

INDAGINE PER LA DEFINIZIONE DEI VALORI DI  
FONDO GEOCHIMICO NATURALE DEGLI  
ELEMENTI PREVISTI DAL D.LGS. 152/06 (TAB. 2,  
ALL. 5 ALLA PARTE IV), PER IL SITO RELATIVO  
ALL'IMPIANTO DI TERMOVALORIZZAZIONE  
UBICATO NEL COMUNE DI SAN VITTORE DEL  
LAZIO (FR)

## RELAZIONE CONCLUSIVA

Dicembre 2016



# Indagine per la definizione dei valori di fondo geochimico naturale degli elementi previsti dal d.lgs. 152/06 (tab. 2, all. 5 alla parte iv), per il sito relativo all'impianto di termovalorizzazione ubicato nel Comune di San Vittore del Lazio (FR)

Hanno partecipato alle attività di campionamento, analisi ed elaborazione dei dati:

*Dott.ssa Elisabetta Preziosi, Dott. Stefano Ghergo, Dott. David Rossi, Dott. Daniele Parrone, Dott.ssa Eleonora Frollini, Dott.ssa Martina Rainaldi, Dott. Stefano Amalfitano, Dott.ssa Nicoletta Ademollo, P.I. Domenico Mastroianni*

I contributi al presente rapporto sono stati elaborati dai ricercatori e tecnologi dell'Istituto sopra citati e sono stati raccolti ed organizzati da *Elisabetta Preziosi*

## Sommario

<b>1. Premessa</b>	<b>4</b>
<b>2. Strategia di indagine</b>	<b>6</b>
<b>3. Area di studio</b>	<b>7</b>
3.1 Dati Pluviometrici	8
3.2 Inquadramento geologico e idrogeologico	11
3.3 Analisi idrogeochimiche pregresse	14
<b>4. Metodologie</b>	<b>17</b>
4.1 Raccolta ed elaborazione di dati geologici	17
Analisi litostratigrafica	17
Elaborazione del modello digitale del terreno	17
4.2 Idrogeologia e geochimica	18
Ricostruzione della piezometria	18
Metodologia di campionamento	18
Metodologie analitiche	20
Metodi per il calcolo del valore di fondo geochimico naturale	23
<b>5. Risultati</b>	<b>29</b>
5.1 Ricostruzione del modello geologico e idrogeologico locale	30
5.3 Risultati relativi all'idrogeochimica	37
Caratterizzazione geochimica dell'area di studio	38
Analisi statistica dei dati idrochimici	45

5.4 Risultati relativi alla microbiologia .....	47
5.5 Risultati relativi alla chimica ambientale.....	49
5.6 Determinazione dei valori di fondo naturale .....	51
Metodo dei diagrammi di probabilità .....	51
Metodo della preselezione .....	58
Confronto dei VFN ottenuti con i due metodi .....	60
<b>6. Conclusioni .....</b>	<b>60</b>
<b>7. Bibliografia .....</b>	<b>62</b>
<b>Annesso 1: Raccolta completa dei dati .....</b>	<b>64</b>
<b>Annesso 2: Procedure per il campionamento delle acque sotterranee .....</b>	<b>93</b>

# 1. Premessa

*Ringraziamo la popolazione di San Vittore del Lazio e del territorio circostante per la grande disponibilità mostrata nei nostri confronti, che ha permesso un'efficiente raccolta delle informazioni di base. Ringraziamo inoltre il Comune di San Vittore del Lazio ed il Comandante dei VVUU Angelo Bianchi, per il fondamentale supporto fornito nel corso delle attività di campionamento.*

Quest'indagine è finalizzata alla definizione dei valori di fondo geochimico naturale dei parametri inorganici previsti dalla tabella 2 dell'allegato 5 del D.lgs. 152/06, con particolare riferimento a ferro, manganese, alluminio ed arsenico, che hanno presentato in passato concentrazioni maggiori delle relative CSC nel sito in esame.

Questa attività si colloca nell'ambito del supporto tecnico-scientifico che IRSA-CNR sta dando alla Regione Lazio, Direzione Regionale Territorio, Urbanistica, Mobilità e Rifiuti – Area Ciclo integrato dei Rifiuti, riguardanti delle indagini preliminari ad ampio spettro nel territorio delle Regione Lazio per la definizione dei valori di fondo geochimico naturale di elementi potenzialmente tossici/nocivi, con particolare riferimento agli elementi considerati nelle leggi che codificano le procedure per la caratterizzazione e la bonifica dei siti contaminati. Le aree prioritarie sono state indicate dalla Regione Lazio stessa, perché al loro interno risiedono siti contaminati per i quali sono previste procedure d'urgenza. Al momento della stesura di questo report sono state completate le indagini di dettaglio per i siti delle discariche dell'Inviolata (Guidonia, RM), Malagrotta (Roma), per le quali sono stati proposti Valori di Fondo Naturale (VFN) per alcuni parametri inorganici che eccedevano i valori previsti dalle normative vigenti. E' stato realizzato inoltre uno studio per il sito in località Cerreto (Roccasecca, FR), dove sono in corso degli ulteriori approfondimenti alla scala dell'impianto.

La Società Acea Risorse e Impianti per l'Ambiente S.r.l. è titolare di una Autorizzazione Integrata Ambientale (G 00063) relativa ad un impianto di termovalorizzazione sito nel Comune di San Vittore del Lazio (FR). Nell'ambito di un monitoraggio straordinario dei sei piezometri installati nell'area del termovalorizzatore, ARPA Lazio riscontrava dei superamenti dei limiti di Tab.2 Allegato 5 alla parte IV del D.Lgs 152/06 e s.m.i. relativamente ad alcuni parametri inorganici. La Direzione Regionale Territorio, Urbanistica, Mobilità e Rifiuti – Area Ciclo integrato dei rifiuti della Regione Lazio, nell'ambito del Tavolo Tecnico del 9/12/2015, ha comunicato alla suddetta Società che intende avviare a riesame l'impianto esclusivamente ai fini della determinazione dei valori di fondo. La Società ACEA nello stesso Tavolo Tecnico ha fatto presente che è disponibile ad effettuare tale determinazione affidandosi a IRSA-CNR.

La Società Acea Risorse e Impianti per l'Ambiente S.r.l. ha richiesto, sulla base delle procedure tecniche già adottate nell'ambito della Convenzione fra IRSA-CNR e Regione Lazio, un'indagine per la definizione dei valori di fondo geochimico naturale di elementi potenzialmente tossici/nocivi nelle acque sotterranee sottiacenti l'area industriale di proprietà di ARIA s.r.l. (area vasta) sita nel comune di S. Vittore del Lazio (FR), con particolare riferimento ai parametri: ferro, manganese, alluminio ed arsenico.

L'IRSA – CNR, sulla base di un esame preliminare della documentazione disponibile, ritiene che le procedure operative seguite per gli studi relativi ai siti già realizzati nell'ambito della Convenzione fra IRSA e Regione Lazio siano compatibili per il raggiungimento delle finalità espresse dalla richiesta della Società Acea Risorse e Impianti per l'Ambiente S.r.l.

In data 13 gennaio 2016 la Regione Lazio ha rilasciato il nuovo titolo autorizzativo a favore del Termovalorizzatore in discussione con Determinazione della Direzione Regionale Territorio, Urbanistica e Rifiuti Area Ciclo Integrato Rifiuti n. 400063 del 13/01/2016, di seguito per brevità indicata anche come "A.I.A.".

Le attività di campo (censimento di punti d'acqua esterni e relativo campionamento delle acque sotterranee presso pozzi di privati) si sono svolte da Aprile a Settembre 2016, mentre in Maggio, Luglio e Settembre 2016 sono stati effettuati dei sopralluoghi presso l'impianto ARIA ACEA e a Settembre sono stati prelevati dei campioni d'acqua da 4 dei punti spia disponibili.

## 2. Strategia di indagine

Lo fasi operative dell'indagine condotta sono state così articolate:

1. Indagine conoscitiva sulla base dei dati già disponibili: raccolta ed organizzazione di dati territoriali, cartografici, geologici, idrogeologici, chimici e dei riferimenti normativi, reperiti nella letteratura scientifica, nella letteratura grigia e presso le autorità locali e le ditte operanti in zona.
2. Definizione del modello concettuale dell'area di indagine: sulla base dei dati pregressi e bibliografici raccolti e finalizzata alla programmazione di dettaglio dell'attività di campagna. L'attività è stata ovviamente incentrata sulla caratterizzazione geologica, idrogeologica e geochemica della zona di studio.
3. Raccolta dati: sulla base del modello concettuale, definito preliminarmente ed aggiornato via via che i dati di campagna venivano raccolti, sono stati raccolti dati relativi alle seguenti tematiche:
  - Assetto geologico: raccolta ed analisi della letteratura esistente sull'area in studio
  - Idrogeologia: censimento di pozzi con misura dei livelli piezometrici per la definizione del campo dei potenziali idraulici delle acque sotterranee nell'area di indagine. Misura dei livelli piezometrici nei punti spia dell'impianto.
  - Geochemica delle acque sotterranee: campionamento ed analisi delle acque di falda in pozzi (esterni) e punti spia (interni) con determinazione in campo dei parametri chimico-fisici ed analisi in laboratorio degli elementi maggiori ed in tracce e analisi della numerosità batterica.
  - Campionamento ed analisi per la componente organica presso due pozzi privati e due punti spia
4. Organizzazione dei dati in una banca dati.
5. Elaborazione dei dati raccolti per la revisione del modello concettuale dell'area di studio e definizione degli assetti geologici, idrogeologici e geochemici. Definizione di una proposta di valori di fondo geochemico naturale.

### 3. Area di studio

L'area in esame, situata nel Lazio meridionale in provincia di Frosinone, è compresa nei territori dei Comuni di San Vittore del Lazio, Cervaro e Cassino.



Figura 1 – Ubicazione dell'area oggetto di studio e dell'impianto in esame (perimetro in blu)

In particolare i riferimenti cartografici sono:

- CTR del Lazio alla scala 1:10.000, sezioni: 403100, 403110, 403120, 403140, 403150, 403160.

L'impianto, oggetto dello studio di dettaglio, si trova in una zona pressoché pianeggiante in zona San Cesareo (comune di San Vittore del Lazio). L'impianto è costeggiato a sud dall'autostrada A1 e a nord da una linea ferroviaria. L'area di studio comprende una porzione della piana compresa tra i Monti di Venafro a nord e Rocca d'Evandro a sud, circostante il piccolo rilievo di Monte Porchio. Le quote sono comprese tra i 90 e i 35 m circa s.l.m. nelle zone pianeggianti, mentre Monte Porchio raggiunge i 280 m s.l.m. Dal punto di vista idrografico si nota la presenza di un reticolo fluviale abbastanza complesso, che nella zona della piana ricalca in parte i principali lineamenti tettonici longitudinali e trasversali caratterizzanti l'area in esame. Il recapito finale è rappresentato dal fiume Peccia, individuabile nel settore ad est e a sud dell'area in studio e che segna il confine tra la Regione Lazio e la Regione Campania.

All'interno dell'area di studio, nella zona più settentrionale, è stata individuata la presenza di un sito contaminato, l'Ex Latermosto (perimetro in rosso in Fig.1), per il quale esiste un'Ordinanza Sindacale del Comune di San Vittore del Lazio (n. 4 del 28 aprile 1999) dove viene ordinata la bonifica del sito.





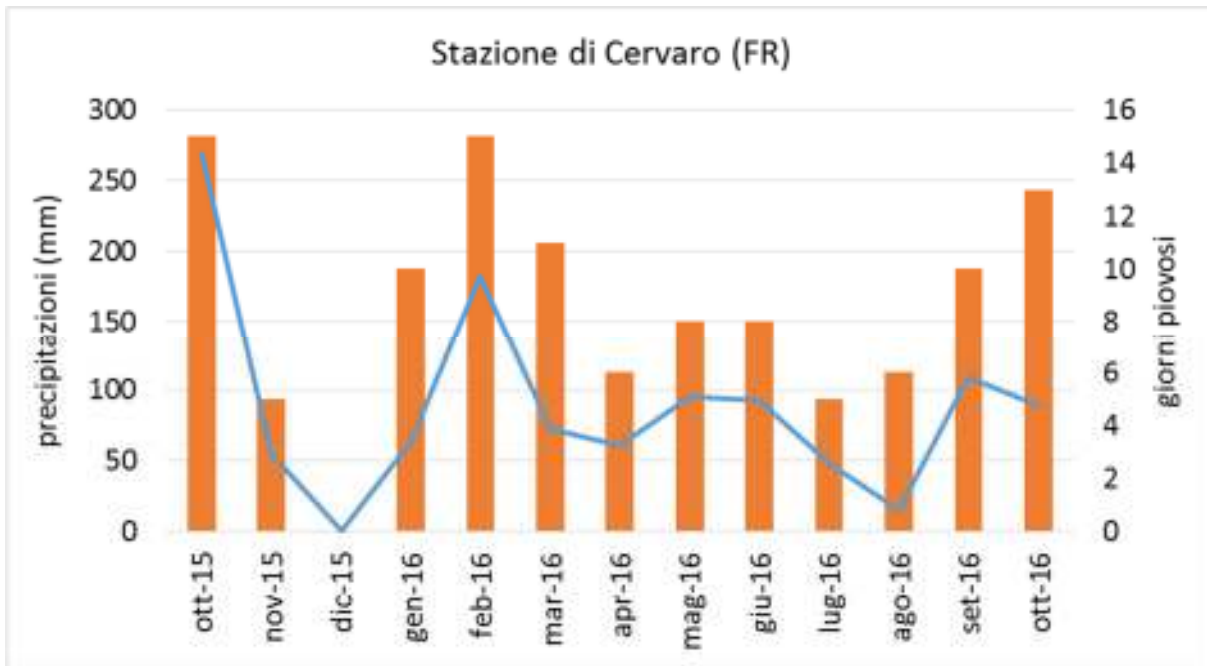


Figura 2 – Grafico delle precipitazioni (mm) e dei giorni piovosi registrati da ottobre 2015 a ottobre 2016 nella stazione pluviometrica di Cervaro (FR).

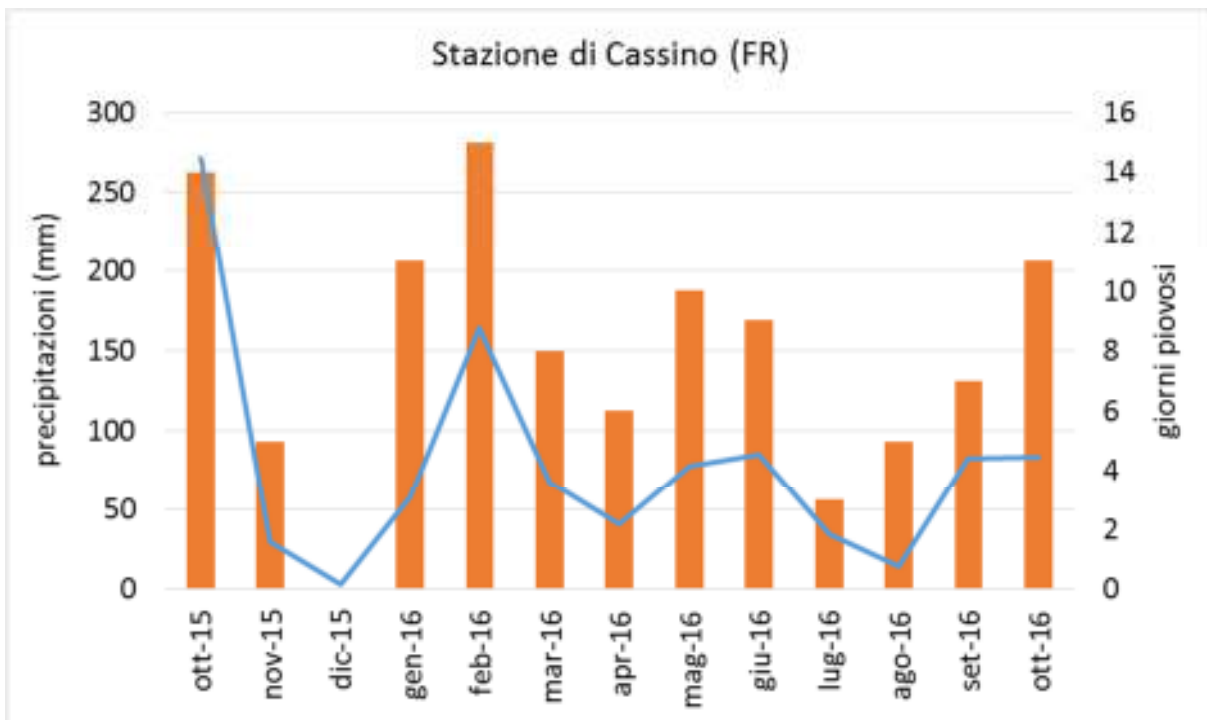


Figura 3 – Grafico delle precipitazioni (mm) e dei giorni piovosi registrati da ottobre 2015 a ottobre 2016 nella stazione pluviometrica di Cassino (FR).

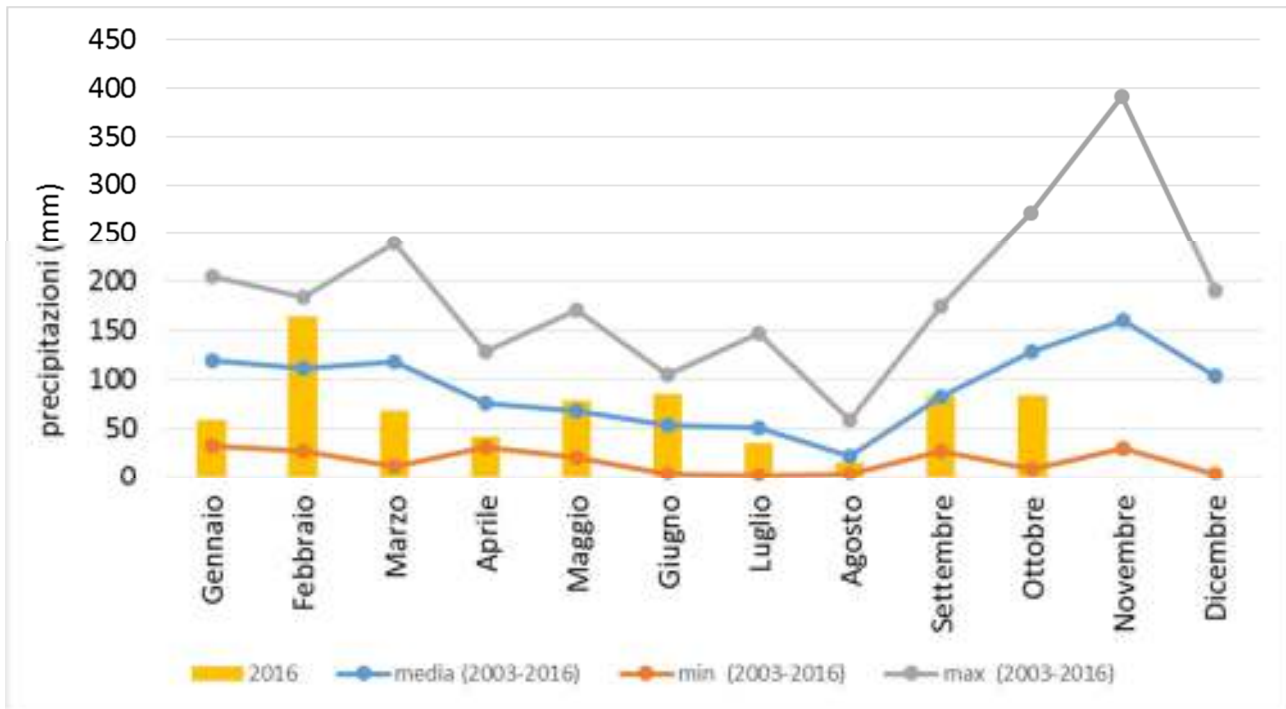


Figura 4 – Confronto dei valori minimi, medi e massimi delle precipitazioni (mm) registrate dalla stazione di Cassino dal 2003 al 2015 con i valori registrati nel 2016.

### 3.2 Inquadramento geologico e idrogeologico

Da un punto di vista geologico, l'area risulta caratterizzata dalla presenza delle Unità carbonatiche Cretacico-Mioceniche, affioranti in corrispondenza di Monte Porchio e in contatto tettonico con le Unità Plio-Pleistoceniche e Oloceniche che colmano la piana. Queste ultime sono costituite da terreni di origine alluvionale e da coperture eluvio-colluviali poggianti su depositi piroclastici rimaneggiati e risedimentati per azione delle acque superficiali, con intercalazioni ghiaioso-sabbiose, lenti di ciottolame calcareo e sabbie vulcaniche. I depositi piroclastici provengono dall'edificio vulcanico di Roccamonfina, sviluppatosi nel Pleistocene nella zona più sudorientale della Valla Latina. La formazione di questo edificio ha creato le condizioni necessarie alla chiusura e allo sbarramento del bacino della Valle Latina, che si estendeva a settentrione. Tali condizioni hanno favorito l'impostazione del bacino di sedimentazione lacustre del "Lago Lirino" che caratterizza le zone più a nord dell'area di studio e i cui depositi, lungo il Garigliano, scompaiono sotto i depositi tardivi di Roccamonfina, e/o si assottigliano poggiando in discordanza sui depositi miocenici (Devoto, 1965).

L'area di studio ricade all'interno del foglio 160 – Cassino della Carta Geologica d'Italia 1:100.000, di cui è riportato uno stralcio in Figura 5. Le unità affioranti nell'area di indagine sono:

PC<sup>2-4</sup>-C<sup>6</sup> (Cenomaniano Superiore – Maastrichtiano): calcari bianchi ed avana, microgranulari o a pasta fine, a luoghi dolomitici, ben stratificati.

M<sup>4-2</sup> (Langhiano – Tortoniano): calcari a briozoi e litotamni, brecciole calcaree.

M<sup>5-4</sup> (Tortoniano – Messiniano): argille e argille marnose con alternanze di arenarie grigie e giallastre; gradate, in banchi, con impronte di fondo.

Lt: alternanza di tufiti a grana variabile, con pomici chiare e tufiti limose e pulverulente, sottilmente stratificate e con frammenti pomicei.

t: tufi grigi compatti

i: ignimbrite petrograficamente da trachitica a trachifonolitica, talora con fessurazione prismatico-colonnare, alla base compatta, da marrone bruciato a violacea, con piccole pomici e scorie ocre e nere appiattite; verso l'alto lapidea, grigiasta, a scorie e pomici nere, anche di grosse dimensioni, ricche di sanidino.

a<sup>2</sup>: alluvioni sciolte attuali, alluvioni recenti terrazzate.

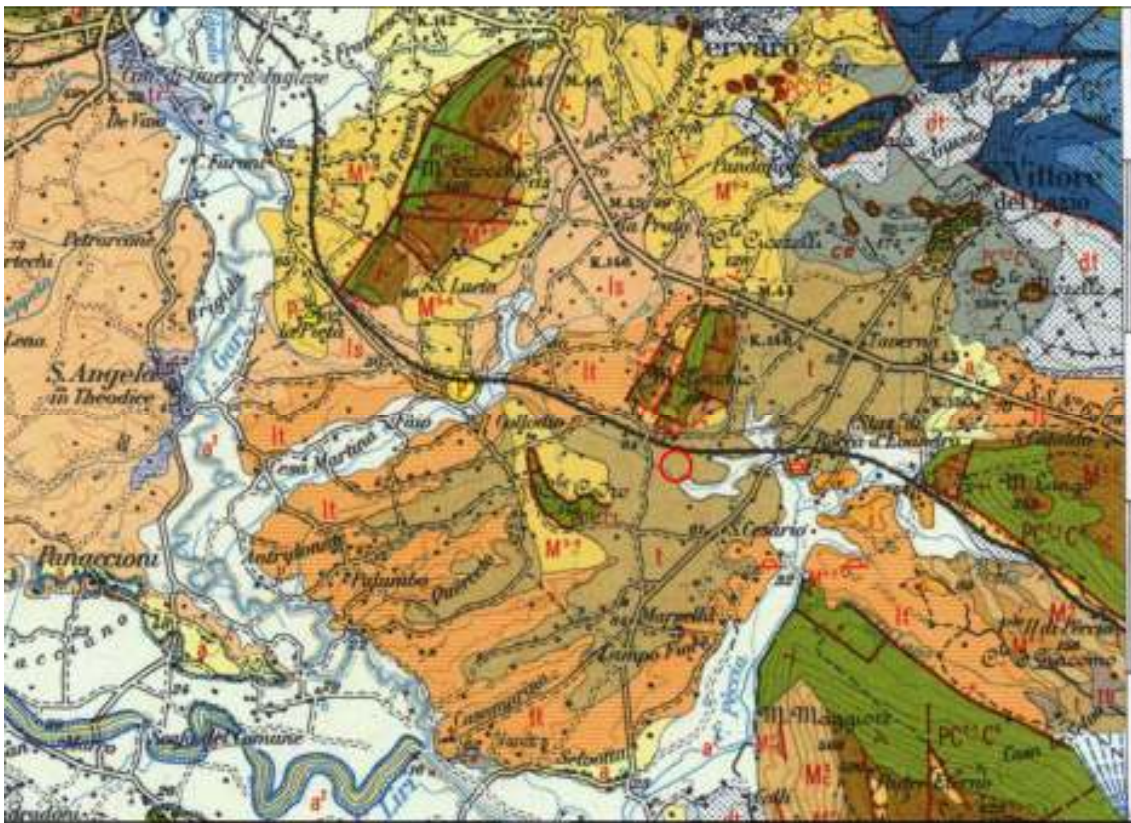


Figura 5 – Stralcio della Carta Geologica d'Italia 1:100.000, foglio 160 – Cassino (1966). Con il cerchio rosso è indicata la zona in cui è situato l'impianto ARIA-ACEA di San Vittore del Lazio

Nell'area in esame la cartografia idrogeologica più recente (Capelli et al. 2012) riconosce 4 principali unità idrogeologiche (Fig. 6):

- 1) Il complesso dei depositi alluvionali recenti con una potenzialità acquifera da bassa a medio bassa che affiora in corrispondenza dei corsi d'acqua;
- 6) Il complesso dei depositi fluvio palustri e lacustri, con potenzialità acquifera bassa;
- 9) Il complesso dei tufi stratificati e delle facies freatomagmatiche, caratterizzato da una potenzialità acquifera bassa, che viene riportato in gran parte della piana che circonda Monte Porchio;

15) Il complesso dei flysch marnoso-argillosi, con potenzialità acquifera bassissima, che costituisce l'aquiclude regionale su cui si sono deposte le successioni lacustri Plio-Quaternarie ed i depositi piroclastici;

16 e 23) I complessi dei calcari di piattaforma e quello calcareo-marnoso di piattaforma, caratterizzati da una potenzialità acquifera da altissima a medio alta e affioranti in corrispondenza del rilievo di Monte Porchio.

Questi ultimi complessi, secondo quanto sostenuto da Boni e Bono (1973) e da Boni et al. (1986), sarebbero affioranti in corrispondenza delle dorsali carbonatiche e sepolti invece sotto le coperture Plio-Quaternarie dove risulterebbero disarticolati da faglie dirette. Tali strutture ospiterebbero la falda carbonatica regionale che alimenta le sorgenti del Gari a Cassino e quelle del Fiume Peccia.

L'acquifero in esame sarebbe ubicato nel complesso "9" della Carta Idrogeologica del Lazio e nel sottostante complesso "6".

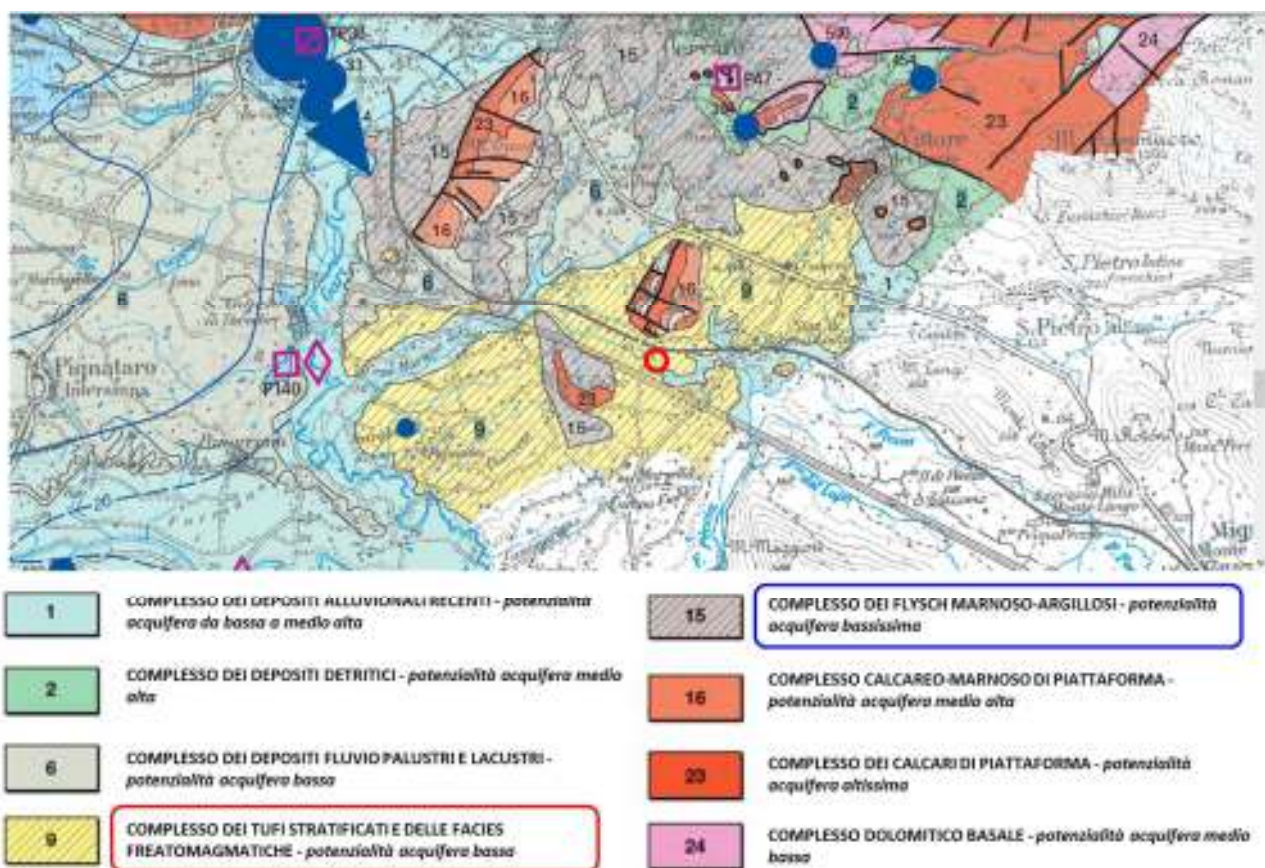


Figura 6 – Stralcio della carta idrogeologica del Lazio 1:100.000, foglio 2 (Capelli et al., 2012). Con il cerchio rosso è indicata la zona in cui è situato l'impianto ARIA-ACEA di San Vittore del Lazio

### **3.3 Analisi idrogeochimiche pregresse**

Per l'impianto ACEA sono a disposizione, forniti da ACEA stessa, i dati delle analisi chimiche condotte da LaboratoRI S.p.a. e da ARPA durante i vari controlli svolti a partire da luglio 2010 fino a ottobre 2015. Nell'annesso 1 sono riportati in tabelle i dati relativi ai parametri che hanno mostrato dei superamenti, nel tal quale e/o nel disciolto: Mn, Fe, As, Al, Ni, Pb. Nel corso del tempo le analisi sono state condotte sia sui campioni filtrati (F), sia sui campioni tal quale (TQ). Per alcuni elementi (Fe, As, Ni, Pb) sono stati registrati, sia da LaboratoRI S.p.a. che da ARPA, numerosi superamenti delle CSC definite dal D.lgs. 152/06 nei campioni TQ, mentre i campioni filtrati presentano concentrazioni sempre al di sotto delle CSC. Il ferro mostra forti variazioni nel corso del tempo nei campioni TQ, mentre nei campioni filtrati le concentrazioni risultano ben al di sotto del limite di 200 ug/L in tutti i 6 piezometri interni all'impianto. Un discorso analogo va fatto anche per l'alluminio, per il quale però i primi dati a disposizione risalgono ad aprile 2014. Per quanto riguarda l'arsenico, ARPA ha registrato un superamento della CSC a marzo 2015 nei campioni TQ di PM3 e PV1. Per il piezometro PM1 invece il superamento della CSC per l'arsenico è stata registrata sia da LaboratoRI s.p.a. che da ARPA, nei campioni TQ da marzo 2011 a luglio 2012. Per quanto riguarda il nichel vengono registrati da ARPA superamenti nei campioni TQ del piezometro PM1 a luglio 2012 e del piezometro PM3 a marzo 2015. Anche per il piombo vengono registrati dei superamenti solamente nei campioni TQ, in particolare nel PM1 nei campioni prelevati nella campagna di luglio 2012, in PM3 nella campagna di marzo 2015, in PV1 nelle campagne di febbraio e marzo 2015 e infine in PV3 nella campagna di marzo 2015. Per il rame e lo zinco, dei quali sono disponibili i dati a partire da aprile 2014, non sono stati registrati superamenti né nei campioni tal quali né nei campioni filtrati.

L'elemento che mostra maggiori criticità è il manganese, i cui dati sono disponibili dal 2013 (Fig.7 e Tab.3). A parte i prevedibili superamenti in tutti i piezometri per i campioni TQ (anche con oscillazioni piuttosto consistenti), si osservano degli importanti superamenti in tutti i campioni filtrati prelevati dal piezometro PM1 (denominato nel seguito "SV-PM1"). Nei piezometri PM3, PV1, PV2 e PV3 (poi denominati rispettivamente SV-PM3, SV-PV1, SV-PV2 e SV-PV3) si registrano sporadici superamenti in alcuni dei campioni filtrati prelevati nel corso del tempo (Tabella 3).

L'ultimo campionamento disponibile effettuato da ACEA (marzo 2015) mostra un'eccedenza nei campioni filtrati solo per il manganese nel PM1.

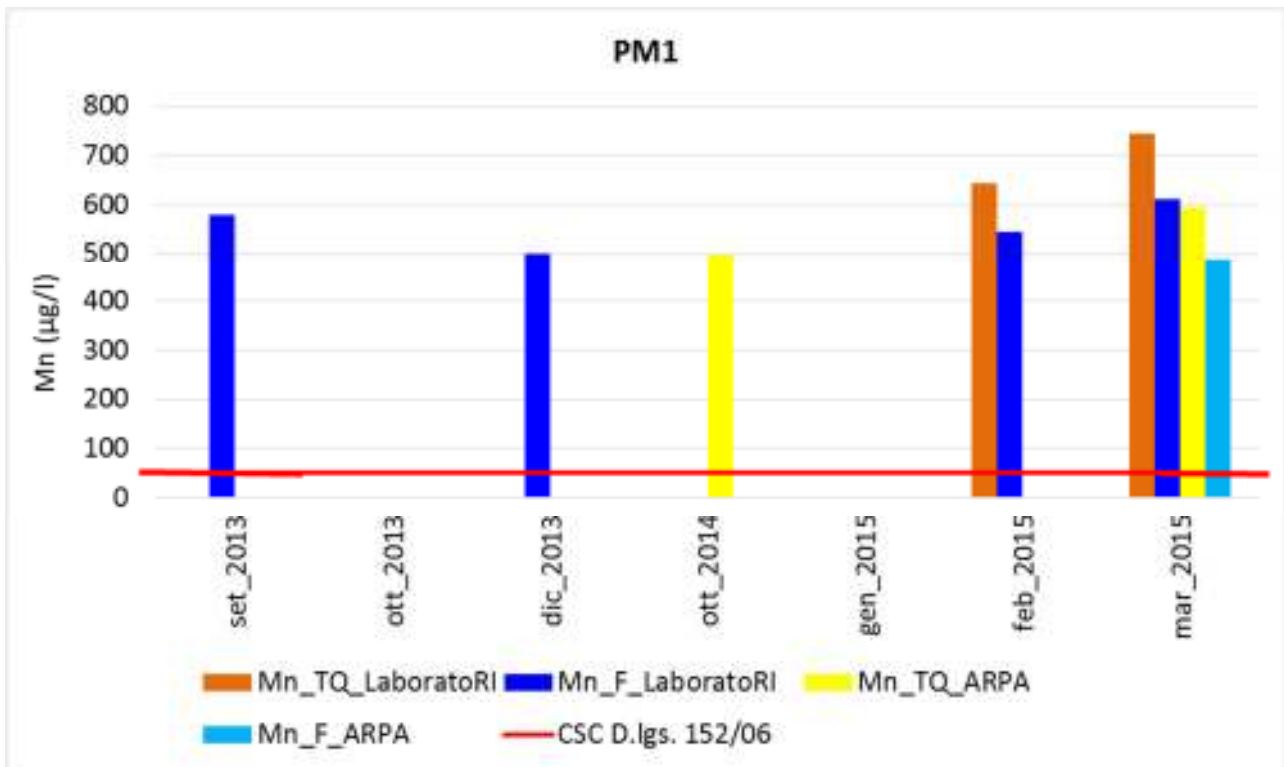


Figura 7 – Concentrazione del Mn misurata nei vari campionamenti condotti da LaboratorioRI s.p.a. e da ARPA nel piezometro PM1. Con TQ è indicato il campione tal quale, con F il campione filtrato.

PM1				
data	Laboratori sp.a.		ARPA	
	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)
set_2013		579		
ott_2013				
dic_2013		499,4		
ott_2014			497	
gen_2015				
feb_2015	641,9	544,3		
mar_2015	743,9	611,9	593	487
PM2				
data	Laboratori sp.a.		ARPA	
	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)
set_2013				
ott_2013				
dic_2013				
ott_2014			6,8	
gen_2015				
feb_2015	119,4	16,8		
mar_2015	37,2	0,8	65	<5
PM3				
data	Laboratori sp.a.		ARPA	
	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)
set_2013				
ott_2013				
dic_2013				
ott_2014			527,8	
gen_2015		395,4		
feb_2015	431,5	331,6		
mar_2015	705,7	48,3	658	179
PV1				
data	Laboratori sp.a.		ARPA	
	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)
set_2013		56,3		
ott_2013		212		
dic_2013		74,3		
ott_2014			74,3	
gen_2015		11		
feb_2015	128,7	5,1		
mar_2015	299,9	4,2	374	<5
PV2				
data	Laboratori sp.a.		ARPA	
	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)
set_2013				
ott_2013				
dic_2013				
ott_2014			21,6	
gen_2015		180,3		
feb_2015	58,1	15,4		
mar_2015	64,6	7,2	49	<5
PV3				
data	Laboratori sp.a.		ARPA	
	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)
set_2013				
ott_2013				
dic_2013				
ott_2014		106	5,3	
gen_2015	9			
feb_2015	55,3	6,8		
mar_2015	602,2	9	465	<5

Tabella 3 – Concentrazione del Mn misurata nei vari campioni raccolti da Laboratori s.p.a. e da ARPA nei piezometri della rete. Con TQ è indicato il campione tal quale, con F il campione filtrato. In rosso sono indicate le eccedenze rispetto alla CSC del D.lgs. 152/06 (50 µg/l).

## 4. Metodologie

### 4.1 Raccolta ed elaborazione di dati geologici

#### Analisi litostratigrafica

Le informazioni relative all'assetto geologico e stratigrafico sono state reperite da dati di letteratura e da rapporti tecnici o tecnico-scientifici editi e inediti pregressi che includono rilevamenti geologici e idrogeologici. E' stata inoltre reperita la cartografia disponibile di seguito indicata: Carta Tecnica Regionale del Lazio alla scala 1:10.000 (sezioni 403100, 403110, 403120, 403140, 403150, 403160); Carta geologica d'Italia in scala 1:100.000, foglio 160 "Cassino".

Per la distinzione dei litotipi presenti sono stati utilizzati dei criteri lito-stratigrafici, utilizzando, dove possibile, rilevamenti geologici già esistenti editi e inediti e dati di sondaggi. In particolare, sono stati considerati i seguenti parametri:

- analisi delle facies e caratteristiche dei corpi sedimentari (ad es. granulometria);
- spessore medio e geometria delle formazioni;
- posizione stratigrafica

#### Elaborazione del modello digitale del terreno

Allo scopo di fornire utili indicazioni sull'area investigata è stato realizzato in 3D un Modello Digitale di Terreno (DTM). E' stato elaborato mediante l'uso di una matrice numerica XYZ in cui alle X e Y vengono attribuite delle coordinate (Latitudine e Longitudine), generalmente riferite al sistema UTM (Universale Trasversa di Mercatore), mentre alle Z viene attribuito un valore altimetrico riferito al livello del mare. Il DTM è stato costruito tramite una matrice numerica realizzata integrando i dati altimetrici desunti dalle Carte Tecniche Regionali.

Il processo di *gridding* si realizza mediante l'assegnazione di un valore di quota altimetrica ad ogni intersezione per realizzare una superficie virtuale. Dalla matrice numerica è stata realizzata una griglia a maglie rettangolari formate dall'intersezione di righe e colonne che è stato utilizzato per la rappresentazione tridimensionale dell'intero bacino idrografico. Il DTM è stato realizzato con maglie di 5 metri in modo da ottenere una riproduzione il più fedele possibile alla realtà.

Le variabili di inclinazione (*slope*), di immersione (*aspect*) e di curvatura dei versanti sono state ricavate utilizzando le funzionalità disponibili in software specifici. La pendenza viene valutata interpolando un piano sui valori di quota relativi ad una finestra mobile di 3x3 celle, centrata di volta in volta sulla cella che viene analizzata. La direzione di pendenza di tale piano identifica l'immersione della medesima cella. La pendenza della cella è calcolata attraverso la *average maximum technique*. La curvatura rappresenta invece la derivata seconda della superficie topografica, ovvero la pendenza della pendenza. Dalla matrice numerica è stata realizzata una griglia a maglie rettangolari. Il processo di costruzione della griglia assegna ad ogni intersezione

(nodo) una quota (Z) estrapolando le quote della matrice numerica. La qualità dei dati ottenuti è stata accuratamente testata, correggendo, quando necessario, eventuali imprecisioni riguardanti l'assegnazione della quota ad elementi lineari e puntuali. Una volta completata la fase di correzione delle imprecisioni, si è avviata la fase di elaborazione del modello digitale. Dai controlli eseguiti sulla superficie generata è emerso un errore medio pari a  $\pm 0.5\text{m}$  che per gli scopi del presente studio è da considerarsi trascurabile.

## **4.2 Idrogeologia e geochimica**

Il campionamento è stato condotto secondo le procedure di campo descritte brevemente nel seguito e in maggiore dettaglio nell'Annesso 2. Ad ogni punto d'acqua censito è stata associata una scheda di campagna, nella quale sono stati annotati i dati relativi alla posizione ed alla proprietà dell'opera, alle caratteristiche costruttive, nonché i dati chimico-fisici misurati nel corso del campionamento. Nella scheda sono state riportate inoltre le informazioni relative alla profondità misurata del livello statico, alla durata e portata dello spurgo effettuato ed infine al numero e tipologia dei campioni raccolti.

### **Ricostruzione della piezometria**

L'andamento piezometrico della falda è stato ricostruito grazie alle misure della soggiacenza del livello di falda dal piano campagna mediante freatimetro, utilizzando i piezometri interni all'impianto ACEA e i 32 pozzi privati censiti nel corso dell'indagine.

La realizzazione della mappa delle isopieze è stata realizzata mediante il metodo del *gridding* che prevede l'utilizzo di una matrice numerica XYZ in cui X e Y corrispondono alle coordinate (Latitudine e Longitudine) del punto di monitoraggio, generalmente riferite al sistema UTM (Universal Transverse Mercator), mentre Z corrisponde alla quota piezometrica della falda rispetto al livello del mare. Quest'ultimo viene calcolato come differenza aritmetica tra quota del piano campagna desunto dalla carta topografica o dal DEM e la soggiacenza.

### **Metodologia di campionamento**

La fase di campionamento consiste in una sequenza articolata di operazioni che comportano la pianificazione accurata di una strategia che, una volta fissata, deve essere rigorosamente seguita. Uno dei principali errori in cui si può incorrere è infatti quello di mutare "in corso d'opera" il piano di prelievo, con conseguenze che possono essere profondamente deleterie per la confrontabilità dei risultati.

I campioni d'acqua di pozzo sono stati prelevati prima di un eventuale impianto di clorazione e dopo aver fatto fluire per un tempo adeguato l'acqua presente nelle diverse tubazioni. Durante la fase di spurgo è stato verificato con l'apposita strumentazione da campo l'andamento dei parametri della concentrazione di ossigeno disciolto, temperatura, conducibilità e potenziale redox in modo da dimensionarne opportunamente la durata. Trattandosi prevalentemente di pozzi di privati usati quasi in tutti i casi quotidianamente, i

parametri chimico-fisici si sono stabilizzati in genere entro i 10-15 minuti. I dettagli dello spurgo di ciascun pozzo (tempo, portata) sono riportati nelle schede di campagna.

Considerando che alcune delle caratteristiche chimico-fisiche dei campioni prelevati sono soggette a variazioni non trascurabili, si è provveduto ad effettuare *in situ* le determinazioni seguenti: pH, Eh, conducibilità elettrica, ossigeno disciolto, temperatura. Le misure sono state effettuate con sonda multiparametrica in cella di flusso (HANNA o AquaRead) opportunamente tarata. In alcuni casi i parametri chimico-fisici sono stati misurati anche con altre sonde, quali HACH e WTW, per la verifica in campo del dato. Al fine di garantire la stabilità e la inalterabilità degli analiti nell'intervallo di tempo che intercorre tra il prelievo e l'analisi, i campioni sono stati filtrati immediatamente dopo il prelievo sotto modesta pressione di azoto e opportunamente trattati. Per ciascun punto di prelievo sono state raccolte:

- Un'aliquota da 250 mL filtrata con filtri in policarbonato da 0,4  $\mu\text{m}$  (Whatman Nuclepore) per la determinazione degli anioni e dell'ammoniaca;
- Un'aliquota da 100 mL filtrata in policarbonato da 0,4  $\mu\text{m}$  (Whatman Nuclepore) e acidificata con  $\text{HNO}_3$  fino a  $\text{pH}<2$  per la determinazione dei macrocostituenti inorganici e degli elementi metallici in traccia;
- Un'aliquota da 20 mL filtrata con filtri in microfibra di vetro da 0,7  $\mu\text{m}$  e acidificata con HCl per la determinazione del DOC (carbonio organico disciolto);
- Due aliquote tal quali da 2 mL di cui una fissata con formaldeide, per la citometria di flusso.

In due punti esterni all'impianto e in due punti interni è stata prelevata per ognuno un'aliquota tal quale da 2,5 L per la determinazione dei composti organici (IPA).

I filtri in policarbonato da 0,4  $\mu\text{m}$  (Whatman Nuclepore) vengono precedentemente trattati con  $\text{HNO}_3$  a  $\text{pH}<2$  per 24 ore e successivamente risciacquati con acqua ad elevato grado di purezza fino a pH neutro. Quelli in fibra di vetro invece vengono messi in muffola a 500°C per 4 ore.

Il trasporto è stato effettuato in contenitori termici ed i campioni non congelati sono stati conservati in frigorifero a  $T < 4^\circ\text{C}$  fino all'analisi.

Per la raccolta dei campioni si sono utilizzati contenitori in polietilene precedentemente condizionati con  $\text{HNO}_3$  fino a  $\text{pH}<2$  per almeno 24 ore e successivamente risciacquati con acqua ad elevato grado di purezza fino a pH neutro. Il ricorso ai contenitori in polietilene presenta il vantaggio di avere una buona resistenza agli agenti chimici ed alle variazioni termiche e inoltre una buona resistenza all'urto.

Al fine di effettuare un controllo di qualità del campionamento è stata predisposta la raccolta di "bianchi di campo", ottenuti mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura (18  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) in un recipiente identico a quello dei campioni, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi adoperati in quest'indagine per il controllo della qualità del campionamento sono consistiti nell'uso di campioni replicati, nella predisposizione di dispositivi che assicurino la protezione di ciascun campione per evitare qualunque possibile contaminazione esterna e nell'avvinamento regolare dei

recipienti.

## **Metodologie analitiche**

Le analisi in laboratorio sono state condotte utilizzando i metodi descritti nel manuale “Metodi Analitici per le Acque” (ISBN 88-448-0083-7) 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. Le misure degli anioni tramite cromatografia ionica ed alcalimetria (in laboratorio) sono state effettuate sulle aliquote filtrate entro le 24 ore successive al campionamento, al fine di evitare variazioni significative degli analiti considerati.

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, arsenico, bario, boro, calcio, cromo, ferro, litio, magnesio, manganese, nichel, piombo, potassio, rame, rubidio, silicio, sodio, stronzio, uranio, vanadio, e zinco.

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 nella modalità He è stata verificata misurando una soluzione certificata di 10 ug/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.

Nel corso delle analisi dei metalli in tracce 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 analisi di materiali di riferimento certificati. Questo controllo sulla qualità del dato consente di mostrare il livello di accuratezza dei dati raccolti permettendo un intervento mirato finalizzato al contenimento dell’errore ed inoltre fornisce informazioni utili nello studio dell’evoluzione temporale dei fenomeni studiati. In considerazione di quanto precedentemente detto, l’accuratezza del metodo, cioè l’affidabilità di un risultato sia in termini di precisione che di esattezza, è stata valutata analizzando due materiali 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.

Le analisi di cinque repliche del campione certificato hanno fornito valori del coefficiente di variazione [CV (%) = (Scarto tipo/valore medio)×100] compresi tra 1 e 3 % e valori di recupero tra 95 e 104% a testimonianza della validità della procedura analitica adottata.

Spettroscopia di emissione al plasma (ICP-OES): mediante spettrometro Perkin Elmer P400 per la determinazione di calcio, magnesio, sodio, potassio e silicio.

In tabella 4 sono riportati i limiti di rilevabilità strumentale per i parametri analizzati con le metodiche sopra descritte.

<b>Parametro</b>	<b>Metodica</b>	<b>Limite di rilevabilità</b>
<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)	Sp. UV/VIS	0,03
<b>PO<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

Tabella 4 – Limiti di rilevabilità strumentale per i parametri analizzati con le metodiche utilizzate.

Determinazione spettrofotometrica dell'azoto ammoniacale all'indofenolo: gli ioni di ammonio reagiscono (a pH di 12,6) con ioni ipoclorito (questi creati in ambiente alcalina 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 con spettrofotometro HACH DR6000, entro 24 ore dalla raccolta, su campioni conservati a 4°C per minimizzare gli effetti dell'attività batterica.

Spettrofotometria molecolare UV/VIS: mediante strumentazione Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda Bio 20, è stato determinato il quantitativo di carbonio organico disciolto (DOC) nelle acque di falda attraverso la misura dell'assorbanza a 253 nm. Si tratta di una procedura speditiva, comunemente utilizzata per stimare il quantitativo di sostanza organica presente nelle acque.

Citometria a flusso: questa tecnica permette la determinazione della carica microbica attraverso il conteggio automatizzato del numero totale di cellule batteriche presenti all'interno di un campione d'acqua grazie all'uso combinato di un raggio laser e della fluorescenza. Tale tecnica consente inoltre di determinare il contenuto in acidi nucleici per cellula (es., DNA e RNA) e la vitalità delle cellule. Il principale vantaggio, oltre alla rapidità delle misure, è l'elevata riproducibilità dovuta all'alto numero di cellule che è possibile contare escludendo il fattore di soggettività che caratterizza invece la conta diretta al microscopio (Amalfitano, 2016; Gasol e Moran, 2015). La determinazione dell'abbondanza batterica totale è stata effettuata tramite citometria a flusso e marcatura con SYBR Green I (5 min; 1:10000 conc. finale). Misurando la fluorescenza emessa dalle singole cellule ed i segnali di rifrazione del laser (lunghezza d'onda = 488 nm) sulla membrana cellulare è possibile quantificare fino a 1000 cellule al secondo, stimando in tempo reale la concentrazione delle cellule totali presenti nel volume d'acqua analizzato (tre aliquote da 400 µl). Inoltre, la doppia colorazione (NADS, Nucleic Acid Double-Staining) che abbina il SYBR Green e lo ioduro di propidio (10 µg ml<sup>-1</sup>, conc. finale) ha consentito di valutare lo stato di integrità delle membrane cellulari, calcolando le percentuali ed i rapporti tra cellule vive e morte. Infatti, lo ioduro di propidio, a causa del suo ingombro sterico, penetra solo nelle cellule con membrana danneggiata e per questo considerate metabolicamente inattive o morte. Di conseguenza, le cellule con membrana intatta e per questo considerate vive, marcate in verde solo dal SYBR Green ed impermeabili al propidio, sono facilmente distinguibili sul citogramma dalle cellule morte, marcate in rosso. Tutti i campioni prelevati sono stati analizzati con il citometro Apogee A-50 (Apogee Flow System, UK) e i dati elaborati con il software Apogee Histogram (versione 2.06).

Analisi dei composti organici (IPA): Il metodo prevede la determinazione quantitativa di alcuni tra i principali IPA (naftalene, acenaftene, fluorene, fenantrene, antracene, fluorantene, pirene, benzo(a)antracene, crisene, 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 (FLUO). Il riconoscimento e la quantificazione dei singoli IPA sono basati 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.

In particolare, a 3 L di campione acquoso è stato aggiunto metanolo al 5% (in volume), necessario per aumentare le rese di recupero nella SPE. L'estrazione è avvenuta processando, in doppio, 2x1.5 L di campione acquoso mediante SPE (Solid Phase Extraction) su cartucce Si-C18 preventivamente attivate facendo percolare in successione: 5 mL diclorometano + 10 mL MeOH + 20 mL di H<sub>2</sub>O ultrapura. All'attivazione è seguito il passaggio del campione in cartuccia. La cartuccia è stata successivamente essiccata con l'aiuto del vuoto per 45 minuti. Infine, gli analiti adsorbiti in cartuccia sono stati eluiti con 20 mL di diclorometano ed il volume dell'estratto è stato ridotto mediante Rotavapor a goccia. L'estratto concentrato è stato riportato a un volume finale di 0.5 mL in acetonitrile; 50 µL di estratto sono stati iniettati in HPLC. Ogni iniezione è stata ripetuta in doppio.

La determinazione analitica è avvenuta tramite HPLC (Varian 9010) con rivelatore in fluorescenza (Perkin Elmer LS30) utilizzando come colonna una Supelco LC18-PAH, 5 µm, 250x4.6mm di diametro interno, preceduta da una precolonna (4x3 mm diametro interno, 5 µm) impaccata con lo stesso materiale. Si è utilizzata l'eluizione in gradiente, in cui la velocità di flusso costante era di 1.5 mL/min. La fase mobile era costituita inizialmente da acetonitrile/acqua in rapporto 40:60 v/v fino ad arrivare ad un rapporto di 0:100 v/v in 50 minuti di run cromatografico.

## **Metodi per il calcolo del valore di fondo geochimico naturale**

Il Valore di Fondo Naturale (*natural background level* nella definizione anglosassone), VFN, o "concentrazione di fondo" è definibile come "*la concentrazione di una sostanza o il valore di un indicatore in un corpo idrico sotterraneo corrispondente all'assenza di alterazioni antropogeniche, o alla presenza di alterazioni estremamente limitate, rispetto a condizioni inalterate*", così come indicato all'Art 2 del decreto nazionale di recepimento della Direttiva Acque Sotterranee 2006/118/CE.

I VFN sono il risultato di diversi processi di origine geochimica, chimica e biologica che avvengono nella zona insatura e/o satura; anche la piovosità, eventuali interconnessioni tra acquiferi nonché lievi alterazioni di origine antropogenica possono influenzare tali valori. Ogni acquifero è caratterizzato da un chimismo unico che può anche presentare forti variazioni spaziali. E' possibile definire quindi dei *range* di valori tipici di ciascun acquifero per ogni analita ricercato, dal quale ricavare un valore rappresentativo del fondo naturale da utilizzare convenzionalmente per le procedure di valutazione dello stato chimico delle acque sotterranee.

La Direttiva Quadro Acque 2000/60/CE (DQA) richiede agli Stati Membri di pianificare la gestione sostenibile delle risorse idriche alla scala di bacino, impedendone il deterioramento, al fine di raggiungere il buono stato ambientale per tutti i corpi idrici entro il 2015. Inoltre la più recente Direttiva Acque Sotterranee (DAS, 2006/118/CE), avente come oggetto la tutela delle acque sotterranee dall'inquinamento stabilisce i criteri per la valutazione dello stato chimico e dei trend. In particolare, la DAS specifica che lo stato chimico delle acque sotterranee venga valutato sulla base di standard definiti alla scala europea per pesticidi e nitrati, mentre per altri contaminanti gli Stati Membri derivano i propri valori soglia (VS) tenendo conto anche dei VFN quando

necessario. La DAS non fornisce indicazioni su come derivare tali valori, tuttavia alcuni suggerimenti tecnici sono forniti dalle linee guida della Commissione Europea *“Guidance on Groundwater Status and Trend Assessment”* (European Commission, 2009) che, ancorché non cogenti, sono stati approvati ufficialmente dai Direttori alle Acque di tutti gli Stati Membri e sono state recepite nel protocollo per la definizione dei valori di fondo per le sostanze inorganiche nelle acque sotterranee elaborato da ISPRA (2009).

I valori di fondo sono considerati nella normativa nazionale in due casi: nel D.Lgs. 152/2006 e successive modifiche ed integrazioni, che, con la Parte IV, Titolo V (BONIFICA DI SITI CONTAMINATI), sostituisce il precedente DM 471/99, e nel D.Lgs. 30/2009 che recepisce la Direttiva Acque Sotterranee sopra menzionata. Nel primo caso, la normativa parla di *“valori di fondo esistente”*, di origine quindi antropica o naturale, e li mette in relazione alla concentrazione soglia di contaminazione (CSC). Si riporta quanto previsto dall’art. 240 del D.lgs. 152/2006 che definisce la CSC e l’ambito di applicazione dei valori di fondo:

*“CSC: i livelli di contaminazione delle matrici ambientali che costituiscono valori al di sopra dei quali è necessaria la caratterizzazione del sito e l’analisi di rischio sito specifica, come individuati nell’Allegato 5 alla parte quarta del presente decreto. Nel caso in cui il sito potenzialmente contaminato sia ubicato in un’area interessata da fenomeni antropici o naturali che abbiano determinato il superamento di una o più concentrazioni soglia di contaminazione, queste ultime si assumono pari al valore di fondo esistente per tutti i parametri superati;”*

I valori di fondo esistenti, quindi, laddove superiori alle CSC, possono essere sostitutivi dei valori di riferimento per le acque sotterranee.

Per quanto concerne invece lo stato ambientale delle acque sotterranee, la classificazione dello stato chimico si basa sul non superamento di valori soglia (VS) di cui al D.Lgs 30/2009. Tali valori, fissati a livello nazionale prendendo spunto dai valori di riferimento per le acque destinate al consumo umano, possono essere rivisti dalle Regioni laddove il fondo naturale delle acque sotterranee assuma delle concentrazioni superiori ai VS. In tal caso i VFN vengono assunti quali VS. La determinazione dei VFN assume pertanto una rilevanza prioritaria al fine di non classificare le acque caratterizzate da condizioni geochimiche particolari come in cattivo stato con conseguente attivazione di impossibili misure di ripristino. Già la precedente normativa (D.Lgs. 152/99) prevedeva un’apposita classe di stato *“0”* o classe *“naturale”* per le acque caratterizzate da presenza naturale di sostanze con concentrazioni superiori ai VS fissati per quelle sostanze a livello nazionale. Non esiste, né in Italia né a livello internazionale, un criterio condiviso sulle modalità di determinazione della concentrazione del fondo in un’area (APAT-ISS 2006). In questa ricerca ci si è basati sulla procedura proposta da ISPRA (2009) e sulle linee guida europee (European Commission 2009), interpretandole in modo anche critico laddove lo si ritenesse opportuno. Nel seguito si descrive in sintesi la procedura proposta da ISPRA 2009.

La metodologia comprende una serie di azioni, centrate sulla definizione del modello concettuale del sito in esame; questo, ottenuto combinando le informazioni relative all’assetto geologico/idrogeologico e alla

valutazione delle pressioni antropiche, fornisce gli elementi necessari all'identificazione dei punti di indagine (sorgenti e pozzi esistenti, pozzi di monitoraggio, ecc.) idonei per lo studio delle concentrazioni di fondo. E' da sottolineare che la definizione del modello concettuale si basa sia sui dati già disponibili (di letteratura, di precedenti monitoraggi, eccetera) sia su dati raccolti *ex novo* specifici per il problema. In sintesi, si inizia la ricerca definendo un modello concettuale preliminare e si conclude con un modello più dettagliato e specifico per il problema da affrontare. Le informazioni relative ai punti d'acqua vanno organizzati in una banca dati che contenga le informazioni rilevanti, dalla descrizione anagrafica del punto, alla metodologia di campionamento, ai valori dei parametri determinati in campo ed in laboratorio. Per quello che riguarda le attività di campo, si raccomanda di seguire modalità di prelievo dei campioni e metodiche analitiche tali da garantire la rappresentatività e la riproducibilità del dato, ad esempio:

- la determinazione degli analiti va eseguita sul campione filtrato, possibilmente in campo, a 0,45 µm<sup>1</sup>
- le fasi di campionamento devono essere accompagnate dalla raccolta di campioni di "bianco di campo" al fine di garantire un controllo di qualità relativo alla fase di campionamento; per ciascun campione deve essere compilata una scheda, in cui siano riportate le seguenti informazioni: coordinate geografiche, profondità e spessore di acquifero campionato, data di campionamento, tecniche di pretrattamento del campione (come ad esempio campione filtrato, aggiunta di reattivi, ecc), conservazione del campione (contenitori utilizzati, temperatura di conservazione, ecc.)
- i metodi di analisi devono ovviamente essere quelli riconosciuti ufficialmente.

Un riferimento ufficiale è il noto Manuale APAT – IRSA-CNR (2003).

Un aspetto che la procedura ISPRA (2009) non cita, dandolo evidentemente per scontato, è l'esclusione dei dati che non rispettano il bilanciamento ionico (EN), segno evidente di determinazione analitica non completamente corretta, con EN calcolata sugli elementi maggiori come segue:

$$EN = \frac{\text{cationi} - \text{anioni}}{\text{cationi} + \text{anioni}} \times 100$$

Un criterio largamente accettato per la valutazione della qualità del dato analitico è che l'elettroneutralità (EN), calcolata a partire dalle concentrazioni in meq/L dei componenti maggiori, sia compresa entro il ±5% (Appelo and Postma, 1993); lo stesso criterio viene ripreso dal progetto BRIDGE (Muller et al., 2006) che considera però accettabile una soglia di EN del 10%, alla quale ci si è riferiti in questo lavoro. Tale criterio

---

<sup>1</sup> Attenzione: la differenza fra l'analisi sul filtrato e sul non filtrato può essere rilevante. A tale proposito si rammenta che il D.Lgs 30/2009 specifica che "Per i metalli il valore dello standard di qualità si riferisce alla concentrazione disciolta, cioè alla fase disciolta di un campione di acqua ottenuta per filtrazione con un filtro da 0,45 µm" (Allegato 3 al Decreto Legislativo 30/2009). Inoltre ISPRA 2009 raccomanda che "qualora le indagini *ex novo* vadano ad integrare un set di dati sui quali non è stata eseguita la filtrazione del campione, si potrà valutare di eseguire le analisi sia sul filtrato sia sul tal quale al fine di meglio interpretare i dati pregressi e di verificare l'opportunità di impiegarli per la determinazione dei VF"

tuttavia non assicura la correttezza della determinazione degli elementi in tracce, che viene generalmente verificata mediante confronto con standard certificati.

I dati raccolti, già disponibili o *ex novo*, vanno considerati sulla base del modello concettuale ovvero selezionando quelli che afferiscono al corpo idrico di interesse. In questa fase è anche opportuno selezionare i dati in base alle facies idrochimiche: ad esempio, distinguendo facies a diverso potenziale di ossidoriduzione, rappresentative di circolazioni idriche differenziate. Inoltre ISPRA (2009) suggerisce, al fine di escludere dal data set i punti d'acqua significativamente contaminati da attività antropiche, di valutare l'opportunità di eliminare i dati che presentano tracce evidenti di tale contaminazione (presenza di nitrati, contaminanti di origine sintetica, ...).

In particolare ISPRA (2009) suggerisce di escludere:

- i campioni che mostrano concentrazioni di contaminanti organici maggiori di 3 volte il limite di rilevabilità (assimilabile sperimentalmente al limite di quantificazione); il limite di rilevabilità dovrà comunque essere accettabile rispetto ai metodi analitici attualmente diffusi;
- i campioni prelevati in pozzi/piezometri di cui non è nota la profondità del tratto filtrato (campioni per i quali non è possibile, con i dati a disposizione, verificare l'appartenenza all'acquifero in esame);
- i campioni con concentrazioni di  $\text{NO}_3 > 10 \text{ mg/L}$ ;
- i campioni con concentrazioni di  $\text{NaCl} > 1000 \text{ mg/L}$ . Tale vincolo deve tuttavia essere valutato caso per caso, in funzione delle interazioni, anche naturali, che il corpo idrico di interesse ha con sistemi "esterni" (es. prossimità alla linea di costa, risalita di fluidi di origine profonda).

Questi criteri di esclusione di una parte dei campioni, validati sia dal punto di vista della bontà dell'analisi chimica sia della pertinenza idrogeologica al corpo idrico in esame, sono fondamentali soprattutto per la metodologia detta "della pre-selezione". In questo studio tali criteri sono stati rispettati solo in parte, per i motivi che verranno esposti più avanti.

Una volta definito l'insieme dei dati, la determinazione del VFN si basa su metodologie statistiche. E' quindi importante valutare come trattare i valori al di sotto del limite di rilevabilità, gli *outliers* e verificare la tipologia di distribuzione dei dati raccolti. Si rimanda per i dettagli al documento citato (ISPRA 2009), che in sintesi suggerisce di attenersi alle seguenti regole:

- verifica dell'adeguatezza del numero di dati utili disponibili (circa 30);
- applicazione di un test statistico per la verifica del tipo di distribuzione;
- calcolo e presentazione dei descrittori statistici;
- costruzione della curva cumulativa di frequenza e individuazione di eventuali punti di discontinuità rappresentativi dei valori di fondo (metodo dei diagrammi di probabilità);
- nel caso di valutazione basata sui percentili (metodo della preselezione), riferirsi al 95°.

Vengono brevemente descritti i due metodi statistici applicati al caso di studio, quello che si basa sulla preselezione dei dati e quello dell'analisi delle curve di probabilità.

Nel primo caso, una volta selezionato il *data set* relativo al corpo idrico e alla falda di interesse (anche sulla base della facies idrochimica e del potenziale redox), ed eliminati i dati che mostrano una significativa contaminazione antropica, sui dati restanti si effettua il calcolo di un valore statistico considerato rappresentativo del valore di fondo, solitamente costituito dal 95° percentile. Altri valori statistici caratteristici possono essere utilizzati, a seconda dell'affidabilità del modello concettuale della zona e della presenza di potenziali impatti antropici. Il Progetto BRIDGE propone l'utilizzo del 90° percentile in questi casi e del 97,7° percentile dove l'influenza antropica non è presente ed i campioni analizzati provengano da un acquifero ben definito.

Il vantaggio di questo metodo è che, una volta stabiliti i criteri per selezionare il data set "non influenzato" a partire da un numero di dati adeguato e rappresentativo, il calcolo è semplice, oggettivo e ripetibile. I punti deboli sono: 1) il numero di dati residui dopo avere eliminato quelli che mostrano tracce di contaminazione può essere troppo esiguo per garantire la rappresentatività statistica della popolazione, 2) la scelta del percentile non è giustificata da nessuna assunzione fisicamente basata, ad esempio nel caso del 95° percentile, non è spiegato perché considerare contaminati il 5% dei dati della popolazione già preselezionata come "non influenzata".

Il metodo dei diagrammi di probabilità si basa sull'assunzione che, in un set di dati, fenomeni differenti generino popolazioni statisticamente distinguibili. Riportati su un diagramma con scala delle ascisse in formato probabilistico (figura 8), tali dati dovrebbero generare una spezzata con uno o più punti di discontinuità, che individuano i limiti che delimitano le differenti popolazioni. In tal modo sarebbe possibile separare i dati relativi al fondo naturale da quelli relativi all'eventuale "sovrapposizione" di origine antropica. Questo metodo è sicuramente più influenzato da valutazioni soggettive rispetto al precedente e meno semplice da applicare. Il vantaggio di questo metodo è che considera i processi che generano delle popolazioni omogenee (individuate dalle funzioni di probabilità), cercando di evidenziare una soglia fra le popolazioni. Non approfondisce invece sulla relazione fra le popolazioni e sugli effetti dell'impatto antropico.

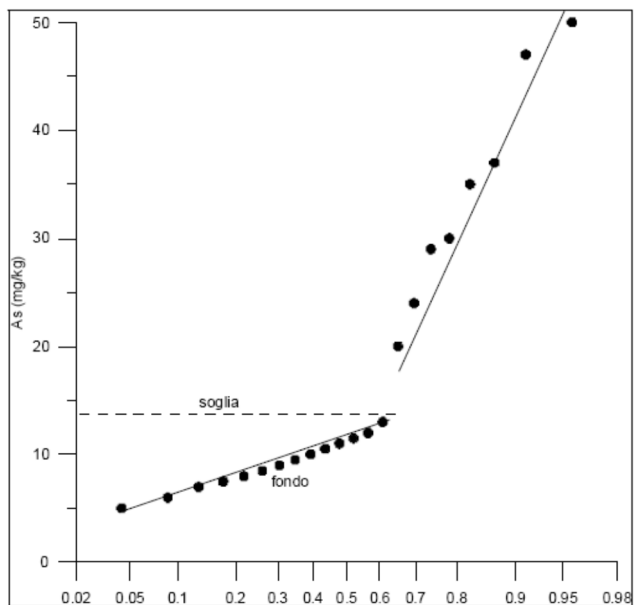


Figura 8 - Diagramma di probabilità utilizzato per la definizione dei valori di fondo naturali (da ISPRA, 2009)

## 5. Risultati

Durante la campagna di campionamento sono stati censiti e campionati 32 punti d'acqua (pozzi privati) esterni all'impianto e 4 punti spia interni (Fig. 9).

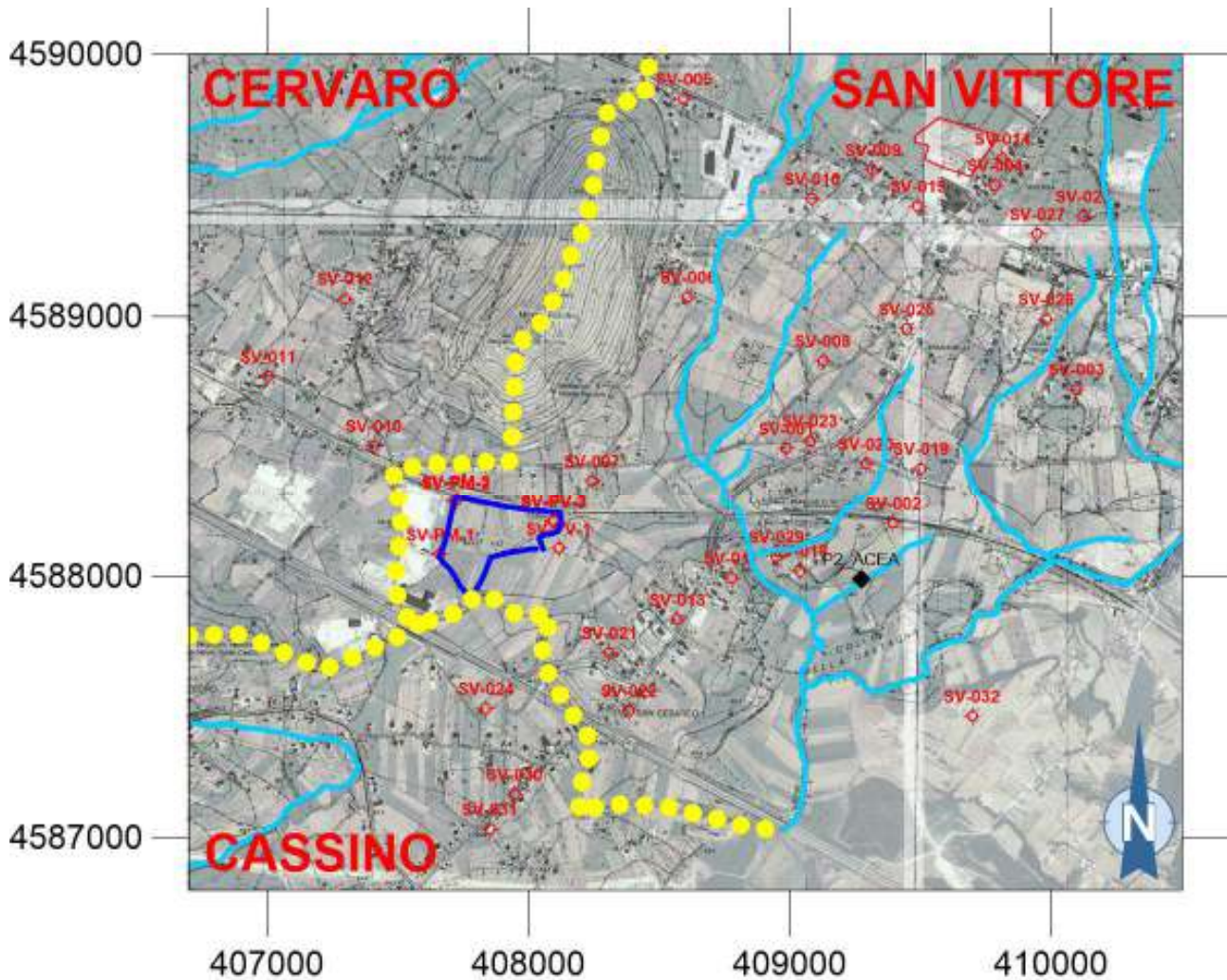


Figura 9 – Carta altimetrica con l'ubicazione dei punti di campionamento (in rosso), del pozzo di produzione di proprietà A.R.I.A. srl "Colle Ambrogio" (in nero) e il perimetro dell'impianto del termovalorizzatore ACEA (in blu). I pallini gialli indicano i confini comunali

Le informazioni relative ai punti d'acqua censiti sono state inserite in una banca dati georeferenziata. Tale banca dati dei punti d'acqua è stata organizzata in modo da fornire le seguenti informazioni:

- dati relativi al punto d'acqua: coordinate del punto d'acqua (sistema ED50 UTM33), quota, nome della risorsa, località, stato di conservazione, accessibilità;
- tipologia del punto di monitoraggio (pozzo, piezometro, sorgente, fontanile);

- ricostruzione stratigrafica del pozzo; profondità dell'opera, del tratto filtrante, profondità della pompa (quando disponibili le informazioni);
- data di campionamento, dati chimico-fisici determinati in campo (temperatura, conducibilità elettrica, pH, Eh, ossigeno disciolto), profondità del livello statico;
- dati analitici determinati in laboratorio.

## ***5.1 Ricostruzione del modello geologico e idrogeologico locale***

La costruzione del modello geologico e idrogeologico locale oltre che dall'analisi dei dati pregressi, forniti dal committente, si basa sulle indagini in sito predisposte allo scopo di valutare le condizioni idrogeologiche e idrochimiche per la valutazione dei valori di fondo naturale. Tali indagini hanno incluso il censimento di 32 pozzi privati esterni all'impianto ACEA e di 4 dei 6 punti spia presenti all'interno dell'area del termovalorizzatore e le informazioni desunte dalla relazione a corredo della Domanda di concessione pluriennale all'emungimento del pozzo "Colle Ambrogio" a servizio del Termovalorizzatore di San Vittore del Lazio (FR). Da tali indagini, che includono la misura del livello piezometrico, la misura dei parametri chimico-fisici e il prelievo di campioni di acqua per la realizzazione delle analisi chimiche, è emerso che nell'area è presente una falda superficiale posta a pochi metri di profondità dal piano campagna contenuta nei depositi quaternari costituenti il complesso dei depositi fluvio-lacustri e dei depositi piroclastici rimaneggiati (indicati con 3 in figura 10).

Tali depositi, come si può vedere in figura 10, affiorano nell'area in esame al di sopra del substrato carbonatico sottostante (indicato in figura 10 con i numeri 4 e 5) il quale risulta disarticolato dalle numerose faglie estensionali orientate sia in direzione appenninica che antiappenninica. La presenza di questi lineamenti tettonici fa sì che il substrato affiori in alcune aree (Monte Porchio) e risulti invece sommerso in altre dove presenta delle strutture ad Horst e Graben. Proprio l'istaurarsi di questa tipologia di strutture ha portato poi ad avere depositi quaternari superficiali con spessori diversi nelle varie zone della piana.

Lo spessore del Complesso Plio-Quaternario, desunto dalle stratigrafie e dalle informazioni fornite dai proprietari dei pozzi censiti, è variabile e può superare i 90-100 m. Lo spessore sembra aumentare verso Sud. Nessuna delle stratigrafie disponibili raggiunge il substrato carbonatico, la cui profondità è variabile in funzione dell'assetto tettonico.

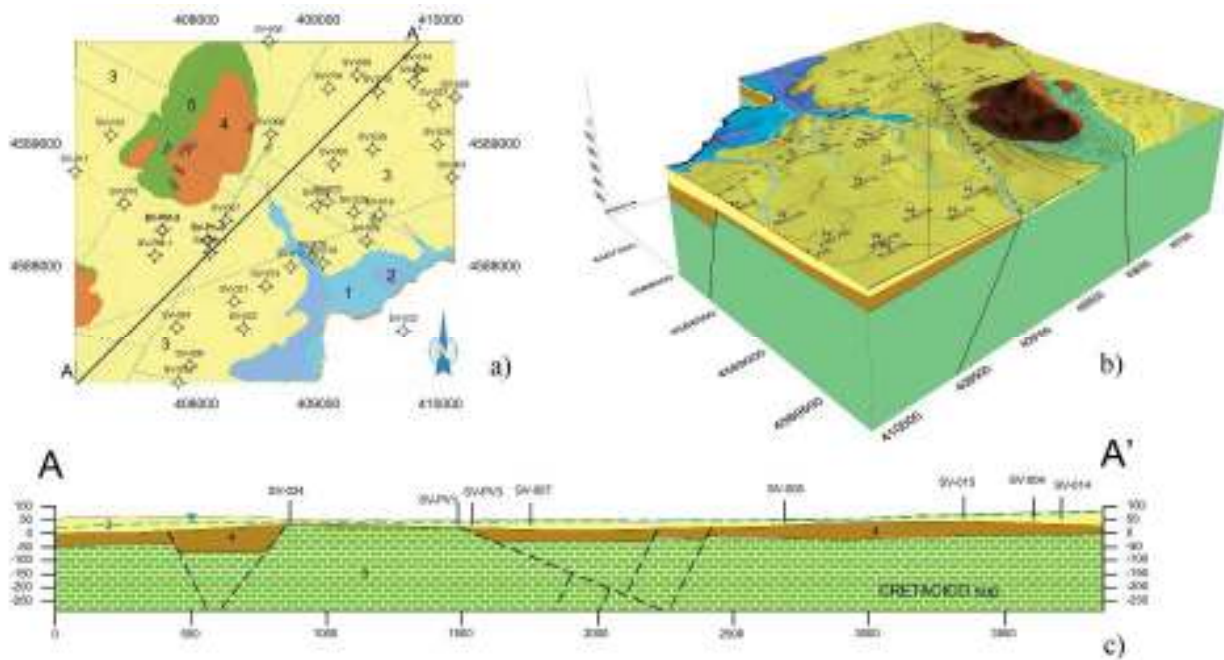


Figura 10 – a) carta geologica semplificata dell’area di studio con ubicazione dei punti di campionamento e delle tracce del profilo riportato in c). b) Blocco-diagramma illustrante l’assetto strutturale semplificato dell’area di studio. In figura: 1) Alluvioni attuali e recenti; 2) Alluvioni terrazzate antiche; 3) Complesso plio-quadernario dei depositi fluvio-lacustri e dei depositi piroclastici rimaneggiati; 4) depositi carbonatici miocenici; 5) successione carbonatica creatacica di piattaforma.

Per quanto riguarda l’area interna all’impianto, sono state esaminate le stratigrafie di 7 sondaggi (Fig. 11) realizzati nell’ambito di indagini geologico-ambientali volte alla definizione del modello idrogeologico e alla valutazione delle condizioni ambientali esistenti nel sito (Relazione ARIA-ACEA, 2014).

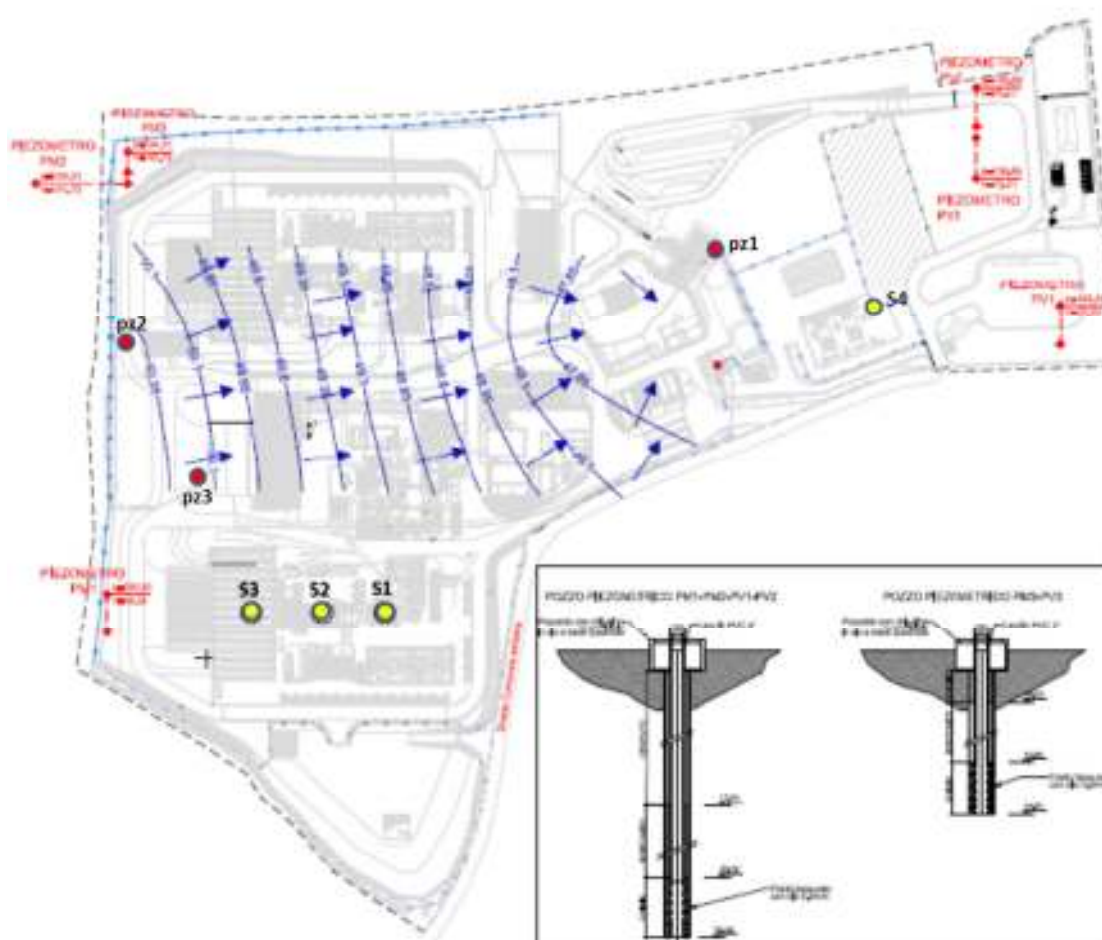


Figura 11 – Collocazione dei sondaggi (Pz1, Pz2, Pz3, S1, S2, S3 e S4) per i quali sono disponibili le stratigrafie (modificata da Relazione ARIA-ACEA, 2014)

Dall'analisi di queste stratigrafie (Fig. 12 e 13), sulla base della quale è stato ricostruito lo schema dei rapporti stratigrafici del volume sottostante l'impianto ACEA e riportato in figura 14, è emerso che nell'impianto sono presenti limi sabbiosi e limi argillosi pleistocenici con intercalazioni di argille che si estendono diffusamente al di sotto del sito con spessori variabili, talora anche di alcuni metri. Si tratta sostanzialmente di depositi vulcanici rimaneggiati (2), dilavati dalle acque superficiali e rideposti per decantazione in ambiente fluvio-lacustre o palustre, che hanno subito processi di alterazione chimico-fisica che hanno condotto alla loro "argillificazione". Le stratigrafie mostrano, a letto di questi depositi, la presenza di argille limose con lenti sabbiose (5) e di argille limose (4) di ambiente lacustre. Localmente, intercalati a tali sedimenti, si rinvencono materiali più grossolani costituiti da sabbie e sabbie limose (6 e 7) di probabile origine fluviale. Alla base di tali depositi, intorno ai 25-30 m di profondità, i sondaggi più profondi hanno messo in evidenza la presenza di un'argilla limoso-sabbiosa (12), la cui ambientazione di origine è incerta. Anche i sondaggi in cui non si riconosce la presenza del materiale vulcanico rimaneggiato, presentano una stratigrafia simile. In questi casi però, nel primo metro si registra la presenza di riporto antropico (1) poggiante in alcuni casi sulle argille limose con lenti sabbiose (5) e sulle argille limose (4) e in altri su breccie calcaree (3). Le stratigrafie proseguono poi con le argille limose (4 e 5) intercalate in alcuni casi da argilla limosa con frustoli vegetali (8) e argilla limosa

con frazione ghiaiosa carbonatica (9) e localmente da argilla grigia debolmente limosa (10). Negli ultimi metri si incontrano, come accade anche per i sondaggi intercettanti depositi piroclastici, dei limi con gusci di gasteropodi (11) e argilla limoso-sabbiosa (12) la cui ambientazione di origine è incerta.

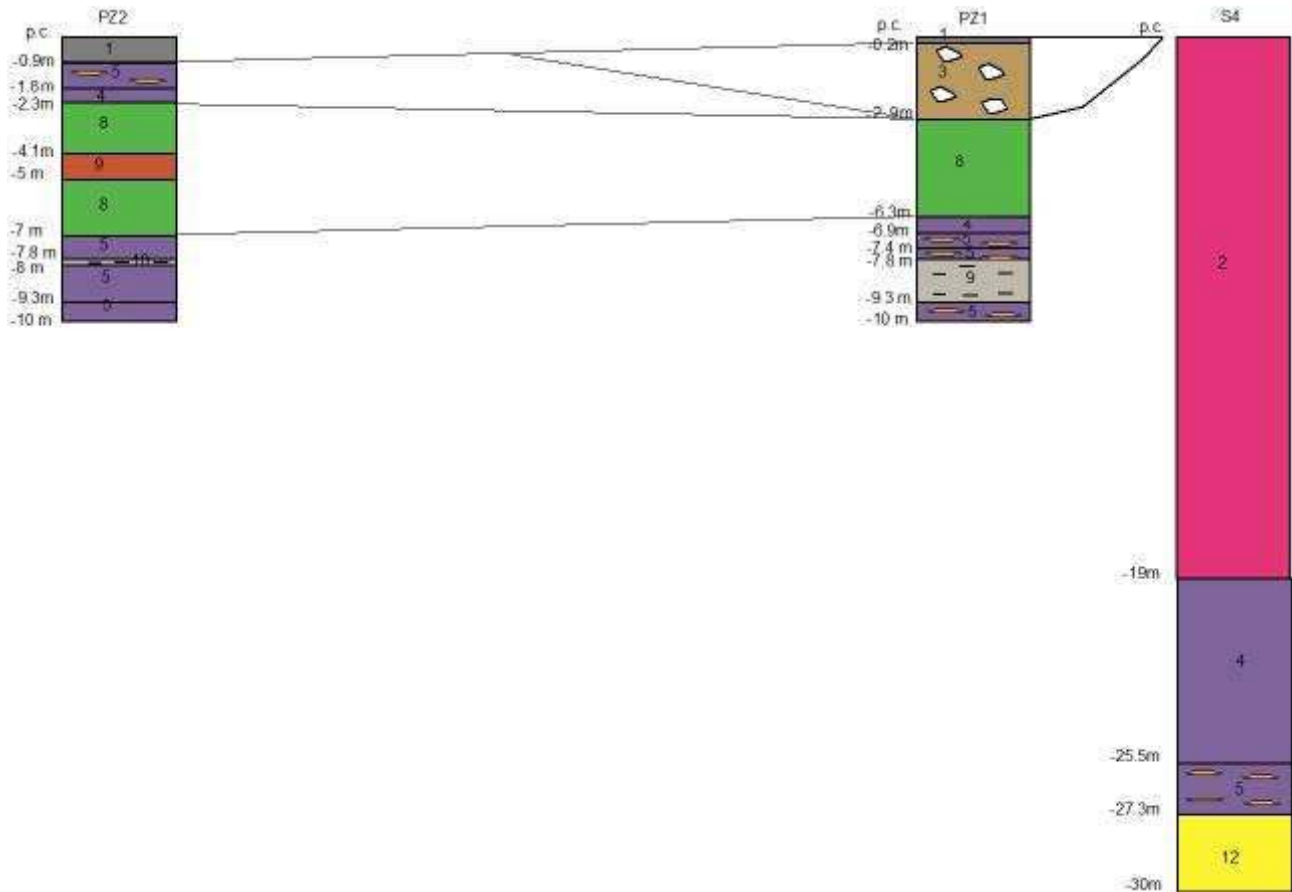


Figura 12 – Log stratigrafici dei sondaggi Pz2, Pz1 e S4 realizzati all'interno dell'impianto ACEA. 1) riporto antropico, 2) depositi vulcanici rimaneggiati, argilla limosa con lenti sabbiose, 3) brecce calcaree, 4) argilla limosa, 5) argilla limosa con lenti sabbiose, 6) sabbie e limi, 7) livelli di sabbia limoso-argillosa, 8) argilla limosa con frustoli vegetali, 9) argilla limosa con frazione ghiaiosa carbonatica, 10) argilla grigia debolmente limosa, 11) limi con gusci di gasteropodi, 12) argille limoso-sabbiose.

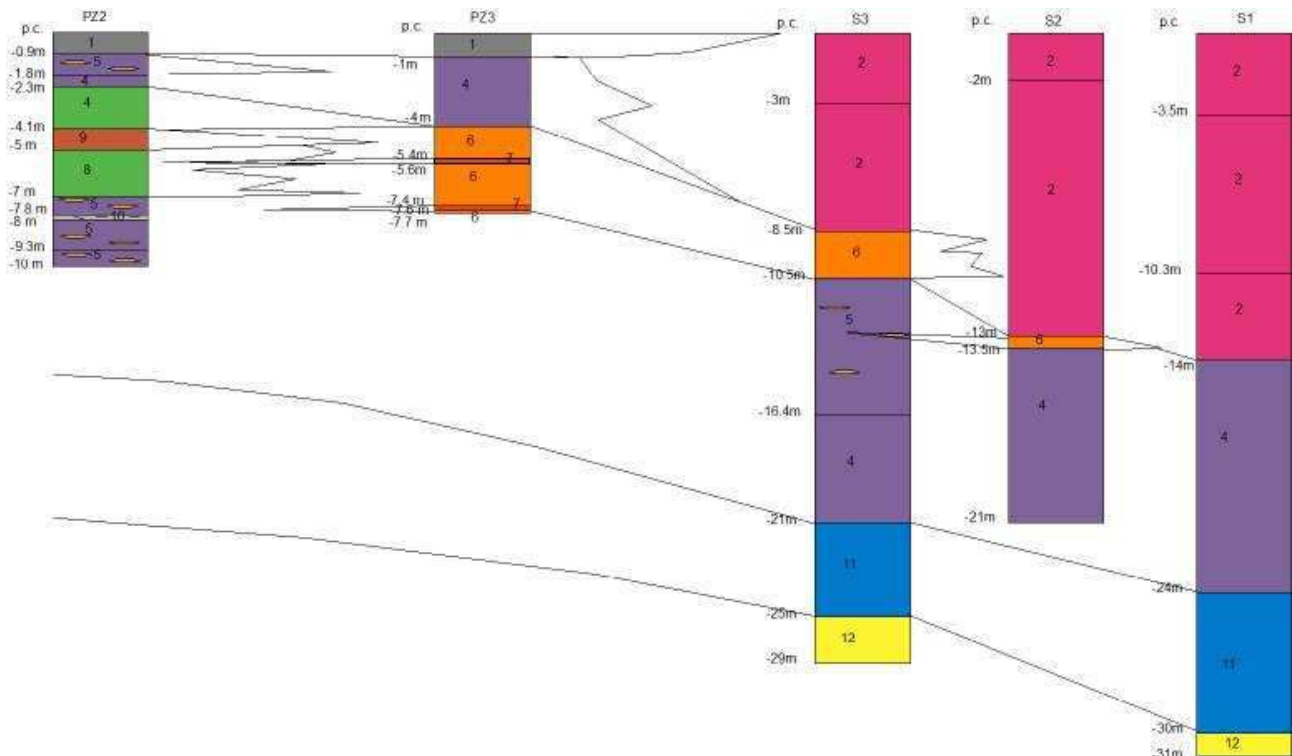


Figura 13 – Log stratigrafici dei sondaggi Pz2, Pz3, S3, S2 e S1 realizzati all’interno dell’impianto ACEA. 1) riporto antropico, 2) depositi vulcanici rimaneggiati, argilla limosa con lenti sabbiose, 3) breccie calcaree, 4) argilla limosa, 5) argilla limosa con lenti sabbiose, 6) sabbie e limi, 7) livelli di sabbia limoso-argillosa, 8) argilla limosa con frustoli vegetali, 9) argilla limosa con frazione ghiaiosa carbonatica, 10) argilla grigia debolmente limosa, 11) limi con gusci di gasteropodi, 12) argille limoso-sabbiose.

### SCHEMA DEI RAPPORTI STRATIGRAFICI

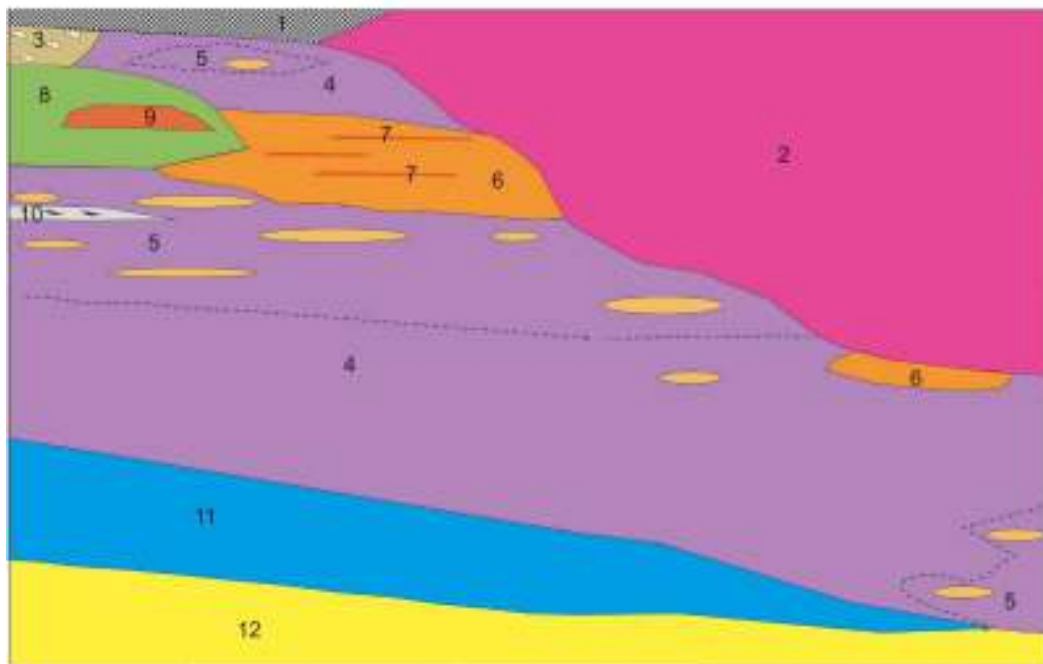


Figura 14 – Schema dei rapporti stratigrafici del volume di terreno sottostante il termovalorizzatore ACEA. 1) riporto antropico, 2) depositi vulcanici rimaneggiati, argilla limosa con lenti sabbiose, 3) breccie calcaree, 4) argilla limosa, 5) argilla limosa con lenti sabbiose, 6) sabbie e limi, 7) livelli di sabbia limoso-argillosa, 8) argilla limosa con frustoli vegetali, 9) argilla limosa con frazione ghiaiosa carbonatica, 10) argilla grigia debolmente limosa, 11) limi con gusci di gasteropodi, 12) argille limoso-sabbiose.

Il potenziale idraulico della falda misurato durante la campagna di campionamento svolta da maggio a settembre 2016 in corrispondenza dei 32 punti d'acqua censiti, esterni allo stabilimento, e dei 4 punti spia interni allo stabilimento ACEA, ha permesso la ricostruzione della carta della soggiacenza riportata in figura 15, dove si nota chiaramente un approfondimento della falda nella zona più meridionale dell'area indagata. Dai dati di soggiacenza misurati in campo è stato poi ricostruito l'andamento del livello piezometrico riportato in figura 16. Come si può vedere in figura 16, l'andamento della falda risulta orientato principalmente nord-sud, con una deviazione verso il recettore principale rappresentato dal fiume Peccia che segna il confine tra la regione Lazio e la regione Campania. Le quote piezometriche degradano da circa 86 m s.l.m a circa 36 m s.l.m.

I dati piezometrici raccolti nel corso della corrente indagine confermano le relazioni monte – valle all'interno del sito dello schema di Fig.17, ma mostrano un deflusso della falda in corrispondenza dell'impianto orientato NW-SE piuttosto che W-E, come precedentemente indicato. Questa direzione del flusso delle acque sotterranee fa sì che i piezometri PV1 e PV2, possono ancora essere considerati dei piezometri di valle rispetto al PM2, ma non rispetto al PM1. Si evidenzia quindi l'opportunità di integrare la rete con ulteriori punti di monitoraggio "di valle", da ubicare all'estremità sud e sud-est del perimetro dell'impianto.

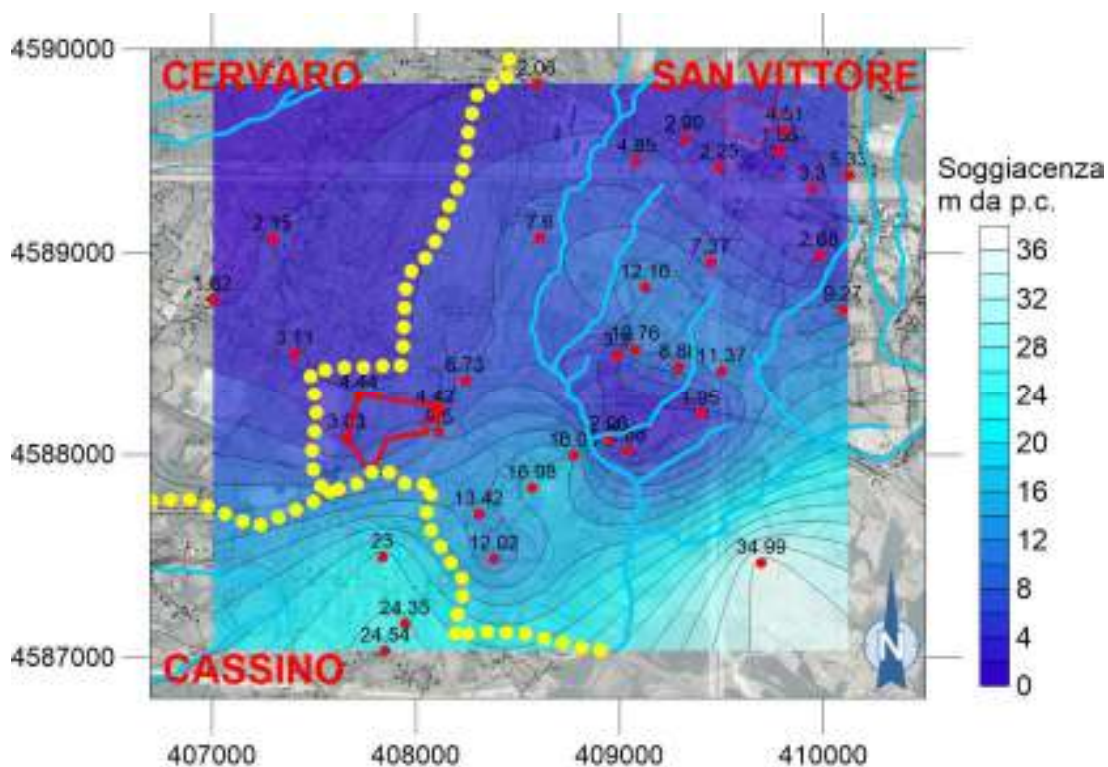


Figura 15 – Carta della soggiacenza espressa in m da piano campagna

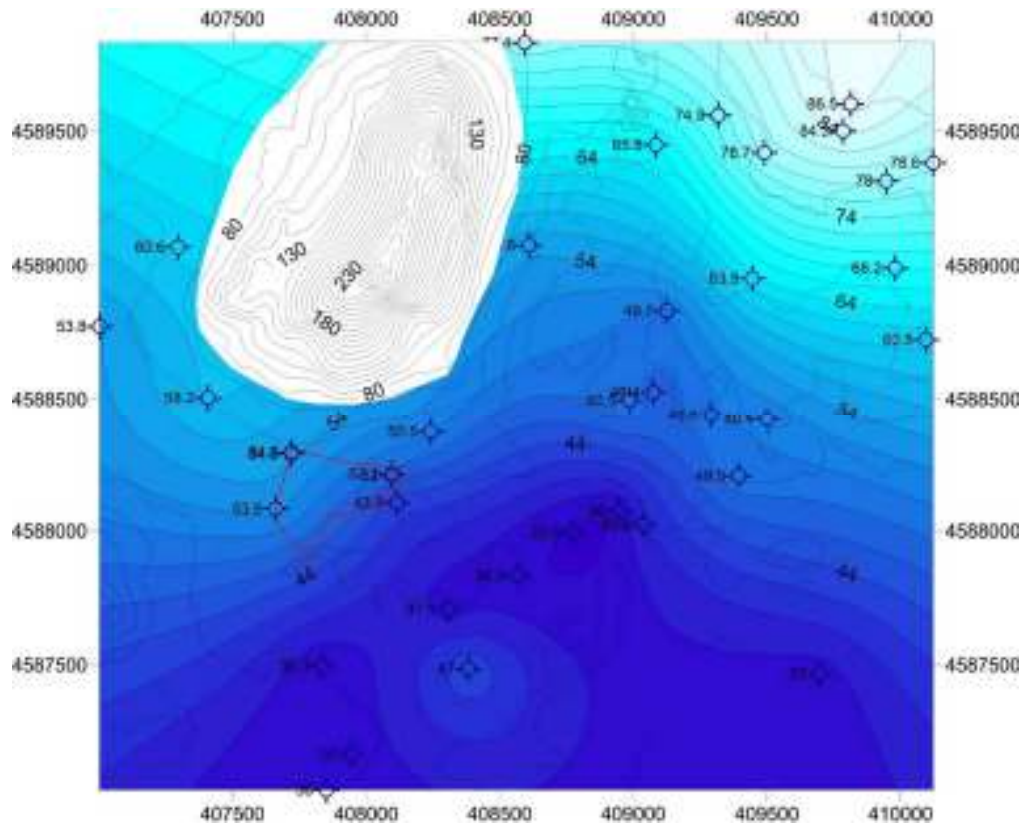


Figura 16 – Rappresentazione della piezometria della falda circolante nel Complesso Plio-Quaternario, ricostruita a partire dai dati derivanti dalla campagna piezometrica svolta sui 36 punti d'acqua da maggio a settembre 2016. L'affioramento del Complesso calcareo meso-cenozoico è stato escluso dall'interpolazione nell'ipotesi che sia sede di una falda regionale differente da quella indagata.

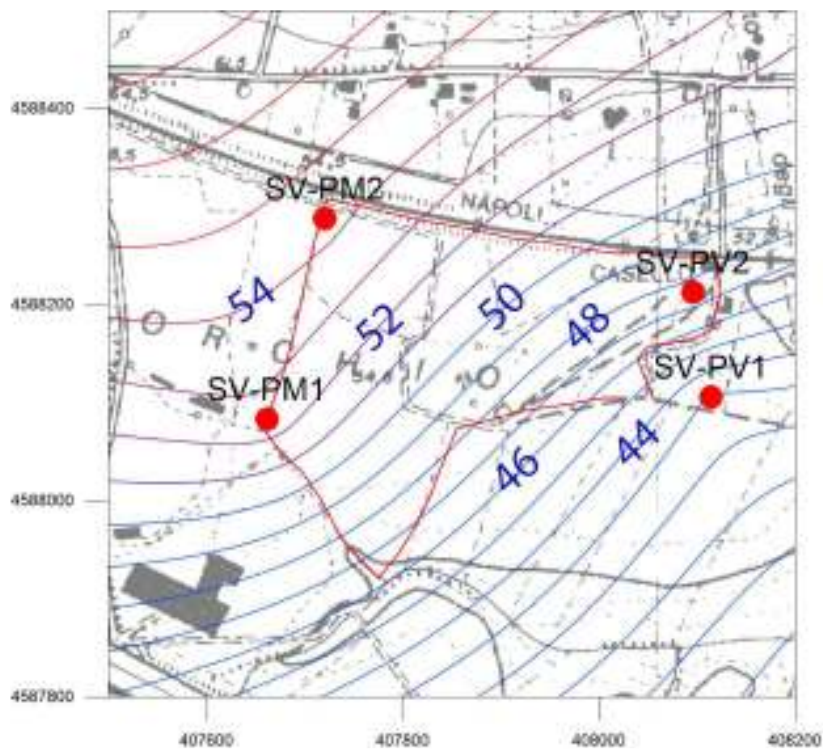


Figura 17 – Dettaglio dell'andamento piezometro della falda in corrispondenza dell'impianto ACEA (indicato in rosso). L'equidistanza delle isopiezie è di 1 m

### 5.3 Risultati relativi all'idrogeochimica

In totale sono state eseguite 36 analisi complete: 32 su punti esterni e 4 su punti interni all'impianto. In Tabella 4 sono riportate le principali statistiche per i parametri determinati in campo e in laboratorio relativi ai punti esterni, mentre i dati analitici sono riportati in Annesso 1. Come si può vedere in tabella 5, nei punti esterni allo stabilimento ACEA non risulta alcuna eccedenza rispetto alle CSC (D.lgs. 152/06, Tab. 2, All. 5 alla parte IV). Le analisi relative ai punti interni all'impianto ACEA mostrano invece un unico superamento della CSC in corrispondenza del punto SV-PM1 per il manganese (Tabella 6). Tale superamento era stato registrato anche in passato da LaboratoRI s.p.a. e ARPA con valori confrontabili con quello ottenuto dalle nostre analisi.

Valori statistici punti spia esterni allo stabilimento ACEA							
Parametro	unità di misura	Min	Max	Media	Mediana	Eccedenze CSC	CSC Dlg 152/2006
Temp	°C	15,9	22,1	17,4	17,3		
pH		6,0	8,0	7,1	7,0		
Cond	µS/cm	308,0	1334,0	748,9	718,0		
O2	mg/l	1,3	11,1	4,4	4,6		
Eh	mV	-38,0	165,0	99,9	107,0		
F	mg/l	0,1	0,7	0,3	0,3	0	1,5
Cl	mg/l	3,6	61,2	15,4	12,5		
NO3	mg/l	1,8	35,3	13,9	11,4		
PO4	mg/l	0,0	0,3	0,1	0,1		
SO4	mg/l	2,1	53,8	14,2	11,5	0	250
HCO3	mg/l	128,1	707,6	345,9	329,4		
DOC	mg/l	0,0	1,3	0,5	0,5		
Na	mg/l	6,1	119,1	22,1	18,1		
K	mg/l	0,8	12,3	4,8	3,8		
Mg	mg/l	4,6	35,7	12,8	10,8		
Ca	mg/l	25,1	172,8	86,3	84,6		
Si	mg/l	3,6	38,3	17,8	17,3		
Li	µg/l	0,1	19,8	3,4	1,9		
B	µg/l	0,8	83,1	16,3	11,8	0	1000
Al	µg/l	0,3	119,9	30,8	28,9	0	200
V	µg/l	0,3	14,9	5,3	4,7		
Cr_tot	µg/l	0,1	4,3	1,3	1,0	0	50
Mn	µg/l	0,1	37,7	3,2	0,5	0	50
Fe	µg/l	6,1	144,3	21,3	18,4	0	200
Ni	µg/l	0,1	3,1	0,7	0,5	0	20
Cu	µg/l	0,2	40,7	5,2	2,1	0	1000
Zn	µg/l	3,9	86,3	23,3	17,7	0	3000
As_tot	µg/l	0,1	3,5	1,5	1,4	0	10
Rb	µg/l	0,8	115,3	27,3	13,3		
Sr	µg/l	206,5	976,3	359,6	283,6		
Ba	µg/l	3,7	144,7	36,4	27,5		
Pb	µg/l	0,1	0,8	0,5	0,4	0	10
U	µg/l	0,6	16,3	3,7	2,5	0	

Tabella 5 - Principali statistiche per i punti esterni all'impianto ACEA (N=32) e relative eccedenze rispetto ai limiti imposti dalle CSC del D.lgs. 152/06.

Risultati analitici punti spia interni allo stabilimento ACEA							
parametro	unità di misura	SV-PM1	SV-PM2	SV-PV1	SV-PV2	Eccedenze CSC	CSC Dlg 152/2006
Temp	°C	16,6	16,5	16,9	16,6		
pH		7,3	7,7	7,4	7,5		
Cond	µS/cm	867,0	735,0	655,0	603,0		
O2	mg/l	0,5	1,6	1,1	0,3		
Eh	mV	48,0	3,0	142,0	119,0		
F	mg/l	0,5	0,4	0,5	0,6	0	1,5
Cl	mg/l	51,5	16,3	22,7	12,6		
NO3	mg/l	0,1	0,1	5,1	0,5		
NH4	mg/l	0,2	1,1	<0,01	<0,01		
PO4	mg/l	0,3	n.d.	n.d.	n.d.		
SO4	mg/l	34,0	12,8	6,9	15,0		250
HCO3	mg/l	472,8	463,6	375,2	375,2		
DOC	mg/l	1,8	1,6	1,4	0,6		
Na	mg/l	50,2	95,7	20,8	19,9		
K	mg/l	7,7	5,3	6,0	4,1		
Mg	mg/l	26,8	20,9	19,7	21,0		
Ca	mg/l	95,2	38,3	80,1	77,0		
Si	mg/l	26,2	9,7	27,5	16,8		
Li	µg/l	3,2	36,1	4,8	9,5		
B	µg/l	42,0	463,2	34,2	37,6	0	1000
Al	µg/l	6,0	36,5	47,3	8,9	0	200
V	µg/l	0,7	0,1	11,5	1,5		
Cr_tot	µg/l	0,1	0,1	1,3	0,1	0	50
Mn	µg/l	548,9	34,8	6,4	24,1	1	50
Fe	µg/l	80,2	69,2	23,3	8,9	0	200
Ni	µg/l	1,3	0,8	0,5	0,5	0	20
Cu	µg/l	0,3	0,2	0,1	0,1	0	1000
Zn	µg/l	20,5	11,9	7,2	5,1	0	3000
As_tot	µg/l	4,1	0,2	4,9	0,5	0	10
Rb	µg/l	31,2	3,1	26,4	7,4		
Sr	µg/l	395,0	846,0	311,0	358,4		
Ba	µg/l	66,8	130,7	30,8	27,9		
Pb	µg/l	0,1	0,1	0,1	0,1		10
U	µg/l	0,7	0,1	7,1	3,1		

Tabella 6 – Dati analitici relativi ai piezometri campionati all'interno dell'impianto ACEA (N=4) e relative eccedenze rispetto ai limiti imposti dalle CSC del D.lgs. 152/06.

## Caratterizzazione geochimica dell'area di studio

L'analisi delle acque campionate permette di individuare una dominante facies geochimica bicarbonato-alcalino terrosa (Fig. 18), che comprende la maggior parte dei punti in esame, ed una facies "di transizione" tra la facies bicarbonato-alcalino terrosa e quella bicarbonato-alcalina rappresentata dai punti SV012, SV021, SV024, SV030, SV031, SV032 (in verde in Fig. 18). Tali punti risultano posizionati all'estremità meridionale dell'area indagata e presentano un arricchimento relativo in potassio; fa eccezione il punto SV012, che si trova ad ovest di Monte Porchio, in cui l'arricchimento è in sodio con concentrazioni confrontabili con quelle del calcio.



In figura 19 vengono mostrati i valori dell'ossigeno disciolto e del potenziale ossidoriduttivo riscontrati nei punti d'acqua campionati all'interno e all'esterno dell'area dell'impianto, nel corso della campagna di indagine. La maggior parte dei punti presenta valori caratteristici di condizioni ipossiche. Le condizioni riscontrate nell'impianto sono comparabili con quelle registrate nei punti esterni, tranne in due punti (SVPM1 e SVPV2) dove si osservano valori di ossigeno disciolto più bassi rispetto a quelli registrati negli altri punti monitorati.

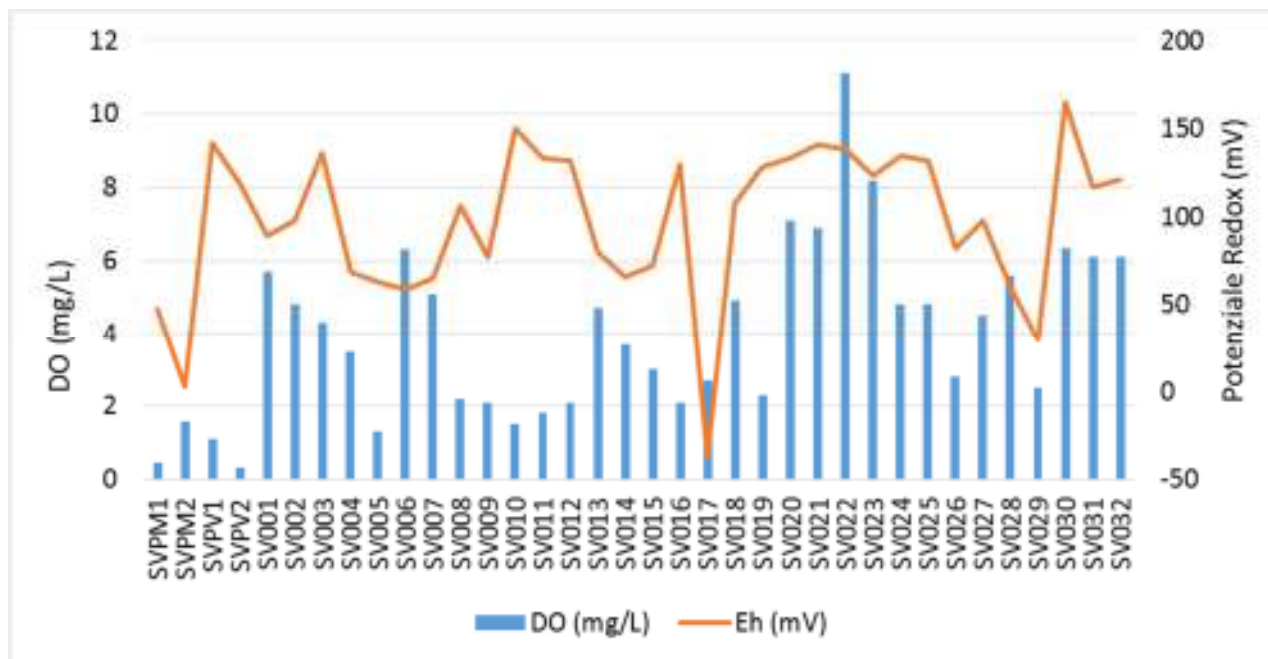


Figura 19 - Concentrazione dell'ossigeno disciolto (DO, mg/L) e potenziale di ossidoriduzione (Eh, mV) misurati nei punti campionati all'interno e all'esterno dell'impianto ACEA

### 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 (500 ug/L). Per i cloruri e i nitrati non sono previste CSC, mentre il D.lgs. 30/09 stabilisce un VS di 250 mg/l per i primi e uno standard di 50 mg/l per i secondi.

### Fluoruri

I fluoruri sono abbondantemente diffusi in aria, nelle acque e nella litosfera dove rappresentano lo 0,06 – 0,09% della crosta terrestre. Molti dei fluoruri sono chimicamente poco reattivi e quindi difficilmente biologicamente attivi. La disponibilità dello ione fluoruro nei suoli dipende dalla solubilità dei composti contenente fluoro, dall'acidità del suolo e dalla sua umidità. Le acque sotterranee arrivano a contenere fino a 25 mg/L di fluoruri, mentre le acque superficiali di solito ne sono meno ricche, anche se le acque di laghi vulcanici del *Rift* africano arrivano a contenerne anche 2000 mg/L. I fluoruri non sono essenziali per la crescita umana e lo sviluppo ma, assunti in quantità pari a 0,05 mg per chilogrammo di peso corporeo o applicati localmente con dentifrici o altri prodotti specifici, favoriscono la prevenzione delle carie. Il contenuto di

fluoruri nel corpo non può essere controllato e una eccessiva assunzione di fluoruri può causare fluorosi dentale o addirittura fluorosi scheletrica. Il livello massimo tollerabile di assunzione (UL) fissato da EFSA è superato da adulti che consumino 2,8 L/giorno di acqua con un tenore in fluoruri maggiore di 3,0 mg/L, oppure per ragazzi (6 - 15 anni) che consumino più di 1,5 L/giorno. Per ragazzi di età ancora minore (1 – 6 anni) il livello UL è superato assumendo più di 1 L/giorno di acqua a 0,8 mg/L di fluoruri.

Nella zona di studio i valori osservati per il F sono largamente inferiori ai valori limite, infatti il valore massimo registrato esternamente al sito è pari a 0.6 mg/l contro l'1.5 mg/l posti come limite dal D.lgs. 152/06. Anche all'interno dell'impianto non si registrano superamenti e il valore massimo misurato è pari a 0.56 mg/l.

### **Nitrati**

I nitrati non sono considerati dalla Tabella 2 All.V Parte 4 del Dlgs 152/2006, tuttavia il Dlgs 30/2009 impone uno standard di qualità pari a 50 mg/L,; analogo limite viene posto dal Dlgs 31/2001 per il consumo umano. Tale valore non viene mai superato in nessun punto sia interno che esterno allo stabilimento ACEA.

### **Solfati**

La normativa per le acque destinate al consumo umano (Dlgs 31/2001, recepimento della Direttiva Europea 98/83/CE) include i solfati nella lista dei "parametri indicatori" (Tab. C dell'All. I), con la stessa concentrazione soglia ("valore di parametro") utilizzate per definire la CSC. I parametri indicatori sono quelli il cui superamento non implica una interruzione immediata della fornitura idrica, ma richiede la valutazione da parte dell'azienda unità sanitaria locale circa il possibile rischio per la salute umana e la predisposizione di eventuali provvedimenti intesi a ripristinare la qualità delle acque ove ciò sia necessario per tutelare la salute umana (Art.14 del Dlgs 31/2001).

Le conclusioni della Organizzazione Mondiale sulla Salute (WHO) sul tenore ammissibile di solfati nelle acque potabili (WHO, 2004), sottolineano che non si identificano effetti avversi sulla salute umana, a parte un effetto lassativo al di sopra di 1000-1200 mg/L. Il limite di 250 mg/L proposto per le acque potabili (come "parametro indicatore") è in relazione ad aspetti organolettici e ad eventuali effetti corrosivi sui sistemi di distribuzione (da [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwg/chemicals/sulfate.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/chemicals/sulfate.pdf)).

Nell'area in esame non è mai stato registrato il superamento di tale limite nei punti esterni né in quelli interni all'impianto, il valore massimo è largamente al di sotto della CSC (valore massimo registrato 53.8 mg/L).

### **Metalli ed elementi in tracce**

Relativamente alla concentrazione dei metalli ed elementi in tracce analizzati, si può segnalare che i dati del monitoraggio effettuato mostrano valori molto contenuti per tutti i metalli e per l'arsenico, ad eccezione di un punto di campionamento esterno all'impianto (SV17) dove ferro, manganese ed alluminio mostrano valori relativamente alti anche se inferiori alle CSC, e di uno dei punti della rete interna (PM1) dove la concentrazione del manganese è risultata al di sopra della CSC.

## **Manganese e Ferro**

Questi due metalli vengono trattati insieme perché presentano alcune analogie nel comportamento, essendo entrambi molto poco solubili in acqua nello stato ossidato (Mn tetravalente e Fe trivalente) e molto più solubili nello stato ridotto (Mn bivalente e Fe bivalente). Pertanto risultano particolarmente sensibili alle condizioni di ossido-riduzione della falda. Le CSC fissate dal Dlgs 152/2006 sono di 50 ug/L per il manganese e di 200 ug/L per il ferro.

Analogamente a quanto descritto per i solfati, anche il manganese e il ferro sono inclusi dal DLgs 31/2001, che impone gli standard per l'acqua per il consumo umano, nella lista dei "parametri indicatori" (Tab. C dell'All. I), con le stesse concentrazioni soglia utilizzate per definire le CSC. Si rammenta che i "parametri indicatori" hanno una funzione differente rispetto ai "parametri chimici" della tabella B del suddetto Allegato I, i quali "parametri chimici" NON devono eccedere il "valore di parametro" pena l'interruzione immediata della fornitura idrica. I limiti indicati per i "parametri indicatori" non poggiano quindi tanto su considerazioni di carattere tossicologico quanto piuttosto di carattere organolettico e gestionale, dal momento che concentrazioni superiori ai valori fissati potrebbero determinare problemi nei sistemi di adduzione e distribuzione per la possibile insorgenza di fenomeni di precipitazione di ossidi di ferro e manganese, di incrostazioni e/o di occlusioni. L'OMS non considera necessario derivare per questi metalli un valore di guida (WHO 2011) perché, ai livelli che non causano problemi di accettabilità nelle acque potabili, non costituiscono preoccupazione per la salute umana. Temporelli e Mantelli (2004) nel commentare i differenti valori previsti per le acque destinate al consumo umano e per le acque minerali sottolineano, in particolare per il manganese, che i più alti valori tollerati per le acque minerali (500 ug/L per Mn e assenza di limite per Fe, Decreto Ministero della Salute 29 dicembre 2003, Attuazione della Direttiva 2003/40/CE) stanno proprio ad indicare che l'insorgenza di fenomeni di tossicità per la salute umana si può riscontrare solo a livelli di concentrazione decisamente più alti rispetto ai limiti di 50 e 200 ug/L fissati dal Dlgs. 152/2006 per le acque sotterranee. Si sottolinea infine che il Dlgs 30/2009, che recepisce la Direttiva Europea sulle Acque Sotterranee 118/2006/EC, non include affatto questi metalli nella lista di sostanze e parametri da monitorare al fine della definizione del buono stato chimico dei corpi idrici sotterranei.

Le concentrazioni rilevate nell'area sono generalmente molto contenute, ad eccezione di un punto di campionamento esterno all'impianto (SV17) dove ferro, manganese ed alluminio mostrano valori relativamente alti, anche se inferiori alle CSC pari a 37.70 ug/L per il manganese e pari a 144.30 ug/L per il ferro. Va però notato come in realtà questi dati (comunque inferiori ai limiti di legge) siano stati registrati solo nel punto SV017, il quale presentava un doppio rivestimento in PVC e ferro e condizioni redox negative con concentrazioni di ossigeno pari a 2.73 mg/L ad indicare la presenza di una facies ipossica che favorisce la presenza delle specie ridotte molto solubili. I restanti punti presentano tutti concentrazioni di ferro pari o al di sotto di 30 ug/L, valore quindi decisamente inferiore ai limiti di legge, e valori di manganese al di sotto dei 6.5 ug/L, ad eccezione del punto SV029 che presenta valori di manganese pari a 26.8 ug/L. Anche in questo

caso, valori più alti di manganese, ma comunque sempre inferiori a quelli previsti dalla legge, sono accompagnati da condizioni riducenti caratterizzate da un Eh inferiore a 60 mV, ma con concentrazioni più alte di ossigeno disciolto, pari a 5.60 mg/L. Per quanto riguarda i punti interni all'impianto invece, è stato osservato un superamento delle concentrazioni di manganese (548.9 ug/L) rispetto alla CSC, nel piezometro SV-PM1, ovvero il piezometro di monte che presenta una scarsa ossigenazione (0.47 mg/L) e un basso potenziale redox (47.6 mV). Per il ferro invece non si registrano superamenti rispetto alla CSC e il valore massimo misurato è pari a 80.2 ug/L, anche questo ottenuto nel piezometro SV-PM1.

### **Alluminio**

L'alluminio è un metallo che può essere presente in fase disciolta nelle acque e il limite imposto dal D.lgs. 152/06 è pari a 200 ug/L. Tale valore non è stato mai superato nei campioni raccolti sia internamente che esternamente all'impianto. Il valore massimo registrato è pari a 119.90 ug/L. Tale valore, "anomalo" rispetto a quelli registrati nei restanti punti (concentrazioni al di sotto dei 50 ug/L), è presente nel punto SV017 che, come detto, presentava valori elevati anche di ferro e manganese.

### **Arsenico**

Tra i non metalli, un'attenzione particolare è stata posta all'arsenico dal momento che in passato è stato imputato all'impianto ACEA un superamento delle sue concentrazioni rispetto ai valori limiti previsti dalla normativa.

La Direttiva Europea 98/83/EC, recepita in Italia con il D. Lgs. 31/2001, impone un limite massimo di 10 ug/L nelle acque distribuite a fini idropotabili, limite che in molti casi continua ad essere superato negli acquiferi laziali. Tale limite è previsto anche dal D.lgs. 152/06 e dal D.lgs. 30/09. Nella zona in esame tuttavia le concentrazioni di As rilevate sono piuttosto contenute, con un valore massimo di 4.9 ug/L (nel piezometro SV-PV1), largamente inferiore alla CSC di 10 ug/L.

### ***Carbonio organico disciolto***

Le concentrazioni di DOC misurate nei campioni prelevati all'interno e all'esterno dell'impianto, mostrano valori compresi tra 0.01 mg/L e 1.8 mg/L. Il valore massimo si registra nel piezometro SV-PM1 interno all'impianto. Come si può vedere in tabella 7 i valori misurati sono per la maggior parte inferiori a 1 mg/L fatta eccezione per 3 dei 4 piezometri interni ad ACEA (SVPM1, SVPM2, SVPV1) e dei pozzi esterni SV027 e SV031.

Cod.Irsa	Data_camp	DOC (mg/L)
SVPM1	22/09/2016	1,8
SVPM2	23/09/2016	1,6
SVPV1	24/09/2016	1,4
SVPV2	25/09/2016	0,6
SV001	19/05/2016	0,5
SV002	19/05/2016	0,3
SV003	19/05/2016	0,4
SV004	19/05/2016	0,5
SV005	07/06/2016	0,5
SV006	07/06/2016	0,5
SV007	07/06/2016	0,2
SV008	07/06/2016	0,1
SV009	09/06/2016	0,7
SV010	09/06/2016	0,3
SV011	09/06/2016	0,5
SV012	09/06/2016	0,9
SV013	14/06/2016	0,2
SV014	14/06/2016	0,7
SV015	14/06/2016	0,8
SV016	14/06/2016	0,3
SV017	15/06/2016	0,5
SV018	15/06/2016	0,1
SV019	15/06/2016	0,1
SV020	15/06/2016	0,0
SV021	16/06/2016	0,5
SV022	16/06/2016	0,3
SV023	16/06/2016	0,2
SV024	16/06/2016	0,4
SV025	27/06/2016	0,8
SV026	27/06/2016	0,1
SV027	27/06/2016	1,3
SV028	27/06/2016	0,6
SV029	27/06/2016	0,7
SV030	07/07/2016	1,0
SV031	07/07/2016	1,0
SV032	07/07/2016	0,9

Tabella 7 – Valori di DOC (mg/L) misurati nei punti campionati internamente ed esternamente l’impianto ACEA

### **Ammoniaca**

Nei punti esterni all’impianto le concentrazioni di ione ammonio risultano tutte inferiori al limite di rilevabilità (0.2 mg/L), tranne che nel pozzo SV013 in cui la concentrazione è pari a 0.2 mg/L. Per quanto riguarda invece i punti interni, quelli posti a valle (SVPV1 e SVPV2) presentano concentrazioni inferiori a 0.01 mg/L (limite di rilevabilità) mentre in quelli di monte (SVPM1 e SVPM2) si hanno rispettivamente 0.23 mg/L e 1.14 mg/L.

Questo secondo limite di rilevabilità, inferiore rispetto al primo, è dovuto al fatto che nel corso della campagna è stata acquisita una nuova strumentazione con la quale sono stati analizzati i punti interni all'impianto (come riportato nelle metodiche analitiche) e che presenta un limite di rilevabilità decisamente inferiore rispetto alla metodica usata per i punti esterni. L'acquisizione di tale strumentazione è stata programmata proprio per riuscire ad effettuare analisi che permettessero di quantificare anche le concentrazioni più basse dello ione ammonio.

### **Analisi statistica dei dati idrochimici**

I dati idrochimici tenuti sono stati studiati mediante le tecniche di analisi statistica bivariata, sintetizzata in tabella 8 dove è mostrata la matrice dei coefficienti di correlazione (R) tra i vari elementi e verificata mediante il calcolo dei *p-values*.

Annesso 1

	Temp	pH	Cond	O2	Eh	F	Cl	NO3	PO4	SO4	HCO3	Na	K	Mg	Ca	Si	Li	B	Al	V	Cr_tot	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As_tot	Rb	Sr	Ba	Pb	U	DOC
Temp	1,00	0,09	-0,01	0,05	0,15	-0,13	-0,20	0,05	-0,15	-0,12	-0,04	-0,28	-0,25	-0,28	0,18	-0,28	-0,24	-0,17	-0,06	-0,14	-0,09	-0,13	-0,17	-0,02	0,73	0,38	-0,30	-0,28	-0,22	-0,15	0,14	-0,13	-0,19
pH	0,09	1,00	0,08	-0,06	-0,17	0,00	-0,25	-0,43	0,11	-0,23	0,29	-0,09	-0,38	0,23	0,21	-0,47	-0,20	0,16	0,38	-0,15	-0,01	0,06	0,15	-0,13	-0,03	-0,22	-0,15	-0,38	-0,04	0,19	0,27	-0,01	-0,25
Cond	-0,01	0,08	1,00	-0,16	0,01	0,27	0,35	0,06	-0,20	0,60	0,89	0,43	-0,21	0,61	0,80	-0,37	-0,25	0,07	0,15	-0,35	-0,10	0,10	0,10	0,45	0,23	0,20	-0,26	-0,31	0,66	0,61	0,25	0,73	-0,04
O2	0,05	-0,06	-0,16	1,00	0,28	-0,41	-0,19	0,23	-0,40	-0,32	-0,24	-0,31	0,23	-0,06	-0,14	0,09	-0,06	-0,16	0,01	0,06	0,41	-0,29	-0,26	-0,14	0,08	0,34	-0,20	0,31	-0,15	-0,26	0,13	-0,17	-0,29
Eh	0,15	-0,17	0,01	0,28	1,00	0,00	-0,03	0,10	-0,05	0,09	-0,05	-0,13	0,06	0,07	0,00	0,21	-0,13	-0,34	-0,39	0,35	0,22	-0,26	-0,69	0,00	0,30	0,24	0,19	0,20	-0,01	-0,19	0,14	0,27	-0,21
F	-0,13	0,00	0,27	-0,41	0,00	1,00	0,44	-0,11	0,29	0,46	0,25	0,57	-0,17	0,09	0,08	0,07	0,08	0,10	0,03	-0,06	0,01	0,22	0,15	0,30	-0,06	-0,32	0,17	-0,07	0,40	0,39	-0,04	0,28	0,21
Cl	-0,20	-0,25	0,35	-0,19	-0,03	0,44	1,00	0,19	0,21	0,53	0,11	0,52	0,29	0,30	-0,01	0,38	0,16	0,05	0,00	0,09	0,29	0,50	0,27	0,73	-0,05	0,01	0,29	0,42	0,29	0,18	-0,11	0,15	0,38
NO3	0,05	-0,43	0,06	0,23	0,10	-0,11	0,19	1,00	-0,16	0,07	-0,27	-0,13	0,13	-0,34	0,03	0,17	-0,11	-0,25	0,07	0,20	0,32	-0,23	-0,06	0,12	0,18	0,08	0,00	0,26	-0,10	-0,16	0,10	-0,02	-0,08
PO4	-0,15	0,11	-0,20	-0,40	-0,05	0,29	0,21	-0,16	1,00	0,06	-0,05	0,27	0,26	0,22	-0,34	0,17	0,52	0,53	-0,13	0,13	-0,18	0,24	0,14	0,07	-0,09	-0,14	0,21	0,05	0,08	0,11	-0,45	-0,11	0,52
SO4	-0,12	-0,23	0,60	-0,32	0,09	0,46	0,53	0,07	0,06	1,00	0,43	0,64	0,02	0,23	0,32	-0,03	0,03	0,05	-0,13	-0,18	-0,18	0,27	0,00	0,59	0,04	0,16	0,02	-0,13	0,63	0,60	0,19	0,52	0,29
HCO3	-0,04	0,29	0,89	-0,24	-0,05	0,25	0,11	-0,27	-0,05	0,43	1,00	0,37	-0,27	0,73	0,80	-0,46	-0,17	0,24	0,16	-0,46	-0,32	0,18	0,15	0,24	0,18	0,18	-0,26	-0,51	0,68	0,66	0,19	0,69	0,03
Na	-0,28	-0,09	0,43	-0,31	-0,13	0,57	0,52	-0,13	0,27	0,64	0,37	1,00	0,11	0,29	-0,09	0,08	0,50	0,54	0,05	-0,13	-0,12	0,22	0,29	0,37	-0,12	-0,06	0,02	0,01	0,75	0,70	-0,07	0,19	0,44
K	-0,25	-0,38	-0,21	0,23	0,06	-0,17	0,29	0,13	0,26	0,02	-0,27	0,11	1,00	0,20	-0,47	0,77	0,48	0,15	0,13	0,34	0,25	0,16	0,31	0,07	-0,12	0,45	0,42	0,75	0,01	-0,18	-0,23	-0,07	0,21
Mg	-0,28	0,23	0,61	-0,06	0,07	0,09	0,30	-0,34	0,22	0,23	0,73	0,29	0,20	1,00	0,37	-0,06	0,09	0,32	0,03	-0,21	-0,11	0,32	0,17	0,23	0,00	0,24	-0,02	-0,03	0,46	0,34	-0,12	0,52	0,19
Ca	0,18	0,21	0,80	-0,14	0,00	0,08	-0,01	0,03	-0,34	0,23	0,80	-0,09	-0,47	0,37	1,00	-0,55	-0,57	-0,21	0,16	-0,41	-0,20	0,04	-0,04	0,23	0,30	0,17	-0,30	-0,57	0,35	0,37	0,40	0,67	-0,23
Si	-0,28	-0,47	-0,37	0,09	0,21	0,07	0,38	0,17	0,17	-0,03	-0,46	0,08	0,77	-0,06	-0,55	1,00	0,38	-0,11	0,04	0,63	0,44	0,16	0,16	0,02	-0,25	0,13	0,73	0,83	-0,12	-0,41	-0,19	-0,13	0,12
Li	-0,24	-0,20	-0,25	-0,06	-0,13	0,08	0,16	-0,11	0,52	0,03	-0,17	0,50	0,48	0,09	-0,57	0,38	1,00	0,79	-0,03	0,03	0,04	0,02	0,26	0,07	-0,21	0,10	0,06	0,31	0,34	0,16	-0,33	-0,24	0,42
B	-0,17	0,16	0,07	-0,16	-0,34	0,10	0,05	-0,25	0,53	0,05	0,24	0,54	0,15	0,32	-0,21	-0,11	0,79	1,00	0,05	-0,25	-0,23	0,09	0,33	0,10	-0,09	0,03	-0,17	-0,10	0,49	0,48	-0,27	-0,06	0,42
Al	-0,06	0,38	0,15	0,01	-0,39	0,03	0,00	0,07	-0,13	-0,13	0,16	0,05	0,13	0,03	0,16	0,04	-0,03	0,05	1,00	0,00	0,29	-0,15	0,67	0,10	-0,05	0,08	-0,01	0,06	0,14	0,13	0,46	0,12	-0,23
V	-0,14	-0,15	-0,35	0,06	0,35	-0,06	0,09	0,20	0,13	-0,18	-0,46	-0,13	0,34	-0,21	-0,41	0,63	0,03	-0,25	0,00	1,00	0,46	-0,23	-0,22	-0,12	-0,13	-0,13	0,69	0,59	-0,26	-0,39	0,07	0,00	-0,22
Cr_tot	-0,09	-0,01	-0,10	0,41	0,22	0,01	0,29	0,32	-0,18	-0,18	-0,32	-0,12	0,25	-0,11	-0,20	0,44	0,04	-0,23	0,29	0,46	1,00	-0,22	0,01	0,13	-0,07	-0,09	0,19	0,67	-0,15	-0,43	0,29	-0,04	-0,37
Mn	-0,13	0,06	0,10	-0,29	-0,26	0,22	0,50	-0,23	0,24	0,27	0,18	0,22	0,16	0,32	0,04	0,16	0,02	0,09	-0,15	-0,23	-0,22	1,00	0,45	0,16	-0,12	-0,03	0,32	0,02	0,04	0,16	-0,27	-0,16	0,50
Fe	-0,17	0,15	0,10	-0,26	-0,69	0,15	0,27	-0,06	0,14	0,00	0,15	0,29	0,31	0,17	-0,04	0,16	0,26	0,33	0,67	-0,22	0,01	0,45	1,00	0,09	-0,18	-0,01	0,07	0,11	0,14	0,19	-0,07	-0,17	0,24
Ni	-0,02	-0,13	0,45	-0,14	0,00	0,30	0,73	0,12	0,07	0,59	0,24	0,37	0,07	0,23	0,23	0,02	0,07	0,10	0,10	-0,12	0,13	0,16	0,09	1,00	0,09	0,25	-0,06	0,12	0,41	0,32	0,20	0,33	0,16
Cu	0,73	-0,03	0,23	0,08	0,30	-0,06	-0,05	0,18	-0,09	0,04	0,18	-0,12	-0,12	0,00	0,30	-0,25	-0,21	-0,09	-0,05	-0,13	-0,07	-0,12	-0,18	0,09	1,00	0,54	-0,27	-0,08	0,03	0,04	0,28	0,15	-0,17
Zn	0,38	-0,22	0,20	0,34	0,24	-0,32	0,01	0,08	-0,14	0,16	0,18	-0,06	0,45	0,24	0,17	0,13	0,10	0,03	0,08	-0,13	-0,09	-0,03	-0,01	0,25	0,54	1,00	-0,11	0,17	0,24	0,08	0,21	0,21	-0,02
As_tot	-0,30	-0,15	-0,26	-0,20	0,19	0,17	0,29	0,00	0,21	0,02	-0,26	0,02	0,42	-0,02	-0,30	0,73	0,06	-0,17	-0,01	0,69	0,19	0,32	0,07	-0,06	-0,27	-0,11	1,00	0,47	-0,13	-0,17	-0,11	0,06	0,16
Rb	-0,28	-0,38	-0,31	0,31	0,20	-0,07	0,42	0,26	0,05	-0,13	-0,51	0,01	0,75	-0,03	-0,57	0,83	0,31	-0,10	0,06	0,59	0,67	0,02	0,11	0,12	-0,08	0,17	0,47	1,00	-0,18	-0,44	-0,10	-0,19	-0,07
Sr	-0,22	-0,04	0,66	-0,15	-0,01	0,40	0,29	-0,10	0,08	0,63	0,68	0,75	0,01	0,46	0,35	-0,12	0,34	0,49	0,14	-0,26	-0,15	0,04	0,14	0,41	0,03	0,24	-0,13	-0,18	1,00	0,83	0,22	0,54	0,21
Ba	-0,15	0,19	0,61	-0,26	-0,19	0,39	0,18	-0,16	0,11	0,60	0,66	0,70	-0,18	0,34	0,37	-0,41	0,16	0,48	0,13	-0,39	-0,43	0,16	0,19	0,32	0,04	0,08	-0,17	-0,44	0,83	1,00	0,12	0,39	0,30
Pb	0,14	0,27	0,25	0,13	0,14	-0,04	-0,11	0,10	-0,45	0,19	0,19	-0,07	-0,23	-0,12	0,40	-0,19	-0,33	-0,27	0,46	0,07	0,29	-0,27	-0,07	0,20	0,28	0,21	-0,11	-0,10	0,22	0,12	1,00	0,40	-0,50
U	-0,13	-0,01	0,73	-0,17	0,27	0,28	0,15	-0,02	-0,11	0,52	0,69	0,19	-0,07	0,52	0,67	-0,13	-0,24	-0,06	0,12	0,00	-0,04	-0,16	-0,17	0,33	0,15	0,21	0,06	-0,19	0,54	0,39	0,40	1,00	-0,14
DOC	-0,19	-0,25	-0,04	-0,29	-0,21	0,21	0,38	-0,08	0,52	0,29	0,03	0,44	0,21	0,19	-0,23	0,12	0,42	0,42	-0,23	-0,22	-0,37	0,50	0,24	0,16	-0,17	-0,02	0,16	-0,07	0,21	0,30	-0,50	-0,14	1,00

Tabella 8 – Matrice dei coefficienti di correlazione (R) tra i vari elementi e parametri chimico-fisici per i campioni interni ed esterni all'impianto ACEA

Tra i parametri chimico-fisici la conducibilità elettrica risulta avere un buon grado di correlazione positiva con gli ioni maggiori (quali calcio, magnesio, bicarbonati e solfati) dal momento che questi costituiscono la maggior parte del TDS (totale dei sali disciolti). Il potenziale di ossidoriduzione mostra una correlazione negativa, sebbene non molto marcata, con alcuni metalli (Fe, Mn, Al). Tale correlazione è dovuta al fatto che, al diminuire del potenziale redox e dell'ossigeno presente in acqua, si hanno condizioni riducenti che portano tali elementi in soluzione.

Gli elementi di origine vulcanica V, Si, As e Rb presentano tra loro un buon grado di correlazione positiva. Il Si presenta inoltre una correlazione positiva anche con il K, così come il Rb che presenta un buon grado di correlazione positiva anche con il Cr. Anche Si, Li e Rb mostrano un discreto grado di correlazione con il Ca, come tra Si, Li, V e Rb con i bicarbonati. Si osserva inoltre una buona correlazione tra gli elementi derivanti dalla lisciviazione delle rocce sedimentarie a matrice carbonatica ( $\text{HCO}_3$ , Ca, Mg, Sr, Ba). Il Ca presenta un buon grado di correlazione anche con l'U. Sr e Ba presentano un buon grado di correlazione anche con  $\text{SO}_4$  e Na e, per quanto riguarda lo Sr anche una discreta correlazione con U. Da queste osservazioni emerge dunque come gli elementi di origine vulcanica siano tendenzialmente correlati positivamente tra di loro, lo stesso vale per quelli di origine sedimentaria, mentre la correlazione tra gli elementi di origine vulcanica con quelli di origine sedimentaria è tendenzialmente negativa.

### **5.4 Risultati relativi alla microbiologia**

I risultati relativi alle analisi microbiologiche eseguite attraverso citometria a flusso hanno messo in evidenza diverse caratteristiche delle acque campionate nell'area di studio. I valori di abbondanza batterica totale variavano tra 0.1 e  $5.5 \cdot 10^5$  cellule/ml (rispettivamente rilevati in SV024 e SV005), mostrando valori mediani ( $1.5 \cdot 10^5$  cellule/ml) simili a quelli di acque sotterranee poco impattate da attività antropiche e in un *range* di valori confrontabile con altri dataset regionali (Amalfitano et al 2014; Ghergo et al. 2012). La carica microbica totale all'interno del perimetro dell'impianto del termovalorizzatore ACEA era leggermente più bassa del valore medio ma sempre nel *range* atteso ( $0.8 \pm 0.2 \cdot 10^5$  cellule/ml).

In generale, la sottopopolazione batterica con basso contenuto di acidi nucleici (LNA) ha mostrato una maggior presenza rispetto alla sottopopolazione con alto contenuto (HNA) sia fuori che all'interno dell'impianto, raggiungendo percentuali maggiori del 50% delle cellule totali ( $56.7 \pm 11.6$  %). Nel 42% dei campioni, le cellule LNA superavano il 60% delle cellule totali, mentre solo in due casi (SV016 e SV019) le cellule HNA hanno raggiunto percentuali oltre tale soglia. Si può quindi affermare che i microorganismi analizzati si trovavano in uno stato metabolico poco attivo o poco stimolato dalle condizioni ambientali. I risultati della doppia marcatura fluorescente per la stima del rapporto tra cellule integre e danneggiate (Live/Dead) hanno evidenziato che mediamente il 28.2% delle cellule totali si trovava in uno stato metabolico inattivo, con una percentuale di cellule completamente danneggiate o morte pari  $15.7 \pm 8.1$ % del totale.

La citometria a flusso ha permesso anche di stimare la presenza di particolato sospeso, attraverso la quantificazione delle particelle di detrito abiotico (i.e., non colonizzato da microorganismi). I risultati hanno evidenziato valori generalmente piuttosto bassi (circa  $0.4 \cdot 10^5$  particelle/ml). Tuttavia valori significativamente più elevati sono stati osservati all'interno dell'impianto (PM1, PV1, PV2) e in SV017.

La cluster analysis, eseguita sulla matrice di dati citometrici normalizzata (log), ha permesso di evidenziare che le due facies identificate (bicarbonato-alcalina terrosa in rosso e bicarbonato-alcalina in verde) non hanno influenzato le caratteristiche microbiologiche (Fig. 20). La presenza di particolato sospeso è stata identificata come possibile fattore determinante nella formazione del primo cluster di campioni, che include le acque prelevate all'interno dell'impianto e quelle del pozzo SV17, tutti campioni caratterizzati da un certo grado di torbidità.

In figura 21 è mostrata la distribuzione spaziale della conta batterica totale (a), della percentuale di cellule HNA (b) e di quelle inattive (c, cellule danneggiate o morte).

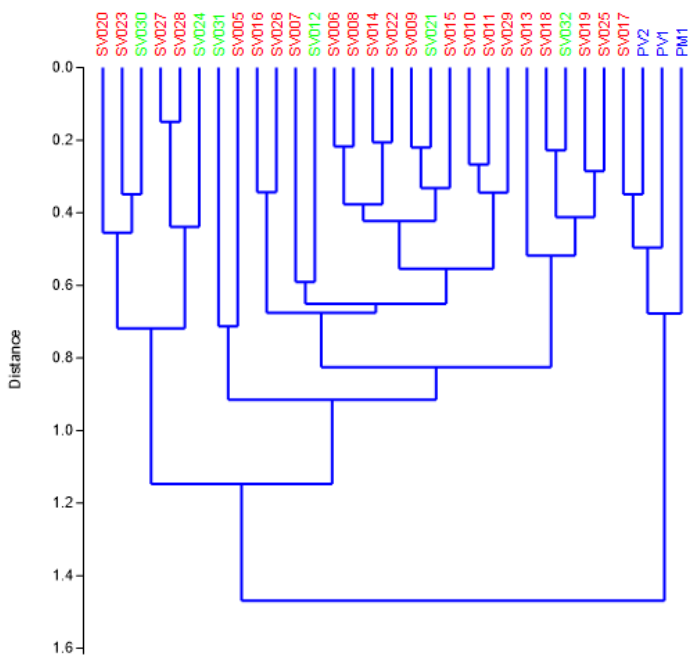


Figura 20 - Analisi dei cluster ricostruita dalla matrice dei dati citometrici normalizzati (log)

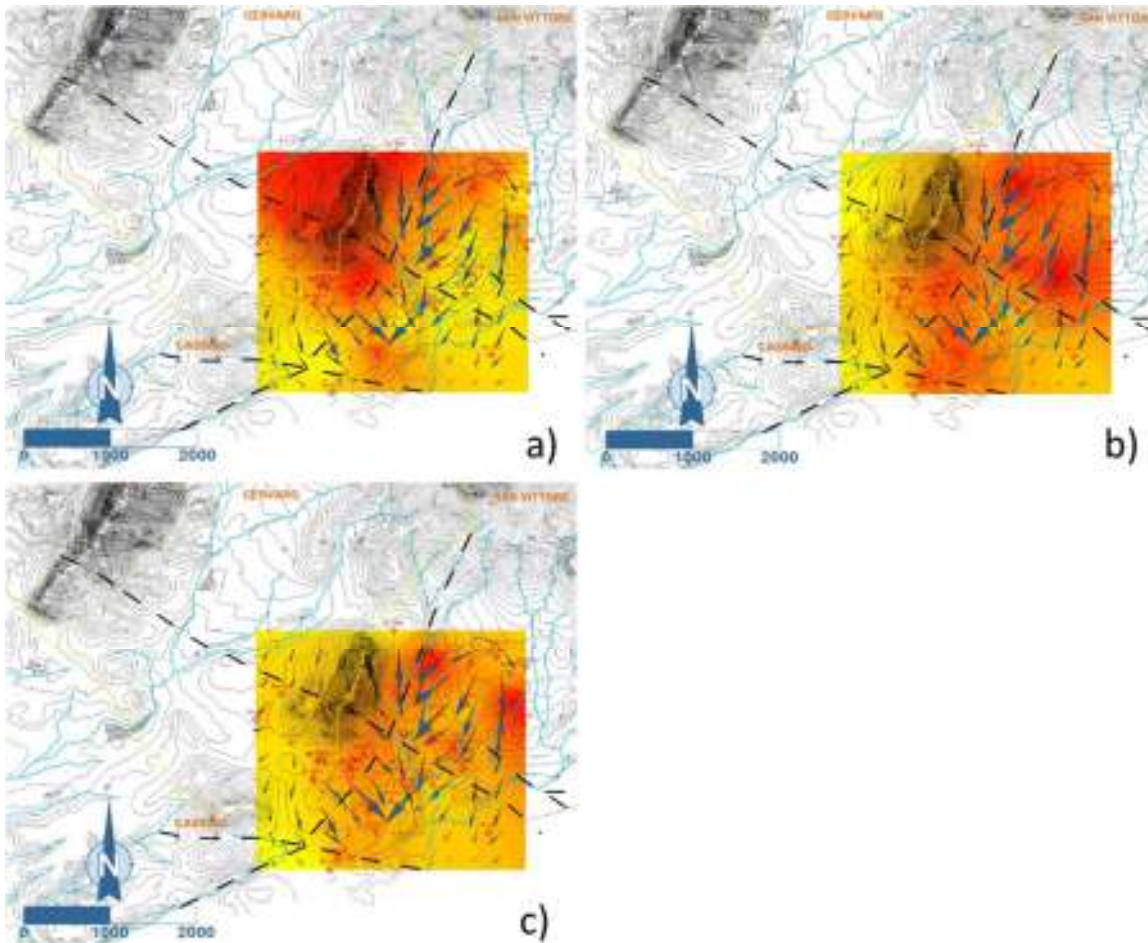


Figura 21 - Piezometria e diagrammi di densità della distribuzione dei microrganismi totali (a), cellule HNA (b) e cellule inattive (c).

### **5.5 Risultati relativi alla chimica ambientale**

Il termine IPA è l'acronimo di Idrocarburi Policiclici Aromatici, 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 e delle precipitazioni atmosferiche.

I dati ottenuti negli accertamenti analitici effettuati sui campioni di acqua sotterranea e riguardanti la determinazione degli IPA, sono riportati nella Tabella 9.

Su ogni campione prelevato, l'intera procedura di estrazione e analisi strumentale è stata ripetuta almeno due volte, e ognuno degli estratti finali è stato iniettato al cromatografo (liquido o gassoso) almeno in doppio, per avere un migliore controllo della variabilità del dato sia in fase procedurale che in quella strumentale.

Le concentrazioni rilevate nei campioni analizzati, per ogni classe di microinquinanti organici, sono state confrontate con le concentrazioni soglia di contaminazione nel Decreto Legislativo 152/2006 (Allegato 5 al titolo V) relativo alle concentrazioni nelle acque sotterranee.

La sensibilità del metodo analitico utilizzato consente di rilevare concentrazioni di IPA superiori o uguali a 0.01 ng/L e dal confronto con i parametri di legge si evidenzia come le concentrazioni riscontrate di IPA (sia come singoli composti che come sommatorie) non risultino in nessun caso superiori a tali limiti in tutti i piezometri/pozzi campionati.

Nel caso dei nove IPA normati, è stato rilevato in tre pozzi su quattro solo il benzo(b)fluorantene con concentrazioni comprese tra 1.9 e 3.3 ng/L.

Da un'analisi dei composti riuniti per peso molecolare e numero di anelli si evince come siano preponderanti i composti a basso peso molecolare, essenzialmente 2-3 anelli (naftalene, acenaftene, fluorene, antracene e fenantrene). Questo andamento 2-3anelli > 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. Per discriminare all'interno delle fonti petrogeniche si possono usare degli indici, come ad esempio il naftalene/fenantrene i cui valori nel presente studio vanno da 0.05 a 1, indicatore proprio di una combustione di carburanti. Generalmente il profilo di contaminazione dovuto a benzine mostra una grande abbondanza di naftalene, mentre quella derivante da contaminazione 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), quest'ultimo segnalato dalla presenza del benzo(b)fluorantene.

IPA	CSC 152/06 (µg/l)	SV19 (µg/L)		SV22 (µg/L)		SVP M1 (µg/L)		SVP V1 (µg/L)	
		media	dev.st.	media	dev.st.	media	dev.st.	media	dev.st.
Naftalene		0,0136	0,0061	0,0005	0,0002	0,0045	0,0006	0,0045	0,0021
Acenafte		0,0006	0,0002	0,0009	0,0005	0,0001	0,00004	0,0001	0,0001
Fluorene		0,0008	0,0004	0,0016	0,0011	0,0001	0,0001	nd	
Fenantrene		0,0135	0,0063	0,0076	0,0049	0,0074	0,0027	0,0070	0,0038
Antracene		0,0033	0,0023	0,0011	0,0006	nd		nd	
Fluorantene		0,0013	0,0009	nd		0,0004	0,0002	nd	
Pirene	50	0,0013	0,0004	nd		nd		nd	
benzo (a) Antracene	0,1	nd		nd		nd		nd	
Crisene	5	nd		nd		nd		nd	
Benzo(b)fluorantene	0,1	0,0026	0,0003	0,0019	0,0009	0,0033	0,0021	nd	
Benzo(k)fluorantene	0,05	nd		nd		nd		nd	
Benzo(a)pirene	0,01	nd		nd		nd		nd	
dibenzo(ah)antracene	0,01	nd		nd		nd		nd	
Benzo(g,h,i)perilene	0,01	nd		nd		nd		nd	
Indeno(1,2,3,cd)pirene	0,1	nd		nd		nd		nd	
<b>ΣIPA *</b>	0,1	0,0026		0,0019		0,0033		0,0000	

\* il D.lgs. 152/06 prevede la sommatoria di Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(g,h,i)perilene, Indeno(1,2,3,cd)pirene

Tabella 9 – Concentrazione degli IPA in µg/l.

## 5.6 Determinazione dei valori di fondo naturale

Pur nell'evidenza che gli elementi raccolti segnalino che il fondo naturale degli elementi analizzati si trovi ben al di sotto delle CSC, e pertanto non vi sia necessità di procedere alla sua definizione ai fini della modifica delle CSC come previsto dalla normativa, tali VFN sono stati identificati per valutare se all'interno del sito ci si discosti in modo significativo da questi.

### Metodo dei diagrammi di probabilità

Nelle elaborazioni di seguito riportate, per la determinazione dei valori di fondo naturali con il metodo dei diagrammi di probabilità, è stato utilizzato il data set completo dei campioni delle acque sotterranee.

Nei diagrammi *box & whisker* della figura 22, sono evidenziati i valori statistici caratteristici relativi agli elementi per i quali in passato, era stato imputato ad ACEA il superamento delle CSC del D.lgs. 152/06. I diagrammi sono stati realizzati utilizzando i valori del 25° e 75° percentile per la costruzione del *box* e utilizzando la differenza fra tali valori, moltiplicata per un coefficiente (1,5) per il tracciamento dei *whisker*. I diagrammi evidenziano i valori analitici che eccedono le soglie così definite, distinti in *outlier* (> 1,5 volte la distanza interquartile) ed *extreme* (> 3 volte la distanza interquartile). I box plot sono stati ricostruiti sia considerando solo i punti esterni all'impianto, sia considerando insieme punti esterni ed interni all'impianto (box plot totale). Confrontando le coppie di box plot creati per ogni analita in esame, si nota come siano tra loro molto simili. Una leggera differenza si nota per l'arsenico (whisker superiore più alto) e per il ferro. Per quest'ultimo, inserendo anche i punti interni all'impianto, si osserva la comparsa di due ulteriori *extremes*, benché inferiori al massimo. Come ci si aspetta, si osserva una differenza consistente nei box plot del manganese, dove nel box plot totale si osserva la comparsa di un *extreme* corrispondente al valore osservato nello stabilimento al PM1. Inoltre aumentano mediana, 75° percentile e *whisker* superiore, per cui il punto

che veniva indicato come *outlier* nel box plot dei soli punti esterni rientra nel whisker superiore del diagramma totale. La sostanziale somiglianza tra il box plot costruito usando solo i punti esterni e quello totale, mostra come i valori registrati nell'impianto non si discostano in maniera significativa da quella che è la situazione esterna dell'area. Considerazioni analoghe si possono trarre anche dai Q-Q plot riportati nelle figure da 23 a 28.

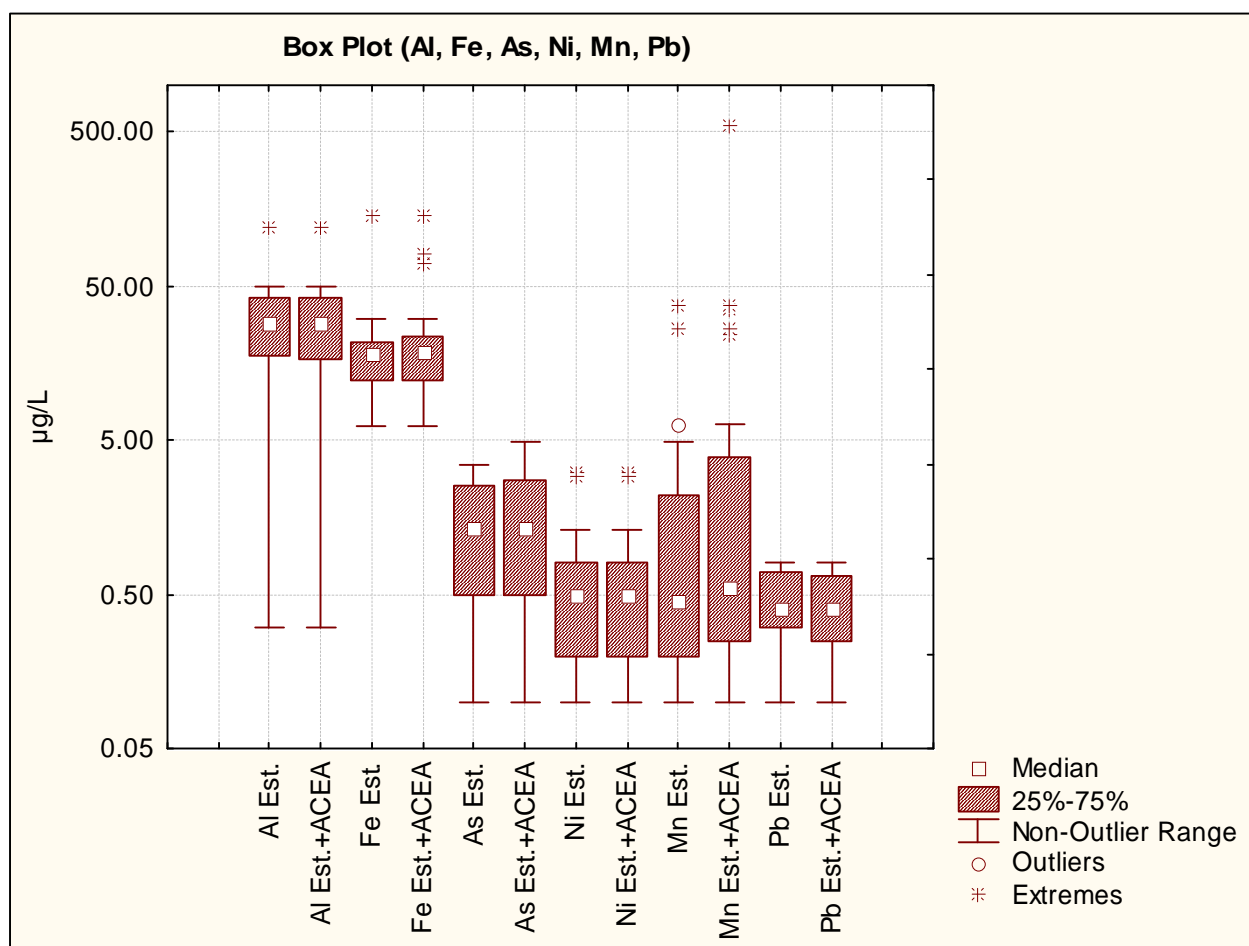


Figura 22 – Box Plots relativi ad Al, Fe, As, Ni, Mn e Pb considerando solo i punti esterni e i punti esterni ed interni insieme.

In statistica, un Q-Q plot ("Q" sta per quantile) è una diagramma di probabilità, che è un metodo grafico per il confronto di due distribuzioni di probabilità tracciando i rispettivi quantili uno contro l'altro. I diagrammi mostrati nelle figure 23-28 confrontano il campione di dati sperimentali (dati esterni all'impianto in blu, dati interni in rosso) sull'asse verticale a una popolazione normale sull'asse orizzontale.

Dall'analisi del Q-Q Plot dell'alluminio (Fig. 23) si osserva come il valore di fondo registrato nei vari punti di monitoraggio sia sempre inferiore alle CSC e con valori in genere compresi entro i 50 ug/l, valore che potrebbe essere considerato rappresentativo del fondo naturale; solo per un punto esterno all'impianto è stata misurata una concentrazione pari a circa 120 ug/l. Tale valore, che si discosta notevolmente dal fondo,

corrisponde al pozzo SV017 in cui il campione prelevato presentava una certa torbidità che non si è riusciti ad eliminare con lo spurgo, che potrebbe avere influenzato il risultato analitico. I punti interni si distribuiscono sulla curva del fondo, suggerendo l'assenza di difformità tra il sito e l'esterno.

Il Q-Q Plot dell'arsenico (Fig. 24) mostra, anche questo, valori di fondo ben al di sotto delle CSC con un massimo di circa 3,5 ug/L. Per quanto riguarda i valori misurati nella rete dell'impianto, sebbene siano comunque inferiori ai limiti normativi, in due punti su quattro si registrano concentrazioni che si discostano da quello che è l'andamento generale registrato nei punti esterni.

Per quanto riguarda il Fe, il Q-Q Plot (Fig. 25) mostra un trend lineare con un massimo a 30 ug/L circa assimilabile al VFN locale. Come si può vedere in figura, è però presente un punto esterno che, sebbene presenti concentrazioni comunque inferiore al limite normativo, ha un valore che si discosta notevolmente dal fondo presente nell'area. Tale valore riguarda sempre il punto SV017, che come detto anche per l'alluminio, presentava evidenze di torbidità. Anche per i due punti di monte interni all'impianto si nota uno scarto rispetto al fondo registrato esternamente, anche se con valori ben al di sotto delle CSC.

Per quanto riguarda il Mn (Fig. 26) si osserva per i punti esterni un trend di fondo con massimi attorno a 6 ug/L, e due valori che si discostano da questo trend (27 e 37 ug/L, il più alto dei quali riscontrato nel già discusso pozzo SV017). Dei punti interni all'impianto si osserva che tre su quattro si discostano dalla curva del fondo, con il PM1 che supera i 540 ug/L.

Il Q-Q Plot del Ni (Fig. 27) mostra valori di fondo ben al di sotto della CSC e anche nei punti interni all'impianto si osservano concentrazioni in accordo con quelle misurate esternamente. Il fondo naturale potrebbe essere individuato attorno a 1,4 ug/L.

Infine, per quanto riguarda il piombo (Fig. 28), le concentrazioni misurate esternamente sono inferiori a 1 ug/L e quelle della rete interna sono prossime alla soglia di rilevabilità (0,1 ug/L).

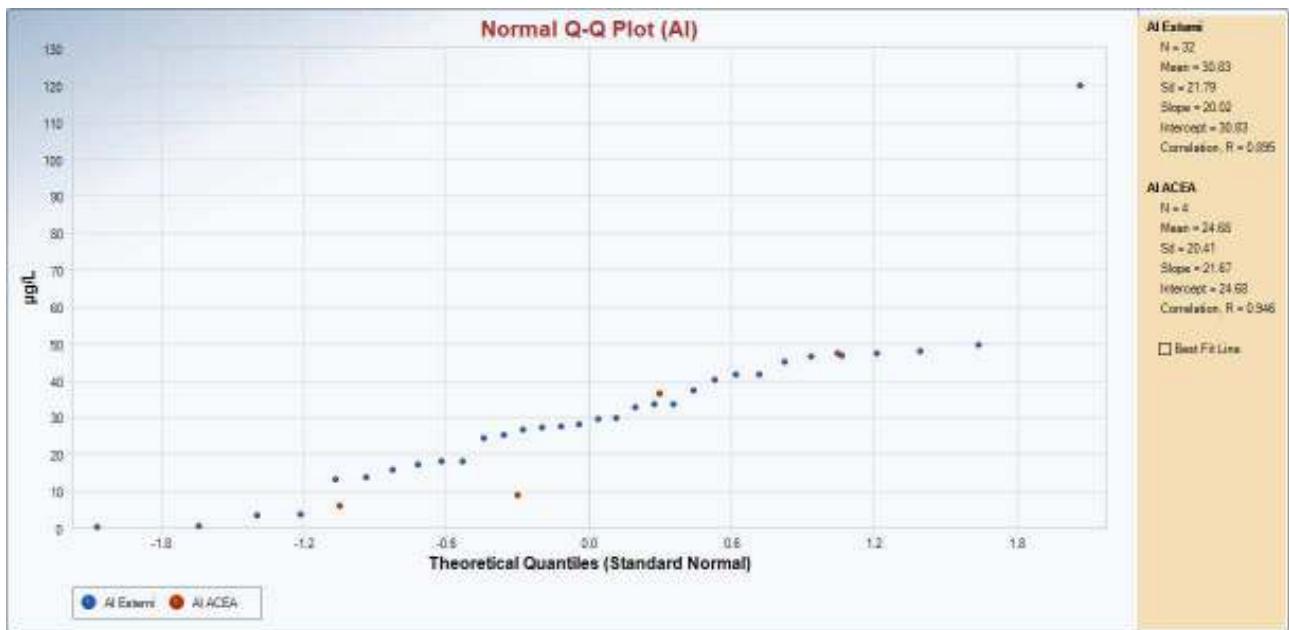


Figura 23 – Q-Q Plot dell'alluminio

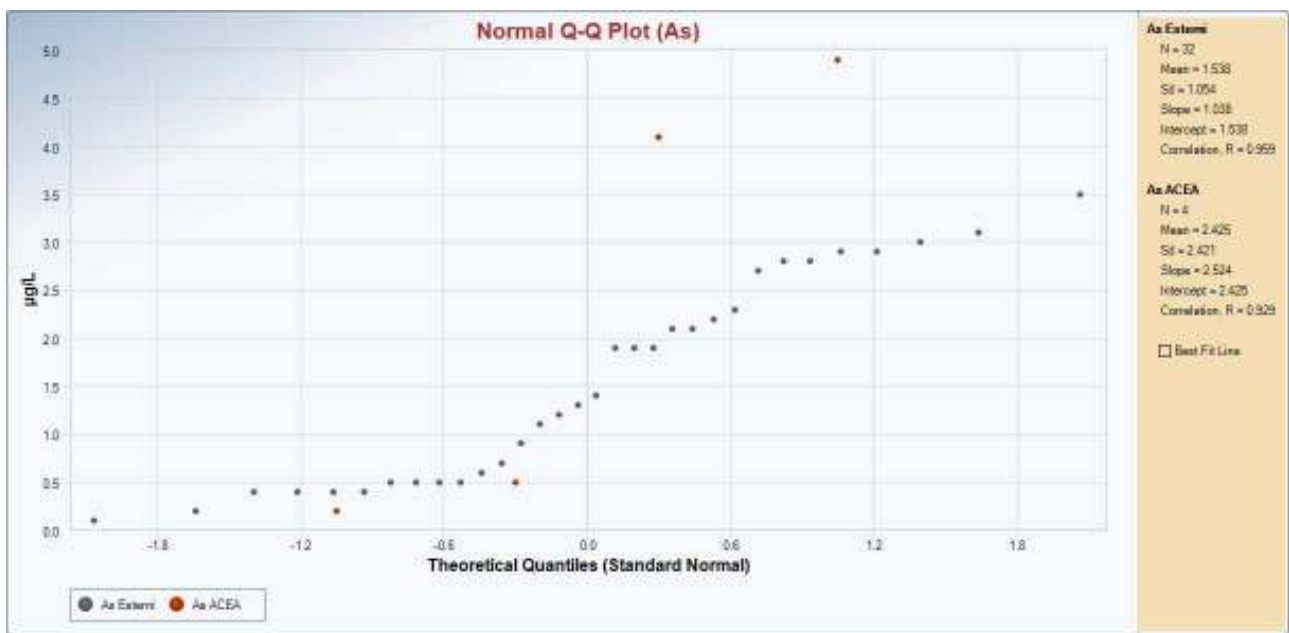


Figura 24 – Q-Q Plot dell'arsenico

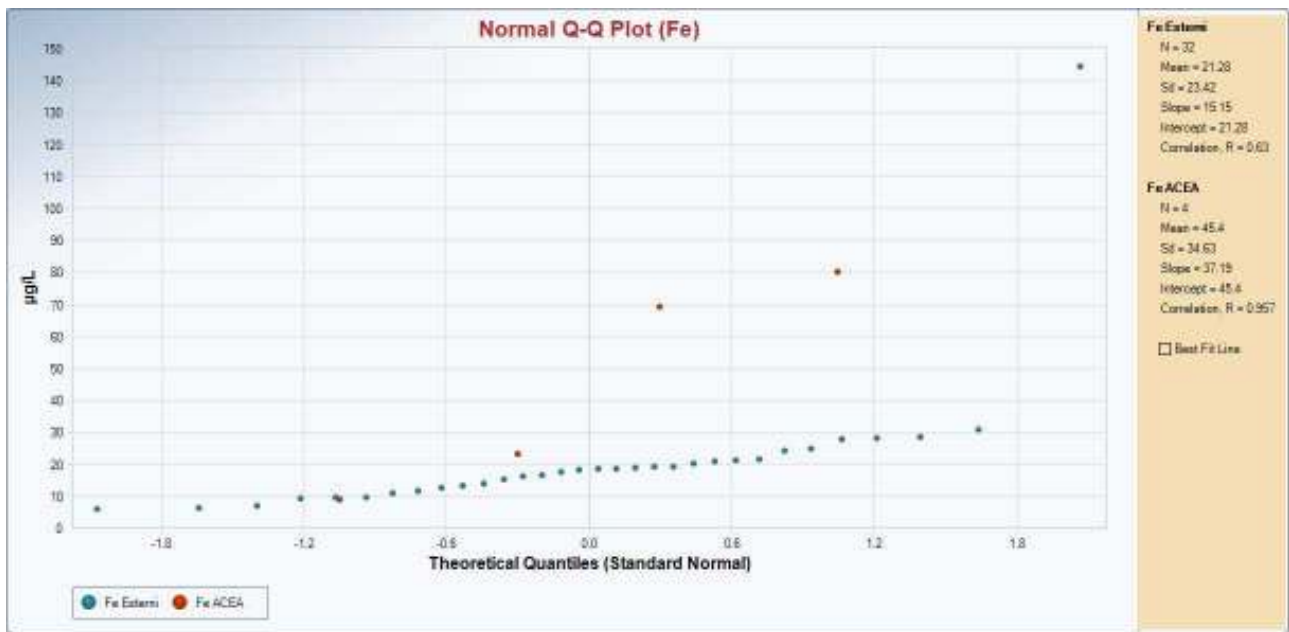


Figura 25 - Q-Q Plot del ferro

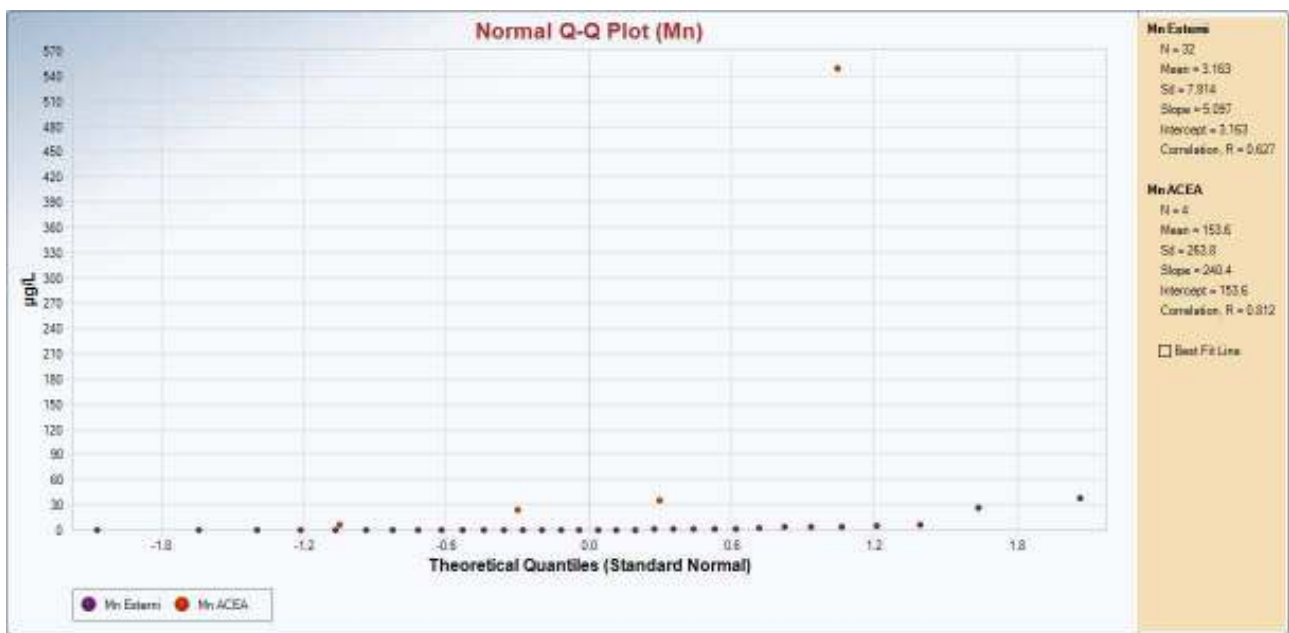


Figura 26 - Q-Q Plot del manganese

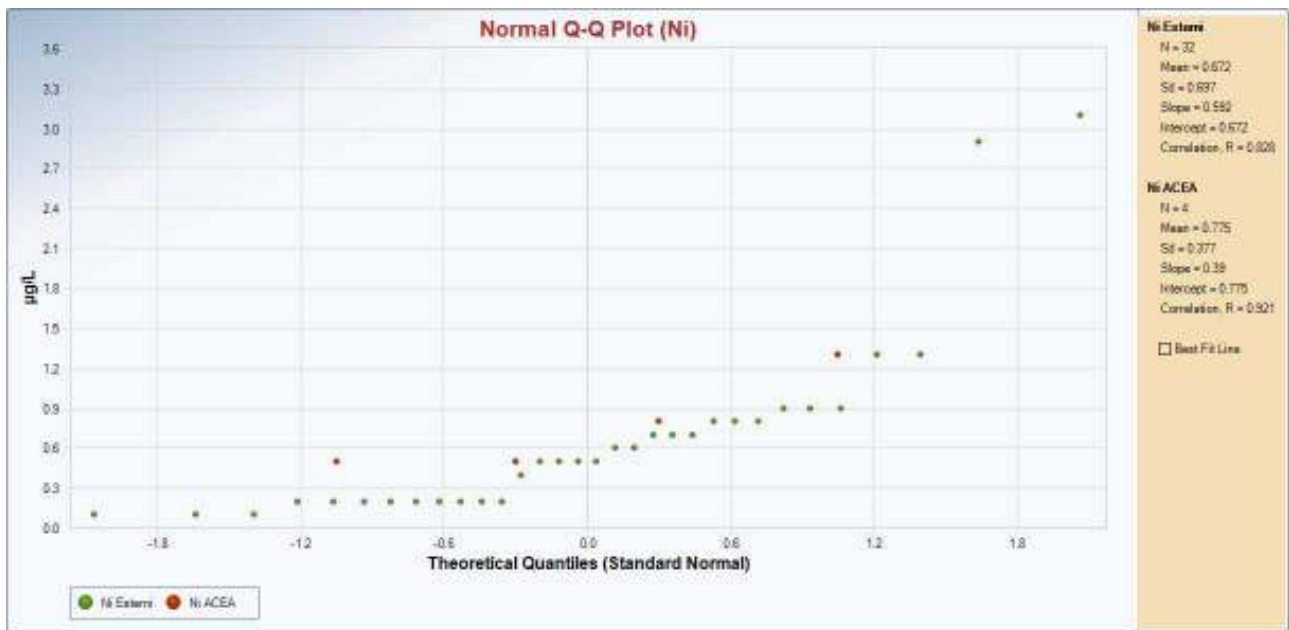


Figura 27 - Q-Q Plot del nichel

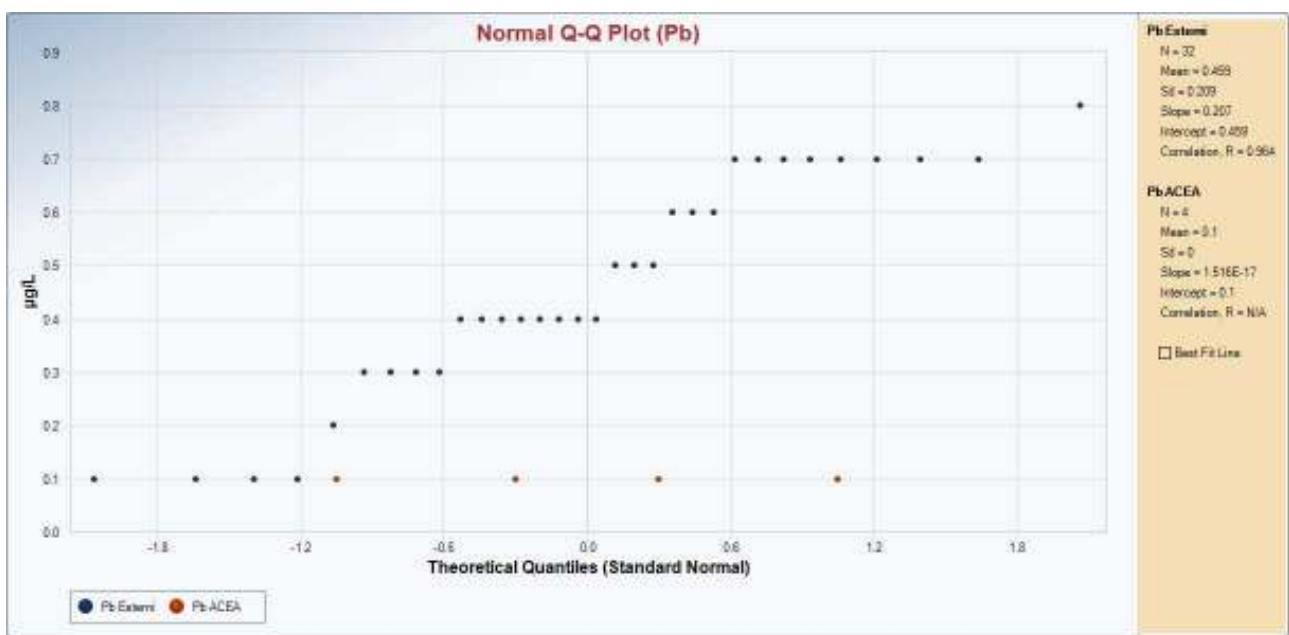


Figura 28 - Q-Q Plot del piombo

### Istogrammi

Gli istogrammi di frequenza, riportati nelle figure da 29 a 32, ricostruiti per i metalli in esame relativamente ai punti esterni (blu in figura) e interni all'impianto (rosso in figura), mostrano quanto già osservato nei Q-Q Plot. Ovvero per l'Al si nota una certa omogeneità tra la distribuzione dei dati interni ed esterni, mentre per As, Fe e Mn le distribuzioni risultano differenti. Va però sottolineato anche il fatto che la popolazione dei punti esterni è costituita da 32 elementi, mentre quella dei punti interni da 4 solamente, con qualche dubbio quindi sulla significatività statistica della curva di distribuzione.

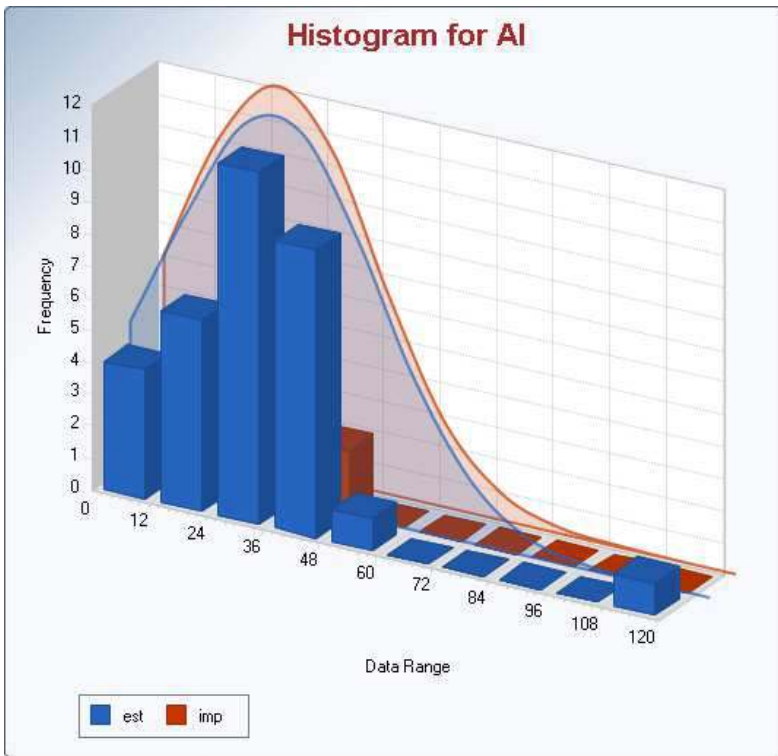


Figura 29 – Istogramma di frequenza per l’AI dei punti esterni (blu) e interni (rosso) all’impianto ACEA

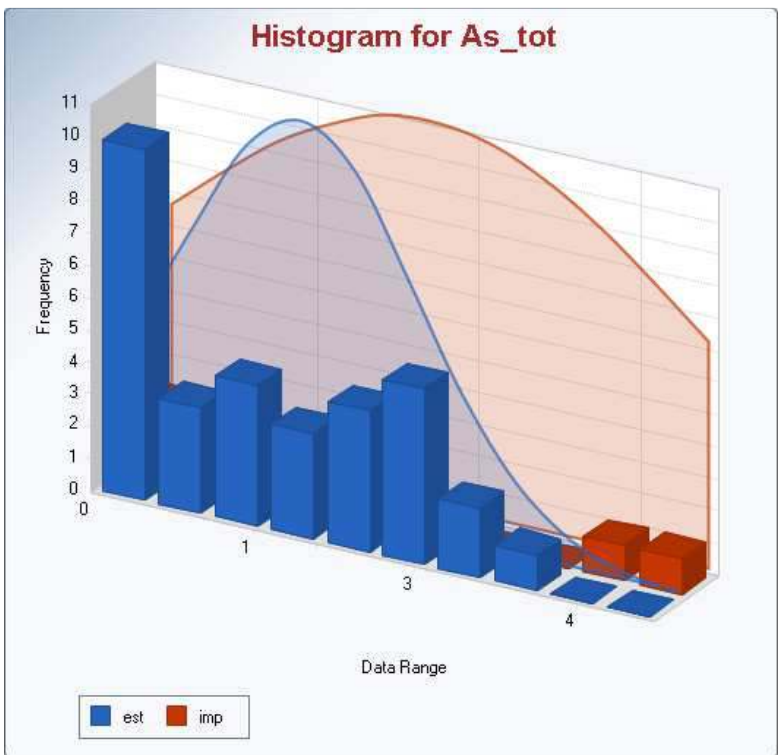


Figura 30 - Istogramma di frequenza per l’As dei punti esterni (blu) e interni (rosso) all’impianto ACEA

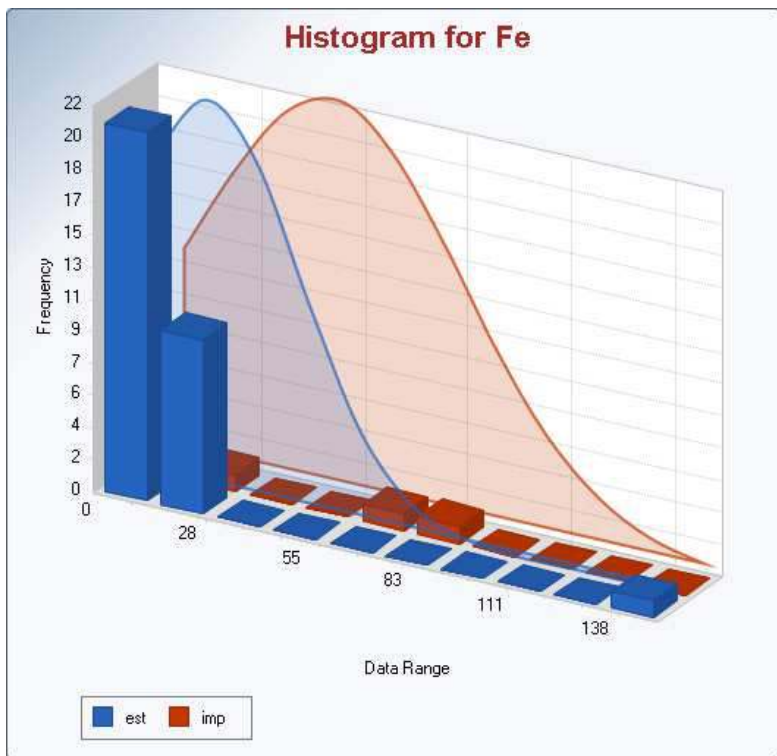


Figura 31 - Istogramma di frequenza per il Fe dei punti esterni (blu) e interni (rosso) all'impianto ACEA

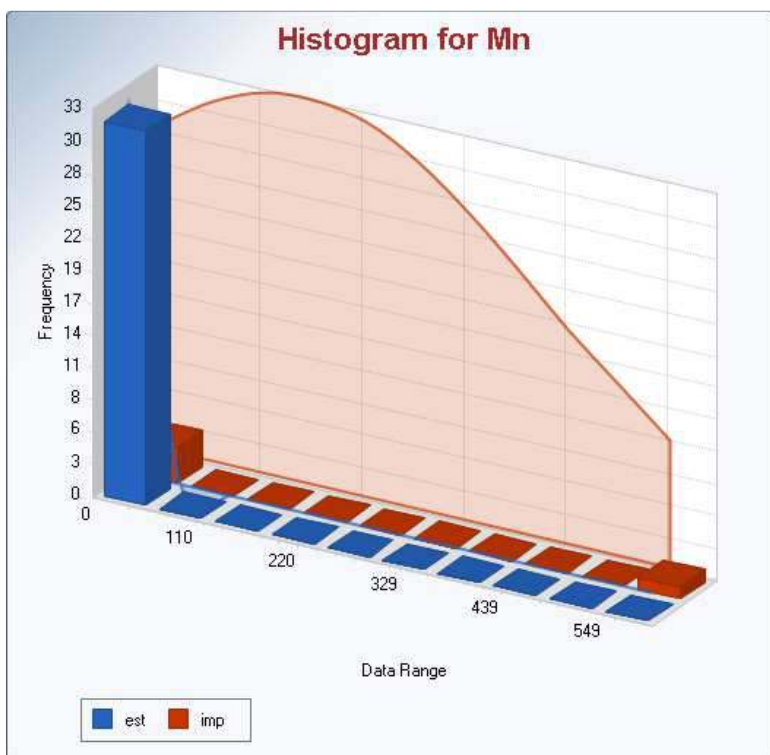


Figura 32 - Istogramma di frequenza per il Mn dei punti esterni (blu) e interni (rosso) all'impianto ACEA

### Metodo della preselezione

Il metodo della preselezione, come detto precedentemente, prevede che il data set venga sottoposto a analisi e selezione sulla base di alcuni parametri considerati indicatori di un eventuale contaminazione antropica. ISPRA (2009) e European Commission (2009) suggeriscono di escludere i campioni con

concentrazione di  $\text{NO}_3 > 10 \text{ mg/L}$ , con l'obiettivo di riferirsi a "pristine water bodies" nel definire valori di fondo. Queste indicazioni si scontrano con la realtà delle falde italiane, che attualmente presentano livelli di contaminazione in relazione alle attività diffuse che si esplicano sul territorio, in particolare quelle agricolo-zootecniche; si rende quindi necessario includere campioni con livelli anche superiori ai  $10 \text{ mg/L}$  perché altrimenti il data set sarebbe molto limitato. Si è deciso quindi di includere valori con  $\text{NO}_3 < 50 \text{ mg/L}$  dal momento che questo valore è lo standard considerato dalla direttiva europea 2006/118/EC per le acque in buono stato chimico. Questa soglia ha portato quindi a comprendere tutti i dati disponibili all'esterno dell'impianto (32 punti) dal momento che tale valore non è stato mai superato in nessuno dei pozzi campionati. Inoltre è necessario distinguere le acque in aerobiche (o ossidanti) ed anaerobiche (o riducenti), come suggerito anche da ISPRA (2009) e da European Commission (2009), in modo da caratterizzare acquiferi in condizioni omogenee. Condizioni anaerobiche possono essere indice di contaminazione antropica, poiché l'ossigeno viene consumato durante le reazioni di biodegradazione di sostanze organiche. Le stesse condizioni tuttavia possono essere anche di origine naturale, determinate dalla biodegradazione di sostanze organiche naturalmente presenti nell'acquifero, quali torbe eccetera.

I punti in esame tuttavia presentano tra loro condizioni redox confrontabili, infatti in tutti l'Eh ha valori negativi o blandamente positivi (valore massimo  $165 \text{ mV}$ ), pertanto sono stati considerati tutti i punti del data set. Il 95° percentile è stato calcolato per i parametri Al, Mn, Fe, As, Pb e Ni per i quali in passato era stato contestato ad ACEA il superamento delle CSC nei campioni tal quali o filtrati prelevati nei piezometri interni all'impianto. Nella tabella 10 vengono riportati per questi parametri i valori minimi e massimi, la mediana, il 95° percentile e la CSC prevista dal D.lgs. 152/06. Il valore ottenuto dal 95° percentile risulta ovviamente inferiore alla CSC, dal momento che in nessun punto esterno all'impianto sono stati riscontrati superamenti dei limiti imposti dalla normativa.

Punti esterni totali (N=32)					
	CSC D.lgs. 152/06	Min	Max	Mediana	95° percentile
Al ( $\mu\text{g/l}$ )	200	0,3	119,9	28,9	48,7
Mn ( $\mu\text{g/l}$ )	50	0,1	37,7	0,5	15,5
Fe ( $\mu\text{g/l}$ )	200	6,1	144,3	18,4	29,6
As_tot ( $\mu\text{g/l}$ )	10	0,1	3,5	1,4	3,0
Pb ( $\mu\text{g/l}$ )	10	0,1	0,8	0,4	0,7
Ni ( $\mu\text{g/l}$ )	20	0,1	3,1	0,5	2,0

Tabella 10 – Valori statistici caratteristici del data set utilizzato per la determinazione dei VFN con il metodo della preselezione (32 campioni)

## Confronto dei VFN ottenuti con i due metodi

Il confronto tra i VFN (Tabella 11) determinati con il metodo della pre-selezione (95° percentile) e quelli determinati con il metodo dei diagrammi di probabilità, mostra che i due metodi forniscono risultati pressoché uguali e, come detto, ben al di sotto delle CSC previste dal D.lgs. 152/06.

	VFN metodo pre-selezione (95° percentile)	VFN metodo probabilistico	CSC D.lgs. 152/06
Al (µg/l)	48,7	50	200
Mn (µg/l)	15,5	6	50
Fe (µg/l)	29,6	30	200
As (µg/l)	3,0	3,5	10
Ni (µg/l)	2,0	1,4	20
Pb (µg/l)	0,7		10

Tabella 11 - Confronto tra i VFN ottenuti con il metodo della pre-selezione (95° percentile), con il metodo dei diagrammi di probabilità e le CSC del D.lgs. 152/06.

## 6. Conclusioni

L'incarico affidato all'IRSA era finalizzato alla definizione dei valori di fondo geochimico naturale nelle acque sotterranee dei parametri inorganici previsti dalla tabella 2 dell'allegato 5 del D.lgs 152/06, con particolare riferimento a ferro, manganese, alluminio ed arsenico che, nelle analisi di controllo effettuate da ARPA e dal gestore stesso sulle acque di falda nei piezometri della rete di monitoraggio dell'impianto, hanno presentato in passato concentrazioni maggiori delle relative CSC nel sito in esame.

Questa indagine non prevedeva una valutazione dello stato chimico delle acque sotterranee nel sito. Tuttavia, per ampliare il quadro conoscitivo e per avere un dato di confronto, a conclusione delle attività esterne sono stati campionati 4 dei punti spia all'interno dell'impianto (PM1, PM2, PV1, PV2) con modalità tali da assicurare la rappresentatività del risultato analitico (procedure descritte nell'Annesso 2). Questi dati, essendo influenzati dalla prossimità dell'impianto, non possono essere utilizzati per la definizione dei valori di fondo naturali. I dati ottenuti sono stati confrontati con quelli determinati esternamente da IRSA.

I dati raccolti hanno messo in evidenza l'esistenza di una falda freatica posta a pochi metri di profondità dal piano campagna, con quote piezometriche che digradano da circa 86 m s.l.m. a circa 36 m s.l.m e che circola nei depositi continentali quaternari della piana costituiti prevalentemente da sedimenti fluvio-lacustri e da depositi piroclastici rimaneggiati. Tale falda, presente anche all'interno dell'impianto ACEA, ha un andamento generale N-S con una deviazione verso il recettore principale rappresentato dal fiume Peccia.

I dati piezometrici confermano le relazioni monte – valle all'interno dell'impianto, ma mostrano un deflusso orientato NW-SE piuttosto che W-E come indicato nei rapporti precedenti. Questa direzione del flusso delle acque sotterranee fa sì che i piezometri PV1 e PV2 possono ancora essere considerati dei piezometri di valle

rispetto al PM<sub>2</sub>, ma non rispetto al PM<sub>1</sub>. Si evidenzia quindi l'opportunità di integrare la rete con ulteriori uno o due punti di monitoraggio "di valle", da ubicare all'estremità sud e sud est del perimetro dell'impianto. Il campionamento delle acque sotterranee ha seguito le procedure descritte nell'Annesso 2, messe a punto nel quadro delle attività che l'Istituto sta svolgendo per la Regione Lazio finalizzate alla definizione dei valori di fondo nelle acque sotterranee. Queste procedure pongono particolare attenzione all'estrazione di campioni d'acqua rappresentativi del corpo idrico in studio, nonché alle modalità di trattamento delle aliquote destinate alle diverse analisi. In particolare si sottolinea la filtrazione in campo a 0,45 µm e successiva acidificazione a pH < 2 dell'aliquota destinata alla determinazione dei metalli.

Esternamente all'impianto, le analisi chimiche dei campioni raccolti hanno messo in evidenza la presenza di una facies geochimica di tipo bicarbonato-calcica (rappresentata dalla maggior parte dei punti campionati) tendente verso la bicarbonato-alcina nella zona meridionale dell'area indagata. Le condizioni redox mostrano una falda principalmente in condizioni riducenti o debolmente ossidanti ( $E_h \leq 165$  mV) e generalmente in condizioni ipossiche. Non è stato possibile chiarire, sulla base dei dati disponibili, se si tratta di condizione da ascrivere a processi di sola origine naturale.

La concentrazione degli elementi considerati dalla Tab. 2, All. 5 alla parte IV del D.Lgs. 152/06, nei punti esterni all'impianto è sempre inferiore alle CSC (a volte con valori anche decisamente inferiori).

I risultati delle analisi microbiologiche hanno evidenziato un'abbondanza batterica con range tra 0.1 e  $5.5 \cdot 10^5$  cellule/ml, simile a quelli riscontrati in altre località studiate da IRSA-CNR nella regione Lazio. I microrganismi analizzati si trovavano in uno stato metabolico poco attivo o poco stimolato dalle condizioni ambientali. I diversi tipi di facies geochimica non sembrano aver avuto influenza sulle abbondanze di microrganismi. La quantificazione delle particelle di detrito abiotico evidenzia valori significativamente più elevati all'interno dell'impianto (PM<sub>1</sub>, PV<sub>1</sub>, PV<sub>2</sub>) e in SV017, tutti punti caratterizzati da una seppur lieve torbidità.

Le analisi degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) realizzate per due punti interni all'impianto e due punti esterni, mostrano in tutti e quattro i punti tracce di alcuni composti con concentrazioni piuttosto basse (dell'ordine del ng/L) e sempre inferiori ai limiti normativi quando stabiliti. L'origine dei composti riscontrati può essere messa in relazione ad un insieme di fonti tra cui il fall-out atmosferico, perdite di benzina, gasolio, olio lubrificante, e in qualche misura, bitume (asfalto), quest'ultimo segnalato dalla presenza del benzo(b)fluorantene.

Pur rimanendo largamente al di sotto delle CSC, i valori di fondo naturale sono stati derivati per le sostanze di interesse ai fini del confronto con i dati rilevati internamente all'impianto. Per il calcolo dei VFN è stato utilizzato sia il metodo della pre-selezione (95° percentile) che quello dei diagrammi di probabilità. Da tale analisi è emerso che le caratteristiche dei campioni esterni ed interni all'impianto sono confrontabili; solo in alcuni casi è possibile notare una differenza tra i due set di dati. Leggere differenze sono infatti osservabili

per quanto riguarda l'As e il Fe, che in alcuni dei punti interni all'impianto presentano concentrazioni maggiori rispetto a quelle del VFN, ma comunque inferiori alle CSC.

Si rammenta che in passato erano stati riscontrati sia da ARPA Lazio che dal gestore dell'impianto dei superamenti dei limiti di tabella 2, allegato 5, alla parte IV del D.lgs. 152/06 relativamente ai parametri inorganici Fe, As, Al, Ni, Pb. Dai dati a nostra disposizione risulta che tali superamenti erano stati registrati esclusivamente nei campioni non filtrati ("tal quale").

Un discorso a parte va fatto per il Mn dal momento che nel piezometro PM1 è stata rilevata una concentrazione pari a 548,9 ug/L, ben superiore alla relativa CSC di 50 ug/L. Tale valore è confrontabile con quelli già riscontrati dal Gestore e da ARPA nello stesso piezometro nel campione filtrato a 0,45 um, pertanto le risultanze dell'indagine sono in questo caso allineate con i dati pregressi.

Si rammenta che il manganese non è incluso nella lista di sostanze e parametri da monitorare al fine della definizione del buono stato chimico dei corpi idrici sotterranei (Dlgs 30/2009) e che il limite per il Mn nelle acque minerali è di 500 ug/L (Decreto Ministero della Salute 29 dicembre 2003, Attuazione della Direttiva 2003/40/CE).

Per completare il quadro si ritiene utile proporre la perforazione di uno o due piezometri da realizzarsi nel settore sud e sud est dell'area dell'impianto. Tali nuovi punti di campionamento, che integrerebbero efficientemente l'attuale rete di monitoraggio, potrebbero essere attrezzati permanentemente con una pompa sommersa a basso flusso in modo da permettere un efficiente processo di spurgo ed estrazione del campione rappresentativo delle qualità intrinseche dell'acqua di falda.

Un'ulteriore attività di monitoraggio sembrerebbe inoltre necessaria per controllare l'effettiva persistenza di elevate concentrazioni di manganese nei campioni estratti dalla rete.

## 7. Bibliografia

Amalfitano S, Del Bon A, Zoppini AM, Ghergo S, Fazi S, Parrone D, Casella P, Stano F, Preziosi E (2014) - Groundwater geochemistry and microbial community structure in the aquifer transition from volcanic to alluvial areas. *Water Research*, 65 (2014) 384-394. Doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.004>

Amalfitano Stefano, 2016 Sviluppi applicativi della citometria a flusso nelle pratiche di monitoraggio delle acque. In *Notiziario IRSA* p18-20

APAT - IRSA-CNR (2003) – *Metodi Analitici per le Acque* (ISBN 88-448-0083-7);

APAT, IRSA-CNR (2003) - *Metodi per la determinazione di microrganismi indicatori d'inquinamento e di patogeni*. In: *Metodi analitici per le acque di mare*. Vol. 3, Sezione 7000, APAT, Manuali e linee guida 29/2003, Roma, ISBN 88-448-0083-7, pagine 1153.

APHA, AWWA, WEF (1995) - Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th Edition. Washington. DC. Method 3125, 3-44, 3-52

Appelo C. A. J., Postma D. (1993) - Geochemistry, Groundwater and Pollution. 536 pp. Rotterdam, A. A. Balkema.

A.R.I.A. ACEA (2014) - Rete di monitoraggio dei pozzi a monte e a valle dell'impianto. Studio sulle caratteristiche delle acque. Relazione febbraio 2014

BONI C.F., BONO P. & CAPELLI G. (1986) - Schema Idrogeologico dell'Italia Centrale. Mem. Soc. Geol. It., 35, 991-1012.

Boni C.F., Bono P. (1973) – Segnalazione di un gruppo di grandi sorgenti nel bacino del fiume Peccia, affluente del Garigliano. Geol. Rom., 12, pp. 227-242.

BRIDGE Background cRiteria for the Identification of Groundwater thrEsholds (2006) – Final proposal for a methodology to set up groundwater threshold value in Europe

Capelli G., Mastrorillo L., Mazza R., Petitta M., Baldoni T., Banzato F., Casconi D., Di Salvo C., La Vigna F., Taviani S., Teoli P. (2012) - Carta idrogeologica del territorio della Regione Lazio. 1:100.000

Devoto G. (1965) - Lacustrine Pleistocene in the lower Liri-Valley. Geol. Rom., 4, 291-368.

EUROPEAN COMMISSION (2009) - Guidance on Groundwater Status and Trend Assessment, No 18. Technical Report - 2009. ISBN 978-92-79-11374-1 European Communities, Luxembourg

Gasol, J.M., Moran, X.A.G. (2015). Flow cytometric determination of microbial abundances and its use to obtain indices of community structure and relative activity. Pp. 1-29. Springer Protocols Hand-books.

Ghergo S., Ademollo, N., S. Amalfitano, B. Benedetti, A. Del Bon, F. Falconi, S. Fazi, S. Gallo, S. D. Mastroianni, L. Patrolecco, A. B. Petrangeli, E. Preziosi, D. Rossi, A.. Zoppini. (2012) - Indagini per una caratterizzazione di dettaglio del sito di Quadro Alto – Riano (RM) - Rapporto sulle attività svolte. IRSA-CNR, Rapporto inedito.

ISPRA (2009) – Protocollo per la Definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque sotterranee

Temporelli G., Mantelli F. (2004) – Acque potabili e minerali naturali: le nuove disposizioni di legge in riferimento ai parametri chimici. L'AQUA 4, 53-61.

UFFICIO IDROGRAFICO E MAREOGRAFICO, CENTRO FUNZIONALE REGIONALE. Dati pluviometrici, termometrici e idrometrici giornalieri: <http://www.idrografico.roma.it/annali/>

WHO (2011) Guidelines for drinking-water quality - 4th ed. World Health Organization 2011, ISBN 978 92 4 154815 1, Geneva. [http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151\\_eng.pdf](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151_eng.pdf) (ultimo accesso 06 05 2016)

# Annesso 1: Raccolta completa dei dati

## Dati pregressi

### Manganese

PM1				PV1					
data	Laboratori sp.a.		ARPA		data	Laboratori sp.a.		ARPA	
	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)		Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)
set_2013		579			set_2013		56,3		
ott_2013					ott_2013		212		
dic_2013		499,4			dic_2013		74,3		
ott_2014			497		ott_2014			74,3	
gen_2015					gen_2015		11		
feb_2015	641,9	544,3			feb_2015	128,7	5,1		
mar_2015	743,9	611,9	593	487	mar_2015	299,9	4,2	374	<5
PM2				PV2					
data	Laboratori sp.a.		ARPA		data	Laboratori sp.a.		ARPA	
	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)		Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)
set_2013					set_2013				
ott_2013					ott_2013				
dic_2013					dic_2013				
ott_2014			6,8		ott_2014			21,6	
gen_2015					gen_2015		180,3		
feb_2015	119,4	16,8			feb_2015	58,1	15,4		
mar_2015	37,2	0,8	65	<5	mar_2015	64,6	7,2	49	<5
PM3				PV3					
data	Laboratori sp.a.		ARPA		data	Laboratori sp.a.		ARPA	
	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)		Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)	Mn_TQ (µg/l)	Mn_F (µg/l)
set_2013					set_2013				
ott_2013					ott_2013				
dic_2013					dic_2013				
ott_2014			527,8		ott_2014		106	5,3	
gen_2015		395,4			gen_2015	9			
feb_2015	431,5	331,6			feb_2015	55,3	6,8		
mar_2015	705,7	48,3	658	179	mar_2015	602,2	9	465	<5

Ferro

PM1				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Fe_TQ (µg/l)	Fe_F (µg/l)	Fe_TQ (µg/l)	Fe_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011	52,2			
mar_2011	14,4			
mag_2011	230,6			
mag_2011	39,3			
mag_2011	73,1			
mag_2011	7,4			
mag_2011	18,1			
giu_2011	138,4			
ott_2011	404,3		404,3	
feb_2012	188,1		188,1	
apr_2012	851	7,6	851	
giu_2012				
lug_2012			337,7	10,2
lug_2012			3218	72,4
lug_2012			3396	27,2
nov_2012	18,5	8		
gen_2013	225,4	20,6		20,6
apr_2013	81,7	18	81,7	18
lug_2013	206	<2,0		<2,0
set_2013	203,7	<2,0		<2,0
set_2013	427,8	<2,0		<2,0
ott_2013	238,5	<2,0		<2,0
dic_2013	244,7	3,2		3,2
gen_2014		<5,0		<5,0
apr_2014		<5,0		<5,0
lug_2014		5,6		5,6
ott_2014		24,2	24,2	
gen_2015		81,3		
feb_2015	336,5	29,4		
mar_2015	154,7	<5,0	614	30
apr_2015		<5,0		
lug_2015		<5,0		
ott_2015		<5,0		

PM2				
data	Laboratori sp.a.		ARPA	
	Fe_TQ (µg/l)	Fe_F (µg/l)	Fe_TQ (µg/l)	Fe_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011		62,9		
mar_2011	12,8			
mag_2011	313			
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011	190,3			
ott_2011	503,1		503	
feb_2012	286,9		286,9	
apr_2012	323	173	323	
giu_2012				
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012	63	33,8		
gen_2013	343	16,5		16,5
apr_2013	117,5	22	117,5	22
lug_2013	473,7	4,8		4,8
set_2013	357,3	2,1		2,1
set_2013	531,2	<2,0		<2
ott_2013	611,8	3		3
dic_2013	765,7	15,1		15,1
gen_2014				10
apr_2014		<5,0		<5
lug_2014		<5,0		<5
ott_2014		33,7	33,7	
gen_2015		83		
feb_2015	1127,9	11,8		
mar_2015	243,6	14,7	4380	26
apr_2015		<5,0		
lug_2015		<5,0		
ott_2015		6,7		

PM3				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Fe_TQ (µg/l)	Fe_F (µg/l)	Fe_TQ (µg/l)	Fe_F (µg/l)
lug_2010	2,4			
set_2010	50,9			
dic_2010	<2,0			
mar_2011	48,5			
mar_2011	3,1			
mag_2011	684,1			
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011	664			
ott_2011	511		511	
feb_2012	328		328	
apr_2012	265	82,2	265	
giu_2012				
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012	30,5	17,9		
gen_2013	120,6	8,3		
apr_2013	71,2	21,3	71,2	21,3
lug_2013	740,8	<2,0		<2
set_2013	2306	7,6		7,6
set_2013	905,8	<2,0		<2
ott_2013	318,7	<2,0		<2
dic_2013	207,4	2,6		2,6
gen_2014				<5
apr_2014		<5,0		<5
lug_2014		<5,0		<5
ott_2014		15,7	15,7	
gen_2015		17,4		
feb_2015	804,7	36,2		
mar_2015	2656,6	49,9	3000	36
apr_2015		<5,0		
lug_2015		<5,0		
ott_2015		<5,0		

PV1				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Fe_TQ (µg/l)	Fe_F (µg/l)	Fe_TQ (µg/l)	Fe_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011	29,9			
mar_2011	40,6			
mag_2011	1997			
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011	442			
ott_2011	710,9		710,9	
feb_2012	369,3		369,3	
apr_2012	256	24,8	256	
giu_2012				
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012	89,9	19		
gen_2013	362,4	14,4		14,4
apr_2013	78,2	30,4	78,2	30,4
lug_2013	2267	<2,0		<2
set_2013	376,4	<2,0		<2
set_2013	542,5	<2,0		<2
ott_2013	129,8	<2,0		<2
dic_2013	831,9	2,2		2,2
gen_2014				<5
apr_2014		<5,0		<5
lug_2014		<5,0		<5
ott_2014		14,5	14,5	
gen_2015		24,4		
feb_2015	1147,0	5,1		
mar_2015	1663	5,8	16000	33
apr_2015		<5,0		
lug_2015		12		
ott_2015		<5,0		

PV2				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Fe_TQ (µg/l)	Fe_F (µg/l)	Fe_TQ (µg/l)	Fe_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011	2,1			
mar_2011	3			
mag_2011	989			
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011	90			
ott_2011	227,1		227,1	
feb_2012	432,6		432,6	
apr_2012	172	15,8	172	
giu_2012				
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012	77,1	20,5		
gen_2013	149,9	<2		<2
apr_2013	73,8	27,8	73,8	27,8
lug_2013	93,9	<2,0		<2,0
set_2013	57,2	2,7		2,7
set_2013	375,2	<2,0		<2
ott_2013	108	<2,0		<2
dic_2013	219,4	3		3
gen_2014				<5
apr_2014		<5,0		<5
lug_2014		<5,0		<5
ott_2014		24,9	24,9	
gen_2015		108,2		
feb_2015	89,5	31,9		
mar_2015	72,6	<5,0	467	<20
apr_2015		<5,0		
lug_2015		5,1		
ott_2015		<5,0		

PV3				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Fe_TQ (µg/l)	Fe_F (µg/l)	Fe_TQ (µg/l)	Fe_F (µg/l)
lug_2010	8,6			
set_2010	85			
dic_2010	<2,0			
mar_2011	118,8			
mar_2011	16,8			
mag_2011	188,4			
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011	107,9			
ott_2011	391,9		391,9	
feb_2012	100		100	
apr_2012	139	26,9	139	
giu_2012				
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012	33	25,4		
gen_2013	269,5	16,3		16,3
apr_2013	118,1	50,3		50,3
lug_2013	180,8	<2,0		<2,0
set_2013	451,1	3,3		3,3
set_2013	1412	<2,0		<2,0
ott_2013	263,8	<2,0		<2,0
dic_2013	783,8	6,4		6,4
gen_2014				<5
apr_2014		<5,0		<5
lug_2014		6,4		6,4
ott_2014		42	42	
gen_2015		66,7		
feb_2015	739,3	11,5		
mar_2015	1504,9	12,5	29000	<20
apr_2015		<5,0		
lug_2015		<5,0		
ott_2015		<5,0		

Arsenico

PM1				
data	Laboratori sp.a.		ARPA	
	As_TQ (µg/l)	As_F (µg/l)	As_TQ (µg/l)	As_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011	18,4			
mar_2011	19,3			
mag_2011	131,3			
mag_2011	74,2			
mag_2011	90			
mag_2011	77,2			
mag_2011	81,7			
giu_2011	95,2			
ott_2011	52,6		52,6	
feb_2012	21		21	
apr_2012	20,5		20,5	
giu_2012			39,8	
lug_2012			32,4	
lug_2012			37,3	
lug_2012			31,9	
nov_2012	6,9			
gen_2013	7		7	
apr_2013	8,3		8,3	
lug_2013	6		6	
set_2013	8,9	8,3	8,9	
set_2013	6,5	6,3	6,5	
ott_2013	7,8	7,3	7,8	
dic_2013	6	5,3	6	
gen_2014			5,1	
apr_2014		6	6,1	
lug_2014		5,5	6,1	
ott_2014		4,3	4,3	
gen_2015		4,8		
feb_2015	8	6,8		
mar_2015	5	4,5	6,6	4,9
apr_2015		4,0		
lug_2015		4,2		
ott_2015		4,2		

PM2				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	As_TQ (µg/l)	As_F (µg/l)	As_TQ (µg/l)	As_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011	1,4			
mar_2011	1,9			
mag_2011	1,9			
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011	2,7			
ott_2011	2,8		2,8	
feb_2012	<1,0		<1	
apr_2012	1,3		1,3	
giu_2012			<1	
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012	<1,0			
gen_2013	<1,0		<1	
apr_2013	<1,0		<1	
lug_2013	<1,0		<1	
set_2013	<1,0	<1,0	<1	
set_2013	<1,0	<1,0	<1	
ott_2013	1,1	<1,0	<1	
dic_2013	<1,0	<1,0	<1	
gen_2014			<1	
apr_2014		<1	<1	
lug_2014		<1	1,1	
ott_2014		<1	<1	
gen_2015		1,0		
feb_2015	1,6	<1		
mar_2015	<1	<1	3,6	1,2
apr_2015		<1		
lug_2015		<1		
ott_2015		<1		

PM3				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	As_TQ (µg/l)	As_F (µg/l)	As_TQ (µg/l)	As_F (µg/l)
lug_2010	3,1			
set_2010	1,8			
dic_2010	2			
mar_2011	1,2			
mar_2011	1,1			
mag_2011	1,2			
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011	1,3			
ott_2011	<1,0		<1	
feb_2012	<1,0		<1	
apr_2012	<1,0		<1	
giu_2012			<1	
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012	<1,0			
gen_2013	<1,0		<1	
apr_2013	<1,0		<1	
lug_2013	<1,0		<1	
set_2013	1,1	<1,0	1,1	
set_2013	<1,0	<1,0	<1	
ott_2013	<1,0	<1,0	<1	
dic_2013	<1,0	<1,0	<1	
gen_2014			<1	
apr_2014		<1	<1	
lug_2014		<1	1,3	
ott_2014		2,6	2,6	
gen_2015		2		
feb_2015	2,1	1,2		
mar_2015	3,7	1,2	11	1,6
apr_2015		1,4		
lug_2015		1,4		
ott_2015		1,2		

PV1				
data	Laboratori sp.a.		ARPA	
	As_TQ (µg/l)	As_F (µg/l)	As_TQ (µg/l)	As_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011	6,8			
mar_2011	7,4			
mag_2011	4,3			
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011	4,3			
ott_2011	7,2		7,2	
feb_2012	6		6	
apr_2012	6,3		6,3	
giu_2012			6,7	
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012	5,5			
gen_2013	3,5		3,5	
apr_2013	5,5		5,5	
lug_2013	8,5		8,5	
set_2013	5,5	5,2	5,5	
set_2013	5,2	4,2	5,2	
ott_2013	5,5	<1,0	5,5	
dic_2013	5,2	4,3	5,2	
gen_2014			6	
apr_2014		5	5,3	
lug_2014		2	5,4	
ott_2014		4,7	4,7	
gen_2015		6,2		
feb_2015	9,6	5,1		
mar_2015	8,6	5,3	14	4,4
apr_2015		5,7		
lug_2015		5,4		
ott_2015		5,1		

PV2				
data	Laboratori sp.a.		ARPA	
	As_TQ (µg/l)	As_F (µg/l)	As_TQ (µg/l)	As_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011	1,4			
mar_2011	1,3			
mag_2011	1,9			
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011	1,7			
ott_2011	1,2		1,2	
feb_2012	<1,0		<1,0	
apr_2012	1,1		1,1	
giu_2012			1,2	
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012	<1,0			
gen_2013	<1,0		<1,0	
apr_2013	<1,0		<1,0	
lug_2013	<1,0		<1,0	
set_2013	<1,0	<1,0	<1,0	
set_2013	<1,0	<1,0	<1,0	
ott_2013	1	<1,0	1	
dic_2013	1,1	<1,0	1,1	
gen_2014			<1	
apr_2014		<1	<1	
lug_2014		<1	<1	
ott_2014		<1	<1	
gen_2015		<1		
feb_2015	1	<1		
mar_2015		<1	1,9	
apr_2015		<1		
lug_2015		<1		
ott_2015		<1		

PV3				
data	Laboratori sp.a.		ARPA	
	As_TQ (µg/l)	As_F (µg/l)	As_TQ (µg/l)	As_F (µg/l)
lug_2010	1,4			
set_2010	1,2			
dic_2010	<1,0			
mar_2011	1,4			
mar_2011	1,7			
mag_2011	1,4			
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011	1,4			
ott_2011	1,3		1,3	
feb_2012	1,2		1,2	
apr_2012	<1,0		<1,0	
giu_2012			1,7	
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012	1,1			
gen_2013	<1,0		<1,0	
apr_2013	1,2		1,2	
lug_2013	1,3		1,3	
set_2013	<1,0	<1,0	<1,0	
set_2013	<1,0	<1,0	<1,0	
ott_2013	1,3	<1,0	1,3	
dic_2013	1,2	<1,0	1,2	
gen_2014			<1	
apr_2014		1,1	1,3	
lug_2014		1	1,4	
ott_2014		<1	<1	
gen_2015		1,1		
feb_2015	2,3	1,0		
mar_2015	9,3	<1	8,3	1,1
apr_2015		<1		
lug_2015		1,3		
ott_2015		1,1		

## Alluminio

PM1				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Al_TQ (µg/l)	Al_F (µg/l)	Al_TQ (µg/l)	Al_F (µg/l)
ott_2014			60,6	
gen_2015		196,0		
feb_2015	582,0	54,1		
mar_2015	198,5	3,1	1300	82
PM2				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Al_TQ (µg/l)	Al_F (µg/l)	Al_TQ (µg/l)	Al_F (µg/l)
ott_2014			78,2	
gen_2015		194,8		
feb_2015	1527,7	24,2		
mar_2015	268,9	35,9	6400	89
PM3				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Al_TQ (µg/l)	Al_F (µg/l)	Al_TQ (µg/l)	Al_F (µg/l)
ott_2014			9,3	
gen_2015		33,2		
feb_2015	1445,3	93,6		
mar_2015	3544,6	126,1	1400	45
PV1				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Al_TQ (µg/l)	Al_F (µg/l)	Al_TQ (µg/l)	Al_F (µg/l)
ott_2014			39,3	
gen_2015		66,9		
feb_2015	2200,9	8,5		
mar_2015	2381,1	16,6	29000	174
PV2				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Al_TQ (µg/l)	Al_F (µg/l)	Al_TQ (µg/l)	Al_F (µg/l)
ott_2014			68,7	
gen_2015		136		
feb_2015	165,1	73,1		
mar_2015	132,3	6,2	1290	156
PV3				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Al_TQ (µg/l)	Al_F (µg/l)	Al_TQ (µg/l)	Al_F (µg/l)
ott_2014			122,9	
gen_2015		148		
feb_2015	1778	32,1		
mar_2015	4532,4	22,1	32000	38

Nichel

PM1				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Ni_TQ (µg/l)	Ni_F (µg/l)	Ni_TQ (µg/l)	Ni_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011				
mar_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011				
ott_2011			<2	
feb_2012			<2	
apr_2012			<2	
giu_2012			<2	
lug_2012			40,2	
lug_2012			14,2	
lug_2012			19,2	
nov_2012				
gen_2013			4,9	
apr_2013			13,1	
lug_2013			10,1	
set_2013			10,7	
set_2013			18,7	
ott_2013			8	
dic_2013			11,7	
gen_2014			9,4	
apr_2014		4,0	6,1	
lug_2014		4,2	6,3	
ott_2014		3,1	3,1	
gen_2015		7,7		
feb_2015	<2,0	<2,0		
mar_2015	<2,0	<2,0	<1	<1
apr_2015		<2,0		
lug_2015		4,3		
ott_2015		5,7		

PM2				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Ni_TQ (µg/l)	Ni_F (µg/l)	Ni_TQ (µg/l)	Ni_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011				
mar_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011				
ott_2011			3	
feb_2012			<2	
apr_2012			<2	
giu_2012			<2	
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012				
gen_2013			9,8	
apr_2013			7,5	
lug_2013			11,8	
set_2013			7,7	
set_2013			19,5	
ott_2013			10,1	
dic_2013			6,4	
gen_2014			19,5	
apr_2014		5,5	8,6	
lug_2014		6,0	15,6	
ott_2014		7,2	7,2	
gen_2015		3,1		
feb_2015	3,8	<2,0		
mar_2015	<2,0	<2,0	6,6	<1
apr_2015		2,3		
lug_2015		2,4		
ott_2015		4,6		

PM3				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Ni_TQ (µg/l)	Ni_F (µg/l)	Ni_TQ (µg/l)	Ni_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011				
mar_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011				
ott_2011			<2	
feb_2012			2,2	
apr_2012			<2	
giu_2012			<2	
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012				
gen_2013			4,6	
apr_2013			6,4	
lug_2013			16,4	
set_2013			10,5	
set_2013			16,5	
ott_2013			18	
dic_2013			14	
gen_2014			18,9	
apr_2014		<2,0	5,7	
lug_2014		3,2	11,9	
ott_2014		4,9	4,9	
gen_2015		6,5		
feb_2015	2,6	<2,0		
mar_2015	8,5	<2,0	31	<1
apr_2015		<2,0		
lug_2015		<2,0		
ott_2015		3,2		

PV1				
data	Laboratori sp.a.		ARPA	
	Ni_TQ (µg/l)	Ni_F (µg/l)	Ni_TQ (µg/l)	Ni_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011				
mar_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011				
ott_2011			2,5	
feb_2012			2,1	
apr_2012			<2	
giu_2012			<2	
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012				
gen_2013			10,6	
apr_2013			8,2	
lug_2013			15,4	
set_2013			11	
set_2013			11,6	
ott_2013			3,1	
dic_2013			6,4	
gen_2014			8,7	
apr_2014		<2,0	5,7	
lug_2014		3,8	5,7	
ott_2014		<2,0	<2	
gen_2015		4,0		
feb_2015	<2,0	<2,0		
mar_2015	2,9	<2,0	6	<1
apr_2015		4,5		
lug_2015		<2,0		
ott_2015		6,7		

PV2				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Ni_TQ (µg/l)	Ni_F (µg/l)	Ni_TQ (µg/l)	Ni_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011				
mar_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011				
ott_2011			<2	
feb_2012			<2	
apr_2012			<2	
giu_2012			<2	
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012				
gen_2013			5,6	
apr_2013			16,8	
lug_2013			9,4	
set_2013			6,8	
set_2013			6,7	
ott_2013			11	
dic_2013				
gen_2014			11,6	
apr_2014		<2,0	4,5	
lug_2014		6,5	11,8	
ott_2014		4,4		
gen_2015		6,9		
feb_2015	3,2	<2,0		
mar_2015	<2,0	<2,0	1,2	<1
apr_2015		3,2		
lug_2015		2,7		
ott_2015		3,5		

PV3				
data	Laboratori sp.a.		ARPA	
	Ni_TQ (µg/l)	Ni_F (µg/l)	Ni_TQ (µg/l)	Ni_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011				
mar_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011				
ott_2011			<2	
feb_2012			<2	
apr_2012			<2	
giu_2012			2,6	
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012				
gen_2013			9,8	
apr_2013			7	
lug_2013			9,2	
set_2013			11	
set_2013			4,1	
ott_2013			6,7	
dic_2013			7	
gen_2014			18,5	
apr_2014		5,0	5,6	
lug_2014		2,5	14,4	
ott_2014		<2,0	<2	
gen_2015		<2,0		
feb_2015	<2,0	<2,0		
mar_2015	6,5	<2,0	20	<1
apr_2015		2,2		
lug_2015		<2,0		
ott_2015		9,3		

Piombo

PM1				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Pb_TQ (µg/l)	Pb_F (µg/l)	Pb_TQ (µg/l)	Pb_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011				
mar_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011				
ott_2011			2,5	
feb_2012			2,3	
apr_2012			0,9	
giu_2012			7,8	
lug_2012			2,8	
lug_2012			41,9	
lug_2012			36,1	
nov_2012				
gen_2013			0,9	
apr_2013			1,3	
lug_2013			2,2	
set_2013			0,9	
set_2013			0,8	
ott_2013			0,9	
dic_2013			2,2	
gen_2014			0,8	
apr_2014		<0,2	1,1	
lug_2014		<0,2	4	
ott_2014		<0,2	<0,2	
gen_2015		<0,2		
feb_2015	1,7	<0,2		
mar_2015	0,5	<0,2	<1	<1
apr_2015		<0,2		
lug_2015		<0,2		
ott_2015		0,7		

PM2				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Pb_TQ (µg/l)	Pb_F (µg/l)	Pb_TQ (µg/l)	Pb_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011				
mar_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011				
ott_2011			7,7	
feb_2012			2,6	
apr_2012			0,7	
giu_2012			9,8	
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012				
gen_2013			1,2	
apr_2013			2	
lug_2013			1,5	
set_2013			0,6	
set_2013			0,4	
ott_2013			1,9	
dic_2013			2,4	
gen_2014			1,1	
apr_2014		<0,2	3	
lug_2014		<0,2	2	
ott_2014		0,2	0,2	
gen_2015		<0,2		
feb_2015	3,7	<0,2		
mar_2015	1,1	<0,2	3,2	<1
apr_2015		<0,2		
lug_2015		<0,2		
ott_2015		0,4		

PM3				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Pb_TQ (µg/l)	Pb_F (µg/l)	Pb_TQ (µg/l)	Pb_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011				
mar_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011				
ott_2011			3,1	
feb_2012			1,8	
apr_2012			0,8	
giu_2012			2,4	
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012				
gen_2013			0,6	
apr_2013			1,6	
lug_2013			2,9	
set_2013			5,2	
set_2013			1,4	
ott_2013			2,1	
dic_2013			1,3	
gen_2014			0,5	
apr_2014		<0,2	2,7	
lug_2014		<0,2	6,1	
ott_2014		<0,2	<0,2	
gen_2015		<0,2		
feb_2015	3,7	<0,2		
mar_2015	12,5	<0,2	21	<1
apr_2015		<0,2		
lug_2015		1,0		
ott_2015		0,6		

PV1				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Pb_TQ (µg/l)	Pb_F (µg/l)	Pb_TQ (µg/l)	Pb_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011				
mar_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011				
ott_2011			7,4	
feb_2012			5,2	
apr_2012			1,7	
giu_2012			4,4	
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012				
gen_2013			2,1	
apr_2013			2,2	
lug_2013			2	
set_2013			2,8	
set_2013			1,9	
ott_2013			1,1	
dic_2013			1,9	
gen_2014			1,3	
apr_2014		<0,2	1	
lug_2014		<0,2	1,6	
ott_2014		<0,2	<0,2	
gen_2015		<0,2		
feb_2015	21,7	<0,2		
mar_2015	15,1	<0,2	30	1,6
apr_2015		<0,2		
lug_2015		<0,2		
ott_2015		0,6		

PV2				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Pb_TQ (µg/l)	Pb_F (µg/l)	Pb_TQ (µg/l)	Pb_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011				
mar_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011				
ott_2011			1,8	
feb_2012			2,4	
apr_2012			0,4	
giu_2012			3,7	
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012				
gen_2013			0,9	
apr_2013			2	
lug_2013			0,9	
set_2013			0,5	
set_2013			1	
ott_2013			0,8	
dic_2013			1,7	
gen_2014			2,1	
apr_2014		0,4	0,8	
lug_2014		<0,2	3,3	
ott_2014		<0,2	<0,2	
gen_2015		<0,2		
feb_2015	1,3	<0,2		
mar_2015	0,7	<0,2	4,4	1,9
apr_2015		<0,2		
lug_2015		<0,2		
ott_2015		0,4		

PV3				
data	LaboratoRI sp.a.		ARPA	
	Pb_TQ (µg/l)	Pb_F (µg/l)	Pb_TQ (µg/l)	Pb_F (µg/l)
lug_2010				
set_2010				
dic_2010				
mar_2011				
mar_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
mag_2011				
giu_2011				
ott_2011			2,6	
feb_2012			1,9	
apr_2012			0,6	
giu_2012			10,7	
lug_2012				
lug_2012				
lug_2012				
nov_2012				
gen_2013			1,7	
apr_2013			1,8	
lug_2013			1,3	
set_2013			2	
set_2013			1,1	
ott_2013			1,6	
dic_2013			2,5	
gen_2014			1	
apr_2014		<0,2	1,4	
lug_2014		<0,2	4,2	
ott_2014		<0,2	<0,2	
gen_2015		<0,2		
feb_2015	4,7	<0,2		
mar_2015	26,8	<0,2	19	<1
apr_2015		<0,2		
lug_2015		<0,2		
ott_2015		0,4		

**Dati generali e parametri chimico fisici rilevati in campagna nei punti esterni all'impianto ACEA**

Cod.Irsa	Prov	Comune	DataMis	Quota piezometrica (m s.l.m.)	Temp (°C)	pH	Cond (µS/cm)	O2 (mg/l)	Eh (mV)
SV001	FR	San Vittore	19/05/2016	50.55	17.8	8	539	5.7	89
SV002	FR	San Vittore	19/05/2016	49.52	17.8	7.7	723	4.8	98
SV003	FR	San Vittore	19/05/2016	60.77	16.9	7.9	586	4.3	136
SV004	FR	San Vittore	19/05/2016	84.30	18.1	8	559	3.5	69
SV005	FR	San Vittore	07/06/2016	77.39	17.2	7.2	848	1.3	63
SV006	FR	San Vittore	07/06/2016	54.55	17	7	812	6.3	59
SV007	FR	San Vittore	07/06/2016	50.53	16.9	7.2	757	5.1	65
SV008	FR	San Vittore	07/06/2016	49.69	16.9	7.2	656	2.2	106
SV009	FR	San Vittore	09/06/2016	77.88	18.3	7.13	785	2.1	77
SV010	FR	Cervaro	09/06/2016	58.22	17	6.8	1334	1.5	150
SV011	FR	Cervaro	09/06/2016	55.65	16.3	7	923	1.8	133
SV012	FR	Cervaro	09/06/2016	60.64	16.4	6.9	1318	2.1	132
SV013	FR	San Vittore	14/06/2016	36.34	17.3	7.4	683	4.7	80
SV014	FR	San Vittore	14/06/2016	86.53	17.5		886	3.7	66
SV015	FR	San Vittore	14/06/2016	78.74	17.3	7.1	732	3	72
SV016	FR	San Vittore	14/06/2016	65.78	22.1	6.9	804	2.1	130
SV017	FR	San Vittore	15/06/2016	35.56	16.9		776	2.7	-38
SV018	FR	San Vittore	15/06/2016	39.83	16.1	7.6	711	4.9	108
SV019	FR	San Vittore	15/06/2016	50.38	17.7	7.6	707	2.3	128
SV020	FR	San Vittore	15/06/2016	49.60	17.6		695	7.1	133
SV021	FR	San Vittore	16/06/2016	37.11	16.2	6.8	938	6.9	141
SV022	FR	San Vittore	16/06/2016	46.98	17.7	7.8	1124	11.1	138
SV023	FR	San Vittore	16/06/2016	46.44	18.7	7.7	683	8.2	123
SV024	FR	Cassino	16/06/2016	59.31	16.5	6.7	427	4.8	135
SV025	FR	San Vittore	27/06/2016	63.75	18.9	6.8	713	4.8	132
SV026	FR	San Vittore	27/06/2016	68.15	17.4	7	700	2.8	82
SV027	FR	San Vittore	27/06/2016	77.99	17.5	6.8	765	4.5	98
SV028	FR	San Vittore	27/06/2016	78.57	15.9	6.8	658	5.6	60
SV029	FR	San Vittore	27/06/2016	36.04	17	6.8	828	2.5	30
SV030	FR	Cassino	07/07/2016	36.99	17.5	6	483	6.35	165
SV031	FR	Cassino	07/07/2016	35.99	17.4	6.1	505	6.1	117
SV032	CE	Mignano Montelungo	07/07/2016	37.01	16.1	6.2	308	6.1	121

**Dati dei punti esterni all'impianto ACEA relativi alle analisi chimiche: anioni e cationi maggiori**

Cod.Campione	F	Cl	NO3	NH4	PO4	SO4	HCO3	Na	K	Mg	Ca
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
SV001-1	0.19	4.8	2.3	<0.2	n.d.	4.3	268.4	6.1	0.8	6.	78.6
SV002-1	0.30	12.4	11.3	<0.2	0.12	7.6	353.8	21.7	5.6	18.2	80.1
SV003-1	0.25	6.3	4.2	<0.2	0.07	3.4	311.1	11.7	2.2	14.9	72.4
SV004-1	0.19	3.6	2.2	<0.2	n.d.	5.3	295.9	6.2	1.	10.9	76.1
SV005-1	0.54	12.5	3.2	<0.2	n.d.	25.2	457.5	32.9	4.9	12.7	113.1
SV006-1	0.25	18.5	23.3	<0.2	n.d.	14.8	384.3	15.7	2.3	8.2	121.6
SV007-1	0.43	10.0	5.0	<0.2	n.d.	12.7	417.9	14.7	1.4	10.8	116.7
SV008-1	0.20	9.5	4.1	<0.2	0.09	3.2	366.0	15.	4.7	8.7	93.2
SV009-1	0.33	30.4	8.6	<0.2	0.20	35.4	305.0	23.7	3.7	7.4	92.4
SV010-1	0.25	18.2	11.5	<0.2	0.07	32.6	707.6	20.9	3.9	33.8	172.8
SV011-1	0.44	15.6	35.3	<0.2	n.d.	29.1	396.5	33.8	1.6	8.9	111.4
SV012-1	0.67	32.3	1.8	<0.2	n.d.	53.8	631.4	119.1	2.1	20.	107.9
SV013-1	0.32	25.3	13.6	0.2	0.13	11.1	265.4	27.8	6.6	10.6	60.4
SV014-1	0.21	17.1	32.0	<0.2	0.04	16.7	381.3	16.4	2.6	9.	119.
SV015-1	0.26	11.6	26.4	<0.2	0.34	32.0	295.9	21.6	4.9	8.1	84.6
SV016-1	0.35	16.6	15.5	<0.2	0.10	14.7	363.0	18.5	1.8	6.7	103.3
SV017-1	0.31	21.1	24.5	<0.2	0.09	5.2	329.4	25.9	10.9	12.5	78.6
SV018-1	0.30	13.2	21.8	<0.2	0.15	13.1	302.0	18.6	6.5	12.3	74.6
SV019-1	0.21	11.7	10.7	<0.2	0.20	2.1	344.7	15.7	4.3	14.9	77.9
SV020-1	0.40	9.9	17.6	<0.2	0.09	6.8	320.3	13.1	2.2	8.3	86.2
SV021-1	0.49	61.2	30.7	<0.2	0.14	19.7	292.8	47.6	7.4	22.	67.3
SV022-1	0.11	7.3	6.6	<0.2	0.10	10.8	637.5	10.9	11.4	35.7	133.7
SV023-1	0.42	5.6	8.0	<0.2	n.d.	12.1	329.4	13.7	1.8	10.8	84.6
SV024-1	0.29	17.0	8.1	<0.2	0.17	11.9	134.2	20.8	12.3	7.	25.1
SV025-1	0.44	12.3	27.5	<0.2	0.18	5.2	320.3	11.1	1.9	4.6	99.2
SV026-1	0.29	6.8	4.5	<0.2	0.09	2.8	320.3	10.2	2.8	13.9	76.3
SV027-1	0.20	10.5	17.1	<0.2	n.d.	4.6	338.6	10.4	2.7	14.3	87.4
SV028-1	0.13	7.5	4.3	<0.2	n.d.	4.2	338.6	6.9	1.3	16.5	79.7
SV029-1	0.39	17.9	5.2	<0.2	0.09	10.9	390.4	22.4	4.3	15.2	93.1
SV030-1	0.14	14.9	12.0	<0.2	0.12	19.4	189.1	28.2	12.3	10.	32.4
SV031-1	0.19	21.6	30.2	<0.2	0.22	17.9	152.5	29.4	11.8	9.2	34.
SV032-1	0.38	10.2	15.1	<0.2	0.14	7.3	128.1	17.7	9.	6.6	27.4

Cod.Campione	Si	Li	B	Al	V	Cr_tot	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As_tot	Rb	Sr	Ba	Pb	U
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
SV001-1	7.1	0.2	11.1	47.3	0.8	0.9	0.4	19.3	0.2	3.8	9.7	0.4	0.8	218.8	28.1	0.7	1.8
SV002-1	22.4	0.8	12.1	41.6	7.7	2.3	0.2	18.7	0.2	1.7	22.3	2.1	45.4	318.8	9.9	0.6	3.4
SV003-1	19.9	2.3	1.7	46.4	9.1	1.8	2.8	20.9	0.2	8.6	10.6	2.9	19.9	217.5	15	0.7	1.9
SV004-1	5.9	0.2	1.1	45.1	0.8	0.8	1.2	24.9	0.6	3	31.4	0.2	3	206.5	31.7	0.7	0.6
SV005-1	18.2	2.8	10.3	47.9	6	0.9	3.7	28.6	0.9	2.3	21.9	3.5	8	534.3	76	0.8	11.2
SV006-1	21.2	3.1	5.2	41.7	6.8	2	0.4	21.1	0.8	1.4	17.9	1.9	28.1	546.8	40.7	0.7	3.8
SV007-1	12	3.3	13.4	46.9	3.2	1.7	4.9	30.8	0.9	2.1	32.4	0.5	2	628.2	58.8	0.7	4.1
SV008-1	19.7	2.1	11.5	40.1	5.7	0.8	6.3	24.2	0.7	2.4	17.4	2.1	15.1	303.7	29.8	0.7	2.3
SV009-1	10.8	1.4	34.1	26.6	4	0.7	0.4	15.1	3.1	1.8	28.8	0.9	8.2	365.1	58.6	0.4	3.7
SV010-1	12.6	2.8	56.5	25.2	2	1.2	0.6	13.8	1.3	10.1	42.4	0.6	3.9	654.5	35.2	0.7	16.3
SV011-1	14	0.8	4.7	29.6	4.8	0.4	0.9	16.4	0.7	2.1	13.4	2.9	1.8	631.7	116.4	0.5	7.1
SV012-1	13.6	2.4	17.2	33.6	2.3	0.4	3.2	20.1	1.3	4	13.6	0.7	2.7	976.3	144.7	0.6	9.2
SV013-1	26.1	4.3	17.5	29.8	11.2	2.6	0.2	18.6	0.2	0.2	12.4	3	53.7	255.6	24.1	0.3	3.1
SV014-1	8.7	0.6	3.5	32.7	1.6	0.7	0.3	17.5	0.7	2.4	14	0.4	4.3	247.5	46.1	0.3	2.1
SV015-1	8.7	0.6	17.4	18	8.1	0.7	0.1	12.5	0.4	13.4	22.3	1.2	6.9	287.9	52.3	0.7	4.9
SV016-1	11.9	1.1	1.8	17.3	2.3	0.6	1.2	11.7	0.8	40.7	58.2	0.5	1.9	343.7	33.7	0.5	2.7
SV017-1	27.3	6.1	19.4	119.9	3.2	1.8	37.7	144.3	0.6	0.8	27.9	1.3	55.8	291.9	21.4	0.4	0.7
SV018-1	22.3	3.1	17.6	33.6	4.6	2	1.2	18.2	0.5	1.4	15.1	1.9	42.3	259.3	12.1	0.4	3.1
SV019-1	18.4	0.8	5.7	27.2	14.9	0.8	4.1	16.1	0.2	3.7	8.8	2.3	32.3	228.9	26.8	0.4	3
SV020-1	16.6	1.1	1.4	18.1	4.9	1.9	0.5	10.9	0.2	2	6	1.4	14.2	252	13.8	0.4	2.1
SV021-1	29.1	8.2	15.6	37.4	9.3	4.3	0.4	19.2	2.9	7.9	22.6	1.9	112.8	454	21.6	0.6	6
SV022-1	10.9	0.6	83.1	49.6	1.4	0.6	1.6	21.6	0.8	18	86.3	0.5	31.4	627.2	98.1	0.5	8.7
SV023-1	11.4	1.6	3.1	28.1	3	1.8	0.5	18.9	0.2	1.4	7.9	0.4	4.6	219.9	19.6	0.4	2.1
SV024-1	35.2	15.3	25.1	27.6	10.1	3.6	0.2	28.2	0.2	0.8	10.3	2.8	115.3	275.2	5.8	0.4	0.6
SV025-1	12.1	0.6	1.5	24.3	2.4	1.3	0.2	13.4	0.5	19	25.9	0.5	5.7	227.1	23.8	0.4	1
SV026-1	17.9	0.8	3.1	3.4	8.4	0.6	0.3	9.6	0.1	2.1	8.4	2.7	42	241.3	12	0.1	1.7
SV027-1	10.1	0.5	1.2	0.7	2.4	1.3	0.1	6.1	0.1	1.6	5.1	0.4	9.2	279.2	23.6	0.1	1.2
SV028-1	3.6	0.1	0.8	0.3	0.3	0.2	0.1	6.2	0.1	0.4	3.9	0.1	1.2	226.6	31.9	0.1	0.9
SV029-1	17.9	2.3	45.9	15.9	1.6	0.1	26.8	27.8	0.5	0.8	11.3	1.1	12.3	211.1	31.3	0.1	5.9
SV030-1	38.3	19.8	28.9	3.7	7.4	1	0.2	7.1	0.5	1.7	73.6	2.8	58	339.7	3.7	0.2	0.6
SV031-1	33.9	13.5	29.1	13.1	7.9	1	0.2	9.6	0.9	2.1	37.7	2.2	62.6	411.6	9.9	0.3	1.4
SV032-1	32.1	5.7	22.5	13.9	9.9	0.5	0.3	9.4	0.2	3.4	25.8	3.1	68.6	223.7	8.8	0.3	2.3

## Annexo 2: Procedure per il campionamento delle acque sotterranee

<b><u>1. Metodologia di campionamento</u></b> .....	<b>I</b>
4.1) Individuazione del punto di campionamento .....	II
4.2) Censimento e ispezione del punto di campionamento e raccolta delle informazioni a corredo ....	II
4.3) Misura del livello piezometrico del piezometro/pozzo e portata della sorgente.....	II
4.4) Spurgo del piezometro/pozzo.....	III
4.5) Misura dei parametri chimico/fisici .....	V
4.6) Raccolta del campione, filtrazione e trattamento .....	V
Contenitori .....	VII
Filtrazione .....	VIII
Trattamento .....	X
4.7) Trasporto e conservazione del campione.....	X
<b><u>2. Bianchi e qualità</u></b> .....	<b>X</b>
<b><u>ALLEGATO A- ESEMPIO SCHEDA DI CAMPAGNA UTILIZZATA DA IRSA - CNR</u></b> .....	<b>XII</b>
<b><u>BIBLIOGRAFIA</u></b> .....	<b>XIII</b>

## 1. Metodologia di campionamento

Il protocollo di campionamento delle acque sotterranee adottato da IRSA-CNR segue le procedure descritte dai metodi APAT-IRSA.CNR (2003), dove applicabili, basandosi inoltre su procedure consolidate quali quelle descritte da EPA (Cal-EPA, 2008; EPA, 2000; EPA/540/S-95/504 April 1996; Barcelona et al., 1985).

La fase di campionamento consiste in una sequenza molto articolata di operazioni (Fig.1) che include la pianificazione accurata di una strategia che, una volta fissata, deve essere rigorosamente seguita al fine di ottenere un campione rappresentativo delle acque sotterranee presenti nell'acquifero, che rimanga tale fino alla determinazione analitica.

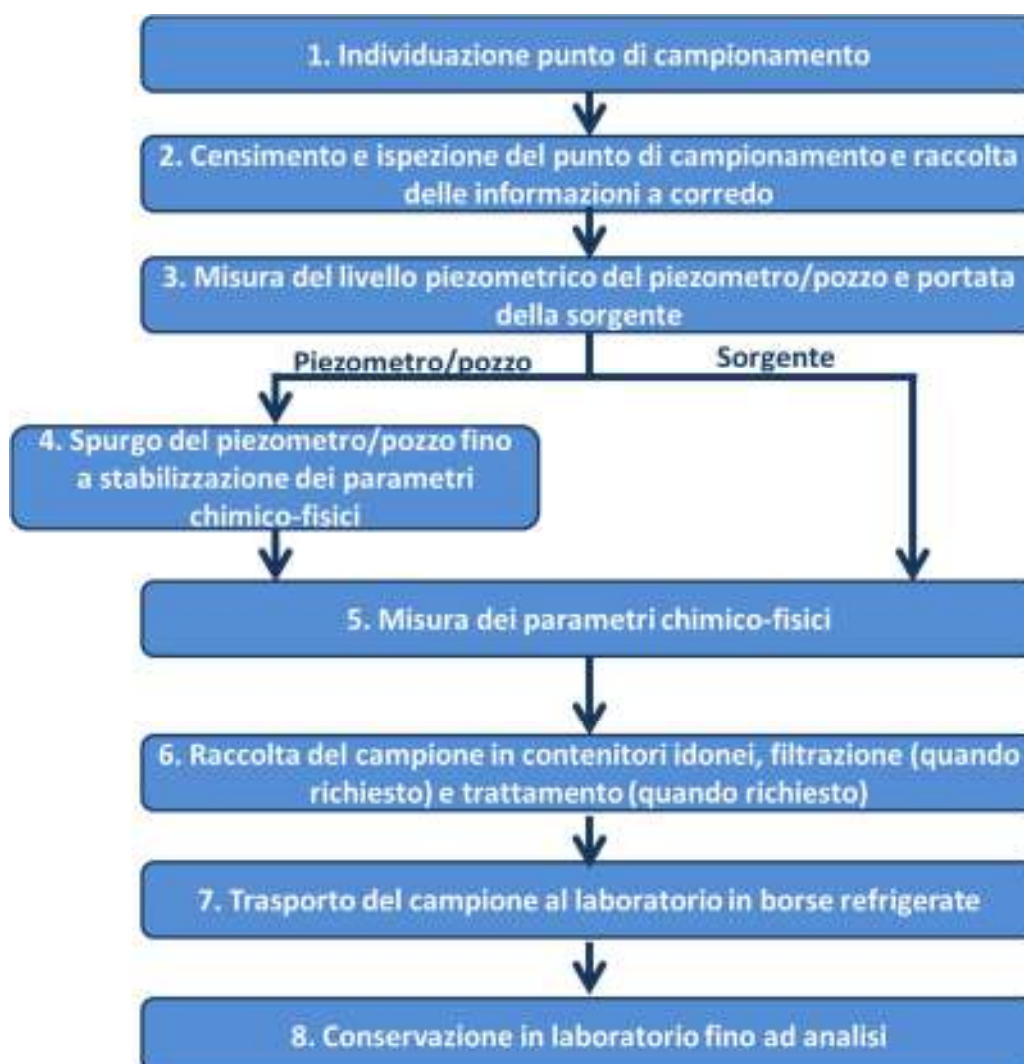


Fig. 1 – Sequenza fasi di campionamento

#### **4.1) Individuazione del punto di campionamento**

Il punto di campionamento viene individuato sulla base della rete di monitoraggio e in funzione delle finalità del campionamento. In questa fase dovrà essere individuata, nel caso di piezometri e pozzi, anche le profondità alle quali dovranno essere prelevati i campioni.

#### **4.2) Censimento e ispezione del punto di campionamento e raccolta delle informazioni a corredo**

Ad ogni punto d'acqua in cui si effettua il campionamento viene associata una scheda di campagna (Allegato A), nella quale sono annotati i dati relativi a:

- 1) nome di chi effettua il campionamento;
- 2) data del campionamento;
- 3) identificativo del punto di campionamento (generalmente composto da una combinazione di lettere e numeri che dovrebbero essere attribuiti secondo un metodo standard, es. acronimo dell'area di studio seguite dal numero del punto campionato);
- 4) eventuale nome del punto di campionamento;
- 5) posizione (provincia, comune, località, riferimento cartografico, coordinate, quota);
- 6) proprietà dell'opera (gestore/proprietario e relativi contatti);
- 7) accessibilità e stato di conservazione;
- 8) caratteristiche costruttive (per pozzi/piezometri/captazioni) quali, profondità, diametro, materiale del rivestimento, altezza del bocca pozzo rispetto al piano campagna (positiva o negativa a seconda se è sopraelevato o meno rispetto al piano campagna), profondità dei filtri;
- 9) note geologiche (per le sorgenti);
- 10) livello piezometrico statico/dinamico (per pozzi/piezometri) e portate (per sorgenti/fontanili);
- 11) dati chimico-fisici misurati nel corso del campionamento;
- 12) durata e portata dello spurgo effettuato;
- 13) numero e tipologia delle aliquote di campione raccolte (parte relativa a ciascun campionamento).

#### **4.3) Misura del livello piezometrico del piezometro/pozzo e portata della sorgente**

La misura del livello piezometrico in un piezometro/pozzo viene effettuata tramite freatimetro (misura istantanea) o tramite diver (misura in continuo) (Fig. 2) e va fatta prima di qualsiasi altra operazione prevista nella procedura di campionamento, per misurare il livello inalterato. In questa

fase è fondamentale annotare sulla scheda di campagna se si tratta del livello statico o dinamico e qual è il punto di riferimento della misura (bocca pozzo o quota del piano campagna).

Nel caso di sorgenti si procede con la misura della portata.



**Fig. 2 – A) Installazione del diver per la misura in continuo del livello piezometrico. B) e C) Misura del livello piezometrico tramite freaticometro**

#### **4.4) Spurgo del piezometro/pozzo**

I campioni d'acqua da pozzo/piezometro devono essere prelevati dopo lo spurgo del pozzo, ovvero dopo aver fatto fluire per un tempo adeguato l'acqua presente nelle diverse tubazioni e prima di un eventuale impianto di clorazione o serbatoio di accumulo. Questo è particolarmente importante in pozzi che non vengono utilizzati quotidianamente, quali ad esempio i piezometri dedicati al monitoraggio o i pozzi per uso irriguo. Viceversa, nel caso di pozzi in uso costante (ad esempio quelli utilizzati per uso potabile o domestico), l'uso quotidiano solitamente garantisce la buona rappresentatività delle condizioni chimico-fisiche in falda anche con uno spurgo breve. Come descritto in EPA (1996) e APAT (2006) la necessità di effettuare lo spurgo è dovuta:

- 1) alla presenza dell'interfaccia aria/acqua che porta ad un gradiente di concentrazione dell'ossigeno con la profondità;
- 2) alla perdita dei composti volatili che si può avere nella colonna d'acqua;
- 3) alla lisciviazione/assorbimento che interessano il casing e/o il dreno;
- 4) all'interazione chimica con la bentonite e il riempimento;
- 5) all'infiltrazione dalla superficie.

Mentre i pozzi ad uso produttivo sono generalmente installati in formazioni trasmissive, i piezometri di monitoraggio di siti (es. discariche) possono essere ubicati in formazioni a bassa permeabilità (ad es. argille o silt). Ambientazioni idrogeologiche a bassa permeabilità possono richiedere spurghi a portate estremamente basse (< 0.1 L/min, EPA 1996) per evitare di movimentare materiale argilloso e rendere l'acqua torbida. L'utilizzo di tecniche di spurgo e campionamento a basso flusso hanno infatti

il vantaggio di minimizzare il mescolamento tra l'acqua stagnante sovrastante presente dove si ha il casing e l'acqua presente nel tratto filtrato (EPA, 1996) e di ridurre il disturbo (aerazione) del campione (Barcelona et al., 2005). È inoltre importante evitare di mettere a secco i filtri (EPA 1996), per questo è a volte necessario attendere il recupero dei livelli durante lo spurgo senza estrarre la pompa. In alcuni casi però, come quando si hanno tassi di ricarica molto modesti, lo spurgo può non essere praticabile anche a basse portate. Nel caso di siti contaminati inoltre, lo spurgo a basso flusso evita anche la produzione di ampi volumi di acqua contaminata che deve poi essere opportunamente trasportata e trattata (Barcelona et al., 2005).

Nel caso di spurgo a basso flusso, lo svuotamento di 3 o più volumi del pozzo, come veniva indicato da molti manuali, non è ritenuto una garanzia di avere un campione rappresentativo della falda (EPA, 1996), mentre va certamente verificata la stabilizzazione dei parametri chimico-fisici con apposita strumentazione da campo (sonda multiparametrica in cella di flusso). Alcuni autori suggeriscono che tale stabilizzazione venga registrata in almeno 2 volumi consequenziali del pozzo (Peruzzi, 2007; Barcelona et al., 1995) o per almeno tre letture consecutive a diversi minuti di distanza (EPA, 1996). Alcuni criteri di stabilizzazione sono mostrati in tabella 1.

Parametro	Criterio di stabilizzazione	Riferimento bibliografico
Temperatura	$\pm 3\%$ della lettura (minimo di $\pm 0.2^\circ\text{C}$ )	Cal-EPA, 2008
pH	$\pm 0,1$	EPA, 1996; Cal-EPA, 2008
Conducibilità elettrica	$\pm 3\%$	EPA, 1996; Cal-EPA, 2008
Potenziale redox	$\pm 10$ mV	EPA, 1996; Cal-EPA, 2008
Ossigeno disciolto	$\pm 10\%$ ; $\pm 0.3$ mg/l *	EPA, 1996; Cal-EPA, 2008

**Tabella 1 – Criteri di stabilizzazione dei parametri chimico-fisici delle acque sotterranee durante lo spurgo. (con \* è indicato il criterio suggerito da Cal-EPA, 2008)**

In generale, l'ordine di stabilizzazione è pH, conducibilità elettrica e temperatura seguiti da ossigeno disciolto e potenziale di ossido-riduzione.

I dettagli dello spurgo di ciascun pozzo (tempo e portata) vanno riportati nella scheda di campagna al fine di poterli poi usare come indicazione per i campionamenti successivi.

Durante lo spurgo potrebbe essere opportuno misurare la torbidità dell'acqua estratta mediante apposita strumentazione o valutarla visivamente. Infatti, nel caso di eccessiva torbidità la successiva filtrazione non garantisce il prelievo di un campione rappresentativo dell'acqua di falda.

#### **4.5) Misura dei parametri chimico/fisici**

Considerando che alcune delle caratteristiche chimico-fisiche dei campioni prelevati sono soggette a variazioni non trascurabili nel tempo, la determinazione di pH, Eh, conducibilità elettrica, ossigeno disciolto e temperatura vanno fatte in situ tramite strumenti da campo (sonde multiparametriche in cella di flusso) (Fig. 3).

Tali strumenti vanno calibrati su standard di riferimento, seguendo le indicazioni della casa, ed in funzione delle caratteristiche delle matrici da esaminare. La calibrazione della sonda per la misura dell'ossigeno disciolto va fatta preferibilmente in campo o comunque considerando la pressione barometrica del sito di monitoraggio.



**Figura 3 – Celle di flusso per la misura dei parametri chimico-fisici in situ**

#### **4.6) Raccolta del campione, filtrazione e trattamento**

Il campionamento può avere inizio una volta che si è raggiunta la stabilizzazione dei parametri chimico-fisici.

Per tutti i tipi di analiti è suggerito l'uso di una pompa low-flow (0.1-0.5 L/min) per il prelievo, in particolare nelle formazioni a bassa permeabilità. La scelta della pompa low-flow (di cui esistono vari tipi, come descritto nella tabella 2) si basa sul fatto che l'acqua si muove orizzontalmente attraverso l'intervallo fenestrato e quindi, estraendo a basse portate, non si avrà il mescolamento tra l'acqua proveniente dalla falda e l'acqua stagnante che si trova al di sopra dell'intervallo filtrato (EPA, 2000). In funzione poi del tipo di analita, si procederà con il prelievo di differenti quantitativi di campione che verranno sottoposti a differenti trattamenti. Come già detto per lo spurgo, nel caso di terreni a bassa permeabilità (silt e argille) è necessario procedere con portate molto basse (<0,1 l/min) e non sempre è possibile eseguire uno spurgo efficace. In questi casi può essere inevitabile eseguire dei

campionamenti statici (tramite bailers) che prevedono nessuno o un limitato spurgo del piezometro/pozzo. L'uso di bailers, la cui immersione disturba la stratificazione della colonna d'acqua, non garantisce però il prelievo di campioni indisturbati in caso di spurgo inefficace. I limiti del monitoraggio in queste ambientazioni includono: possibili falsi negativi per metalli nel filtrato e falsi positivi per i metalli nel non filtrato (EPA, 1996).

Tipo pompa	Descrizione
<b>Pompe a 12V</b>	Sono pompe immergibili a 12 V (alimentabili con la batteria del veicolo), leggere, compatte e facilmente trasportabili. Grazie alla presenza di un controllore low-flow permettono di fare campionamenti a basse portate, fino a d un minimo di 40 ml/min.
<b>Pompe a Vescica</b>	Consentono il prelievo di campioni particolarmente rappresentativi, in quanto costituiscono un sistema chiuso che evita ogni tipo di agitazione e di contatto con l'aria. Per questi motivi rappresentano un valido metodo per il prelievo di campioni contenenti composti organici disciolti (VOC) e campionamenti low flow. Il sistema è composto da tre componenti principali: la pompa vera e propria, il controller (e relativa alimentazione) per la regolazione del flusso ed un compressore ad aria. Il compressore spinge l'aria tra la parete della pompa e la vescica; questa inizialmente riempitasi di acqua, viene quindi compressa dall'aria spingendo il liquido verso l'alto, con un flusso ad impulsi, che può essere regolato tramite il controller.
<b>Pompe peristaltiche</b>	Sono caratterizzate dal fatto che il fluido campionato non entra mai in contatto con alcun meccanismo o materiale diverso da quello con cui viene prelevato. Il limite fisico di queste pompe è costituito da una prevalenza nominale di circa 10 m, ma può essere facilmente superato portando l'acqua a livello per mezzo di una pompa a valvola di diametro adeguato, e consentendo poi alla pompa peristaltica di pescare all'interno del tubo della pompa a valvola.

**Tabella 2 – Descrizione di alcuni modelli di pompe low-flow**

In caso di più livelli produttivi potrebbe essere opportuno eseguire il campionamento dopo aver isolato, tramite packer, il tratto che si intende campionare.

In alcuni casi, come per esempio nei pozzi già attrezzati con pompa che non può essere rimossa, non è possibile effettuare il prelievo con pompa a basso flusso ed è quindi necessario procedere al campionamento con la pompa già presente nel pozzo che dovrà essere mandata alla portata più bassa ottenibile, per garantire il minor disturbo possibile del campione.

Per garantire la minore alterazione fisica e chimica del campione si raccomanda l'uso di dispositivi costituiti da materiale inerte come acciaio inossidabile e/o Teflon e PVC e/o polietilene per le componenti flessibili (tubi). L'ideale sarebbe usare, per ogni punto di campionamento, un dispositivo dedicato che è installato permanentemente nel piezometro/pozzo. Questo, permetterebbe di ridurre i tempi impiegati nelle fasi di set-up, campionamento e decontaminazione.

Per quanto riguarda le sorgenti e i fontanili invece, il campionamento viene effettuato direttamente al punto di emergenza.

Durante la fase di raccolta del campione è possibile procedere con la determinazione dell'alcalinità tramite microburetta portatile (Fig. 4). Nel caso in cui tale determinazione non venga fatta in campo

è necessario comunque effettuarla in laboratorio entro 24/48 ore dal prelievo. La determinazione dell'alcalinità entro le 24/48 ore garantisce che non ci sia variazione rispetto ai valori che si otterrebbero nel caso in cui la determinazione venisse effettuata in campo (Fig. 5).



Fig. 4 – Microburetta portatile per la determinazione in campo dell'alcalinità

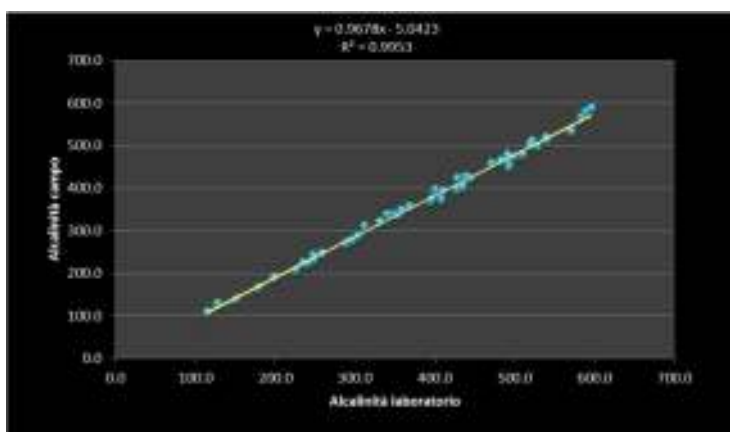


Fig. 5 – Confronto tra i valori di alcalinità determinati in campo con microburetta portatile e le determinazioni di alcalinità effettuate in laboratorio entro 24/48 ore

## Contenitori

I contenitori utilizzati per il prelievo e la conservazione del campione devono essere robusti e inerti al fine di non cedere e/o adsorbire sostanze che possano alterare la composizione del campione; essere resistenti ai vari costituenti presenti nel campione; garantire la perfetta tenuta dei gas disciolti e dei composti volatili se sono oggetti di determinazione (ISS, 2007).

Per la raccolta dei campioni destinati all'analisi degli inorganici (anioni, cationi, metalli, elementi in traccia) si utilizzano contenitori in polietilene ad alta densità (HDPE) precedentemente condizionati con  $\text{HNO}_3$  fino a  $\text{pH} < 2$  per almeno 24 ore e successivamente risciacquati con acqua ad elevato grado di purezza fino a  $\text{pH}$  neutro. Il ricorso ai contenitori in HDPE presenta il vantaggio di avere una buona resistenza agli agenti chimici ed alle variazioni termiche e inoltre una buona resistenza all'urto. Nella

fase di riempimento del contenitore, soprattutto per i campioni che dovranno essere analizzati per la quantificazione degli anioni, è bene assicurarsi che non venga lasciato spazio di testa in quanto questo può comportare un'alterazione dei risultati analitici.

Una volta prelevato il campione, sul contenitore devono essere riportati, con un'etichetta e/o con pennarello indelebile, l'identificativo del punto di campionamento, la data di campionamento, la sigla del campione, il tipo di trattamento effettuato e la destinazione analitica.

## Filtrazione

La necessità di effettuare la filtrazione del campione in campo dipende dalle esigenze analitiche e dalla presenza di solidi sospesi che potrebbero adsorbire il materiale disciolto (USGS, 2011) o, dopo l'acidificazione, potrebbero andare in soluzione alterando la composizione naturale del disciolto (Tab. 3).

La scelta dei filtri, di cui ne esiste un'ampia gamma che include filtri in policarbonato, in nitrato di cellulosa, in acetato di cellulosa, in fibra di vetro, va fatta in funzione degli analiti da ricercare.

Per la determinazione dei costituenti inorganici (in particolare metalli) nelle acque sotterranee, i manuali APAT-IRSA.CNR 2003 e ISPRA 2009 (come specificato anche dal Dlgs 30/2009) prevedono che i campioni vengano filtrati in campo, immediatamente dopo il prelievo, preferibilmente sotto modesta pressione di azoto che limita l'alterazione del campione per ossidazione, con filtri da 0,45 µm. In alternativa si usano siringhe di volume adeguato collegate ad un portafiltra o sistemi a vuoto (Fig. 6). Soprattutto nel caso di campioni scarsamente ossigenati, si consiglia di eseguire sia la filtrazione che il campionamento in linea, per evitare che il campione venga a contatto con l'ossigeno e ne vengano alterate le condizioni redox.

### BOX 1 – Filtrazione campioni di acqua

#### Obiettivi:

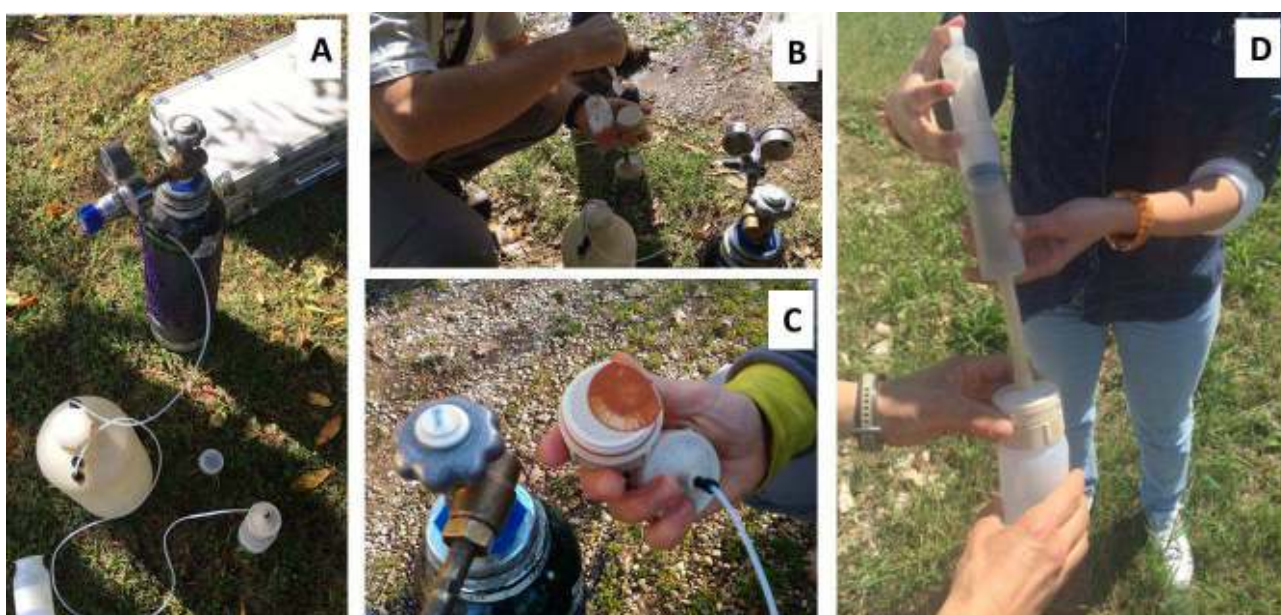
Assicurare che i campioni prelevati non siano influenzati negativamente dai solidi sospesi.

#### Punti chiave:

- La filtrazione deve essere effettuata se l'obiettivo è quello di determinare le concentrazioni degli analiti veramente disciolti in acqua.
- La filtrazione non deve essere usata per compensare una inadeguata tecnica di campionamento (es. eccessiva torbidità).
- Se la filtrazione è necessaria, va effettuata in campo, immediatamente dopo aver prelevato il campione e prima di aggiungere sostanze conservanti (es. acido). Si consiglia di effettuare la filtrazione in linea.

Parametro	Tipo di contenitore	Trattamento	Modalità di conservazione
Alcalinità	HDPE	Filtrato	T<4°C, max 24 ore
Anioni	HDPE	Filtrato	T<4°C, max 24/48 ore
Cationi	HDPE	Filtrato e acidificato HNO <sub>3</sub> fino a pH<2	T<4°C
Elementi in traccia	HDPE	Filtrato e acidificato HNO <sub>3</sub> fino a pH<2	T<4°C
Ione ammonio	HDPE	Filtrato	T<4°C

**Tabella 3 – Tipologia di contenitori, trattamento e conservazione campioni acque sotterranee**



**Fig. 6 – Filtrazione del campione in campo sotto modesta pressione di azoto (A, B, C) e con siringa collegata ad un portafiltro (D)**

La porosità nominale dei filtri a 0,45 µm (consigliata da USGS, 2015 e Barcelona et al., 1985) è dovuta al fatto che, per convenzione, il materiale solido che è trattenuto dai filtri è definito materiale in sospensione, mentre quello che passa attraverso la membrana filtrante è definito materiale disciolto (APAT-IRSA.CNR 2003). A seconda del produttore, in commercio, sono reperibili filtri con valore nominale 0,45 o 0,4 µm (una sola cifra significativa) che possono essere assimilabili.

L'uso dei filtri a 0,45 µm è ormai largamente diffuso a livello internazionale e viene considerato lo standard per i monitoraggi della acque sotterranee. Tuttavia, occorre sottolineare che diversi Autori (ad es Kennedy e Zellweger, 1974, EPA, 2000) evidenziano come l'utilizzo di filtri da 0,45 µm non impedisca del tutto il passaggio di particolato di dimensioni minori di 0,45 µm e arricchito di alcuni elementi quali, Al, Fe, Ti e Mn e quindi, specie per questi metalli, la filtrazione potrebbe non

assicurare che il campione sia rappresentativo esclusivamente dell'elemento disciolto in falda. Tale aspetto viene invece notevolmente ridotto nel caso vengano utilizzati filtri da 0,1  $\mu\text{m}$ , o 0,05  $\mu\text{m}$ , senza aumentare eccessivamente i tempi di filtrazione.

I filtri comunemente usati per le analisi dei composti inorganici sono in policarbonato, per i quali viene seguita la stessa procedura utilizzata per i contenitori in HDPE: trattamento con  $\text{HNO}_3$  fino a  $\text{pH}<2$  per 24 ore e successivo risciacquo con acqua ad elevato grado di purezza fino a  $\text{pH}$  neutro. Una volta trattati e pronti all'uso, i filtri possono essere conservati in un contenitore in HDPE in acqua deionizzata.

## Trattamento

Il trattamento per i campioni destinati alle analisi degli anioni prevede solo la filtrazione, mentre per quelli destinati alla determinazione dei cationi, dei metalli e degli elementi in traccia, oltre alla filtrazione è richiesta anche l'acidificazione con  $\text{HNO}_3$  fino a  $\text{pH}<2$ .

### ***4.7) Trasporto e conservazione del campione***

Il trasporto viene effettuato in contenitori refrigerati ed i campioni vengono poi conservati in frigorifero a  $T < 4^\circ\text{C}$  (Fig. 7). È di fondamentale importanza che la fase di trasporto sia adeguatamente progettata, e che quindi il laboratorio sia avvertito dell'arrivo dei campioni, al fine di evitare che i campioni restino stoccati per periodi di tempo molto lunghi prima di essere analizzati.



Fig. 7 – Conservazione dei campioni i frigorifero a  $T<4^\circ\text{C}$

## **2. Bianchi e qualità**

Al fine di effettuare un controllo di qualità del campionamento o per identificare possibili contaminazioni ambientali, vengono effettuati periodicamente dei "bianchi di campo". Questi sono ottenuti mediante la raccolta e stoccaggio di aliquote di acqua ultrapura (18  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) negli stessi

contenitori utilizzati per i campioni, con filtrazione (l'aliquota da analizzare in IC) e acidificazione (l'aliquota da analizzare in ICP-MS per i metalli) in campo, e sono successivamente sottoposti a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri campioni di controllo sono i cosiddetti "bianchi dell'attrezzatura" che si ottengono facendo scorrere acqua potabile o deionizzata attraverso l'attrezzatura usata per il prelievo e la conservazione dei campioni, al fine di valutare l'efficacia delle procedure di decontaminazione dell'attrezzatura usata per il campionamento e l'eventuale rilascio di contaminanti da parte dell'attrezzatura monouso (APAT, 2006). Altri sistemi adoperati per il controllo della qualità del campionamento e delle analisi consistono nell'uso di campioni replicati (senza preavviso al laboratorio), nella predisposizione di dispositivi che assicurino la protezione di ciascun campione per evitare la contaminazione esterna e nell'avvinamento regolare dei recipienti al momento del prelievo.

## ALLEGATO A- ESEMPIO SCHEDA DI CAMPAGNA UTILIZZATA DA IRSA - CNR

Compilatore	Data censimento	Nome risorsa	Cod. IRSA (sito)
<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>
Provincia	Comune	Località/Indirizzo risorsa	
<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>	
Rif. cartografico	Longitudine GPS	Latitudine GPS	Precisione GPS (m)
<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>	33T <input style="width: 95%;" type="text"/>
Quota GPS (m slm)	Quota altimetro (m slm)	Quota cartografia (m slm)	<input style="width: 95%;" type="text"/>
<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>

Gestore/Proprietario	Indirizzo
<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>
Telefono	Fax
<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>
e-mail	
<input style="width: 95%;" type="text"/>	
Anno di realizzazione	Stato di conservazione
<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>
Accessibilità	
<input style="width: 95%;" type="text"/>	

**Informazioni pozzo reperite in situ (riferite)**

Uso	Profondità (m)	Diametro (mm)	Rivestimento
<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>
Profond. pompa (m da pc)	Filtri da a (m)	Portata esercizio	Prof. Livello stat. (m da pc)
<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>

**Informazioni pozzo – misure odierne**

Prof. livello Stat. (m da BP)	prof. livello Din. (m da BP)	Altezza BP da PC (m)	Spurgo: Q (l/s) – dur. (min)
<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>

**Informazioni sorgente reperite in situ (riferite/misurate)**

Presenza sfioro	Q sfioro misurata (L/sec)	Q totale (L/s)	note geologiche
<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>

Codice campione	Temperatura acqua (°C)	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Campione</th> <th rowspan="2">Capacità (mL)</th> <th colspan="3">Trattamento</th> </tr> <tr> <th>Avv</th> <th>Filtr</th> <th>Acid</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Anioni</td><td>250</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Metalli</td><td>250</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Riserva congelat.</td><td>100</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Sterili</td><td>100</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Citometria</td><td>1500/2000</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Carbonio</td><td>100</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Inquinanti organ.</td><td>5000</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Ossigeno Winkler</td><td>250 vetro</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td> </td><td> </td><td> </td><td> </td><td> </td></tr> <tr><td> </td><td> </td><td> </td><td> </td><td> </td></tr> <tr><td> </td><td> </td><td> </td><td> </td><td> </td></tr> </tbody> </table>	Campione	Capacità (mL)	Trattamento			Avv	Filtr	Acid	Anioni	250				Metalli	250				Riserva congelat.	100				Sterili	100				Citometria	1500/2000				Carbonio	100				Inquinanti organ.	5000				Ossigeno Winkler	250 vetro																		
Campione	Capacità (mL)				Trattamento																																																												
			Avv	Filtr	Acid																																																												
Anioni	250																																																																
Metalli	250																																																																
Riserva congelat.	100																																																																
Sterili	100																																																																
Citometria	1500/2000																																																																
Carbonio	100																																																																
Inquinanti organ.	5000																																																																
Ossigeno Winkler	250 vetro																																																																
<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>																																																																
Modello pH metro	pH																																																																
<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>																																																																
Modello Conducimetro	Conducibilità (µS/cm)																																																																
<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>																																																																
Modello Ossimetro	O <sub>2</sub> (mg/L) (%)																																																																
<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>																																																																
Modello Eh meter	Eh (mV)																																																																
<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>																																																																
Alcalinità (decimi di ml HCl 0,01N)	media																																																																
<input style="width: 95%;" type="text"/>	<input style="width: 95%;" type="text"/>																																																																

Note

## **BIBLIOGRAFIA**

- APAT-IRSA.CNR (2003) - Metodi analitici per le acque. Manuali e Linee Guida 29/2003, ISBN 88-448-0083-7
- APAT (2006) - Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati, Manuali e Linee guida 43/2006, [www.apat.gov.it](http://www.apat.gov.it)
- Barcelona M.J., Gibb J.P., Helfrich J.A., and Garske E.E., (1985) - Practical Guide for Ground-Water Sampling. Contract Report No. 374, Illinois State Water Survey, Champaign, IL.
- Barcelona, M.J., M.D. Varljen, R.W. Puls, and D. Kaminski, (2005). Ground Water Purging and Sampling Methods: History vs. Hysteria, Ground Water Monitoring and Remediation, 25(1), Winter 2005, pp. 52-62.
- Cal-EPA (2008) – Representative Sampling of Groundwater for Hazardous Substances. Guidance Manual for Groundwater Investigations. California EPA Department of Toxic Substances Control. July 1995, Revised February 2008.
- EPA (1996) – Low-flow (minimal drawdown) ground-water sampling procedures. EPA/540/S-95/504, April 1996
- EPA (2000) – Groundwater Sampling Guidelines. EPA Publication 669, April 2000.
- ISPRA (2009) - Protocollo per la Definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee.
- ISPRA (2014) – Progettazione di reti e programmi di monitoraggio delle acque ai sensi del D. Lgs. 152/2006 e relativi decreti attuativi. ISPRA, Manuali e Linee Guida 116/2014. ISBN 978-88-448-0677-4
- ISS (2007) – Metodi analitici di riferimento per le acque destinate al consumo umano ai sensi del DL.vo 31/2001. Metodi chimici. Rapporti ISTISAN 07/31.
- Kennedy V. C. e Zellweger G.W. (1974) – Filter pore-size effects on the analysis of Al, Fe, Mn and Ti in Water. Water Resources Research, Vol. 10., no. 4, pp. 785-790.
- Peruzzi L. (2007) - Monitoraggio delle acque sotterranee: criteri per l'elaborazione di protocolli di campionamento e per la valutazione della qualità dei dati, Arpa Umbria, Dicembre 2007.
- USGS (2011) – Quality assurance and quality control of geochemical data: a primer for the research scientist. Open-File Report 2011-1187
- USGS (2015) – National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data. <http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/>