

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



PROROGA
REPORT CONCLUSIVO

Settembre 2019

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

Proroga

Report conclusivo – Settembre 2019

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

Dott.ssa Elisabetta Preziosi, Dott.ssa Eleonora Frollini, Dott. Stefano Ghergo, Dott. Daniele Parrone, Dott. Stefano Amalfitano, Dott.ssa Annamaria Zoppini, Dott. Marco Melita, Dott.ssa Nicoletta Ademollo, Dott. Giuseppe Mascolo, P.I. Domenico Mastroianni; Sig. Ruggero Ciannarella, Sig.ra Francesca Falconi

Per le analisi dei gas disciolti si ringraziano: il Dott Giancarlo Ciotoli (IGAG-CNR) e la Dott.ssa Alessandra Sciarra (INGV)

Sommario

1. Introduzione	4
2. Sintesi del modello concettuale	5
3. Rete di monitoraggio	5
4. Modalità di campionamento delle acque.....	7
5. Metodologie analitiche.....	9
5.1. Cromatografia ionica	9
5.2. Alcalimetria.....	9
5.3. Spettrometria di massa al plasma (ICP-MS)	9
5.4. Spettroscopia di emissione al plasma (ICP-OES)	10
5.5. Analisi spettrofotometrica dei composti metastabili.....	11
5.5.1. Determinazione spettrofotometrica dell'azoto ammoniacale all'indofenolo.....	11
5.5.2. Determinazione spettrofotometrica del cianuro con il metodo acido barbiturico-piridina ...	11
5.5.3. Determinazione spettrofotometrica dei nitriti con il metodo della diazotazione	11
5.5.4. Speciazione del ferro tramite determinazione spettrofotometrica.....	11
5.6. Determinazione del Carbonio Organico Disciolto (DOC).....	11
5.7. Analisi degli IPA/PCB.....	12
5.8. Analisi degli inquinanti organici volatili	12
5.9. Analisi degli isotopi.....	13
5.10. Analisi degli indicatori di contaminazione fecale	13
5.11. Conta batterica mediante citometria a flusso	13
5.12. Analisi dei gas (a cura di IGAG-CNR)	14

6.	Risultati	16
6.1.	Ricostruzione andamento piezometrico	16
6.2.	Parametri chimico-fisici	18
6.3.	Parametri inorganici	20
6.3.1.	Anioni.....	20
6.3.2.	Cationi ed elementi in tracce.....	21
6.4.	Carbonio organico disciolto (DOC)	24
6.5.	Chimica ambientale	25
6.5.1.	IPA e PCB.....	25
6.5.2.	VOC.....	26
6.6.	Isotopi.....	26
6.7.	Microbiologia.....	29
6.8.	Analisi dei gas	30
7.	Considerazioni conclusive.....	34
8.	Bibliografia.....	38
	Allegato 1 – Aliquote prelevate durante le campagne di Settembre 2018, Dicembre 2018 e Aprile 2019....	39
	Allegato 2 – Livelli piezometrici misurati nelle campagne di settembre 2018, dicembre 2018, aprile 2019 e giugno 2019	40
	Allegato 3 – Parametri chimico-fisici	40
	Allegato 4 – Anioni.....	41
	Allegato 5 – Cationi ed elementi in tracce	43
	Allegato 6 – Chimica ambientale: IPA.....	46
	Allegato 7 – Chimica ambientale: VOC.....	49

1. Introduzione

In seguito a quanto definito nella Determinazione G06458 del 07/06/2016 della Regione Lazio, IRSA-CNR è stato incaricato della supervisione dell'adeguamento della rete di monitoraggio delle acque sotterranee, campionamento delle acque sotterranee e analisi nel sito relativo alla discarica di rifiuti non pericolosi della società MAD s.r.l. in località Cerreto nel Comune di Roccasecca. Tale attività è stata svolta da luglio 2016 a novembre 2017. Con la Determinazione della Regione Lazio num. G01567 del 09/02/2018, le attività di cui sopra sono state prorogate per dare seguito alle prescrizioni della Determinazione stessa ed in particolare:

- sigillatura dei piezometri della vecchia rete denominati PZ07, PZ08 e PZ09 dei quali non erano note le modalità costruttive;
- realizzazione di nuovi pozzi spia PZ07bis, PZ08bis, PZ09bis, in sostituzione dei precedenti, secondo le indicazioni fornite da IRSA- CNR;
- sigillatura dei piezometri PZ05 e PZ06 in quanto piezometri non produttivi;
- proseguimento del monitoraggio per un periodo pari a 6 mesi a partire dalla realizzazione dei nuovi piezometri su tutta la rete (2 campagne);
- monitoraggio trimestrale sul PZ11 al fine di verificare le anomalie descritte ed il trend dei parametri monitorati (3 campionamenti).

La attività relative alla sigillatura dei piezometri PZ07, PZ08 e PZ09, alla realizzazione dei nuovi PZ07bis, PZ08bis, PZ09bis nonché del PZ11bis, eseguito in seguito all'impossibilità di utilizzare il PZ11 a causa di una pompa incastratasi al suo interno, sono state descritte nel primo report trimestrale di novembre 2018, insieme ai risultati della campagna di settembre 2018. Nel secondo report trimestrale (gennaio 2019) sono stati riportati i risultati del monitoraggio trimestrale previsto per il solo PZ11bis.

Nella richiesta di proroga della Convenzione in essere, era prevista una campagna di analisi dei gas disciolti in acqua su 4 dei punti della rete, incluso il PZ11bis e PZ16. Tale attività è stata svolta da IRSA-CNR, in collaborazione con IGAG-CNR e INGV, nella campagna di settembre, e i risultati sono stati descritti nel report di novembre 2018. Tuttavia, al momento del monitoraggio il bacino limitrofo (bacino 3) aveva delle lavorazioni in corso sul capping e sulla rete di raccolta del gas (come da nostra comunicazione prot. 158/2018 acquisita al protocollo regionale 548310 del 12/9/2018), pertanto il dato sulla presenza di metano sia in acqua che nel testa-pozzo al PZ11bis poteva essere alterato. Il capping è stato ripristinato nel mese di marzo (collaudo 26 marzo 2019 come da comunicazione della Regione Lazio U.0195811 del 13-03-2019), e la rete di raccolta dei gas, incrementata a seguito delle nostre osservazioni, è stata riavviata in aprile.

Successivamente, MAD s.r.l. ha chiesto a IRSA-CNR di integrare le attività previste con un'ulteriore campagna di indagine sulla presenza di gas in falda, nel suolo e sottosuolo mediante uno studio della distribuzione dei gas nel suolo, del flusso di esalazione dal suolo e delle concentrazioni di alcune specie gassose nelle acque sotterranee, con particolare riferimento al metano. Tale indagine integrativa è stata svolta, sempre in

collaborazione con IGAG-CNR e INGV, durante il campionamento semestrale di aprile 2019 e il giorno 24 giugno 2019 per quello che riguarda la distribuzione dei gas nel suolo e il flusso di esalazione dal suolo. I risultati della campagna di aprile 2019 e le indagini integrative sui gas svolti su tutta la rete sono stati descritti nel 3° report trimestrale (luglio 2019).

Le metodologie e i risultati della misura del soil gas, del flusso di esalazione dal suolo e del gas in fase libera nel testa-pozzo svolta il 24 giugno 2019, sono presentati in questo report conclusivo.

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.

2. Sintesi del modello concettuale

Come già descritto nel report finale di gennaio 2018, presentato a conclusione dell'attività svolta nel corso del 2016-2018, nell'area sono presenti due falde: una falda superiore, contenuta nei depositi fluviali del III ordine prevalentemente ghiaioso-sabbiosi (Sintema di Colfelice), e una inferiore nei sottostanti sedimenti lacustri del Lago Lirino (Sintema del Lago Lirino). Tali sedimenti non affiorano nell'area ma sono affioranti nei pressi di Pontecorvo (LRN2, subsintema di Pontecorvo) e sono stati incontrati dai sondaggi effettuati nel sito al di sotto dei depositi prevalentemente ghiaioso-sabbiosi del III ordine nella zona settentrionale (Sintema di Colfelice) o del II ordine presenti nella parte centrale e meridionale dell'impianto (Sintema di Ceprano) (Fig. 1). La falda superiore è scarsamente rappresentata in quanto si esaurisce nella parte settentrionale, a monte del bacino 4. La falda inferiore, oggetto di questo studio, circola in un orizzonte di 2-6 metri di spessore incontrato nei sondaggi effettuati a profondità variabili tra 5 e 20 m dal piano campagna circa, costituito da sabbie e sabbie limose scure con livelli di ghiaie fini, ricco in frammenti di torba. I bacini dell'impianto sono impostati negli orizzonti limoso-argillosi della successione lacustre sovrastanti la falda inferiore.

3. Rete di monitoraggio

La rete di monitoraggio è stata adeguata nel corso delle attività portando alla chiusura di alcuni piezometri ritenuti non rappresentativi della falda in esame e/o possibili punti di vulnerabilità dell'acquifero e alla realizzazione di nuovi.

Per i dettagli della chiusura dei piezometri PZ07, PZ08, PZ09 e per la realizzazione dei sondaggi e loro successivo allestimento a piezometri dei punti PZ07bis, PZ08bis, PZ09bis e PZ11bis, si rimanda al 1° report trimestrale – Novembre 2018 della proroga per le attività eseguite nel 2018-2019.

La rete di monitoraggio attualmente attiva, costituita da 10 piezometri, intercetta la falda inferiore, che è il corpo idrico sotterraneo di interesse per le attività di monitoraggio (Fig. 2).

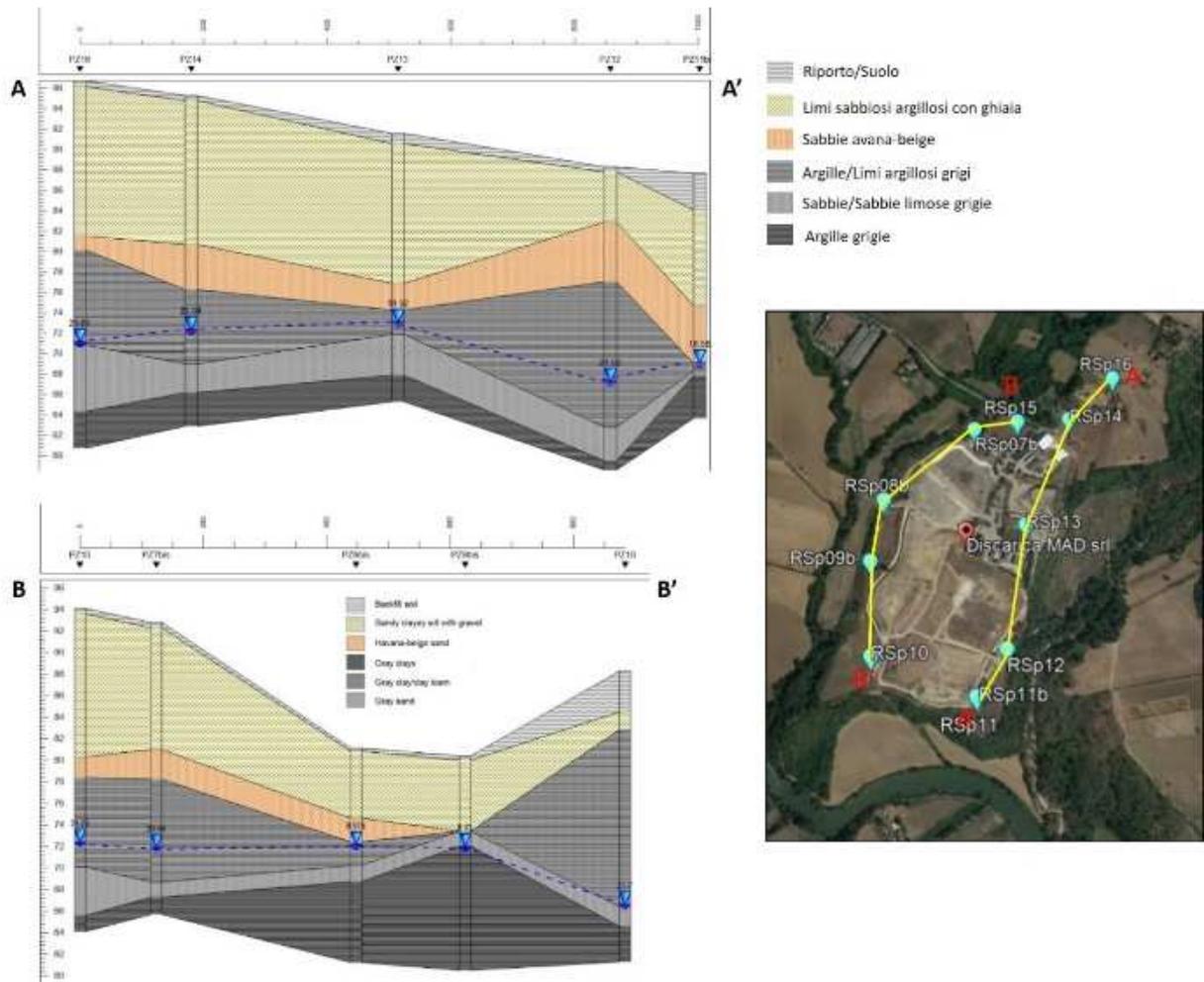


Fig. 1 – Sezioni geologiche ricostruite a partire dai sondaggi realizzati nel corso delle attività eseguite da IRSA-CNR dal 2016 al 2019. Nelle sezioni è indicato in azzurro il livello piezometrico di settembre 2018.

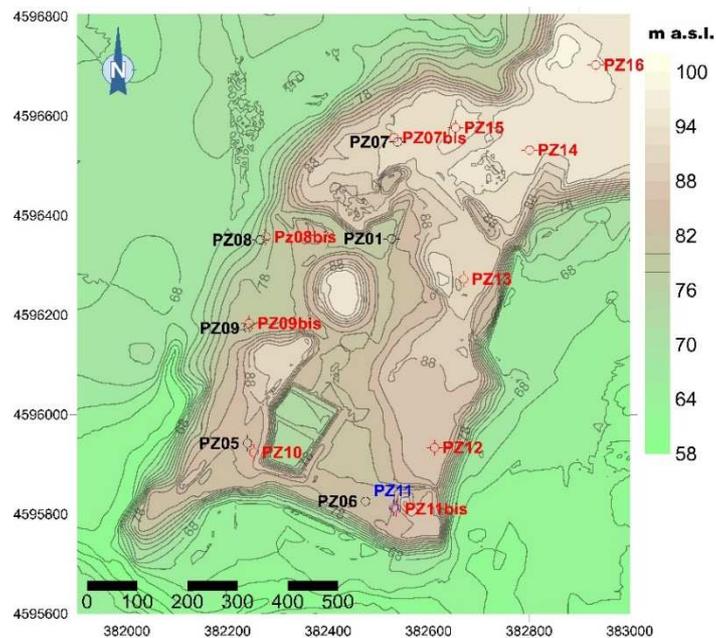


Fig. 2 - Ubicazione dei piezometri della rete di monitoraggio di MAD s.r.l. In rosso sono indicati i piezometri che costituiscono l'attuale rete di monitoraggio utilizzata per i campionamenti, in blu è indicato il piezometro PZ11 al

momento non utilizzato per i campionamenti, in nero sono indicati i piezometri della rete di monitoraggio sigillati nel corso delle attività.

4. Modalità di campionamento delle acque

Le modalità di campionamento utilizzate sono quelle già indicate da IRSA-CNR ed allegate alla Determinazione G08166/2016. Di seguito vengono forniti alcuni dettagli specifici relativi alle 3 campagne trimestrali del monitoraggio 2018-2019.

I punti di monitoraggio considerati sono i 10 punti spia attivi, dal PZ07bis al PZ16. La profondità di posizionamento della pompa e la portata di spurgo (Tab.1) sono stati scelti in funzione della risposta del piezometro. Il campionamento è stato effettuato a stabilizzazione dei parametri chimico-fisici dopo uno spurgo di almeno 30 minuti.

ID_punto	Settembre 2018			Dicembre 2018			Aprile 2019		
	Data campionamento	Prof. pompa (m da b.p.)	Q spurgo (L/min)	Data campionamento	Prof. pompa (m da b.p.)	Q spurgo (L/min)	Data campionamento	Prof. pompa (m da b.p.)	Q spurgo (L/min)
PZ07bis	10/09/2018	25,0	5	-	-	-	17/04/2019	25,0	5
PZ08bis	12/09/2018	12,0	0,6	-	-	-	17/04/2019	12,5	0,5
PZ09bis	12/09/2018	10,5	0,3	-	-	-	17/04/2019	11,0	0,4
PZ10	12/09/2018	-	6	-	-	-	17/04/2019	24,0	3
PZ11bis	10/09/2018	21,0	5	10/12/2018	21,0	5	17/04/2019	21,0	5
PZ12	12/09/2018	26,0	0,8	-	-	-	16/04/2019	26,0	0,5
PZ13	13/09/2018	23,0	5	-	-	-	16/04/2019	23,0	5
PZ14	13/09/2018	28,0	2	-	-	-	16/04/2019	28,0	2
PZ15	13/09/2018	26,0	4	-	-	-	16/04/2019	26,0	8
PZ16	10/09/2018	33,0	6	-	-	-	16/04/2019	33,0	6

Tabella 1 – Profondità della pompa e portate emunte durante lo spurgo (da 30 a 60 minuti circa) effettuato prima del campionamento

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

Nella fase di campionamento sono state prelevate diverse aliquote per le analisi dei componenti inorganici (3 campagne), organici (3 campagne), microbiologici (3 campagne), isotopici (1 campagna) e per le analisi dei gas disciolti in acqua (2 campagne) (Allegato 1). Le aliquote prelevate sono le seguenti (per i dettagli relativi alla singola campagna si rimanda ai report trimestrali):

- Un'aliquota da 250 mL di campione filtrato (0,4 µm) per le analisi degli anioni, dell'ammoniaca, dei nitriti, dei cianuri e per la speciazione del ferro (ultima campagna);
- Un'aliquota da 100 mL di campione filtrato (0,4 µm) e acidificato con HNO₃ per le analisi dei cationi ed elementi in traccia;
- Un'aliquota da 20 mL di campione filtrato (0,7 µm) e acidificato con HCl per le analisi del DOC;
- Un'aliquota da 100 mL di campione tal quale per le analisi dei parametri microbiologici coliformi totali e *E.coli*;

- Due aliquote da 2 mL ognuna (di cui una fissata con formaldeide) di campione tal quale per le analisi dell'abbondanza batterica tramite citometria a flusso;
- Un' aliquota da 2,5 L di campione tal quale per le analisi dei contaminanti organici (IPA e PCB);
- Due aliquote da 20 mL di campione tal quale per le analisi dei VOC;
- Due aliquote da 500 mL e una da 250 mL di campione tal quale per le analisi degli isotopi (^{18}O , ^2H , ^3H , ^{13}C);
- Due aliquote da 250 mL di campione tal quale per le analisi dei gas disciolti in acqua

La tecnica di campionamento consiste nel riempire completamente con acqua del piezometro due bottiglie di vetro di volume noto (125 o 250 cc), che vengono chiuse con setti in teflon a tenuta di gas e tappi in alluminio cavi al centro. Il campionatore in vetro viene completamente riempito con il campione d'acqua da analizzare e sigillato facendo attenzione a non includere bolle d'aria. Per evitare possibili perdite di gas (in particolare He) attraverso i fori dell'ago nel setto, le bottiglie vengono tenute capovolte fino all'analisi. Nella campagna di settembre 2018 le aliquote dei gas sono state prelevate inserendo il contenitore in vetro all'interno del secchio riempito con l'acqua estratta dal pozzo, cercando di evitare una possibile interazione con l'atmosfera. Nella campagna di aprile 2019, per ridurre ulteriormente l'interazione tra acqua e aria, si è deciso invece di riempire il contenitore in vetro dal basso, inserendo il tubo di uscita della cella di flusso sul fondo. Una volta riempito il contenitore in vetro, il tubo veniva sfilato ed il contenitore veniva immediatamente sigillato con l'apposito tappo.

Inoltre nei piezometri PZ07bis, PZ11, PZ11bis e PZ16 durante la campagna di settembre 2018 e in tutti i piezometri, ad eccezione del PZ14 che era sprovvisto di tappo in PVC, nella campagna di aprile 2019 sono state effettuate le analisi della fase gassosa libera presente in testa-pozzo.

Il 24 giugno 2019 sono inoltre state effettuate le analisi della fase gassosa libera presente in testa-pozzo (CO_2 , O_2 , CH_4 e H_2), del soil gas (CO_2 , O_2 , CH_4 e H_2) e del flusso di gas dal suolo all'atmosfera (CH_4 , CO_2) in tutti i piezometri della rete e, per quanto riguarda il soil gas e il flusso suolo-atmosfera anche in 6 punti intermedi posizionati tra i vari piezometri (Fig. 3).

Nella campagna di settembre 2018 sono stati prelevati dei bianchi di campo, utilizzando acqua MilliQ, per le analisi del DOC e dei VOC e per questi ultimi sono stati prelevati dei bianchi anche durante la campagna di aprile 2019.

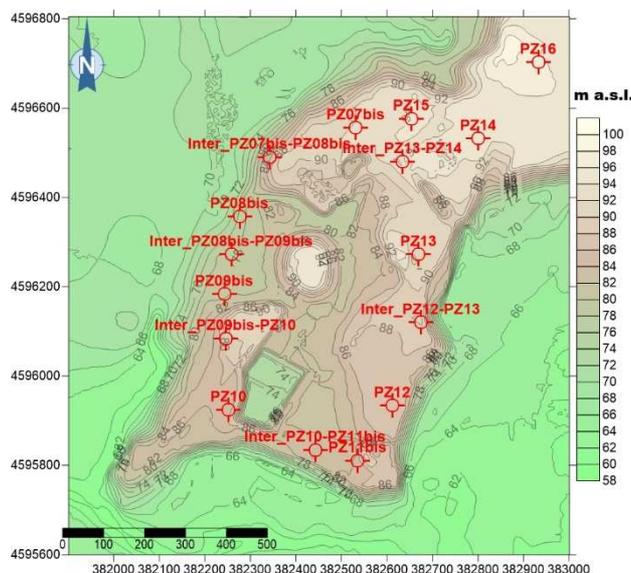


Fig. 3 - Ubicazione dei piezometri e dei punti intermedi per l'analisi della fase gassosa libera presente in testa-pozzo, del soil gas e del flusso di gas suolo-atmosfera misurati il 24 giugno 2019

5. Metodologie analitiche

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

Più precisamente, sono state utilizzate le seguenti metodiche:

5.1. Cromatografia ionica

Mediante cromatografo ionico *Thermo Scientific Aquion* per la determinazione di Cloruri, Fluoruri, Bromuri, Nitrati, Nitriti, Solfati e Fosfati.

5.2. Alcalimetria

Bicarbonati totali tramite titolazione con HCl eseguita con titolatore automatico TitraLab AT1000 Series della HACH.

5.3. 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.

È 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 HNO₃ all'1% degli isotopi ⁷Li, ⁸⁹Y, ⁵⁹Co, ¹⁴⁰Ce e ²⁰⁵Tl.

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

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

5.4. Spettroscopia di emissione al plasma (ICP-OES)

Mediante spettrometro *Perkin Elmer P400* per la determinazione di Calcio, Magnesio, Sodio e Potassio.

In tabella 2 sono riportati i limiti di rilevabilità strumentale per i parametri analizzati con le metodiche sopra descritte.

Tabella 2 - Limiti di rilevabilità strumentale per i parametri analizzati con le metodiche utilizzate

Parametro	Metodica	Limite di rilevabilità
F (mg/L)	IC	0,05
Cl (mg/L)	IC	0,05
Br (mg/L)	IC	0,05
NO₃ (mg/L)	IC	0,05
SO₄ (mg/L)	IC	0,05
NO₂ (mg/L)	IC	0,05
PO₄ (mg/L)	IC	0,05
NH₄ (mg/L)	Sp. UV/VIS	0,05
Na (mg/L)	ICP-OES	0,1
Mg (mg/L)	ICP-OES	0,1
K (mg/L)	ICP-OES	0,1
Ca (mg/L)	ICP-OES	0,1
Li (µg/L)	ICP-MS	0,1
B (µg/L)	ICP-MS	0,5
Al (µg/L)	ICP-MS	0,1
V (µg/L)	ICP-MS	0,1
Cr (µg/L)	ICP-MS	0,1
Mn (µg/L)	ICP-MS	0,1
Fe (µg/L)	ICP-MS	0,4
Ni (µg/L)	ICP-MS	0,1
Cu (µg/L)	ICP-MS	0,1
Zn (µg/L)	ICP-MS	0,1
As (µg/L)	ICP-MS	0,1
Rb (µg/L)	ICP-MS	0,2
Sr (µg/L)	ICP-MS	0,2

Ba	(µg/L)	ICP-MS	0,2
Pb	(µg/L)	ICP-MS	0,1
U	(µg/L)	ICP-MS	0,1

5.5. Analisi spettrofotometrica dei composti metastabili

In campo sono state effettuate le analisi di NH_4^+ , NO_2^- , CN^- , Fe^{2+} e Fe^{3+} tramite spettrofotometria (spettrofotometro HACH DR6000) su campioni filtrati a 0.4 µm.

5.5.1. Determinazione spettrofotometrica dell'azoto ammoniacale all'indofenolo

Gli ioni di ammonio reagiscono (a pH di 12,6) con ioni ipoclorito (questi creati in ambiente alcalino per idrolisi di ioni dicloroisocianurico) e ioni salicilato in presenza di nitroprussiato sodico come catalizzatore, per ottenere il blu indofenolo, misurabile spettrofotometricamente alla lunghezza d'onda di 690 nm. La colorazione visibile in realtà risulta verde poiché il complesso colorante blu è percepito in associazione con la colorazione gialla causata dall'eccesso di sodio nitroprussiato. Il campo di misura è compreso tra 0.02 e 2.5 mg/L NH_4^+ .

5.5.2. 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 CN^- .

5.5.3. 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 NO_2^- .

5.5.4. Speciazione del ferro tramite determinazione spettrofotometrica

La misura viene effettuata nel campo del visibile, a 485 nm, e si basa sulla complessazione dello ione Fe^{2+} , ad opera dell'ortofenantrolina (1.10 fenantrolina cloridrato). Il complesso è colorato in rosso aranciato. Una volta effettuata la misura, il campione viene trattato con acido citrico, al fine di ridurre gli ioni Fe^{3+} a Fe^{2+} . Una nuova lettura permetterà quindi di determinare la concentrazione di ferro totale e di conseguenza quella del Fe^{3+} . Il campo di misura è compreso tra 0.2 e 6.0 mg/L.

5.6. Determinazione del Carbonio Organico Disciolto (DOC)

La metodologia usata per analizzare il contenuto del Carbonio Organico Disciolto (DOC) è quella riportata nei "Manuali analitici per le Acque" (APAT - IRSA-CNR 2003). I campioni di acqua vengono filtrati immediatamente dopo il prelievo su filtri in fibra di vetro (precombusti in muffola a 480°C per quattro ore) e

acidificati con HCl Suprapur 30-37%, fino a pH < 2. In queste condizioni, i carbonati e i bicarbonati vengono trasformati in CO₂ che viene successivamente 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 CO₂ 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 CO₂ prodotta, corretto del bianco, si ricava la concentrazione del DOC, mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note comprese nel campo di indagine analitico. Lo standard utilizzato per la costruzione della curva di taratura è lo ftalato di potassio anidro (C₈H₅KO₄).

5.7. Analisi degli IPA/PCB

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

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

5.8. Analisi degli inquinanti organici volatili

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

5.9. Analisi degli isotopi

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

La composizione isotopica dei carbonati disciolti ($\delta^{13}\text{C}$) è ottenuta mediante attacco acido del campione sottovuoto e successiva purificazione della CO_2 prodotta mediante trappole criogeniche in una linea di vuoto. Il protocollo analitico adottato è descritto in McCrea J. (1950). Il rapporto isotopico di $\delta^{13}\text{C}$ della CO_2 estratta è misurato tramite spettrometria di massa IRMS (Finnigan MAT 250). Lo standard interno di laboratorio utilizzato è l’M43, costituito da un campione di marmo di Carrara, tarato rispetto lo standard internazionale PDB. L’incertezza delle misure è di $\pm 0.2 \delta\text{‰}$.

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

5.10. Analisi degli indicatori di contaminazione fecale

Per la stima dell’abbondanza cellulare di coliformi totali ed *Escherichia coli* è stato utilizzato il test Colilert®, seguendo le procedure standard per l’analisi microbiologica delle acque. Un’aliquota di campione tal quale (100 mL) è stata raccolta in contenitore sterile e analizzata entro 6 ore dal prelievo. Il campione è stato incubato a 37°C in presenza del mezzo di coltivazione in una piastra Quanti-Tray/2000 per 24 ore. I pozzetti positivi (gialli per i coliformi totali e fluorescenti per *E. coli*) sono stati contati e riferiti alle tabelle Quanti-Tray 2000 per la stima del numero di cellule espresso come Most Probable Number/100mL (MPN/100mL).

5.11. Conta batterica mediante citometria a flusso

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

sottogruppi cellulari caratterizzati da alto e basso contenuto di acidi nucleici rispettivamente cellule HNA e LNA.

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

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

5.12. Analisi dei gas (a cura di IGAG-CNR)

Nelle campagne di settembre 2018, aprile 2019 ed in quella realizzata il 24 giugno 2019, l'analisi simultanea di CO_2 (range 0-100%), O_2 (range 0-21%), CH_4 (range 0-100% LEL) e H_2 (range 0-600 ppm) presenti in testa-pozzo sono state effettuate con l'analizzatore portatile Draeger X-am 7000.

Nella campagna di settembre 2018 e in quella realizzata a giugno 2019, poiché il limite di rilevabilità del sensore del metano presente nel Draeger X-am 7000 è 0.1 vol.%, il metano è stato analizzato anche con un analizzatore portatile a spettroscopia laser INSPECTRA® LASER (GAZOMAT™) molto più sensibile, e che offre il vantaggio della misura ottica per la lettura di fughe di metano con un range di misura variabile da 1 ppm al 100%, v/v, e una sensibilità minore di 1 ppm. Lo strumento, dotato di certificazione ATEX, può essere utilizzato in sicurezza sia per misure indoor che outdoor, sia in ambienti esplosivi. A causa del mal funzionamento riscontrato per l'INSPECTRA® LASER (GAZOMAT™) durante la campagna effettuata a giugno 2019, per alcuni dei piezometri in esame è stato utilizzato il WEST SYSTEM per l'analisi del CH_4 e della CO_2 (si rimanda alla tabella 7 con i risultati dei gas per i dettagli). Per il PZ11bis invece, viste le alte concentrazioni di metano presenti nel testa-pozzo, la misura è stata effettuata con il Draeger X-am 7000.

In tutti i casi la misura è stata effettuata inserendo nel boccapozzo un tubo in PVC della lunghezza di circa 1 m, connesso direttamente all'analizzatore portatile, aspirando l'aria tramite la pompa dello strumento. Il boccapozzo deve essere chiuso e possibilmente non deve essere stato aperto nei giorni precedenti la misura. 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 (H₂), Azoto (N₂), Ossigeno (O₂).
- Colonna PPU avente una lunghezza di 10 m, dedicata alla separazione dei seguenti gas: Aria, Metano (CH₄), Anidride Carbonica (CO₂), Acetilene (C₂H₂), Etilene (C₂H₄), Etano (C₂H₆), Acido Solforico (H₂S).

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%.

Le analisi del soil gas, effettuate a giugno 2019, sono state fatte infiggendo un'asta metallica all'interno del terreno fino ad una profondità di 0.8 m e collegando alla parte superiore dell'asta lo strumento. Per l'analisi

simultanea di CO₂ (range 0-100%), O₂ (range 0-21%) e H₂ (range 0-600 ppm) è stato utilizzato l'analizzatore portatile Draeger X-am 7000. L'analisi del CH₄, a causa della bassa sensibilità del Draeger X-am 7000, è stato analizzato con l'INSPECTRA® LASER (GAZOMAT™). In alcuni punti di campionamento però, come accaduto per l'analisi della fase gassosa in testa-pozzo, è stato necessario sostituire l'INSPECTRA® LASER (GAZOMAT™) con il WEST SYSTEM (si rimanda alla tabella 7 con i risultati dei gas per i dettagli).

Le analisi del flusso di CH₄ e CO₂ dal suolo all'atmosfera è stato misurato tramite WEST SYSTEM.

6. Risultati

6.1. Ricostruzione andamento piezometrico

L'andamento della superficie piezometrica nelle campagne di settembre 2018, dicembre 2018, aprile 2019 e giugno 2019 (solo rilevamento piezometrico e analisi dei gas) è stato ricostruito a partire dalle misure dei livelli piezometrici misurati prima dell'inizio dello spurgo e riportati nell'allegato 2.

Le mappe piezometriche delle 4 campagne mostrano un alto piezometrico in corrispondenza della zona centrale dell'impianto e quote che digradano sia verso S-SO in direzione della valle del Liri che verso NE (Fig. 4). Il nuovo PZ7bis, realizzato correttamente con i filtri alle quote della falda idrica inferiore, mostra in tutte le campagne un livello decisamente inferiore rispetto al precedente PZ7. Il livello misurato nel PZ16 è inferiore a quelli registrati nei PZ13, PZ14 e PZ15 indicando un possibile deflusso delle acque dall'impianto verso i quadranti settentrionali. Nella sola campagna di dicembre 2018 il livello più alto è stato misurato in corrispondenza del PZ09bis, con una quota più alta di 3,42 m rispetto alla precedente campagna di settembre 2018. Successivamente, nelle campagne di aprile e giugno 2019, il livello in questo punto è tornato in linea con quanto misurato nella campagna di settembre 2018 (Fig. 5).

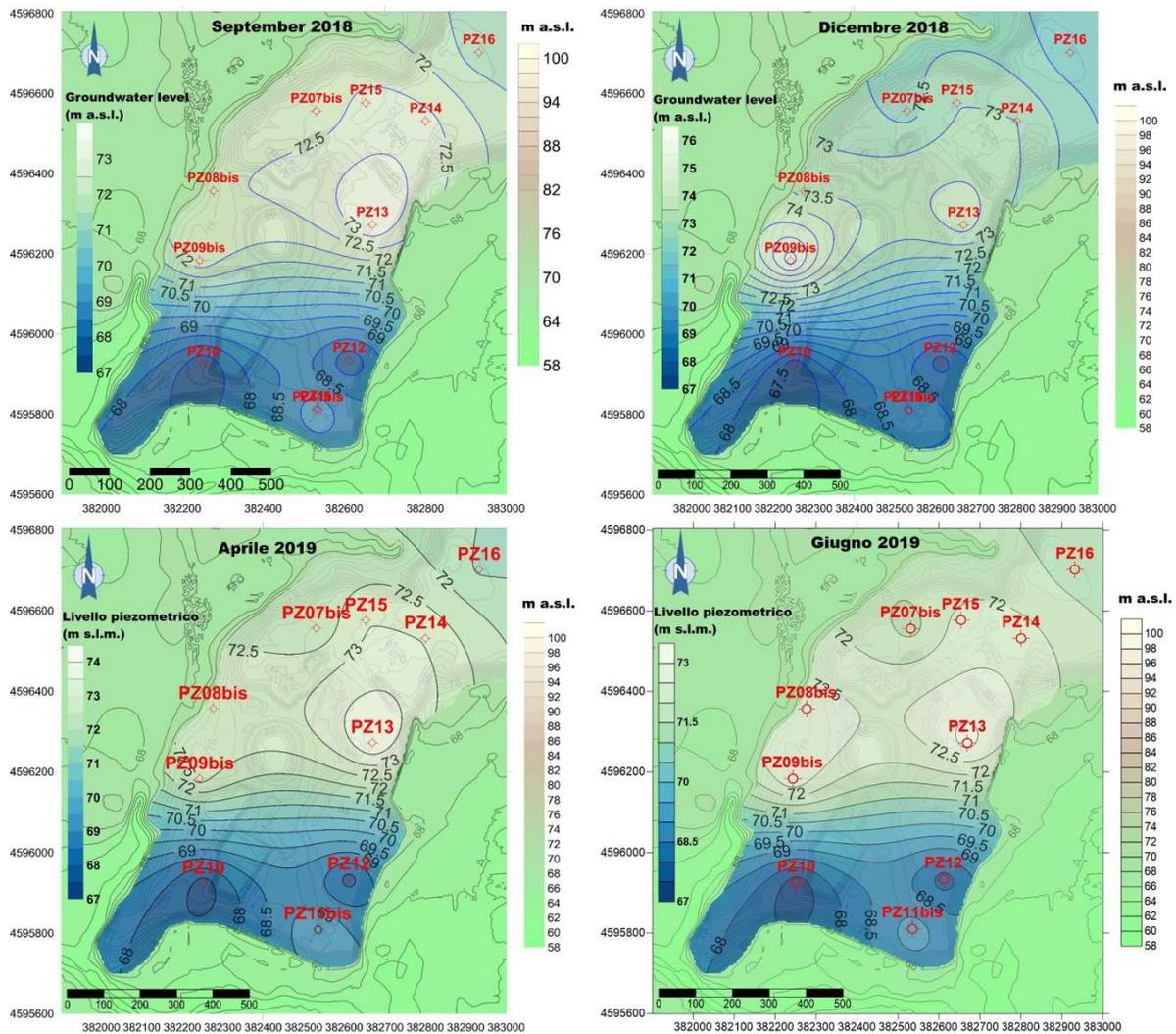


Figura 4 – Interpolazione dell'andamento piezometrico della falda misurato durante le campagne di settembre 2018, dicembre 2018, aprile 2019 e giugno 2019

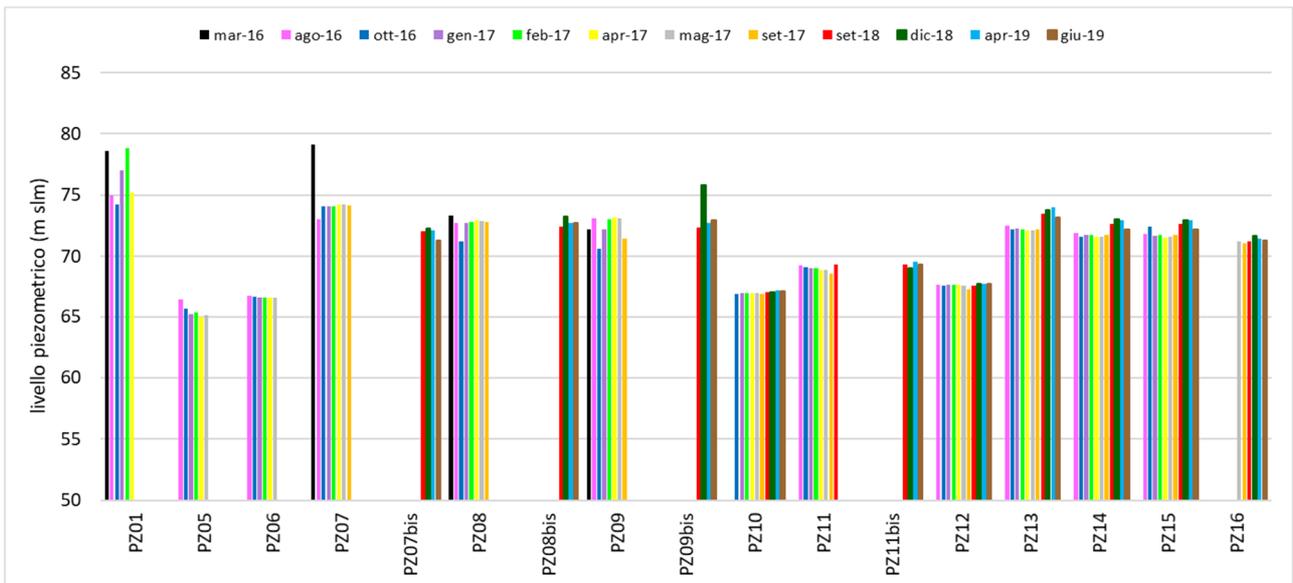


Figura 5 - Andamento del livello piezometrico misurato nei piezometri presenti nella discarica di MAD s.r.l. nelle campagne piezometriche di marzo 2016, agosto 2016, ottobre 2016, gennaio 2017, febbraio 2017, aprile 2017, maggio 2017, settembre 2017, settembre 2018, dicembre 2018, aprile 2019 e giugno 2019

6.2. Parametri chimico-fisici

I dati delle due campagne semestrali (trimestrale per il PZ11bis) sono sintetizzati in tabella 3 e nell'allegato 3 e rappresentati graficamente in figura 4. La falda presenta condizioni redox riducenti con valori di ORP inferiori a 100 mV e valori di DO inferiori a 1,5 mg/L. Fanno eccezione il PZ08bis e il PZ09bis che mostrano ORP più alti (118 mV e 128 mV) e DO pari a 3,8 mg/L e 5,8 mg/L nella campagna di settembre 2018, mentre nella campagna di aprile 2019 i valori sono in linea con gli altri. Questa riduzione dei valori di ORP e DO osservati nel PZ08bis e nel PZ09bis nella campagna di aprile 2019 è accompagnata da un forte aumento del pH fino a valori decisamente alcalini e da una forte diminuzione della C.E. fino a valori inferiori ai 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Il pH ha, nella prima campagna, valori di poco superiori a 7 (tranne nel PZ11bis dove è leggermente acido) e tende a diminuire nella campagna di Aprile 2019. Una leggera diminuzione è stata registrata anche per la C.E. Come già più volte spiegato, la temperatura dell'acqua sotterranea nei campionamenti a basso flusso 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. I valori dell'acqua al momento del campionamento variavano tra 17,0 °C e 25,0°C nella campagna di settembre 2018 e tra 17,0°C e 22,9°C nella campagna di aprile 2019 (Allegato 3).

ID_punto	ORP (mV)			C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)			DO (mg/L)			pH		
	set-18	dic-18	apr-19	set-18	dic-18	apr-19	set-18	dic-18	apr-19	set-18	dic-18	apr-19
PZ07bis	-121	-	-189	740	-	674	0	-	0,7	7,53	-	7,27
PZ08bis	118	-	15	943	-	487	3,8	-	1,5	7,72	-	8,8
PZ09bis	128	-	-2	860	-	369	5,8	-	0,6	7,53	-	9,75
PZ10	-60	-	-111	1344	-	1137	0,2	-	0,9	7,05	-	6,57
PZ11bis	-46	-77	-118	1745	1947	1558	0,1	0	0,1	6,62	6,47	6,16
PZ12	-94	-	-195	848	-	804	1,4	-	0,3	7,31	-	6,72
PZ13	18	-	-20	994	-	871	0	-	0,2	7,27	-	6,78
PZ14	-194	-	-255	658	-	623	0,1	-	0,1	7,64	-	7,19
PZ15	-124	-	-194	801	-	694	0	-	0,2	7,52	-	6,87
PZ16	43	-	45	860	-	827	0,3	-	0,7	7,39	-	6,67

Tabella 3 – Parametri chimico-fisici misurati in campo con la strumentazione Aquaread durante le campagne di settembre 2018, dicembre 2018 e aprile 2019

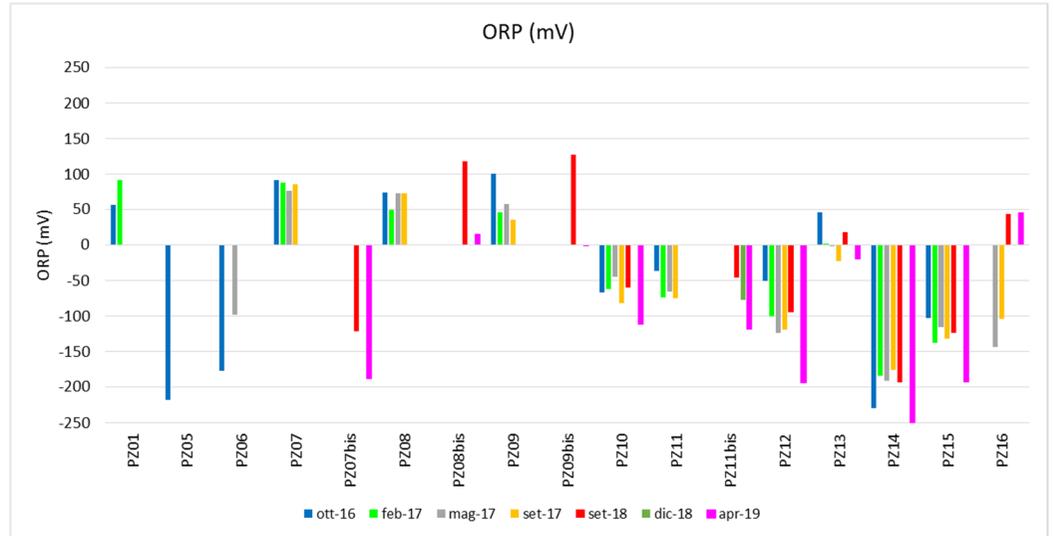
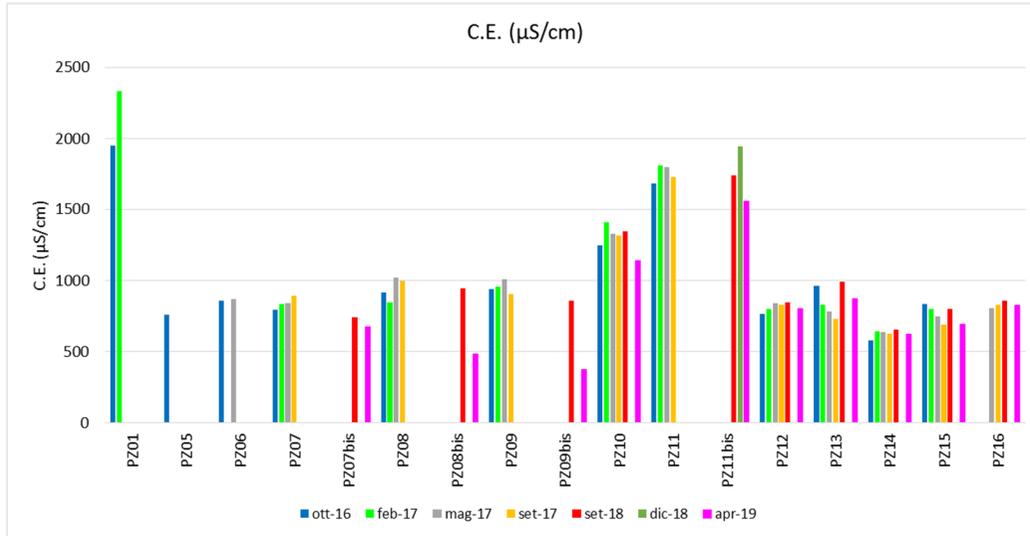
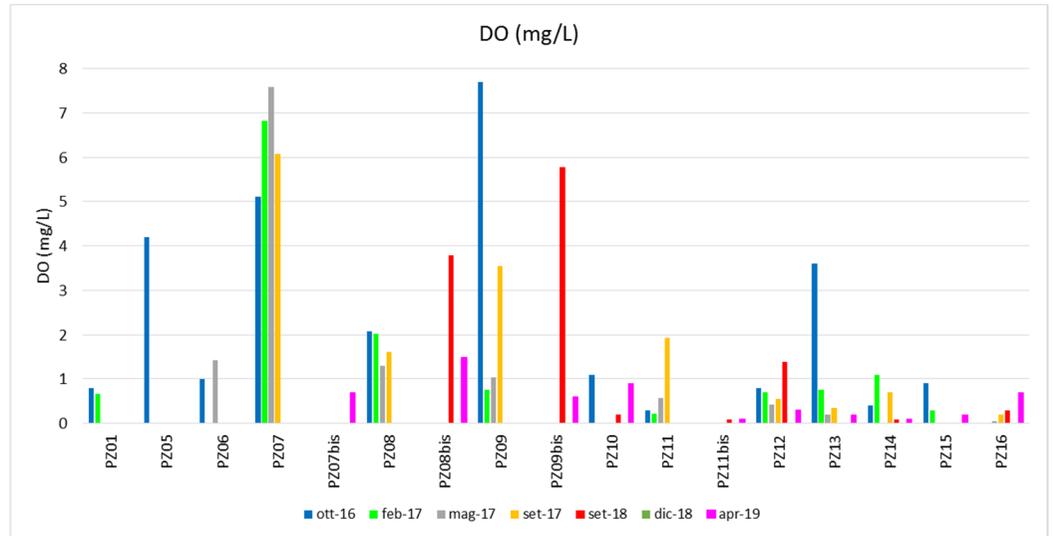
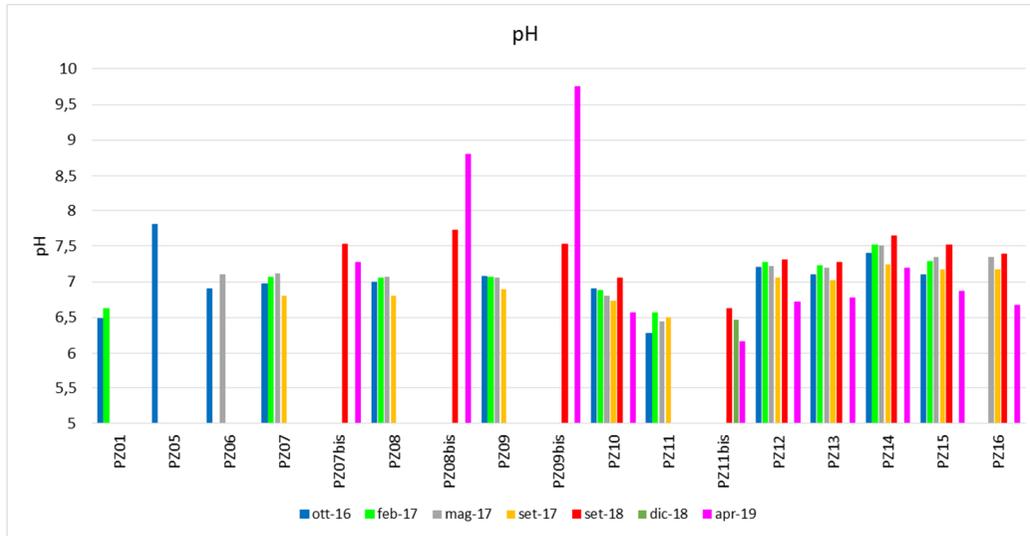


Figura 4 - Andamento dei valori di pH, C.E., DO e ORP misurati nei piezometri presenti nella discarica di MAD s.r.l. nelle campagne di ottobre 2016, febbraio 2017, maggio 2017, settembre 2017, settembre 2018, dicembre 2018 e aprile 2019

6.3. Parametri inorganici

I risultati delle analisi chimiche della componente inorganica effettuate sui campioni raccolti durante le 3 campagne del 2018-2019 sono riportati negli allegati 4 e 5.

6.3.1. Anioni

Gli anioni per i quali il D.lgs. 152/2006 stabilisce le CSC sono: i fluoruri (1,5 mg/L), i solfati (250 mg/L) e i nitriti (0,5 mg/L).

Fluoruri

I fluoruri hanno sempre valori largamente inferiori alla CSC, fatta eccezione per il PZ08bis e il PZ09bis nella campagna di aprile 2019.

Nitriti

I nitriti sono risultati sempre inferiori alla CSC, con il valore più alto (0,4 mg/L) registrato ad aprile 2019 nel PZ08bis.

Solfati

I solfati risultano in genere inferiori alla CSC in tutte le campagne, fatta eccezione per il PZ10 che presenta un superamento (257 mg/L) nella campagna di settembre 2018. Nell'ultima campagna (aprile 2019), tali valori risultano generalmente più bassi rispetto alle precedenti.

Nitrati

I nitrati non sono considerati dalla Tabella 2 All.V Parte 4 del D.lgs. 152/2006 e pertanto non sono oggetto specifico di questo studio. Tuttavia sono stati analizzati e risultano sempre al di sotto dello standard di qualità (50 mg/L) imposto dal D.lgs. 30/2009 per lo stato chimico dei corpi idrici sotterranei (CIS). I valori sono in genere al di sotto dei 3 mg/L, in accordo con le condizioni riducenti osservate nell'area, solo nel PZ08bis sono stati registrati nella campagna di settembre 2018 e in quella di aprile 2019 rispettivamente 23 mg/L e 11 mg/L.

Bicarbonati

I bicarbonati, per i quali non esiste un limite normativo, risultano particolarmente elevati nel PZ11bis (con valori >900 mg/L) e secondariamente nel PZ10 (con valori >560 mg/L), mentre negli altri punti hanno valori inferiori compresi tra i 325 e i 480 mg/L (Allegato 4). Nella campagna di aprile 2019, tuttavia, nei PZ08bis e PZ09bis sono stati osservati valori molto più bassi rispetto alla campagna di settembre 2018, in accordo con i valori di C.E. estremamente bassi e il pH elevato. In particolare nel PZ08bis i bicarbonati sono risultati 93 mg/L e nel PZ09bis sono assenti, mentre sono presenti carbonati (24,6 mg/L) e idrossidi liberi (Allegato 4).

Cloruri

I cloruri non sono normati dal D.lgs. 152/2006, ma risultano invece normati dal D.lgs. 30/2009 (250 mg/L). Tale parametro, utilizzato spesso come tracciante per l'individuazione di contaminazione da percolato, è risultato essere sempre ben al di sotto del limite per i CIS, con valori inferiori a 25 mg/L.

6.3.2. Cationi ed elementi in tracce

I risultati delle analisi dei cationi ed elementi in tracce ottenuti per le 3 campagne sono riportati nell'allegato 5.

I cationi per i quali il D.lgs. 152/2006 stabilisce le CSC sono: manganese (50 µg/L), ferro (200 µg/L) e arsenico (10 µg/L).

Manganese

Per quanto riguarda il Mn in tutti i punti di campionamento, si osservano superamenti anche notevoli della CSC (Fig. 5); fanno eccezioni il PZ08bis (nessun superamento in tutte le campagne) e il PZ09bis (nessun superamento nella campagna di aprile 2019, un forte superamento nella campagna di settembre 2018). I valori più elevati (anche un ordine di grandezza più alto di quelli registrati negli altri punti) sono sempre stati misurati nel PZ11bis, nel quale tuttavia è stato osservato un dimezzamento delle concentrazioni passando da settembre 2018 ad aprile 2019 (Fig.5).

Il PZ08bis e il PZ09bis presentano una netta differenza tra la campagna di settembre 2018 e quella di aprile 2019; in particolare nel PZ09bis si è passati da 139 µg/L a 0,9 µg/L. Questa considerevole diminuzione del Mn disciolto è legata alla variazione di pH osservata (8,8 nel PZ08bis e 9,7 nel PZ09bis ad aprile 2019), per cui il Mn non è più stabile in soluzione, ma precipita come idrossido di Mn.

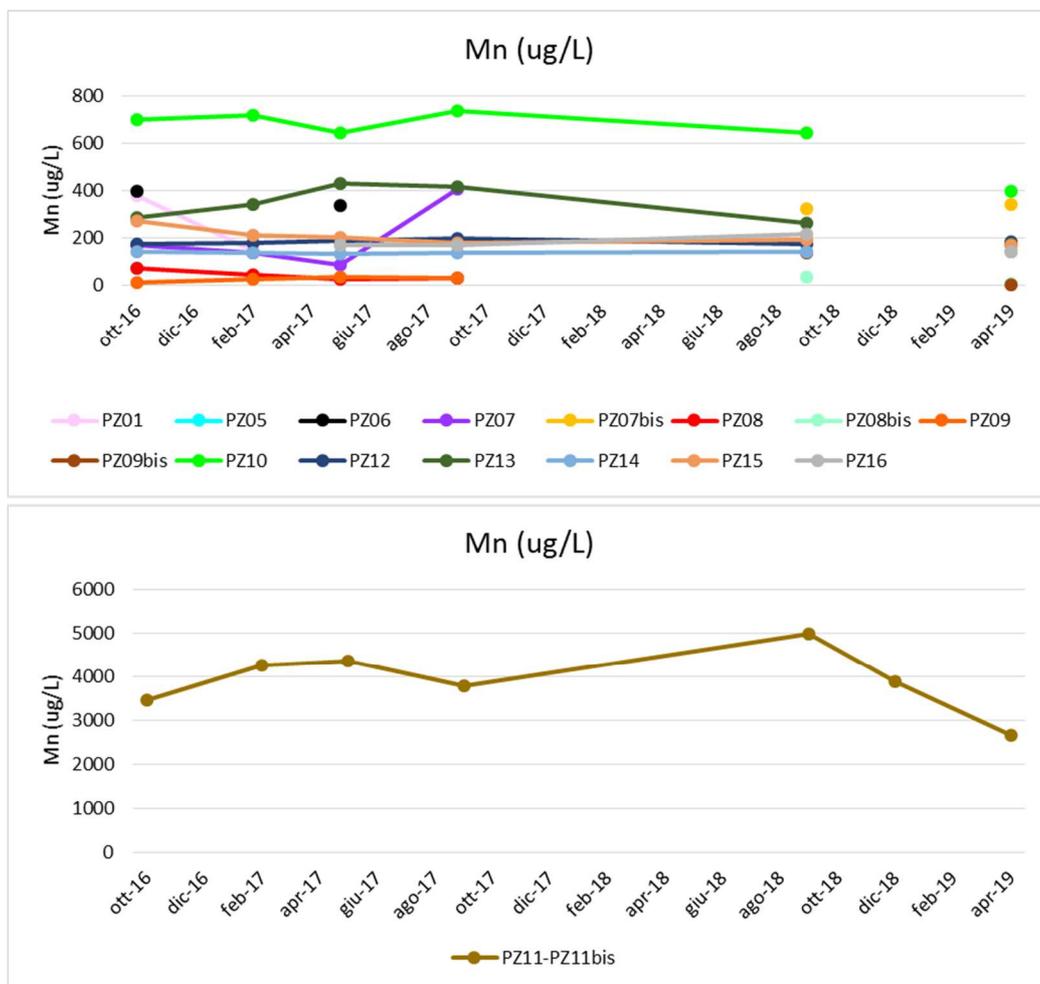


Figura 5 - Concentrazioni del manganese misurate durante le varie campagne condotte dal 2016 al 2019.

Ferro

Per quanto riguarda il ferro, la CSC è stata superata in 6 punti su 10 (non superata nei PZ08bis, PZ09bis, PZ13 e PZ16). Tra la campagna di settembre 2018 e quella di aprile 2019 si osserva in generale una diminuzione delle concentrazioni, in particolare nel PZ08bis e PZ09bis, mentre nei PZ13, PZ14, PZ11bis e PZ07bis si osserva un aumento delle concentrazioni, più marcato in questi ultimi due (Fig. 6). La forte diminuzione della concentrazione del ferro nel PZ08bis sarebbe da mettere in relazione con l'aumento del pH, come già discusso per il Mn, osservato nella campagna di aprile 2019.

In quest'ultima campagna è stata effettuata la speciazione del ferro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, vedi Allegato 5) in campo tramite misura spettrofotometrica. I valori più elevati di Fe^{2+} sono stati riscontrati nel PZ10 con concentrazioni pari a 2,6 mg/L e concentrazioni di Fe^{3+} inferiori al limite di rilevabilità (0,2 mg/L), mentre nel PZ11bis le concentrazioni misurate di Fe^{2+} eccedevano il range di misura (>6 mg/L). In tutti i campioni in cui è stato possibile effettuare una determinazione quantitativa, i valori di Fe totale ottenuti con lo spettrofotometro sono risultati superiori (da 1,3 a 3,8 volte) rispetto a quelli derivanti dall'analisi con ICP-MS, suggerendo una sovrastima dei valori da parte della determinazione in campo. La speciazione ha permesso di confermare che le elevate concentrazioni di ferro rilevate in alcuni punti della rete di monitoraggio sono attribuibili in larga parte alla forma più solubile (Fe^{2+}), come ci si attendeva peraltro date le condizioni prevalentemente riducenti nelle acque sotterranee del sito.

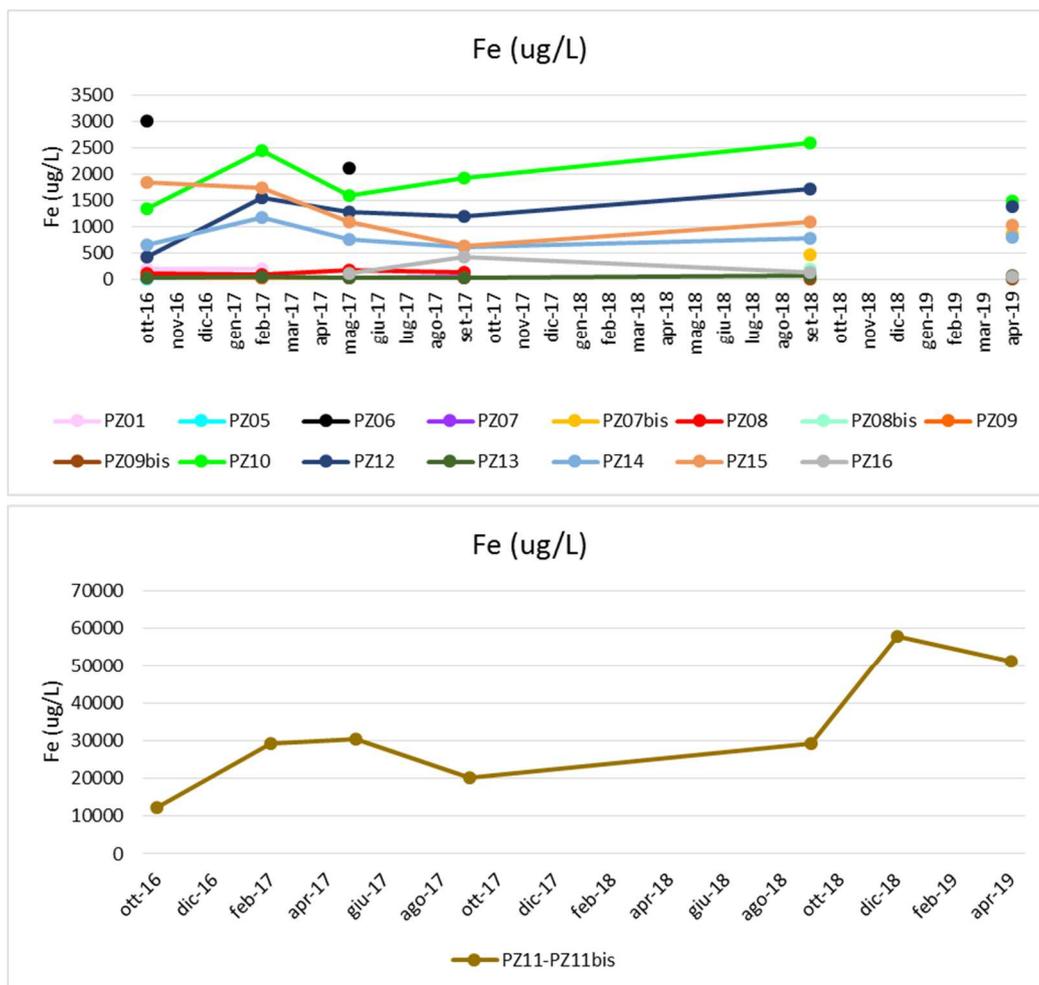


Figura 6 - Concentrazioni del ferro misurate durante le varie campagne condotte dal 2016 al 2019.

Arsenico

L'arsenico presenta valori al di sopra delle CSC in tutti i punti campionati, fatta eccezione per il PZ08bis e il PZ13 nella campagna di settembre 2018. Il valore più alto è sempre stato registrato nel PZ11bis (fino a due ordini di grandezza superiore agli altri punti). In tale punto la concentrazione è diminuita passando da settembre 2018 a dicembre 2018, mentre è leggermente aumentata passando da quest'ultima a quella di aprile 2019 (Fig.7). Un aumento considerevole della concentrazione è stato invece osservato nel PZ15, in cui, ad aprile 2019, rispetto la campagna di settembre 2018, si ha un raddoppio delle concentrazioni (da 76 a 166 $\mu\text{g/L}$) (Fig. 7). Anche nel PZ09bis è stato osservato un aumento delle concentrazioni che passano da 10,2 $\mu\text{g/L}$ a settembre 2018 a 29,4 $\mu\text{g/L}$ ad aprile 2019.

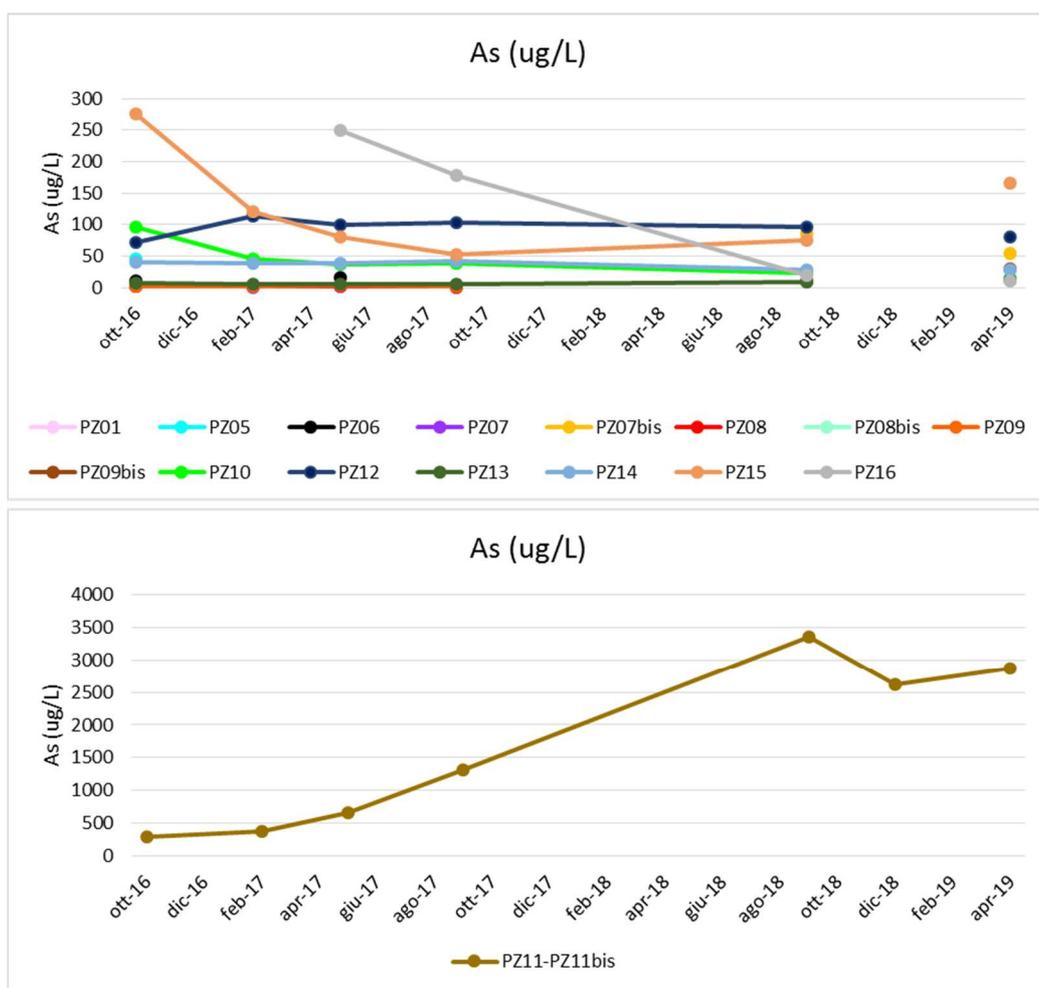


Figura 7 - Concentrazioni dell'arsenico misurate durante le varie campagne condotte dal 2016 al 2019.

Facendo un confronto tra le concentrazioni di questi parametri misurate in tutte le campagne di monitoraggio, a partire dal 2016, nel PZ11 e PZ11bis (che possono essere considerati insieme) si osserva un generale aumento dei valori, con i valori più alti registrati a settembre 2018 per arsenico e manganese ed a dicembre 2018 per il ferro.

6.4. Carbonio organico disciolto (DOC)

In tabella 4 vengono riportati i valori di DOC delle 3 campagne. Tali valori risultano piuttosto costanti nel tempo e il valore più elevato è stato osservato sempre nel PZ11bis (valore medio 3 mg/L). Anche il confronto con i dati delle campagne precedenti (dal 2016) (Fig.8) mostra un andamento costante delle concentrazioni di DOC, solo i nuovi piezometri PZ07bis, PZ08bis, PZ09bis mostrano un aumento delle concentrazioni rispetto ai vecchi PZ07, PZ08 e PZ09. Tale differenza può essere però imputata al fatto che nei nuovi piezometri viene intercettata solo la falda profonda caratterizzata dalla presenza di elementi torbosi.

ID Punto	DOC (mg/L)		
	Settembre 2018	Dicembre 2018	Aprile 2019
PZ07bis	1,35	-	1,2
PZ08bis	2,03	-	2
PZ09bis	2,2	-	2
PZ10	1,84	-	1,6
PZ11bis	3,05	3,1	2,9
PZ12	1,8	-	2,2
PZ13	0,97	-	0,8
PZ14	1,75	-	1,45
PZ15	1,3	-	1,2
PZ16	1	-	0,83
RSBIANCO	0,23	-	-

Tabella 4 – Risultati delle analisi del DOC effettuate sui campioni raccolti nelle campagne di settembre 2018, dicembre 2018 e aprile 2019

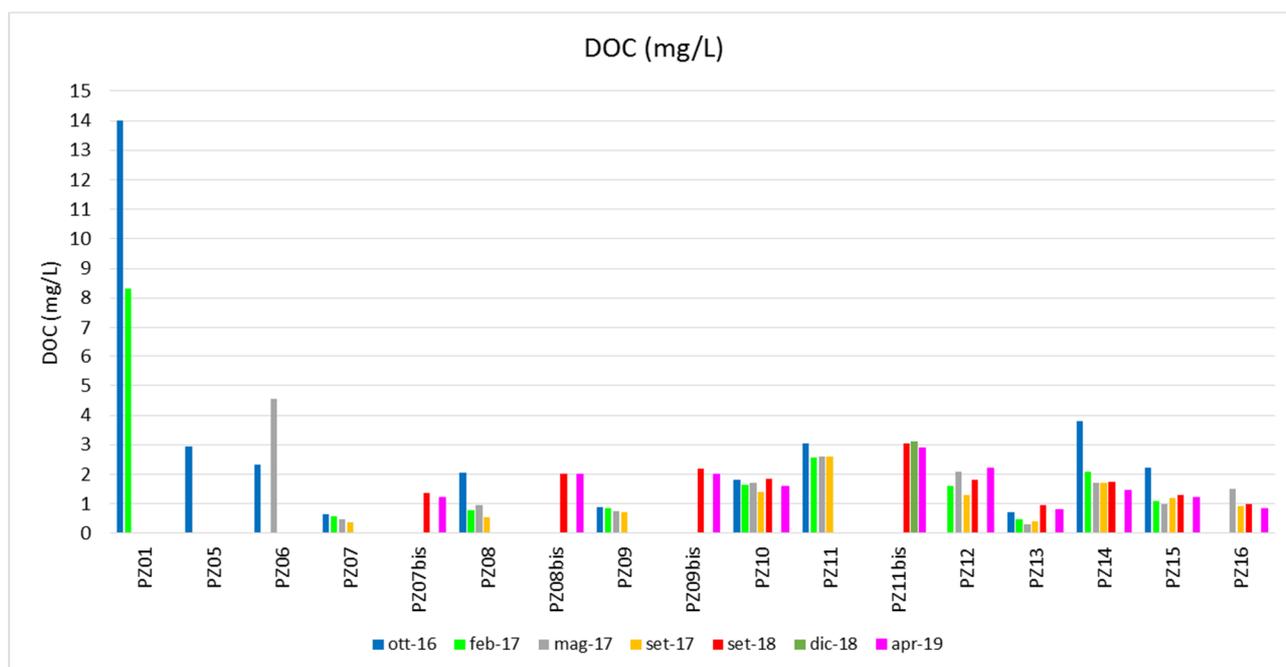


Figura 8 – Andamento del DOC nel tempo (2016-2019)

6.5. Chimica ambientale

6.5.1. IPA e PCB

I risultati della determinazione degli IPA sono riportati nell'allegato 6. In tutte le campagne i valori di IPA sono bassi, con concentrazioni dell'ordine di ng/L e i PCB risultano sempre sotto il limite di rilevabilità (0,04 ng/L per ogni congenere) (non sono pertanto riportati nell'Allegato 6).

6.5.2. VOC

I risultati dei VOC sono riportati nell'allegato 7.

Come nelle campagne dei precedenti monitoraggi (2016-2018), si conferma la presenza di benzene nel PZ11bis con concentrazioni poco al di sopra della CSC; solo nella campagna di aprile 2019 tale parametro risulta essere leggermente inferiore alla CSC. Nella campagna di settembre 2018 sono state osservate tracce degli altri componenti dei BTEX in tutti i punti campionati.

Nel piezometro PZ11bis vengono inoltre registrate, in tutte e tre le campagne, tracce di 1,2 Dicloropropano, 1,2 Dicloroetilene *trans* e 1,2 Dicloroetilene *cis*.

Nella campagna di aprile 2019, nel PZ16, è stato riscontrato cloroformio, con una concentrazione superiore alla CSC (pari a 0,24 µg/L). Occorre precisare che, per motivi tecnici, non è stato possibile analizzare i campioni all'arrivo nel laboratorio come avviene solitamente, ma sono stati conservati ben chiusi in frigorifero e analizzati dopo circa un mese. Per questo motivo i campioni potrebbero aver subito delle lievi modifiche durante la conservazione.

6.6. Isotopi

Le analisi isotopiche sono state effettuate per i 10 piezometri della rete di monitoraggio e per un campione di percolato nella sola campagna di settembre 2018.

Per quanto riguarda il δD e il $\delta^{18}O$ i campioni delle acque sotterranee risultano allineati con la retta meteorica dell'Italia centrale (Fig.9); solo il PZ15 e il PZ16 risultano leggermente spostati rispetto tale retta, ma il discostamento è paragonabile con l'incertezza di misura. Il campione di percolato si discosta notevolmente, come atteso, poiché impoverito nell' ^{18}O e arricchito in deuterio. L'arricchimento in deuterio nel percolato è associato al frazionamento dell'isotopo leggero durante la produzione biogenetica di metano. Durante la metanogenesi i microbi utilizzano tendenzialmente l'isotopo di idrogeno leggero presente nell'acqua circostante o nel percolato, nel caso di discariche, e quindi il mezzo acquoso si arricchisce in deuterio (Hackley et al., 1996). Nei normali ambienti geologici questo fenomeno non viene osservato dal momento che la riserva di acqua è molto più abbondante del metano prodotto dai microbi, ma in un ambiente chiuso come può essere la discarica, dove la produzione microbica di metano è elevata rispetto alla limitata riserva d'acqua presente, l'arricchimento in deuterio è facilmente osservabile (Hackley et al., 1996).

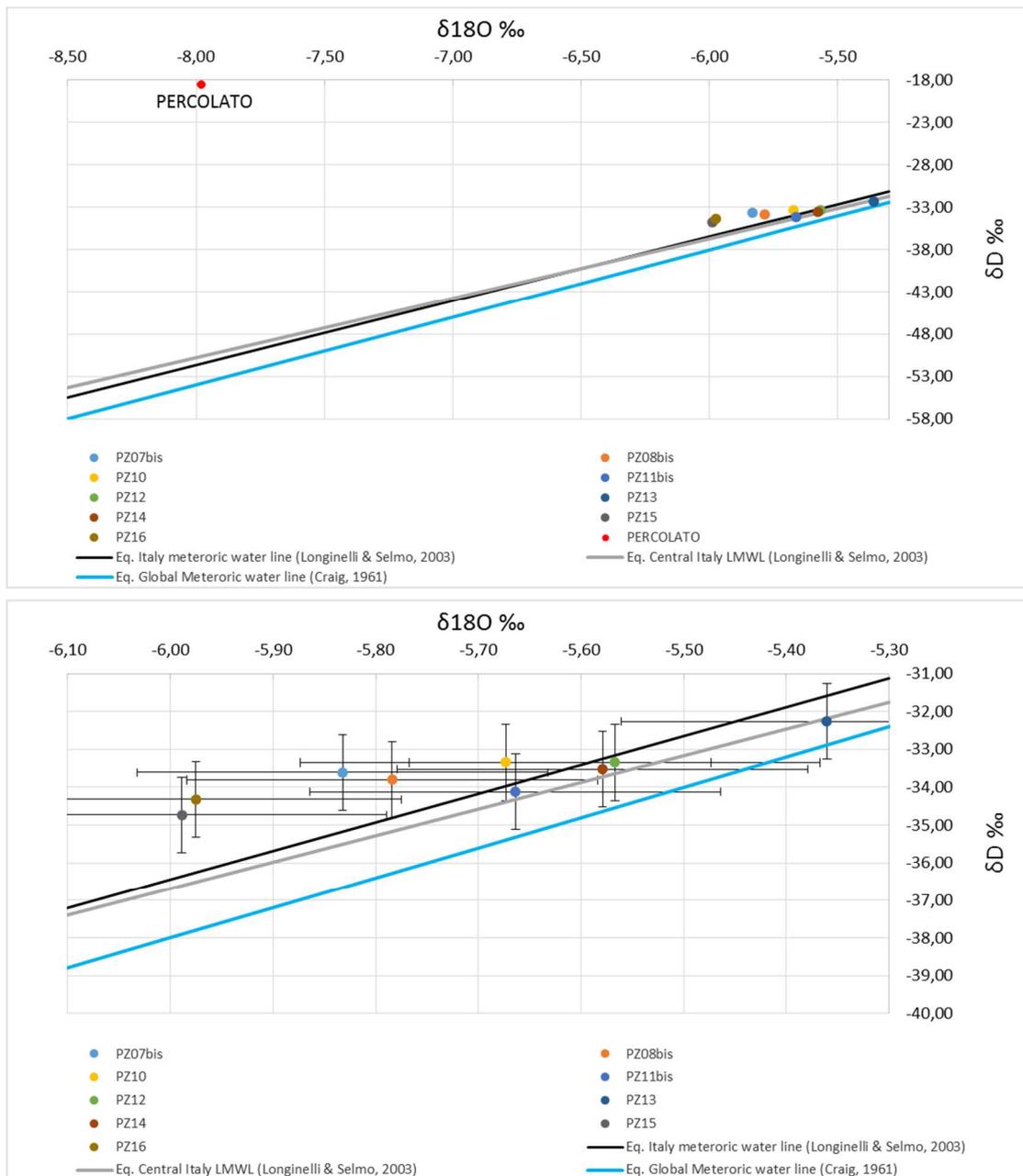


Figura 9 – Grafico $\delta^{18}O$ - δD dei campioni raccolti a settembre 2018 dalla rete di monitoraggio e del campione di percolato. In alto è rappresentato il grafico completo, in basso viene rappresentato uno zoom del grafico precedente indicando anche le incertezze di misura per i campioni di acqua prelevati dalla rete di monitoraggio.

I risultati del $\delta^{13}C$ (Fig. 10) confermano quanto osservato nella campagna di maggio 2017, ovvero valori meno negativi in corrispondenza del PZ11bis ad indicare un arricchimento nell'isotopo pesante e un valore nettamente differente (positivo) nel percolato. L'arricchimento di ^{13}C osservato nel PZ11bis sembra associato ad una maggiore dissoluzione dei carbonati marini e non alla presenza di percolato, come già affermato nel report finale di gennaio 2018, dal momento che gli elevati valori di alcalinità osservati nel PZ11bis non sono associati ad un aumento di deuterio come invece ci si aspetterebbe nel caso in cui fosse presente percolato che si arricchisce degli isotopi pesanti durante la metanogenesi (Fig.11).

I dati relativi al trizio confermano quanto osservato a maggio 2017 con valori che vanno da sotto la soglia di detezione per il PZ14 (<0,6 UT) a 5,1 UT per il PZ11bis. Il dato relativo al percolato, come atteso, ha un valore di 1250 UT (Tab. 5). Anche questi dati non evidenziano relazioni tra le acque di falda e il percolato.

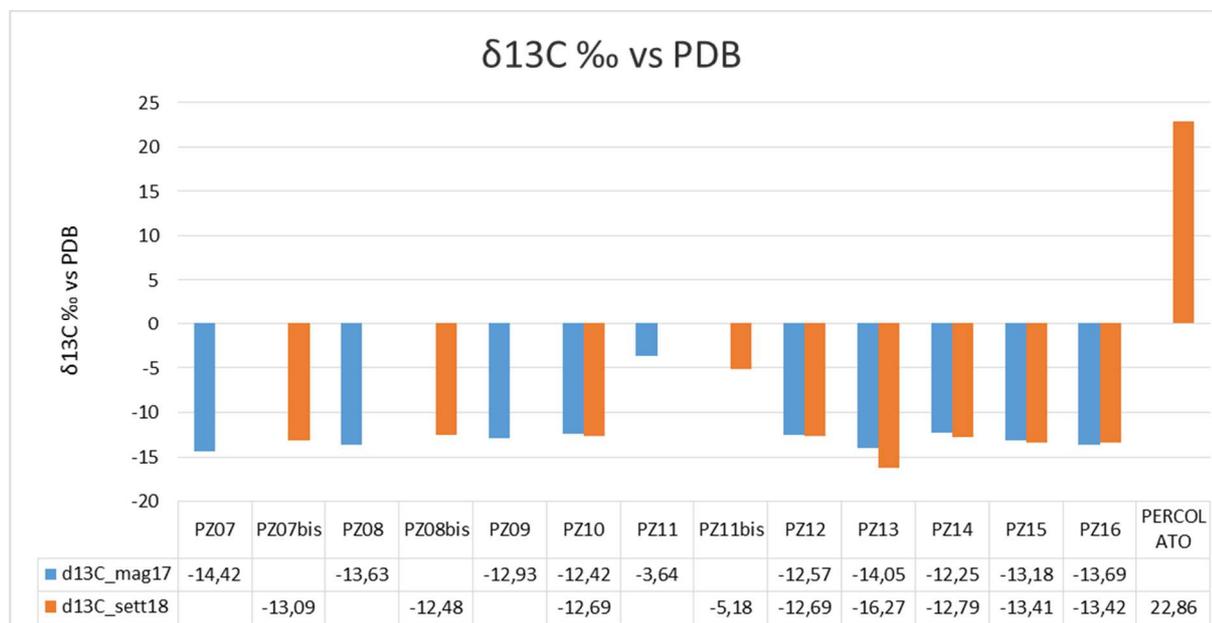


Figura 10 – Grafico $\delta^{13}\text{C}$ osservato nelle campagne di maggio 2017 e settembre 2018

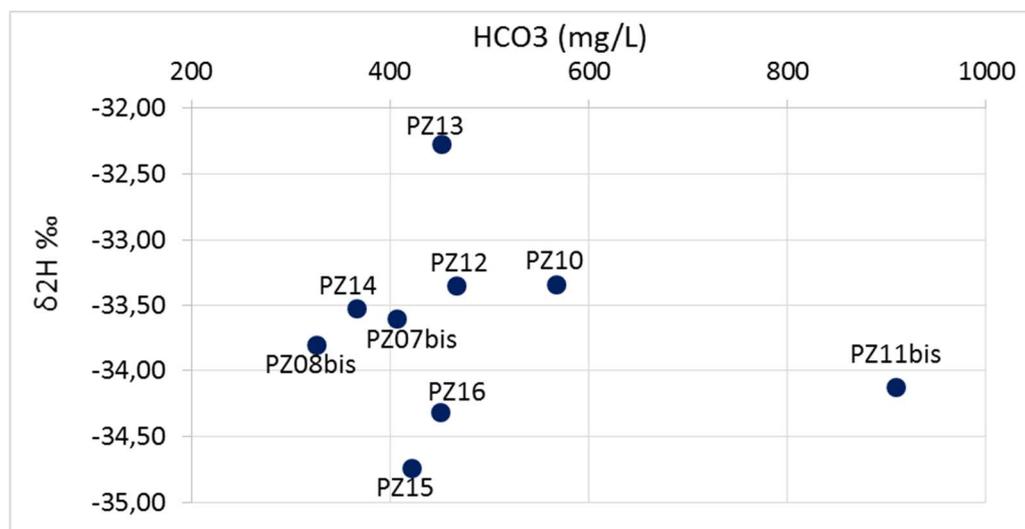


Figura 11 – Grafico $\delta\text{D} - \text{HCO}_3$ dei campioni raccolti a settembre 2018 dalla rete di monitoraggio

Settembre 2018		
ID Punto	Data campionamento	TRIZIO (UT)
PZ07bis	10/09/2018	1.7 ± 0.56
PZ08bis	12/09/2018	1.8 ± 0.53
PZ09bis	Non campionato	
PZ10	12/09/2018	2.9 ± 0.62
PZ11bis	10/09/2018	5.1 ± 0.51
PZ12	12/09/2018	2.5 ± 0.67
PZ13	13/09/2018	3.5 ± 0.63
PZ14	13/09/2018	< 0.6
PZ15	13/09/2018	0.8 ± 0.42
PZ16	10/09/2018	1.3 ± 0.50
PERCOLATO	13/09/2018	1250 ± 69.5

Tabella 5 – Risultati analisi del Trizio

6.7. Microbiologia

In via sperimentale il monitoraggio della componente chimica organica ed inorganica del sito in esame, viene affiancato dal monitoraggio della componente microbica tramite individuazione della presenza di coliformi totali ed *E.coli* mediante il test COLILERT® e valutazione dell'abbondanza batterica ed altre caratteristiche della comunità batterica mediante citometria a flusso.

In Tabella 6 sono riportati i risultati relativi ai coliformi totali ed *E.coli* e all'abbondanza batterica totale, alle percentuali di cellule a basso (LNA) e alto (HNA) contenuto di acido nucleico.

I coliformi totali sono presenti in tutti i punti campionati e mostrano i valori più bassi nella campagna di aprile 2019, durante la quale non è stato possibile analizzare il PZ11bis a causa del colore iniziale del campione dovuto alla precipitazione degli ossidi e idrossidi di ferro e manganese.

Gli *E.coli* invece risultano assenti in tutti punti.

L'abbondanza batterica è in genere dell'ordine di 10^4 - 10^5 cellule/mL, fa eccezione il PZ13 che presenta valori dell'ordine di 10^7 cellule/mL sia nella campagna di settembre 2018 che in quella di aprile 2019. Le alte concentrazioni cellulari al PZ13 sembrano influenzate dall'alto contenuto di particolato sospeso presente nelle acque campionate.

La frazione di cellule con alto contenuto di acidi nucleici (HNA) e quelle con basso contenuto di acidi nucleici (LNA) risultano piuttosto variabili nei punti PZ07bis, PZ08bis, PZ11bis e PZ13.

ID Punto	Colilert test						Citometria a flusso								
	Coliformi totali (MPN/100 mL)			E.coli (MPN/100 mL)			Batteri (cellule/mL)			LNA (%)			HNA (%)		
	set-18	dic-18	apr-19	set-18	dic-18	apr-19	set-18	dic-18	apr-19	set-18	dic-18	apr-19	set-18	dic-18	apr-19
PZ07bis	816	-	56	<1	-	<1	2,50E+05	-	2,10E+05	35,7	-	58,7	64,3	-	41,3
PZ08bis	488	-	2	<1	-	<1	4,20E+05	-	5,60E+05	73,1	-	40,1	26,9	-	59,9
PZ09bis	53	-	1	<1	-	<1	6,30E+05	-	1,70E+06	56,3	-	45,0	43,7	-	55,0
PZ10	124	-	50	<1	-	<1	9,60E+04	-	1,30E+05	77,9	-	64,8	22,1	-	35,2
PZ11bis	461	727	Il colore iniziale del campione non ha permesso la stima dei Coliformi totali	<1	<1	Il colore iniziale del campione non ha permesso la stima di E.coli	7,80E+04	6,78E+04	2,80E+04	76,9	55,7	83,4	23,1	44,3	16,6
PZ12	56	-	20	<1	-	<1	5,00E+04	-	5,40E+04	46,1	-	33,4	53,9	-	66,7
PZ13	613	-	29	<1	-	<1	1,00E+07	-	1,00E+07	70,5	-	50,0	29,5	-	50,0
PZ14	133	-	9	<1	-	<1	1,80E+05	-	6,20E+04	45,0	-	38,7	55,0	-	61,3
PZ15	120	-	56	<1	-	<1	1,20E+05	-	7,70E+04	52,2	-	51,5	47,9	-	48,5
PZ16	248	-	15	<1	-	<1	2,60E+05	-	4,20E+05	55,8	-	40,5	44,2	-	59,5

Tabella 6 - Risultati della determinazione dei coliformi totali e E.coli e della citometria a flusso, realizzata sui campioni raccolti nelle campagne di settembre 2018, dicembre 2018 e aprile 2019

6.8. Analisi dei gas

In tabella 7 sono riportati i risultati dei gas in fase libera nel testa-pozzo misurati nelle campagne di settembre 2018 e aprile 2019 e in quella del 24 giugno 2019. Le concentrazioni nel PZ11 sono state misurate solo nella campagna di settembre 2018. Ad aprile 2019 il PZ14 non è stato analizzato in quanto sprovvisto di tappo in PVC, a giugno invece, nonostante l'assenza del tappo, si è proceduto comunque con l'analisi.

Il metano risulta presente in tutti i punti in esame e in tutte le campagne, ad eccezione della campagna di aprile 2019 a causa della sensibilità dello strumento utilizzato. I valori più elevati sono stati registrati nel PZ11 (42%) e PZ11bis (con valori compresi tra il 7% e il 31%). Osservando i valori registrati nelle varie campagne, sembrerebbe esserci una leggera diminuzione delle concentrazioni del metano nel testa-pozzo, ma dal momento che non si può essere certi del fatto che i piezometri siano rimasti chiusi per lo stesso periodo di tempo prima della misura e che quindi le misure siano state effettuate sotto le stesse condizioni, non è possibile fare un reale confronto tra le campagne. Un valore piuttosto elevato, 0,8% circa, è stato registrato anche nel PZ12.

Per quanto riguarda la CO₂, questa è risultata piuttosto elevata nella campagna di settembre 2018 in tutti i punti analizzati, mentre risulta decisamente ridotta nelle successive campagne. I valori più elevati sono stati misurati nel PZ11bis e secondariamente nei PZ13 e PZ16.

L'ossigeno era piuttosto basso nel PZ11 e nel PZ11bis nella campagna di settembre 2018, con valori al di sotto del 10%, mentre è aumentato nelle campagne successive, con il valore più basso (16,9%) registrato a giugno 2019 sempre nel PZ11bis.

Nelle campagne di settembre 2018 ed aprile 2019, è stata analizzata anche la fase gassosa disciolta in acqua; i risultati sono presentati nella tabella 8. La concentrazione di CH₄ disciolto in acqua mostra valori ben al di sopra di quella in equilibrio con l'aria atmosferica (3*10⁻⁵ mg/L). In genere sono stati osservati valori fino a due/tre ordini di grandezza superiori; fanno eccezioni il PZ10 e il PZ12 con concentrazioni dell'ordine di 10⁻¹ mg/L e il PZ11bis con valori fino a 2,8 mg/L nella campagna di aprile 2019. I valori più elevati sono stati

osservati nel PZ11bis e nel PZ10. Il confronto tra le 2 campagne mostra valori confrontabili o in diminuzione nel PZ07bis e nel PZ16, mentre è stato registrato un sensibile aumento (un ordine di grandezza) nel PZ11bis. Anche per la CO₂ il valore più alto è stato misurato nel PZ11bis, seguito poi dal PZ10. In questo caso il confronto mostra un aumento in tutti e tre i punti campionati in entrambe le campagne.

Per quanto riguarda l'ossigeno, il valore più basso è stato registrato nel PZ16 in entrambe le campagne. Nel PZ11bis si è assistito ad una forte diminuzione dell'ossigeno disciolto in acqua (passando da 19 mg/L a 5 mg/L) in accordo con l'aumento registrato sia per CH₄ che per la CO₂.

Nella campagna di giugno 2019, oltre alle analisi della fase libera in testa-pozzo, sono state fatte le analisi del soil gas (vicino ai piezometri e in 6 punti intermedi tra i piezometri) e le analisi del flusso di gas dal suolo all'atmosfera. I risultati di queste analisi sono riportate in tabella 9. Il flusso di metano è stato registrato solo in corrispondenza di PZ07bis, PZ09bis, PZ14 e nel punto intermedio tra il PZ13 e il PZ14. Il valore più elevato è stato registrato nel PZ07bis che è stato misurato vicino al limite del bacino 4 al momento ancora in funzione. Per quanto riguarda il flusso di CO₂, questo è stato osservato in tutti i punti di misura, con il valore più alto registrato nel punto intermedio tra PZ07bis e PZ08bis.

Nel soil gas, le concentrazioni più alte di CH₄ sono state registrate in corrispondenza del PZ07bis (17 ppmv), seguono poi il PZ10, il PZ15, l'intermedio PZ12-PZ13, il PZ12 e il PZ11bis (Fig. 12).

Il valore più alto di CO₂ nel soil gas è stato osservato in corrispondenza del PZ13 (15,5% v/v), mentre negli altri casi i valori variano da 0,3% v/v (PZ07bis) a 7,6% v/v (intermedio PZ07bis-PZ08bis) (Fig.13). Conseguentemente il valore più basso di ossigeno nel soil gas è stato misurato nel PZ13 (2% v/v) (Fig.14).

ID Punto	FASE LIBERA IN TESTA POZZO								
	CH ₄ (ppmv)			CO ₂ (%)			O ₂ (%)		
	set-18	apr-19	giu-19	set-18	apr-19	giu-19	set-18	apr-19	giu-19
PZ07bis	43,4	0	26,2	22,1	0	0	18,8	18,7	20,3
PZ08bis	-	0	6,6	-	0	0	-	18,8	20,1
PZ09bis	-	0	9	-	0	0	-	19,3	19,3
PZ10	-	0	5,4	-	0	0	-	20,4	20,9
PZ11	420000	-	-	21	-	-	4,2	-	-
PZ11bis	311000	17000	74000	16	1,2	4,8	8,1	19,6	16,9
PZ12	-	0	7600	-	0,8	0,8	-	19,4	20,2
PZ13	-	0	10,8	-	1	0,6	-	17,8	19,7
PZ14	-	-	1,9	-	-	0,08	-	-	21,2
PZ15	-	0	14,6	-	0	0,14	-	20,6	20,9
PZ16	4,7	0	3,3	1,2	1,2	1,04	19,6	17,4	18,9

Tabella 7 - Risultati delle misure effettuate sulla fase libera gassosa in testa-pozzo nelle campagne di settembre 2018, aprile 2019 ed in quella del 24 giugno 2019. In nero sono indicate le misure effettuate con Draeger X-am 7000, in rosso quelle effettuate con INSPECTRA® LASER (GAZOMATTM) e in blu quelle effettuate con WEST SYSTEM.

ID Punto	FASE DISCIOLTA IN ACQUA													
	CO ₂ (mg/L)		N ₂ (mg/L)		CH ₄ (mg/L)		O ₂ (mg/L)		H ₂ (mg/L)		He (mg/L)		Ne (mg/L)	
	set-18	apr-19	set-18	apr-19	set-18	apr-19	set-18	apr-19	set-18	apr-19	set-18	apr-19	set-18	apr-19
PZ07bis	11,14	14,5	31,4	24,9	0,06	0,02	10,38	7,1	1,2E-04	3,7E-06	2,8E-05	2,5E-05	4,8E-04	3,1E-04
PZ08bis	-	1,3	-	25,9	-	0,002	-	6,7	-	2,9E-06	-	2,1E-05	-	3,5E-04
PZ09bis	-	1,4	-	20,4	-	0,02	-	4,9	-	2,5E-06	-	1,7E-05	-	3,0E-04
PZ10	-	67,6	-	18,1	-	0,7	-	4,3	-	1,2E-05	-	2,2E-05	-	2,9E-04
PZ11bis	10,58	237,2	49,82	14,9	0,2	2,8	19,08	4,7	6,4E-06	4,4E-06	4,3E-05	1,9E-05	7,7E-04	2,5E-04
PZ12	-	20,9	-	25,2	-	0,1	-	7,6	-	4,2E-06	-	2,6E-05	-	3,5E-04
PZ13	-	24,3	-	22,8	-	0,003	-	6,8	-	4,0E-06	-	2,7E-05	-	3,6E-04
PZ14	-	8,1	-	27,8	-	0,03	-	9,0	-	3,3E-06	-	2,5E-05	-	3,6E-04
PZ15	-	14,2	-	22,9	-	0,02	-	6,9	-	4,7E-06	-	2,2E-05	-	3,3E-04
PZ16	28,93	38,9	26,55	15,7	0,04	0,0002	5,2	4,1	2,8E-05	2,8E-06	1,8E-05	1,5E-05	3,6E-04	2,4E-04

Tabella 8 - Risultati delle misure effettuate sulla fase disciolta in acqua nelle campagne di settembre 2018 ed aprile 2019.

ID punto	misura in aria libera (1,20 m da pc)		Flusso suolo-atmosfera		Soil gas			
	CH ₄ (ppmv)	CH ₄ (ppmv)	Flux CH ₄ (mg/m ² day)	Flux CO ₂ (g/m ² day)	CO ₂ (% v/v)	O ₂ (% v/v)	CH ₄ (ppmv)	H ₂ (ppmv)
PZ07bis	83	30	6,50	20,77	0,3	20,6	17	-
Intermedio_PZ07bis-PZ08bis	2,1	1,2	0,00	37,52	7,6	16,5	0	-
PZ08bis	2,6	2	0,00	11,08	3,8	18,8	0	-
Intermedio_PZ08bis-PZ09bis	2,4	0,8	0,00	11,08	1	20,4	0,6	-
PZ09bis	2,9	1,4	0,18	16,75	6	17,7	0,8	-
Intermedio_PZ09bis-PZ10	1,7	-	0,00	11,91	3,4	18,5	0,3	-
PZ10	2,5	1,2	0,00	20,77	2,2	19,8	1,8	-
Intermedio_PZ10-PZ11bis	3	-	0,00	21,39	3,6	18,9	1	-
PZ11bis	2,6	2,1	0,00	19,06	6	17,2	1,3	50
PZ12	1,4	-	0,00	21,94	3,2	19,4	1,4	-
Intermedio_PZ12-PZ13	2,2	-	0,00	16,45	2	20	1,5	-
PZ13	2,5	-	0,00	16,86	15,5	2	0,9	-
Intermedio_PZ13-PZ14 (zona pesa)	22	-	0,83	4,52	4	18,8	0,6	-
PZ14	1,2	-	0,12	19,47	2,2	19,8	0	-
PZ15	5,2	-	0,00	26,46	4,6	18	1,6	-
PZ16	2,6	-	0,00	18,65	2	20,3	1,1	-

Tabella 9 - Risultati delle misure effettuate per il flusso suolo-atmosfera e per il soil gas il 24 giugno 2019. In nero sono indicate le misure effettuate con Draeger X-am 7000, in rosso quelle effettuate con INSPECTRA® LASER (GAZOMATTM) e in blu quelle effettuate con WEST SYSTEM.

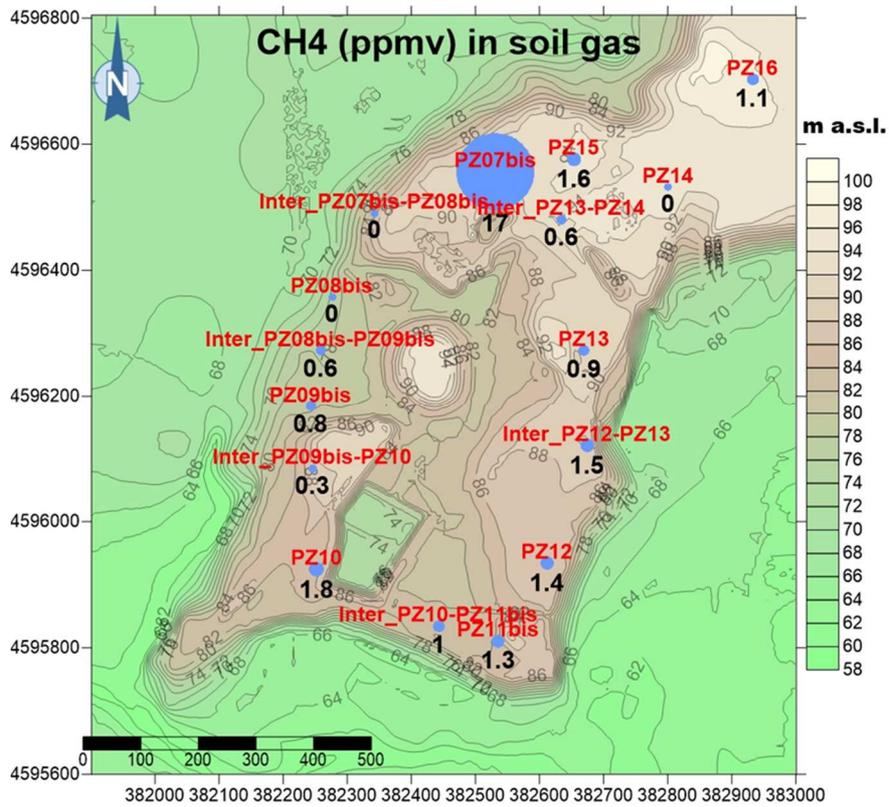


Figura 12 – CH₄ (ppmv) misurato nel soil gas a giugno 2019

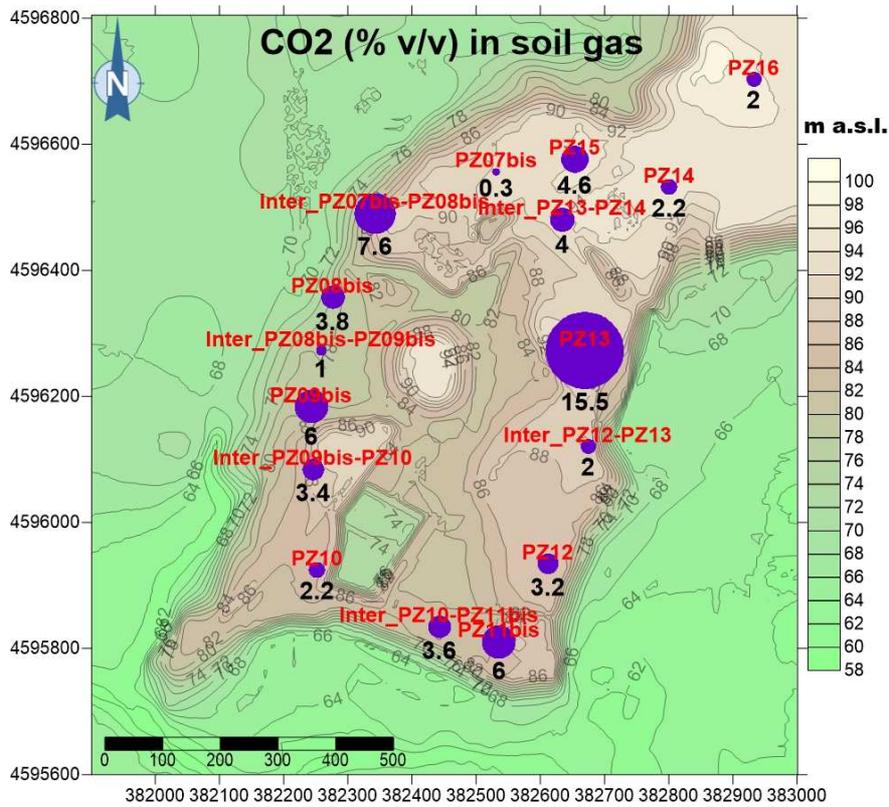


Figura 13 – CO₂ (% v/v) misurato nel soil gas a giugno 2019

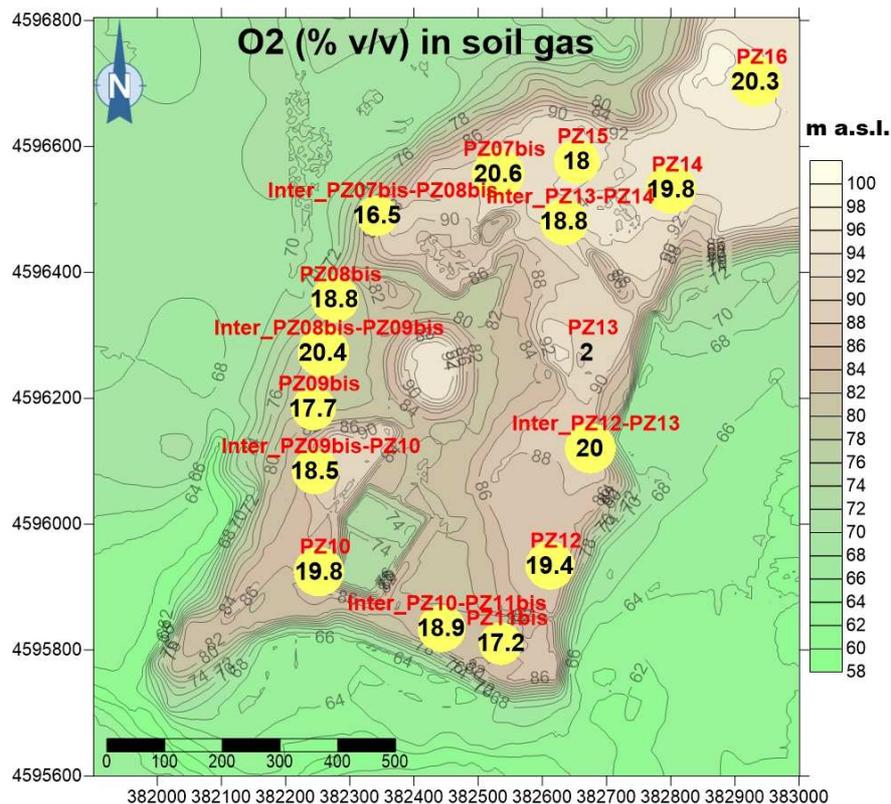


Figura 14 – O₂ (% v/v) misurato nel soil gas a giugno 2019

7. Considerazioni conclusive

Il precedente studio (IRSA-CNR, Gennaio 2018) non individuava un significativo impatto delle attività che si esplicano nell'impianto sullo stato complessivo della falda, ad eccezione del Pz11 dove si rilevava una modesta concentrazione di benzene al disopra della CSC e un trend ascendente dell'arsenico, con valori anche sostenuti.

Sulla base di alcune osservazioni (la concentrazione del DOC leggermente superiore agli altri punti della rete, la composizione isotopica delle acque leggermente differente, in particolare il ³H e il δ¹³C), nelle conclusioni di quello studio si ipotizzava che all'origine della maggiore concentrazione di carbonio organico disciolto potesse esserci del gas metano, la cui solubilità in acqua è sufficientemente elevata (Bjerg et al, 1995) per giustificare i circa 3 mg/L di carbonio organico disciolto determinati in quel punto.

Tuttavia, il segnale isotopico del δ¹³C non sembrava supportare questa ipotesi, per verificare la quale si chiedeva un approfondimento finalizzato alla comprensione dei processi osservati e alla verifica delle ipotesi descritte.

Era stato ipotizzato inoltre che l'alto piezometrico ubicato in corrispondenza del Pz07, configurato in origine come "a monte" per il bacino 4, fosse da imputare ad un travaso dalla falda superiore attraverso il pre-filtro del Pz07 stesso.

L'ulteriore periodo di monitoraggio di cui alla Determinazione della Regione Lazio num. G01567 del 09/02/2018, in particolare al Pz11 poi sostituito dal vicino Pz11bis, era stato quindi concesso per verificare se le anomalie descritte in termini di concentrazione e trend ascendente permanevano, se erano dovute (1) alla ipotizzata connessione con il Pz01 (e quindi in esaurimento), (2) ad interazione con una fase gassosa (mediante opportune analisi della fase gassosa), o (3) ad altre cause da definire

Durante questo monitoraggio semestrale, il trend positivo al Pz11bis è proseguito fino a settembre 2018 (dicembre 2018 per il ferro) e i valori si sono poi mantenuti su valori elevati. L'esaurimento atteso nella prima ipotesi (con la chiusura del PZ01 si è arrestata l'infiltrazione di acque superficiali e quindi si sarebbe interrotto l'ipotizzato collegamento tra i due punti) non si è ancora verificato.

Lo studio dei gas disciolti svolto in collaborazione con CNR-IGAG e INGV evidenzia in tutti i punti campionati la presenza di CH₄ disciolto in acqua, con concentrazioni modeste ma superiori a quelle abitualmente presenti all'equilibrio con l'aria atmosferica (3E-05 mg/L). Concentrazioni elevate di CH₄ e CO₂ sono state misurate nel PZ11bis (2,8 mg/L e 237 mg/L) e secondariamente nel PZ10 (0,68 mg/L e 67,6 mg/L), suggerendo una possibile relazione tra i processi di dissoluzione e una migrazione dei gas di discarica in questo settore del sito in studio, come previsto dalla seconda ipotesi.

La possibilità che i gas di discarica migrino dalla zona di generazione all'interno dei bacini di stoccaggio dei rifiuti verso il sottosuolo, eventualmente raggiungendo le acque sotterranee anche in assenza di trasporto di percolato, è descritta nella letteratura scientifica, vedi ad es. National Research Council (2007) e i lavori di Kerfoot (1994) e Kerfoot et al. (2004). Un esempio di aggiramento da parte dei biogas della barriera di contenimento costituita dalle geomembrane è descritta in National Research Council (2007) mentre i meccanismi di diffusione dei gas, in particolare il metano, attraverso le geo-membrane in HDPE e altri materiali sintetici è discussa in Stark and Choi (2005).

In relazione ad altre possibili cause, l'analisi isotopica (descritta nel report di novembre 2018) sembra escludere la migrazione di percolato.

Per quello che riguarda la possibile alimentazione della falda inferiore a partire dalla connessione con quella superiore attraverso il Pz07, motivo per cui ne era stato indicato la chiusura, il nuovo Pz07bis, ubicato a brevissima distanza dal Pz07 ma opportunamente condizionato in modo tale da isolare la falda superficiale, ha un livello piezometrico decisamente inferiore rispetto al precedente Pz7 (piezometro di monte) confermando quindi l'ipotesi che le due falde potessero essere in connessione attraverso questa perforazione non condizionata adeguatamente. Rispetto alla situazione di Settembre 2017, precedente alla

perforazione dei Pz7bis, Pz8bis e Pz9bis, si osserva che la quota del Pz7bis è decisamente inferiore a quella del Pz7 mentre i Pz8bis e Pz9bis si mantengono su valori simili ai precedenti Pz8 e Pz9. La quota del Pz16 si mantiene inferiore a quella dei pozzi ubicati più a sud (Pz15, Pz14 e Pz13). La falda mostra attualmente un alto piezometrico in corrispondenza di Pz13, indicando che persiste un'alimentazione localizzata in quel settore del sito. Le criticità osservate sono localizzate al Pz11bis che mostra ancora valori di As, Fe e Mn decisamente più elevati rispetto agli altri punti della rete, confermando un quadro caratterizzato da intensificazione locale dei processi dissolutivi degli ossi-idrossidi con conseguente rilascio di tali elementi in acqua in questo settore.

In Figura 15 è allegato il modello concettuale relativo al Pz11bis ipotizzato in questo studio. Il quadro dei dati raccolti è compatibile con una migrazione del gas di discarica nel sottosuolo, in particolare all'estremità meridionale dell'impianto, che potrebbe trasportare alla falda CH₄, CO₂ e COV (benzene). L'elevata alcalinità al Pz11b potrebbe essere dovuta alla presenza in soluzione di CO₂ proveniente dai gas di discarica, con conseguente dissoluzione dei minerali di carbonato di calcio presenti nei sedimenti a formare bicarbonati, causando inoltre il valore leggermente più acido del pH misurato. L'elevata concentrazione di elementi sensibili al potenziale redox (As, Fe, Mn) è causata dalla maggiore dissoluzione riduttiva degli ossidrossidi di ferro e manganese con conseguente desorbimento dell'arsenico, favorita dalla capacità riducente del CH₄ (che apporta C organico in abbondanza per le attività microbiche di riduzione dei metalli con la materia organica che viene ossidata e quindi funge da donatore di elettroni).

Il rapporto isotopico del ¹³C_{DIC} è relativo al carbonio inorganico, poiché è quello che si riesce a separare strumentalmente. La composizione del $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, meno negativa al Pz11b rispetto agli altri punti (Fig. 16), è il risultato di una miscela di sorgenti di carbonio, che nei punti d'acqua campionati includono il C atmosferico diffuso nel sottosuolo, la dissoluzione del CaCO₃ marino dei sedimenti, il C derivante dalla mineralizzazione delle torbe sin-sedimentarie. A queste si aggiungerebbe, in particolare al Pz11/Pz11bis, il C derivante dal gas di discarica e in particolare quello legato alla molecola della CO₂, che fornisce un contributo positivo ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -7/+20‰, Hackley et al. 1996). Inoltre la maggiore dissoluzione del CaCO₃ di origine marina fornisce un contributo che tende a valori meno negativi poiché il CaCO₃ marino ha per definizione un valore di $\delta^{13}\text{C} \approx 0$.

L'ipotesi relativa alla interazione della falda con la fase gassosa, in base alle conoscenze acquisite e in particolare quelli relativi alla distribuzione dei gas di discarica, sembra attualmente la più verosimile. L'aumento dei valori osservati al Pz11/Pz11bis del Fe, Mn e soprattutto dell'arsenico, che ha mostrato un trend in salita molto netto raggiungendo valori elevati (3 mg/L), è iniziato poco dopo l'escavazione del primo foro. Si avanza l'ipotesi (suffragata da letteratura, vedi ad es. Kerfoot, 1994) che i piezometri Pz11 e Pz11bis stiano agendo da camini di ventilazione accelerando la migrazione dei gas. In questo senso ci sembra opportuno sigillare entrambi i piezometri, eventualmente sostituendoli con un piezometro posizionato in modo opportuno, e migliorare ulteriormente l'efficienza del sistema di captazione dei gas.

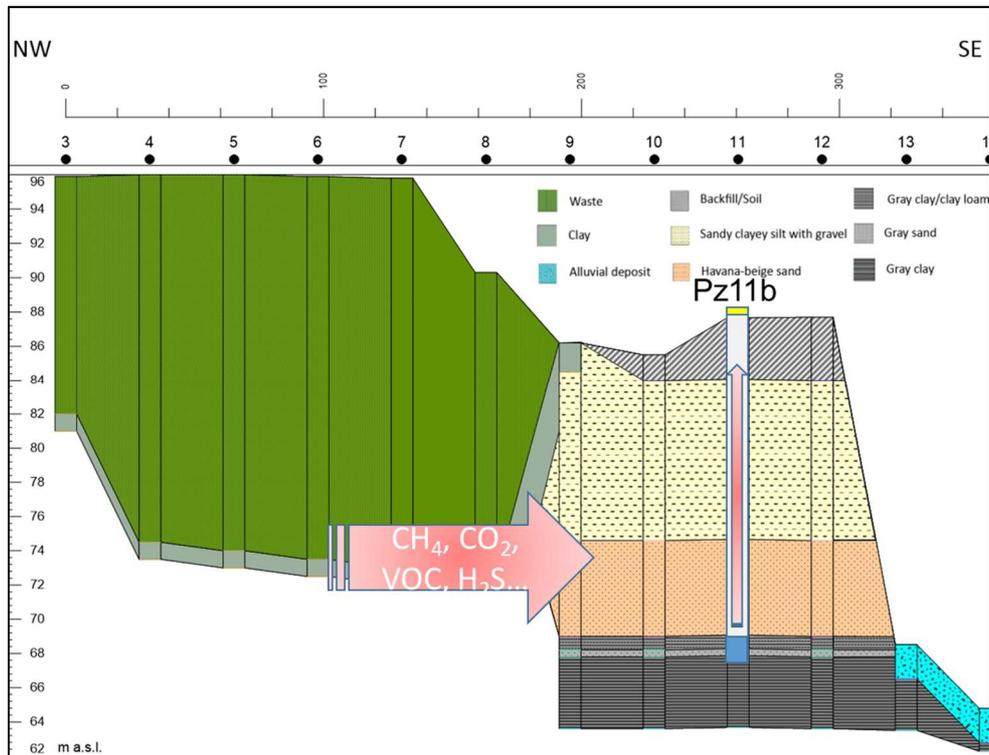


Figura 15 – Modello concettuale relativo al Pz11/Pz11bis

Composizione della miscela del $\delta^{13}C_{DIC}$

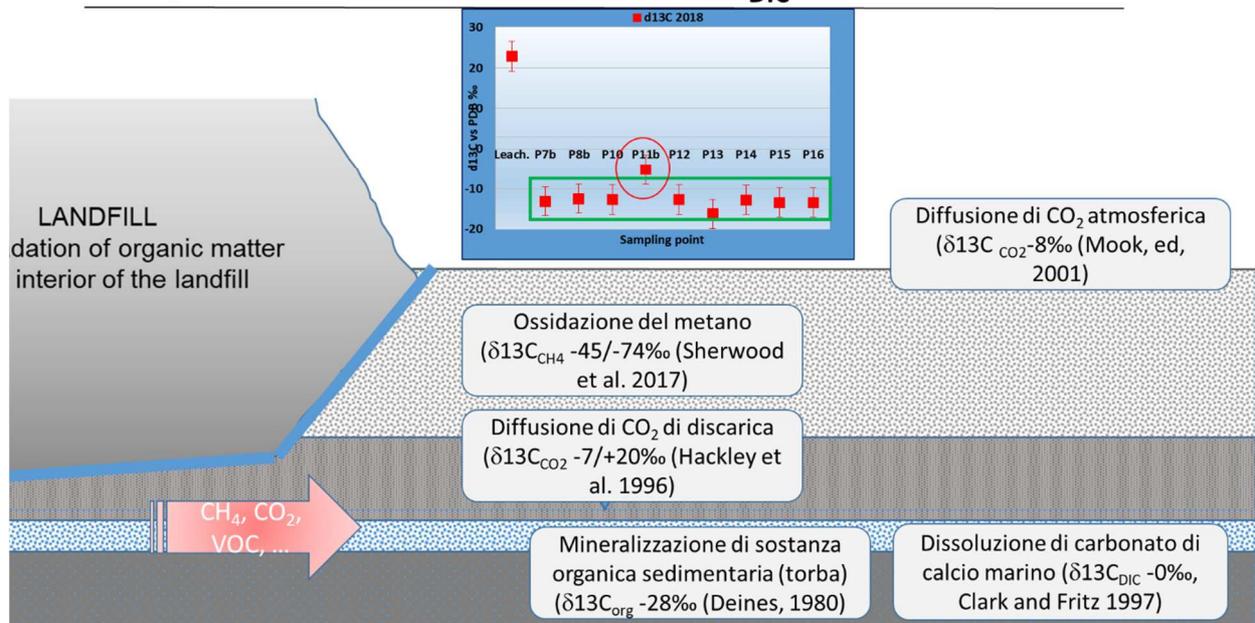


Figura 16 – Composizione della miscela del $d^{13}C$ al Pz11b

8. Bibliografia

- APAT - IRSA-CNR (2003) Metodi analitici per le acque. Manuali e linee guida 29/2003. ISBN: 88-448-0083-7
- Craig, H. (1961) Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702-1703
- Gasol JM, Moran XAG. (2015) Flow Cytometric Determination of Microbial Abundances and Its Use to Obtain Indices of Community Structure and Relative Activity. In: McGenity TJ, Timmis KN, Nogales B, editors. *Hydrocarb. Lipid Microbiol. Protoc. Single-Cell Single-Molecule Methods*. Berlin, Heidelberg: Springer; 2016. p 159–187. Available at: https://doi.org/10.1007/8623_2015_139
- Hackley, K.C., Liu, C.L., Coleman, D.D. (1996) Environmental isotope characteristics of landfill leachates and gases. *Ground Water*, 34 (5), 827-836
- Kerfoot, H.B., 1994. Landfill Gas Effects on Groundwater Samples at a Municipal Solid Waste Facility, *Air & Waste*, 44:11, 1293-1298, DOI: 10.1080/10473289.1994.10467323.
- Kerfoot, H.B., Baker, J.A., Burt, D.M., 2004. Geochemical changes in groundwater due to landfill gas effects. *Groundwater Monit. Remediat.* 24(1), 60-65.
- Longinelli, A., Selmo, E. (2003) Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. *J. Hydrol.*, 270, 75-88
- McCrea J. (1950) On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.*, 18, 849-857
- National Research Council (2007). *Assessment of the Performance of Engineered Waste Containment Barriers*. Washington, DC: The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/11930>.
- Stark T. D. and H. Choi (2005) Methane gas migration through geomembranes. Technical Note. *Geosynthetics International*, 2005, 12, No. 1

Allegato 2 – Livelli piezometrici misurati nelle campagne di settembre 2018, dicembre 2018, aprile 2019 e giugno 2019

ID Punto	Settembre 2018		Dicembre 2018		Aprile 2019		Giugno 2019	
	DataMis	Quota Piezometrica (m s.l.m.)	DataMis	Quota Piezometrica (m s.l.m.)	DataMis	Quota Piezometrica (m s.l.m.)	DataMis	Quota Piezometrica (m s.l.m.)
PZ07bis	06/09/2018	72,08	10/12/2018	72,28	17/04/2019	72,09	24/06/2019	71,31
PZ08bis	06/09/2018	72,44	10/12/2018	73,27	17/04/2019	72,74	24/06/2019	72,72
PZ09bis	06/09/2018	72,37	10/12/2018	75,79	17/04/2019	72,71	24/06/2019	72,97
PZ10	06/09/2018	67,05	10/12/2018	67,11	17/04/2019	67,24	24/06/2019	67,16
PZ11	06/09/2018	69,34	-	-	-	-	-	-
PZ11bis	06/09/2018	69,33	10/12/2018	69,07	17/04/2019	69,59	24/06/2019	69,32
PZ12	06/09/2018	67,58	10/12/2018	67,78	16/04/2019	67,78	24/06/2019	67,73
PZ13	06/09/2018	73,47	10/12/2018	73,77	16/04/2019	73,99	24/06/2019	73,18
PZ14	06/09/2018	72,68	10/12/2018	73,00	16/04/2019	72,95	24/06/2019	72,22
PZ15	06/09/2018	72,68	10/12/2018	72,97	16/04/2019	72,96	24/06/2019	72,18
PZ16	06/09/2018	71,23	10/12/2018	71,67	16/04/2019	71,43	24/06/2019	71,26

Allegato 3 – Parametri chimico-fisici

ID_punto	Settembre 2018						Dicembre 2018						Aprile 2019					
	Data campionamento	ORP (mV)	C.E. (µS/cm)	DO (mg/L)	pH	T (°C)	Data campionamento	ORP (mV)	C.E. (µS/cm)	DO (mg/L)	pH	T (°C)	Data campionamento	ORP (mV)	C.E. (µS/cm)	DO (mg/L)	pH	T (°C)
PZ07bis	10/09/2018	-121	740	0	7,53	17,1	-	-	-	-	-	-	17/04/2019	-189	674	0,7	7,27	17,5
PZ08bis	12/09/2018	118	943	3,8	7,72	22,9	-	-	-	-	-	-	17/04/2019	15	487	1,5	8,8	22,9
PZ09bis	12/09/2018	128	860	5,8	7,53	25	-	-	-	-	-	-	17/04/2019	-2	369	0,6	9,75	22,9
PZ10	12/09/2018	-60	1344	0,2	7,05	17,1	-	-	-	-	-	-	17/04/2019	-111	1137	0,9	6,57	18,1
PZ11bis	10/09/2018	-46	1745	0,1	6,62	18	10/12/2018	-77	1947	0	6,47	17	17/04/2019	-118	1558	0,1	6,16	17,9
PZ12	12/09/2018	-94	848	1,4	7,31	22,8	-	-	-	-	-	-	16/04/2019	-195	804	0,3	6,72	22,3
PZ13	13/09/2018	18	994	0	7,27	17,3	-	-	-	-	-	-	16/04/2019	-20	871	0,2	6,78	18,5
PZ14	13/09/2018	-194	658	0,1	7,64	18,6	-	-	-	-	-	-	16/04/2019	-255	623	0,1	7,19	18,9
PZ15	13/09/2018	-124	801	0	7,52	17	-	-	-	-	-	-	16/04/2019	-194	694	0,2	6,87	17,5
PZ16	10/09/2018	43	860	0,3	7,39	17	-	-	-	-	-	-	16/04/2019	45	827	0,7	6,67	17,1

Allegato 4 – Anioni

Settembre 2018									
	CROMATOGRAFO IONICO						ALCALIMETRIA	SPETTROFOTOMETRO DA CAMPO	
ID Punto	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Br ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	CN ⁻ (mg/L)
PZ07bis	0,31	13	1,61	1,7	0,31	13,1	406,3	0,09	<0,01
PZ08bis	0,65	22,7	1,16	23,2	<0,02	87,8	325,7	0,14	<0,01
PZ09bis	0,97	14,3	1,37	1,9	<0,02	79,9	391,3	0,11	<0,01
PZ10	<0,03	19,5	2,87	1,6	<0,02	257,4	567,2	0,11	<0,01
PZ11bis	<0,03	12,9	n.d.	7,7	<0,02	172,4	908,9	0,08	0,02
PZ12	0,16	12	2,11	1,6	<0,02	24,6	466,9	0,06	0,03
PZ13	<0,03	13,5	1,95	1,6	0,03	147,4	450,9	0,08	<0,01
PZ14	0,55	10,3	1,55	1,6	0,43	5,1	366,5	0,06	<0,01
PZ15	0,23	12,6	1,84	1,7	0,18	31,5	421,4	0,09	<0,01
PZ16	0,07	19,1	1,86	2,1	0,22	24,1	450,1	0,09	<0,01

Dicembre 2018									
	CROMATOGRAFO IONICO						ALCALIMETRIA	SPETTROFOTOMETRO DA CAMPO	
ID Punto	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Br ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	CN ⁻ (mg/L)
PZ11bis	0,39	13,1		1,7	n.d.	165,8	966,6	0,073	0,014

Aprile 2019										
ID Punto	CROMATOGRAFO IONICO						ALCALIMETRIA		SPETTROFOTOMETRO DA CAMPO	
	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Br ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	CO ₃ ²⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	CN ⁻ (mg/L)
PZ07bis	0,65	11,5	1,31	1,7	0,17	11,6	398,8	n.d.	0,05	<0,01
PZ08bis	1,71	24,4	0,08	11,1	0,07	94,9	93,1	n.d.	0,383	<0,01
PZ09bis	3,44	16,5	0,14	2,8	0,18	48,1	n.d.	24,6	0,176	<0,01
PZ10	0,31	17,4	2,32	1,82	n.d.	200	560,7	n.d.	0,075	<0,01
PZ11bis	0,01	13,6	6,13	2,01	n.d.	129	969,9	n.d.	<0,05	0,014
PZ12	0,51	11,3	1,64	1,8	0,03	22,3	475,7	n.d.	0,088	<0,01
PZ13	0,39	12,2	1,59	1,79	0,04	100,1	457,5	n.d.	0,061	<0,01
PZ14	0,78	9,8	1,17	1,72	0,24	6,8	368,6	n.d.	0,064	<0,01
PZ15	0,69	10,6	1,36	1,73	0,19	20,6	406,6	n.d.	0,063	<0,01
PZ16	0,45	18,2	1,58	2,3	0,17	33,6	455,5	n.d.	0,098	<0,01

Allegato 5 – Cationi ed elementi in tracce

Settembre 2018											
ID Punto	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)	
PZ07bis	9,6	12,5	18,6	73,7	8,3	37,6	20,7	0,7	0,4	16,4	
PZ08bis	38,4	19,4	16,8	90,1	8,4	108,9	189	3,4	2,6	4,8	
PZ09bis	17,2	17,7	24,8	87,7	10,1	160	18,3	3,2	0,7	2,8	
PZ10	9,6	9,4	38,5	195,2	10,8	19,8	6,7	0,6	0,3	1,6	
PZ11bis	12,3	5,7	53,5	241,5	12,2	6,4	23,6	1,2	0,5	12,3	
PZ12	8,6	14,5	22,6	101,2	7,3	43,3	5,1	0,3	0,3	2,6	
PZ13	8,2	7,2	33,1	132,2	4,5	7,6	9,4	3,7	0,2	2,5	
PZ14	9,8	9,1	18,1	72,2	8,1	48,7	12,7	0,3	0,4	1,1	
PZ15	10,1	9,1	22,4	89,4	9,8	31,1	6,4	0,3	0,2	1,2	
PZ16	12,5	10,6	24,7	108,3	7,4	34,1	30,6	2,9	0,2	3,8	

Settembre 2018									
ID Punto	ICP-MS							SPETTROFOTOMETRO DA CAMPO	
	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Rb (µg/L)	Sr (µg/L)	Ba (µg/L)	Pb (µg/L)	U (µg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	
PZ07bis	0,6	2,8	42,9	714	43,1	0,12	2,7	1,24	
PZ08bis	1,7	6,2	44,9	986	41,8	0,13	53,4	0,06	
PZ09bis	1,9	6,1	39,7	974	30,7	0,11	64,6	0,08	
PZ10	3,1	4,7	12,8	967	151	0,12	28,2	0,48	
PZ11bis	0,7	10,3	13,1	684	91,4	0,11	3,9	<0,02	
PZ12	0,3	3,2	14,8	1187	167	0,12	0,1	<0,02	
PZ13	0,3	2,4	6,1	282	33,5	0,12	18,9	<0,02	
PZ14	0,8	1,8	14,6	420	38,7	0,11	0,1	1,79	
PZ15	0,2	0,9	14,2	486	37,9	0,11	0,7	1,47	
PZ16	0,7	3,9	28,7	647	96,3	0,13	7,3	0,92	

Settembre 2018						
ID Punto	ICP-MS					
	Mn		Fe		As_tot	
	(µg/L)	RSD(%)	(µg/L)	RSD(%)	(µg/L)	RSD(%)
	3 repliche		3 repliche		3 repliche	
PZ07bis	321,5	2,32	473	2,21	85,4	1,92
PZ08bis	35,2	0,62	193	1,49	9,2	0,28
PZ09bis	139,4	2,24	19,6	3,25	10,2	2,43
PZ10	642,5	1,46	2606	1,23	23,4	2,89
PZ11bis	5002	1,14	29160	0,62	3346	0,23
PZ12	176	1,74	1719	0,54	95,8	0,68
PZ13	264	0,91	75,2	1,14	9,9	0,86
PZ14	140	0,99	786	0,27	28,2	2,41
PZ15	191	0,39	1094	0,76	76,2	0,97
PZ16	218	0,86	137	2,32	19,4	0,84

Dicembre 2018										
	ICP-OES				ICP-MS					
ID Punto	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)
PZ11bis	10,8	5,2	47,3	209	11,5	4,8	80,7	0,7	0,3	11,2

Dicembre 2018										
	ICP-MS							SPETTROFOTOMETRO DA CAMPO		
ID Punto	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Rb (µg/L)	Sr (µg/L)	Ba (µg/L)	Pb (µg/L)	U (µg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)		
PZ11bis	0,9	7,6	12,9	670	85,2	0,11	2,4	<0,02		

Dicembre 2018						
	ICP-MS					
	Mn		Fe		As_tot	
	(µg/L)	RSD(%)	(µg/L)	RSD(%)	(µg/L)	RSD(%)
	3 repliche		3 repliche		3 repliche	
PZ11bis	3879	1,12	57806	0,82	2621	0,78

Aprile 2019										
	ICP-OES				ICP-MS					
ID Punto	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)
PZ07bis	15,8	16,9	22,4	82,5	6,4	9,2	4,7	0,4	0,3	1,2
PZ08bis	43,2	18,2	5,9	29,7	3,2	31,6	285,6	15,3	3,4	3,1
PZ09bis	41,1	16,8	3,2	13,5	3,4	29,6	192,2	24,7	3,9	0,7
PZ10	15,4	11,2	41,2	178,2	10,8	33,5	10,1	0,3	0,5	1,9
PZ11bis	16,8	7,6	61,8	254	8,7	5,1	10,3	0,6	0,6	10,5
PZ12	9,5	18,2	24,5	115	6,4	38,3	5,3	0,2	1,1	2,7
PZ13	8,4	7,6	34,2	134	3,5	5,9	6,0	3,9	0,2	1,8
PZ14	10,6	9,7	19,2	78,5	7,4	28,7	5,9	0,2	0,3	0,7
PZ15	10,8	9,8	24,2	94,2	8,2	29,1	3,9	0,3	0,2	0,6
PZ16	12,3	11,5	28,2	110,3	6,3	16,2	7,4	2,8	0,3	3,1

Aprile 2019										
	ICP-MS							SPETTROFOTOMETRO DA CAMPO		
ID Punto	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Rb (µg/L)	Sr (µg/L)	Ba (µg/L)	Pb (µg/L)	U (µg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Fe_tot (mg/L)
PZ07bis	0,5	1,4	48,6	814,0	36,3	0,1	0,9	4,14	1,08	1,138
PZ08bis	1,3	1,0	43,3	491,1	15,8	0,5	21,7	0,26	<0,200	<0,200
PZ09bis	1,6	0,2	33,3	228,9	5,0	0,1	6,9	0,14	<0,200	<0,200
PZ10	0,4	3,4	10,3	688,9	145,6	0,1	0,3	0,69	2,601	2,601
PZ11bis	0,3	8,4	9,4	637,8	80,9	0,1	0,3	<0,02	>6	>6
PZ12	0,2	2,7	14,9	974,4	109,2	0,1	0,2	6,78	1,71	2,68
PZ13	0,3	4,9	5,9	258,9	39,4	0,1	14,3	0,03	0,29	0,309
PZ14	0,5	2,4	14,0	411,1	38,6	0,1	0,2	2,68	1,167	1,479
PZ15	0,3	1,3	13,4	450,0	29,8	0,1	0,2	2,96	1,3	1,4
PZ16	0,7	2,7	22,9	574,4	79,4	0,1	5,8	1	<0,200	<0,200

	Aprile 2019					
	ICP-MS					
	Mn		Fe		As_tot	
	(µg/L)	RSD(%)	(µg/L)	RSD(%)	(µg/L)	RSD(%)
		3 repliche		3 repliche		3 repliche
PZ07bis	342,2	1,9	868,9	1,8	54,6	1,8
PZ08bis	6,8	0,8	30,9	1,5	15,8	1,3
PZ09bis	0,9	1,8	11,4	2,3	29,4	1,6
PZ10	397,8	1,3	1484,4	1,5	14,2	1,1
PZ11bis	2658,0	1,1	51233,3	1,1	2861,3	0,6
PZ12	184,0	1,6	1396,7	1,2	80,6	0,9
PZ13	173,9	1,2	82,1	2,1	12,1	0,7
PZ14	140,7	1,1	804,0	1,1	28,6	0,5
PZ15	168,3	0,7	1030,0	0,9	165,9	0,9
PZ16	139,7	1,2	43,4	1,9	11,3	0,1

Allegato 6 – Chimica ambientale: IPA

Settembre 2018											
IPA (ng/L)											
n=2	Limite D.lgs. 152/06 (ng/L)	PZ07bis	PZ08bis	PZ09bis	PZ10	PZ11bis	PZ12	PZ13	PZ14	PZ15	PZ16
		ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
Naftalene		0,00	0,19	0,21	0,32	0,59	0,04	0,39	0,86	0,39	0,29
Acenaftene		0,59	0,02	0,03	0,78	0,29	1,27	1,37	0,25	0,28	0,01
Fluorene		0,09	0,13	0,18	0,09	0,09	0,25	0,35	0,08	0,17	0,19
Fenantrene		0,27	0,18	1,08	0,27	0,00	0,27	0,91	1,01	0,45	0,20
Antracene		0,00	0,10	0,25	0,14	0,00	0,00	0,31	0,28	0,12	0,13
Fluorantene		0,50	0,00	0,41	0,39	1,23	0,00	1,18	0,45	0,19	0,04
Pirene	50000	0,10	0,00	0,20	0,48	1,17	0,02	0,32	0,12	0,06	0,01
Benzo (a) Antracene	100	0,10	0,03	0,04	0,04	0,00	0,40	0,22	0,04	0,00	0,03
Crisene	5000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo(b)fluorantene	100	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,22	0,09	0,00	0,00	0,00
Benzo(k)fluorantene	50	0,01	0,02	0,02	0,01	0,00	0,03	0,02	0,00	0,00	0,02
Benzo(a)pirene	10	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dibenzo(ah)antracene	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo(ghi)perilene	10	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,06	0,00	0,03	0,00
Indeno(1,2,3,cd)pirene	100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00
ΣPAH		1,68	0,69	2,42	2,61	3,38	2,90	5,22	3,10	1,69	0,93
ΣPAHs_2ring		0,00	0,19	0,21	0,32	0,59	0,04	0,39	0,86	0,39	0,29
ΣPAHs_3rings		0,95	0,44	1,54	1,29	0,39	1,79	2,93	1,62	1,02	0,53
ΣPAHs_4rings		0,71	0,04	0,66	0,91	2,40	0,42	1,72	0,61	0,25	0,09
ΣPAHs_5rings		0,02	0,02	0,02	0,08	0,00	0,33	0,11	0,00	0,00	0,02
ΣPAHs_6rings		0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,32	0,06	0,00	0,03	0,00

Dicembre 2018		
IPA (ng/L)		
		PZ11bis
n=2	Limite D.lgs. 152/06 (ng/L)	ng/L
Naftalene		0,71
Acenaftene		0,44
Fluorene		0,04
Fenantrene		0,41
Antracene		0,05
Fluorantene		0,00
Pirene	50000	0,00
Benzo (a) Antracene	100	0,02
Crisene	5000	0,00
Benzo(b)fluorantene	100	0,13
Benzo(k)fluorantene	50	0,01
Benzo(a)pirene	10	0,00
Dibenzo(ah)antracene	10	0,00
Benzo(ghi)perilene	10	0,00
Indeno(1,2,3,cd)pirene	100	0,00
ΣPAH		1,80
ΣPAHs_2ring		0,71
ΣPAHs_3rings		0,93
ΣPAHs_4rings		0,02
ΣPAHs_5rings		0,13
ΣPAHs_6rings		0,00

Aprile 2019											
IPA (ng/L)											
		PZ07bis	PZ08bis	PZ09bis	PZ10	PZ11bis	PZ12	PZ13	PZ14	PZ15	PZ16
n=2	Limite D.lgs. 152/06 (ng/L)	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
Naftalene		0,50	0,09	0,11	0,32	0,34	0,28	0,02	0,12	0,90	0,24
Acenaftene		<lod	0,17	0,10	0,29	0,10	0,16	0,11	0,00	0,00	0,00
Fluorene		0,15	0,00	0,87	0,9	0,22	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00
Fenantrene		0,59	0,32	4,00	0,15	4,13	4,1	0,40	0,9	0,24	0,55
Antracene		2,56	0,25	0,07	0,00	0,06	0,00	0,20	0,28	0,47	<lod
Fluorantene		0,75	<lod	<lod	0,5	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
Pirene	50000	0,17	<lod	<lod	0,2	0,00	0,27	0,00	0,24	0,37	<lod
Benzo (a) Antracene	100	0,2	<lod	<lod	0,38	0,21	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
Crisene	5000	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
Benzo(b)fluorantene	100	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
Benzo(k)fluorantene	50	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
Benzo(a)pirene	10	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
Dibenzo(ah)antracene	10	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
Benzo(ghi)perilene	10	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
Indeno(1,2,3,cd)pirene	100	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
ΣPAH		4,92	0,83	5,14	2,73	5,07	4,81	0,73	1,54	2,12	0,80
ΣPAHs_normativa		<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod	<lod
ΣPAHs_normativa		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Allegato 7 – Chimica ambientale: VOC

COMPOSTO	Settembre 2018										loq P&T	Limiti 471/152	rsd%	Tab. ISS		
	Campione n.	Campione n.	Campione n.	Campione n.	Campione n.	Campione n.	Campione n.	Campione n.	Campione n.	Campione n.						
	100918	120918	120918	120918	100918	120918	130918	130918	130918	100918					130918	
	PZ07bis	PZ08bis	PZ09bis	PZ10	PZ11bis	PZ12	PZ13	PZ14	PZ15	PZ16					RS_Bianco	
concentrazioni espresse in µg/L																
Cloroformio			0,044									0,102	0,1	0,15	2,5	X
Tribromometano			0,081									0,057	0,05	0,3	1,9	X
1,2Dibromoetano													0,005	0,001		X
Dibromoclorometano			0,116									0,088	0,05	0,13	3,6	X
Bromodichlorometano			0,076									0,090	0,05	0,17	2,8	X
1,2Dicloroetano													0,01	3		X
1,1 Dicloroetano													0,01	810		X
1,2Dicloropropano				0,073									0,01	0,15	2,8	
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													0,1	0,5		
Clorometano													0,1	1,5		
1,2Dicloroetilene trans				0,036									0,01	60	13	X
1,2Dicloroetilene cis				0,600									0,01	60	4,3	X
1,1Dicloroetilene													0,01	0,05		X
Tricloroetilene				*								*	0,01	1,5		X
Tetracloroetilene		*	*	*	*							*	0,01	1,1		X
Esaclorobutadiene													0,1	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	*	0,214	0,144	*	1,991	0,032		*	*			0,068	0,05	1	5,7	
Etilbenzene	*	0,206	0,201	*	0,035	0,065	0,029	*	0,047	0,030		0,100	0,05	50	5,8	
Stirene		0,027	0,022										0,05	25	8,3	
Toluene	0,178	1,640	1,320	*	0,108	0,361	0,118	0,105	0,120	0,042		0,556	0,05	15	4,9	
p-m-Xilene	0,312	1,013	1,015	0,161	0,211	0,400	0,183	0,264	0,255	0,171		0,527	0,05	10	8,8	
o-Xilene	0,095	0,383	0,362	0,047	0,073	0,119	0,052	0,069	0,087	0,055		0,168	0,05	-	6,1	
Cumene		*	*									*	0,05			
Bromobenzene													0,05			
nitrobenzene													0,1	3,5		
1,2 Dinitrobenzene													0,1	15		
1,3 Dinitrobenzene													0,1	3,7		
2,3 Dinitrotoluene													0,1			
m-nitrotoluene													0,1			
1,2cloronitrobenzene													0,2	0,5		
1,3cloronitrobenzene													0,2	0,5		
1,4cloronitrobenzene													0,2	0,5		
1,1,1Tricloropropano													0,1			
Cloruro di metilene												*	1,00			X
Bromometano													0,01			
Tetradoruro di carbonio													0,1			X
Cloroetano													0,1			
Bromotriclorometano													0,01			X
Diclorofluorometano				*									0,01			
Triclorofluorometano													0,01			
Bromuro di vinile													0,1			
Bromocloroetano													0,1			X
Diclorobutano													0,05			
1,1,1Tricloroetano													0,01			X
1,1,1,2Tetracloroetano													0,01			X
diBromodichloroetano													0,01			X
Bromoclorobenzene													0,05			
Diclorociclobutano													0,05			
Diclorobutene													0,05			
MTBE													0,1			
ETBE													0,1			
1,3,5Trimetilbenzene	*	*	*		*	*	*	*	*	*		*	0,05			nd
1,2,4Trimetilbenzene	*	0,140	0,157	*	*	0,039	*	*	*	*		0,068	0,05			nd
Naftalene		0,031	0,018										0,05			nd
Solfuro di carbonio	*	*				*						*	0,5			

* presente ma al di sotto dell' LOQ

Dicembre 2018					
COMPOSTO	Campione n.	loq P&T	Limiti 471/152	rsd%	Tab. ISS
	101218				
	PZ11bis				
	µg/L				
Cloroformio		0,1	0,15	2,5	X
Tribromometano		0,05	0,3	1,9	X
1,2Dibromoetano		0,005	0,001		X
Dibromoclorometano		0,05	0,13	3,6	X
Bromodiclorometano		0,05	0,17	2,8	X
1,2Dicloroetano		0,01	3		X
1,1 Dicloroetano		0,01	810		X
1,2Dicloropropano	0,066	0,01	0,15	2,8	
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		0,1	0,5		
Clorometano		0,1	1,5		
1,2Dicloroetilene trans	0,032	0,01	60	13	X
1,2Dicloroetilene cis	0,486	0,01	60	4,3	X
1,1Dicloroetilene		0,01	0,05		X
Tricloroetilene	*	0,01	1,5		X
Tetracloroetilene	*	0,01	1,1		X
Esaclorobutadiene		0,1	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	1,538	0,05	1	5,7	
Etilbenzene		0,05	50	5,8	
Stirene		0,05	25	8,3	
Toluene	*	0,05	15	4,9	
p-m-Xilene		0,05	10	8,8	
o-Xilene		0,05	-	6,1	
Cumene		0,05			
Bromobenzene		0,05			
nitrobenzene		0,1	3,5		
1,2 Dinitrobenzene		0,1	15		
1,3 Dinitrobenzene		0,1	3,7		
2,3 Dinitrotoluene		0,1			
m-nitrotoluene		0,1			
1,2cloronitrobenzene		0,2	0,5		
1,3cloronitrobenzene		0,2	0,5		
1,4cloronitrobenzene		0,2	0,5		
1,1,1Tricloropropano		0,1			
Cloruro di metilene		1,00			X
Bromometano		0,01			
Tetracloruro di carbonio		0,1			X
Cloroetano		0,1			
Bromotriclorometano		0,01			X
Diclorofluorometano		0,01			
Triclorofluorometano		0,01			
Bromuro di vinile		0,1			
Bromocloroetano		0,1			X
Diclorobutano		0,05			
1,1,1Tricloroetano		0,01			X
1,1,1,2Tetracloroetano		0,01			X
diBromodiocloroetano		0,01			X
Bromoclorobenzene		0,05			
Diclorociclobutano		0,05			
Diclorobutene		0,05			
MTBE		0,1			
ETBE		0,1			
1,3,5Trimetilbenzene		0,05		nd	
1,2,4Trimetilbenzene		0,05		nd	
Naftalene		0,05		nd	
Solfuro di carbonio		0,5			
*	presente ma al di sotto dell' LOQ				

Aprile 2019													loq P&T	Limiti		Tab. ISS	
COMPOSTO	Campione n. 170419 PZ07bis	Campione n. 170419 PZ08bis	Campione n. 170419 PZ09bis	Campione n. 170419 PZ10	Campione n. 170419 PZ11bis a	Campione n. 170419 PZ11bis b	Campione n. 160419 PZ12	Campione n. 160419 PZ13	Campione n. 160419 PZ14	Campione n. 160419 PZ15	Campione n. 160419 PZ16	Campione n. 160419 RS_Bianco1		Campione n. 170419 RS_Bianco2	471/152		csd%
concentrazioni espresse in µg/L																	
Cloroformio		*									0,24		*	0,1	0,15	2,5	X
Tribromometano														0,05	0,3	1,9	X
1,2Dibromoetano														0,005	0,001		X
Dibromodiorometano														0,05	0,13	3,6	X
Bromodiodiorometano														0,05	0,17	2,8	X
1,2Dicloroetano														*			
1,1 Dicloroetano														0,01	3		X
1,2Dicloropropano					0,08	0,08								0,01	810		X
1,1,2Tricloroetano														0,01	0,15	2,8	X
1,2,3Tricloropropano														0,005	0,001		X
1,1,2,2Tetracloroetano														0,01	0,05		X
Cloruro di vinile														0,1	0,5		
Clorometano														0,1	1,5		
1,2Dicloroetilene trans	0,26	0,16	0,20	0,24	0,16	0,11				0,27	0,83	0,17	0,15	0,01	60	13	X
1,2Dicloroetilene cis					0,36	0,26								0,01	60	4,3	X
1,1Dicloroetilene														0,01	0,05		X
Tricloroetilene														0,01	1,5		X
Tetracloroetilene														0,01	1,1		X
Esaclorobutadiene														0,1	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					0,82	0,92								0,05	1	5,7	
Etilbenzene														0,05	50	5,8	
Stirene														0,05	25	8,3	
Toluene	*	0,42	0,11		*	*							*	0,05	15	4,9	
p-m-Xilene														0,05	10	8,8	
o-Xilene														0,05	-	6,1	
Cumene														0,05			
Bromobenzene														0,05			
nitrobenzene														0,1	3,5		
1,2 Dinitrobenzene														0,1	15		
1,3 Dinitrobenzene														0,1	3,7		
2,3 Dinitrotoluene														0,1			
m-nitrotoluene														0,1			
1,2clorontrobenzene														0,2	0,5		
1,3clorontrobenzene														0,2	0,5		
1,4clorontrobenzene														0,2	0,5		
1,1,1Tricloropropano														0,1			
Cloruro di metilene	*	*										*	*	*	1,00		X
Bromometano														0,01			
Tetracloruro di carbonio														0,1			X
Cloroetano														0,1			
Bromotridiorometano														0,01			X
Diclorofluorometano														0,01			
Triclorofluorometano														0,01			
Bromuro di vinile														0,1			
Bromocloroetano														0,1			X
Diclorobutano														0,05			
1,1,1Tricloroetano														0,01			X
1,1,1,2Tetracloroetano														0,01			X
diBromodioroetano														0,01			X
Bromoclorobenzene														0,05			
Diclorodibutano														0,05			
Diclorobutene														0,05			
MTBE														0,1			
ETBE														0,1			
1,3,5Trimetilbenzene														0,05			nd
1,2,4Trimetilbenzene														0,05			nd
Naftalene														0,05			nd
Solfuro di carbonio														0,5			
*	presente ma al di sotto dell' LOQ																