	0,1	6,4	<b>40</b>	14,9	453,3	37,8	0,1	0,1
PZ15	11/10/2016	<b>271</b>	<b>1836</b>	2,2	0,5	12,8	<b>275</b>	12,7	489	37,8	0,19	8,4

CAMPAGNA FEBBRAIO 2017												
COD_MAD	data campionamento	Na (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Ca (mg/l)	NH4(mg/l)	Si (mg/l)	Li (µg/l)	B (µg/l)	Al (µg/l)	V (µg/l)	Cr_tot (µg/l)
PZ01	21/02/2017	18,7	3,7	87,4	441,8	<0,02	7,2	10,3	51,8	16,1	1,4	0,6
PZ07	21/02/2017	8,6	0,9	24,2	125,1	0,05	7,2	0,8	9,1	5,2	0,6	1,5
PZ08	16/02/2017	8,1	2,2	9,7	127,6	0,31	6,4	3,1	13,1	57,5	0,5	1,4
PZ09	16/02/2017	6,3	6,2	30,1	128,2	0,13	7,2	5,4	25,1	11,9	0,7	0,8
PZ10	16/02/2017	8,2	9,1	41,8	210	0,13	14,4	10,5	38,8	15,9	0,2	0,2
PZ11	16/02/2017	18,2	6,1	56,4	272,9	0,08	22,8	9,2	27,3	13,5	0,3	0,8
PZ12	14/02/2017	7,2	15,1	23,3	106,4	4,66	18,7	6,8	70,7	4,1	0,2	0,2
PZ13	14/02/2017	9,1	6,8	28,2	107,5	0,03	14,5	4,2	21,4	20,7	2,2	0,2
PZ14	14/02/2017	9,2	7,6	16,7	73,4	2,81	20,2	7,3	77,9	132,9	0,3	0,5
PZ15	14/02/2017	9,4	8,5	24,6	101,2	2,50	20,5	9,1	51,6	7,3	0,2	0,3
RSp20 (Rio Sottile)	21/02/2017	27,9	2,4	16,2	117,6	0,03	4,6	1,4	51,3	33,8	0,9	0,2
RSp21 (Rio Sottile)	21/02/2017	27,8	2,2	17,9	115,7	0,07	4,2	2,1	29,3	15,8	0,4	0,2
RSp30 (Melfa)	21/02/2017	14,1	2,2	17,8	91,9	<0,02	3,7	1,9	14,6	3,5	0,3	0,2
RSp31 (Melfa)	21/02/2017	13,7	2,1	17,6	92,5	0,25	3,5	2,2	15,3	5,2	0,3	0,2

CAMPAGNA FEBBRAIO 2017												
COD_MAD	data campionamento	Mn (µg/l)	Fe (µg/l)	Ni (µg/l)	Cu (µg/l)	Zn (µg/l)	As_tot (µg/l)	Rb (µg/l)	Sr (µg/l)	Ba (µg/l)	Pb (µg/l)	U (µg/l)
PZ01	21/02/2017	<b>147</b>	<b>207</b>	10,9	3,8	24,5	2,5	16,3	672,1	62,5	0,1	10,1
PZ07	21/02/2017	<b>138</b>	27,5	3,9	0,2	13,5	0,9	1,3	168,2	48,2	0,1	1,9
PZ08	16/02/2017	44,6	95,4	5,1	0,8	7,4	1,7	4,4	283,2	76,9	0,2	3,9
PZ09	16/02/2017	25,7	35,4	3,1	0,4	8,3	1,8	13,2	428,2	93,2	0,1	3,5
PZ10	16/02/2017	<b>718</b>	<b>2451</b>	2,5	0,2	8,7	<b>46</b>	13,5	972,6	151,8	0,1	0,2
PZ11	16/02/2017	<b>4263</b>	<b>29200</b>	19,1	0,3	23,8	<b>378</b>	7,8	504,5	84,1	0,1	1,9
PZ12	14/02/2017	<b>179</b>	<b>1547</b>	2,7	0,2	8,3	<b>114</b>	16,1	1084	156,7	0,1	0,2
PZ13	14/02/2017	<b>343</b>	43,1	1,6	0,3	2,3	5,4	7,6	340,0	28,3	0,1	19,9
PZ14	14/02/2017	<b>139</b>	<b>1171</b>	1,1	0,6	6,8	<b>38</b>	14,2	443,2	39,8	0,1	0,2
PZ15	14/02/2017	<b>212</b>	<b>1748</b>	0,3	0,2	1,4	<b>121</b>	14,3	508,3	36,1	0,1	2,3
RSp20 (Rio Sottile)	21/02/2017	<b>194</b>	<b>359</b>	1,1	0,7	7,9	3,5	4,2	301,8	102,3	0,1	2,7
RSp21 (Rio Sottile)	21/02/2017	<b>111</b>	<b>218</b>	1,1	0,6	5,9	2,5	3,1	384,5	108,2	0,1	3,6
RSp30 (Melfa)	21/02/2017	8,7	39,6	0,3	0,3	1,8	0,5	1,5	285,8	71,9	0,1	1,8
RSp31 (Melfa)	21/02/2017	8,9	18,4	0,3	0,4	4,4	0,3	1,5	286,2	72,3	0,1	1,8

CAMPAGNA MAGGIO 2017												
COD_MAD	data campionamento	Na (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Ca (mg/l)	NH4 (mg/l)	Si (mg/l)	Li (µg/l)	B (µg/l)	Al (µg/l)	V (µg/l)	Cr_tot (µg/l)
PZ06	25/05/2017	14,7	12,3	29,3	110,6	2,33	8,5	13,1	83,7	74,5	0,15	1,6
PZ07	18/05/2017	7,3	0,5	23,8	124,7	0,08	6,9	0,7	8,6	12,6	0,8	1,8
PZ08	23/05/2017	8,1	2,8	12,7	156,2	0,03	7,1	3,4	12,9	129,1	0,7	1,3
PZ09	23/05/2017	9,4	6,6	35,1	127,5	0,10	8,6	5,6	20,8	8,1	0,9	0,4
PZ10	25/05/2017	9,4	10,2	41,7	191,3	0,60	15,3	10,3	39,3	6,8	0,2	0,2
PZ11	25/05/2017	8,3	2,6	50,1	296,8	0,10	25,4	9,1	16,3	12,2	0,2	0,5
PZ12	23/05/2017	7,3	15,3	23,7	95,6	3,24	18,5	5,7	62,6	10,5	0,12	0,13
PZ13	23/05/2017	7,6	6,1	25,7	97,4	0,03	14,4	3,6	18,1	4,2	1,5	0,14
PZ14	18/05/2017	9,6	8,4	17,2	78,9	2,88	21,2	7,2	73,1	48,8	0,15	0,16
PZ15	18/05/2017	9,2	8,5	21,5	88,5	2,74	20,2	8,5	47,5	9,9	0,13	0,14
PZ16	18/05/2017	12,7	16,6	23,1	96,7	2,98	13,2	6,8	45,6	15,5	2,9	0,15

CAMPAGNA MAGGIO 2017												
COD_MAD	data campionamento	Mn (µg/l)	Fe (µg/l)	Ni (µg/l)	Cu (µg/l)	Zn (µg/l)	As_tot (µg/l)	Rb (µg/l)	Sr (µg/l)	Ba (µg/l)	Pb (µg/l)	U (µg/l)
PZ06	25/05/2017	<b>337</b>	<b>2115</b>	5,6	2,5	16,1	<b>15,7</b>	10,8	1268	366,1	0,3	0,13
PZ07	18/05/2017	<b>87,6</b>	28,2	2,7	0,4	15,4	1,8	1,7	172,4	43,8	0,18	1,3
PZ08	23/05/2017	27,2	167	4,1	1,2	11,1	1,8	5,3	352,4	100,2	0,6	3,6
PZ09	23/05/2017	36,8	23,3	3,2	0,2	10,1	3,5	15,7	518,8	116,5	0,2	3,7
PZ10	25/05/2017	<b>642</b>	<b>1602</b>	1,4	0,3	3,4	<b>36,9</b>	13,9	998	124,1	0,2	0,13
PZ11	25/05/2017	<b>4376</b>	<b>30282</b>	17,7	0,6	47,8	<b>669</b>	6,4	461	82,7	0,2	1,2
PZ12	23/05/2017	<b>189</b>	<b>1284</b>	2,5	0,28	7,5	<b>100</b>	15,9	1072	145,8	0,12	0,11
PZ13	23/05/2017	<b>429</b>	29,3	1,7	0,2	4,3	5,8	6,1	261,6	21,8	0,2	17,5
PZ14	18/05/2017	<b>134</b>	<b>770,3</b>	0,6	0,15	3,6	<b>38,1</b>	14,8	440,2	40,3	0,12	0,13
PZ15	18/05/2017	<b>200</b>	<b>1097</b>	0,5	0,15	7,3	<b>80,8</b>	15,2	490,7	39,7	0,14	1,1
PZ16	18/05/2017	<b>169</b>	114	1,5	0,26	3,3	<b>251</b>	47,9	821,3	145,4	0,14	19,7

CAMPAGNA SETTEMBRE 2017												
COD_MAD	data campionamento	Na (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Ca (mg/l)	NH4(mg/l)	Si (mg/l)	Li (µg/l)	B (µg/l)	Al (µg/l)	V (µg/l)	Cr_tot (µg/l)
PZ07	19/09/2017	6,6	0,5	22,5	130	0,04	7,8	0,6	4,6	10,9	0,5	1,1
PZ08	19/09/2017	9,2	1,4	11,7	161	0,10	6,7	3,4	5,8	88,7	0,4	1,4
PZ09	19/09/2017	8,1	5,7	30,2	137	0,16	10,2	6,1	16,8	16,2	0,4	0,5
PZ10	21/09/2017	8,6	8,4	41,3	214	0,75	13,9	12,4	40,5	11,3	0,2	0,2
PZ11	21/09/2017	14,4	0,8	50,1	260	<0,02	22,3	10,8	9,8	5,5	0,2	0,4
PZ11 (2)	27/09/2017	14,1	0,7	52,1	268	<0,02	21,9	10,5	15,8	5,2	0,3	0,6
PZ12	21/09/2017	6,7	12,9	22,4	106	6,80	21,2	7,8	65,8	6,8	0,2	0,2
PZ13	27/09/2017	5,7	3,5	21,3	98	<0,02	16,4	3,7	14,9	8,6	0,9	0,2
PZ14	27/09/2017	8,8	5,4	15,4	75,6	3,35	19,8	7,6	72,8	20,2	0,2	0,6
PZ15	27/09/2017	9,1	8,4	18,2	84	3,50	22,1	9,2	51,2	8,8	0,2	0,2
PZ16	27/09/2017	10,1	10,1	21,3	107	3,15	12,8	7,2	40,6	92,1	1,1	0,2
BIANCO	21/09/2017	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

CAMPAGNA SETTEMBRE 2017												
COD_MAD	data campionamento	Mn (µg/l) *	Fe (µg/l) *	Ni (µg/l)	Cu (µg/l)	Zn (µg/l)	As_tot (µg/l) *	Rb (µg/l)	Sr (µg/l)	Ba (µg/l)	Pb (µg/l)	U (µg/l)
PZ07	19/09/2017	<b>407</b>	46,8	3,5	0,3	10,6	1,5	1,8	165	43,8	0,16	1,1
PZ08	19/09/2017	28,1	132,7	5,9	0,6	14,5	0,9	3,9	328	102	0,21	3,2
PZ09	19/09/2017	31,2	35,4	5,1	0,7	20,4	1,7	15,5	498	119,1	0,15	3,5
PZ10	21/09/2017	<b>735</b>	<b>1929</b>	1,4	0,3	14,4	<b>38,5</b>	13,9	974	132,2	0,2	0,13
PZ11	21/09/2017	<b>3875</b>	<b>20180</b>	11,4	0,4	26,9	<b>829</b>	5,9	416	84,7	0,18	1,1
PZ11 (2)	27/09/2017	<b>3798</b>	<b>20250</b>	13,2	0,4	28,2	<b>1307</b>	5,7	425	86,7	0,17	1,1
PZ12	21/09/2017	<b>197</b>	<b>1194</b>	1,8	0,3	5,2	<b>104</b>	16,1	1088	153,2	0,14	0,11
PZ13	27/09/2017	<b>418</b>	31,2	0,5	0,2	2,1	5,6	5,8	286	21,1	0,16	15,2
PZ14	27/09/2017	<b>136</b>	<b>618</b>	0,6	0,2	2,7	<b>42,2</b>	14,3	412	39,5	0,14	0,13
PZ15	27/09/2017	<b>178</b>	<b>628</b>	0,3	0,2	2,3	<b>52,9</b>	15,8	485	39,3	0,16	0,2
PZ16	27/09/2017	<b>172</b>	<b>422</b>	0,3	0,2	3,1	<b>179</b>	42,6	839	143,9	0,17	4,6
BIANCO	21/09/2017	<0,1	0,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

\* è indicato il valore medio ottenuto da tre repliche

## Allegato 4 – Correlazione lineare parametri inorganici e fisico-chimici

	Temp	pH	Cond	O2	Eh	F	Cl	NO3	SO4	HCO3	Na	K	Mg	Ca	NH4	Si	Li	B	Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Ba	Pb	U
Temp	0	0.54367	0.33213	0.00277	0.92081	0.52115	0.30591	0.963	0.13507	0.73249	0.97933	0.45547	0.33534	0.31449	0.86825	0.76502	0.48614	0.72715	0.47505	0.17927	0.17018	0.55176	0.43845	0.48587	0.54247	0.63382	0.59652	0.4028	0.54441	0.37199	0.90532	0.075367
pH	0.18566	0	0.000518	0.4128	0.029728	0.10522	0.20819	0.97514	0.027655	0.001057	0.87859	0.009014	0.007806	0.000186	0.14252	0.81678	0.056958	0.15229	0.89334	0.95114	0.56592	0.031535	0.048597	0.00994	0.22112	0.00091	0.15571	0.019427	0.061186	0.2327	0.57229	0.87165
Cond	-0.29251	-0.82496	0	0.45456	0.15695	0.088544	0.071636	0.79398	1.90E-05	0.002888	0.15159	0.37333	1.69E-06	2.30E-11	0.12791	0.94613	0.76768	0.61733	0.74185	0.5069	0.78193	0.068028	0.10821	0.002492	0.13005	0.00187	0.20809	0.53785	0.62336	0.53353	0.96528	0.802
O2	0.75638	0.24859	-0.2276	0	0.36861	0.11542	0.68197	0.63934	0.56085	0.54004	0.65211	0.37132	0.50504	0.47985	0.20739	0.068132	0.3536	0.45339	0.58477	0.98154	0.091497	0.47923	0.498	0.933	0.91697	0.85673	0.37957	0.20516	0.61647	0.5494	0.67695	0.45971
Eh	-0.03066	-0.60128	0.41642	0.27202	0	0.007409	0.007369	0.15142	0.16971	0.65003	0.32332	0.023881	0.35663	0.087279	0.013959	0.031009	0.043862	0.004502	0.98799	0.37368	0.35254	0.91631	0.77891	0.47134	0.58991	0.17571	0.53414	0.080424	0.017677	0.067222	0.58603	0.31403
F	-0.19594	0.46985	-0.49083	-0.45812	-0.70255	0	0.038818	0.23498	0.13877	0.2924	0.44547	0.91381	0.15501	0.084403	0.000881	0.036051	0.80826	0.080567	0.79284	0.43938	0.223	0.62248	0.77253	0.094267	0.29474	0.063159	0.81139	0.81076	0.99821	0.79866	0.9405	0.67005
Cl	-0.30801	-0.3739	0.5151	0.12588	0.69805	-0.57734	0	0.031168	0.03458	0.96483	0.57789	0.51704	0.24173	0.047522	0.077133	0.020005	0.66557	0.19984	0.37248	0.11614	0.6623	0.53598	0.45474	0.46839	0.29124	0.28515	0.47958	0.82806	0.50439	0.51703	0.65687	0.38832
NO3	0.014306	-0.00961	-0.08042	0.14378	0.42151	-0.35427	0.59716	0	0.67332	0.41437	0.5791	0.68019	0.25027	0.91142	0.30073	0.080529	0.71383	0.19222	0.10365	0.80705	0.24442	0.5465	0.61132	0.95119	0.91321	0.92514	0.50352	0.86373	0.57789	0.89948	0.92069	0.86702
SO4	-0.43733	-0.60748	0.90684	-0.17793	0.40509	-0.43364	0.58793	-0.12948	0	0.13513	0.10349	0.65212	7.84E-06	1.79E-05	0.19446	0.80452	0.98503	0.9409	0.68632	0.18922	0.58929	0.60533	0.76536	0.076062	0.071939	0.038631	0.95093	0.83176	0.83779	0.5295	0.75518	0.49686
HCO3	0.10513	-0.79877	0.75434	-0.18731	0.13925	-0.3163	0.013598	-0.24778	0.43727	0	0.35689	0.355	0.008346	0.00539	0.3103	0.37897	0.71581	0.49228	0.64048	0.6016	0.90427	1.98E-05	4.99E-05	0.000112	0.50341	0.001085	0.001416	0.43734	0.67209	0.90494	0.61746	0.56646
Na	0.007991	0.047089	0.42135	0.13838	-0.29764	-0.23209	0.17037	-0.16983	0.47191	0.27848	0	0.015637	0.065484	0.26063	0.5317	0.96079	0.001516	0.13869	0.93429	0.28848	0.9926	0.53308	0.52846	0.065701	0.10587	0.22289	0.55007	0.006158	0.01217	0.047748	0.59993	0.93536
K	0.22715	0.69027	-0.26945	0.27054	-0.6197	0.033374	-0.19784	-0.12662	-0.13837	-0.27953	0.65249	0	0.70391	0.22569	0.61071	0.74128	1.14E-07	0.066899	0.56496	0.71577	0.52522	0.50382	0.53897	0.72628	0.87074	0.28894	0.72058	1.78E-08	1.12E-06	0.006301	0.83147	0.6337
Mg	-0.29066	-0.69933	0.94071	-0.20343	0.27862	-0.41819	0.34953	-0.34366	0.92111	0.69516	0.52493	-0.11681	0	1.22E-05	0.2029	0.80355	0.87398	0.91699	0.44915	0.3665	0.59566	0.14205	0.2111	0.011466	0.090563	0.066202	0.35604	0.83885	0.99996	0.80286	0.97987	0.70704
Ca	-0.30287	-0.8564	0.99241	-0.21534	0.49253	-0.49646	0.55798	-0.0343	0.90791	0.72131	0.3367	-0.36091	0.91424	0	0.12039	0.91543	0.54164	0.51952	0.83201	0.53759	0.89325	0.10026	0.1528	0.004927	0.12399	0.001834	0.28803	0.36007	0.42586	0.39057	0.95924	0.79737
NH4	-0.05113	0.42998	-0.44465	-0.37451	-0.66069	0.80584	-0.50681	-0.31117	-0.38458	-0.30537	-0.1911	0.15604	-0.37796	-0.45265	0	0.1317	0.97386	0.014956	0.65705	0.36681	0.51536	0.3913	0.55807	0.13878	0.73432	0.15097	0.95962	0.9589	0.44469	0.51955	0.64532	0.41782
Si	-0.09199	0.071368	0.020837	-0.52063	-0.59761	0.58415	-0.63384	-0.50189	-0.07622	0.2664	0.015164	0.10157	0.076609	-0.03274	0.44074	0	0.73772	0.39545	0.096142	0.28936	0.016704	0.097759	0.086684	0.79227	0.14458	0.52914	0.045571	0.91419	0.82524	0.50695	0.32535	0.61377
Li	0.21234	0.53969	-0.09093	0.28031	-0.56578	-0.07474	-0.13272	-0.11274	0.005788	-0.11193	0.78393	0.96402	0.048889	-0.18658	-0.01011	0.10301	0	0.086733	0.57605	0.81414	0.68088	0.84571	0.87765	0.78196	0.83641	0.68825	0.93022	3.55E-08	8.03E-06	0.006873	0.98463	0.4955
B	-0.1073	0.4207	-0.15319	-0.22818	-0.73132	0.50184	-0.38034	-0.38636	0.022862	-0.20943	0.43372	0.52262	0.032137	-0.1967	0.65573	0.25763	0.49327	0	0.49866	0.6313	0.93702	0.3306	0.44591	0.61094	0.15312	0.76515	0.45202	0.1937	0.018536	0.028046	0.16065	0.30626
Al	-0.21764	-0.04134	-0.10134	-0.16734	-0.00464	0.08087	0.26991	0.47172	-0.12408	-0.1433	0.025426	-0.1761	-0.23027	-0.06536	0.13629	-0.48096	-0.17118	0.20642	0	0.84313	0.027723	0.50836	0.62218	0.97289	0.049595	0.59979	0.57101	0.51259	0.87094	0.27619	0.005748	0.88285
V	-0.39696	0.018897	0.20256	0.007136	0.26926	-0.23512	0.45731	-0.07522	0.38878	-0.15999	0.31874	0.11195	0.27317	0.18842	-0.273	-0.3182	0.072413	-0.1472	0.06098	0	0.45427	0.46015	0.31749	0.95022	0.62258	0.70465	0.62758	0.53883	0.97557	0.74364	0.48805	6.75E-05
Cr	0.40468	-0.17567	-0.08522	0.48693	0.28091	-0.36286	0.13409	0.34768	-0.16535	0.03708	0.002859	-0.19407	-0.16257	-0.04137	-0.19862	-0.6476	-0.12633	-0.02437	0.60727	-0.22774	0	0.77582	0.91551	0.48282	0.038413	0.12228	0.47745	0.57229	0.7789	0.23938	0.006033	0.33684
Mn	0.18201	-0.59614	0.52079	-0.21564	-0.0324	-0.15097	-0.18915	-0.18438	0.15837	0.90615	0.19047	-0.204	0.43043	0.47583	-0.25982	0.47893	-0.05996	-0.2934	-0.20187	-0.22486	0	2.10E-10	0.001336	0.75864	0.048244	6.02E-06	0.61462	0.64451	0.72418	0.97212	0.65386	
Fe	0.23558	-0.55577	0.46633	-0.20673	-0.08643	-0.08898	-0.22751	-0.15578	0.091854	0.88826	0.19259	-0.18779	0.3717	0.42023	-0.17918	0.49334	-0.04746	-0.23187	-0.1511	-0.30108	-0.03271	0.98864	0	0.001257	0.82084	0.043163	2.31E-06	0.63062	0.69645	0.85047	0.82054	0.46443
Ni	0.21247	-0.68392	0.76149	0.025924	0.21943	-0.48335	0.22086	0.018878	0.50839	0.86974	0.52457	-0.10766	0.67439	0.72635	-0.43364	0.081097	0.085207	-0.15594	0.010482	-0.01926	0.21392	0.78929	0.79181	0	0.17294	9.73E-05	0.014232	0.95492	0.9556	0.79961	0.55628	0.66646
Cu	-0.1862	-0.36424	0.44243	-0.03215	0.16508	-0.31485	0.31702	0.033606	0.51464	0.20419	0.46908	-0.05016	0.48815	0.44878	-0.10439	-0.42799	0.063622	0.41993	0.53375	0.15093	0.57832	-0.09456	-0.06976	0.40231	0	0.016487	0.4333	0.82677	0.65145	0.15814	0.004034	0.96455
Zn	0.14613	-0.80463	0.77476	0.055641	0.39995	-0.52881	0.32084	0.028974	0.57779	0.79775	0.36295	-0.31846	0.7132	0.77562	-0.42194	-0.19227	-0.12328	-0.09194	0.16078	-0.11651	0.45061	0.5565	0.56733	0.87311	0	0.22047	0.3982	0.63522	0.75967	0.16652	0.42366	
As	0.1622	-0.41755	0.37398	-0.26608	-0.18999	-0.0735	-0.21547	-0.20413	0.018978	0.78683	0.18277	-0.10998	0.27895	0.31903	-0.01561	0.56208	-0.027	-0.22885	-0.17341	-0.14879	-0.21649	0.92492	0.93717	0.65931	-0.23816	0.36472	0	0.81453	0.7989	0.75854	0.80167	0.74393
Rb	0.25377	0.63612	-0.1883	0.37622	-0.50204	-0.07375	-0.06691	-0.0529	-0.06546	0.23614	0.71362	0.9744	-0.06266	-0.27671	-0.0159	0.033228	0.97094	0.38518	0.18785	-0.17285	-0.15435	-0.14749	-0.01743	-0.06742	-0.25618	-0.07226	0	7.71E-05	0.02138	0.6164	0.73259	
Sr	0.18532	0.53219	-0.1506	0.15356	-0.64335	0.000691	-0.20373	-0.17037	-0.06308	-0.13	0.67031																					

## Allegato 5 – Composti organici (IPA, PCB, VOC)

Policiclici aromatici (ng/l)												
COD_MAD		PZ06	PZ07	PZ08	PZ09	PZ10	PZ11	PZ12	PZ13	PZ14	PZ15	PZ16
		25/05/2017	15/05/2017	23/05/2017	23/05/2017	25/05/2017	25/05/2017	23/05/2017	23/05/2017	18/05/2017	18/05/2017	18/05/2017
n=2	Limite D.lgs. 152/06 (ng/L)	<i>media (ng/L)</i>	<i>media (ng/L)</i>	<i>media (ng/L)</i>	<i>media (ng/L)</i>	<i>media (ng/L)</i>	<i>media (ng/L)</i>	<i>media (ng/L)</i>	<i>media (ng/L)</i>	<i>media (ng/L)</i>	<i>media (ng/L)</i>	<i>media (ng/L)</i>
Naftalene		11,53	n.d.	8,99	9,68	22,40	11,49	n.d.	14,29	9,24	12,61	14,71
Acenaftene		0,60	n.d.	0,33	0,11	0,14	0,28	n.d.	0,27	0,56	0,48	0,08
Fluorene		3,67	n.d.	0,16	0,00	n.d.	0,83	n.d.	n.d.	2,50	2,81	1,13
Fenantrene		n.d.	n.d.	1,67	0,89	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Antracene		1,54	n.d.	1,20	1,16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluorantene		n.d.	n.d.	0,16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pirene	50000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo (a) Antracene	100	n.d.	n.d.	0,16	0,13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Crisene	5000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(b)fluorantene	100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(k)fluorantene	50	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(a)pirene	10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzo(ah)antracene	10	0,84	n.d.	0,41	0,43	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(ghi)perilene	10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno(1,2,3,cd)pirene	100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>ΣPAHs</b>		18,26	n.d.	13,08	12,40	22,54	12,60	n.d.	14,56	12,31	15,90	15,91
<b>ΣPAHnormativa</b>		0,92	0,00	0,57	0,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Σ<sub>10,11,14,15</sub>PAHs</b>	100	0,08										

Policiclici aromatici (ng/L) - CAMPAGNA DI SETTEMBRE 2017												
		pz7	pz 8	pz9	pz10	pz11	pz11 bis	pz12	pz13	pz14	pz15	pz16
n=2	Limite (ng/L) (Tab.2 All.5 parteIV D.Lgs.152/06)	media (ng/L)	media (ng/L)	media (ng/L)	media (ng/L)	media (ng/L)	media (ng/L)	media (ng/L)	media (ng/L)	media (ng/L)	media (ng/L)	media (ng/L)
ng/L		pz7	pz 8	pz9	pz10	pz11	pz11 bis	pz12	pz13	pz14	pz15	pz16
Naftalene		n.d.	6.50	6.80	12.30	15.20	12.30	n.d.	10.50	4.60	9.40	11.90
Acenaftene		n.d.	0.20	0.15	0.14	0.60	0.50	n.d.	0.50	0.90	0.90	n.d.
Fluorene		n.d.	0.15	n.d.	n.d.	1.10	0.90	n.d.	n.d.	1.85	2.40	1.50
Fenantrene		n.d.	1.50	1.10	0.90	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Antracene		n.d.	0.90	1.10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluorantene		n.d.	0.30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pirene	50000.00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(a)antracene	100.00	n.d.	0.20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Crisene	5000.00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(b)fluorantene	100.00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(k)fluorantene	50.00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(a)pirene	10.00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzo(a,h)antracene	10.00	n.d.	1.10	0.50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(ghi)perilene	10.00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno(1,2,3,cd)pirene	100.00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Σ PAHs</b>		<b>n.d.</b>	<b>10.85</b>	<b>9.65</b>	<b>13.34</b>	<b>16.90</b>	<b>13.70</b>	<b>n.d.</b>	<b>11.00</b>	<b>7.35</b>	<b>12.70</b>	<b>13.40</b>
<b>Σ PAHnormativa</b>		<b>0.00</b>	<b>1.30</b>	<b>0.50</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>
<b>Σ<sub>10,11,14,15</sub> PAHs</b>	<b>100.00</b>											

PCB (ng/L)												
COD_MAD		PZ06	PZ07	PZ08	PZ09	PZ10	PZ11	PZ12	PZ13	PZ14	PZ15	PZ16
Data_camp		25/05/2017	15/05/2017	23/05/2017	23/05/2017	25/05/2017	25/05/2017	23/05/2017	23/05/2017	18/05/2017	18/05/2017	18/05/2017
CONGENERI PCBs*	Limite D.lgs. 152/06 (ng/L)	media (ng/L)	media (ng/L)	media (ng/L)	media (ng/L)	media (ng/L)	media (ng/L)	media (ng/L)	media (ng/L)	media (ng/L)	media (ng/L)	media (ng/L)
28		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
52		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
77		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
56		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
60		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
81		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
95		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
99		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
101		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
105		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
110		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
114		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
118+149		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
123		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
126		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
128		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
134		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
135+144		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
137		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
138		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
141		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
146		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
151		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
153		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
156+202		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
157		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
167		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
169		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
170		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
172		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
174		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
176		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
177		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
178		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
180		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
183		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
185		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
187		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
189		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
194		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
195		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
196		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
199		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
201		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
205		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
206		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
207		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ΣPCBs	10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DDT	100	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DDE	100	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Lindano	100	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd



Composti organo-clorurati volatili – Campagna di maggio 2017

	PZ07	PZ08	PZ09	PZ10	PZ11	PZ12	PZ13	PZ14	PZ15	PZ16	D.L. P&T	Limiti 471/152
concentrazioni espresse in µg/L												
Cloroformio	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0,1	0,15
Tribromometano	<b>0,203</b>	*	<b>0,148</b>								0,05	0,3
1,2Dibromoetano											0,005	0,001
Dibromoclorometano	<b>0,055</b>		*								0,05	0,13
Bromo diclorometano											0,05	0,17
1,2Dicloroetano											0,01	3
1,1 Dicloroetano											0,01	810
1,2Dicloropropano					<b>0,104</b>						0,01	0,15
1,1,2Tricloroetano											0,01	0,2
1,2,3Tricloropropano											0,005	0,001
1,1,2,2Tetracloroetano											0,01	0,05
Cloruro di vinile											0,1	0,5
Clorometano											0,1	1,5
1,2Dicloroetilene trans											0,01	60
1,2Dicloroetilene cis											0,01	60
1,1Dicloroetilene											0,01	0,05
Tricloroetilene					*						0,01	1,5
Tetracloroetilene		*	*		<b>0,015</b>		*				0,01	1,1
Esaclobutadiene											0,1	0,15
Clorobenzene											0,01	40
1,2Diclorobenzene											0,01	270
1,3Diclorobenzene											0,01	-
1,4Diclorobenzene											0,01	0,5
Triclorobenzene 1,2,4											0,05	190
Triclorobenzene 1,2,3											0,05	-
n-esano											0,5	350
Benzene				*	<b>1,48</b>						0,05	1
Etilbenzene		*	*	*	*					*	0,05	50
Stirene											0,05	25
Toluene											0,5	15
p-m-Xilene		*	*		*	*	*			*	0,05	10
o-Xilene		*			*					*	0,05	-
Cumene											0,05	-
Bromobenzene											0,05	-
nitrobenzene											0,1	3,5
1,2 Dinitrobenzene											0,1	15
1,3 Dinitrobenzene											0,1	3,7
2,3 Dinitrotoluene											0,1	-
m-nitrotoluene											0,1	-
1,2cloronitrobenzene											0,2	0,5
1,3cloronitrobenzene											0,2	0,5
1,4cloronitrobenzene											0,2	0,5
1,1,1 Tricloropropano											0,1	-
Cloruro di metilene											0,5	-
Bromometano											0,01	-
Tetracloruro di carbonio											0,1	-
Cloroetano											0,1	-
Bromotriclorometano											0,01	-
Dicloro difluorometano				*	*						0,01	-
Triclorofluorometano											0,01	-
Bromuro di vinile											0,1	-
Bromocloroetano											0,1	-
Diclorobutano											0,05	-
1,1,1 Tricloroetano											0,01	-
1,1,1,2 Tetracloroetano											0,01	-
diBromdicloroetano											0,01	-
Bromo clorobenzene											0,05	-
Diclorociclobutano											0,05	-
Diclorobutene											0,05	-
MTBE											0,1	-
ETBE											0,1	-
Solfuro di carbonio										*	0,5	-
*	presente ma al di sotto del D.L.											

Composti organo-clorurati volatili – Campagna di settembre 2017

	PZ07	PZ08 <sup>#</sup>	PZ09	PZ10	PZ11	PZ11bis	PZ12	PZ13	PZ14	PZ15	PZ16	BIANCO	D.L. P&T	Limiti 471/152	rsd%	Tab. ISS
data di campionamento	19/09/2017	10/11/2017	19/09/2017	21/09/2017	21/09/2017	27/09/2017	21/09/2017	27/09/2017	27/09/2017	27/09/2017	27/09/2017	21/09/2017				
concentrazioni espresse in µg/L																
Cloroformio	*	*	*		*	*	*	*	*		*	*	0.10	0,15	4,3	X
Tribromometano	*												0.05	0,3	5,7	X
1,2Dibromoetano													0.005	0,001		X
Dibromodiorometano	*		*										0.05	0,13	4,9	X
Bromodiorometano	*												0.05	0,17		X
1,2Dicloroetano													0.01	3	3,5	X
1,1 Dicloroetano													0.01	810	13	X
1,2Dicloropropano					0,032	0,036							0.01	0,15	2,8	
1,1,2Tricloroetano													0.01	0,2	2,5	X
1,2,3Tricloropropano													0.005	0,001		
1,1,2,2Tetracloroetan													0.01	0,05		X
Cloruro di vinile													0.10	0,5		
Clorometano													0.10	1,5		
1,2Dicloroetilene trans					*	*							0.01	60	13	X
1,2Dicloroetilene cis					0,476	0,521							0.01	60	4,3	X
1,1Dicloroetilene													0.01	0,05	5,4	X
Tridoroetilene		*			*	*				*			0.01	1,5	4,8	X
Tetracloroetilene					*	*					*		0.01	1,1	5,2	X
Esaclorobutadiene													0.10	0,15		
Clorobenzene													0.01	40	3,6	X
1,2Diclorobenzene													0.01	270	3,0	X
1,3Diclorobenzene													0.01	-		X
1,4Diclorobenzene													0.01	0,5		X
Tridorobenzene 1,2,4													0.05	190		
Tridorobenzene 1,2,3													0.05	-		
n-esano													0,5	350		
Benzene	0,067	0,050	0,141	*	1,05	1,22		*	0,062	*	*		0.05	1	6,3	
Etilbenzene	*	0,085	0,068	*	*	0,049	0,063	*	*	*	*		0.05	50	6,1	
Stirene	*	*	*		*	*	*						0.05	25		
Toluene	0,512	0,855	0,952	*	0,245	0,611	*	*	0,252	*	0,110	*	0.05	15	5,4	
p-m-Xilene	0,291	0,486	0,407	0,124	0,160	0,284	0,518	0,117	0,165	0,125	0,126		0.05	10	6,8	
o-Xilene	0,134	0,210	0,205	0,051	0,068	0,099	0,132	*	*	*	*		0.05	-	5,4	
Cumene		*											0.05			
Bromobenzene													0.05			
nitrobenzene													0.10	3,5		
1,2 Dinitrobenzene													0.10	15		
1,3 Dinitrobenzene													0.10	3,7		
2,3 Dinitrotoluene													0.10			
m-nitrotoluene													0.10			
1,2cloronitrobenzene													0.20	0,5		
1,3cloronitrobenzene													0.20	0,5		
1,4cloronitrobenzene													0.20	0,5		
1,1,1Tricloropropano													0.10			
Cloruro di metilene													0,50			X
Bromometano													0.01			
Tetracloruro di carbonio													0.10			X
Cloroetano													0.10			
Bromotridorometano													0.01			X
Didorodifluorometano				*	*	*							0.01			
Tridoro fluorometano													0.01			
Bromuro di vinile													0.10			
Bromocloroetano													0.10			X
Didorobutano													0.05			
1,1,1Tricloroetano													0.01			X
1,1,1,2Tetracloroetano													0.01			X
diBromodichloroetano													0.01			X
Bromoclorobenzene													0.05			
Didorocidobutano													0.05			
Didorobutene													0.05			
MTBE													0.10		3,3	
ETBE													0,1			
1,3,5Trimetilbenzene	*	*	*		*	*	*						0,05			
1,2,4Trimetilbenzene	0,114	0,147	0,155	0,061	0,071	0,089	0,173	*	*	*	*		0,05			
Naftalene		*	0,091										0,05			
Solfuro di carbonio	*	*	*									*	0,5			
*	presente ma al di sotto dell' LOQ															
#	campione ricampionato a novembre 2017															

## Allegato 6 – Parametri microbiologici

Risultati della conta batterica effettuata tramite citometria a flusso

ID-punto	bacteria (cells/ml)			abiotic particles (evst/ml)			dead cells (%)			damaged cells (%)			LNA (%)			HNA (%)		
	ott-16	mag-17	set-17	ott-16	mag-17	set-17	ott-16	mag-17	set-17	ott-16	mag-17	set-17	ott-16	mag-17	set-17	ott-16	mag-17	set-17
PZ01	1,7E+07			1,6E+06			0,5			1,9			80,6			19,5		
PZ05	2,6E+06			2,4E+05			1,0			14,9			39,0			61,0		
PZ06	1,1E+06	5,2E+06		5,7E+04	8,9E+05		0,9	5,4		20,2	17,2		43,6	37,5		56,4	62,5	
PZ07	1,4E+05	3,5E+05	4,7E+05	4,1E+04	1,4E+05	1,4E+05	2,2	4,4	4,4	12,6	21,5	7,9	44,2	39,2	52,3	55,8	60,8	47,7
PZ08	3,6E+05	4,7E+05	3,1E+05	2,0E+06	1,9E+06	1,4E+06	2,4	2,2	2,2	12,4	12,5	8,7	58,0	54,0	67,0	42,0	46,0	33,0
PZ09	1,8E+05	5,2E+05	6,8E+05	2,4E+05	9,7E+04	5,0E+04	5,5	4,0	4,0	28,1	17,1	33,5	47,6	38,4	36,4	52,4	61,6	63,6
PZ10	1,8E+05	1,2E+05	1,1E+05	3,3E+05	4,5E+04	1,3E+04	4,2	3,9	3,9	10,9	7,5	1,1	44,0	51,5	70,3	56,0	48,6	29,7
PZ11	1,7E+06	2,3E+05	1,6E+05	4,2E+05	5,4E+04	2,5E+04	3,4	1,5	0,2	2,3	0,9	0,1	91,2	91,0	91,5	8,8	9,0	8,5
PZ12	2,1E+05	1,7E+05	8,0E+04	1,7E+05	4,8E+04	1,3E+04	3,8	32,6	0,6	25,6	13,2	1,0	24,2	44,2	25,8	75,8	55,8	74,2
PZ13	2,8E+06	9,3E+05	9,1E+05	6,6E+05	1,1E+05	4,9E+04	2,4	8,7	0,4	3,5	3,1	0,6	79,1	79,7	63,3	20,9	20,3	36,7
PZ14	7,9E+04	1,0E+05	8,1E+04	2,1E+06	2,4E+05	1,0E+04	36,5	6,8	1,0	13,9	12,6	1,7	27,23	55,4	38,3	72,8	44,6	61,7
PZ15	1,1E+06	1,8E+05	2,9E+05	5,2E+05	4,9E+04	7,2E+03	2,6	8,4	0,8	5,0	7,2	1,6	28,0	49,2	39,2	72,0	50,8	60,8
PZ16		9,0E+05	1,0E+06		5,8E+04	1,5E+04		10,0	0,6		22,9	2,1		53,2	46,4		46,8	53,6

Determinazione dei coliformi totali e E.coli

ID-punto	Coli. Tot. (MPN/100 mL)			E.Coli (MPN/100 mL)		
	ott-16	mag-17	set-17	ott-16	mag-17	set-17
PZ01	>1000	-	-	186	-	-
PZ05	>1000	-	-	<1	-	-
PZ06	299	>1000	-	<1	<1	-
PZ07	14	285	185	<1	<1	<1
PZ08	172	240	11	<1	<1	<1
PZ09	73	104	148	<1	<1	<1
PZ10	575	31	11	26	<1	<1
PZ11	>1000	145	144	2	<1	<1
PZ12	105	228	186	<1	<1	<1
PZ13	238	4	60	<1	<1	<1
PZ14	40	>1000	2	<1	<1	<1
PZ15	155	50	2	<1	<1	<1
PZ16	-	>1000	26	-	<1	<1

*Campagna ottobre 2016: attività degradativa dalle comunità microbiche naturali nei confronti di 31 substrati organici (test BIOLOG), durante 164 ore di incubazione. I valori sono normalizzato per l'AWCD (Average Well Color Development).*

	PZ01	PZ05	PZ06	PZ07	PZ08	PZ09	PZ10	PZ11	PZ12	PZ13	PZ14	PZ15
	Unità di assorbanza /164 ore											
B-Methyl D-Glucoside	1.48	1.05	1.48	1.05	1.18	0.47	1.71	1.63	2.72	2.55	0.81	0.67
D-Xylose	0.36	0.79	1.16	0.39	0.29	0.28	0.36	0.54	0.11	0.22	0.09	0.58
i-Erythritol	0.85	0.36	0.53	0.85	0.53	0.66	0.48	0.78	0.37	0.91	0.35	0.77
D-Mannitol	1.74	1.57	1.53	2.09	1.86	1.90	1.64	1.46	2.55	1.78	0.95	1.16
N-Acetyl D-Glucosamine	1.55	1.29	1.23	1.35	1.57	1.30	1.67	0.94	1.90	1.63	2.11	2.28
D-Cellobiose	1.52	1.60	1.77	1.32	0.93	0.73	2.33	1.93	1.71	1.92	0.63	0.98
Glucose 1-Phosphate	1.04	0.97	0.68	0.64	0.87	0.24	0.86	1.17	0.66	1.17	1.14	0.71
a-D-Lactose	0.70	1.65	1.34	1.19	0.54	0.56	0.77	0.92	0.66	0.65	2.15	1.56
D,L-a-Glycerol Phosphate	0.74	0.37	0.30	0.31	0.43	0.51	0.41	0.67	0.10	0.44	0.42	0.53
Tween40	1.15	1.24	0.99	1.53	0.93	2.37	1.57	1.25	1.21	1.02	1.87	1.28
Tween80	1.59	1.42	1.35	1.36	1.26	2.66	0.95	1.49	1.26	1.44	2.70	0.49
a-Cyclodextrin	0.32	1.46	1.40	0.99	1.20	1.00	0.65	0.85	0.72	0.77	1.15	1.27
Glycogen	1.49	1.36	1.46	0.93	1.44	1.18	2.09	1.31	3.37	3.22	0.59	0.88
D-Galactonic Acid g-Lactone	1.08	1.02	0.58	0.85	0.89	0.95	0.47	0.61	0.30	0.62	0.30	0.24
D-Galacturonic Acid	1.39	1.46	1.34	1.59	1.10	1.25	1.52	1.34	1.21	1.46	3.08	1.70
Pyruvic Acid Methyl Ester	0.86	0.70	1.05	0.49	1.11	0.81	0.42	0.61	1.99	1.19	0.45	1.05
2-Hydroxy Benzoic Acid	0.49	0.46	0.30	0.18	0.61	0.24	0.28	0.65	0.06	0.14	0.01	0.11
4-Hydroxy Benzoic Acid	1.26	1.17	1.03	1.17	1.63	1.36	1.88	1.19	0.64	1.53	1.35	1.99
g-Hydroxybutyric Acid	0.71	0.26	0.25	0.96	0.18	0.32	0.38	0.50	0.17	0.59	0.36	0.18
D-Glucosaminic Acid	0.60	1.16	0.70	1.02	1.47	1.94	0.52	0.67	0.21	0.90	0.91	0.30
Itaconic Acid	1.39	0.97	1.27	1.20	1.36	1.17	1.58	1.10	2.02	1.18	1.95	1.97
a-Ketobutyric Acid	0.27	0.48	0.58	1.79	0.48	0.23	0.20	0.52	0.26	0.13	1.05	0.45
D-Malic Acid	0.71	0.83	0.55	0.29	1.65	1.05	0.59	0.84	0.19	0.22	0.22	0.31
L-Arginine	1.12	0.40	1.57	1.19	0.80	1.18	1.21	1.42	0.43	0.59	0.55	1.22
L-Asparagine	1.74	0.92	1.30	1.35	1.44	1.12	1.09	1.45	1.63	1.30	0.49	2.10
L-Phenylalanine	0.59	1.39	1.11	0.64	0.81	0.41	0.51	0.82	0.55	0.47	0.79	0.70
L-Serine	1.22	1.14	1.11	0.83	1.11	0.59	1.33	1.12	1.75	0.35	0.49	0.72
L-Threonine	0.81	0.67	0.46	0.71	0.66	0.43	0.69	0.74	0.39	0.61	0.29	0.90
Glycyl-L-Glutamic Acid	0.51	0.49	0.49	0.63	0.64	0.67	0.92	0.69	0.55	0.34	0.34	0.43
Phenylethyl-amine	1.02	1.35	1.16	0.77	1.17	1.42	0.33	0.56	0.02	0.21	2.29	1.63
Putrescine	0.71	0.98	0.91	1.36	0.88	2.00	1.62	1.22	1.27	1.47	1.11	1.83

*Campagna maggio 2017: attività degradativa dalle comunità microbiche naturali nei confronti di 31 substrati organici (test BIOLOG), durante 164 ore di incubazione. I valori sono normalizzato per l'AWCD (Average Well Color Development).*

	RS06	RS07	RS08	RS09	RS10	RS11	RS12	RS13	RS14	RS15	RS16
	Unità di assorbanza /164 ore										
B-Methyl-D-Glucoside	1.35	1.76	0.86	1.72	1.39	0.81	2.37	0.41	1.81	3.46	1.79
D-Xylose	1.18	0.20	0.40	0.48	0.84	0.72	0.15	1.06	0.00	0.03	0.06
i-Erythritol	0.45	0.75	0.89	1.32	1.04	0.87	0.54	0.44	0.91	0.27	0.75
D-Mannitol	1.57	1.06	1.72	1.64	1.16	1.81	2.87	0.66	2.36	1.65	3.10
N-Acetyl-D-Glucosamine	1.51	2.17	1.52	1.23	0.94	2.22	2.50	0.94	2.28	0.43	1.85
D-Cellobiose	1.47	0.68	1.25	1.52	1.44	0.81	0.95	1.42	1.11	7.11	2.31
Glucose-1-Phosphate	0.90	0.16	0.76	0.49	0.49	1.40	1.42	0.11	1.23	0.11	0.63
a-D-Lactose	1.16	0.76	0.76	1.53	1.07	0.91	0.91	0.94	0.68	0.57	1.30
D,L-a-Glycerol Phosphate	0.62	0.33	0.36	0.49	0.66	0.62	0.49	0.51	0.37	0.42	0.21
Tween40	1.16	2.57	1.53	1.89	0.84	1.45	1.81	0.89	1.25	2.27	1.25
Tween80	1.18	1.82	1.39	0.86	1.05	1.57	0.75	0.00	2.09	2.30	0.77
a-Cyclodextrin	1.12	1.16	1.18	0.55	1.00	1.00	0.48	0.31	0.99	1.66	0.80
Glycogen	1.34	1.38	0.92	1.10	0.81	0.79	0.99	0.12	0.75	0.43	2.20
D-Galactonic Acid g-Lactone	0.89	0.98	1.14	1.63	1.03	0.60	0.39	0.70	0.80	0.17	1.89
Pyruvic Acid Methyl Ester	0.94	1.73	0.89	0.88	1.69	1.32	0.90	3.01	1.19	1.26	0.94
D-Galacturonic Acid	0.94	0.90	0.99	0.78	0.79	0.69	0.79	7.51	0.94	1.54	0.09
2-Hydroxy Benzoic Acid	0.31	0.24	0.66	1.11	0.89	0.70	0.01	0.16	1.24	0.00	0.03
4-Hydroxy Benzoic Acid	1.35	1.20	1.04	0.58	0.61	0.53	0.92	2.12	1.66	0.27	1.46
g-Hydroxybutyric Acid	0.34	0.15	0.52	0.91	0.68	0.74	0.46	0.97	0.11	0.44	0.34
D-Glucosaminic Acid	0.81	1.25	1.32	1.38	0.70	0.69	0.64	1.03	0.54	0.44	0.96
Itaconic Acid	1.21	0.98	1.22	1.52	2.81	0.62	1.31	1.65	0.63	0.58	1.03
a-Ketobutyric Acid	0.93	0.41	0.53	0.18	0.41	0.62	0.48	0.03	0.11	0.02	0.17
D-Malic Acid	0.47	0.49	1.39	0.37	0.87	0.84	0.27	0.60	0.17	0.19	0.74
L-Arginine	0.90	1.30	1.14	1.72	1.04	0.91	1.06	0.50	0.65	0.08	0.44
L-Asparagine	1.30	2.09	1.41	0.72	1.14	1.08	0.73	1.08	1.67	1.21	1.36
L-Phenylalanine	1.00	0.45	0.48	0.49	0.36	0.42	1.47	0.51	0.49	0.64	0.40
L-Serine	1.27	0.89	1.30	0.89	1.14	2.14	0.61	0.99	0.93	0.18	2.48
L-Threonine	0.62	0.65	0.82	0.91	0.98	0.80	0.72	1.16	0.63	0.18	0.27
Glycyl-L-Glutamic Acid	0.58	0.49	0.68	0.49	0.74	0.57	1.20	0.49	0.21	0.46	0.14
Phenylethyl-amine	0.87	0.71	0.84	0.11	1.13	0.56	0.70	0.40	1.89	0.10	0.07
Putrescine	1.27	1.29	1.09	1.52	1.23	2.15	2.10	0.28	1.29	2.55	1.16