

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



SECONDA PROROGA  
REPORT FINALE

Febbraio 2021

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

Seconda proroga (Ottobre 2019 - Giugno 2021)

Report finale – Febbraio 2021

Responsabile del progetto: Dott.ssa Elisabetta Preziosi

Coordinamento tecnico-operativo: Dott. Stefano Ghergo

Campionamento, analisi, elaborazione dati e validazione dei risultati: Dott.ssa Eleonora Frollini, Dott. Daniele Parrone

Coordinamento delle attività dei laboratori della sede di Bari: Dott. Giuseppe Mascolo

Collaboratori Tecnici: Giuseppe Bagnuolo, Ruggero Ciannarella, Francesca Falconi

## Sommario

1 - Introduzione .....	4
2 - Modalità di campionamento delle acque.....	5
3 - Metodologie analitiche .....	6
4 - Risultati.....	6
4.1 Livelli piezometrici .....	6
4.2 Parametri chimico-fisici .....	8
4.3 Risultati analisi chimiche dei composti inorganici.....	11
4.4 Analisi di chimica ambientale .....	13
4.5 Risultati analisi del DOC.....	14
4.6 Analisi dei gas disciolti .....	15
4.7 Studio delle misure dei gas in testa pozzo (dati MAD-GRASI).....	17
5 - Discussione dei risultati e analisi della evoluzione temporale di As, Fe e Mn .....	19
6 - Proposta di livelli di guardia per la rete di monitoraggio .....	25
7 - Considerazioni conclusive .....	30
Riferimenti.....	33
Allegato 1 – Allegato 1 – Aliquote prelevate durante le 4 campagne del monitoraggio 2019-2021.....	34
Allegato 2 – Risultati analitici dei campioni prelevati durante la campagna di Gennaio 2021.....	36
Parametri inorganici .....	36
Ottobre 2019 – Gennaio 2020.....	36
Maggio 2020.....	37
Settembre 2020.....	38

Gennaio 2021 .....	39
Parametri organici: VOC .....	41
Ottobre 2019 – Gennaio 2020.....	41
Maggio 2020.....	42
Settembre 2020.....	43
Gennaio 2021 .....	44
Allegato 3 - Metodologie analitiche .....	45
Allegato 4 – Valori utilizzati per il calcolo dei livelli di guardia e distribuzione statistica .....	50

## 1 - Introduzione

Le attività di supervisione dell'adeguamento della rete di monitoraggio delle acque sotterranee, di campionamento e analisi delle acque sotterranee nel sito relativo alla discarica di rifiuti non pericolosi della società MAD s.r.l. in località Cerreto nel Comune di Roccasecca, avviate a seguito della Determinazione G06458 del 07/06/2016 della Regione Lazio (Impianto di Roccasecca in loc. Cerreto - Chiusura del procedimento di riesame ai sensi dell'art. 29 octies D.Lgs.152/2006) in ottobre 2016 e concluse a gennaio 2018 con la consegna del REPORT FINALE (Gennaio 2018) hanno subito due proroghe.

Si rammenta che le attività relative alla convenzione in essere avevano come obiettivi l'adeguamento della rete di monitoraggio delle acque sotterranee e la verifica delle ipotesi circa l'origine delle anomalie osservate in precedenza (IRSA-CNR, 2016) in termini di concentrazione e trend ascendente (ipotizzata connessione con il PZ01 poi sigillato, interazione con una fase gassosa, altre cause da definire).

La prima proroga (avviata in seguito a quanto definito nella Determinazione della Regione Lazio num. G01567 del 09/02/2018) si è conclusa in data 8/10/2019. In questo periodo è stata effettuata la sigillatura dei PZ07, PZ08 e PZ09 e la sostituzione con altrettante opere in prossimità degli stessi (PZ07bis, PZ08bis, PZ09bis) nonché il monitoraggio dell'evoluzione del chimismo nei pressi del PZ11/PZ11bis.

La seconda proroga della Convenzione, la cui conclusione era prevista a Dicembre 2020, è stata a sua volta prorogata di sei mesi per i rallentamenti dovuti alla pandemia COVID-19 (richiesta CNR-IRSA del 11/03/2020, protocollo 0001535/2020 e nota Regione Lazio prot.n.118800 del 22-12-2020); pertanto la scadenza della convenzione è a giugno 2021. Questa seconda proroga è stata avviata in seguito alla Determinazione della Regione Lazio num. G13520 del 09-10-2019, che prescriveva alla MAD srl di sigillare i PZ11 e PZ11bis (29 ottobre 2019) e realizzare, in sostituzione di questi, un nuovo piezometro che è stato denominato PZ17 (eseguito a dicembre 2019, con la supervisione di CNR-IRSA). Il monitoraggio è stato condotto su tutta la rete con due campagne complete a circa un anno di distanza e approfondimenti trimestrali sul nuovo PZ17.

Il primo monitoraggio è stato effettuato a **ottobre 2019** sui 10 piezometri attivi nella rete di monitoraggio prima della chiusura del PZ11bis e completato a gennaio 2020 con il campionamento del PZ17 (Primo report trimestrale, Febbraio 2020). La piezometria ivi riportata si riferiva a ottobre 2019.

La seconda campagna trimestrale prevedeva il monitoraggio del solo PZ17 e che è stata integrata per completezza con il monitoraggio dei PZ10 e PZ15 (Secondo report trimestrale, Giugno 2020). Tale campagna era programmata per il mese di aprile, ma a causa dell'emergenza COVID-19 è stato necessario posticiparla al **20 maggio 2020**.

Nel terzo report (Terzo report trimestrale, Novembre 2020) sono stati riportati i risultati della terza campagna trimestrale (**settembre 2020**) durante la quale sono stati campionati i tre piezometri PZ10, PZ15 e PZ17.

Questa campagna (**gennaio 2021**) di monitoraggio era stata fissata a novembre 2020 ed è stata spostata a gennaio 2021 su richiesta della MAD srl per motivi tecnici legati alle attività di costruzione in corso.

Nel presente report vengono riportati i risultati della quarta e ultima campagna realizzata a gennaio 2021 sull'intera rete di monitoraggio e discussi insieme ai dati raccolti in precedenza. Le attività di spurgo e campionamento sono state svolte, come nelle precedenti campagne, con il supporto della Ditta Grasi s.r.l., che ha fornito la pompa sommersa Grundfos MP1 ed annesso generatore di corrente alternata dove necessario. In tutte le campagne, prima delle attività di campionamento delle acque sotterranee, è stata svolta dal tecnico della Grasi, per ciascuno dei piezometri analizzati, la misura del metano in testa pozzo.

I nuovi dati vengono discussi nel quadro di quanto osservato finora e si traggono delle considerazioni conclusive.

## 2 - Modalità di campionamento delle acque

Le modalità di campionamento utilizzate sono quelle già indicate da CNR-IRSA ed allegate alla Determinazione G08166/2016. Di seguito vengono forniti alcuni dettagli specifici relativi alla quarta campagna realizzata sull'intera rete di monitoraggio a gennaio 2021.

La profondità di posizionamento della pompa e la portata di spurgo sono i medesimi dei precedenti campionamenti (tabella 1).

Gennaio 2021				
ID_punto	Data campionamento	Profondità pompa (m da b.p.)	Q spurgo (L/min)	Durata spurgo (min)
PZ07bis	13/01/2021	25	5	50
PZ08bis	13/01/2021	12	0,5	35
PZ09bis	13/01/2021	11	0,5	40
PZ10	13/01/2021	24	3	50
PZ12	14/01/2021	26	0,5	30
PZ13	14/01/2021	23	5	30
PZ14	12/01/2021	28	2	30
PZ15	12/01/2021	26	4	30
PZ16	12/01/2021	33	6	60
PZ17	14/01/2021	22	2	40

Tabella 1– Profondità della pompa e portate emunte durante lo spurgo effettuato prima del campionamento e relativa durata

La misura dei parametri chimico-fisici pH, temperatura, conducibilità elettrica (C.E.), ossigeno disciolto (DO) e potenziale redox (ORP) è stata effettuata in campo con sonda multiparametrica in cella di flusso (strumentazione *Aquaread*). Il campionamento e l'annotazione dei parametri sono stati effettuati a stabilizzazione dei parametri chimico-fisici, dopo un tempo variabile da circa 30 a 60 minuti dall'inizio dello spurgo (Tabella 1).

Nella fase di campionamento sono state prelevate le seguenti aliquote per le analisi dei componenti inorganici ed organici (Allegato 1):

- Un'aliquota da 250 ml di campione filtrato in campo (con filtro in policarbonato con porosità 0,4 µm) in contenitore in HDPE pretrattato per le analisi degli anioni;
- Un'aliquota da 100 ml di campione filtrato (con filtro in policarbonato con porosità 0,4 µm) e acidificato con HNO<sub>3</sub> a pH < 2 in campo in contenitore in HDPE pretrattato per le analisi dei cationi ed elementi in traccia;
- Un'aliquota da 50 mL di campione filtrato (con filtro in fibre di vetro con porosità 0,7 µm) e acidificato con HCl in campo in contenitore in HDPE pretrattato per le analisi del DOC;
- Un'aliquota da 100 mL di campione tal quale in contenitori in vetro per le analisi dei gas disciolti;
- Due aliquote da 20 mL di campione tal quale per le analisi dei VOC in flaconi in vetro con tappo a vite e sotto tappo in teflon, prelevati tramite pompa sommersa.

Le procedure di controllo di qualità svolte in questa campagna includono:

- il prelievo di un bianco di campo (BIANCO), in corrispondenza del PZ17, per le analisi di anioni, cationi ed elementi in traccia e DOC utilizzando acqua MilliQ prelevata nei laboratori CNR-IRSA e trasportata in contenitori HDPE, seguendo le medesime procedure utilizzate per i campioni.
- Un bianco della attrezzatura (BIANCOPOMPA), solo per i VOC, formato da un'aliquota di acqua per il consumo umano confezionata (proveniente da bottiglie da 5 litri sigillate) fatta fluire attraverso la pompa prima dell'inizio dei prelievi, per identificare eventuali tracce di composti organici provenienti dalla attrezzatura per il sollevamento (pompa e tubazioni). È stata anche prelevata un'aliquota dell'acqua potabile utilizzata per il bianco della attrezzatura (BIANCOPOT).
- Dei duplicati per le analisi dei VOC sono stati prelevati nei piezometri PZ12, PZ13 e PZ17 con bailer in PVC, lavato prima e dopo il prelievo con acqua deionizzata e avvinato prima del prelievo, prelevando un'aliquota prima del posizionamento della pompa nel piezometro (PZ12bailer1, PZ13bailer1, PZ17bailer1) e un'aliquota alla fine del campionamento e dopo l'estrazione della pompa dal piezometro (PZ12bailer2, PZ13bailer2, PZ17bailer2).

### 3 - Metodologie analitiche

Per le metodologie analitiche dei composti inorganici, organici e delle analisi spettrofotometriche in campo dei composti metastabili, si rimanda all'Allegato 3. Per questa campagna i cationi maggiori ed elementi in traccia sono stati analizzati presso la sede CNR-IRSA di Bari mediante ICP-MS.

## 4 - Risultati

### 4.1 Livelli piezometrici

I livelli piezometrici misurati nella campagna di gennaio 2021 mostrano un innalzamento sensibile rispetto alla campagna di settembre 2020, che va da un minimo di +0.11 m (PZ10) a un massimo di +1.99 m (PZ08bis) (Fig.1). Gli innalzamenti più consistenti sono stati registrati nel PZ08bis e nel PZ09bis.

La superficie piezometrica, ricostruita a partire dai livelli statici misurati prima dello spurgo nella campagna di gennaio 2021, è riportata in Fig.2 insieme a quelle delle precedenti campagne. L'andamento è lo stesso, con i valori più alti in corrispondenza del PZ13 e del PZ008bis e quote che digradano sia verso SSO in direzione della valle del Liri che verso N e NE.

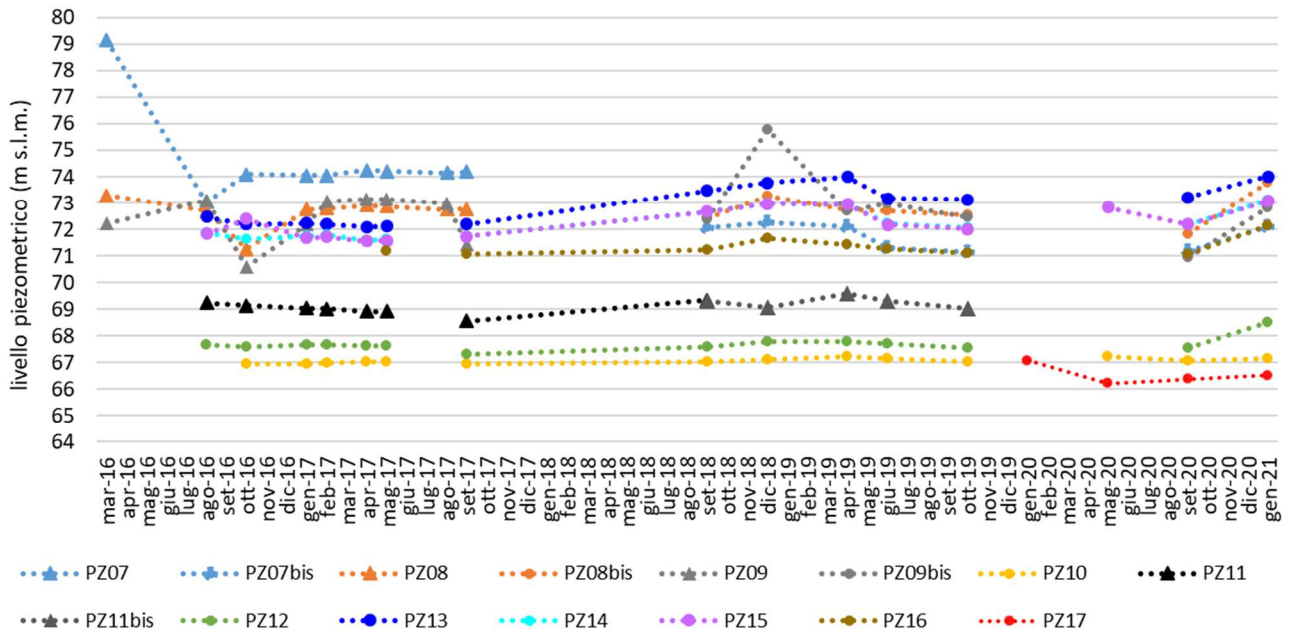


Figura 1 - Andamento del livello piezometrico misurato nei piezometri presenti nella discarica di MAD s.r.l. nelle campagne piezometriche di marzo 2016, agosto 2016, ottobre 2016, gennaio 2017, febbraio 2017, aprile 2017, maggio 2017, agosto 2017, settembre 2017, settembre 2018, dicembre 2018, aprile 2019, giugno 2019, ottobre 2019, gennaio 2020 (solo PZ17), maggio 2020, settembre 2020, gennaio 2021. Con il triangolo sono indicati i piezometri che non fanno più parte della rete di monitoraggio

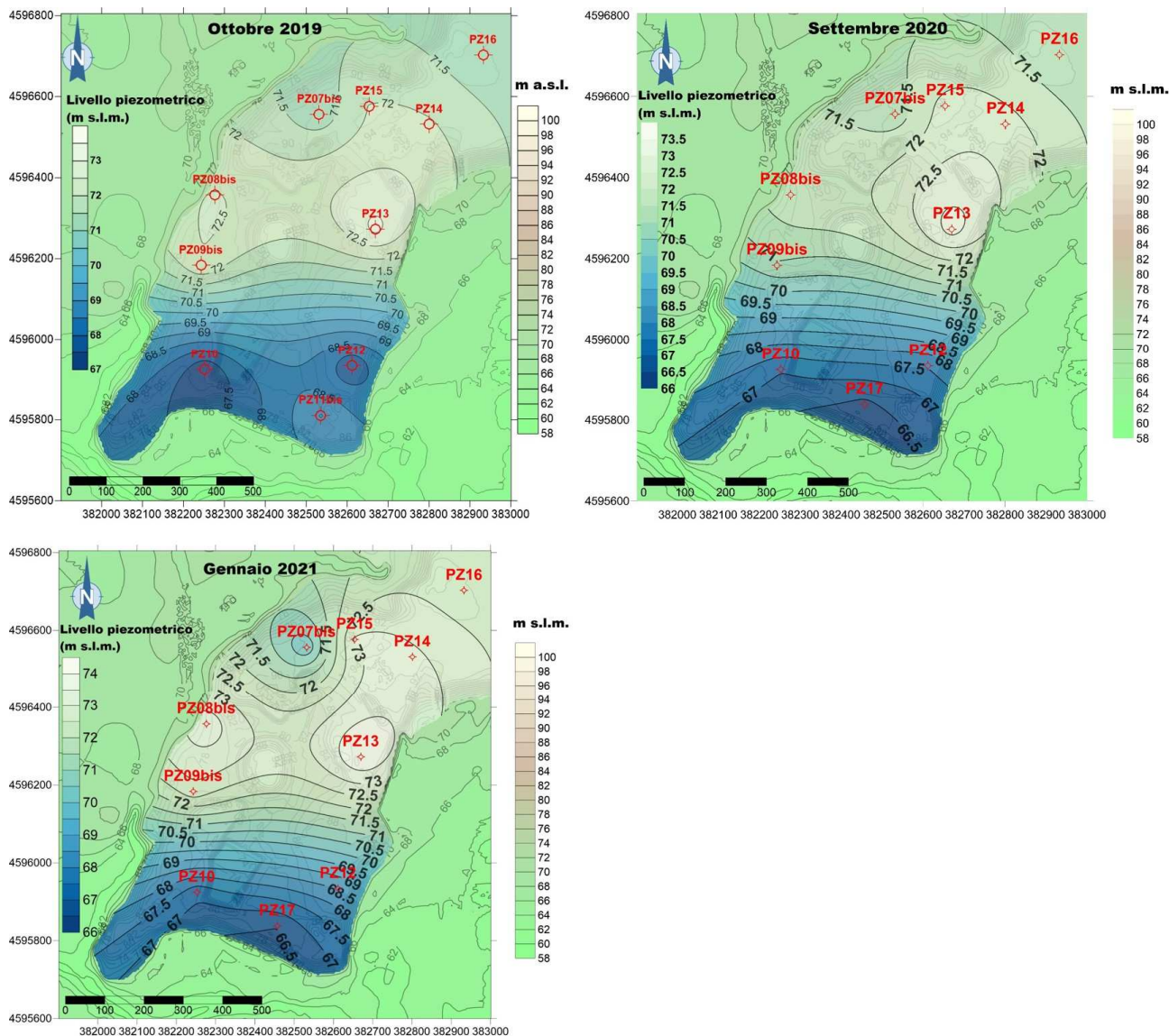


Figura 2 – Piezometrie elaborate sulla base dei dati misurati nelle campagne di ottobre 2019, settembre 2020 e gennaio 2021

## 4.2 Parametri chimico-fisici

In tabella 2 sono riportati i valori di pH, C.E., ORP e DO misurati nell'ultima campagna (gennaio 2021), mentre in figura 3 quelli di tutte le campagne svolte dal 2016 al 2021.

I valori di conducibilità elettrica (C.E.) osservati nei punti campionati a gennaio 2021 sono in linea con quanto osservato nelle campagne precedenti, con i valori più alti registrati nel PZ10.

Il potenziale ossidoriduttivo (ORP) presenta in genere valori confrontabili con le campagne precedenti, tranne nel PZ07bis e nel PZ12 dove si è osservata una forte diminuzione di tale parametro e nel PZ09bis dove invece si è avuto un forte aumento rispetto alle campagne di aprile e ottobre 2019, ma confrontabile con quanto osservato a settembre 2018.

I valori di ossigeno disciolto mostrano le note condizioni di anossia in tutti i punti, con i valori più alti, ma comunque inferiori a 1 mg/L, nei PZ08bis, PZ09bis e PZ17.

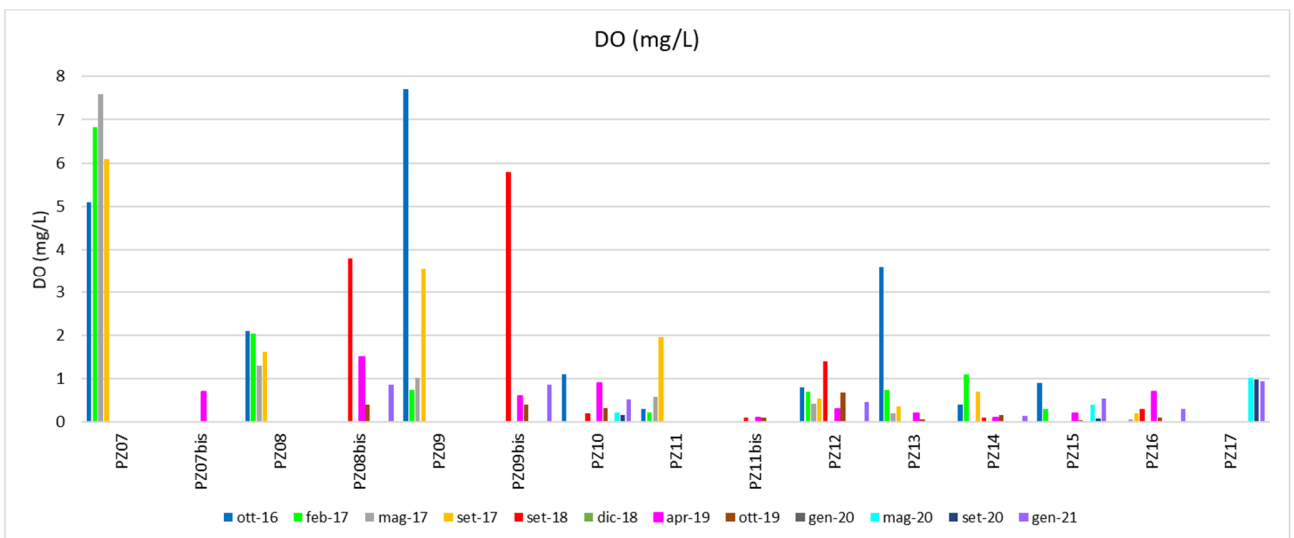
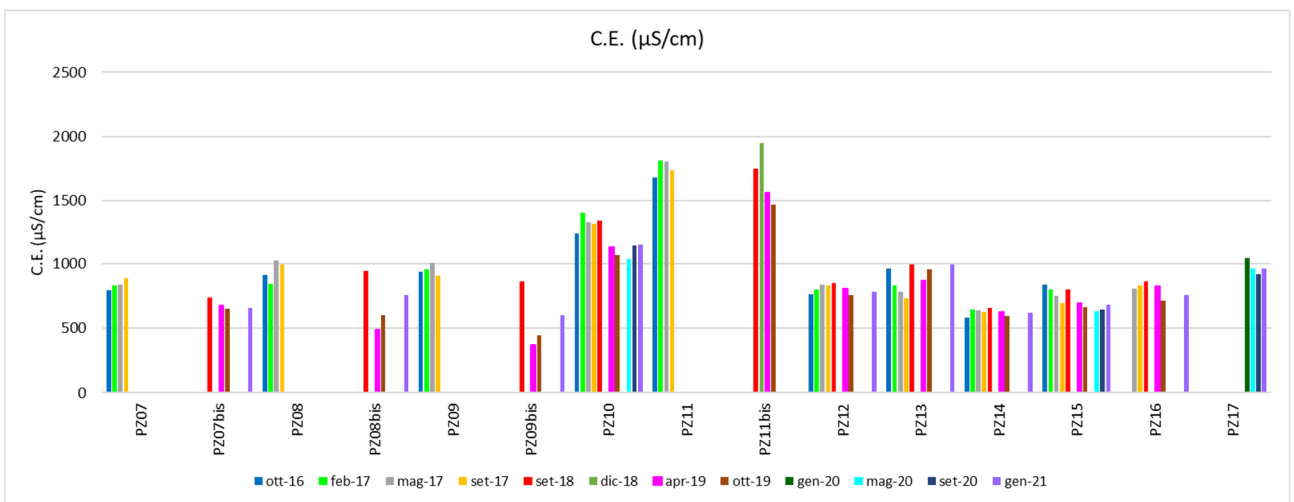
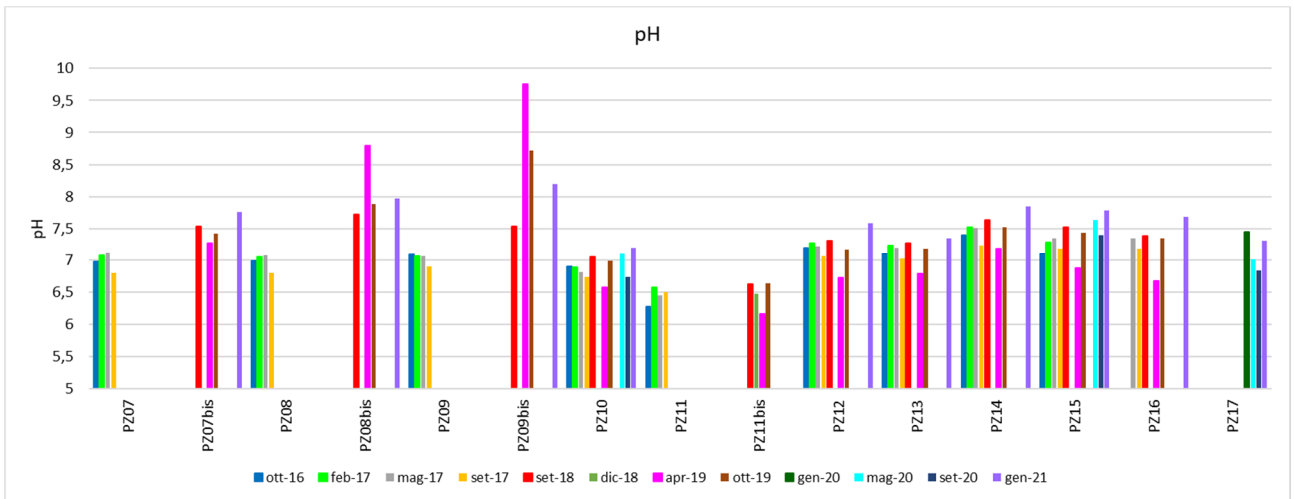


I valori di pH misurati in campo sono stati nuovamente misurati in laboratorio con strumentazione da banco. Queste misure sono risultate sistematicamente più alte di quelle effettuate in campo con la sonda multiparametrica, con valori compresi tra 7.2 (PZ10) e 8.2 (PZ09bis), a causa di problemi di calibrazione della sonda. Sono state quindi ritenute valide queste ultime determinazioni. In tabella 2 sono riportate entrambe le misure.

Come già più volte esposto, la temperatura dell'acqua sotterranea nei campionamenti con pompa sommersa può essere influenzata dal riscaldamento della pompa stessa, dalla temperatura dell'aria esterna e dall'insolazione, pertanto non è una misura attendibile delle condizioni della falda. Si riportano comunque i valori dell'acqua nella cella di flusso al momento del campionamento che variavano tra 14.5°C e 20.4°C (Tab. 2).

ID Punto	data campionamento	T (°C)	pH	pH (lab)	C.E. (µS/cm)	DO (mg/L)	ORP (mV)
PZ07bis	13/01/2021	16,4	7,16	7,76	654	0	-250
PZ08bis	13/01/2021	14,5	7,47	7,97	755	0,87	-22
PZ09bis	13/01/2021	16,5	7,75	8,2	600	0,86	140
PZ10	13/01/2021	18,5	6,66	7,2	1158	0,52	-190
PZ12	14/01/2021	16,5	7,04	7,58	781	0,47	-240
PZ13	14/01/2021	16,9	6,82	7,35	991	0,03	-21
PZ14	12/01/2021	18,2	7,26	7,84	618	0,14	-239
PZ15	12/01/2021	17,3	7,2	7,78	680	0,54	-211
PZ16	12/01/2021	16,6	7,1	7,68	755	0,3	-49
PZ17	14/01/2021	20,4	6,75	7,31	965	0,94	-55

Tabella 2 - Parametri chimico-fisici misurati in campo con la strumentazione Aquaread durante la campagna di gennaio 2021. Viene inoltre riportato il valore di pH misurato in laboratorio



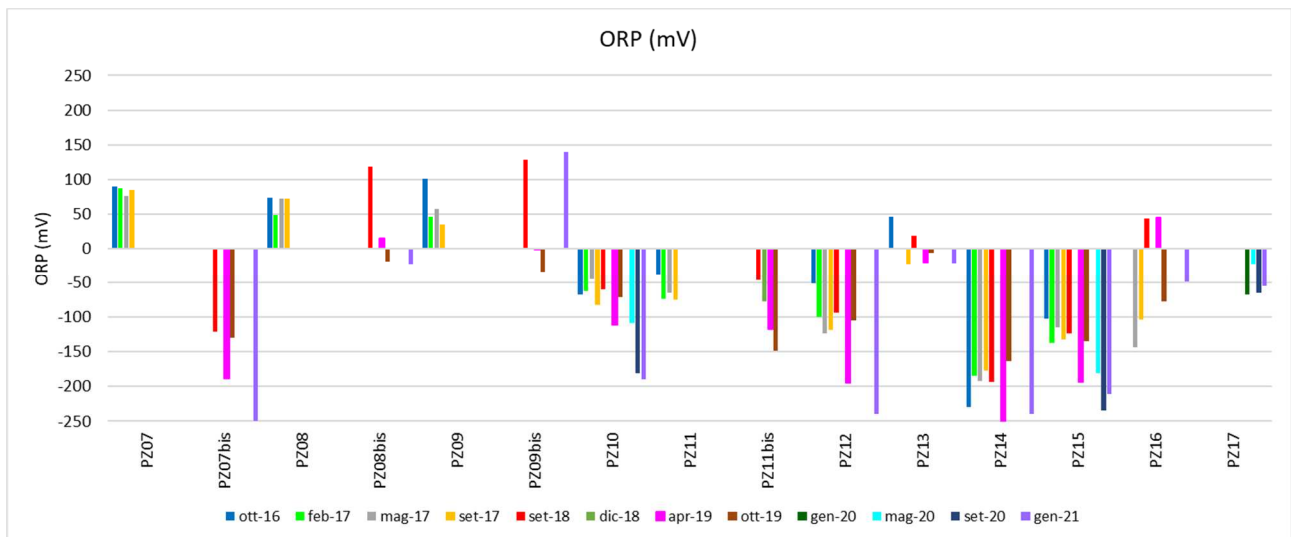


Figura 3 - Andamento dei valori di pH, C.E., DO e ORP misurati nei piezometri presenti nella discarica di MAD s.r.l. nelle campagne piezometriche di ottobre 2016, gennaio 2017, febbraio 2017, maggio 2017, settembre 2017, settembre 2018, dicembre 2018, aprile 2019, ottobre 2019 (gennaio 2020 per il PZ17), maggio 2020, settembre 2020 e gennaio 2021

#### 4.3 Risultati analisi chimiche dei composti inorganici

I risultati delle analisi chimiche effettuate sui campioni raccolti durante la campagna di gennaio 2021 sono riportati in allegato 2 insieme ai dati delle campagne precedenti svolte durante la Seconda proroga.

I **cloruri** mostrano in tutti i punti concentrazioni tipiche delle acque sotterranee, ben al di sotto del limite normativo, comprese tra 10 mg/L (PZ14) e 21 mg/L (PZ10).

I **solforati**, che nel passato avevano raggiunto valori a volte eccedenti il limite normativo, sono in tutti i punti sotto questo limite. Mostrano una variabilità notevole, da 7 mg/L (PZ14) a 199 mg/L (PZ10).

I **fluoruri** sono in tutti i punti al di sotto del limite normativo, il valore più alto (1.2 mg/L) è stato registrato nel PZ09bis.

L'**arsenico** varia da 6 µg/L (PZ08bis) a 80 µg/L (PZ12) (Fig.4).

Il **ferro** ha concentrazioni che vanno da un minimo di 12 µg/L (PZ09bis) ad un massimo di 2654 µg/L (PZ10), con valori elevati in quasi tutti i punti della rete, ad eccezione di PZ08bis, PZ09bis, PZ13 e PZ16 (Fig.5).

Il **manganese** mostra valori compresi tra 18 µg/L (PZ09bis) e 507 µg/L (PZ10), con superamenti in tutti i punti ad eccezione del PZ09bis (Fig.6).

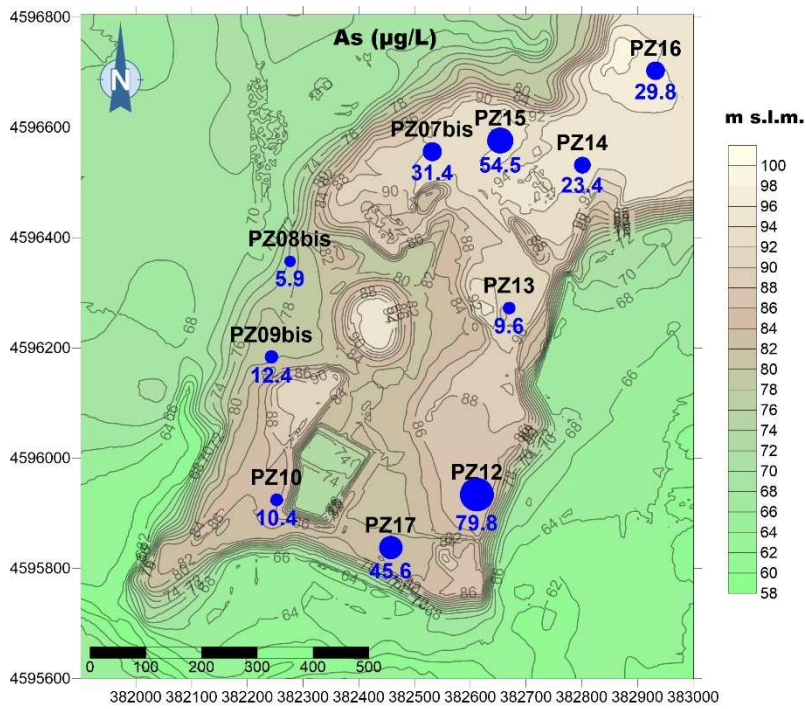


Figura 4 - Concentrazioni dell'arsenico misurate a gennaio 2021

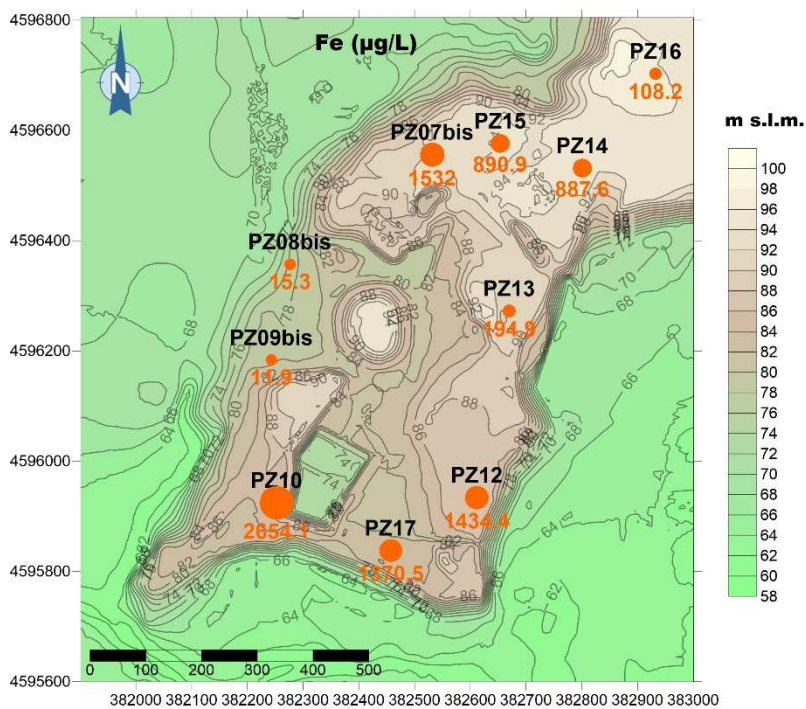


Figura 5 - Concentrazioni del ferro misurate a gennaio 2021

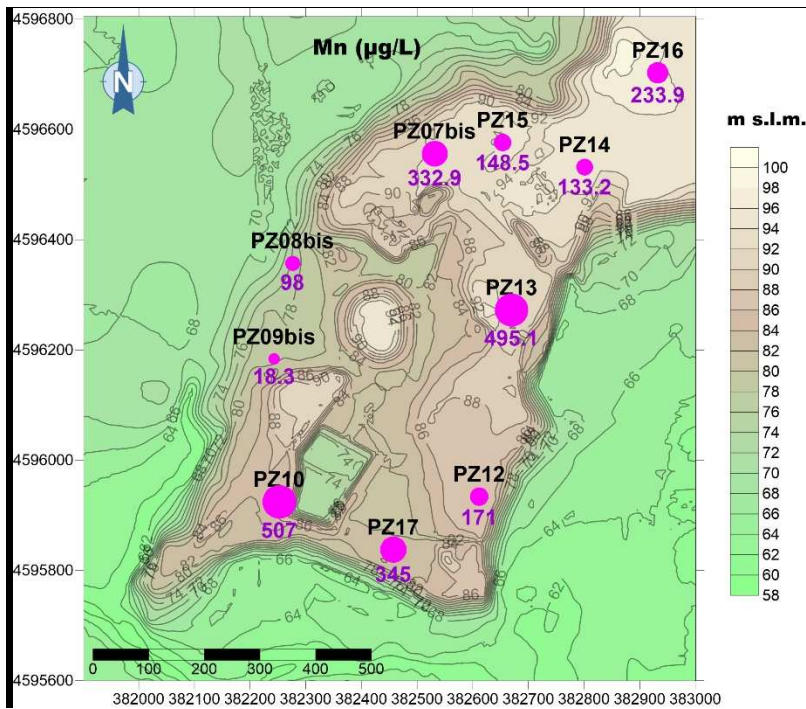


Figura 6 - Concentrazioni del manganese misurate a gennaio 2021

#### 4.4 Analisi di chimica ambientale

I risultati della determinazione dei VOC sono riportati nell'allegato 2.

Tutti i VOC analizzati risultano al di sotto dei limiti normativi in tutti i punti di campionamento, tranne il cloroformio che risulta leggermente al di sopra del limite normativo (0.15 µg/L) nei PZ08bis e PZ09bis (rispettivamente 0.17 e 0.16 µg/L). Anche il benzene, per il quale in passato erano stati registrati superamenti, risulta ben al di sotto del limite normativo (0.06 µg/L è il valore più alto registrato). Altri composti presenti in tracce sono: 1,2 Dicloroetano (PZ13bailer1, PZ13bailer2), 1,2 Dicloroetilene cis(z) (PZ10, PZ17bailer2), Tricloroetilene e Tetracloroetilene (PZ09bis).

Come anticipato nel paragrafo "Modalità di campionamento delle acque", per l'analisi dei VOC, oltre ai campioni prelevati in modalità dinamica, sono stati prelevati dei campioni in modalità statica prima e dopo il campionamento effettuato con la pompa in tre piezometri della rete (PZ12, PZ13 e PZ17). E stato inoltre effettuato un bianco della pompa. Tali campionamenti sono stati realizzati per verificare la possibile contaminazione del campione durante il transito dell'acqua all'interno della pompa e nelle annesse tubazioni. Questa viene fornita da una ditta esterna che la utilizza anche in altri siti di monitoraggio. La pompa e le tubazioni vengono sempre pulite dopo ogni campionamento mediante aspirazione di un certo quantitativo di acqua deionizzata. Si rammenta che già in precedenza (Terzo report trimestrale, Novembre 2020) era stata verificata una anomalia dovuta verosimilmente al sistema di sollevamento dell'acqua, nonostante le precauzioni e la pulizia degli strumenti.

I risultati analitici (Allegato 2) mostrano la presenza di tracce di BTEX in tutti i campioni prelevati, compreso il bianco della pompa. Sono invece assenti o non quantificabili nel campione dell'acqua potabile utilizzata per il bianco della pompa e nei tre campioni prelevati in modalità statica prima di calare la pompa nei piezometri (PZ12bailer1, PZ13bailer1 e PZ17bailer1). Per questi ultimi, prelevati con bailer prima dello spurgo del

piezometro, non è possibile escludere che l'assenza di composti volatili sia dovuta alla volatilizzazione degli stessi dalla colonna d'acqua. In ogni caso, i risultati sembrano avvalorare quanto ipotizzato già nel precedente report, ovvero che la presenza di tracce di BTEX e di altri composti in tracce nei campioni della rete di monitoraggio possa derivare da una non sufficiente decontaminazione della pompa.

#### 4.5 Risultati analisi del DOC

In tabella 3 vengono riportati i valori di DOC della campagna di gennaio 2021. I valori, in linea con le concentrazioni osservate nelle altre campagne (Fig.7), sono compatibili con le concentrazioni tipiche delle acque sotterranee in acquiferi alluvionali in facies fluvio-lacustre.

ID Punto	Data campionamento	DOC (mg/L)
PZ07bis	13/01/2021	1,3
PZ08bis	13/01/2021	1,6
PZ09bis	13/01/2021	1,8
PZ10	13/01/2021	2
PZ12	14/01/2021	2,2
PZ13	14/01/2021	1,6
PZ14	12/01/2021	1,5
PZ15	12/01/2021	1,4
PZ16	12/01/2021	2
PZ17	14/01/2021	1,3
BIANCO	14/01/2021	0,3

Tabella 3 – Risultati delle analisi di DOC effettuate sui campioni raccolti nella campagna di gennaio 2021

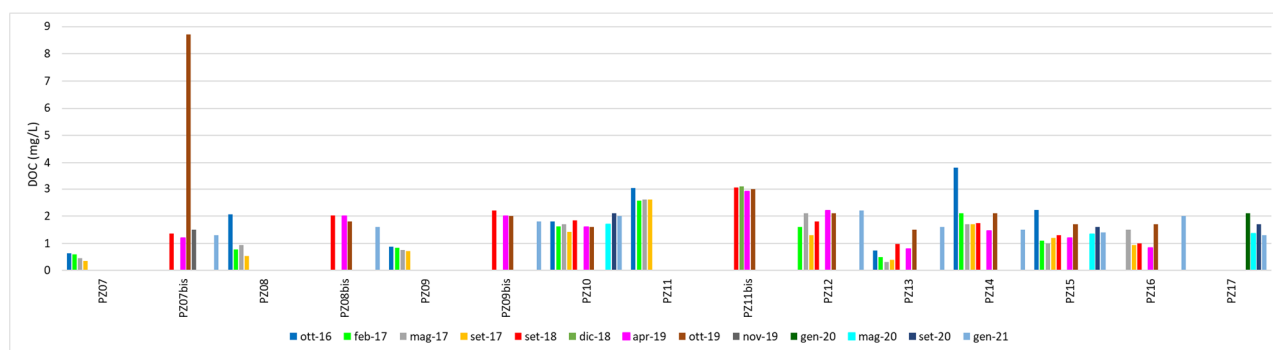


Figura 7– Andamento del DOC nel tempo (2016-2021)

#### 4.6 Analisi dei gas disciolti

Le analisi dei gas disciolti in acqua sono state svolte a cura di CNR.IGAG. I risultati sono riportati nella tabella 4. In Fig.8 è mostrato il confronto con il dato misurato ad aprile 2019. I valori più alti di CH<sub>4</sub> sono stati registrati nel PZ10. Tuttavia, il confronto con i valori registrati nel precedente monitoraggio (aprile 2019) evidenziano un dimezzamento di quest'ultimo parametro nel PZ10 e in generale una forte diminuzione in tutti i piezometri della rete di monitoraggio, ad eccezione di PZ07bis e PZ12 dove invece si osserva un modesto aumento delle concentrazioni (Fig.8). La CO<sub>2</sub> risulta in genere più alta di quanto osservato ad aprile 2019 in tutti i piezometri, tranne nel PZ10 e nel PZ16 dove si osserva una diminuzione (Fig.9). I valori più alti di CO<sub>2</sub> si osservano al PZ17.

ID punto	CO <sub>2</sub> (mg/L)	N <sub>2</sub> (mg/L)	CH <sub>4</sub> (mg/L)	O <sub>2</sub> (mg/L)	H <sub>2</sub> (mg/L)	He (mg/L)	Ne (mg/L)
PZ07bis	20,70	17,10	0,0336	4,50	4,17E-06	1,64E-05	2,74E-04
PZ08bis	12,69	16,25	0,0001	4,42	5,03E-06	1,79E-05	2,58E-04
PZ09bis	6,09	14,80	0,0005	3,89	3,05E-06	1,36E-05	2,44E-04
PZ10	47,78	37,76	0,3430	16,03	4,09E-06	4,34E-05	4,00E-04
PZ12	31,04	17,24	0,0753	4,21	2,37E-05	1,60E-05	2,63E-04
PZ13	47,62	16,02	0,0023	3,94	4,34E-06	1,50E-05	2,60E-04
PZ14	17,12	17,24	0,0121	4,00	8,01E-06	1,53E-05	3,73E-04
PZ15	18,36	17,63	0,0001	4,28	3,31E-06	1,49E-05	2,69E-04
PZ16	25,86	19,72	0,0002	4,51	1,36E-06	1,65E-05	2,72E-04
PZ17	64,05	15,40	0,0001	3,65	6,51E-06	1,52E-05	3,11E-04

Tabella 4 – Gas disciolti in acqua a gennaio 2021

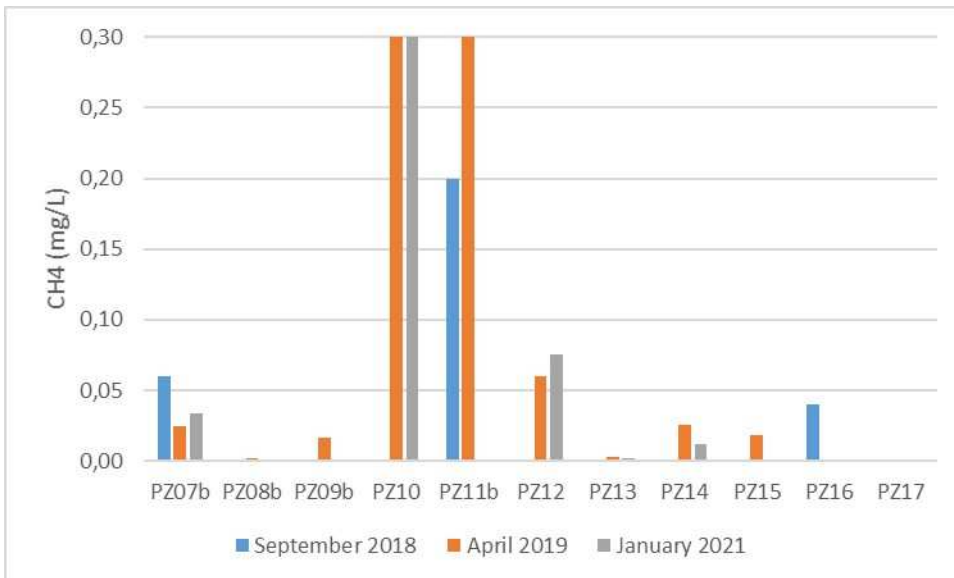
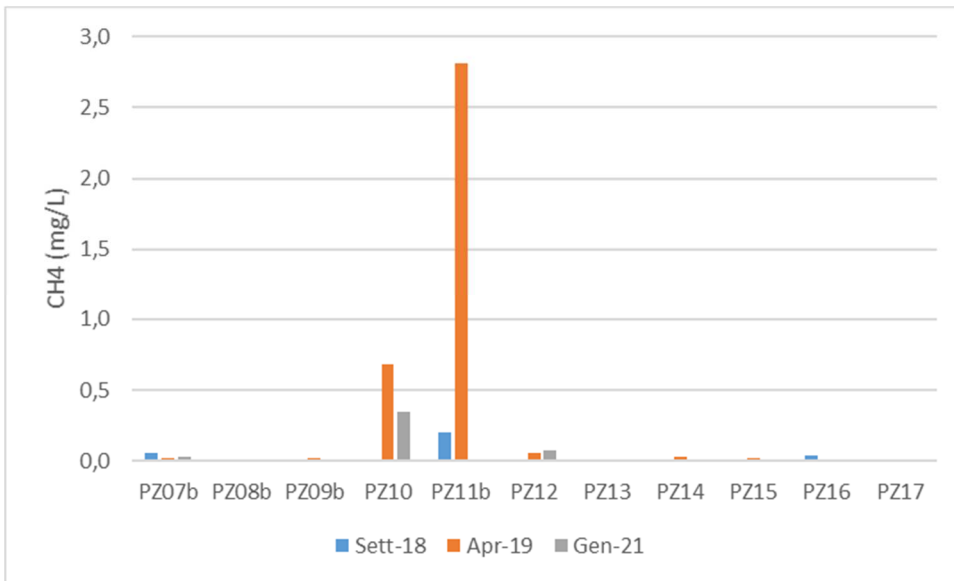


Figura 8 – CH<sub>4</sub> disciolto in acqua. In basso uno zoom del grafico per apprezzare le concentrazioni più basse



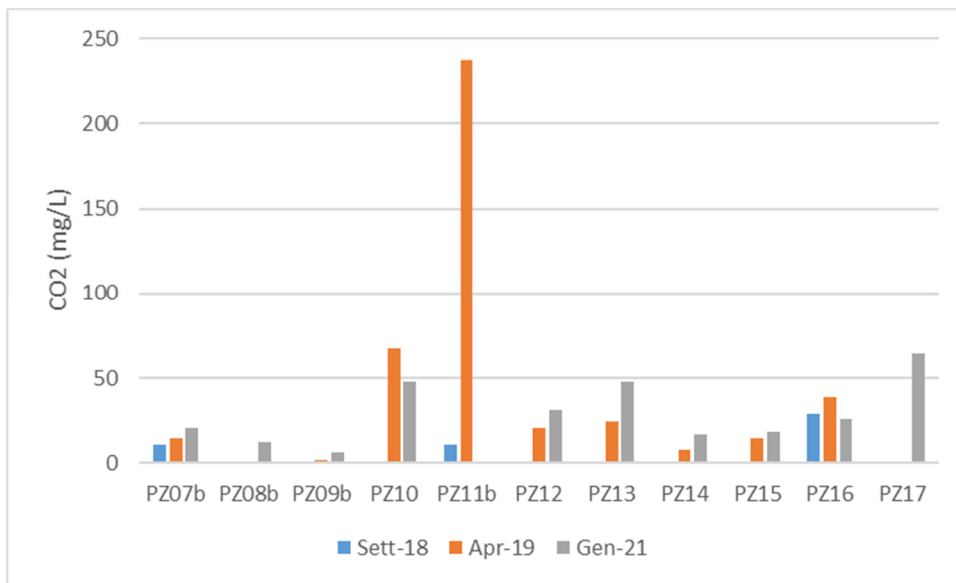


Figura 9 – CO<sub>2</sub> disciolta in acqua

#### 4.7 Studio delle misure dei gas in testa pozzo (dati MAD-GRASI)

In seguito ai risultati dei precedenti studi (CNR-IRSA, Report conclusivo, settembre 2019) è emersa l'importanza del monitoraggio dei gas di discarica (metano e CO<sub>2</sub>) nei testa-pozzo, segnale della migrazione dei gas dal corpo discarica alla falda. Il gas può essere rilasciato dalla falda all'interno del piezometro dove si accumula quando questo è correttamente chiuso con l'apposito tappo. Il gas di discarica disciolto nelle acque sotterranee può favorire i processi redox che portano al rilascio di arsenico, ferro e manganese dalle rocce. A tal fine, e per ottemperare le prescrizioni della Determina della Regione Lazio G17464 12/12/2019, la MAD s.r.l., a partire da gennaio 2020, provvede a svolgere mensilmente l'autocontrollo del metano presente in testa pozzo. Il monitoraggio viene effettuato dalla ditta GRASI s.r.l. con analizzatore SOV/TOC 2001/C (analizzatore portatile GC/FID). I risultati del monitoraggio sono stati acquisiti da CNR-IRSA (tabella 5), elaborati graficamente e riportati nelle figure 10 e 11.

In figura 10 è raffigurato l'andamento della concentrazione di metano nei piezometri da gennaio 2020 a gennaio 2021 (escluso aprile 2020 per emergenza COVID-19, 12 valori). È evidente una rapida decrescita dei valori tra gennaio e maggio/giugno, che poi si stabilizzano su valori generalmente inferiori a 10 mg/m<sup>3</sup>, con alcune brevi impennate fino a 30 mg/m<sup>3</sup> in particolare a Dicembre 2020.

L'analisi delle serie temporali, effettuata con il test non parametrico di Mann-Kendall, (Fig. 11) mostra un trend discendente statisticamente significativo ai PZ7bis, PZ10 e PZ17 (livello di confidenza > 90%). Il PZ10 inoltre mostra un rialzo ad ottobre 2020 seguito da una nuova serie discendente. Le altre serie di dati mostrano trend nullo o non statisticamente significativo.

Rispetto a quanto osservato fino ad ottobre 2020 e riportato nel precedente report, si osserva una diminuzione dei livelli di confidenza in tutti i trend discendenti, dovuta ad un aumento delle concentrazioni di metano in testa pozzo in diversi piezometri registrate nei mesi di ottobre 2020 (PZ10, PZ15), novembre 2020 (PZ07bis, PZ10, PZ12, PZ15, PZ16), dicembre 2020 (PZ08bis, PZ09bis, PZ15) e gennaio 2021 (PZ13).

Le variazioni osservate, che possono essere legate alle specifiche attività di coltivazione e/o costruzione che afferiscono alle aree di influenza dei piezometri, suggeriscono di proseguire il monitoraggio mensile del metano in testa pozzo e l'analisi dei trend anche al fine di monitorare l'efficienza del sistema di captazione.

ID_punto	CH <sub>4</sub> (mg/m <sup>3</sup> )											
	gen-20	feb-20	mar-20	mag-20	giu-20	lug-20	ago-20	set-20	ott-20	nov-20	dic-20	gen-21
PZ07bis	428	113,5	22,7	17,1	34,6	6	15,8	11,3	11,4	20,2	8,9	17,2
PZ08bis	24,5	17,3	5,6	3,7	2,4	3,7	3,4	3,6	6,6	4,8	18,5	12
PZ09bis	41,8	11,1	4,9	3,5	2,5	3,8	3,8	4,3	4	3,7	29,7	8,1
PZ10	45,1	31,1	19,2	7,4	1,8	3,7	4,5	3,9	20,9	14,6	7,5	3,2
PZ12	20,4	9,5	6,4	3,2	2,2	3,4	5,3	4,5	3,9	13,6	4	7,7
PZ13	46,9	11,5	7,4	8,2	2,5	4,2	9,2	3,2	5,1	9,9	5,6	30,2
PZ14	6	4,4	2,7	1,5	2,6	4,7	4,3	3,3	2,5	4,3	3,7	4,8
PZ15	17,6	10,6	1,96	3,3	4,2	3,1	20,7	5,6	14,9	12,5	25,3	4,6
PZ16	8,7	3,6	8,6	1,3	2,2	2,2	3,5	2,4	2,5	11,1	3,4	3,4
PZ17	12,5	26,1	13,8	4,8	8,4	15,4	6,6	1,8	7,4	3,1	6,9	4,8

Tabella 5 – CH<sub>4</sub> misurato in testa pozzo da gennaio 2020 a gennaio 2021

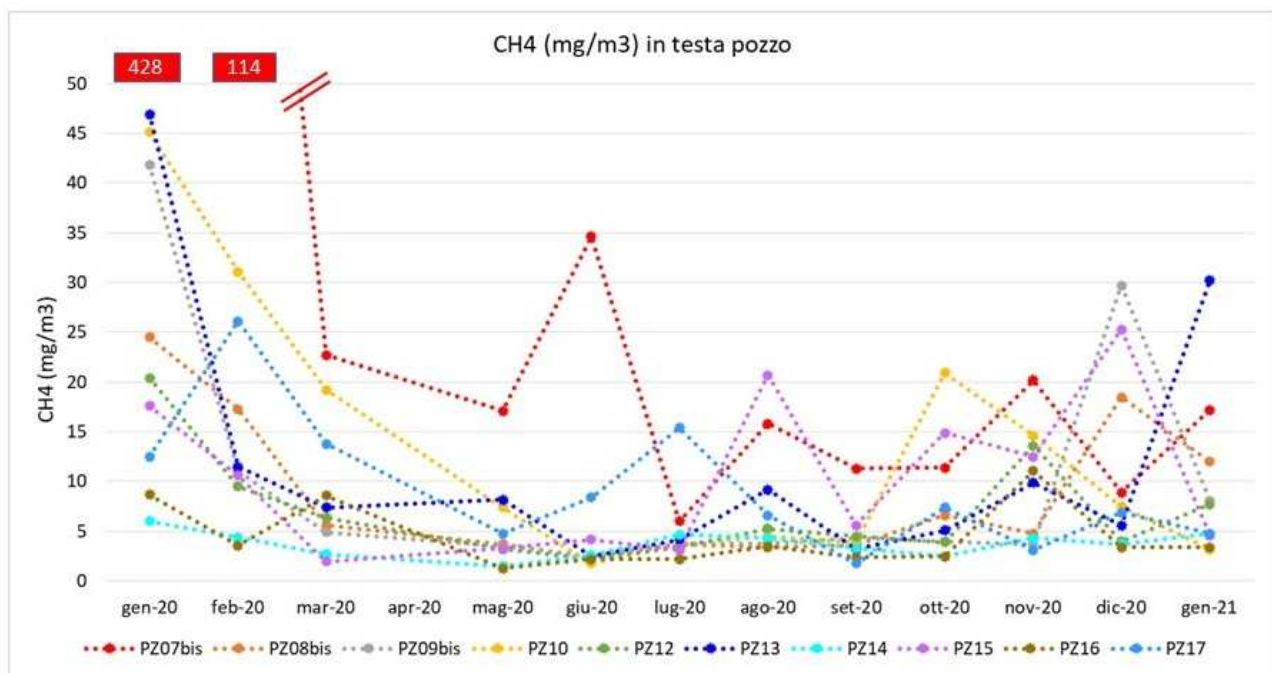


Figura 10 – Andamento della concentrazione di CH<sub>4</sub> in testa pozzo da gennaio 2020 a gennaio 2021. I dati relativi al piezometro PZ07bis di gennaio 2020 e febbraio 2020 sono fuori scala e riportati in etichetta.

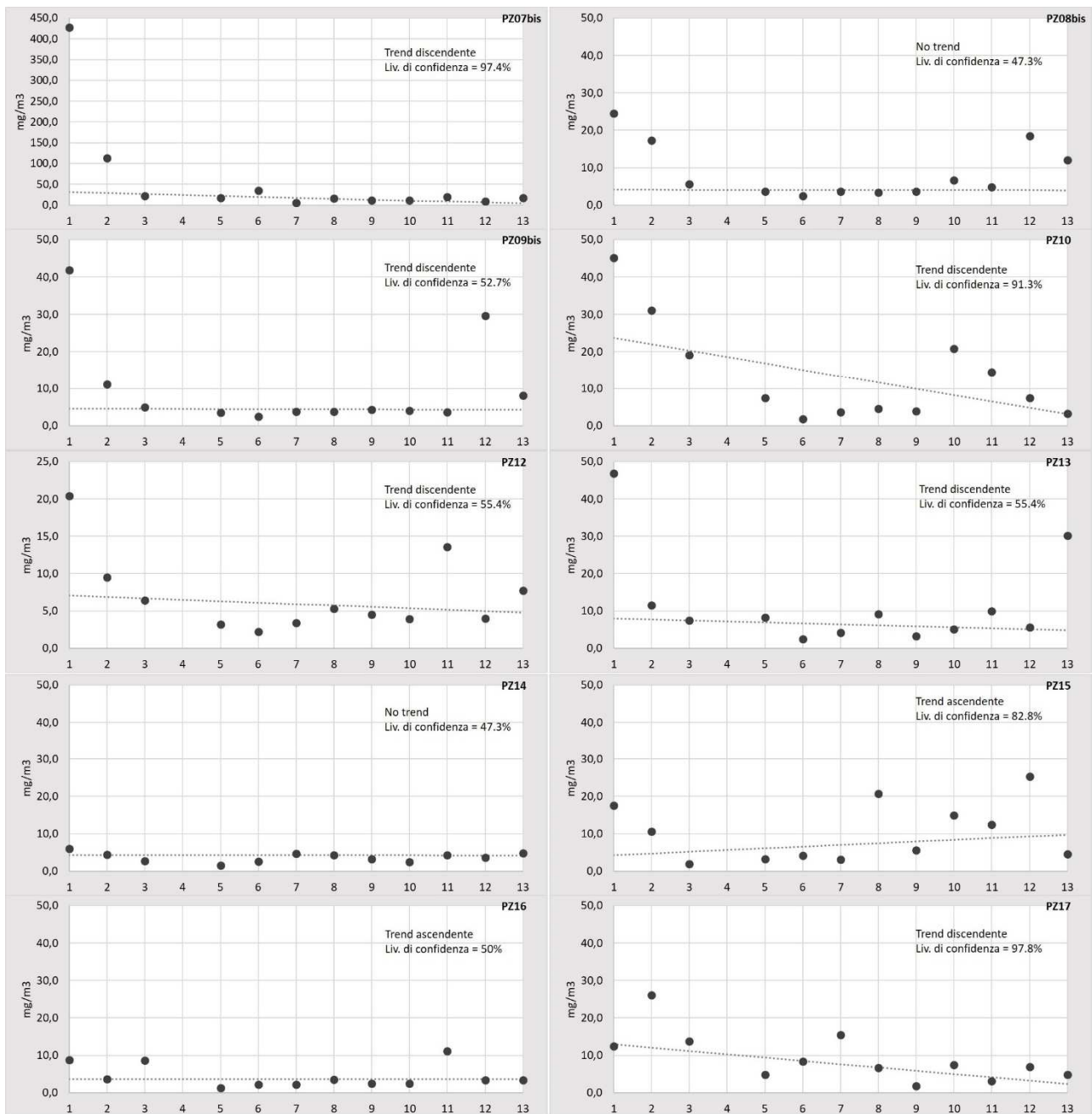


Figura 11 – Analisi dei trend del metano misurato in testa pozzo dalla ditta GRASI S.r.l. da gennaio 2020 a gennaio 2021.

## 5 - Discussione dei risultati e analisi della evoluzione temporale di As, Fe e Mn

Come già esposto in report precedenti (Report Finale, Gennaio 2018 e Report conclusivo, Settembre 2019), l'acquifero investigato è costituito da sedimenti lacustri prevalentemente argillosi e limosi, con frequente materiale torboso sin-sedimentario e almeno un orizzonte sabbioso-ghiaioso, di spessore variabile da qualche decimetro a pochi metri, osservato in tutte le perforazioni eseguite (nei PZ08bis PZ09bis è però di spessore molto esiguo) e quindi con probabile continuità laterale quanto meno nel settore indagato. La falda monitorata, generalmente in pressione, è contenuta in questo orizzonte ed ha caratteristiche proprie di

anossia, tipiche delle acque sotterranee in queste ambientazioni geologiche. Inoltre, data l'assenza di evidenti emergenze delle acque sotterranee nei dintorni, si presume che la portata di questa falda, quindi anche la velocità di flusso, in condizioni indisturbate sia estremamente modesta.

In precedenza (Report di Novembre 2018) era stata analizzata la matrice solida nei sondaggi dei piezometri PZ07bis, PZ08bis, PZ09bis, PZ11bis (digestione del solido e analisi del digestato, per metodi e risultati vedi il report citato). I risultati confermavano la presenza nei diversi orizzonti del sottosuolo di tenori di Fe, Mn e As con elevata variabilità, che raggiungevano anche concentrazioni rilevanti. In particolare l'arsenico risultava particolarmente arricchito nei livelli torbosi (226 mg/kg nel campione di torba analizzato proveniente dal PZ07bis). Il carbonio organico di questo livello è risultato costituire il 9.5% della matrice solida. Questo confermava la elevata disponibilità geogenica sia dei tre elementi in esame sia del C organico di origine sedimentaria laddove le torbe erano più frequenti. Questo livello torboso è stato riconosciuto in gran parte dei sondaggi effettuati nell'impianto dal 2016 al 2019. Il recente Foglio Geologico CECCANO (1:50.000) menziona un livello torboso e lignitifero particolarmente abbondante e continuo che costituisce un livello guida alla base del subsistema di Pontecorvo (LRN2) cioè al passaggio con il sottostante Subsistema di Forma Quesa (LRN1) nel Sistema del Lago Lirino (Pleistocene medio), che potrebbe corrispondere al livello riconosciuto nel sito.

A questo quadro geologico, di per sé favorevole al rilascio in soluzione acquosa degli elementi suddetti, si aggiunge la circolazione del gas di scarica, inizialmente ipotizzata come meccanismo di enfaticazione dei processi naturali, la cui presenza è stata dimostrata con le analisi dei gas disciolti in acqua e del gas in testa pozzo. Rammentiamo che quest'ultimo si intrappolerebbe nel piezometro chiuso con tappo a seguito del rilascio dall'acqua che risale nel piezometro attraverso la sezione filtrante della tubazione in PVC.

È noto dalla letteratura che la degradazione di materiale organico attraverso la fermentazione e la metanogenesi può creare condizioni riducenti (ad esempio quello che avviene normalmente all'interno dei bacini di raccolta della discarica, o che potrebbe avvenire nel sottosuolo e nella falda in corrispondenza di perdite di percolato) e questo può portare alla dissoluzione riduttiva degli ossi-idrossidi di Fe(III) con conseguente rilascio di arsenico. Questo può avvenire in presenza di C sia nella matrice solida che proveniente da una fase gassosa disciolta in acqua. Recenti esperimenti in laboratorio (Gradowska et al 2020) mettono a confronto il rilascio di As e Fe in soluzione acquosa dalla matrice solida in presenza/assenza di CH<sub>4</sub>, e in presenza/assenza di batteri, dimostrando che la presenza di una comunità batterica opportunamente stimolata con CH<sub>4</sub> gassoso che funge da donatore di elettroni riduce il Fe(III) a Fe(II) e ne provoca la dissoluzione riduttiva con conseguente rilascio di Fe e As.

L'evoluzione dei valori di Fe, As e Mn in falda sarebbe in questo quadro determinata dalle condizioni naturali della falda (che dovrebbero essere relativamente stazionarie) e dalla circolazione di gas di scarica contenente metano, CO<sub>2</sub> e tracce di altre sostanze tra cui VOC, che portano ulteriore sostanza organica a disposizione dei processi biogeochimici.

Nelle figure da 12 a 15 sono mostrati i dati di As, Fe e Mn analizzati nei piezometri della rete nelle diverse campagne di misura. Le serie iniziano nel 2016 (PZ10, PZ12, PZ14, PZ15), 2017 (PZ16) e 2018 (PZ07bis, PZ08bis, PZ09bis). Il PZ11, PZ11bis e PZ17 rappresentano una sequenza temporale iniziata nel 2016 rappresentativa dello stesso settore della falda.

In generale si osserva una tendenza alla diminuzione della concentrazione di As in diversi punti della rete, in particolare in quelli dove erano stati osservati valori elevati (oltre 200 - 300 µg/L) che non sono stati rilevati nelle ultime tre campagne (maggio 2020, ottobre 2020 e gennaio 2021). Nei PZ08bis e PZ09bis è stato

osservato un aumento ad aprile 2019, seguito però da una diminuzione nelle campagne successive. Al PZ12 i valori di As sono relativamente stazionari, compresi tra circa 70 µg/L e 110 µg/L.

Il ferro ha un trend stazionario (PZ10, PZ12) o in flessione (PZ8bis, PZ15 e PZ17) ma è invece in aumento significativo nel PZ07bis e nel PZ13, dove invece l'arsenico è rispettivamente in diminuzione o stazionario su valori contenuti.

La concentrazione del Mn in generale è relativamente stazionaria; si osserva tuttavia un trend in diminuzione nei PZ09bis, PZ15 e PZ17, mentre nei PZ08bis e PZ13 il valore di gennaio 2021 mostra un aumento repentino.

Il PZ15 mostra un decremento sia per As che per Fe e Mn, il PZ16 un netto e brusco calo per l'arsenico e stazionarietà di Fe e Mn.

In figura 15 sono infine messi a confronto i PZ11, PZ11bis e PZ17 che esprimono in sequenza temporale la variazione avvenuta all'estremità SE del sito. Si osserva come le concentrazioni dei tre elementi, che avevano subito l'aumento parossistico al PZ11bis (descritto ampiamente nel Report conclusivo, Settembre 2019 e nel 1° Report trimestrale, Febbraio 2020), sono poi ridiscesi al PZ17 dopo un primo valore elevato.

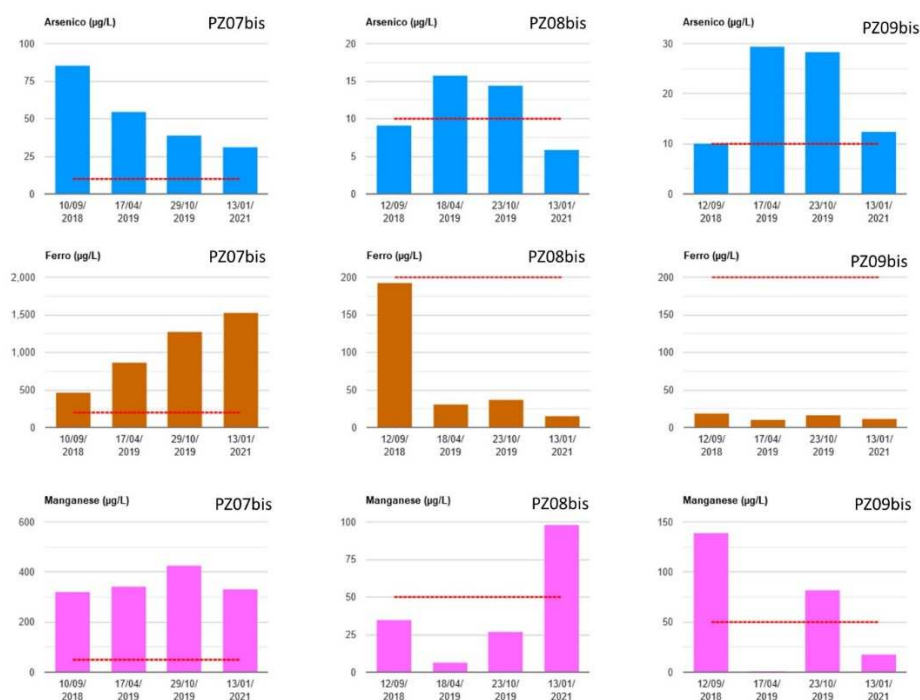


Figura 12 – Andamento dell'arsenico, ferro e manganese nei diversi campionamenti effettuati da CNR.IRSA nei punti della rete di monitoraggio. PZ07bis, PZ08bis, PZ09bis

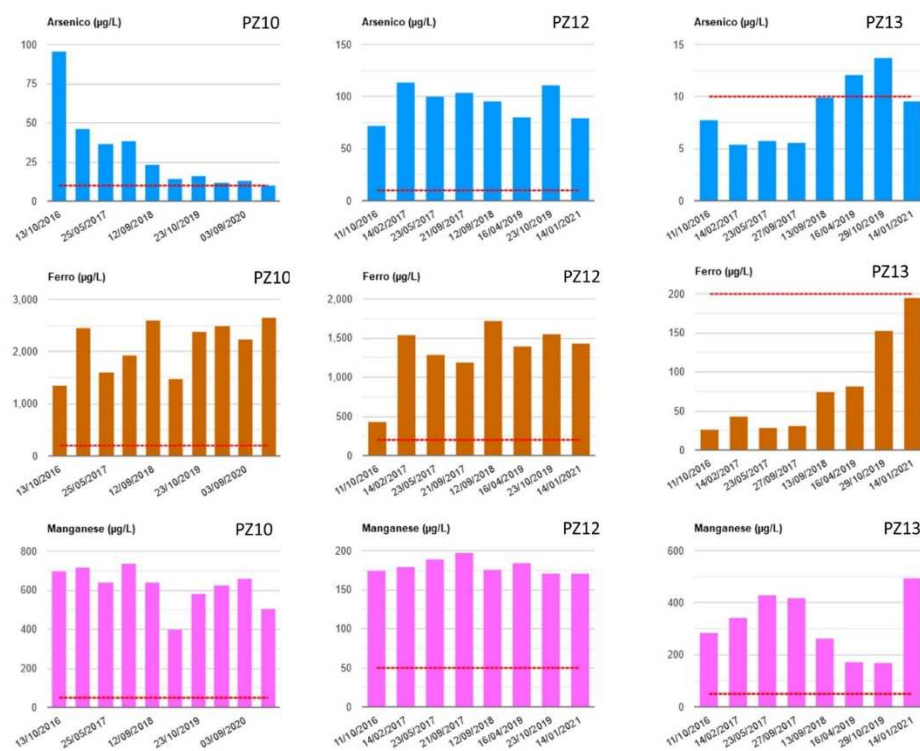


Figura 13 – Andamento dell'arsenico, ferro e manganese nei diversi campionamenti effettuati da CNR.IRSA nei punti della rete di monitoraggio PZ10, PZ12, PZ13.

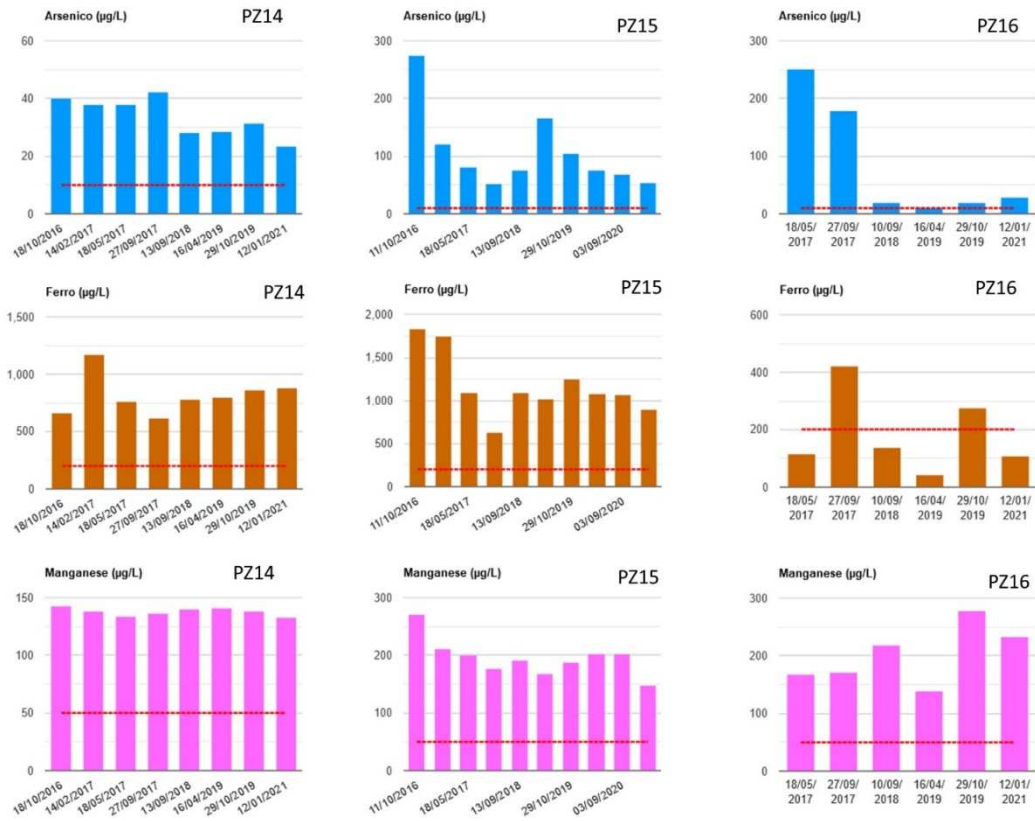


Figura 14 – Andamento dell'arsenico, ferro e manganese nei diversi campionamenti effettuati da CNR.IRSA nei punti della rete di monitoraggio. PZ14, PZ15, PZ16

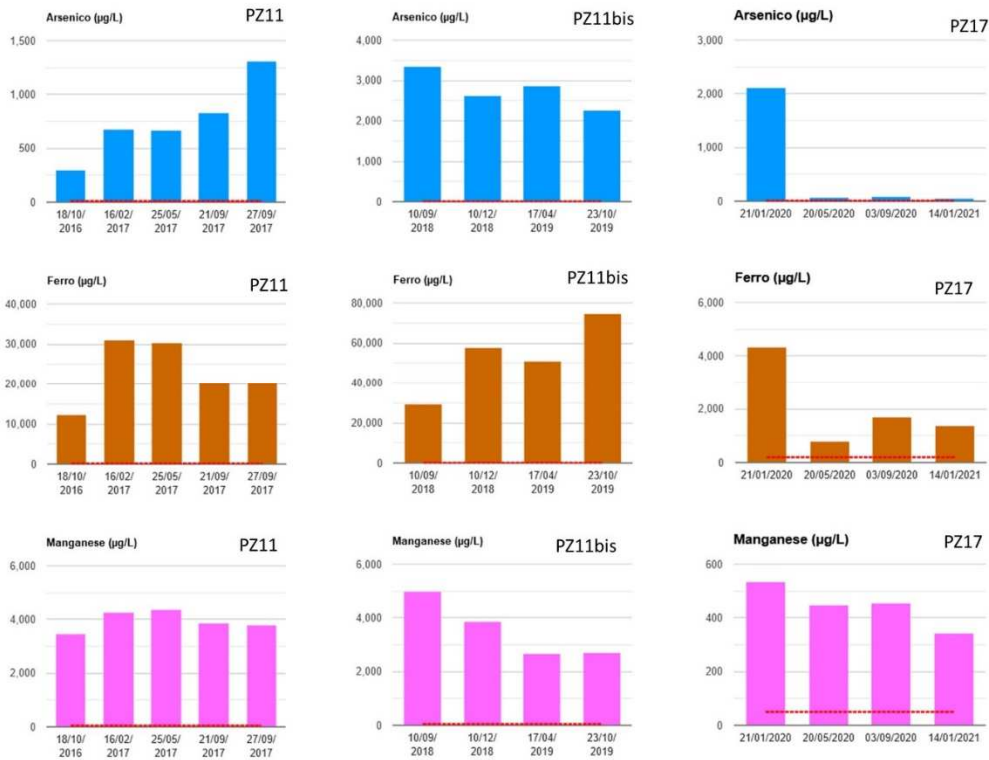


Figura 15 – Andamento dell'arsenico, ferro e manganese nei diversi campionamenti effettuati da CNR.IRSA nei punti della rete di monitoraggio. PZ11 e PZ11bis (non più attivi), PZ17

Per evidenziare la eventuale correlazione tra i valori di As e CH<sub>4</sub> questi sono stati rappresentati tramite grafici a dispersione. In particolare, sono riportate le concentrazioni dei due parametri in scala logaritmica (Fig. 16), una rappresentazione necessaria a causa dell'evidente asimmetria delle distribuzioni e delle varianze differenti dei dati. Dai grafici log-log si intuisce una correlazione positiva tra i valori di As e metano nella campagna di aprile 2019. Tale correlazione diretta viene a perdersi nella campagna di gennaio 2021.

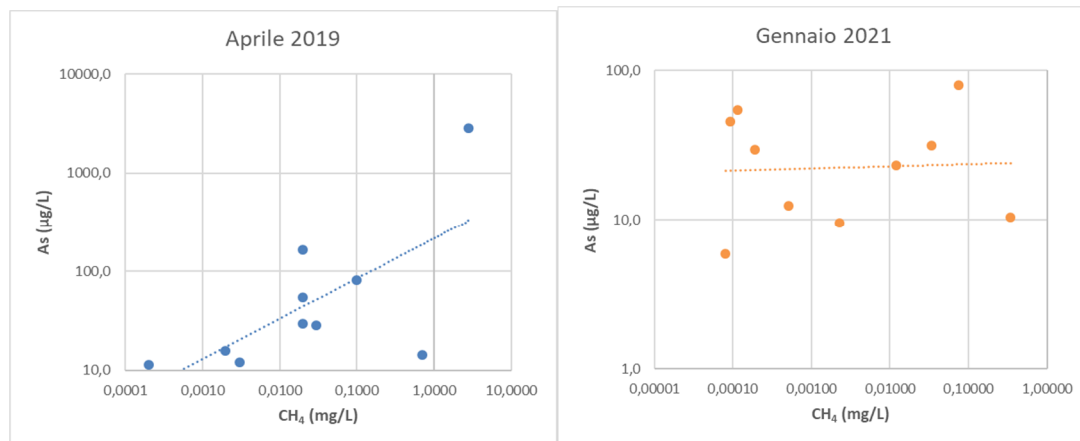


FIG. 16 - Grafico di correlazione As-CH<sub>4</sub> per le campagne di aprile 2019 e gennaio 2021. I valori sono rappresentati in scale logaritmiche.

Gli stessi valori di concentrazione sono stati trasformati in ranghi (Fig. 17) in modo da valutare il coefficiente di correlazione di Spearman  $r_s$ . Si tratta di un indice non parametrico che permette di valutare la forza del rapporto tra due variabili quando le assunzioni per il modello di correlazione lineare ( $r$ ) non sono soddisfatte. In particolare si ricorre all'indice  $r_s$  quando la distribuzione delle variabili X e Y non risulta normale o quando le sottopopolazioni dei valori di X o Y non risultino avere la stessa varianza. Inoltre tale indice non risente dell'effetto di eventuali valori anomali che potrebbero falsare la correlazione (es. PZ11bis). L'indice assume valori tra  $-1$  e  $+1$ , in funzione del tipo e della forza della correlazione. Nella campagna di aprile 2019 l'indice  $r_s$  calcolato è pari a 0.6, ad indicare una correlazione positiva statisticamente significativa per un livello di significatività standard del 5% ( $\alpha=0.05$ ). Come già accennato tale correlazione non è invece osservabile nella campagna di gennaio 2021 ( $r_s = 0.1$ ).

Questi risultati permettono quindi di ipotizzare un'influenza della circolazione di metano sulle concentrazioni di As misurate nelle acque sotterranee, un effetto non più osservabile a distanza di due anni negli stessi punti campionati.

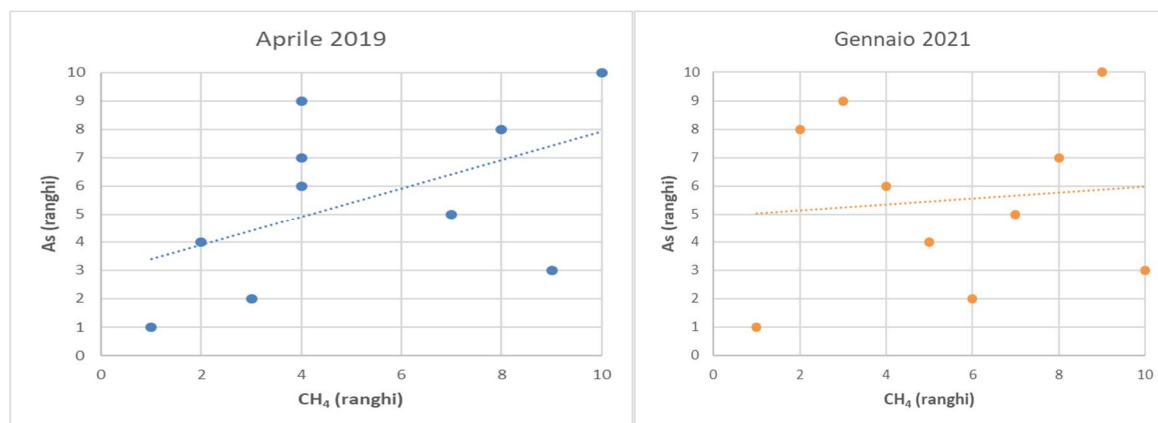


FIG. 17 - Grafico di correlazione per ranghi As-CH<sub>4</sub> per le campagne di aprile 2019 e gennaio 2021.



## 6 - Proposta di livelli di guardia per la rete di monitoraggio

L'obiettivo della rete di monitoraggio delle acque sotterranee è di (DLgs 36/03 all'allegato II par. 5.1) "rilevare tempestivamente eventuali situazioni di inquinamento delle acque sotterranee sicuramente riconducibili alla discarica, al fine di adottare le necessarie misure correttive." Si tratta quindi di individuare ed intercettare eventuali problemi all'impianto e porvi tempestivamente rimedio. Il DLgs 36/2003 introduce il concetto di livelli di controllo che "devono essere determinati in base alle variazioni locali della qualità delle acque freatiche" e dei livelli di guardia: "In particolare, in funzione della soggiacenza della falda, delle formazioni idrogeologiche specifiche del sito e della qualità delle acque sotterranee dovrà essere individuato il livello di guardia per i vari inquinanti da sottoporre ad analisi. In caso di raggiungimento del livello di guardia è necessario adottare il piano d'intervento prestabilito, così come individuato nell'autorizzazione; è necessario altresì ripetere al più presto il campionamento per verificare la significatività i dati." È evidente quindi che i valori da considerare nel monitoraggio delle acque di falda sono i livelli di controllo e di guardia definiti dal DLgs 36/2003 da individuare localmente.

Il documento RECONnet (2016) sottolinea che per "rilevare tempestivamente eventuali situazioni di inquinamento", è utile riconoscere "variazioni significative della qualità dell'acqua", e propone una metodologia per individuare degli indicatori (sostanze mobili, la cui concentrazione nel percolato è significativamente più alta che nella falda) che permettano di intervenire tempestivamente con le misure appropriate. La metodologia proposta da RECONnet (2016) prevede la definizione del modello concettuale del sito (caratterizzazione del percolato; caratterizzazione degli acquiferi inclusa la concentrazione di fondo, sorgenti di contaminazione e vie di migrazione); scelta dei markers più appropriati (in funzione della mobilità delle sostanze, concentrazione differenziale percolato/falda, incorrelazione con altre sostanze individuate come marker). Sui marker così individuati vengono calcolate le soglie di controllo e di guardia, vengono definiti i criteri di valutazione e la matrice degli interventi. Il piano di intervento individua le azioni da intraprendere in caso di superamento dei livelli di controllo e/o guardia contemporaneamente per tutti i marker individuati o in modo persistente per uno o più marker. La differenza sostanziale tra la metodologia di calcolo sopraindicata e quella proposta da ISPRA (2009) e SNPA (2018), che stima le concentrazioni di fondo calcolando un percentile della distribuzione dei dati preselezionati, risiede nella finalità: nel caso del fondo, infatti, tale metodologia viene utilizzata per individuare i valori (superiori alle CSC) da utilizzare al posto delle CSC nel caso in cui la maggior concentrazione di determinate sostanze sia causata da fattori naturali o da inquinamento diffuso.

RECONnet (2016) propone di utilizzare, come soglia di controllo, il margine superiore dell'intervallo di confidenza relativo all'indice di tendenza centrale più adeguato alla distribuzione:

- per distribuzioni normali o quantomeno simmetriche, si utilizza come indice la media, utilizzando come stimatore un metodo parametrico;
- se la distribuzione è asimmetrica si ricorre invece alla mediana, utilizzando come stimatore un metodo non parametrico.

Propone invece di utilizzare i seguenti criteri per il calcolo del livello di guardia:

- $\text{media} + 1,645 \cdot S$  (nel caso di distribuzione vicina alla normale  $\approx 5\%$  prob. di superamento) – distribuzione simmetrica; dove:  $S$  = deviazione standard campionaria.
- 90° o 95° percentile (con distribuzioni log-normali  $\approx 10\%$  o  $5\%$  prob. di superamento) – distribuzione asimmetrica;

RECONnet (2016) non esplicita come trattare i dati del monitoraggio, si presume che si faccia riferimento all'intera serie di dati di tutta la rete, derivanti dal monitoraggio degli acquiferi nel periodo di osservazione "ante-operam".

In questa analisi ci troviamo a definire dei livelli di guardia per gli elementi As, Fe e Mn che nel sito in esame eccedono frequentemente le CSC stabilite da Dlgs 152/2006, non rappresentative della situazione locale in cui la matrice solida ricca di ossi-idrossidi di Fe e Mn, a cui è associato l'As, rilascia facilmente tali elementi nell'acqua di falda. Per tale scopo utilizziamo i dati relativi al monitoraggio sulla rete attiva con l'impianto in funzione poiché i dati ante operam (precedenti quindi al 2004) non sono disponibili e comunque non sarebbero confrontabili con la rete di monitoraggio attuale, attivata a partire dal 2016. Tuttavia, con esclusione del PZ11/11bis che ha chiaramente risentito degli effetti della circolazione del gas di discarica e non è più attivo, le serie dei valori di ciascun piezometro a disposizione indicano un impatto modesto o nullo delle attività del sito e limitato ad una modesta interazione col gas di discarica, fenomeno che sembra essersi ridotto e stabilizzato (se si escludono alcune locali variazioni repentine). Si considerano quindi i valori più recenti (da settembre 2018), quando la rete era ormai definita (ad eccezione del PZ17), come utilizzabili per il calcolo dei livelli di guardia per questi tre elementi (riportati in Allegato 5). Per ciascun piezometro sono stati quindi calcolate media, mediana e 95° percentile per gli elementi in esame (tabella 6). I dati utilizzati variano da N=4 a N=6 per ciascun piezometro. Inoltre in tabella 7 sono riportate le stesse statistiche, più il 90° percentile, per tutti i dati di ciascun parametro (N=44). Nelle figure da 18 a 20 sono mostrati i dati relativi a ciascun parametro, accorpati per piezometro, tramite box plot. Questi diagrammi esprimono in modo sintetico la distribuzione dei dati e i valori medi e mediani relativi a ciascun punto di monitoraggio.

Si premette che i dati relativi al solo PZ17 risentono di un unico campionamento (gennaio 2020) in cui i valori dei parametri risultavano molto più elevati di quelli monitorati successivamente. Pertanto solo per quel piezometro sarebbe opportuno scartare il dato di gennaio 2020 ed eventualmente integrarlo ed aggiornarlo con i dati relativi a successivi monitoraggi. Peraltro tale piezometro non è al momento inserito nel PMeC.

Le serie dei 44 dati non risultano normali per nessuno dei tre parametri (Shapiro-Wilk test), mentre le serie relative alle mediane dei valori dei singoli piezometri lo sono per Fe e Mn, non per l'As che presenta una distribuzione sigmoideale.

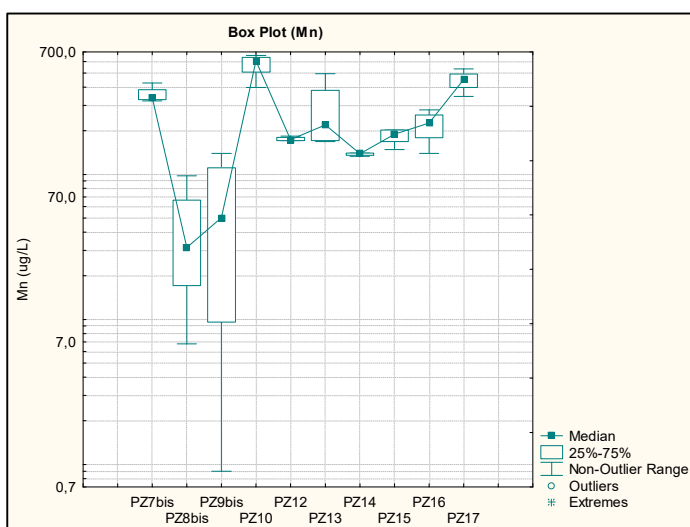


Fig.18 – Box plot relativo al manganese

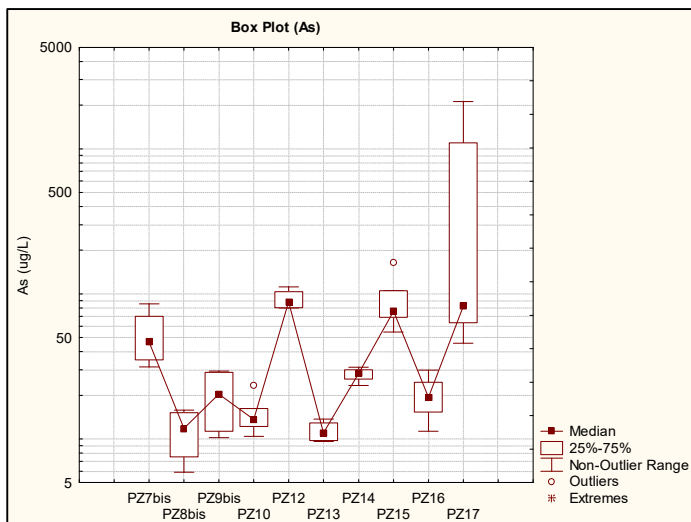


Fig.19 – Box plot relativo all'arsenico

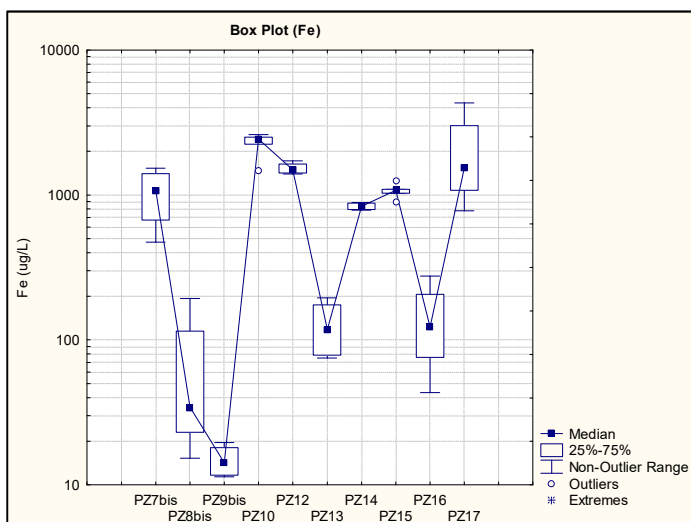


Fig.20 – Box plot relativo al ferro

Nella individuazione di livelli di guardia per gli elementi in esame si prospettano due alternative. La prima, più articolata ma con maggiore attenzione alle variazioni spaziali dei parametri in esame, vede il calcolo di un indicatore pari al 95° percentile per ciascun piezometro, applicato al medesimo piezometro. In questo modo si stabilirebbero valori specifici per ciascun punto di monitoraggio. La seconda modalità, come suggerito dalla metodologia RECONnet (2016), vede il calcolo di un indicatore sull'intera serie dei dati, applicato all'insieme della rete. In questo caso si può a sua volta procedere calcolando un indicatore appropriato (media+1.645\*S per le distribuzioni normali; 90° o 95° percentile per le non normali) per i 10 valori rappresentativi dei piezometri (Tab.6) ovvero il 90° o il 95° percentile dei valori con distribuzione non normale (N=44) rappresentativi dell'insieme del sito (Tab.7). Come si può osservare dal confronto delle tabelle 6 e 7, le differenze sono contenute, a riprova che tali stimatori sono relativamente robusti.

	Mn				Fe				As			
	#	mediana	media	95 perc	#	mediana	media	95 perc	#	mediana	media	95 perc
Pz7bis	4	337.6	355.9	<b>414.3</b>	4	1071.0	1036.7	<b>1493.2</b>	4	46.8	52.6	<b>80.8</b>
Pz8bis	4	31.3	41.9	<b>88.6</b>	4	34.2	69.2	<b>169.7</b>	4	11.9	11.4	<b>15.6</b>
Pz9bis	4	50.4	60.3	<b>130.9</b>	4	14.2	14.9	<b>19.1</b>	4	20.4	20.1	<b>29.2</b>
Pz10	6	606.5	570.0	<b>655.6</b>	6	2423.6	2280.6	<b>2579.8</b>	6	13.6	14.9	<b>21.6</b>
Pz12	4	173.5	175.5	<b>182.8</b>	4	1492.7	1525.3	<b>1693.8</b>	4	88.2	91.9	<b>109.1</b>
Pz13	4	219.0	275.3	<b>460.4</b>	4	117.8	126.4	<b>188.7</b>	4	11.0	11.3	<b>13.5</b>
Pz14	4	139.1	138.0	<b>140.6</b>	4	837.0	836.9	<b>885.0</b>	4	28.4	27.9	<b>30.9</b>
Pz15	6	189.3	183.2	<b>202.0</b>	6	1078.5	1070.0	<b>1209.5</b>	6	76.1	91.1	<b>150.7</b>
Pz16	4	226.0	217.7	<b>272.2</b>	4	122.6	141.2	<b>255.2</b>	4	19.4	20.0	<b>28.2</b>
Pz17	4	451.5	445.4	<b>521.5</b>	4	1535.3	2042.6	<b>3928.7</b>	4	82.5	582.2	<b>1812.9</b>
media		242.4	246.3			872.7	914.4			39.8	92.3	
mediana		204.1	200.4			954.0	936.8			24.4	24.0	
Dev. Std		178.2	168.4			808.6	836.7			31.2	174.9	
90perc		467.0	457.8			1624.1	2066.4			83.1	140.9	
95perc		536.7	513.9			2023.8	2173.5			85.6	361.5	
media+1.645*S		535.5	523.3			2202.8	2290.7			91.1	380.0	

Tabella 6 – Media, mediana e 95° percentile calcolati per ciascun piezometro. Media, mediana, deviazione standard. 90° e 95° percentile, media+1.645\*S per i valori mediani e medi dei piezometri. # = N (numero dei dati)

media	µg/L	258	984	88.8
mediana	µg/L	189	879	28.5
dev st	µg/L	181	938	315.1
90 perc	µg/L	<b>525</b>	<b>2349</b>	<b>93</b>
95 perc	µg/L	622	2494	111
media+1.645*S	µg/L	556	2526	607.1

Tabella 7 – Media, mediana, deviazione standard, percentili, media+1.645\*S (deviazione standard) per ciascun parametro, calcolati per tutti i dati (N=44) considerati nel calcolo dei livelli di guardia (Allegato 4).

In sintesi, volendo applicare le soglie ai singoli punti di monitoraggio si raccomanda di utilizzare il 95° percentile della serie di ciascun piezometro riportati in grassetto nella tabella 6. Poiché nel calcolo sono stati utilizzati solo i valori derivanti dal monitoraggio effettuato da CNR.IRSA tali valori possono essere rivisitati utilizzando i dati dell'auto-monitoraggio svolto dalla MAD s.r.l. in altri mesi dell'anno a partire da settembre 2018.

Se si decide di applicare un solo livello di guardia alla scala di sito, utilizzando i dati aggregati per singola stazione, si raccomanda di utilizzare la media+1.645\*S (valori in corsivo nella tabella 6) relativi alle mediane dei dati di ciascuna stazione (poiché i dati delle singole stazioni possono essere anche fortemente asimmetrici).

Se si decide di applicare un solo livello di guardia per ciascun parametro alla scala di sito, utilizzando l'intera serie dei dati, data la distribuzione fortemente asimmetrica delle serie di dati, si raccomanda di utilizzare il 90° percentile riportato per ciascun parametro in grassetto nella tabella 7.

Nelle figure 21, 22 e 23 sono messi a confronto i valori osservati in ciascun piezometro con le diverse soglie così individuate. Come si osserva per ogni soglia si verificano dei superamenti. Questo è un aspetto insito nella metodologia proposta poiché le soglie derivano da un'analisi statistica della serie spazio-temporale, e il

concetto stesso di percentile indica una probabilità di superamento della stessa (5 o 10% a seconda se si usa il 95° o il 90°). Pertanto, nell'applicare le soglie va considerata la normale fluttuazione della concentrazione in falda delle sostanze nel tempo.

Il già citato RECONnet (2016), che mira a individuare contaminazioni della falda dovute a perdite di percolato, propone di considerare la variazione contemporanea dei marker individuati, poiché ritiene di scarsa utilità di seguire le singole fluttuazioni del singolo in quanto un'eventuale perdita di percolato provocherebbe l'innalzamento contemporaneo delle sostanze più mobili presenti in modo massiccio nel percolato e tra queste i marker scelti. Ritiene quindi significativo considerare come "segnali rilevanti" solo incrementi di concentrazione simultanei e persistenti delle sostanze individuate come marker.

Il caso in esame differisce da quanto proposto da RECONnet (2016) poiché le sostanze su cui si stanno elaborando dei livelli di guardia difficilmente potrebbero essere selezionati come traccianti dell'arrivo di percolato a causa della loro modesta mobilità, mentre sarebbe più opportuno utilizzare, ad esempio, cloruri, solfati o altre sostanze con  $K_d = 0$ . Si propone comunque, in analogia a RECONnet (2016) di adottare come strategia di monitoraggio (per i soli markers) la frequenza mensile su tutta la rete e per la valutazione dei risultati i criteri i seguenti:

- 1) contemporaneità della situazione di superamento delle soglie per tutti i marker individuati;
2. persistenza di tale situazione nel tempo.

La matrice di intervento potrebbe includere:

- 1) ripetizione delle analisi entro 10 giorni dal superamento;
- 2) in caso di ulteriore superamento per tutti i marker un piano di approfondimento.

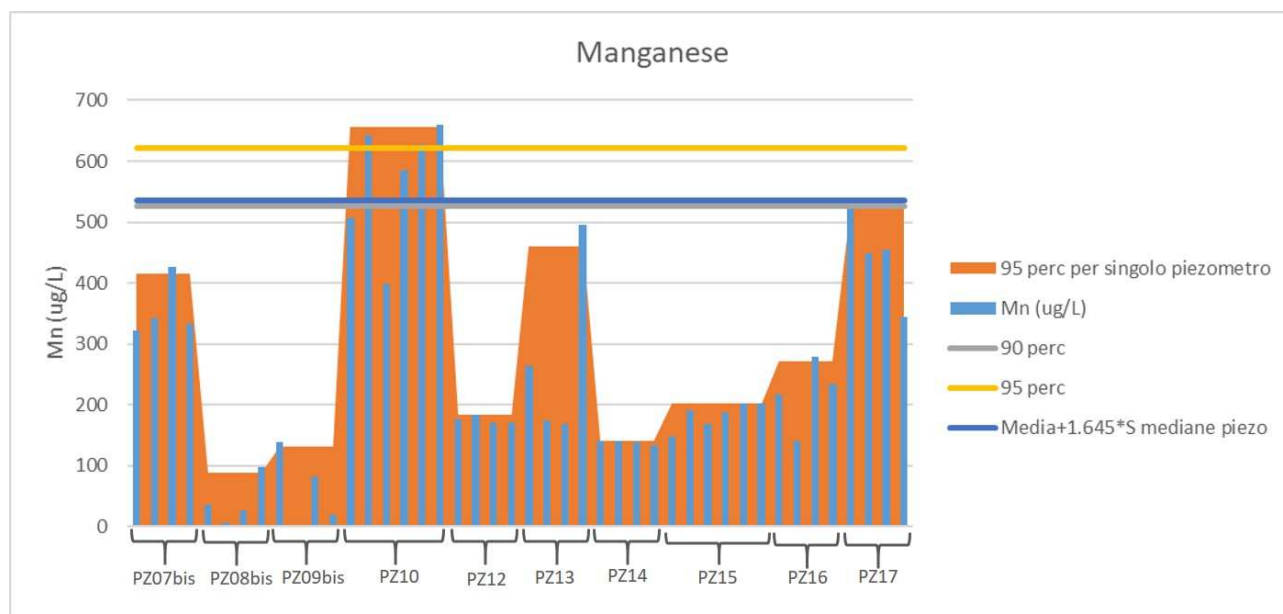


Fig.21 – Confronto dei dati di monitoraggio con le soglie individuate per singolo piezometro o per il sito (manganese)

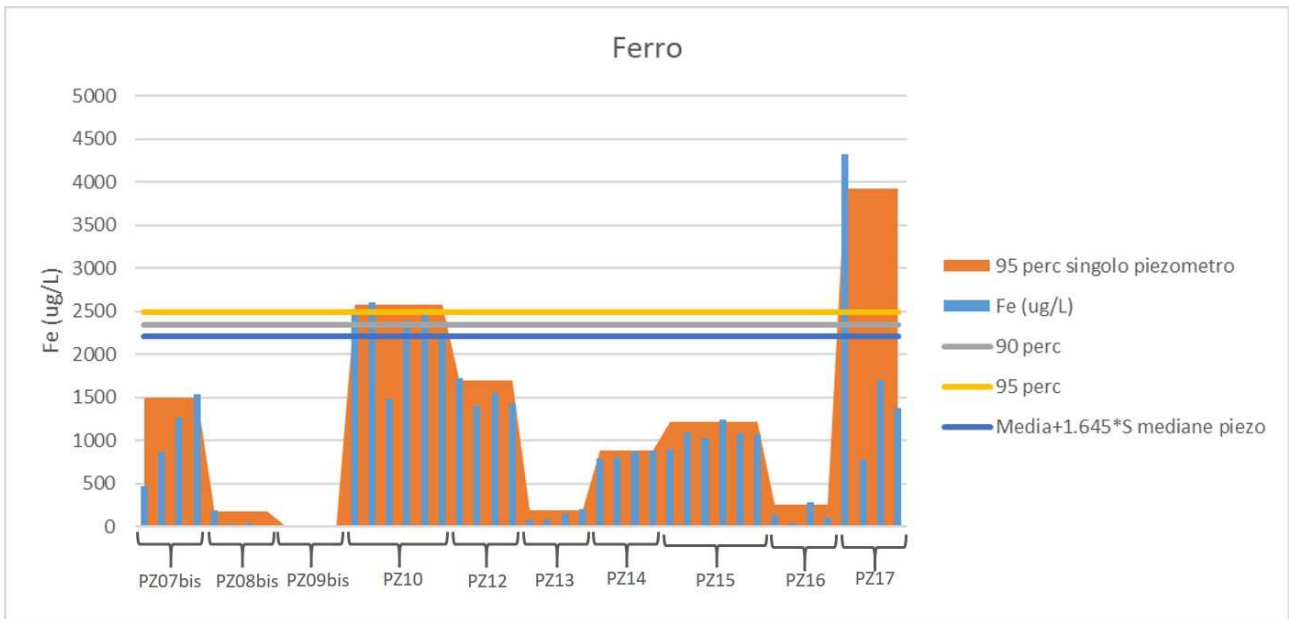


Fig.22 – Confronto dei dati di monitoraggio con le soglie individuate per singolo piezometro o per il sito (ferro)

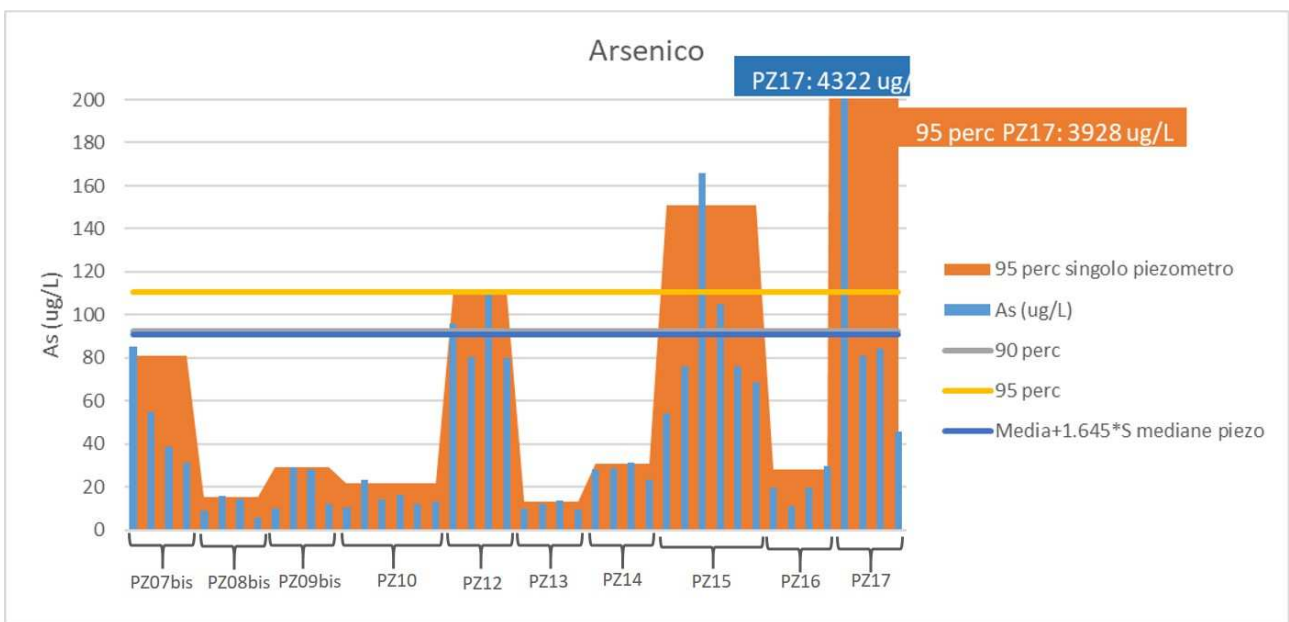


Fig.23 – Confronto dei dati di monitoraggio con le soglie individuate per singolo piezometro o per il sito (arsenico). La scala delle concentrazioni è tagliata a 200 ug/L per facilitare la lettura dei valori più bassi. I valori tagliati sono riportati in alto

## 7 - Considerazioni conclusive

L'osservazione dell'evoluzione del chimismo delle acque sotterranee mostra le seguenti evidenze.

Si osserva una generalizzata tendenza alla diminuzione della concentrazione di As in diversi punti della rete, in particolare in quelli dove erano stati osservati valori elevati (oltre 200 - 300  $\mu\text{g/L}$ ) che non sono stati rilevati nelle ultime tre campagne (maggio 2020, ottobre 2020 e gennaio 2021). Nei PZ08bis e PZ09bis è stato osservato un aumento ad aprile 2019, seguito però da una diminuzione nelle campagne successive.

Il ferro ha un trend stazionario (PZ10, PZ12) o in flessione (PZ8bis, PZ15 e PZ17) ma è invece in aumento significativo nel PZ07bis e nel PZ13, dove invece l'arsenico è rispettivamente in diminuzione o stazionario su valori contenuti.

La concentrazione del Mn in generale è relativamente stazionaria; si osserva tuttavia un trend in diminuzione nei PZ09bis, PZ15 e PZ17, mentre nei PZ08bis e PZ13 il valore di gennaio 2021 mostra un aumento repentino rispetto al precedente.

Il metano disciolto in falda è diminuito sostanzialmente come si evince dal confronto tra i dati di settembre 2018 (tre punti di monitoraggio), aprile 2019 e gennaio 2021.

Il monitoraggio dei gas in testa pozzo effettuato su tutta la rete a cadenza mensile da gennaio 2020 a gennaio 2021, considerato un indicatore del metano circolante in falda, indica una stabilizzazione dei valori dopo il forte decremento osservato tra gennaio e maggio 2020 seppur con alcuni aumenti repentini localizzati durante l'anno.

L'analisi della correlazione (Person, Spearman) tra i valori di As e metano disciolto lascia intuire una correlazione positiva tra i dati relativi alla campagna di aprile 2019. Tale correlazione diretta viene a perdersi nella campagna di gennaio 2021. Questi risultati permettono quindi di ipotizzare un'influenza della circolazione di metano sulle concentrazioni di As misurate nelle acque sotterranee, un effetto non più osservabile a distanza di due anni negli stessi punti campionati.

Riteniamo che questo processo di diminuzione dei valori di arsenico e in parte dei metalli Fe e Mn in falda sia l'effetto del miglioramento della efficienza della rete di raccolta dei gas messo in opera in seguito alle richieste di misure da parte della Regione Lazio.

Interessante notare che al PZ15, ubicato vicino al cancello di ingresso, e PZ16, che è il più esterno posto a N dell'impianto, i valori elevati di As (275 µg/L e 250 µg/L rispettivamente) osservati nel primo campionamento successivo alla perforazione e installazione dei piezometri (2016 e 2017 rispettivamente), si sono abbattuti notevolmente fino a valori prossimi a 55 µg/L (PZ15) e 30 µg/L (PZ16). Questa riduzione di un ordine di grandezza potrebbe essere legata alla diminuita circolazione di metano grazie alla maggiore efficienza del sistema di captazione (ricordiamo che ad aprile 2019 al PZ15 il metano disciolto è risultato pari a 0.02 mg/L e al PZ16 il campionamento di settembre 2018 aveva fornito un dato pari a 0.04 mg/L). Tuttavia si potrebbe anche ipotizzare che queste concentrazioni elevate, non più riscontrate nei campionamenti successivi, fossero dovute alla scarsa circolazione delle acque di questo corpo idrico in condizioni di naturalità, mobilizzate poi dal pompaggio.

I dati raccolti nella rete dell'impianto esprimono una situazione molto locale, che nel tempo è variata (in generale con una tendenza alla diminuzione della concentrazione degli elementi in osservazione, As, Fe e Mn), il cui rilascio in acqua a partire dalla matrice solida è molto verosimilmente legato alla interazione con il gas di scarica. Le cinetiche dei tre elementi sono differenti, questo potrebbe giustificare l'apparente anomalia di ferro e arsenico che in taluni piezometri sono in controtendenza (PZ07bis).

Per quello che riguarda l'arsenico, i valori osservati ai PZ15 e PZ16 (54.5 µg/L e 29.8 µg/L), data la loro posizione esterna e la quasi totale assenza di metano disciolto, potrebbero essere indicativi di un fondo "naturale". Il valore leggermente più alto seppure relativamente stabile dal 2016 osservato al PZ12 (79.8 µg/L) dove il metano è risultato relativamente alto (0.07 mg/L) potrebbe essere viceversa ancora da tenere sotto osservazione, se dovesse permanere ulteriormente in stabilità sarebbe da considerare come attribuibile a quel settore del sito.

Il ferro mostra concentrazioni ancora rilevanti ma che possono essere proprie di ambientazioni riducenti. Tuttavia il trend in aumento in alcuni piezometri non permettono di stabilire dei livelli di controllo appropriati per tale metallo e suggeriscono di continuare a monitorare la sua evoluzione.

Il manganese è stabile su valori medio-alti che non mostrano una evidente relazione con i processi che interessano la relazione metano-ferro-arsenico, a parte il forte innalzamento avvenuto al PZ11/PZ11bis durante l'evento legato alla circolazione di metano.

In tutte le campagne precedenti l'unico contaminante organico rilevato con concentrazione significativa è stato il benzene rilevato al PZ11 e PZ11bis, con modeste eccedenze rispetto alla CSC. Questo composto è stato ascritto, anche grazie all'uso di isotopi ambientali ai processi di migrazione del gas di scarica che al PZ11 e PZ11bis era stato rilevato in concentrazioni molto elevate e che sembra essere rientrato in base ai dati rilevati al vicino PZ17. In tutte le campagne sono state osservate tracce di VOC, in particolare BTEX. Nella campagna di gennaio 2021 tali tracce sono state rilevate nei campioni prelevati con la pompa e non in quelli prelevati con bailer, questo probabilmente è legato al sistema di sollevamento delle acque (pompa e tubazione) non perfettamente decontaminata, come mostrato dai controlli di qualità effettuati sia in questa campagna che nelle precedenti. Per questo si suggerisce di utilizzare una pompa dedicata al monitoraggio nella rete dell'impianto, utilizzando le opportune procedure di pulizia dopo ogni campionamento.

I dati rilevati durante il monitoraggio in questa seconda proroga non indicano alcuna situazione di inquinamento a parte la ipotizzata interazione della falda con il gas di scarica, la cui migliore captazione sembra aver contribuito a stabilizzare la dissoluzione riduttiva di ossi-idrossidi di ferro, processo che sembra essere la causa dei valori elevati osservati in talune situazioni e che al momento sembrano in via di rientrare.

Nella prosecuzione del monitoraggio come richiesto dal PMeC si suggerisce quindi di:

- Proseguire il controllo della efficienza della raccolta dei gas prodotti, mediante (ad esempio) misure del gas in testa pozzo, misure del gas disciolto in falda, misura del soil gas, misure della esalazione dal terreno, stime di bilancio del gas prodotto, etc.
- Utilizzare una strumentazione dedicata per la misura dei livelli piezometrici e per l'estrazione dei campioni dai piezometri.
- Proseguire il monitoraggio previsto dal PMeC inserendo nella rete anche il PZ17 attualmente non compreso.
- Rivedere l'attribuzione del piezometro di monte nella nuova rete di monitoraggio così definita. Il piezometro con il livello piezometrico più alto risulta, in tutte le campagne, il PZ13, posto in un settore centrale del sito. Il PZ07bis, costruito in modo da intercettare solo la falda inferiore, ha un livello piezometrico più basso del precedente PZ07 e del PZ13. Il Dlgs 36/2003 all'Allegato 2 specifica che il punto di monitoraggio "a monte" deve essere a distanza sufficiente dal sito per escludere influenze dirette. Si propone quindi di scartare sia il PZ07bis (livello piezometrico troppo basso) sia il PZ13 (ubicato all'interno del sito) e di individuare come piezometro "a monte" dell'impianto il PZ15, che ha un livello piezometrico inferiore al citato PZ13 ma è ubicato esternamente all'impianto. Non si suggerisce il PZ16, posto a maggiore distanza, poiché ha un livello piezometrico inferiore.
- Per la definizione dei livelli di guardia, in assenza di dati esterni al sito e di dati precedenti l'avvio delle attività sulla rete di monitoraggio attuale, è stata selezionata una serie di dati del monitoraggio svolto da CNR.IRSA dal 2018, ritenuti non impattati in modo significativo dalle attività dell'impianto. Sono stati stimati degli indicatori ritenuti idonei per la valutazione dell'evoluzione di ferro, manganese e arsenico basandosi sulla metodologia proposta da RECONnet (2016), proponendo diversi indicatori da applicarsi al singolo piezometro o alla scala del sito.



- Nei criteri di applicazione è stata considerata la probabilità di superamento delle soglie, implicita nella definizione probabilistica delle soglie medesime. Si propone quindi di valutare come criterio di individuazione di un evento significativo di possibile impatto delle attività dell'impianto sulle acque sotterranee: la contemporaneità della situazione di superamento delle soglie per tutti i marker individuati; la persistenza di tale situazione nel tempo in particolare in presenza di trend ascendente. Al verificarsi di uno di questi criteri, e in caso di conferma dei valori ad una successiva analisi, si dovrà svolgere un piano di approfondimento per verificare se i superamenti sono dovuti a un evento di contaminazione causato dall'impianto o a una casuale fluttuazione.
- Si sottolinea che la procedura RECONnet (2016) è stata sviluppata per individuare dei marker legati a percolato, selezionati anche in base alla mobilità e alla non correlazione nel "bianco" (acqua di falda non impattata). Considerata l'origine geogenica dei marker sopra proposti, si suggerisce di integrare la griglia di valutazione con altri marker più in linea con tale strategia (ad es. cloruri e solfati).
- Laddove si osservano trend significativi sia positivi che negativi, anche con valori al di sotto delle soglie individuate, si suggerisce di mantenere in più stretta osservazione il piezometro per quel parametro, eventualmente con uno studio più approfondito ampliando i parametri monitorati abitualmente ad includere ad esempio la composizione isotopica dell'acqua, fino a: ulteriore stabilizzazione se negativo, in tal caso aggiornare il relativo livello di guardia; fino alla inversione dei trend se positivo, verificando l'efficienza della rete di captazione dei gas nei dintorni.

## Riferimenti

Glodowska M, Stopelli E, et al. (2020) Arsenic mobilization by anaerobic iron-dependent methane oxidation. COMMUNICATIONS EARTH & ENVIRONMENT (2020) 1:42. <https://doi.org/10.1038/s43247-020-00037-y> | [www.nature.com/commsenv](http://www.nature.com/commsenv)

ISPRA (2009) - Protocollo per la Definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee. <http://www.isprambiente.gov.it/files/temi/fondo-metalli-acque-sotterranee.pdf>

RECONnet (2016) DETERMINAZIONE E GESTIONE DEI LIVELLI DI GUARDIA PER IL MONITORAGGIO DELLE DISCARICHE - RELAZIONI CON I SITI CONTAMINATI. Rete Nazionale sulla gestione e la Bonifica dei Siti Contaminati, Revisione 0 Feb.2016 - [http://www.reconnet.net/Docs/Bonifiche\\_discariche\\_REV\5200.pdf](http://www.reconnet.net/Docs/Bonifiche_discariche_REV\5200.pdf)

SNPA (2018) LINEA GUIDA PER LA DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO PER I SUOLI E PER LE ACQUE SOTTERRANEE. LINEE GUIDA SNPA | 08 2018  
[https://www.isprambiente.gov.it/files2018/pubblicazioni/manuali-linee-guida/MLG\\_174\\_18.pdf](https://www.isprambiente.gov.it/files2018/pubblicazioni/manuali-linee-guida/MLG_174_18.pdf)

## Allegato 1 – Allegato 1 – Aliquote prelevate durante le 4 campagne del monitoraggio 2019-2021

	ottobre 2019 - gennaio 2020					
ID punto	250 mL anioni	100 mL metalli	100 mL sterili per Colilert test	2 mL citometria	20 mL DOC	2*20 mL VOC
PZ07bis	√	√	√	√	√*	√
PZ08bis	√	√	√	√	√	√**
PZ09bis	√	√	√	√	√	√**
PZ10	√	√	√	√	√	√**
PZ11bis	√	√	√	√	√	√**
PZ12	√	√	√	√	√	√**
PZ13	√	√	√	√	√*	√
PZ14	√	√	√	√	√*	√
PZ15	√	√	√	√	√*	√
PZ16	√	√	√	√	√*	√
PZ17	√	√	√	√	√*	√
RSBIANCO	√	√			√*	√
BIANCORS		√			√*	
BIANCO POMPA 1						√
BIANCO POMPA 2						√
BIANCO1						√
BIANCO2						√
BIANCO3						√

√\* = aliquota da 50 mL

√\*\* = aliquota da 40 mL

	maggio 2020			
ID punto	250 mL anioni	100 mL metalli	50 mL DOC	2*20 mL VOC
PZ10	√	√	√	√
PZ15	√	√	√	√
PZ17	√	√	√	√
RSBIANCO		√	√	√

settembre 2020				
ID punto	250 mL anioni	100 mL metalli	50 mL DOC	2*20 mL VOC
PZ10	√	√	√	√
PZ15	√	√	√	√
PZ17	√	√	√	√
RSBIANCO		√	√	√

gennaio 2021					
ID punto	250 mL anioni	100 mL metalli	50 mL DOC	2*20 mL VOC	100 mL gas disciolti
PZ07bis	√	√	√	√	√
PZ08bis	√	√	√	√	√
PZ09bis	√	√	√	√	√
PZ10	√	√	√	√	√
PZ12	√	√	√	√	√
PZ12bailer1				√***	
PZ12bailer2				√***	
PZ13	√	√	√	√	√
PZ13bailer1				√***	
PZ13bailer2				√***	
PZ14	√	√	√	√	√
PZ15	√	√	√	√	√
PZ16	√	√	√	√	√
PZ17	√	√	√	√	√
PZ17bailer1				√***	
PZ17bailer2				√***	
BIANCO	√	√	√		
BIANCO POT				√***	
BIANCO POMPA				√***	

√\*\*\*= presa una sola aliquota

## Allegato 2 – Risultati analitici dei campioni prelevati durante la campagna di Gennaio 2021

### Parametri inorganici

Ottobre 2019 – Gennaio 2020

ID Punto	data campionamento	CROMATOGRAFO IONICO						ALCALIMETRIA		SPETTROFOTOMETRO DA CAMPO					
		F <sup>-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	Br <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	CN <sup>-</sup> (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	Fe <sup>3+</sup> (mg/L)	Fe_tot (mg/L)
PZ07bis	29/10/2019	0,5749	15,7122	-	-	0,01	13,3528	410,4		>2,5	<0,05	<0,01	0,626	0,699	1,325
PZ08bis	23/10/2019	1,0307	16,8894	-	-	0,02	74,8172	226,3		0,082	0,051	<0,01	<0,2	<0,2	<0,2
PZ09bis	23/10/2019	2,3477	14,7433	-	-	0,1712	45,858	164,1	23,9	0,205	<0,05	<0,01	<0,2	<0,2	<0,2
PZ10	23/10/2019	0,2659	14,1579	-	-	n.d.	159,6751	539,9		0,664	0,305	<0,01	2,596	0,695	3,292
PZ11bis	23/10/2019	n.d.	24,148	-	-	n.d.	114,8061	917,1		<0,02	0,055	0,023	>6	>6	>6
PZ12	23/10/2019	0,5453	10,7247	-	-	n.d.	22,6932	465,2		>2,5	<0,05	<0,01	1,934	0,125	2,059
PZ13	29/10/2019	0,2706	15,0379	-	-	n.d.	137,9321	487,0		0,022	<0,05	<0,01	<0,2	<0,2	<0,2
PZ14	29/10/2019	0,7189	9,0625	-	-	0,1931	8,4388	365,6		>2,5	<0,05	<0,01	0,982	0,043	1,025
PZ15	29/10/2019	0,6711	9,5549	-	-	0,0955	21,0484	403,7		>2,5	<0,05	<0,01	1,172	0,059	1,231
PZ16	29/10/2019	0,5377	16,753	-	-	0,2168	16,8479	445,8		2,484	<0,05	<0,01	0,297	0,02	0,317
RSBIANCO	29/10/2019	n.d.	0,04	n.d.	0,05	n.d.	0,02	14,3							
PZ17	21/01/2020	0,35	18,87	0,1	1,85	n.d.	159,613333	578,8		1,791	<0,05	<0,01	4,105	0,165	4,27
BIANCORS	21/01/2020	n.d.	0,1	n.d.	0,1	0,03	0,14	-							

ID Punto	data campionamento	ICP-OES				ICP-MS													
		Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Li (µg/L)	B (µg/L)	Al (µg/L)	V (µg/L)	Cr_tot (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Rb (µg/L)	Sr (µg/L)	Ba (µg/L)	Pb (µg/L)	U (µg/L)	
PZ07bis	29/10/2019	11,5	11,9	21,7	94,5	9,1	65,2	13,7	0,6	0,4	1,5	1,2	9,1	42,5	725,0	40,8	0,1	1,0	
PZ08bis	23/10/2019	38,4	17,9	11,3	57,7	5,9	106,8	62,5	5,3	0,7	2,2	1,1	2,5	51,1	768,0	28,3	0,2	35,8	
PZ09bis	23/10/2019	34,4	16,3	7,3	32,1	6,5	101,4	39,7	3,5	0,5	1,6	0,9	0,2	40,1	448,0	15,5	0,1	22,3	
PZ10	23/10/2019	12,5	10,2	35,1	175	9,3	65,1	5,5	0,4	0,4	2	0,2	2,3	13,8	956,0	126,6	0,1	0,6	
PZ11bis	23/10/2019	12,9	2,7	58,3	251	8,4	33,1	9,5	0,6	0,6	13,7	0,4	15,5	7,2	530,0	85,3	0,1	0,2	
PZ12	23/10/2019	9,5	15,2	24,9	112	7,3	80,3	6,6	0,2	0,7	4,5	0,2	3,1	15,1	1017,0	151,0	0,2	0,2	
PZ13	29/10/2019	6,9	7,5	39,4	146	4,1	38,8	6,1	4,8	0,2	6,8	0,2	2,5	6,1	311,0	55,7	0,2	20,4	
PZ14	29/10/2019	9,9	9,1	19,8	79,5	7,5	67,4	6,5	0,2	0,2	0,5	0,2	1,2	13,9	428,0	40,1	0,1	0,2	
PZ15	29/10/2019	9,8	8,5	21,8	96,9	9,4	61,2	9,2	0,3	0,2	1,8	0,2	1,4	13,2	466,0	34,9	0,1	0,5	
PZ16	29/10/2019	11,5	10,2	24,2	109,5	7,2	54,7	10,2	2,1	0,3	1,5	0,4	1,1	28,8	620,0	95,6	0,1	2,9	
RSBIANCO	29/10/2019	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	2,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	
PZ17	21/01/2020	10,4	14,4	42,8	178	9,5	60,2	211,5	1,1	1,6	2,5	0,4	3,6	18,5	1205	485,3	0,35	1	
BIANCORS	21/01/2020	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,1	5,8	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	

		ICP-MS		
	data di campionamento	Mn (µg/L)	Fe (µg/L)	As_tot (µg/L)
PZ07bis	29/10/2019	427,0	1273,0	38,9
PZ08bis	23/10/2019	27,4	37,5	14,5
PZ09bis	23/10/2019	82,4	16,5	28,3
PZ10	23/10/2019	584,9	2393,0	16,2
PZ11bis	23/10/2019	2695,0	74871,0	2267,0
PZ12	23/10/2019	170,9	1551,0	111,5
PZ13	29/10/2019	168,1	153,4	13,7
PZ14	29/10/2019	138,1	870,0	31,3
PZ15	29/10/2019	187,6	1248,0	105,2
PZ16	29/10/2019	279,0	276,0	19,4
RSBIANCO	29/10/2019	0,4	16,5	0,3
PZ17	21/01/2020	533,4	4322	2118
BIANCORS	21/01/2020	< 0,1	4,6	< 0,1

### Maggio 2020

ID Punto	data campionamento	CROMATOGRAFO IONICO							ALCALIMETRIA		SPETTROFOTOMETRO DA CAMPO					
		F <sup>-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	Br <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	CN <sup>-</sup> (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	Fe <sup>3+</sup> (mg/L)	Fe_tot (mg/L)
PZ10	20/05/2020	0,241	17,07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	158,24	583,3	-	0,66	<0,05	<0,01	2,467	0,13	2,598
PZ15	20/05/2020	0,577	10,45	n.d.	n.d.	0,255	0,264	19,104	410,5	-	>2,5	<0,05	<0,01	1,061	0,074	1,136
PZ17	20/05/2020	0,274	16,559	0,05	n.d.	1,81	n.d.	115,17	543,3	-	0,994	<0,05	<0,01	0,823	0,147	0,97

ID Punto	data campionamento	ICP-OES					ICP-MS									
		Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Li (µg/L)	Al (µg/L)	V (µg/L)	Cr_tot (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Rb (µg/L)	Sr (µg/L)		
PZ10	20/05/2020	15,3	11,7	39,42	*	7,5	5,7	0,5	0,3	1,3	0,5	6,8	14,5	801,0		
PZ15	20/05/2020	11,42	10,372	23,95	*	6,3	25	0,2	0,2	0,4	0,2	4,5	15,2	455,0		
PZ17	20/05/2020	8,71	9,056	36,37	*	5,4	38,8	0,35	0,9	2,6	1,6	10,4	10,8	855		
RSBIANCO	20/05/2020	0,008	0,006	0,002	*	0,1	3	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	1	<0,1	0,3		

		ICP-MS		
	data di campionamento	Mn (µg/L)	Fe (µg/L)	As (µg/L)
PZ10	20/05/2020	628	2501,0	12,2
PZ15	20/05/2020	202	1082,0	76,0
PZ17	20/05/2020	449	778	81
RSBIANCO	20/05/2020	0,2	0,3	0,5

### Settembre 2020

		CROMATOGRAFO IONICO							ALCALIMETRIA		SPETTROFOTOMETRO DA CAMPO					
ID Punto	data	F <sup>-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	Br <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	CN <sup>-</sup> (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	Fe <sup>3+</sup> (mg/L)	Fe_tot (mg/L)
PZ10	03/09/2020	0,2	20,9	n.d.	n.d.	0,5	n.d.	191,9	565,1	-	0,726	<0,05	<0,01	2,912	n.d.	2,912
PZ15	03/09/2020	0,6	11,4	n.d.	n.d.	0,4	0,3	17,7	406,5	-	>2,5	<0,05	<0,01	1,022	0,129	1,151
PZ17	03/09/2020	0,3	15,4	n.d.	n.d.	1,0	n.d.	83,2	529,1	-	1,141	0,092	<0,01	1,789	0,015	1,804

		ICP-MS														
ID Punto	data	Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Li (µg/L)	Al (µg/L)	V (µg/L)	Cr_tot (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Sr (µg/L)	Ba (µg/L)	Pb (µg/L)	U (µg/L)
PZ10	03/09/2020	10,35	9,2	35,7	203 *	10,2	9	1,7	2,0	3,0	3,2	3,6	1016,0	165,0	<0,1	0,3
PZ15	03/09/2020	10,75	9,65	21,25	92,7 *	9,5	10	0,8	1,4	1,0	0,5	1,9	612,0	44,0	<0,1	0,3
PZ17	03/09/2020	7,65	8	28,75	161 *	8	102	1,3	2,7	3,9	4,4	8,3	902	318	0,3	1
RSBIANCO	03/09/2020	0,001	0,005	0,003	-	<0,1	9	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	3	0,3	0,1	<0,1	<0,1

\* = dati GRASI

ID Punto	data	ICP-MS		
		Mn (µg/L)	Fe (µg/L)	As_tot (µg/L)
PZ10	03/09/2020	660,0	2245,0	13,0
PZ15	03/09/2020	202,0	1075,0	69,0
PZ17	03/09/2020	454	1700	84
RSBIANCO	03/09/2020	1	0,3	0,2

### Gennaio 2021

ID Punto	data campionamento	CROMATOGRAFO IONICO						ALCALIMETRIA	SPETTROFOTOMETRO DA CAMPO			
		F <sup>-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	Br <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	Fe <sup>3+</sup> (mg/L)
PZ07bis	13/01/2021	0,4	10	n.d.	n.d.	0,1	10	400	>2,5	<0,05	1,7	<0,2
PZ08bis	13/01/2021	0,8	14	n.d.	4,00	0,1	83	369	0,17	<0,05	<0,2	<0,2
PZ09bis	13/01/2021	1,2	12	n.d.	n.d.	0,2	82	260	<0,02	<0,05	<0,2	<0,2
PZ10	13/01/2021	0,2	21	n.d.	n.d.	n.d.	199	582	0,65	<0,05	3,5	<0,2
PZ12	14/01/2021	0,4	12	n.d.	n.d.	n.d.	24	476	>2,5	<0,05	1,6	<0,2
PZ13	14/01/2021	0,3	18	n.d.	n.d.	n.d.	131	508	<0,02	<0,05	0,3	<0,2
PZ14	12/01/2021	0,6	10	n.d.	n.d.	0,4	7	376	>2,5	<0,05	1,0	<0,2
PZ15	12/01/2021	0,6	10	n.d.	n.d.	0,5	17	406	>2,5	<0,05	0,9	0,2
PZ16	12/01/2021	0,4	18	n.d.	0,03	0,7	17	455	>2,5	<0,05	0,2	<0,2
PZ17	14/01/2021	0,2	15	n.d.	1,35	n.d.	94	537	0,73	<0,05	1,4	<0,2
BIANCO	14/01/2021	n.d.	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	-	-

ID Punto	data campionamento	ICP-OES				ICP-MS										
		Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Li (µg/L)	Al (µg/L)	V (µg/L)	Cr_tot (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Sr (µg/L)	Ba (µg/L)	Pb (µg/L)	U (µg/L)
PZ07bis	13/01/2021	9	10,3	17,3	np	6,6	9,0	0,3	0,1	<0,1	<0,1	3,5	591,8	44,3	<0,1	0,5
PZ08bis	13/01/2021	30	16,7	14,4	np	5,7	33,3	8,1	2	1,2	0,5	9,9	920,5	30,0	<0,1	32,3
PZ09bis	13/01/2021	25	15	13,6	np	6,2	24,9	8,4	1,8	1,2	1,6	10,0	669,5	18,5	0,1	31,8
PZ10	13/01/2021	9,9	9,4	32,1	np	8	9,3	0,4	0,3	1,2	<0,1	8,3	826,7	136,9	<0,1	0,3
PZ12	14/01/2021	8	14,7	22,1	np	6,1	16,2	0,4	0,3	0,3	<0,1	7,0	1016,4	148,1	<0,1	0,1
PZ13	14/01/2021	6,3	7,7	30,7	np	3,2	14,3	4,3	0,1	1,3	0,1	8,8	323,8	58,2	0,1	37,4
PZ14	12/01/2021	8	8,4	16,4	np	6	11,5	0,2	0,4	0,1	<0,1	3,7	427,3	42,9	<0,1	<0,1
PZ15	12/01/2021	9,3	9,2	19	np	8,1	16,9	0,2	0,2	0,1	<0,1	5,1	498,6	35,0	<0,1	0,2
PZ16	12/01/2021	10,6	10,5	20,9	np	6	8,1	2,0	0,1	0,4	0,2	6,9	687,7	105,3	0,1	1,5
PZ17	14/01/2021	7	8,1	26,4	np	6,1	17,9	0,3	0,2	0,9	<0,1	8,7	747,8	226,5	<0,1	1,5
BIANCO	14/01/2021	0,005	0,01	0,01	np	0,5	8	0,03	0,05	0,01	0,0	2,1	0,4	0,1	0,02	0,001

		ICP-MS		
		Mn	Fe	As_tot
data campionamento		(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)
PZ07bis	13/01/2021	332,9	1532,0	31,4
PZ08bis	13/01/2021	98,0	15,3	5,9
PZ09bis	13/01/2021	18,3	11,9	12,4
PZ10	13/01/2021	507,0	2654,1	10,4
PZ12	14/01/2021	171,0	1434,4	79,8
PZ13	14/01/2021	495,1	194,9	9,6
PZ14	12/01/2021	133,2	887,6	23,4
PZ15	12/01/2021	148,5	890,9	54,5
PZ16	12/01/2021	233,9	108,2	29,8
PZ17	14/01/2021	345,0	1370,5	45,6
BIANCO	14/01/2021	0,2	3,3	0,2



Parametri organici: VOC

Ottobre 2019 – Gennaio 2020

COMPOSTO	Camelone n.	Camelone n.	Camelone n.	Camelone n.	Camelone n.	Camelone n.	Camelone n.	Camelone n.	Camelone n.	Camelone n.	Camelone n.	log P&T	Limite 471/152	risult.	Tab. ISS
	291019	231019	231019	231019	231019	291019	291019	291019	291019	291019	291019				
	PZ07bis	PZ08bis	PZ09bis	PZ10	PZ11bis	PZ12	PZ13	PZ14	PZ15	PZ16	RS_Bianco				
concentrazioni espresse in µg/L															
Cloroformio		*	*			*						0,10	0,15		X
Tribromometano												0,05	0,3		X
1,2Dibromoetano												0,005	0,001		X
Dibromodiorometano												0,05	0,13		X
Bromodiorometano												0,05	0,17		X
1,2Dicloroetano			0,019	0,011	0,033	0,028	0,017			0,014		0,01	3		X
1,1 Dicloroetano												0,01	810		X
1,2Dicloropropano					0,100							0,01	0,15		X
1,1,2Tricloroetano												0,01	0,2		X
1,2,3Tricloropropano												0,005	0,001		X
1,1,2,2Tetracloroetan												0,01	0,05		X
Cloruro di vinile					*							0,10	0,5		X
Cloroetano												0,10	1,5		X
1,2Dicloroetilene trans					0,027							0,01	60		X
1,2Dicloroetilene cis			0,026		0,295	0,051						0,01	60		X
1,1Dicloroetilene												0,01	0,05		X
Tricloroetilene			0,038		0,015	0,037						0,01	1,5		X
Tetracloroetilene	0,026	0,080	0,038		0,052	0,043			0,025	0,03		0,01	1,1		X
Esadrobutiladiene												0,10	0,15		X
Clorobenzene												0,01	40		X
1,2Diclorobenzene												0,01	270		X
1,3Diclorobenzene												0,01	-		X
1,4Diclorobenzene												0,01	0,5		X
Triclorobenzene 1,2,4												0,05	190		X
Triclorobenzene 1,2,3												0,05	-		X
n-esano												0,5	350		X
Benzene			*		0,919							0,05	1		X
Etilbenzene	*		0,063		*		*	*	*	*		0,05	50		X
Stirene												0,05	25		X
Toluene	0,189	*	0,197	*	0,118	*	0,147	0,210	0,126	0,121	0,073	0,05	15		X
p-m-Xilene	0,162	0,076	0,158	0,143	0,076	0,141	0,143	0,194	0,141	0,139	0,062	0,05	10		X
o-Xilene	0,063	*	0,092	*	0,057	*	0,063	0,090	0,064	0,073	*	0,05	-		X
Cumene	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0,05	-		X
Bromobenzene												0,05	-		X
nitrobenzene												0,10	3,5		X
1,2 Dinitrobenzene												0,10	15		X
1,3 Dinitrobenzene												0,10	3,7		X
2,3 Dinitrotoluene												0,10	-		X
m-nitrotoluene												0,10	-		X
1,2doronitrobenzene												0,20	0,5		X
1,3doronitrobenzene												0,20	0,5		X
1,4doronitrobenzene												0,20	0,5		X
1,1,1Tricloropropano												0,10	-		X
Cloruro di metilene	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	3,1(a)	1,00	-		X
Bromometano												0,01	-		X
Tetracloruro di carbonio												0,10	-		X
Cloroetano												0,10	-		X
Bromotriclorometano												0,01	-		X
Didorofluorometano												0,01	-		X
Triclorofluorometano												0,01	-		X
Bromuro di vinile												0,10	-		X
Bromodioroetano												0,10	-		X
Didorobutano												0,05	-		X
1,1,1Tricloroetano												0,01	-		X
1,1,1,2Tetracloroetano												0,01	-		X
diBromodioroetano												0,01	-		X
Bromoclorobenzene												0,05	-		X
Didorodidobutano												0,05	-		X
Didorobutene												0,05	-		X
MTBE												0,10	-		X
ETBE												0,1	-		X
1,3,5Trimetilbenzene						*	*	*	*	*		0,05	-		X
1,2,4Trimetilbenzene	0,072			0,085	0,066	0,066	0,095	0,082	0,067	0,080		0,05	-		X
Naftalene												0,05	-		X
Solfuro di carbonio												0,5	-		X
*	presente ma al di sotto dell' LOQ														
(a)	verificare eventuali contaminazioni da attività di laboratorio														

Maggio 2020

COMPOSTO	Campione n.	Campione n.	Campione n.	Campione n.	loq P&T	Limiti 471/152	rsd %	Tab. ISS
	20052020	20052020	20052020	20052020				
	PZ10	PZ15	PZ17	Bianco				
concentrazioni espresse in µg/L								
Cloroformio	*	*	*		0.10	0,15		X
Tribromometano					0.05	0,3		X
1,2Dibromoetano					0.005	0,001		X
Dibromoclorometano					0.05	0,13		X
Bromodichlorometano					0.05	0,17		X
1,2Dichloroetano					0.01	3		X
1,1 Dichloroetano					0.01	810		X
1,2Dichloropropano					0.01	0,15		
1,1,2Trichloroetano					0.01	0,2		X
1,2,3Trichloropropano					0.005	0,001		
1,1,2,2Tetrachloroetan					0.01	0,05		X
Cloruro di vinile					0.10	0,5		
Clorometano					0.10	1,5		
1,2Dichloroetilene trans					0.01	60		X
1,2Dichloroetilene cis(z)	0,028		*		0.01	60		X
1,1Dichloroetilene					0.01	0,05		X
Trichloroetilene					0.01	1,5		X
Tetrachloroetilene	0,050	0,041	0,058		0.01	1,1		X
Esachlorobutadiene					0.10	0,15		
Clorobenzene					0.01	40		X
1,2Dichlorobenzene					0.01	270		X
1,3Dichlorobenzene					0.01	-		X
1,4Dichlorobenzene					0.01	0,5		X
Trichlorobenzene 1,2,4					0.05	190		
Trichlorobenzene 1,2,3					0.05	-		
n-esano					0,5	350		
Benzene	*				0.05	1		
Etilbenzene	0,052	*			0.05	50		
Stirene	*				0.05	25		
Toluene	0,720	0,390		*	0.05	15		
p-m-Xilene	0,180	0,140	*		0.05	10		
o-Xilene	0,065	*	*		0.05	-		
Cumene					0.05			
Bromobenzene					0.05			
nitrobenzene					0.10	3,5		
1,2 Dinitrobenzene					0.10	15		
1,3 Dinitrobenzene					0.10	3,7		
2,3 Dinitrotoluene					0.10			
m-nitrotoluene					0.10			
1,2cloronitrobenzene					0.20	0,5		
1,3cloronitrobenzene					0.20	0,5		
1,4cloronitrobenzene					0.20	0,5		
1,1,1Trichloropropano					0.10			
Cloruro di metilene	*	*	*	*	1,00			X
Bromometano					0.01			
Tetracloruro di carbonio					0.10			X
Cloroetano					0.10			
Bromotrichlorometano					0.01			X
Dichlorofluorometano					0.01			
Trichlorofluorometano					0.01			
Bromuro di vinile					0.10			
Bromocloroetano					0.10			X
Dichlorobutano					0.05			
1,1,1Trichloroetano					0.01			X
1,1,1,2Tetrachloroetano					0.01			X
diBromodichloroetano					0.01			X
Bromoclorobenzene					0.05			
Dichlorociclobutano					0.05			
Dichlorobutene					0.05			
MTBE					0.10			
ETBE					0,1			
1,3,5Trimetilbenzene	*	*			0,05			
1,2,4Trimetilbenzene	*				0,05			
Naftalene					0,05			
Solfuro di carbonio								
Disolfuro di carbonio								
*	presente ma al di sotto dell' LOQ							

Settembre 2020

COMPOSTO	Campione n.	Campione n.	Campione n.	Campione n.	Campione n.	Campione n.	Campione n.	loq P&T	Limiti 471/152	rsd%	Tab. ISS
	_29092020	_29092020	_29092020	_29092020	_29092020	_29092020	_29092020				
	PZ10pmp	PZ10bail	PZ15pmp	PZ15bail	PZ17pmp	BiancoPmp	BiancoB				
concentrazioni espresse in µg/L											
Cloroformio	*		0,15		0,11	0,1		0,10	0,15		X
Tribromometano								0,05	0,3		X
1,2Dibromoetano								0,005	0,001		X
Dibromoclorometano								0,05	0,13		X
Bromodichlorometano								0,05	0,17		X
1,2Dicloroetano								0,01	3		X
1,1 Dicloroetano								0,02	810		X
1,2Dicloropropano								0,01	0,15		
1,1,2Tricloroetano								0,01	0,2		X
1,2,3Tricloropropano								0,005	0,001		
1,1,2,2Tetracloroetan								0,01	0,05		X
Cloruro di vinile								0,10	0,5		
Clorometano								0,10	1,5		
1,2Dicloroetilene trans								0,01	60		X
1,2Dicloroetilene cis(z)	0,043	0,042						0,01	60		X
1,1Dicloroetilene								0,05	0,05		X
Tricloroetilene				*				0,01	1,5		X
Tetracloroetilene								0,01	1,1		X
Esaclorobutadiene								0,10	0,15		
Clorobenzene								0,01	40		X
1,2Diclorobenzene								0,01	270		X
1,3Diclorobenzene								0,01	-		X
1,4Diclorobenzene								0,01	0,5		X
Triclorobenzene 1,2,4								0,05	190		
Triclorobenzene 1,2,3								0,05	-		
n-esano								0,5	350		
Benzene								0,05	1		
Etilbenzene	*		0,034		*	*		0,05	50		
Stirene					*			0,05	25		
Toluene	0,38	*	0,66	*	0,57	0,35		0,05	15		
p-m-Xilene	0,09		0,12	*	0,12	0,08		0,05	10		
o-Xilene	*		*		*	*		0,05	-		
Cumene								0,05			
Bromobenzene								0,05			
nitrobenzene								0,10	3,5		
1,2 Dinitrobenzene								0,10	15		
1,3 Dinitrobenzene								0,10	3,7		
2,3 Dinitrotoluene								0,10			
m-nitrotoluene								0,10			
1,2cloronitrobenzene								0,20	0,5		
1,3cloronitrobenzene								0,20	0,5		
1,4cloronitrobenzene								0,20	0,5		
1,1,1Tricloropropano								0,10			
Cloruro di metilene	*		*			*		1,00			X
Bromometano								0,01			
Tetracloruro di carbonio								0,10			X
Cloroetano								0,10			
Bromotriclorometano								0,01			X
Diclorofluorometano								0,01			
Triclorofluorometano								0,01			
Bromuro di vinile								0,10			
Bromocloroetano								0,10			X
Diclorobutano								0,05			
1,1,1Tricloroetano								0,01			X
1,1,1,2Tetracloroetano								0,01			X
diBromdichloroetano								0,01			X
Bromoclorobenzene								0,05			
Diclorociclobutano								0,05			
Diclorobutene								0,05			
MTBE								0,10			
ETBE								0,1			
1,3,5Trimetilbenzene	*		*		*	*		0,05			
1,2,4Trimetilbenzene	*		*		*	*		0,05			
Naftalene								0,05			
Solfuro di carbonio											
Disolfuro di carbonio											
cfc (solo qualitativa)	*	*									
*	presente ma al di sotto dell' LOQ										

Gennaio 2021

	Bianco Pompa	Bianco Pot	PZ07bis	PZ08bis	PZ09bis	PZ10	PZ12	PZ12ball1	PZ12ball2	PZ13	PZ13ball1	PZ13ball2	PZ14	PZ15	PZ16	PZ17	PZ17ball1	PZ17ball2	loq P&T	Limiti 471/152
concentrazioni espresse in µg/L																				
Clorofornio	*		*	0,17	0,16	*	*		*		*	*	*	*	*	*	*		0,10	0,15
Tri Bromometano	0,20	0,26																	0,05	0,3
1,2Dibromoetano																			0,005	0,001
Dibromoclorometano				*															0,05	0,13
Bromodiodorometano				*															0,05	0,17
1,2Dicloroetano										0,06	0,09								0,01	3
1,1 Dicloroetano																			0,02	810
1,2Dicloropropano																			0,01	0,15
1,1,2Tricloroetano																			0,01	0,2
1,2,3Tricloropropano																			0,005	0,001
1,1,2,2Tetracloroetano																			0,01	0,05
Cloruro di vinile																			0,10	0,5
Clorometano																			0,10	1,5
1,2Dicloroetilene trans																			0,01	60
1,2Dicloroetilene cis(z)						0,04											0,02		0,01	60
1,1Dicloroetilene																			0,05	0,05
Tricloroetilene					0,04														0,01	1,5
Tetracloroetilene	*		*	*	0,02	*	*									*			0,01	1,1
Esaclorobutadiene																			0,10	0,15
Clorobenzene																			0,01	40
1,2Diclorobenzene																			0,01	270
1,3Diclorobenzene																			0,01	-
1,4Diclorobenzene																			0,01	0,5
Triclorobenzene 1,2,4																			0,05	190
Triclorobenzene 1,2,3																			0,05	-
n-esano																			0,5	350
Benzene	*			0,06	0,06	*	*	*	*			*	*	*	*	*	*		0,05	1
Etilbenzene	0,09		0,05	0,14	0,16	0,06	0,09	*	*	*		*	0,06	0,06	0,06	0,06			0,05	50
Stirene	*			*	*	*	*						*	*	*	*			0,05	25
Toluene	0,29		0,15	0,57	0,61	0,16	0,32		0,06	0,12	*	0,11	0,34	0,2	0,16	0,25	*	0,07	0,05	15
p-m-Xilene	0,11		0,06	0,17	0,21	0,09	0,22		0,09	0,08		0,08	0,09	0,07	0,08	0,12		*	0,05	10
o-Xilene	0,12		0,06	0,19	0,22	0,08	0,13		0,06	0,07		*	0,09	0,06	0,07	0,11		*	0,05	-
Cumene				*	*														0,05	-
Bromobenzene																			0,05	-
nitrobenzene																			0,10	3,5
1,2 Dinitrobenzene																			0,10	15
1,3 Dinitrobenzene																			0,10	3,7
2,3 Dinitrotoluene																			0,10	-
m-nitrotoluene																			0,10	-
1,2cloronitrobenzene																			0,20	0,5
1,3cloronitrobenzene																			0,20	0,5
1,4cloronitrobenzene																			0,20	0,5
1,1,1Tricloropropano																			0,10	-
Cloruro di metilene																			1,00	-
Bromometano																			0,01	-
Tetracloruro di carbonio																			0,10	-
Cloroetano																			0,10	-
Bromotridorometano																			0,01	-
Diclorofluorometano																			0,01	-
Triclorofluorometano																			0,01	-
Bromuro di vinile																			0,10	-
Bromocloroetano																			0,10	-
Diclorobutano																			0,05	-
1,1,1Tricloroetano																			0,01	-
1,1,1,2Tetracloroetano																			0,01	-
diBromodiodorometano																			0,01	-
Bromoclorobenzene																			0,05	-
Diclorodibutano																			0,05	-
Diclorobutene																			0,05	-
MTBE																			0,10	-
ETBE																			0,1	-
1,3,5Trimetilbenzene	*			*	*	*	*												0,05	-
1,2,4Trimetilbenzene				*	*	*	*	*	*			*	*			*	*		0,05	-
Naftalene																			0,05	-
Solfuro di carbonio																				-
Disolfuro di carbonio																				-
cfc (solo qualitativa)																				-
*	presente ma al di sotto dell' LOQ																			

## Allegato 3 - 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 Thermo Scientific™ Dionex™ Aquion™ IC system per la determinazione di cloruri, fluoruri, bromuri, nitrati, nitriti, solfati e fosfati entro 24/48 ore.

**Alcalimetria:** tramite titolazione automatica con titolatore TitraLab AT1000 per la determinazione dei bicarbonati totali entro 24/48 ore.

**Spettrometria di massa al plasma (ICP-MS):** mediante spettrometro di massa con sorgente al plasma induttivo (Agilent technologies 7500c) con cella di collisione nella configurazione strumentale ORS (Octupole Reaction System) per la determinazione di alluminio, vanadio, cromo, manganese, ferro, arsenico, rubidio, stronzio, litio, bario, piombo, boro, nichel, rame, zinco, uranio entro 1 mese

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

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

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

**Spettroscopia di emissione al plasma (ICP-OES):** mediante spettrometro *Perkin Elmer P400* per la determinazione di calcio, magnesio, sodio, potassio e silicio entro 1 mese. In tabella 1 sono riportati i limiti di rilevabilità strumentale per i parametri analizzati con le metodiche sopra descritte.

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

Parametro	Metodica	Limite di rilevabilità
F (mg/L)	IC	0,01
Cl (mg/L)	IC	0,03
Br (mg/L)	IC	0,02

<b>NO<sub>3</sub></b>	(mg/L)	IC	0,04	
<b>SO<sub>4</sub></b>	(mg/L)	IC	0,02	
<b>PO<sub>4</sub></b>	(mg/L)	IC	0,04	
<b>NH<sub>4</sub></b>	(mg/L)	Sp. UV/VIS	0,02*	*Limite inferiore intervallo di misura*
<b>NO<sub>2</sub></b>	(mg/L)	Sp. UV/VIS	0,05*	*Limite inferiore intervallo di misura*
<b>CN</b>	(mg/L)	Sp. UV/VIS	0,01*	*Limite inferiore intervallo di misura*
<b>S<sup>2-</sup></b>	(mg/L)	Sp. UV/VIS	0,1*	*Limite inferiore intervallo di misura*
<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	

I LOD strumentali in Cromatografia Ionica sono stati determinati attraverso l'analisi di pseudo-bianchi a bassa concentrazione (0.05 mg/L) di tutti gli anioni di interesse. I limiti calcolati sono pari a 3 volte la deviazione standard della media delle determinazioni (24 analisi totali) effettuate sugli pseudo-bianchi. Tali valori sono stati determinati anche attraverso l'analisi del rapporto segnale/rumore (S/N) del cromatogramma: in questo caso il LOD sono definiti come le concentrazioni di ciascun analita ad un rapporto S/N pari a 3. I limiti calcolati sono confrontabili con quelli ottenuti dall'analisi degli pseudo-bianchi, riportati in Tabella 1.

**Spettrofotometria Ultravioletto-Visibile (UV-Vis):** condotta in campo mediante spettrofotometro HACH DR6000 su campioni filtrati a 0.4 µm, per la determinazione di ammonio, cianuri, nitriti e solfuri.

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

gialla causata dall'eccesso di sodio nitroprussiato. Il range di misura è compreso tra 0.02 e 2.50 mg/L  $\text{NH}_4^+$ .

- *Determinazione spettrofotometrica del cianuro con il metodo acido barbiturico-piridina*: i cianuri reagiscono con il cloro a formare un clorocianato, che subito dopo reagisce con piridina in presenza di acido barbiturico, condensandosi, con la formazione di un colorante violetto, misurabile spettrofotometricamente alla lunghezza d'onda di 588 nm. Il campo di misura è compreso tra 0.01 e 0.60 mg/L  $\text{CN}^-$ .
- *Determinazione spettrofotometrica dei nitriti con il metodo della diazotazione*: i nitriti reagiscono in soluzione acida con ammine aromatiche primarie formando sali di diazonio. Questi formano con complessi aromatici, contenenti un gruppo ammino o idrossilico, coloranti azoici intensamente colorati. La misura spettrofotometrica è effettuata alla lunghezza d'onda di 515 nm. L'intervallo di misura è compreso tra 0.05 e 2.00 mg/L  $\text{NO}_2^-$ .
- *Determinazione spettrofotometrica dei solfuri con il metodo Dimetil-p-fenilendiammina*: Dimetil-p-fenilendiammina forma con idrogeno solforato un componente intermedio che si trasforma in blu di "leuco". Questo viene poi ossidato con ioni ferrici(III) in blu di metilene, misurabile spettrofotometricamente alla lunghezza d'onda di 666 nm. Il campo di misura è compreso tra 0.1 e 2.0 mg/L  $\text{S}^{2-}$ .

**Determinazione del Carbonio Organico Disciolto (DOC)**: la metodologia usata per analizzare il contenuto del Carbonio Organico Disciolto (DOC) è quella riportata nei "Manuali analitici per le Acque" (APAT-IRSA/CNR 2003). I campioni di acqua vengono filtrati immediatamente dopo il prelievo su filtri in fibra di vetro (precombusti in muffola a 480°C per quattro ore) e acidificati con HCl Suprapur 30-37%, fino a  $\text{pH} < 2$ . In queste condizioni, i carbonati e i bicarbonati vengono trasformati in  $\text{CO}_2$  che viene allontanata dalla soluzione facendola gorgogliare per circa 10 minuti con un gas (aria purificata). Il campione viene quindi iniettato all'interno dell'analizzatore di carbonio totale (Shimadzu TOC-5000A) che utilizza la tecnica dell'ossidazione catalitica. La  $\text{CO}_2$  gassosa viene determinata all'uscita del tubo di combustione mediante un rilevatore all'infrarosso (IR). Dalla misura dell'area del picco di assorbimento IR della  $\text{CO}_2$  prodotta, corretto del bianco, si ricava la concentrazione del DOC, mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni e concentrazioni note comprese nel campo di indagine analitico. Lo standard utilizzato per la costruzione della curva di taratura è lo ftalato di potassio anidro ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ ). Le analisi sono state effettuate entro 1 mese dal campionamento.

**Analisi degli inquinanti organici volatili (composti organici aromatici, alifatici clorurati cancerogeni, alifatici clorurati non cancerogeni, alifatici alogenati cancerogeni, nitrobenzeni, clorobenzeni, fenoli e clorofenoli, ammine aromatiche)**: il metodo prevede l'utilizzo della tecnica dello spazio di testa dinamico (Purge and

Trap) accoppiata alla Gas Cromatografia/Spettrometria di massa (metodo Composti organoalogenati volatili: metodo gascromatografico applicato allo spazio di testa dinamico, ISS.CAA.036.rev00). Le analisi sono state effettuate entro 1 settimana dal campionamento.

### **Procedure di controllo qualità**

Il controllo di qualità dei risultati analitici include analisi di campioni in duplicato e duplicato “cieco” e il confronto delle determinazioni con standard certificati. Inoltre i risultati di alcune campagne sono stati confrontati con quelli del Laboratorio GRASI s.r.l.

Le analisi chimiche sono state validate attraverso il calcolo del bilancio ionico condotto sugli ioni maggiori, calcolato attraverso la seguente formula:

$$EN(\%) = \frac{\text{cationi} \left( \frac{meq}{l} \right) - \text{anioni} \left( \frac{meq}{l} \right)}{\text{cationi} \left( \frac{meq}{l} \right) + \text{anioni} \left( \frac{meq}{l} \right)} \times 100$$

Tutte le analisi effettuate hanno rispettato l'errore limite fissato per l'elettroneutralità, pari al 10%.

### **Analisi dei gas disciolti (a cura di CNR-IGAG)**

Le analisi del metano disciolto in acqua sono state condotte a cura dell'Istituto di Geologia Ambientale e Geoingegneria del CNR (IGAG-CNR) tramite gas cromatografia secondo il metodo proposto da Capasso e Inguaggiato (1998). Tale metodo (detto anche del gas ospite) si basa sull'equilibrio di ripartizione dei gas tra fase liquida e fase gassosa. È possibile ricavare le concentrazioni iniziali del gas disciolto nella fase liquida dalle concentrazioni nella fase gassosa, utilizzando il coefficiente di partizionamento. Prima di effettuare l'analisi bisogna eseguire delle opportune procedure di preparazione dei campioni. Per tal fine, attraverso un'apposita siringa, si iniettano circa 6 ml di gas ospite (in questo caso argon) all'interno di ciascun campione e contemporaneamente attraverso un altro ago (precedentemente fissato sul tappo di chiusura) si ha la fuoriuscita di una parte d'acqua campionata. Tale procedura serve per creare un volume vuoto all'interno del campione in modo tale da dare la possibilità al gas disciolto di avere lo spazio necessario per degassare. Dopodiché i campioni si trasferiscono in una vaschetta contenente acqua e si lasciano equilibrare per qualche ora. In seguito attraverso un apposito strumento che sfrutta il principio dei vasi comunicanti bisogna verificare se i campioni sono ben equilibrati con la pressione atmosferica. Tale condizione si ha quando il livello dell'acqua all'interno del campione rimane fermo. Successivamente sul tappo di gomma si collocano due siringhe, una contenente acqua bidistillata e l'altra vuota ma dotata di rubinetto (posizionato in posizione di apertura). Man mano che si inietta acqua bidistillata, lo stantuffo della siringa si sposta verso l'esterno aspirando così i gas disciolti contenuti nelle bottigliette. I valori necessari da annotare per determinare la concentrazione del gas disciolto sono: la temperatura della vaschetta, il volume di acqua bidistillata iniettata, utile a risalire ai cc estratti di gas, e il volume della bottiglietta. Le successive analisi di laboratorio vengono effettuate tramite gascromatografo CP 4900 della Agilent. Tale strumento è in grado di effettuare analisi



chimiche quantitative di gas liberi, è configurato per l'utilizzo di He o Ar come *carrier gas*, ed è equipaggiato con due colonne capillari, che lavorano in serie. Il campione viene prelevato dai campionatori ed iniettato nello strumento tramite una pompa dove viene avviato contemporaneamente alle due colonne. Attraverso le colonne i diversi gas della miscela vengono separati ed inviati in tempi diversi all'analizzatore (Thermal Conductivity Detector) che risponde alle differenze in conducibilità termica fra il carrier ed il gas in questione. In particolare, il Micro-GC CP-4900 è dotato di un rivelatore a conducibilità termica (TCD). Infatti, questo detector corrisponde a differenze di conducibilità termica tra il gas di trasporto e i componenti del campione. In un TCD il segnale generato dal passaggio del gas di trasporto è confrontato con quello di un gas (equivalente) di confronto. Il passaggio dei componenti del campione all'interno del detector provoca uno sbilanciamento del segnale proporzionale alla sua concentrazione.

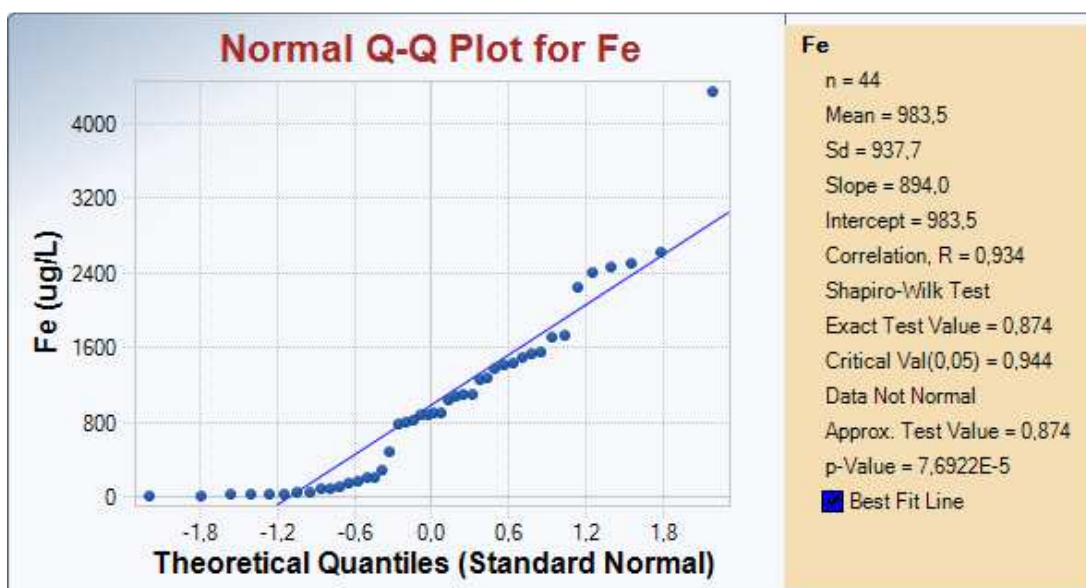
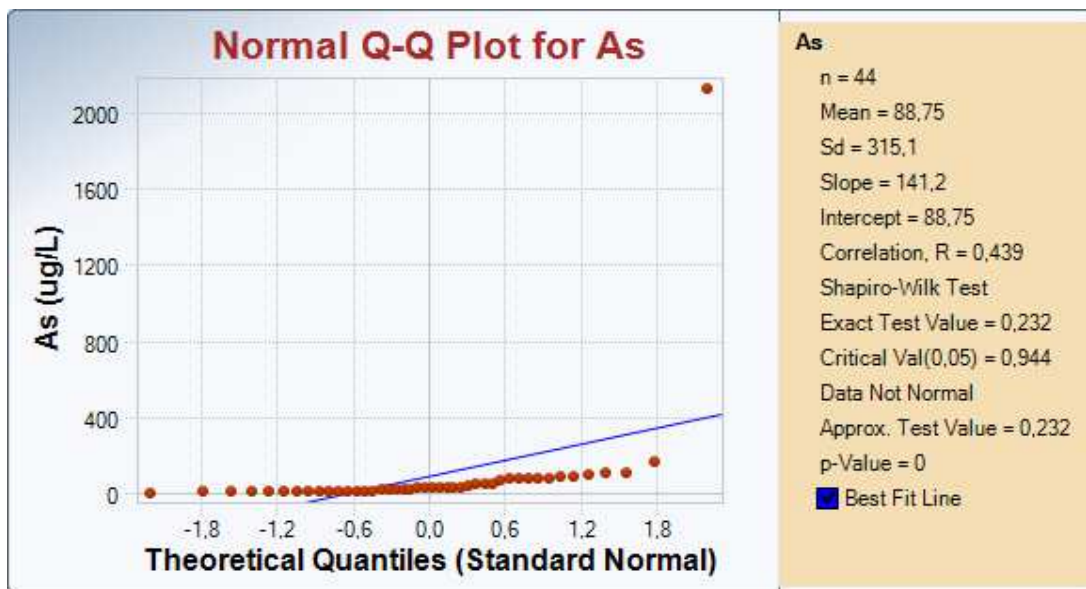
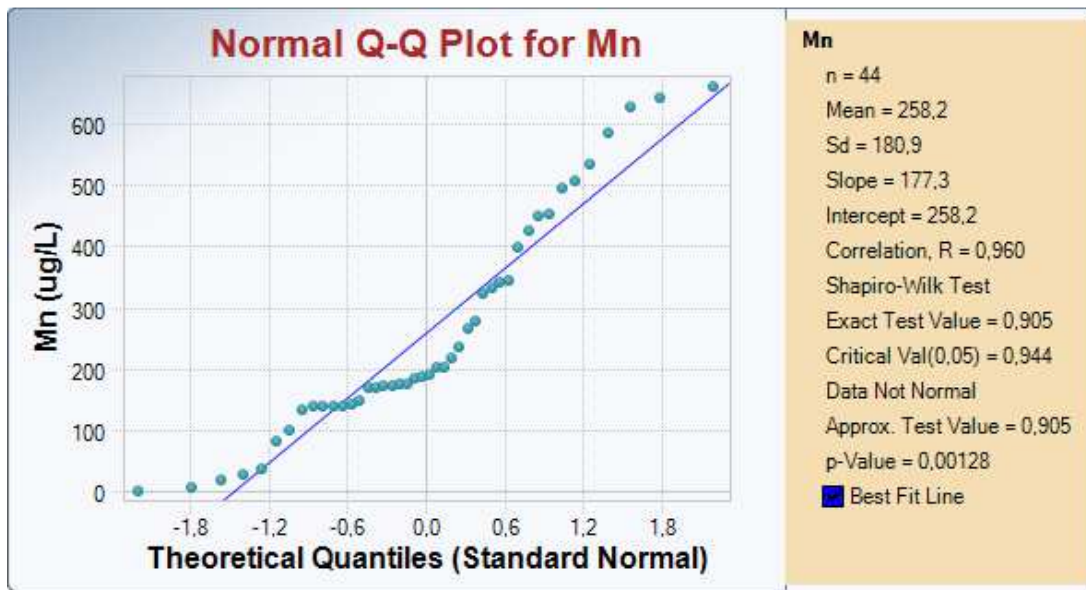
Al suo interno presenta due differenti tipi di colonne capillari:

- Colonna Molsieve 5Å avente una lunghezza 20 m, dedicata alla separazione dei seguenti gas: Elio (He), Neon (Ne), Idrogeno (H<sub>2</sub>), Azoto (N<sub>2</sub>), Ossigeno (O<sub>2</sub>).
- Colonna PPU avente una lunghezza di 10 m, dedicata alla separazione dei seguenti gas: Aria, Metano (CH<sub>4</sub>), Anidride Carbonica (CO<sub>2</sub>), Acetilene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), Etilene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), Etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), Acido Solforico (H<sub>2</sub>S).

La concentrazione dei campioni viene stabilita sulla base del metodo costruito precedentemente, per mezzo di gas standard appositamente analizzati, con concentrazioni delle varie specie variabili fra pochi ppm e il 100%. La composizione del gas disciolto (espresso in mmol/L a STP) è stata calcolata partendo dalla composizione della fase gas estratta che è funzione dei coefficienti di solubilità di ogni singola specie gassosa presente (Whitfield, 1978). L'errore analitico è < 2%.

## Allegato 4 – Valori utilizzati per il calcolo dei livelli di guardia e distribuzione statistica

Piezometro	CodCampione	DataMis	Mn (µg/L)	Fe (µg/L)	As (µg/L)
PZ07bis	RSp07b-1	10/09/2018	321.5	473	85.4
PZ07bis	RSp07b-2	17/04/2019	342.2	868.9	54.6
PZ07bis	RSp07b-3	29/10/2019	427	1273	38.9
PZ07bis	RSp07b-4	13/01/2021	332.9	1532	31.4
PZ08bis	RSp08b-1	12/09/2018	35.2	193	9.2
PZ08bis	RSp08b-2	18/04/2019	6.8	30.9	15.8
PZ08bis	RSp08b-3	23/10/2019	27.4	37.5	14.5
PZ08bis	RSp08b-4	13/01/2021	98	15.3	5.9
PZ09bis	RSp09b-1	12/09/2018	139.4	19.6	10.2
PZ09bis	RSp09b-2	17/04/2019	0.9	11.4	29.4
PZ09bis	RSp09b-3	23/10/2019	82.4	16.5	28.3
PZ09bis	RSp09b-4	13/01/2021	18.3	11.9	12.4
PZ10	RSp10-11	13/01/2021	507	2454.1	10.4
PZ10	RSp10-5	12/09/2018	642.5	2606	23.4
PZ10	RSp10-6	17/04/2019	397.8	1484.4	14.2
PZ10	RSp10-7	23/10/2019	584.9	2393	16.2
PZ10	RSp10-8	20/05/2020	628	2501	12.2
PZ10	RSp10-9	03/09/2020	660	2245	13
PZ12	RSp12-5	12/09/2018	176	1719	95.8
PZ12	RSp12-6	16/04/2019	184	1396.7	80.6
PZ12	RSp12-7	23/10/2019	170.9	1551	111.5
PZ12	RSp12-8	14/01/2021	171	1434.4	79.8
PZ13	RSp13-5	13/09/2018	264	75.2	9.9
PZ13	RSp13-6	16/04/2019	173.9	82.1	12.1
PZ13	RSp13-7	29/10/2019	168.1	153.4	13.7
PZ13	RSp13-8	14/01/2021	495.1	194.9	9.6
PZ14	RSp14-5	13/09/2018	140	786	28.2
PZ14	RSp14-6	16/04/2019	140.7	804	28.6
PZ14	RSp14-7	29/10/2019	138.1	870	31.3
PZ14	RSp14-8	12/01/2021	133.2	887.6	23.4
PZ15	RSp15-11	12/01/2021	148.5	890.9	54.5
PZ15	RSp15-5	13/09/2018	191	1094	76.2
PZ15	RSp15-6	16/04/2019	168.3	1030	165.9
PZ15	RSp15-7	29/10/2019	187.6	1248	105.2
PZ15	RSp15-8	20/05/2020	202	1082	76
PZ15	RSp15-9	03/09/2020	202	1075	69
PZ16	RSp16-3	10/09/2018	218	137	19.4
PZ16	RSp16-4	16/04/2019	139.7	43.4	11.3
PZ16	RSp16-5	29/10/2019	279	276	19.4
PZ16	RSp16-6	12/01/2021	233.9	108.2	29.8
PZ17	RSp17-1	21/01/2020	533.4	4322	2118
PZ17	RSp17-2	20/05/2020	449	778	81
PZ17	RSp17-3	03/09/2020	454	1700	84
PZ17	RSp17-5	14/01/2021	345	1370.5	45.6



Distribuzione delle mediane dei valori osservati a ciascun piezometro

