

Monitoraggio Corpi Idrici Sotterranei Risultati 2016 - 2018

Rete di Monitoraggio
acque sotterranee
D. Lgs 152/06 e D.Lgs 30/09
e DM 260/10





Monitoraggio Corpi Idrici Sotterranei Risultati 2016 - 2018

**Rete di Monitoraggio
acque sotterranee
D. Lgs 152/06 e D.Lgs 30/09
e DM 260/10**

Firenze, dicembre 2019



Monitoraggio Corpi Idrici Sotterranei - Risultati 2016 - 2018

Rete di Monitoraggio acque sotterranee

DLgs 152/06 e DLgs 30/09 e DM 260/10

A cura di

Stefano Menichetti, ARPAT - Direzione tecnica

Collaboratori

Gli operatori dei Dipartimenti e delle Aree Vaste di ARPAT che hanno assicurato i sopralluoghi, i prelievi, le misure in campo, le analisi di laboratorio e il supporto conoscitivo.

Firenze, dicembre 2019

Aggiornamenti febbraio 2020:

Testo pagg. 23-24

Figura 15, pag.26

Figura 17, pag.28

Testo e tabella 15, pag. 67

Editing e copertina:

ARPAT, Settore comunicazione, informazione e documentazione

INDICE

SINTESI	5
1 INTRODUZIONE	9
2 PROGRAMMA DI MONITORAGGIO CHIMICO	10
3 VALORI DI FONDO NATURALE	12
4 TENDENZE ALL'AUMENTO E PUNTI D'INVERSIONE	15
5 STATO CHIMICO TRIENNIO 2016-2018	23
5.1 Stato chimico SCARSO.....	29
Corpi Idrici A RISCHIO.....	29
TCE+PCE in incremento critico e nitrati in inversione nella conoide pratese.....	31
Ferro in incremento critico e nitrati in inversione nella falda profonda della Chiana.....	35
Conduttività in incremento nella pianura del Cornia.....	39
Corpi Idrici NON A RISCHIO.....	41
Triclorometano in incremento critico nella falda profonda di Pisa.....	43
Manganese in incremento critico nella falda profonda di Cerbaie e Bientina.....	45
Ammonio in incremento critico nelle alluvioni d'Era.....	47
Nitrati in inversione nelle vulcaniti di Pitigliano.....	48
Conduttività in inversione nella pianura di Follonica.....	49
Arsenico nel carbonatico di Gavorrano.....	50
5.2 Stato chimico BUONO scarso localmente.....	51
Corpi Idrici A RISCHIO.....	51
Cloruri in inversione nel costiero tra Cecina e San Vincenzo.....	53
Cromo esavalente in incremento nel costiero tra Fine e Cecina.....	55
Ferro in inversione nel costiero apuo-versiliese.....	57
Corpi idrici NON A RISCHIO.....	59
Ammonio in incremento critico nella falda di Pisa.....	61
Manganese in incremento critico nella falda di Mortaiolo.....	63
Manganese in incremento nella Valdinievole.....	65
5.3 Stato chimico BUONO fondo naturale.....	67
Corpi Idrici A RISCHIO.....	67
Corpi Idrici NON A RISCHIO.....	67
Ferro in incremento nella falda profonda di Mortaiolo.....	69
5.4 Stato chimico BUONO.....	71
Corpi Idrici A RISCHIO.....	71
Corpi Idrici NON A RISCHIO.....	71
6 MONITORAGGIO AMBIENTALE E INQUINAMENTO DIFFUSO	72
7 CONCLUSIONI	74
8 BIBLIOGRAFIA	78

SINTESI

ARPAT ha realizzato nel triennio 2016-2018 il programma di monitoraggio chimico dei corpi idrici sotterranei secondo le normative regionali, nazionali ed europee con l'esame di 65 corpi idrici e 435 stazioni di monitoraggio. Il monitoraggio di sorveglianza di cadenza triennale ha riguardato 235 stazioni di corpi idrici non a rischio. Il monitoraggio operativo di frequenza annuale ha riguardato 146 stazioni di corpi idrici a rischio e 54 stazioni di corpi idrici non a rischio con situazioni locali di stato scarso.

La percentuale di realizzazione del programma calcolato su di una base di due prelievi annui per stazione, è superiore al 100% , includendovi monitoraggi di indagine con frequenze superiori da bimestrali a trimestrali su corpi idrici quali l'Amiata, il Costiero tra Cecina e San Vincenzo ed il Metamorfico Apuano. Per motivi di indisponibilità delle stazioni di monitoraggio sono, tuttavia, mancati, nello specifico, i campionamenti e le conseguenti classificazioni di questo primo triennio per i corpi idrici del Gottero e di Pian d'Alma.

Le classificazioni del triennio 2016-2018 assegnano lo stato scarso da fondo naturale secondo i valori di fondo attribuiti ai diversi corpi idrici da ARPAT (2013, 2015) ed adottati dalla Regione Toscana con DGRT 1185 del 09/12/2015.

Coerentemente con l'approccio indicato dalla Direttiva 2014/80/UE e ripreso dal DMATTM 6/7/2016, in aggiunta ai Valori di Fondo della DGRT 1185/17, cui è stato riconosciuto un livello generale di confidenza medio M, sono stati attribuiti ulteriori Valori di Fondo con livello di confidenza basso (B) e molto basso (BB), basandosi su indicazioni di letteratura e similarità con risultati statistici di riferimento per il medesimo tipo di falda acquifera.

È stata applicata la procedura indicata dalle recenti "Linee Guida per la valutazione delle tendenze ascendenti e d'inversione degli inquinanti nelle acque sotterranee" di CNR-SNPA (2017) indicata dal DMATTM 6 luglio 2016, elaborazione che ha riguardato corpi idrici e parametri qualificati come "a rischio" in ragione di almeno un superamento del 75% dei VS/SQA, nel periodo 2010-2018 che comprende il triennio attuale ed il sessennio precedente. Sono stati così estratti dati relativi a 322 stazioni, 48 corpi idrici e 40 parametri, poi elaborati tramite una routine in R

Nel complesso sono state eseguite 2095 distinte analisi delle tendenze e riscontrate 203 stazioni in incremento statisticamente significativo, il 10%, e soltanto 68, il 3%, in incremento ambientalmente

significativo. Le verifiche sulle tendenze d'inversione a scala di corpo idrico sono state 271 ed i casi di inversione 15, il 5%.

Valutando nel complesso, per ciascun parametro, la percentuale di corpi idrici classificati in incremento ambientalmente significativo piuttosto che in inversione, scaturisce un quadro di generale miglioramento.

Le concentrazioni dei nitrati, di prevalente origine agricole, appaiono in deciso miglioramento con poco meno della metà dei corpi idrici analizzati in inversione.

Tra i parametri indicatori di stress quantitativi la conduttività ha importanti percentuali di corpi idrici in inversione, circa 1/4, seguita da boro e cloruri e quindi da arsenico e ferro che pure hanno percentuali di corpi idrici in incremento.

Situazioni negative, anche se in minori percentuali, si rivelano, invece, per quanto riguarda ammonio, manganese e, soprattutto, composti organoalogenati come triclorometano e tce + pce, dove si registrano soli incrementi.

Per la classificazione del triennio 2016-2018 sono state elaborate le medie del triennio per le 435 stazioni dei 65 corpi idrici.

La distribuzione percentuale degli stati chimici, al confronto con la situazione del triennio 2013-2015 mostra una diminuzione di corpi idrici in stato buono dal 23% al 18% ed in stato buono fondo naturale, dal 23% al 11%.

È aumentata la percentuale di corpi idrici in stato buono scarso locale, dal 36% al 40%, così come al percentuale assoluta dello stato scarso che si incrementa dal 18% al 31%.

Nell'ambito di un confronto temporale esteso, ottenuto dal ricalcolo omogeneo delle classificazioni per un periodo di 14 anni, 2002-2018 e raffrontato all'indicatore della precipitazione media cumulata annua sul territorio regionale, si riscontra il peggioramento progressivo per il triennio più recente 2016-2018, con una evidente correlazione tra periodi con forti precipitazioni e incrementi dello stato scarso. La prevalenza, nella ricarica, del trasferimento di inquinanti dalla superficie rispetto alla diluizione denuncia, pertanto, ancora una evidente vulnerabilità.

Nel dettaglio, si confermano tra gli stati scarsi dei corpi idrici a rischio varie situazioni riconducibili a contaminazioni antropiche di tipo urbano e/o industriale (Firenze 11AR011, Prato 11AR012), contaminazioni antropiche di tipo agricolo (falda profonda Chiana 11AR030-1) ed alterazioni antropiche del fondo naturale possibilmente originate da stress quantitativi (falda profonda Chiana

11AR030-1 , Santa Croce 11AR024, Valdelsa 11AR060, Piana del Cornia 32CT020, Pianure Elbane 32CT090).

Particolarmente critica appare la situazione della zona di Prato con un stato generale del corpo idrico in incremento ambientalmente significativo per TCE+PCE e della falda profonda della Valdichiana per incremento in ferro.

Di rilievo anche l'incremento statisticamente significativo della conduttività nella Pianura del Cornia.

Positive le diffuse inversioni dei nitrati in molti di questi corpi idrici idrici.

Tra gli stati scarsi emersi in corpi idrici non a rischio si riscontrano soprattutto contaminazioni diffuse di origine agricola come fitofarmaci e nitrati e, più generalmente, alterazioni antropiche del fondo naturale possibilmente originate da uno stato di stress quantitativo.

Tendenze di rilievo sono rappresentate dagli incrementi ambientalmente significativi di triclorometano nella falda profonda della zona di Pisa, situazione da meglio approfondire, di manganese nella falda profonda del Bientina e dell'ammonio nell'Era.

Positiva, anche qui, l'inversione dei nitrati attestatasi nelle vulcaniti di Pitigliano e della conduttività nella pianura di Follonica.

Nei corpi idrici a rischio in stato buono con situazioni locali di stazioni in stato scarso le contaminazioni sono di varia origine, in massima parte di origine agricola con presenza di nitrati e pesticidi. Non mancano contaminazioni da organoalogenati e alterazioni del fondo naturale da stress quantitativi.

Tra le tendenze di rilievo sono emersi gli incrementi statisticamente significativi del cromo esavalente nel costiero tra Fine e Cecina, situazione che vista la pericolosità del contaminante per quanto legato al fondo naturale, da tenere sotto controllo.

Positiva inversione dei cloruri nel costiero tra Cecina e San Vincenzo e del ferro nel costiero apuo-versiliese.

Tra i numerosi corpi idrici non a rischio ancora buoni con situazioni locali di stato scarso si riscontrano contaminazioni di tipo urbano e/o con occorrenza di organoalogenati, cloruro di vinile in particolare nella Pianura di Pistoia oltre a TCE+PCE idrocarburi, agricole con nitrati e pesticidi (glifosate, ampa) e più in generale alterazioni antropiche del fondo naturale più spesso originate da

stress quantitativo ma in alcuni casi derivate anche da mutate condizioni redox per contaminazioni di sostanze organiche consumatrici di ossigeno come gli stessi organoalogenati.

Tendenze di rilievo sono rappresentate dall'incremento ambientalmente significativo dell'ammonio nella falda di Pisa e del manganese nella falda di Mortaiolo del Valdarno inferiore.

Tra i corpi idrici con stato buono fondo naturale un incremento statisticamente significativo in ferro è ancora riportato per la falda profonda della zona di Mortaiolo.

È disponibile un'infografica riepilogativa sull'argomento del report alla pagina del sito Web di ARPAT:

- per visualizzarla:

<http://www.arpat.toscana.it/documentazione/brochure/infografica-acque-sotterranee-2016-2018.pdf>

- per scaricarla in formato PDF

www.arpat.toscana.it/documentazione/brochure/infografica-acque-sotterranee-2016-2018.pdf/at_download/file

1 INTRODUZIONE

Il rapporto presenta le classificazioni dello stato chimico dei corpi idrici sotterranei significativi della Toscana per il primo triennio 2016-2018 del piano di monitoraggio sessennale 2016-2021 come da DGRT 100/2010 e DGRT 847/2013, secondo la legislazione nazionale (D.Lgs 152/06, D.Lgs 30/2009, D.Lgs 260/2010) e comunitaria (WFD 2000/60, GWD 2006/118).

Il programma di monitoraggio dei corpi idrici sotterranei prevede per tutti i corpi idrici un monitoraggio di *sorveglianza* che si esegue ogni tre anni con estesa ricerca di potenziali inquinanti. Per i corpi idrici classificati *a rischio del non raggiungimento del buono stato chimico nel 2021*, è prevista in aggiunta l'esecuzione di un monitoraggio *operativo* di frequenza annuale, benché limitato ai parametri critici.

Il rapporto fornisce le percentuali di realizzazione del programma assegnato ad ARPAT e le classificazioni su base triennale 2016-2018 oltre ad un'analisi completa delle tendenze all'aumento e punti d'inversione dei contaminanti.

Per quanto riguarda l'attribuzione dello stato di *buono fondo naturale* le classificazioni del triennio 2016-2018 si basano su valori soglia indicati da due studi ARPAT (2013, 2015b) già adottati con DGRT 1185/2015 dalla Regione Toscana e raccolti nella documentazione del Piano di Gestione.

L'applicazione di valori di fondo definiti precedentemente corrisponde, solo in parte, agli indirizzi riportati nella Linea Guida 155/2017 (ISPRA *et alii*, 2017a).

È stata, invece, applicata integralmente la metodologia per lo studio delle tendenze indicata dalla Linea Guida 161/2017 (ISPRA *et alii*, 2017b) prevista dal DMATTM 6/7/16.

Il data set complessivo è come sempre consultabile e scaricabile su web tramite la banca dati ARPAT "Monitoraggio Ambientale delle Acque Sotterranee - MAT"¹.

¹ <http://www.arpato.toscana.it/datiemappe/banche-dati/monitoraggio-ambientale-acque-sotterranee>

2 PROGRAMMA DI MONITORAGGIO CHIMICO

Il programma di monitoraggio chimico dei corpi idrici sotterranei secondo la DGRT 100/2010 ha previsto nel triennio 2016-2018 l'esame di **65 corpi idrici**, **17 dei quali a rischio** e **48 non a rischio** secondo le indicazioni del piano di gestione, per un totale di **435 stazioni di monitoraggio**.

Il solo **monitoraggio di sorveglianza** di cadenza **triennale** ha riguardato **235 stazioni di corpi idrici non a rischio**. Il **monitoraggio operativo** di frequenza **annuale** ha riguardato **146 stazioni di corpi idrici a rischio** e **54 stazioni di corpi idrici non a rischio** nel complesso ma rappresentanti **situazioni locali di stato scarso**.

Il campionamento annuale corrisponde a due prelievi, in periodo di morbida nei mesi di aprile e maggio del primo semestre ed in periodo di magra nei mesi di settembre-ottobre del secondo semestre.

Rischio	Monitoraggio	Corpi Idrici	Stazioni	Campioni	Analisi
non a rischio	sorveglianza	48	235	769	51.852
	operativo		54	296	21.887
a rischio	operativo	17	146	930	80.647
totali		65	435	1.995	154.386

Tabella 1: Programma di monitoraggio 2016-2018

La figura 1 rappresenta le differenze tra le due modalità di monitoraggio con un maggior numero di stazioni, campioni ed analisi dedicate ai monitoraggi operativi.

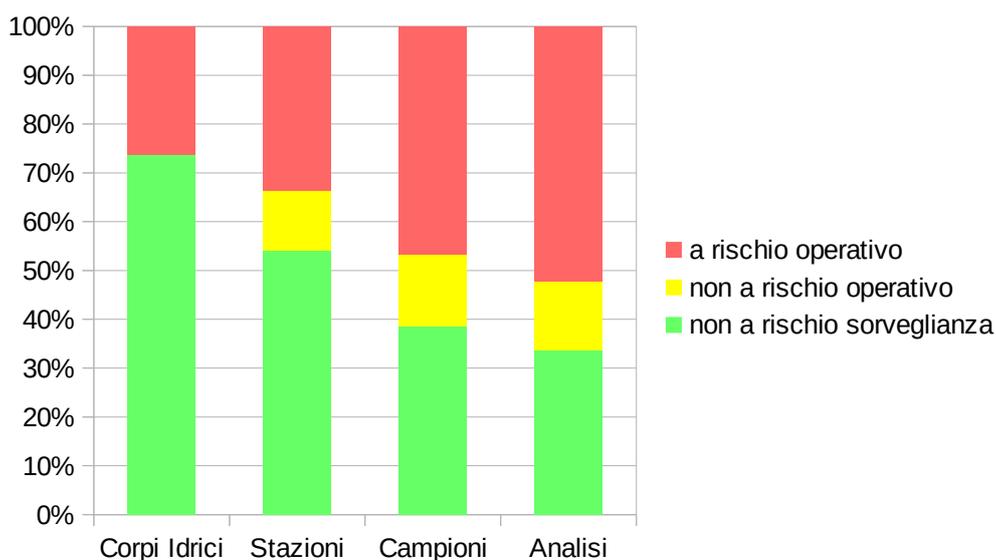


Figura 1: Programma di monitoraggio 2016-2018

La percentuale di realizzazione del programma, in termini di numero di campioni prelevati, è stata del 116% dal momento che frequenze di monitoraggio superiori hanno riguardato alcuni corpi idrici sottoposti a **monitoraggio di indagine** e rappresentati da:

- AMIATA² con frequenze **trimestrali** per lo studio dei trend di arsenico;
- COSTIERO TRA CECINA E SAN VINCENZO³ con frequenze da **bimestrali** a **quadrimestrali** per il monitoraggio del pennacchio di contaminazione da composti organoalogenati;
- METAMORFICO APUANO⁴ con frequenze **trimestrali** dal 2018 per il Progetto Cave.

Tuttavia, per motivi di indisponibilità delle stazioni di monitoraggio sono mancati, nello specifico, campionamenti e le conseguenti classificazioni intermedie di questo primo triennio per i corpi idrici del Gottero e di Pian d'Alma.

²ARPAT pubblica annualmente un report sul monitoraggio delle sorgenti amiatine

<http://www.arpat.toscana.it/documentazione/catalogo-pubblicazioni-arpat/acquifero-del-monte-amiata-monitoraggio-arpat-anni-2003-2015>

³ ARPAT pubblica in una sezione dedicata i risultati nell'ambito del monitoraggio del sito contaminato da composti organoalogenati di Poggio Gagliardo

<http://www.arpat.toscana.it/temi-ambientali/acqua/acque-sotterranee/inquinamento-falda-cecina/inquinamento-falda-acquifera-cecina-li>

⁴ARPAT pubblica in una sezione dedicata i risultati dei monitoraggi per il Progetto Cave

<http://www.arpat.toscana.it/temi-ambientali/sistemi-produttivi/attivita-estrattiva/progetto-speciale-2017-2018/progetto-speciale-cave-il-monitoraggio-delle-acque-superficiali-e-sotterranee>

3 VALORI DI FONDO NATURALE

Secondo quanto indicato dal D.Lgs 30/2009 le classificazioni dello stato chimico derivano dal confronto della media dei valori osservati nel periodo sulla singola stazione con gli Standard di Qualità Ambientale (SQA) o Valore Soglia (VS) di cui al DMATTM 6/7/16 tenuto conto di possibili livelli di fondo naturale per le sostanze inorganiche. Per le captazioni ad uso idropotabile sono inoltre considerate, sempre ai fini della determinazione dello stato chimico, le Concentrazioni Massime Ammissibili (CMA) di cui al D.Lgs 31/2001.

La presenza nelle acque toscane di tenori elevati di sostanze indesiderate di origine naturale è ben nota ed ARPAT, già nel 2013, ha realizzato un primo studio sulla determinazione dei valori di fondo naturale nei corpi idrici sotterranei della Toscana per alcune sostanze pericolose rappresentate dai metalli Cd, Hg, Ni, Pb, Cr (Cr^{VI} e Crtot), Sb, Se oltre ad As e B (ARPAT, 2013⁵). Nel 2015 il quadro delle sostanze con fondo naturale è stato completato con ulteriore appendice dedicata allo studio per la definizione dei valori di fondo nelle acque sotterranee della Toscana di SO₄, Cl, NH₄, Mn, Fe, F, Al, Na, ARPAT (2015)⁶.

La Regione Toscana ha adottato con DGRT 1185 del 09/12/2015 i valori soglia indicati dai due studi, che sono stati raccolti nella documentazione del Piano di Gestione.

Le classificazioni del triennio 2016-2018 assegnano lo stato *scarso da fondo naturale* secondo i valori di fondo attribuiti ai diversi corpi idrici e riportati in tabella 2.

I principi generali per la determinazione e l'applicazione dei valori di fondo sono stati indicati dal DMATTM 6/7/16, quale recepimento della Direttiva 2014/80/UE. Nel 2107 è seguita la pubblicazione delle specifiche Linee Guida MLG 155/2017 (ISPRA et alii, 2017a).

Il DMATTM 6/7/2016 introduce all'art 1 c.2 il concetto di possibile "stima" dei valori di fondo indicando, in ultima analisi, come "*.. in caso di dati di monitoraggio delle acque sotterranee insufficienti e di scarse informazioni in materia di trasferimenti e processi geochimici, dovrebbero essere raccolti ulteriori dati e informazioni. Nel contempo si dovrebbe procedere a una stima dei livelli di fondo, se del caso basandosi su risultati statistici di riferimento per il medesimo tipo di*

⁵ ARPAT (2013) - Elaborazione dati disponibili relativi al progetto GEOBASI su determinazione dei valori di fondo di sostanze pericolose nelle acque sotterranee con particolare riferimento a metalli pesanti e boro ed agli acquiferi destinati all'estrazione di acqua potabile. DGRT 1185/2015.

⁶ ARPAT (2015) - Studio per la definizione dei valori di fondo nelle acque sotterranee della Toscana SO₄, Cl, NH₄, Mn, Fe, F, Al, Na (D.Lgs 30/2009 D.Lgs 31/2001). DGRT 1185/2015.

falda acquifera in altri settori per cui sussistono dati di monitoraggio sufficienti “.

Il concetto è ripreso anche nella Linea Guida che associa ai VFN, comunque determinati, un livello di confidenza (A alto, M medio, B basso, BB molto basso) dato dalle dimensioni del campione statistico su cui è stata basata la determinazione in relazione alle caratteristiche dimensionali e tipologiche del CIS o sua porzione.

Coerentemente con tale approccio, in aggiunta ai valori di fondo indicati dai due studi specifici ripresi in DGRT 1185/17, cui si può riconoscere, considerata l'impostazione metodologica dei due studi, un livello generale di confidenza medio M⁷, ulteriori valori di fondo già notati nel precedente report del triennio 2013-2015⁸ con livello di confidenza basso (B) indicati in grassetto sono attribuiti al momento basandosi su indicazioni di letteratura e similarità con risultati statistici di riferimento per il medesimo tipo di falda acquifera.

Sebbene non ancora oggetto di una puntuale definizione del fondo naturale, infine, è stata presa in conto anche la possibile origine naturale degli alometani (triclorometano, dibromoclorometano, bromodichlorometano) sostanze più volte riscontrate con concentrazioni limitate ma eccedenti il VS di 0,15 µg/L anche in situazioni remote che portano ragionevolmente ad escludere contributi antropici. In accordo a Biancardi et alii, 2009 si è riconosciuto, seppure con un livello di confidenza molto basso (BB) un possibile valore di fondo di 0,7 µg/L.

⁷ DMATM 6/7/2017 at1 c.2 ... b) *in caso di dati di monitoraggio limitati, dovrebbero essere raccolti ulteriori dati. Nel contempo si dovrebbe procedere a una determinazione dei livelli di fondo basandosi su tali dati di monitoraggio limitati, se del caso mediante un approccio semplificato che prevede l'uso di un sottoinsieme di campioni per i quali gli indicatori non evidenziano nessuna influenza risultante dall'attività umana. Se disponibili, dovrebbero essere tenute in considerazione anche le informazioni sui trasferimenti e i processi geochimici;*

⁸ Monitoraggio corpi idrici sotterranei - Risultati 2013-2015 <http://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/acque-sotterranee-monitoraggio-ufficiale/monitoraggio-corpi-idrici-sotterranei-risultati-2013-2015>

COMPLESSO IDROGEOLOGICO		CORPO IDRICO	ALLUMINIO - µg/L	ARSENICO - µg/L	CADMIO - µg/L	CROMO TOTALE - µg/L	CROMO VI - µg/L	FERRO - mg/L	MERCURIO - µg/L	MANGANESE - mg/L	SODIO - mg/L	NICHIEL - µg/L	PIOMBO - µg/L	ANTIMONIO - µg/L	SELENIO - µg/L	BORO - µg/L	CLORURO - mg/L	FLUORURO - µg/L	IONE AMMONIO - µg/L NH4	SOLFATO - mg/L	TRICLOROMETANO - µg/L	DIBROMODICLOROMETANO - µg/L	BROMODICLOROMETANO - µg/L	
alluvioni intravallive	11AR060	ELSA								1,98									12370	600	0,7	0,7	0,7	
	11AR070	ERA						1,977	1,87	1,98										600				
	11AR090	PESA						0,52		0,339														
	32CT050	CECINA		20												3754	466		566	600				
	32CT090	PIANURE COSTIERE ELBANE								1,98	240						22696			600				
carbonatici	11AR110	CARBONATICO DI POGGIO COMUNE																		1775	0,7	0,7	0,7	
	12SE030	CARBONATICO DELLA VAL DI LIMA E SINISTRA SERCHIO																			0,7	0,7	0,7	
	13TE020	CARBONATICO DEL CETONA																		600				
	31OM030	CARBONATICO DELL'ARGENTARIO E ORBETELLO							1,87		362					3754	22696				0,7	0,7	0,7	
	31OM040	CARBONATICO AREA DI CAPALBIO											10,5				466							
	31OM050	CARBONATICO AREA NORD DI GROSSETO																			1775	0,7	0,7	0,7
	31OM060	CARBONATICO DEI MONTI DELL'UCCELLINA							1,87							3754	466			600	0,7	0,7	0,7	
	32CT060	CARBONATICO DI GAVORRANO		52				0,52		1,98					34,6		3754				1775	0,7	0,7	0,7
	32CT070	CARBONATICO DELL'ELBA ORIENTALE																466			600	0,7	0,7	0,7
	99MM011	CARBONATICO NON METAMORFICO DELLE ALPI APUANE								1,87								466			600	0,7	0,7	0,7
	99MM013	CARBONATICO METAMORFICO DELLE ALPI APUANE																				0,7	0,7	0,7
	99MM014	CARBONATICO DI S. MARIA DEL GIUDICE E DEI MONTI PISANI																		600				
	99MM030	MONTAGNOLA SENESE E PIANA DI ROSIA																		600				
	99MM041	CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA VALPIANA, POGGIO ROCCHINO		52													3754				1775	0,7	0,7	0,7
	99MM042	CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA LE CORNATE, BOCCHEGGIANO, MONTEMURLO		20	133						1,98		124				3754				1775	0,7	0,7	0,7
99MM910	CARBONATICO DEL CALCARE DI ROSIGNANO						0,52				240						466			1775				
depressioni quaternarie	11AR011	PIANA DI FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA FIRENZE								1,98					52,2						0,7	0,7	0,7	
	11AR012	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PRATO																		566	0,7	0,7	0,7	
	11AR013	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PISTOIA						0,52		1,98										566	0,7	0,7	0,7	
	11AR020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA		52				9,013		1,98	240	28,5					22696		4853		0,7	0,7	0,7	
	11AR020-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA - FALDA PROFONDA						5,45		0,339														
	11AR023	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAIOLO						5,45		1,98	240								566		0,7	0,7	0,7	
	11AR023-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAIOLO - FALDA PROFONDA	1081					1,977		1,98														
	11AR024	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE		310				5,45		1,98		28,5					3754	466	4853	600				
	11AR024-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE - FALDA PROFONDA						1,977		0,339							3754	466		600	0,7	0,7	0,7	
	11AR025	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA EMPOLI						5,45		1,98									2144					
	11AR026	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA VAL DI NIEVOLE, FUCECCHIO						5,45		1,98	240									566	0,7	0,7	0,7	
	11AR027	CERBAIE E FALDA PROFONDA DEL BIENTINA								0,072								466						
	11AR028	PIANURA DI LUCCA - ZONA DI BIENTINA		52						1,98														
	11AR030	VAL DI CHIANA		20				5,45		1,98								466	1087	600				
	11AR030-1	VAL DI CHIANA - FALDA PROFONDA																466	2144		0,7	0,7	0,7	
	11AR041	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO E CASENTINO - ZONA VALDARNO SUPERIORE						0,52		1,98												0,7	0,7	0,7
	11AR042	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO E CASENTINO - ZONA AREZZO																				0,7	0,7	0,7
	11AR043	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO E CASENTINO - ZONA CASENTINO																				0,7	0,7	0,7
	11AR050	SIEVE																				0,7	0,7	0,7
	12SE011	PIANURA DI LUCCA - ZONA FREATICA E DEL SERCHIO								1,98								466				0,7	0,7	0,7
	31OM010	PIANURA DI GROSSETO		20				5,45		1,98	362	124	25,2		52,2		3754	466	2862		1775			
	31OM020	PIANURA DELL'ALBEGNA															3754				1775			
	32CT010	COSTIERO TRA Fiume CECINA E S. VINCENZO				77,6	21,8	0,52		1,98							3754	466	566	600	0,7	0,7	0,7	
	32CT020	PIANURA DEL CORNIA		52					1,977		1,98						3754	22696			600			
	32CT021	TERRAZZO DI SAN VINCENZO									0,339											0,7	0,7	0,7
32CT030	COSTIERO TRA FINE E CECINA					14,9	1,977		1,98							3754	466	2144	600	0,7	0,7	0,7		
32CT040	PIANURA DI FOLLONICA		20						0,072						52,2		22696		600					
33TN010	VERSILIA E RIVIERA APUANA								1,98								22696	2144			0,7	0,7	0,7	
arenarie	99MM931	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD-ORIENTALE - ZONA DORSALE APPENNINICA																			0,7	0,7	0,7	
	99MM932	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD-ORIENTALE - ZONA MONTE ALBANO						0,52		0,339														
	99MM940	MACIGNO DELLA TOSCANA SUD-OCCIDENTALE																			0,7	0,7	0,7	
	99MM941	FLISCH DOTTONE																			0,7	0,7	0,7	
ofioliti	99MM920	OFIOLITICO DI GABBRO					14,9																	
	23FI010	VULCANITI DI PITIGLIANO		20														2862						
vulcaniti	99MM020	AMIATA		52	133			1,977		0,072														

Tabella 2: Valori di Fondo Naturale attribuiti ai corpi idrici nel triennio 16-18 con associati livelli di confidenza: M medio, B basso, BB molto basso (corsivo)

4 TENDENZE ALL'AUMENTO E PUNTI D'INVERSIONE

Il Sistema Nazionale di Protezione Ambientale con IRSA-CNR ha reso disponibile nel 2017 una Linea Guida (LG) per la valutazione delle tendenze ascendenti e d'inversione degli inquinanti nelle acque sotterranee, così come richiesto dal DMATTM 6 luglio 2016. La metodologia proposta è riportata nella figura 2.

La Linea Guida per **aumento significativo** dal punto di vista **statistico** intende una tendenza positiva dei valori di concentrazione, calcolata con un metodo statistico riconosciuto, che risulti significativa almeno al 90% suggerendo, anche in presenza di un dataset limitato, la procedura basata sul metodo di Mann-Kendall per il calcolo della significatività statistica della tendenza ascendente e sul metodo di Sen per la stima della pendenza lineare.

Per **significatività ambientale** dell'aumento, inoltre, intende una crescita dei valori nel tempo con un tasso tale da mettere a rischio il raggiungimento degli obiettivi ambientali per il corpo idrico sotterraneo in esame. La procedura prevede dunque l'estrapolazione al 2021 e 2027 degli esiti dell'analisi dei trend.

Il criterio per la definizione di trend alla scala del corpo idrico si conforma, infine, alla stessa soglia di significatività del 20% dell'estensione del corpo idrico (volume/area di competenza delle stazioni o semplicemente $1/n$), già indicata per la definizione dello stato chimico.

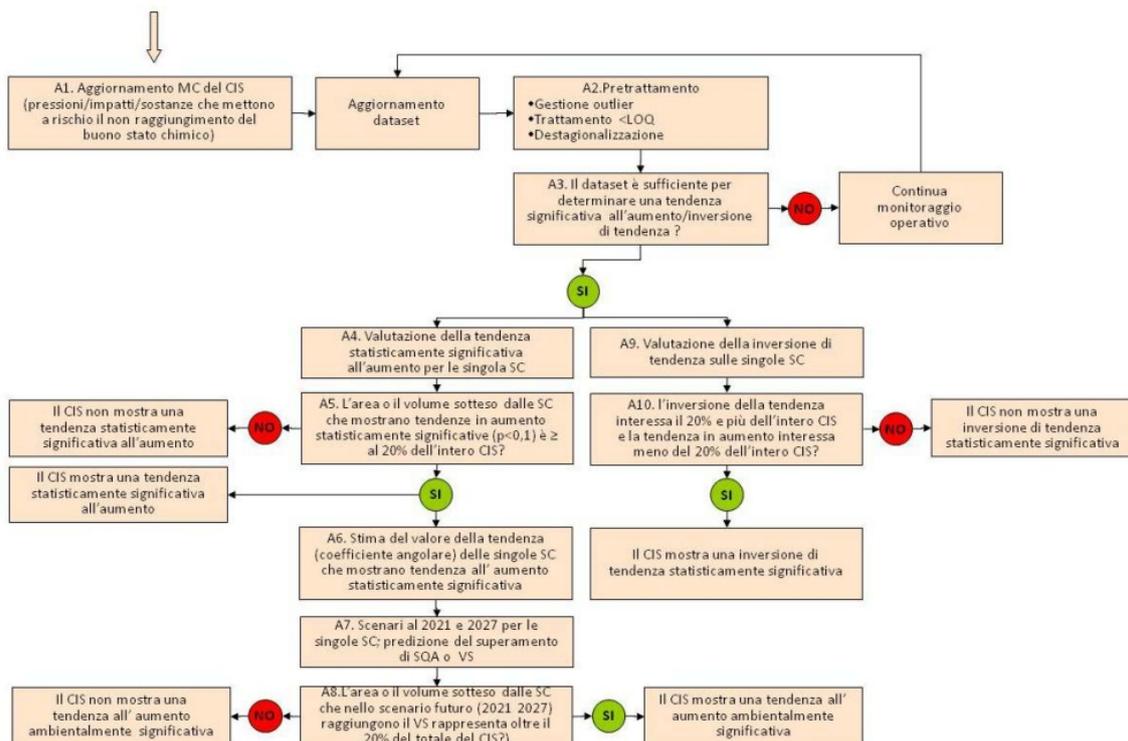


Figura 2: CNR SNPA - MLG 161/17 Schema della procedura per la valutazione delle tendenze ascendenti e d'inversione dei trend inquinanti per i CIS definiti a rischio

Riguardo alla definizione di **inversione di tendenza** a livello di **stazione**, la LG fornisce una sola indicazione generale di utilizzo del test di Pettitt per il riconoscimento di punti di cambiamento.

Secondo la LG la **verifica d'inversione** andrebbe limitata alle **sole stazioni** già riconosciute in **incremento** statisticamente significativo ma, è stato osservato, le situazioni possono risultare molto più varie, in esempio:

- un trend generalmente stazionario potrebbe, infatti, al suo interno, rilevare una inversione simmetrica con circa eguale durata delle due sezioni;
- un trend in decremento, se invece instauratosi da molti anni, potrebbe, invece, comunque rilevare un inizio in incremento e dunque, anche qui qualificare propriamente una inversione.

In precedenti report⁹ di ARPAT nell'applicazione ancora preliminare della LG e limitata a

⁹ ARPAT (2018) Monitoraggio corpi idrici sotterranei - Risultati 2013-2015

<http://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/acque-sotterranee-monitoraggio-ufficiale/monitoraggio-corpi-idrici-sotterranei-risultati-2013-2015>

ARPAT (2019) Annuario dei Dati Ambientali 2019 <http://www.arpat.toscana.it/documentazione/catalogo-pubblicazioni-arpat/annuario-dei-dati-ambientali-2019>

contaminanti di spicco come nitrati, composti organo alogenati e conduttività, la scelta era stata quella di qualificare come inversione l'esistenza di un punto di cambiamento all'interno di trend decrescenti.

Nel presente report ci si è proposti una rivalutazione e generale approfondimento della modalità di riconoscimento dell'inversione adottando le seguenti scelte:

- verifica d'inversione su **tutte** le **stazioni** e **parametri** con **almeno 14 anni di dati**, **indipendentemente** dalle **tendenze** accertate (ascendenti, discendenti e stazionarie);
- utilizzo del test di Pettitt, dove significativo, per la separazione della serie completa nelle due sezioni **pre** e **post**;
- ripetizione sulle due sezioni distinte dei test di Mann Kendall e della retta di Theil Sen, da cui si **identificano** come **inversioni di tendenza** i casi in cui:
 - si ottiene una **riduzione della tendenza**, in altre parole una **differenza negativa** tra le **pendenze** (considerate nulle, stazionarie, nei casi di non significatività del test di Mann Kendall) tra la sezione **post** e sezione **pre**.
 - in assenza di trend sia nella sezione pre sia nella sezione post (**differenza pari a 0**) la **mediana** della sezione **post** è **comunque inferiore** alla **mediana** della sezione **pre**.

L'applicazione della procedura è stata assistita da una routine in R.

I dati estratti hanno riguardato **corpi idrici** e **parametri** qualificati come “**a rischio**” in ragione di almeno **un superamento del 75% dei VS/SQA** dal 2010. Le stazioni dovevano inoltre disporre, come richiesto dalla LG :

- di almeno di 8 dati annuali ;
- di dati recenti riferiti al triennio 16-18.

I dati estratti sono stati **trattati** in ragione dei numerosi **ND** (non determinati < LQ) anche come medie annuali, con LQ max che per omogeneità è stato sostituito ad altri LQ nel caso di serie con LQ variabile, così come indicato nelle LG.

Sono state inoltre escluse dall'elaborazione dei trend e indicate come “**stazionarie**” le serie con una **percentuale di medie annue < LQ superiore al 75%**.

Il dataset estratto consiste in **25636 righe** relative alle stesse medie annue per parametro e singola stazione utilizzate per le classificazioni annuali e riguarda **48 corpi idrici, 322 stazioni e 40 parametri**.

Le analisi delle **tendenze ascendenti** su singola **stazione** sono state **2095**, in **203** casi, il **10%**, si sono ottenuti **incrementi statisticamente significativi** ed in **68**, il **3%**, **incrementi ambientalmente significativi** di cui sopra. Le analisi delle tendenze d'**inversione** su singole stazioni che, come indicato prima, disponevano come unico requisito di 14 anni di dati, sono state **1317**, con **155** casi d'inversione accertati e pari al **12%**.

A livello di **corpo idrico** le verifiche complessive delle **tendenze ascendenti** sono state **296** con copertura data dalla percentuale di stazioni valutate sul totale delle stazioni del corpo idrico che è risultata varia. In generale il 71% delle valutazioni ha realizzato percentuali di copertura superiore al 50%.

Gli **incrementi statisticamente significativi** dei corpi idrici sono stati in totale **43**, il **16%**, mentre gli **ambientalmente significativi** **10**, pari al **6%**.

Le verifiche sulle **tendenze d'inversione** a scala di **corpo idrico** sono state **271** ed i casi di inversione generale **15**, il **5%**.

Nelle tabelle 3 e 4 seguenti sono riportati i **10 casi** di **corpi idrici** in **incremento ambientalmente significativo** ed i **15 casi** in **inversione**.

parametro		corpo idrico		% stazioni valutate	% stazioni in incremento	% stazioni in incremento ambientalmente significativo
mat/IMMN00	manganese	11AR027	CERBAIE E FALDA PROFONDA DEL BIENTINA	100%	60%	50%
mat/OLC0XTET	Pce + tce	11AR012	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PRATO	88%	50%	50%
mat/OLC0X03S	triclorometano	99MM014	CARBONATICO DI S. MARIA DEL GIUDICE E DEI MONTI PISANI	100%	50%	50%
mat/OLC0X03S	triclorometano	11AR020-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA - FALDA PROFONDA	100%	50%	38%
mat/INN0N3H	ammonio	11AR020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA	67%	50%	33%
mat/INN0N3H	ammonio	11AR070	ERA	67%	33%	33%
mat/IMFE00	ferro	11AR027	CERBAIE E FALDA PROFONDA DEL BIENTINA	100%	30%	30%
mat/IMAS00	arsenico	32CT060	CARBONATICO DI GAVORRANO	100%	25%	25%
mat/IMFE00	ferro	11AR030-1	VAL DI CHIANA - FALDA PROFONDA	78%	33%	22%
mat/IMMN00	manganese	11AR023	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAILOLO	56%	33%	22%

Tabella 3: corpi idrici in incremento ambientalmente significativo

parametro		corpo idrico		% stazioni valutate	% stazioni in inversione	% stazioni in incremento residuo
mat/INN050	nitrati	11AR012	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PRATO	88%	63%	0%
mat/INN050	nitrati	11AR011	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA FIRENZE	100%	50%	0%
mat/INN050	nitrati	11AR060	ELSA	63%	50%	13%
mat/INN050	nitrati	23FI010	VULCANITI DI PITIGLIANO	100%	40%	20%
mat/PCOND20	conduttività	32CT040	PIANURA DI FOLLONICA	100%	40%	20%
mat/INN050	nitrati	32CT040	PIANURA DI FOLLONICA	100%	40%	0%
mat/INN050	nitrati	11AR030-1	VAL DI CHIANA - FALDA PROFONDA	89%	33%	11%
mat/PCOND20	conduttività	32CT010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	100%	32%	5%
mat/IMAS00	arsenico	32CT020	PIANURA DEL CORNIA	90%	30%	0%
mat/INBO00	boro	32CT020	PIANURA DEL CORNIA	90%	30%	0%
mat/INCLN10	cloruri	32CT010	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA FIRENZE	100%	27%	14%
mat/IMAS00	arsenico	32CT060	CARBONATICO DI GAVORRANO	100%	25%	25%
mat/INS060	solforati	11AR011	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA FIRENZE	100%	25%	17%
mat/IMFE00	ferro	99MM011	CARBONATICO NON METAMORFICO DELLE ALPI APUANE	100%	23%	15%
mat/IMFE00	ferro	33TN010	VERSILIA E RIVIERA APUANA	64%	23%	0%
mat/PCOND20	conduttività	33TN010	VERSILIA E RIVIERA APUANA	82%	23%	5%
mat/INN050	nitrati	11AR041	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO CASENTINO - ZONA VALDARNO SUPERIORE	100%	22%	22%

Tabella 4: corpi idrici in inversione

Nella tabella 5 e successiva figura 3 sono rappresentati, in **sintesi** per ciascun parametro, le proporzioni di corpi idrici risultati in incremento ambientalmente significativo piuttosto che in inversione.

sostanza	n_ci_tr	n_ci_inv	n_ci_tr_inc_sig	n_ci_tr_amb_sig	n_ci_inv_sig	% ci in incremento	% ci in incremento amb s	% ci in inversione
nitrati	13	13	3	0	6	23%	0%	46%
conduttività	14	13	2	0	3	14%	0%	23%
boro	6	5	1	0	1	17%	0%	20%
cloruri	7	6	3	0	1	43%	0%	17%
solforati	9	9	2	0	1	22%	0%	11%
arsenico	13	13	1	1	1	8%	8%	8%
ferro	31	30	6	2	2	19%	6%	7%
manganese	23	20	4	2	0	17%	9%	0%
ammonio	23	23	6	2	0	26%	9%	0%
tcm	16	16	2	2	0	13%	13%	0%
tce pce	7	7	2	1	0	29%	14%	0%

Tabella 5: Sintesi per corpo idrico degli esiti dell'analisi dei trend, numeri e percentuali dei corpi idrici analizzati: n_ci_tr - numero corpi idrici valutati per l'analisi delle tendenze, n_ci_inv numero corpi idrici valutati per inversione, n_ci_inc_sig numero corpi idrici in incremento significativo, n_ci_inc_amb_sig numero corpi idrici in incremento ambientalmente significativo, n_ci_inv numero corpi idrici in inversione % ... c.s. in percentuale sulle stazioni analizzate

Il **quadro** che ne scaturisce appare nel complesso **positivo**. Le concentrazioni dei **nitrati**, nella generalità dei casi derivati da origine agricole, sono in **deciso miglioramento** con poco meno della **metà** dei corpi idrici analizzati (6 su 13), si ricorda relativi a situazioni di rischio, in **inversione**.

Seguono **conduttività** con poco meno di **un quarto** (3 su 13) e **boro** con **un quinto** (1 su 5) dei corpi idrici indagati risultati in **inversione**, **quindi cloruri** con uno su sei, e infine **arsenico** e **ferro** con minori proporzioni. Si tratta per conduttività boro e cloruri di probabili contributi di origine naturale derivati da corpi idrici marginalmente connessi quali il sistema termale e il mare

Una diminuzione di queste sostanze caratteristiche, con inversione di tendenza nel periodo analizzato, potrebbe spiegarsi con **maggiori ricariche recenti** o con una **attenuazione dello stress quantitativo**.

Parametri anche questi indicatori di **stress quantitativi** oltre che di **variazioni** delle condizioni **redox** quali **manganese** soprattutto, **ammonio** e gli stessi **ferro** ed **arsenico** risultano, viceversa, in **incremento**.

In alcuni casi sembrano **associarsi a incrementi** di **sostanze organiche** di origine antropica, consumatrici di ossigeno, quali tce e pce e, in parte tcm.

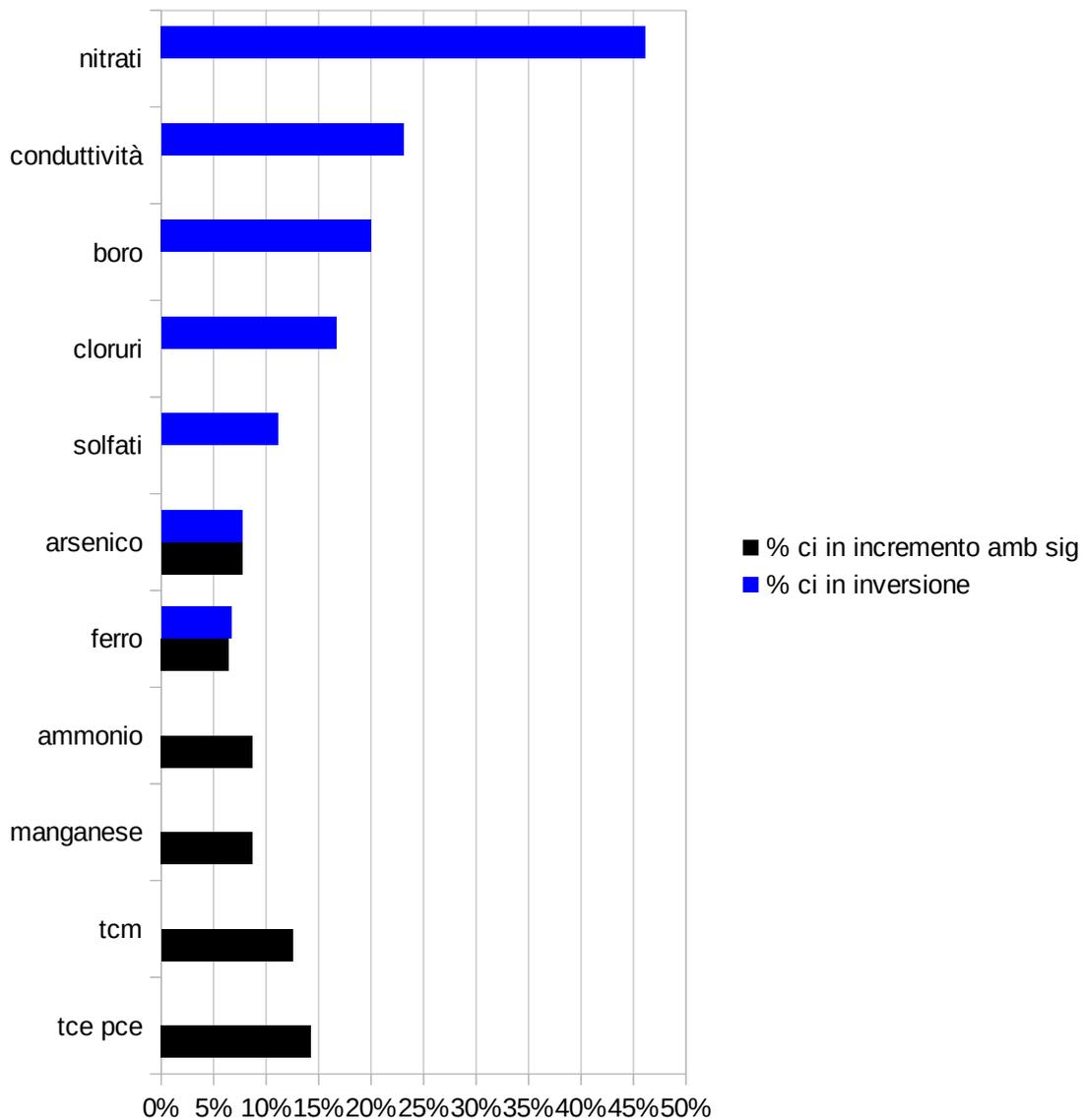


Figura 3: Risultati in sintesi dell'analisi dei trend, percentuali di corpi idrici in incremento ambientalmente significativo ed inversione

parametro	parametro_nome	n_sta_tr	n_sta_inv	n_sta_tr_inc_sig	n_sta_tr_amb_sig	n_sta_inv_sig	% sta in incremento	% sta in incremento amb sig	% sta in inversione
mat/IMAL00	ALLUMINIO - µg/L	21	11	3	0	1	14%	0%	9%
mat/IMAS00	ARSENICO - µg/L	112	53	3	2	6	3%	2%	11%
mat/IMCR60	CROMO VI - µg/L	34	6	6	2	2	18%	6%	33%
mat/IMCU00	RAME - µg/L	1	1	0	0	0	0%	0%	0%
mat/IMFE00	FERRO - mg/L	172	129	27	11	15	16%	6%	12%
mat/IMHG00	MERCURIO - µg/L	62	12	3	1	1	5%	2%	8%
mat/IMMN00	MANGANESE - mg/L	129	96	22	11	11	17%	9%	11%
mat/IMNA00	SODIO - mg/L	77	40	22	2	8	29%	3%	20%
mat/IMNI00	NICHEL - µg/L	92	52	7	1	4	8%	1%	8%
mat/IMPB00	PIOMBO - µg/L	75	39	4	1	2	5%	1%	5%
mat/IMSB00	ANTIMONIO - µg/L	5	3	0	0	1	0%	0%	33%
mat/IMSE00	SELENIO - µg/L	1	0	1	0	1	100%	0%	0%
mat/INBO00	BORO - µg/L	29	14	3	0	4	10%	0%	29%
mat/INCLN10	CLORURO - mg/L	45	39	12	1	7	27%	2%	18%
mat/INF0N10	FLUORURO - µg/L	33	8	6	1	2	18%	3%	25%
mat/INN03O	NITRITO - µg/L NO2	50	41	0	0	1	0%	0%	2%
mat/INN05O	NITRATI - mg/L NO3	83	66	13	5	29	16%	6%	44%
mat/INN0N3H	IONE AMMONIO - µg/L NH4	184	151	23	11	7	13%	6%	5%
mat/INS06O	SOLFATO - mg/L	59	43	9	2	7	15%	3%	16%
mat/OLC0X03S	TRICLOROMETANO - µg/L	114	64	9	4	1	8%	4%	2%
mat/OLC0X06S	1,2-DICLOROETANO - µg/L	4	4	0	0	1	0%	0%	25%
mat/OLC0X31Y	CLORURO DI VINILE - µg/L	36	32	2	2	1	6%	6%	3%
mat/OLC0X33S	1,2-DICLOROETILENE - µg/L	32	29	0	0	1	0%	0%	3%
mat/OLC0XTET	TETRACLOROETILENE - TRICLOROETILENE SOMMA - µg/L	81	56	9	7	3	11%	9%	5%
mat/OLCXX22S	DIBROMOCLOROMETANO - µg/L	98	58	2	1	1	2%	1%	2%
mat/OLCXX23S	BROMODICLOROMETANO - µg/L	70	36	2	0	1	3%	0%	3%
mat/ORGIDR	IDROCARBURI TOTALI - µg/L N-Esano	75	65	0	0	1	0%	0%	2%
mat/PCOND20	CONDUTTIVITA' (A 20°C) - µS/cm a 20°C	99	72	14	3	18	14%	3%	25%
mat/WA0160E00CON	atrazina - µg/L	14	7	0	0	1	0%	0%	14%
mat/WA0180E00CON	atrazina, deisopropil- - µg/L	24	9	0	0	1	0%	0%	11%
mat/WA0710E00CON	clortoluron - µg/L	11	11	0	0	1	0%	0%	9%
mat/WA2050E00CON	oxadiazon - µg/L	5	4	0	0	1	0%	0%	25%
mat/WA20600B000N	oxadixil - µg/L	7	5	0	0	1	0%	0%	20%
mat/WA2100E00CON	oxyfluorfen - µg/L	27	9	0	0	1	0%	0%	11%
mat/WA2140E0A00N	pendimetalin - µg/L	27	8	0	0	1	0%	0%	13%
mat/WA2720E00CON	terbutilazina, desetil- - µg/L	33	6	0	0	1	0%	0%	17%
mat/WA2950E0000N	trifluralin - µg/L	1	0	0	0	1	0%	0%	0%
mat/WC06200B0C00	ESACLOROBUTADIENE - µg/L	18	10	0	0	1	0%	0%	10%
mat/WPTOT	PESTICIDI TOTALI - µg/L	53	26	1	0	4	2%	0%	15%
mat/WX06300B000N	kresoxim-metil - µg/L	2	2	0	0	1	0%	0%	50%

Tabella 6: Dettaglio degli esiti dell'analisi dei trend, numeri e percentuali delle stazioni elaborate: n_sta_tr - numero stazioni valutate per l'analisi delle tendenze , n_sta_inc - numero stazioni valutate per in incremento, n_sta_inv numero stazioni valutate per inversione, n_sta_inc_sig numero stazioni in incremento significativo n_sta_inc_amb_sig numero stazioni in incremento ambientalmente significativo, n_sta_inv numero stazioni in inversione %... c.s. in percentuale sulle stazioni analizzate

5 STATO CHIMICO TRIENNIO 2016-2018

La procedura di valutazione del **buono stato chimico** delle acque sotterranee indicata dall'art. 4 del D.Lgs 30/2009 prevede la realizzazione di una delle seguenti tre condizioni :

- a) *sono rispettate le condizioni generali in merito al pregiudizio degli obiettivi di qualità ambientale di corpi idrici superficiali e agli effetti di intrusione saline;*
- b) *sono rispettati, per ciascuna sostanza controllata, gli standard di qualità ed i valori soglia di cui all'Allegato 3, Parte A, tabelle 2 e 3, in ognuno dei siti individuati per il monitoraggio del corpo idrico sotterraneo o dei gruppi di corpi idrici sotterranei, tenuto conto che dove dimostrabile scientificamente l'esistenza di elevati valori di fondo naturale per metalli o sostanze di origine naturale, tali valori costituiscono le soglie per la definizione di buono stato chimico;*
- c) *lo standard di qualità delle acque sotterranee o il valore soglia è superato in uno o più siti di monitoraggio, che comunque rappresentino non oltre il 20 per cento dell'area totale o del volume del corpo idrico, per una o più sostanze ed un'appropriate indagine possa confermare che i superi non rappresentano un rischio ambientale significativo, tenendo conto:*
 - i) *dell'estensione del corpo idrico sotterraneo interessato*
 - ii) *dei possibili trasferimenti a corpi idrici ed ecosistemi superficiali*
 - iii) *dell'esistenza di una protezione che impedisca il peggioramento della qualità dei corpi idrici destinati all'estrazione di acqua potabile tale o l'aumento del livello di trattamento per garantire i requisiti di qualità' di cui al decreto legislativo 2 febbraio 2001, n. 31;*

Per la classificazione del triennio 2016-2018 una volta elaborate le **medie sul periodo** dei parametri normati dal D.Lgs 30/2009 come modificato dal DMATTM 6/7/16 per tutte le 435 stazioni dei 65 corpi idrici sono stati così seguiti i seguenti criteri:

- confronto con gli SQA di Tabella 2 e Valori Soglia di Tabella 3 seconda colonna del D.Lgs 30/2009;
- confronto con i Valori Soglia di Tabella 3 terza colonna, cautelativi ai fini dell'interazione con le acque superficiali, alle stazioni di monitoraggio che rappresentano sorgenti (MAT-S...);
- confronto con i Valori Soglia corrispondenti alle Concentrazioni Massime Ammissibili

indicate dal D.Lgs 31/2001 per le stazioni di monitoraggio destinate al consumo umano;

- confronto con i Valori di Fondo Naturale per corpi idrici e stazioni discussi in precedenza;
- verifica della soglia di rappresentatività per i superamenti su singole stazioni rispetto al 20% del totale delle stazioni

In considerazione di quanto esposto la classificazione 2016-2018 corrisponde ai seguenti 4 gradi di classificazione:

Stato Chimico del Corpo idrico per singolo parametro	Gradi
BUONO	Verde
BUONO con fondo naturale	Giallo
BUONO scarso localmente	Arancione
SCARSO	Rosso

In altre parole si hanno due stati, SCARSO e BUONO, con due notazioni rispetto a quest'ultimo che segnalano la presenza di:

- sostanze di fondo naturale in concentrazioni che eccedono comunque le soglie del buono stato chimico (c.d. buono con fondo naturale);
- **superi limitati al quinto delle stazioni che compongono il corpo idrico (c.d. buono scarso localmente).**

Per la classificazione del primo triennio 2016-2018 sono state elaborate le **medie sul periodo** dei parametri normati come da D.Lgs 30/2009 e DMATTM 6/7/16 per tutte le 435 stazioni dei 65 corpi idrici.

Occorre osservare che nelle Linee Guida specifiche di ISPRA (2014) è indicata una diversa metodologia per la definizione, su periodi, dello stato chimico del corpo idrico che è data da uno “stato prevalente” nelle diverse annualità. Tuttavia, considerato quanto indicato dallo stesso allegato 3 al D.Lgs 30/2009, punto A.2.1, relativamente a *“la conformità del valore soglia e dello standard di qualità ambientale deve essere calcolata attraverso la media dei risultati del monitoraggio, riferita al ciclo specifico di monitoraggio, ottenuti in ciascun punto del corpo idrico ...”* e, soprattutto, in analogia a quanto realizzato anche per il trienni precedenti è ancora **confermato** il calcolo del **valore medio** su singola stazione anche per il **triennio 2016-2018**.

La distribuzione percentuale degli stati chimici denuncia **variazioni in negativo** rispetto alla situazione del **triennio precedente 2013-2015** come mostrato nel confronto delle figure 4 e 5.

La **percentuale** di **corpi idrici** complessivamente in **stato buono scende**, infatti, dall’82% al 69%, così come si **riduce** la **percentuale** dei **buoni con fondo naturale**, dal 23% al 11%.

Il **superamento** delle **soglie** per i **valori di fondo naturale**, spesso associate a distinti trend di incremento per probabili **stress quantitativi**, ha determinato, infatti, ulteriori attribuzioni di **stato scarso**.

Aumenta, infatti, la **percentuale** di **corpi idrici** in **stato scarso locale**, dal 36% al 40%, ma, soprattutto, si **incrementano** i **corpi idrici** in generale **stato scarso** dal 18% al 31 %.

Notevoli differenze si registrano, come atteso, tra corpi idrici a rischio e non a rischio. Va osservato che il nuovo Piano di Gestione ha incrementato il numero di corpi idrici considerati non a rischio, in virtù di classificazioni di stato buono del precedente triennio. Per i buoni in stato di scarso locale è stato **comunque previsto** sulle stesse **stazioni** risultate in **stato scarso** il **monitoraggio** di tipo **operativo**. Si osserva, in ogni caso, come le percentuali di corpi idrici a rischio in stato scarso rappresentino una percentuale quasi doppia 47% rispetto ai corrispondenti non a rischio 25%.

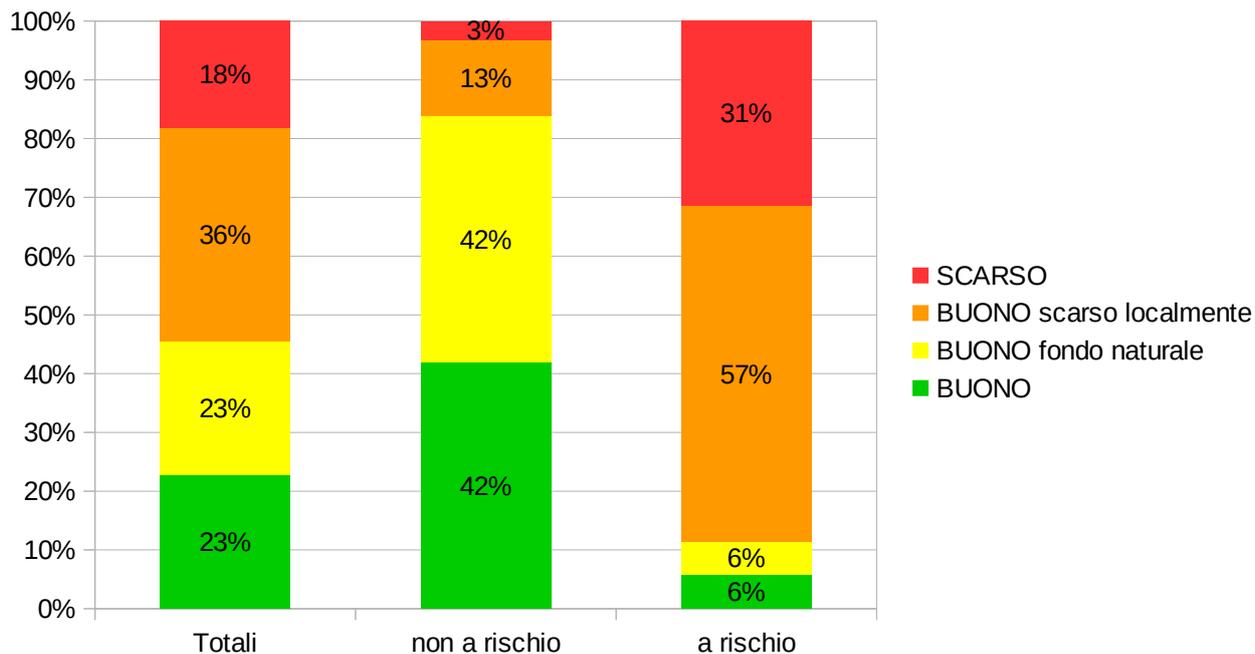


Figura 4: Statistiche classificazioni per classe di rischio *triennio 2013-2015*

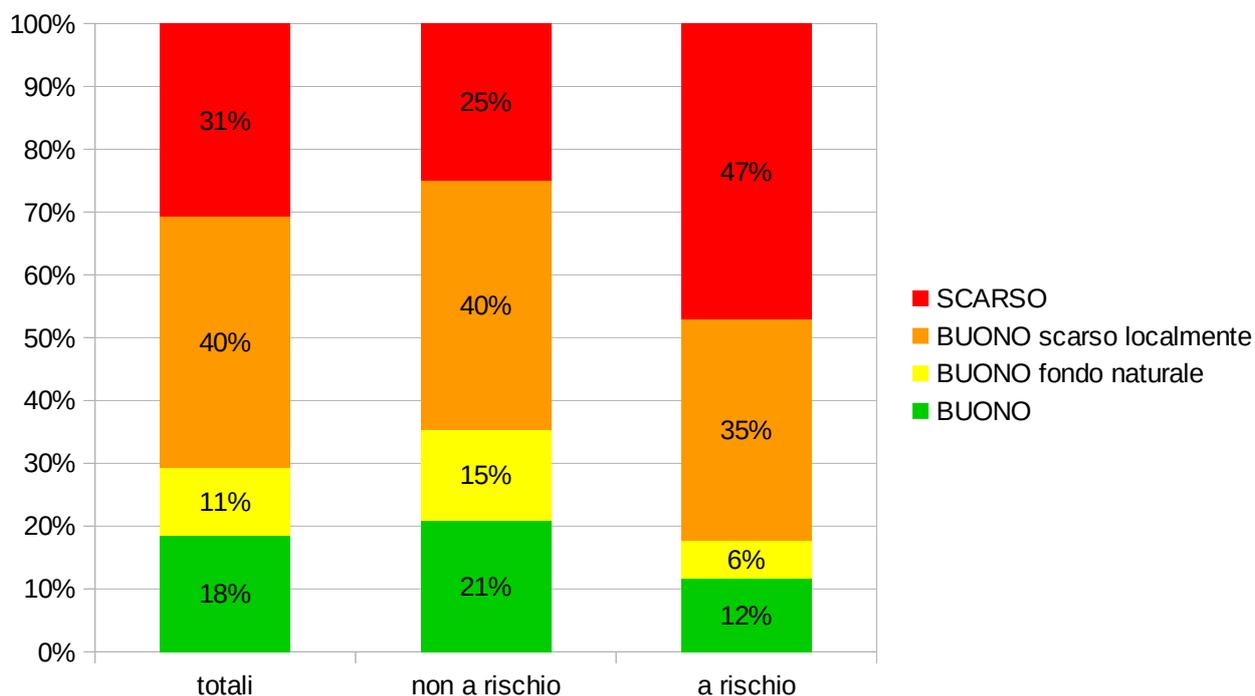


Figura 5: Statistiche classificazioni per classe di rischio *triennio 2016-2018*

Ai fini di un **confronto temporale esteso**, nella figura 6 sono state ricalcolate in modo omogeneo le classificazioni per l'intero periodo 2002-2018, riportando come raffronto anche l'indicatore della **precipitazione media cumulata annua** sul territorio regionale elaborata dal Servizio Idrologico Regionale.

Si conferma, anche da questo diagramma, il **peggioramento** progressivo per il **triennio più recente 2016-2018**.

Il diagramma sembra indicare come ad un generale e relativo **incremento** degli **afflussi diminuiscono** in determinati anni gli **stati buoni** o comunque con fondo naturale, mentre **incrementano** gli stati **scarsi**, sia **locali** sia, soprattutto, **generali**.

Secondo quanto già osservato in precedenti report, l'incremento della ricarica sembra così corrispondere, piuttosto che ad un positivo effetto di diluizione, ad un maggiore trasferimento di inquinanti dalla superficie. In altre parole le **acque sotterranee toscane** denunciano **vulnerabilità** da fonti di **contaminazione** presumibilmente presenti alla **superficie**.

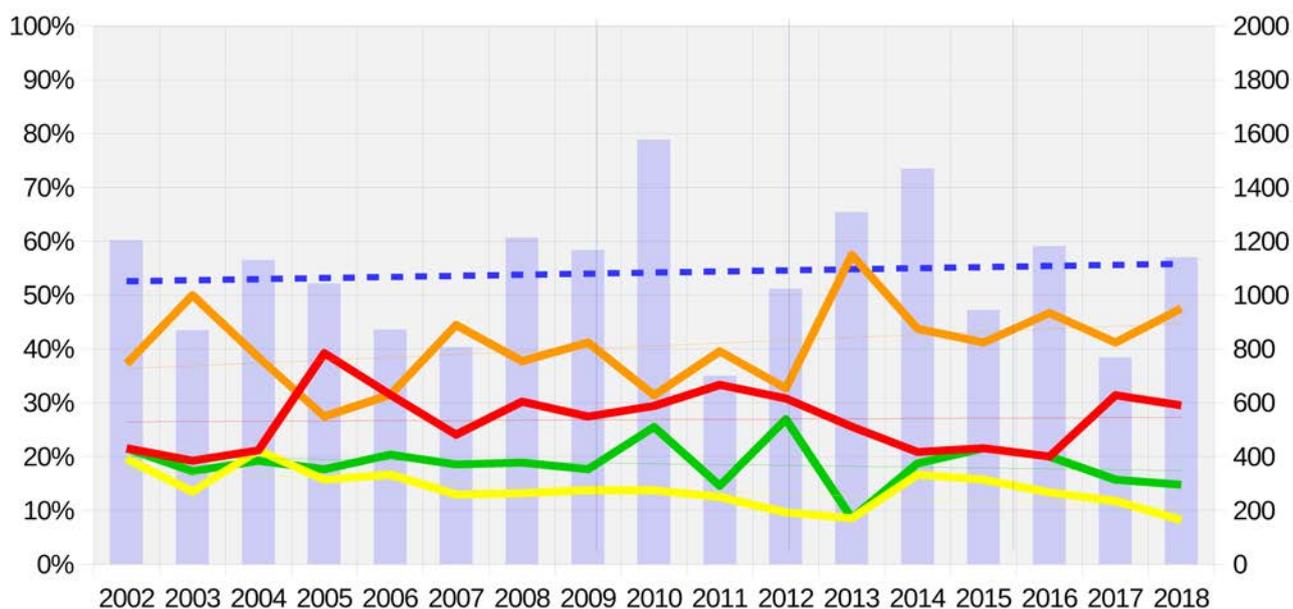


Figura 6: Trend classificazioni 2002-2018 (medie annuali piogge toscana in colonne, % diversi stati chimici linee) (scarso, buono scarso locale, buono fondo naturale, buono)

Nella figura seguente è riportata la mappa dello stato chimico del triennio 2016-2018..

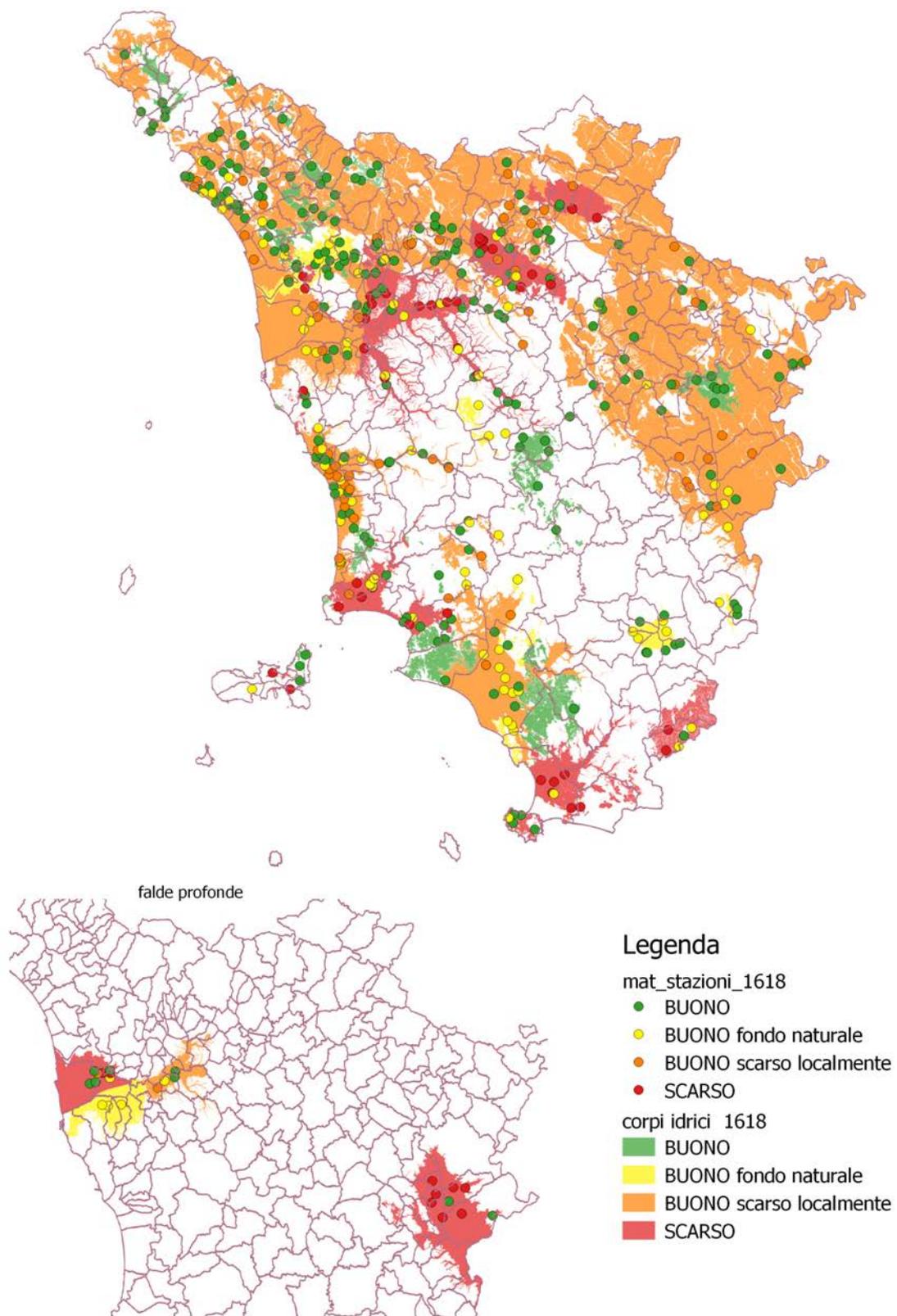


Figura 7: Mappa dello stato chimico del triennio 2016-2018

5.1 Stato chimico SCARSO

Nella tabella seguente sono riassunti gli stati scarsi per i diversi corpi idrici con i relativi parametri critici. I corpi idrici in stato scarso sono in totale 20, 8 già identificati come a rischio e i restanti 12 come non a rischio.

Corpi Idrici A RISCHIO

Corpo Idrico Sotterraneo		Parametri
11AR011	PIANA DI FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA FIRENZE	triclorometano
11AR012	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PRATO	nitrati, tetracloroetilene-tricloroetilene somma
11AR024	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE	manganese
11AR030-1	VAL DI CHIANA - FALDA PROFONDA	ferro, manganese, sodio, nitrati
11AR060	ELSA	ferro
32CT020	PIANURA DEL CORNIA	conduttività
32CT090	PIANURE COSTIERE ELBANE	ferro, sodio, conduttività'
99MM014	CARBONATICO DI S. MARIA DEL GIUDICE E DEI MONTI PISANI	mercurio

Tabella 7: Stato SCARSO corpi idrici a rischio

Per gli 8 corpi idrici a rischio le associazioni di parametri inquinanti responsabili dello stato scarso, caratterizzano contesti specifici, quali :

- contaminazioni antropiche di tipo urbano e/o industriale (11AR012) con occorrenza di composti organoalogenati e nitrati ;
- contaminazioni antropiche di tipo agricolo (11AR030-1) con presenza di nitrati;
- alterazioni antropiche del fondo naturale possibilmente originate da uno stato di stress quantitativo con incrementi di parametri caratteristici quali ferro, manganese, cloruri, sodio, conduttività, arsenico e solfati (11AR024, 11AR030-1, 11AR060, 32CT020, 32CT090)

Di natura più incerta, invece, le contaminazioni da mercurio del carbonatico di Santa Maria del Giudice 99MM014 e quella da triclorometano per il corpo idrico fiorentino 11AR011.

Nel caso del carbonatico 99MM014 non si esclude, al momento, una origine naturale viste le modeste concentrazioni (0,118 e 0,08 µg/L).

Per il corpo idrico fiorentino 11AR011 la presenza diffusa di triclorometano in concentrazioni

superiori al VS (da 1,441 a 12,571) comunque inferiori alla soglia di potabilità del D.Lgs 31/2001 (30 µg/L) fa sospettare, oltre al contesto fortemente urbanizzato, una probabile contaminazione da acque clorate. Le tendenze risultano in ogni modo stazionarie

Nel dettaglio, in tabella 5 sono riportati gli esiti dell'analisi delle tendenze descritte al paragrafo precedente.

Corpo Idrico Sotterraneo		incremento statisticamente significativo	incremento ambientalmente significativo	inversione
11AR011	PIANA DI FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA FIRENZE	TCE + PCE		NO3 SO4
11AR012	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PRATO	Fe	TCE + PCE	NO3
11AR024	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE	NH4 Cl		
11AR060	ELSA			NO3
11AR030-1	VAL DI CHIANA - FALDA PROFONDA		Fe	NO3
32CT020	PIANURA DEL CORNIA	conduttività Na SO4		As B

Tabella 8: classificazione TENDENZE per corpi idrici a rischio

Tendenze simili sono mostrate dai vicini corpi idrici **11AR011** ed **11AR012** con **incrementi** di **TCE+PCE** ed **inversioni** dei **nitrati**. Nel caso del corpo idrico pratese la tendenza all'incremento ambientalmente significativa di TCE+PCE, parametro critico determinante lo stato scarso, si accompagna ad aumenti di ferro e manganese indicatori di un deterioramento delle condizioni redox.

Anche per il corpo idrico della **falda profonda** della **Chiana** il **ferro**, parametro determinante lo stato scarso, è classificato in **incremento** ambientalmente significativo. Allo stesso tempo si riscontra un **inversione** in **nitrati**, come per l'Elsa.

Nel costiero del Cornia indicatori di sfruttamento rappresentati da sodio, conduttività e solfati sono in incremento, sebbene, allo stesso tempo, si assista ad un inversione di arsenico e boro.

Le tendenze relative a parametri responsabili di stati chimici scarsi sono evidenziate in grassetto nella tabella 8 e di seguito rappresentate e analizzate nel dettaglio.

TCE+PCE in incremento critico e nitrati in inversione nella conoide pratese

Nel corpo idrico zona di Prato del Valdarno Medio, rappresentante il vasto apparato di conoide del Fiume Bisenzio, è stata rilevata una tendenza “critica”, **ascendente ambientalmente significativa**, relativa al parametro **TCE+PCE** che determina lo **stato scarso**. Le stazioni con quella tendenza sono tre distribuite in senso ovest-est in posizione mediana nel corpo idrico e si accompagnano a due punti con con tendenza stazionaria ed uno in inversione.

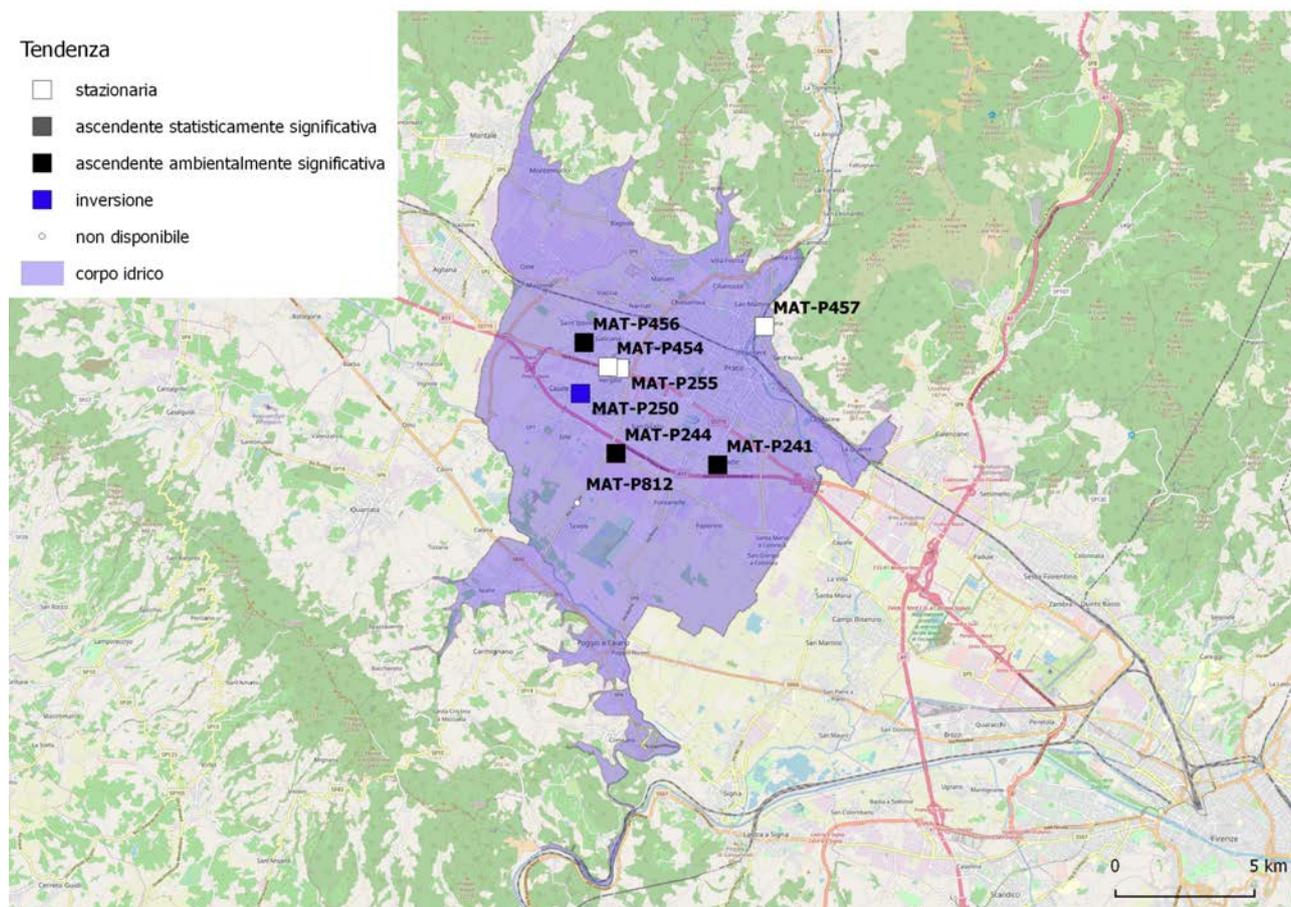


Figura 8: Mappa delle tendenze di TCE+PCE nella zona di Prato del Valdarno medio

Le stazioni rappresentative della **tendenza critica all'aumento** in TCE+PCE sono tutte nel comune di **Prato (PO)** e si tratta di MAT-P241 BADIE 4, MAT-P244 MACROLOTTO 9 e MAT-P456 LASTRUCCIA per le quali sono riportati di seguito i corrispondenti plot temporali.

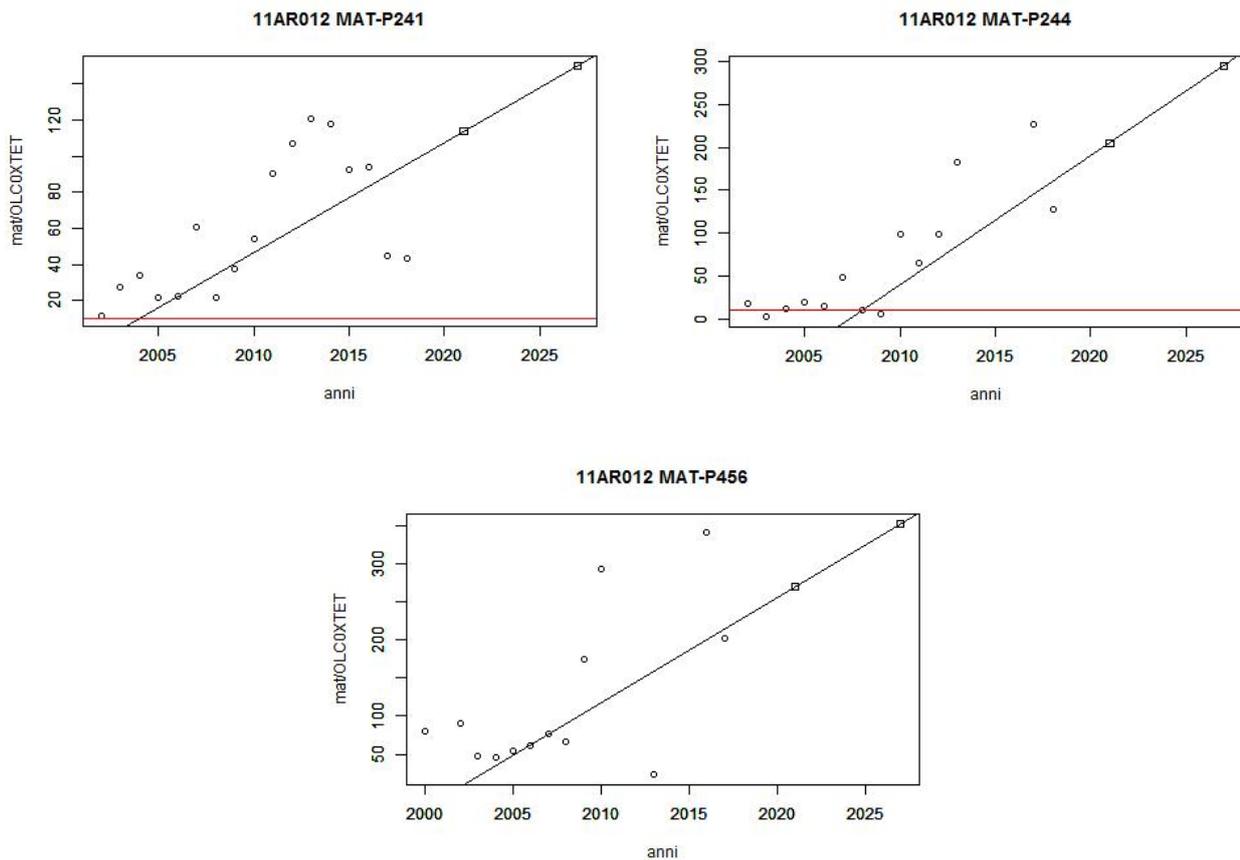


Figura 9: Tendenze ascendenti ambientalmente significative del TCE+PCE zona di Prato del Valdarno medio

La contaminazione da organoalogenati dell'acquifero pratese è stata approfondita in un report prodotto da ARPAT nel 2015¹⁰. Nel rapporto si notava come per le stazioni pratesi è evidente un generale incremento dal 2009, anno che ha segnato un forte incremento della condizioni di ricarica degli acquiferi toscani con forte recupero dei livelli piezometrici. I contaminanti possono essere stati veicolati in falda dalla maggiore ricarica non escludendo una diretta presa in carico da parte della falda durante la risalita del livello piezometrico.

¹⁰<http://www.arpato.toscana.it/documentazione/catalogo-pubblicazioni-arpato/monitoraggio-della-contaminazione-da-organo-alogenati-nella-piana-fiorentina-2015>

Sempre per la zona pratese è indicata una tendenza all'**inversione** per il parametro dei **nitrati**. Le stazioni con quella tendenza sono cinque, quattro ancora distribuite in senso ovest-est in posizione mediana nel corpo idrico ed una in posizione apicale. Si accompagnano a due punti con con tendenza stazionaria.

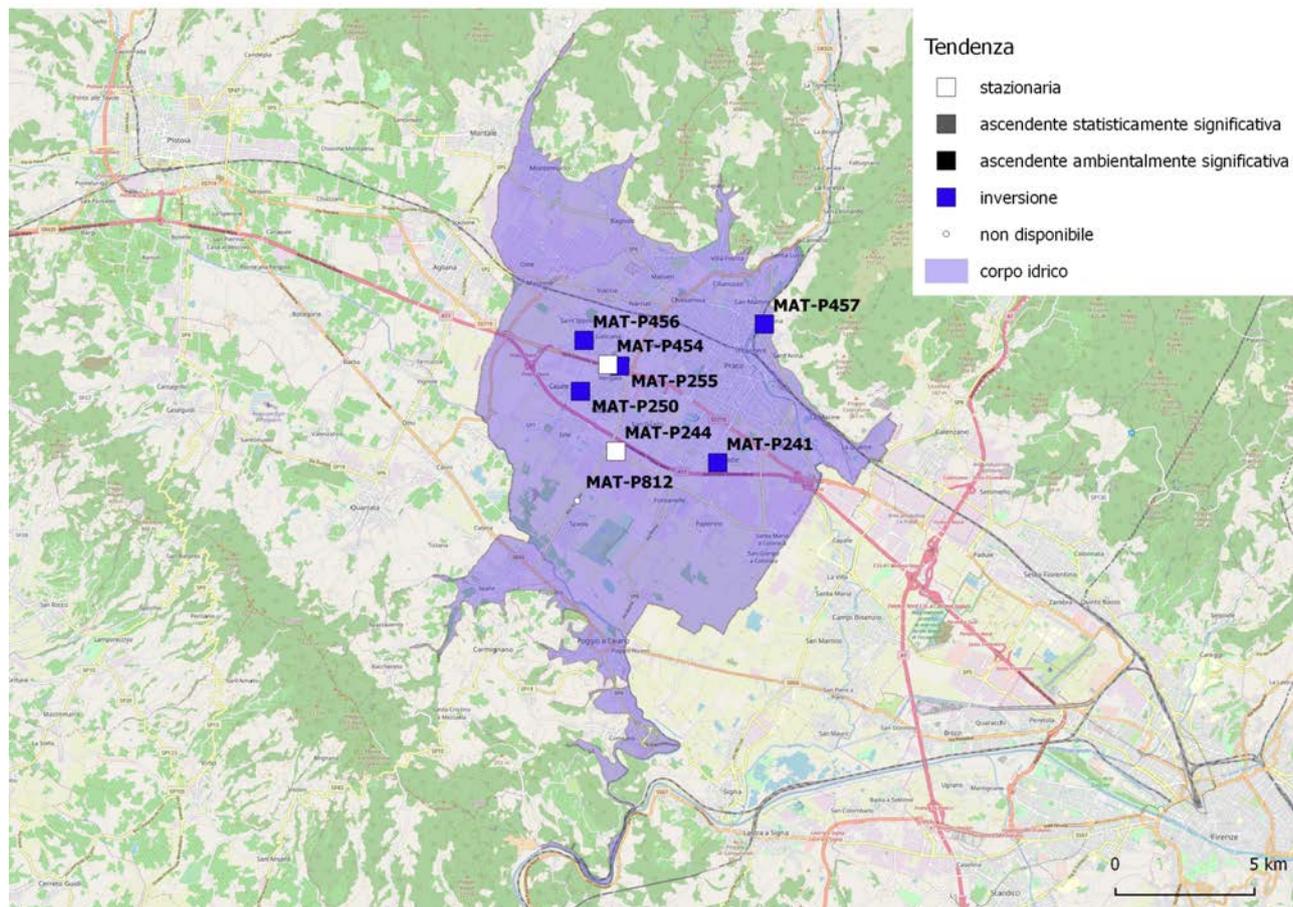


Figura 10: Mappa delle tendenze dei nitrati nella zona di Prato del Valdarno medio

Le stazioni con tendenza significativa sono qui rappresentate da nordovest ad sudest da MAT-P456 LSTRUCCIA, MAT-P255 CAPEZZANA LAVATOI, MAT-P250 CILIEGIA, MAT-P241 BADIE 4 cui si aggiunge MAT-P457 MOLINO DI FILETTOLE, sempre nel comune di Prato. Nella figura successiva sono riportati i corrispondenti plot temporali delle cinque inversioni.

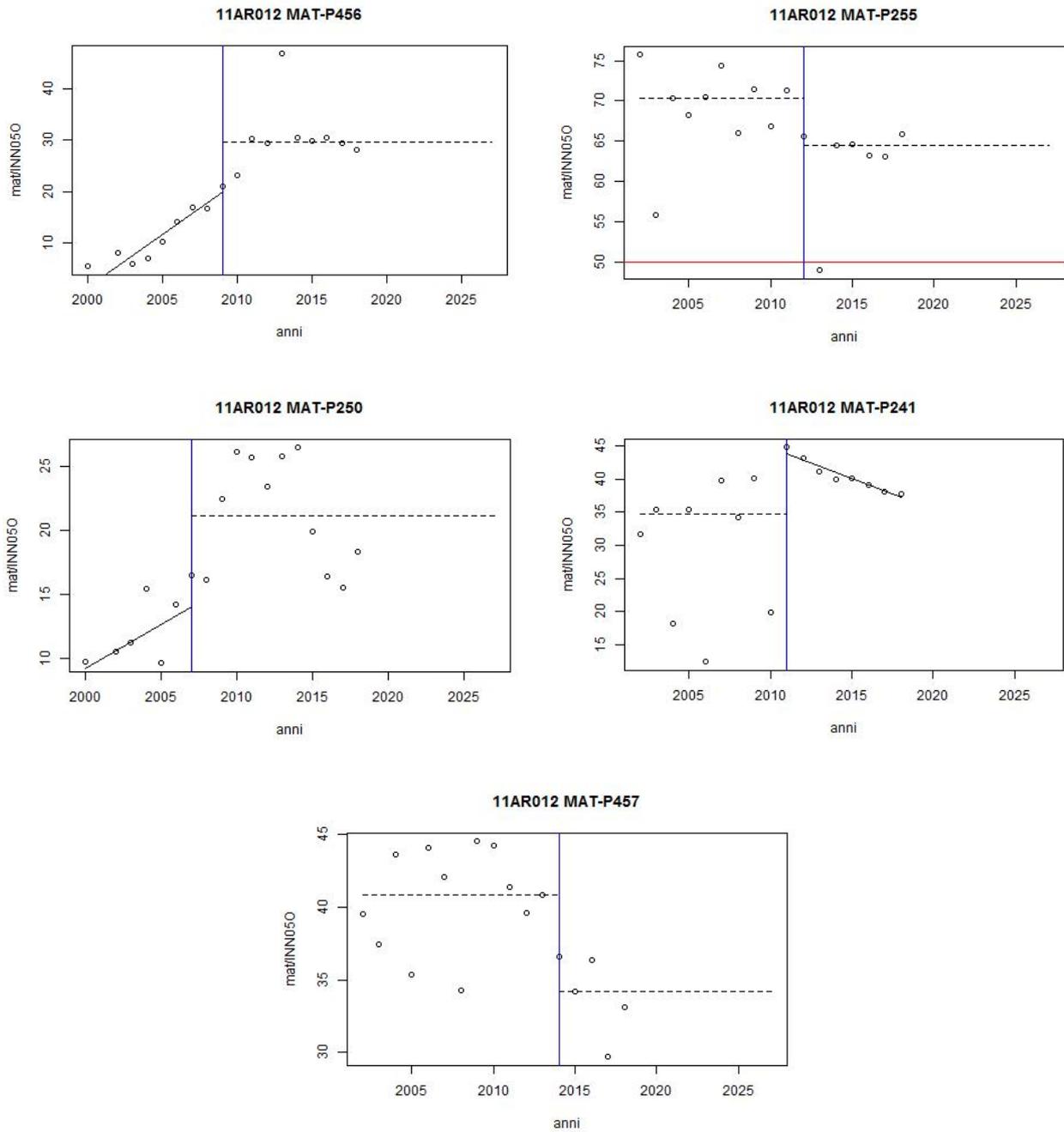


Figura 11: Tendenze in inversione dei nitrati nella nella zona di Prato del Valdarno medio

Ferro in incremento critico e nitrati in inversione nella falda profonda della Chiana

Il corpo idrico **falda profonda** della Val di **Chiana** ha esibito una tendenza all'**aumento ambientalmente significativa** per il **ferro** ed allo stesso tempo una **inversione** per i **nitrati**.

Per quanto riguarda il ferro, le due stazioni in aumento critico sono distribuite in senso nord-ovest sud-est ed occupano la porzione sudoccidentale del corpo idrico. Se ne aggiunge una terza in incremento statisticamente significativo sul lato nord orientale ed ulteriori quattro punti hanno tendenza stazionaria.

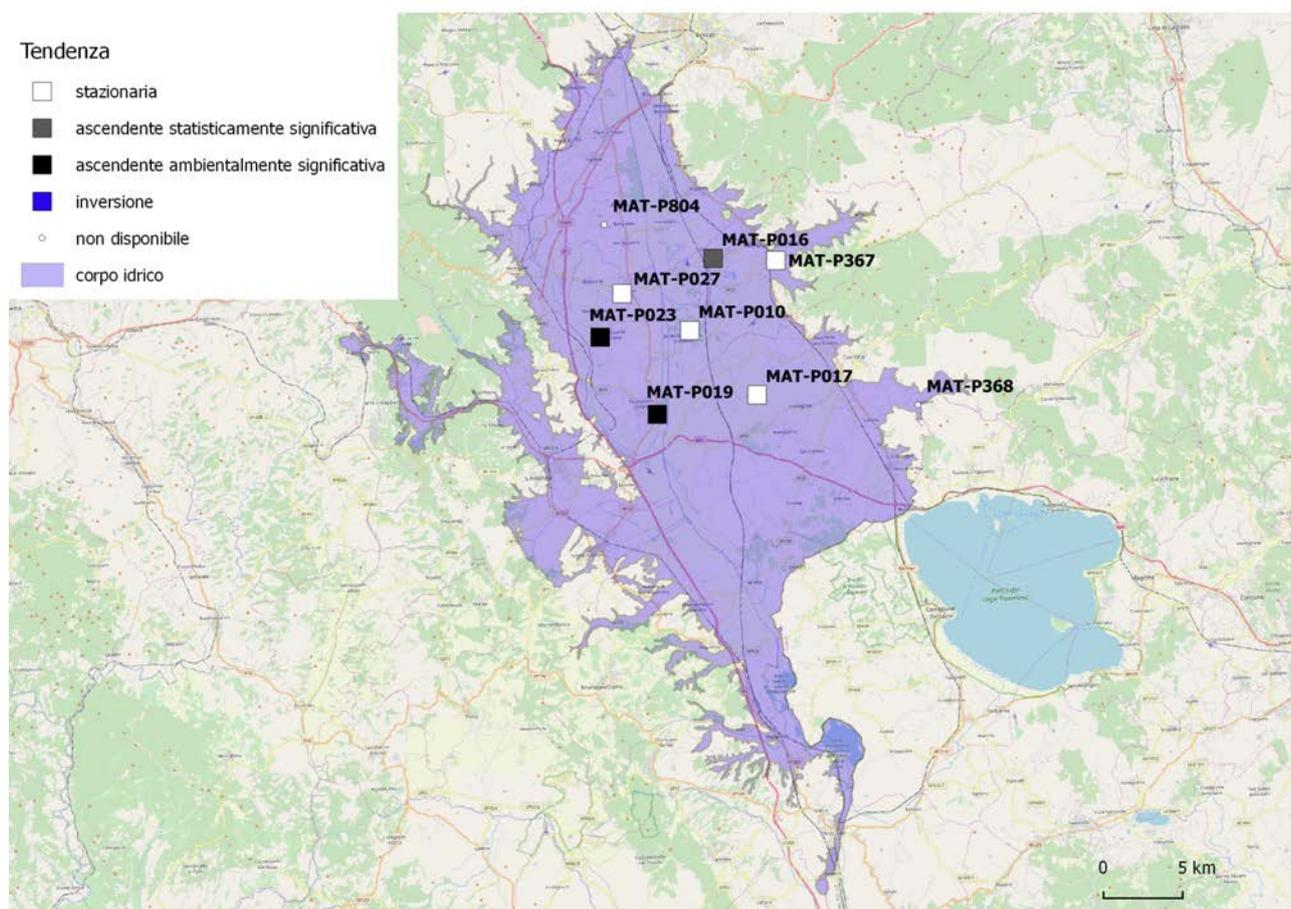


Figura 12: Mappa delle tendenze del ferro nella falda profonda della Valdichiana

Le stazioni con tendenza all'**aumento ambientalmente significativa** rappresentate nei plot successivi sono MAT-P019 PROFONDO PIALLA 2 e MAT-P023 PROFONDO FOLLONICA ambedue nel comune di **Foiano della Chiana (AR)** cui si aggiunge MAT-P016 MANCIANO nel comune di **Castiglion Fiorentino (AR)**

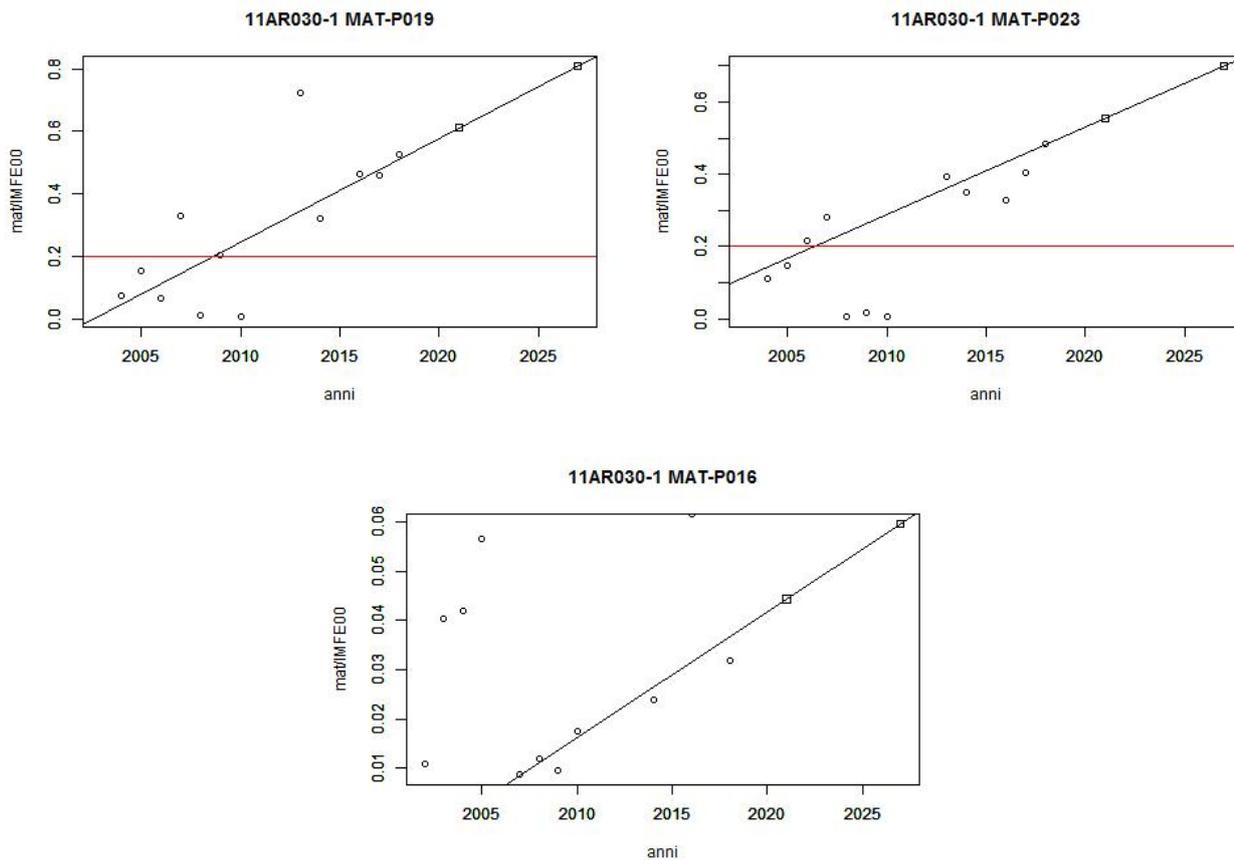


Figura 13: Tendenze ascendenti ambientalmente significative del ferro nella falda profonda della Valdichiana

Per quanto riguarda, invece, i **nitrati** la classificazione in **inversione** è data da tre stazioni distribuite nel corpo idrico. Si tratta, ancora, di MAT-P019 nel comune di Foiano della Chiana e MAT-P027 BADICORTE 8 nel comune di Marciano della Chiana (AR) oltre a MAT-P367 CARDETA VECCHIO nel comune di Castiglion Fiorentino (AR) . Ulteriori quattro punti hanno tendenza stazionaria ed uno ascendente.

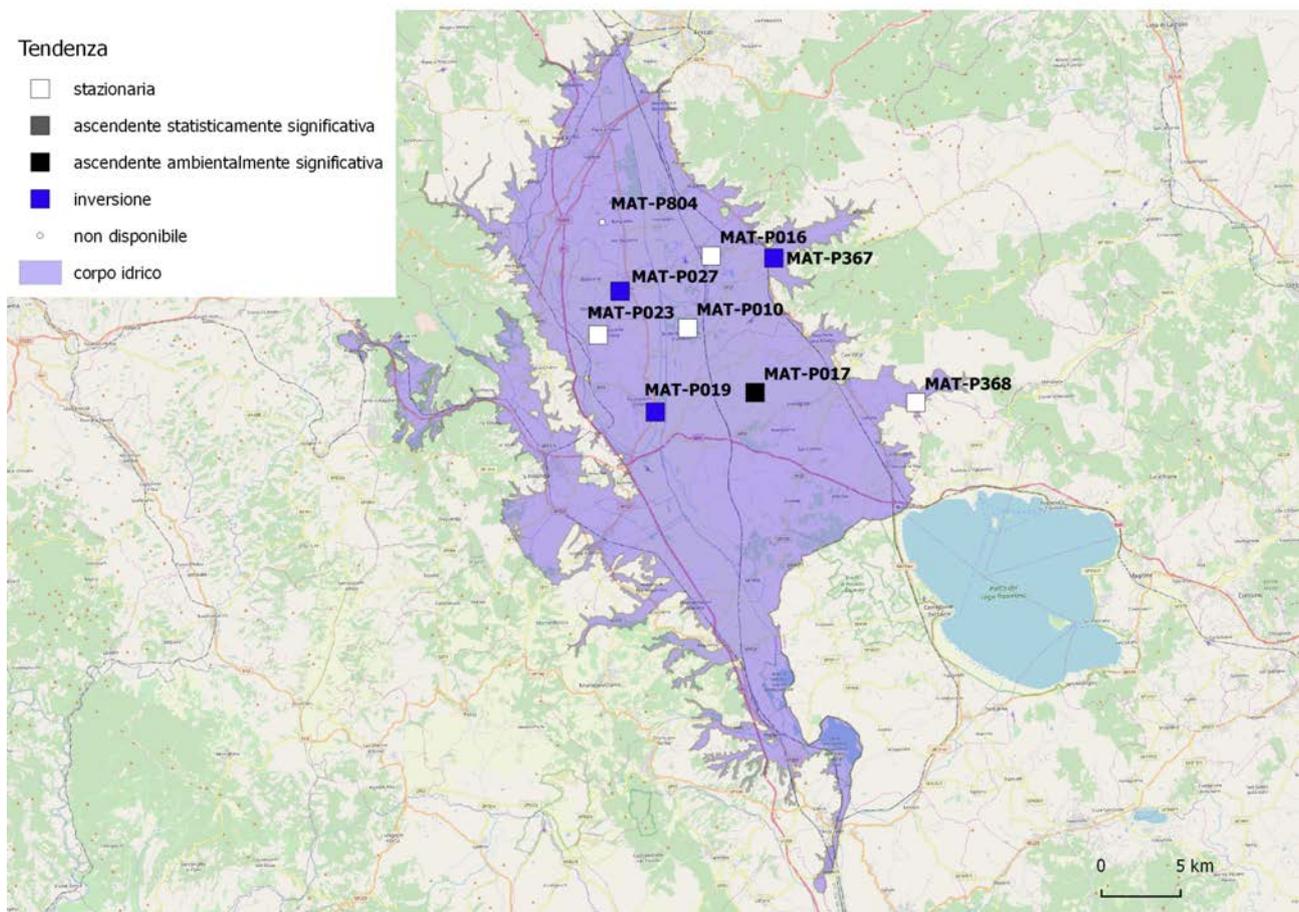


Figura 14: Mappa delle tendenze dei nitrati nella falda profonda della Valdichiana

Nelle figure successive sono riportati i plot temporali delle tre stazioni.

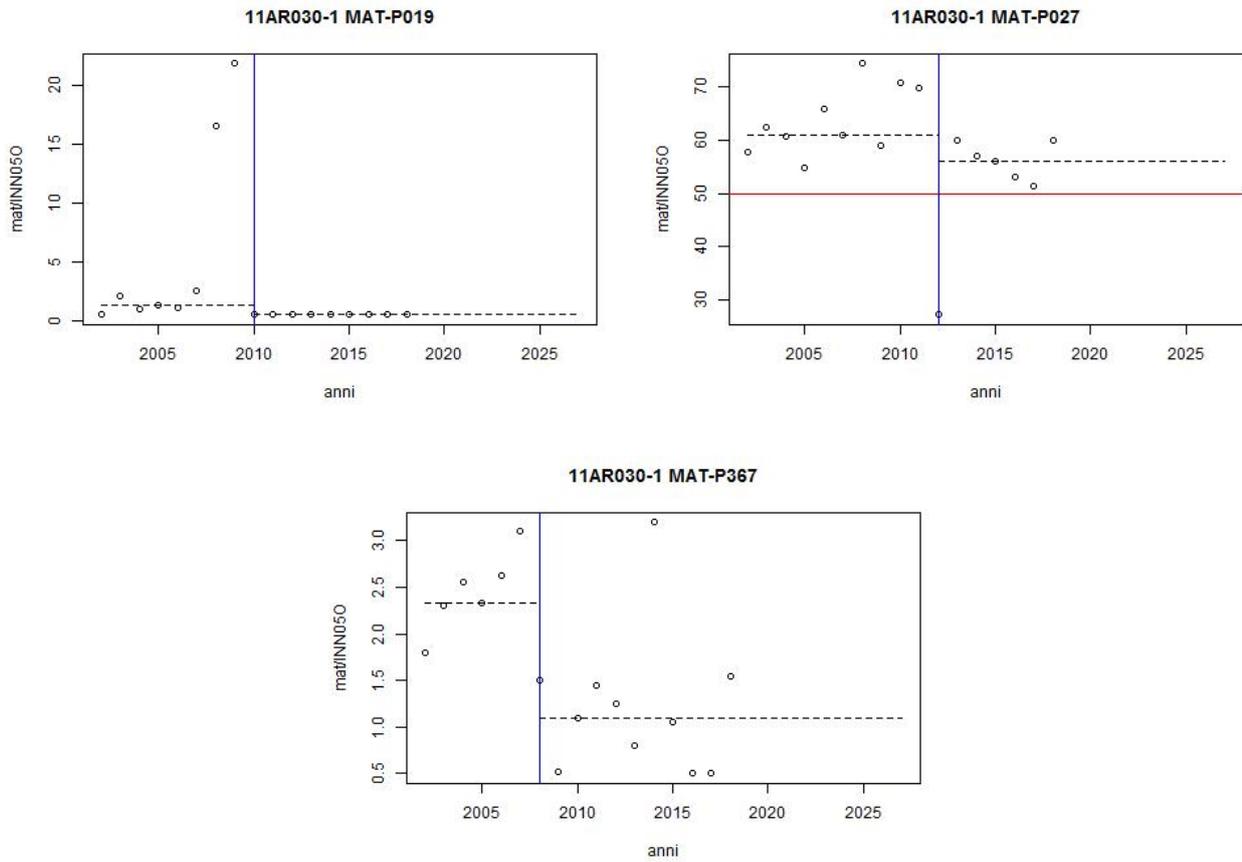


Figura 15: Tendenze in inversione dei nitrati nella falda profonda della Valdichiana

Conduttività in incremento nella pianura del Cornia

Per il corpo idrico della pianura costiera del Cornia è stata indicata una tendenza all'**aumento** statisticamente significativa per la **conduttività**, parametro determinante dello **stato chimico scarso**. La distribuzione spaziale delle tendenze rappresenta ben sei stazioni in aumento delle quali una in aumento ambientalmente significativo che occupano la posizione centrale e certamente maggiormente sfruttata del corpo idrico. Si accompagnano tre soli punti con tendenza stazionaria all'estremo nord dove l'ingresso ed il ravvenamento da parte del Cornia garantisce acque di migliore qualità ed all'estremo sud dove una delle due stazioni è comunque in stato scarso per conduttività.

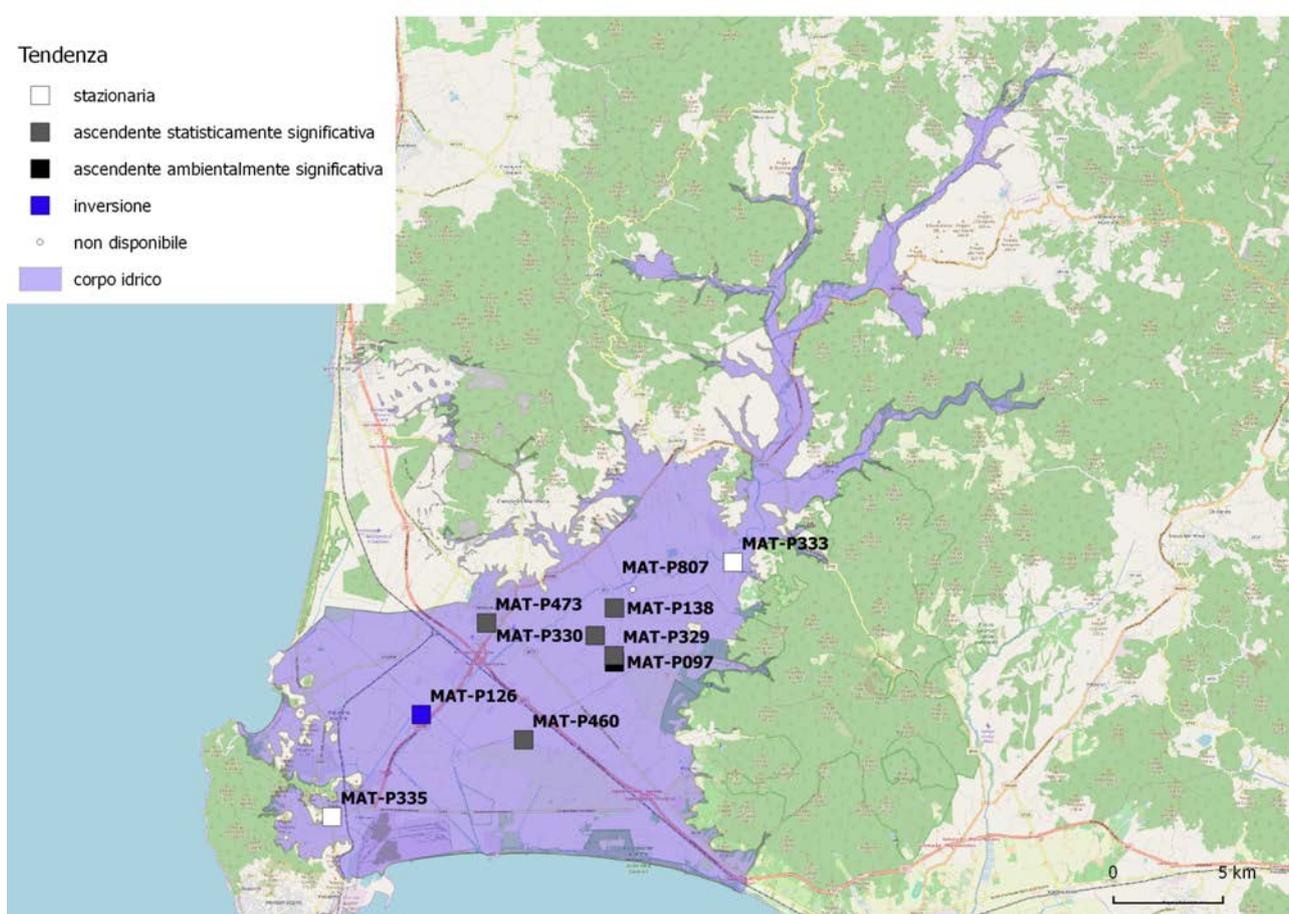


Figura 16: Mappa delle tendenze della conduttività nella piana costiera del Cornia

Le sei stazioni sono rappresentate da MAT-P097 FRANCIANA 1 (153) già sopra lo SQA di 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e MAT-P460 FRANCIANA 4, ambedue nel comune di **Piombino (LI)** e quindi da MAT-P138 ROVICCIONE 1, MAT-P329 AMATELLO, MAT-P330 MACCHIALTA 4 e MAT-P473 COLTIE 4 tutte nel comune di **Campiglia Marittima (LI)**.

La **generalità** della **tendenza** pone con evidenza un problema di **sovrasfruttamento**.

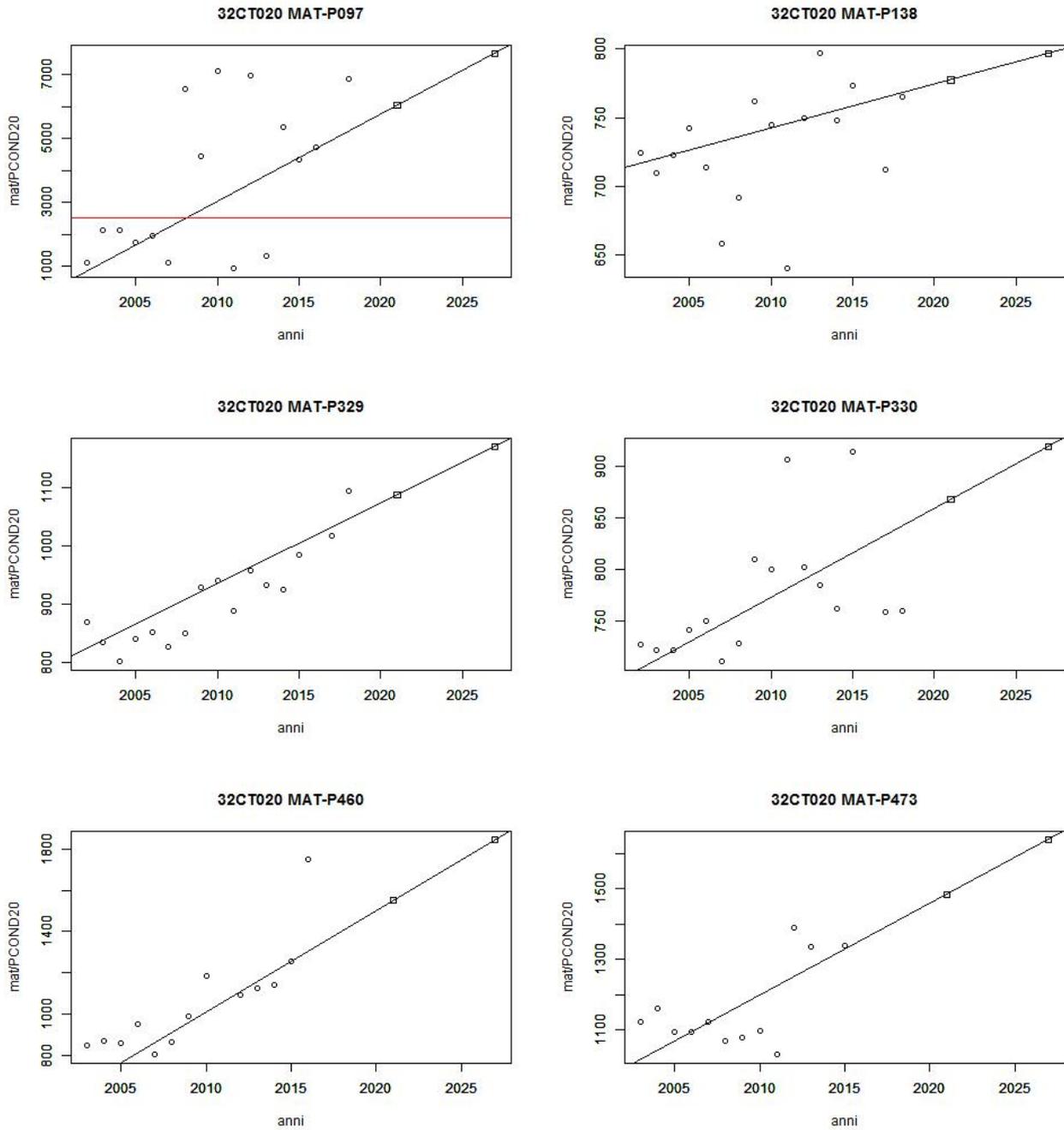


Figura 17: Tendenze ascendenti della conducibilità nella piana costiera del Cornia

Corpi Idrici NON A RISCHIO

Un discreto numero di 12 corpi idrici, fin qui **valutati** come **non a rischio**, in esito alle classificazioni del triennio 2016-2018 sono classificati in stato **scarso**.

Corpo Idrico Sotterraneo		Parametri
11AR020-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA - FALDA PROFONDA	triclorometano
11AR025	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA EMPOLI	ione ammonio
11AR027	CERBAIE E FALDA PROFONDA DEL BIENTINA	manganese
11AR050	SIEVE	imidacloprid
11AR070	ERA	ione ammonio
23FI010	VULCANITI DI PITIGLIANO	nitrati
31OM020	PIANURA DELL'ALBEGNA	boro, cloruro, conduttività
31OM030	CARBONATICO DELL'ARGENTARIO E ORBETELLO	solfato
31OM040	CARBONATICO AREA DI CAPALBIO	ferro
32CT040	PIANURA DI FOLLONICA	mercurio, conduttività
32CT060	CARBONATICO DI GAVORRANO	arsenico
99MM920	OFIOLITICO DI GABBRO	manganese, piombo

Tabella 9: Stato SCARSO corpi idrici non a rischio

Anche in questo caso le associazioni di parametri inquinanti responsabili dello stato scarso, caratterizzano specifici contesti quali:

- contaminazioni antropiche di tipo agricolo, per principio attivo imidacloprid (11AR050) e nitrati (23FI010);
- alterazioni antropiche del fondo naturale possibilmente originate da uno stato di stress quantitativo, per incrementi di sostanze inorganiche quali ferro, manganese, cloruri, boro, mercurio, sodio, conduttività, arsenico e solfati (11AR025, 11AR027, 11AR070, 31OM020, 31OM030, 31OM040, 32CT040, 32CT060).

Situazioni più particolari sono rappresentate da:

- contaminazione da triclorometano in 11AR020-1, dove concentrazioni superiori al VS (da 1,441 a 12,571) ma comunque inferiori alla soglia di potabilità del D.Lgs 31/2001 (30 µg/L) fa sospettare anche qui, in presenza di un contesto urbanizzato, una possibile contaminazione da acque clorate;
- alterazioni in piombo e manganese per 99MM920.

Nella tabella seguente sono riportati gli esiti dell'analisi delle tendenze per i corpi idrici in stato scarso fin qui classificati come non a rischio. Le tendenze ascendenti confermano in generale le **alterazioni del fondo** naturale dovute a probabili **stress quantitativi** con caratteristici aumenti di manganese ed ammonio parametri qui determinanti lo stato scarso ed accompagnati da aumenti di ferro, sodio, boro. Le tendenze all'aumento più critiche e relative ai parametri determinati lo stato scarso sono qui rappresentate da **triclorometano** nella falda profonda di **Pisa**, **manganese** nelle **Cerbaie** e falda profonda del **Bientina**, **nitrati** nelle vulcaniti di Pitigliano ed **ammonio** nell'acquifero intravallivo **dell'Era e nitrati** . All'opposto per il carbonatico di **Gavorrano** l'**arsenico** responsabile dello stato scarso è positivamente classificato, per la tendenza, in **inversione**.

Corpo Idrico Sotterraneo		incremento statisticamente significativo	incremento ambientalmente significativo	inversione
11AR020-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA - FALDA PROFONDA		TCM	
11AR027	CERBAIE E FALDA PROFONDA DEL BIENTINA	NO3	Fe, Mn	
11AR070	ERA		NH4	
23FI010	VULCANITI DI PITIGLIANO			NO3
31OM030	CARBONATICO DELL'ARGENTARIO E ORBETELLO	Na		
32CT040	PIANURA DI FOLLONICA	B		NO3, cond
32CT060	CARBONATICO DI GAVORRANO	As		

Tabella 10: Classificazione **TENDENZE** per corpi idrici non a rischio in stato scarso

Le tendenze relative a parametri che determinano lo stato chimico, evidenziate in grassetto nella tabella, sono di seguito rappresentate e analizzate nel dettaglio.

Triclorometano in incremento critico nella falda profonda di Pisa

Il corpo idrico **falda profonda** del Valdarno Inferiore zona di **Pisa** ha denunciato una tendenza all'aumento ambientalmente significativa di **triclorometano**, situazione come visto da meglio approfondire e che vede la presenza di tre stazioni localizzate in una porzione ben definita nordoccidentale.

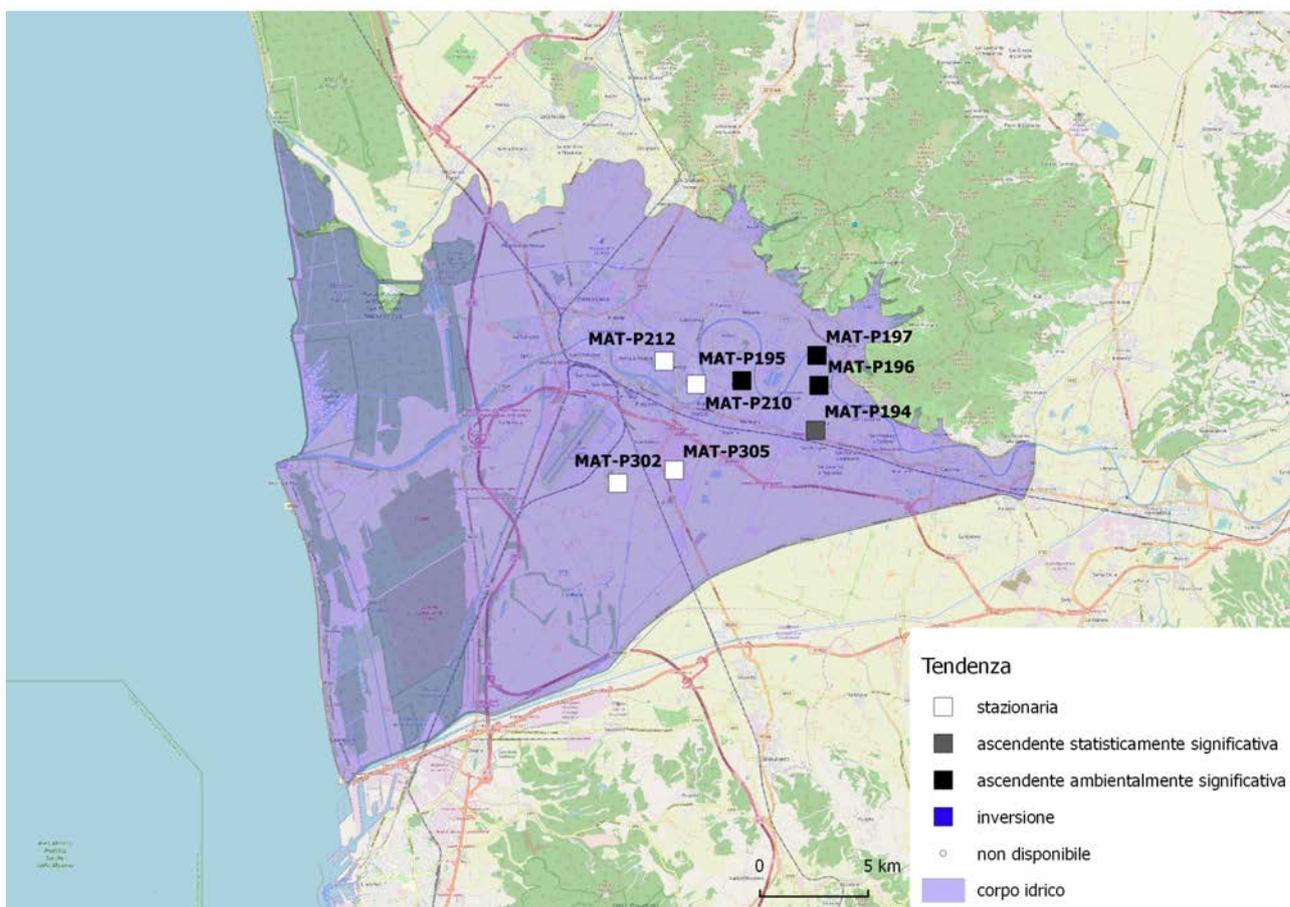


Figura 18: Mappa delle tendenze di triclorometano nella falda profonda di Pisa

Per le tre stazioni, rappresentate da MAT-P195 POZZO MUSIGLIANO e le vicine, MAT-P196 POZZO ZAMBRA 1 e MAT-P197 POZZO ZAMBRA 5, tutte nel comune di **Cascina (PI)**, sono riportati i corrispondenti plot temporali.

L'incremento di TCM, seppur con un discreta dispersione, appare regolare ed ha determinato per le ultime due stazioni MAT-P196 e MAT-P197 il superamento del VS a partire dal 2016. Si tratta in ogni modo di concentrazioni molto modeste che, seppure improbabile visto il contesto, sono ancora compatibili con un fondo naturale entro $0,7 \mu\text{g/L}$ ed, in tutti i casi, al di sotto della

soglia di potabilità che per gli alometani, si ricorda, è fissata i 30 µg/L. La **situazione** vista la presenza del trend è tuttavia da **approfondire**.

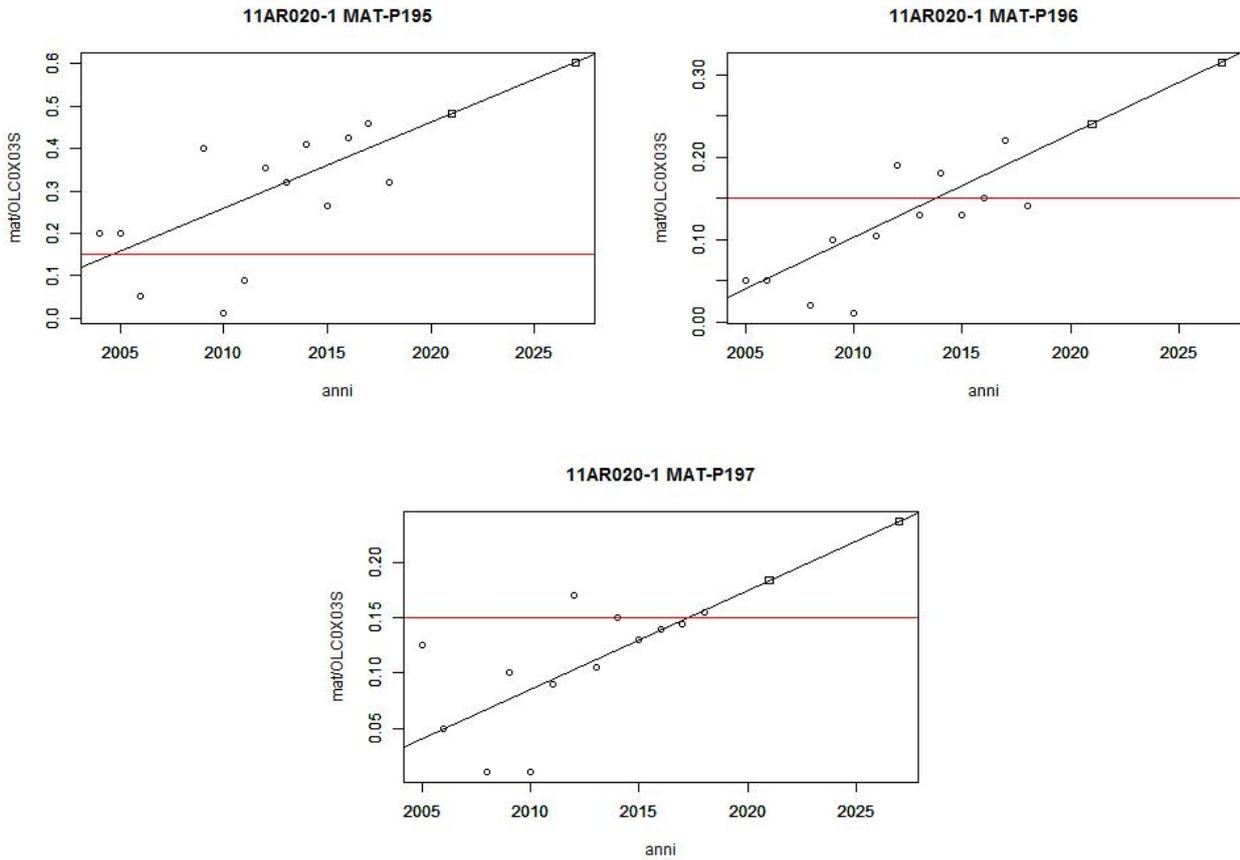


Figura 19: Tendenze ascendenti ambientalmente significative del triclorometano nella falda profonda di Pisa

Manganese in incremento critico nella falda profonda di Cerbaie e Bientina

La rappresentazione del corpo idrico delle **Cerbaie e falda profonda del Bientina** per quanto riguarda le tendenze del **manganese** riportata in figura appare molto varia. Oltre alle tre stazioni che definiscono la tendenza ascendente ambientalmente significativa del corpo idrico sono presenti un'ulteriore stazione in incremento e due con inversione.

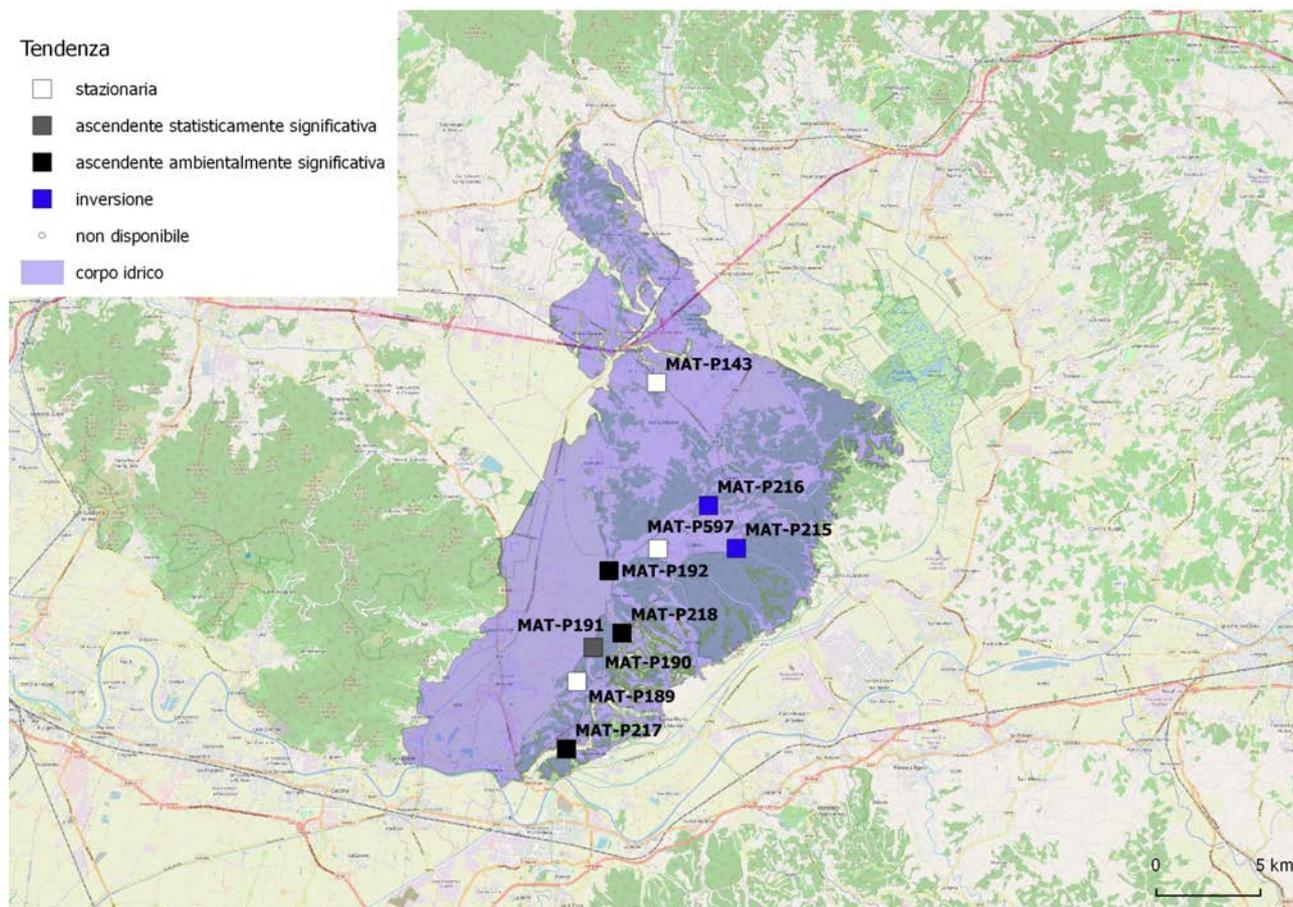


Figura 20: Mappa delle tendenze di manganese nella falda profonda di Cerbaie e Bientina

Le tre stazioni più significative per le quali sono rappresentati i plot sono MAT-P192 POZZO GRUGNO 8 nel comune di **Bientina (PI)** e MAT-P217 POZZO PADULETTA 3, MAT-P218 POZZO SEGHERIA 3 nel comune di **Santa Maria a Monte (PI)** e risultano allineate in senso nord sud in posizione mediana nel corpo idrico.

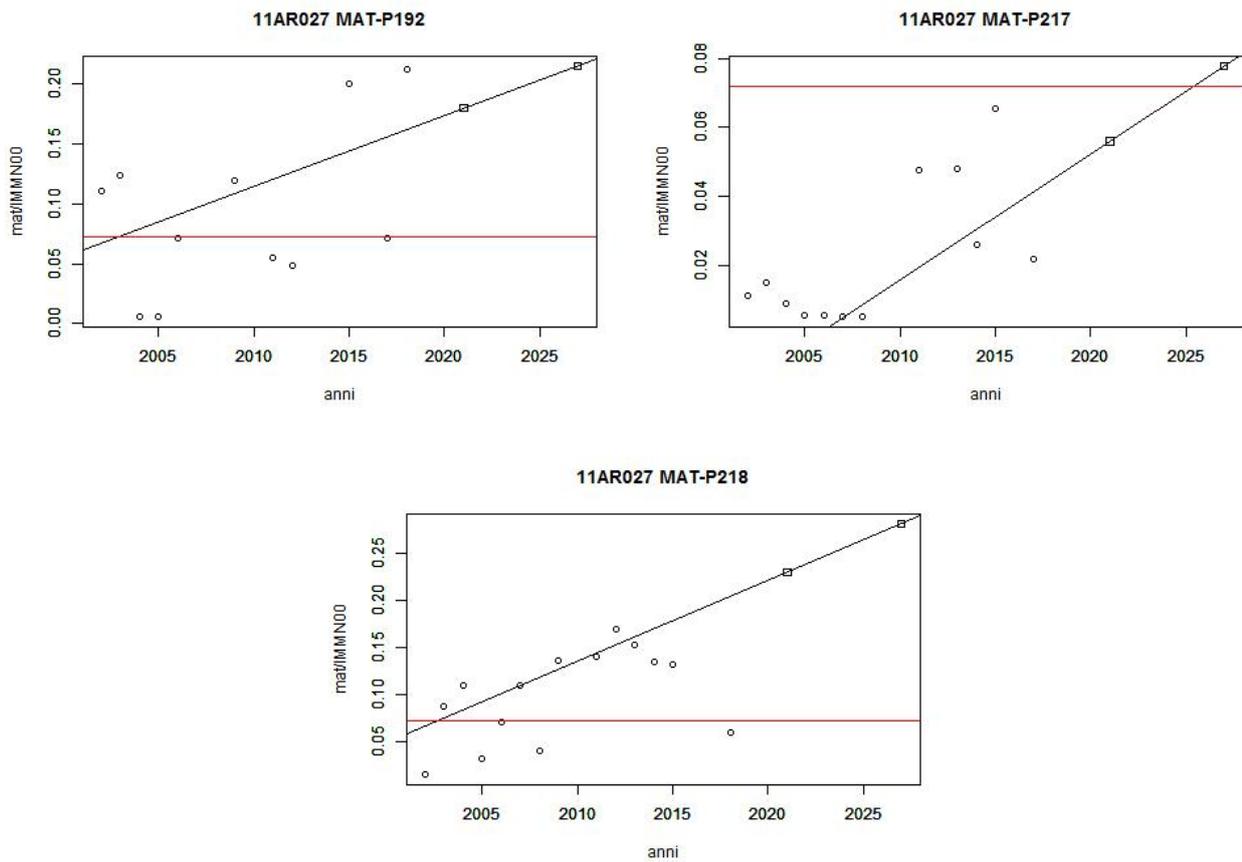


Figura 21: Tendenze ascendenti ambientalmente significative in manganese per il corpo idrico delle Cerbaie e falda profonda del Bientina

Ammonio in incremento critico nelle alluvioni d'Era

Anche il corpo idrico dell'Era è classificato in **incremento ambientalmente significativo** per il parametro di stato critico dell'**ammonio**. Si tratta di due delle quattro stazioni che sono MAT-P220 TERRAZZO (Terricciola, PI) e più a valle MAT-P318 DISTRIBUTORE LE COLOMBAIE (Ponsacco, PI).

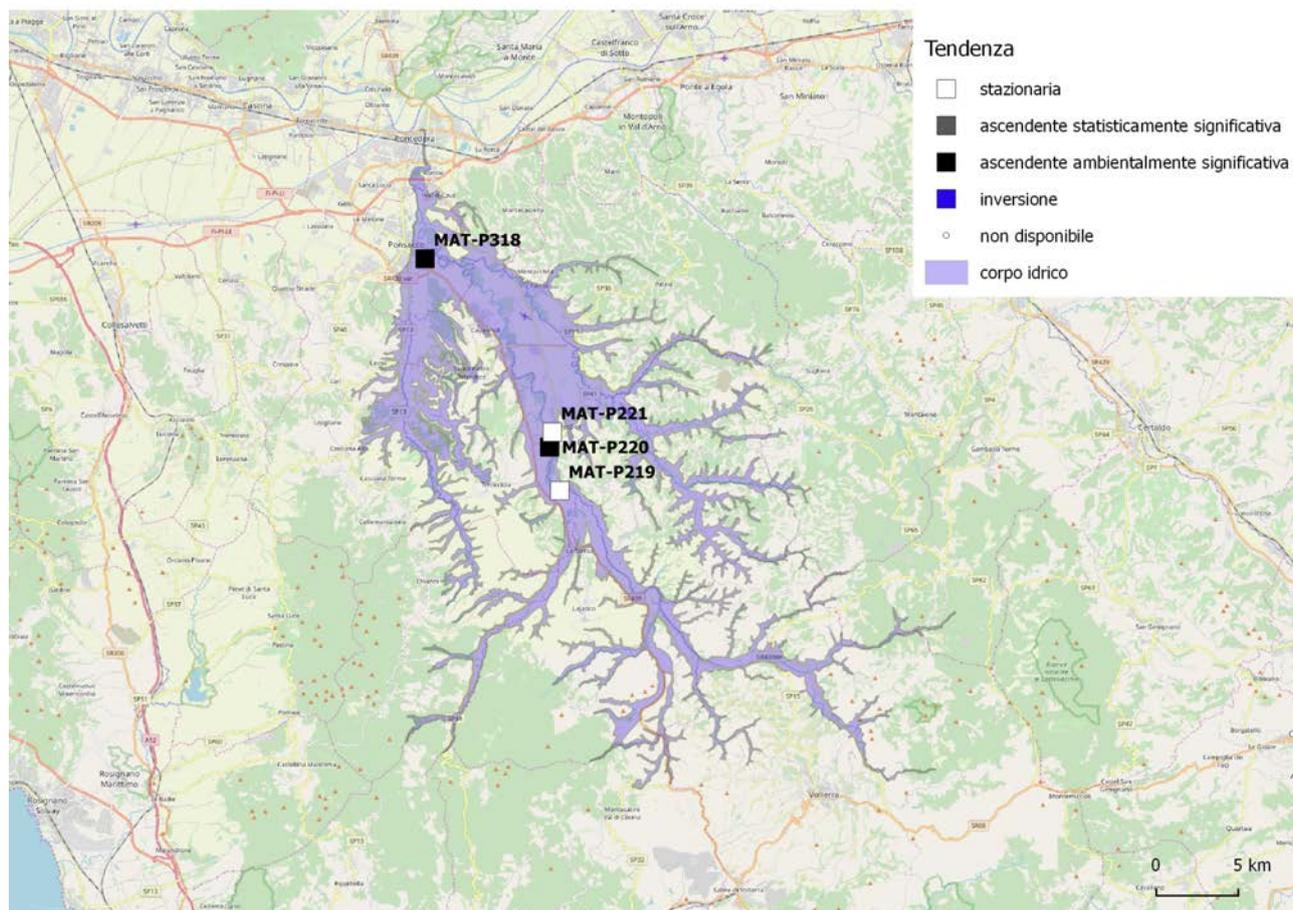


Figura 22: Mappa delle tendenze di ammonio nelle alluvioni intravallive dell'Era

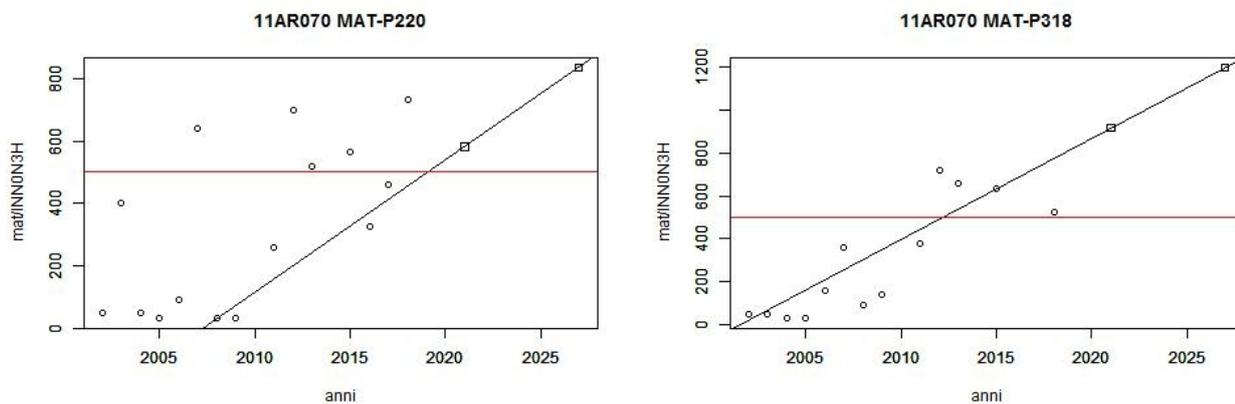


Figura 23: Tendenze ascendenti ambientalmente significative per l'ammonio alluvioni intravallive dell'Era

Nitrati in inversione nelle vulcaniti di Pitigliano

Il corpo idrico delle vulcaniti di Pitigliano è positivamente classificato in **inversione** per il parametro di stato critico dei **nitrati**. Si tratta di due delle quattro stazioni che sono MAT-S063 RIMPANTONI e MAT-S066 PANTALLA ambedue nel comune di Pitigliano (GR). Le due tendenze si accompagnano ad una stazione in incremento ed una stazionaria.

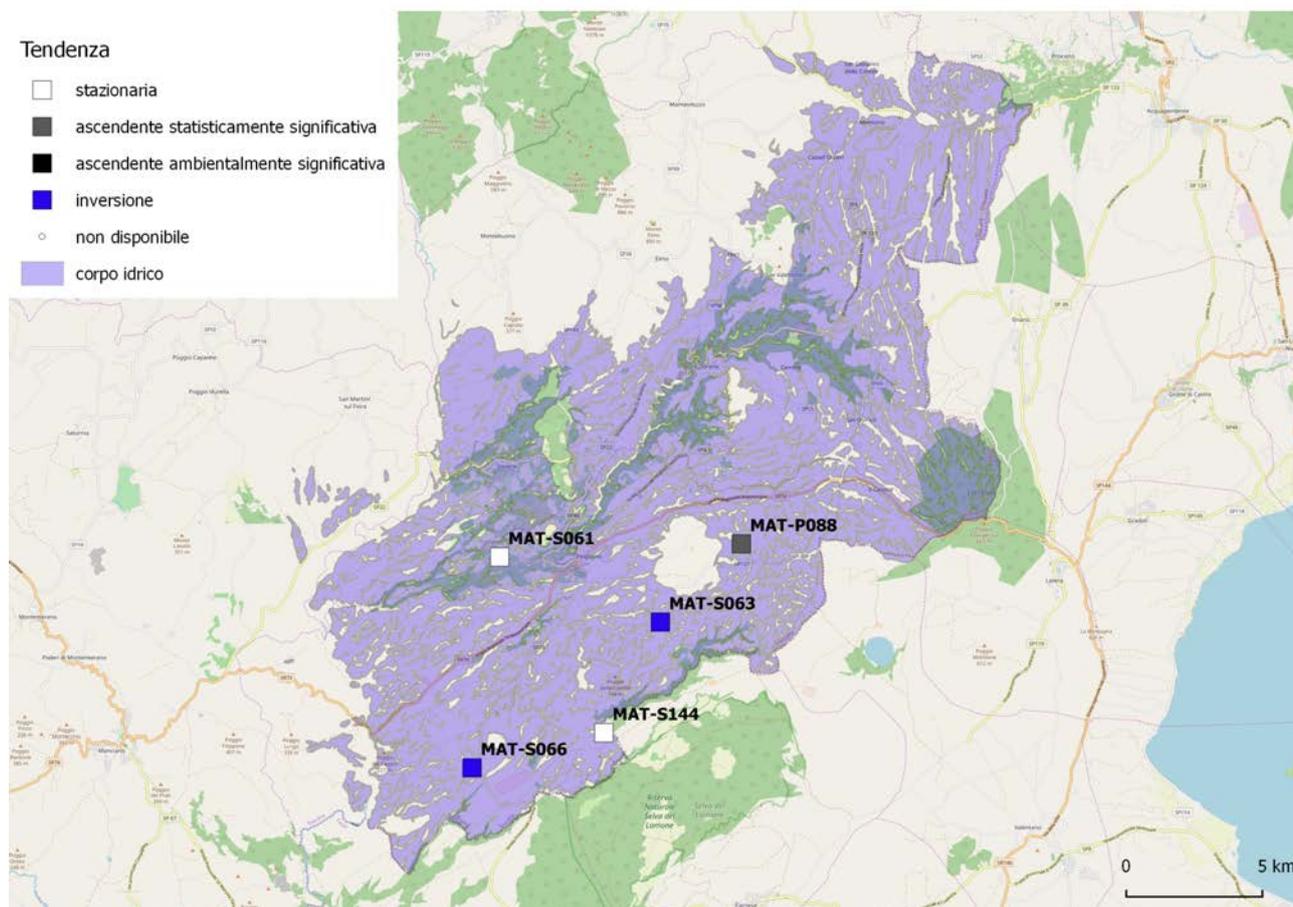


Figura 24: Mappa delle tendenze dei nitrati nelle vulcaniti di Pitigliano

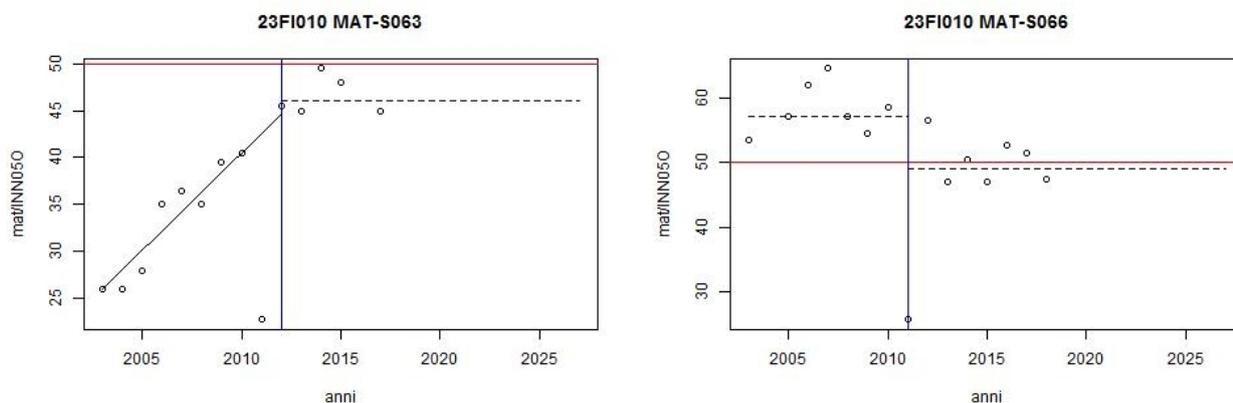


Figura 25: Tendenze d'inversione dei nitrati nelle vulcaniti di Pitigliano

Conduttività in inversione nella pianura di Follonica.

Il corpo idrico della pianura di Follonica è positivamente classificato in **inversione** per il parametro di stato critico della **conduttività**. Come visibile dalla mappa di figura 33 si tratta delle stazioni MAT-P461 FONTINO SAN LUIGI e MAT-P089 CARPIANO 3 collocate in posizione marginale rispettivamente nordovest e sudest.

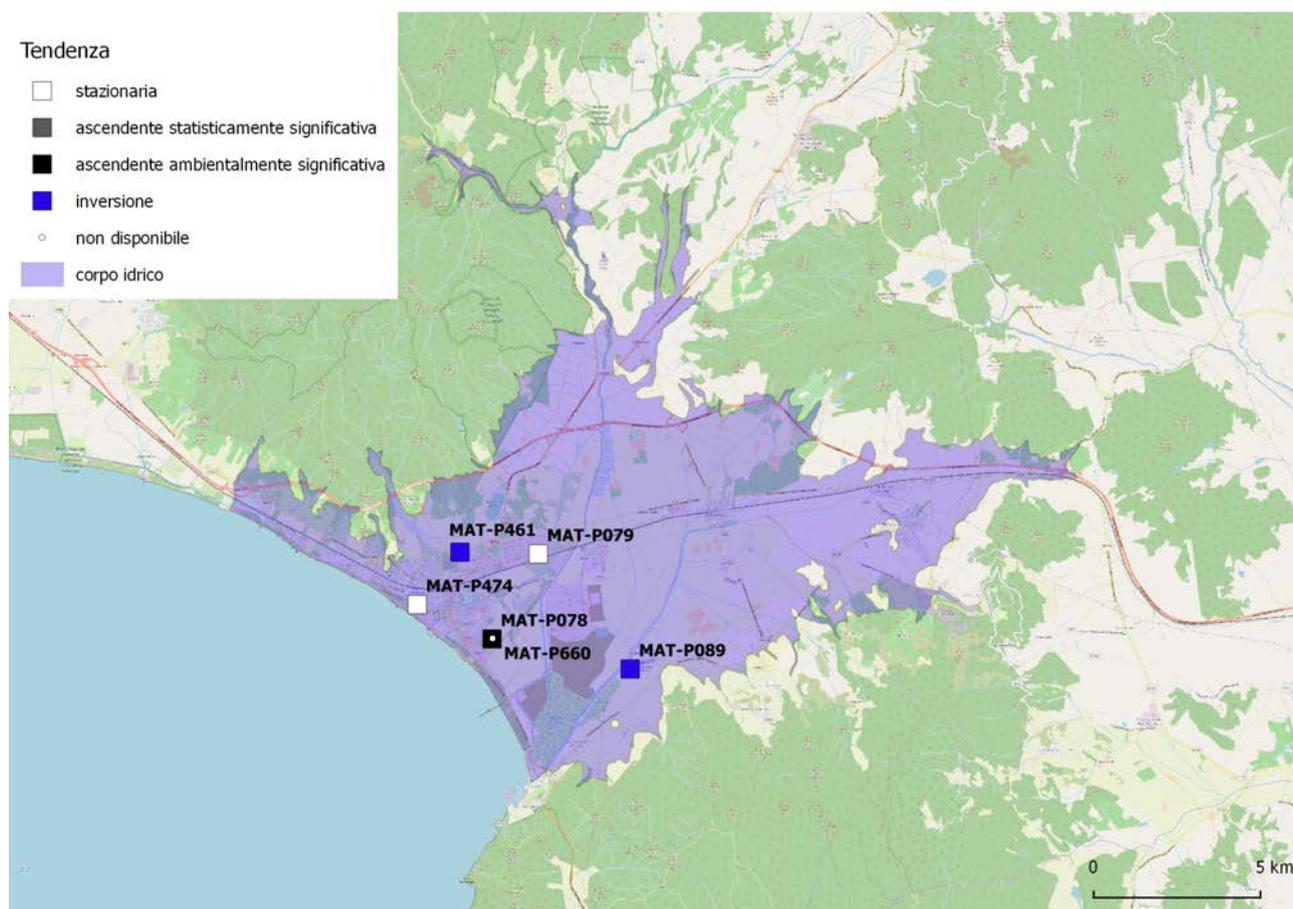


Figura 26: Mappa delle tendenze della conduttività nella pianura di Follonica

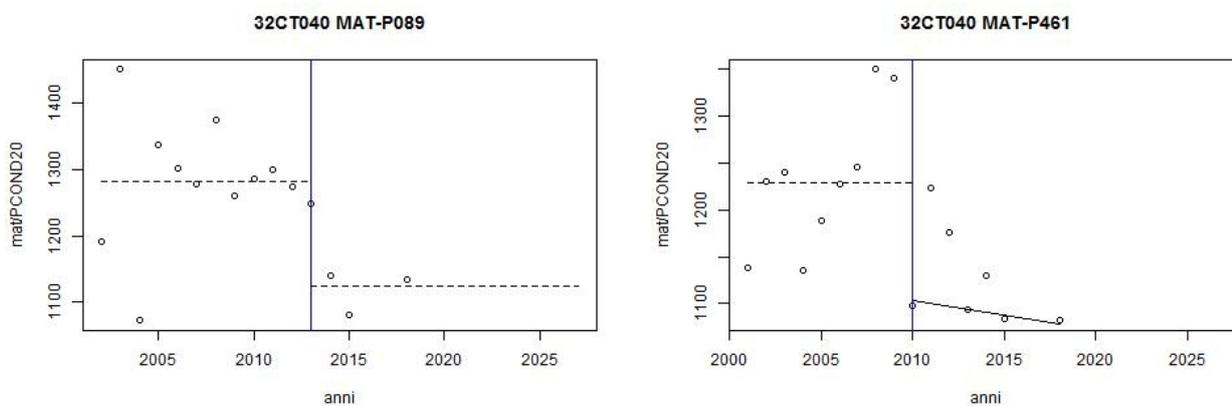


Figura 27: Tendenze d'inversione della conduttività nella pianura di Follonica

Arsenico nel carbonatico di Gavorrano

Il carbonatico di Gavorrano, considerate le poche stazioni, presenta una situazione non ben definita con una stazione in inversione ed una in incremento ambientalmente significativo.

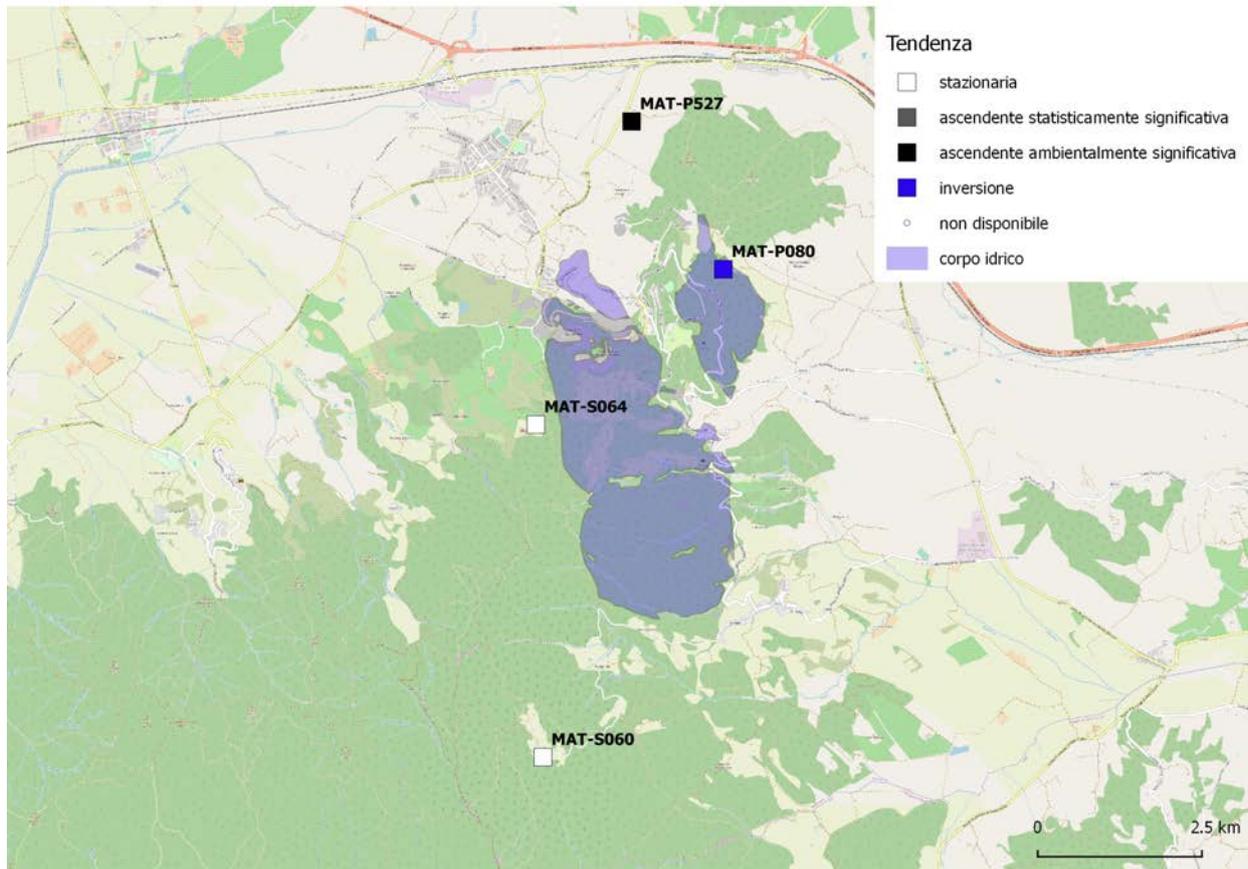


Figura 28: Mappa delle tendenze di arsenico nel carbonatico di Gavorrano

L'inversione riguarda la stazione MAT-P080 CASE SAN GIORGIO (Gavorrano, GR). Di rilievo un incremento ambientalmente significativo per la stazione MAT-P527 INFERNO (Gavorrano, GR). Ambedue le stazioni riguardano il settore nordorientale del corpo idrico.

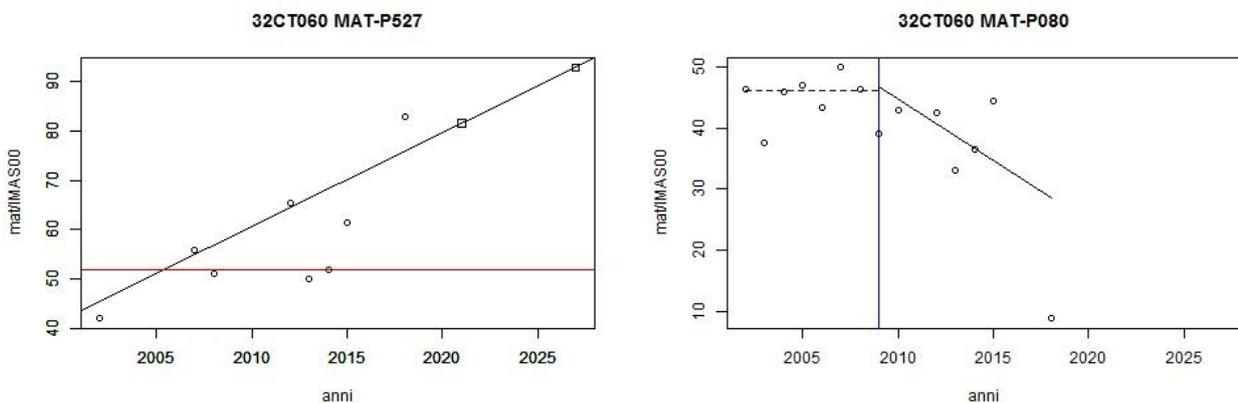


Figura 29: Tendenze in arsenico nelle stazioni del corpo idrico carbonatico di Gavorrano 2CT060

5.2 Stato chimico BUONO scarso localmente

Nelle tabelle seguenti sono riassunti i 26 stati di BUONO scarso localmente, corrispondenti cioè alle situazioni dove le stazioni in stati scarso non eccedano il 20% del corpo idrico, con indicazione dei parametri. I corpi idrici a rischio sono 7, mentre 19 i non a rischio.

Corpi Idrici A RISCHIO

Corpo Idrico Sotterraneo		Parametri
11AR024-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE - FALDA PROFONDA	manganese
11AR041	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO E CASENTINO - ZONA VALDARNO SUPERIORE	tetracloroetilene-tricloroetilene somma
32CT010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	cromo vi, ferro, sodio, cloruro, triclorometano, tetracloroetilene-tricloroetilene somma, dibromoclorometano, oxyfluorfen, pendimetalin, acido aminometilfosfonico (ampa), pesticidi totali
32CT021	TERRAZZO DI SAN VINCENZO	triclorometano, trifluralin, pesticidi totali
32CT030	COSTIERO TRA FINE E CECINA	arsenico, cromo vi
33TN010	VERSILIA E RIVIERA APUANA	arsenico, cromo vi, ferro, piombo, ione ammonio, atrazina

Tabella 11: Corpi idrici a rischio in stato BUONO scarso localmente

Le associazioni dei parametri inquinanti responsabili dello stato scarso locale sono riconducibili anche qui alle seguenti condizioni:

- contaminazioni antropiche di tipo urbano e/o industriale (11AR041, 32CT010) con occorrenza di composti organoalogenati
- contaminazioni antropiche di tipo agricolo (32CT010, 32CT021, 23FI010, 32CT020 ed ancora 11AR030, 32CT010, 32CT030, 99MM011) con presenza di nitrati e pesticidi (oxyfluorfen, pendimetalin, ampa, pesticidi totali);
- alterazioni antropiche del fondo naturale possibilmente originate da uno stato di stress quantitativo con incrementi di parametri caratteristici quali manganese (11AR024-1) sodio, cloruro e per 32CT010 e 32CT030 in particolare anche cromo VI.

Situazioni più particolari riguardano il corpo idrico apuo-versiliese sottoposto in passato ad una forte pressione industriale soprattutto nell'area del SIN di Massa con le contaminazioni storiche industriali da cromo VI ed atrazina cui si aggiungono contaminazioni urbane da ammonio. Alterazioni dello stato redox di varia origine, da meglio approfondire, potrebbero essere

responsabili anche dei valori elevati di ferro ed arsenico.

Nella tabella seguente sono riportati gli esiti dell'analisi delle tendenze per i corpi idrici in stato scarso locale classificati come a rischio. Le tendenze **ascendenti confermano** in generale le **alterazioni del fondo naturale** dovute a probabili **stress quantitativi** con caratteristici aumenti di **sodio, ammonio, ferro e cloruri**. Non risultano tendenze ascendenti ambientalmente significative. Un incremento statisticamente significativo di interesse riguarda un parametro determinante lo stato chimico per il cromo esavalente nel costiero tra Fine e Cecina.

Sono presenti altresì inversioni per conducibilità e cloruri.

Corpo Idrico Sotterraneo		incremento statisticamente significativo	incremento ambientalmente significativo	inversione
11AR024-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE - FALDA PROFONDA	NH4		
11AR041	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO E CASENTINO - ZONA VALDARNO SUPERIORE	Na, NO3, Al		
32CT010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	Na		Cond Cl
32CT021	TERRAZZO DI SAN VINCENZO	Cl		
32CT030	COSTIERO TRA FINE E CECINA	CrVI		
33TN010	VERSILIA E RIVIERA APUANA			Fe Cond

Tabella 12: Classificazione *TENDENZE* per corpi idrici a rischio in stato buono scarso localmente

Cloruri in inversione nel costiero tra Cecina e San Vincenzo

Il corpo idrico costiero è **positivamente** classificato per inversione nei riguardi del parametro di stato critico dei **cloruri**.

Le stazioni con **inversione** dei **cloruri** sono sei e rappresentate da MAT-P113 SAN VINCENZINO 5 nel comune di **Cecina (LI)**, MAT-P091 CAPANNE 2, MAT-P092 CASERMA EDERLE, MAT-P532 BADIE, e MAT-P109 246 nel comune di **Bibbona (LI)** e MAT-P102 DIAMBRA 3 nel comune di **Castagneto Carducci (LI)**.

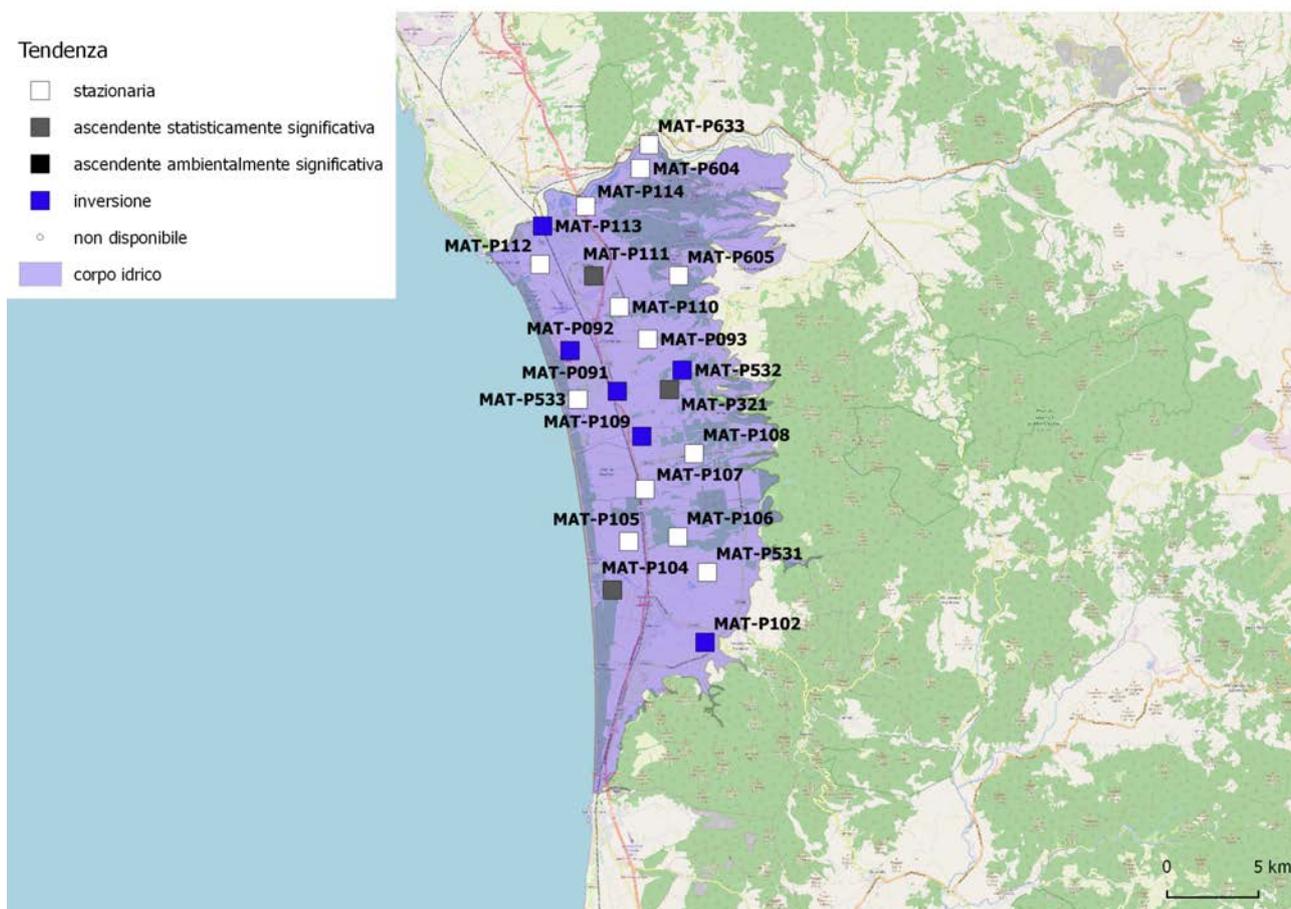


Figura 30: Mappa delle tendenze dei cloruri nel costiero tra Cecina e San Vincenzo

Nelle figure successive sono riportati i plot temporali corrispondenti, si nota come le stazioni localizzate nella parte mediana del corpo idrico, nel comune di Bibbona, esibiscono andamenti simili caratterizzati da un brusco abbassamento post 2010 e ben distinti dagli andamenti di MAT-P113 a nord e MAT-P102.

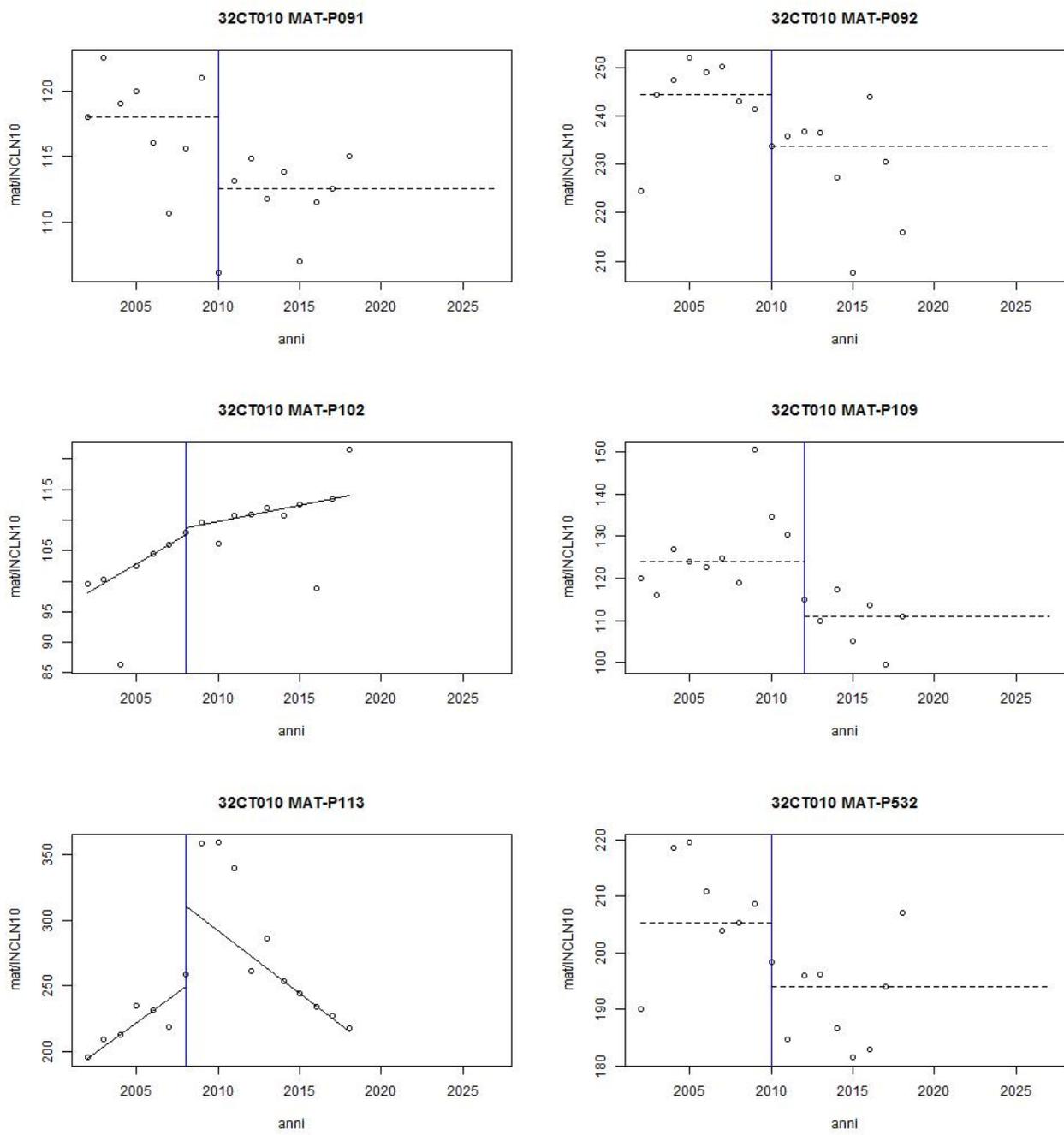


Figura 31: inversioni in cloruri nelle stazioni del corpo idrico tra Cecina e San Vincenzo

Cromo esavalente in incremento nel costiero tra Fine e Cecina

La presenza di tenori di **cromo esavalente** in **eccesso sul valore soglia di 5 µg/L** nei due acquiferi costieri del Fiume Cecina è nota da anni ed è stata oggetto di uno specifico studio condotto da ARPAT con la collaborazione di CNR IGG nel 2011¹¹. L'origine dell'anomalia deriva da una speciale **abbondanza di formazioni ofiolitiche** nel bacino del Fiume Cecina che si riscontra sia nei sedimenti di alveo che nelle sabbie costiere ed, in conclusione, negli stessi sedimenti marino costieri che ospitano i due acquiferi tra Fine e Cecina e tra Cecina e San Vincenzo. Per il costiero tra Fine e Cecina 32CT030 è stato definito un **valore di fondo naturale di 14,9 µg/L**.

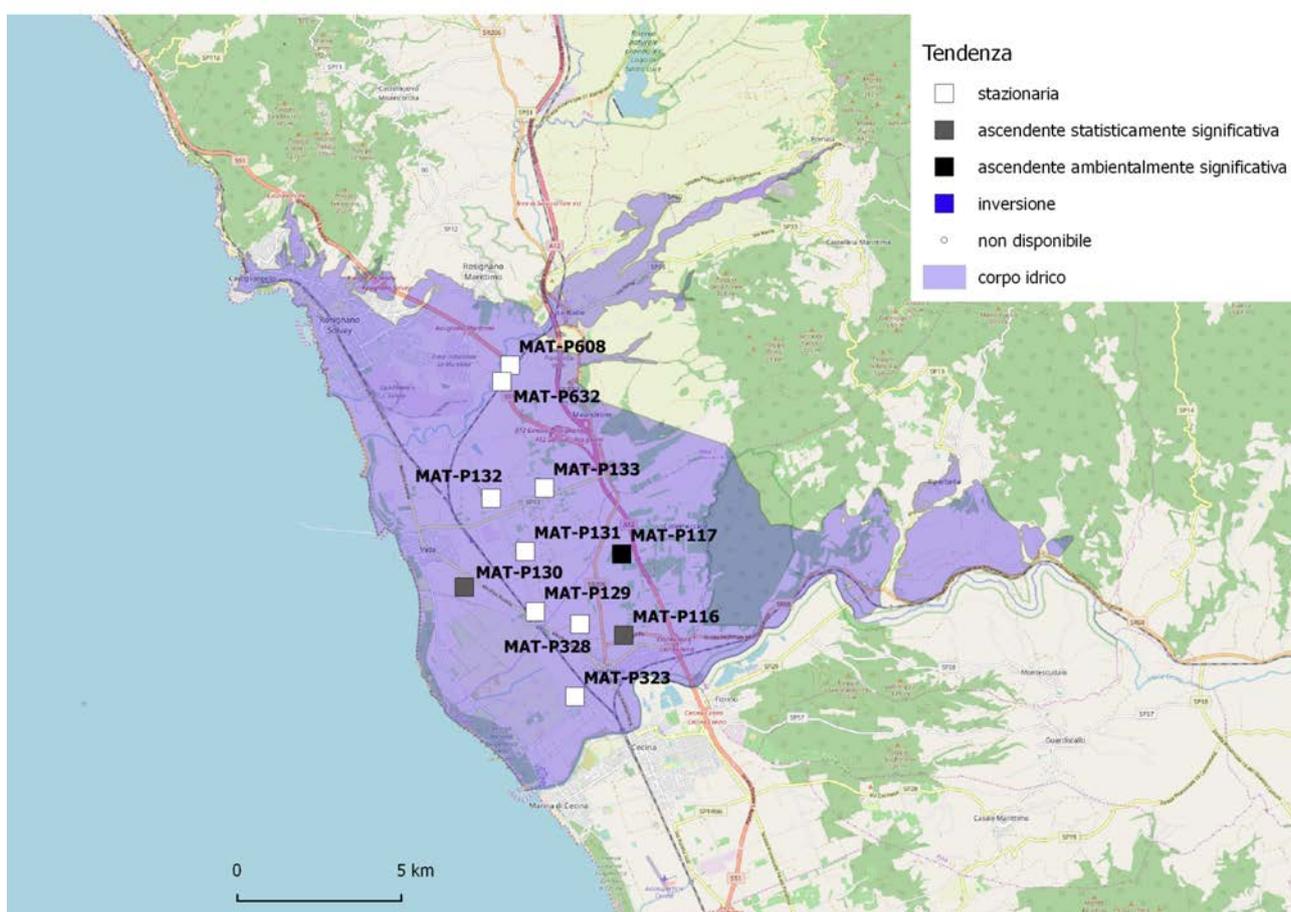


Figura 32: Mappa delle tendenze del cromo esavalente nel costiero tra Fine e Cecina

Le tre stazioni in incremento si accompagnano ad 8 stazionarie e sono rappresentate da MAT-P117 COLLEMEZZANO 1 (13) (**Cecina, LI**) che eccede anche la soglia di valore di fondo, MAT-P116 VIA PO (22) (**Cecina, LI**) MAT-P130 TARDY (**Cecina, LI**).

¹¹ Origine del cromo esavalente in Val di Cecina Valutazione integrata degli effetti ambientali e sanitari indotti dalla sua presenza <http://www.arpato.toscana.it/documentazione/report/origine-del-cromo-esavalente-in-val-di-cecina>

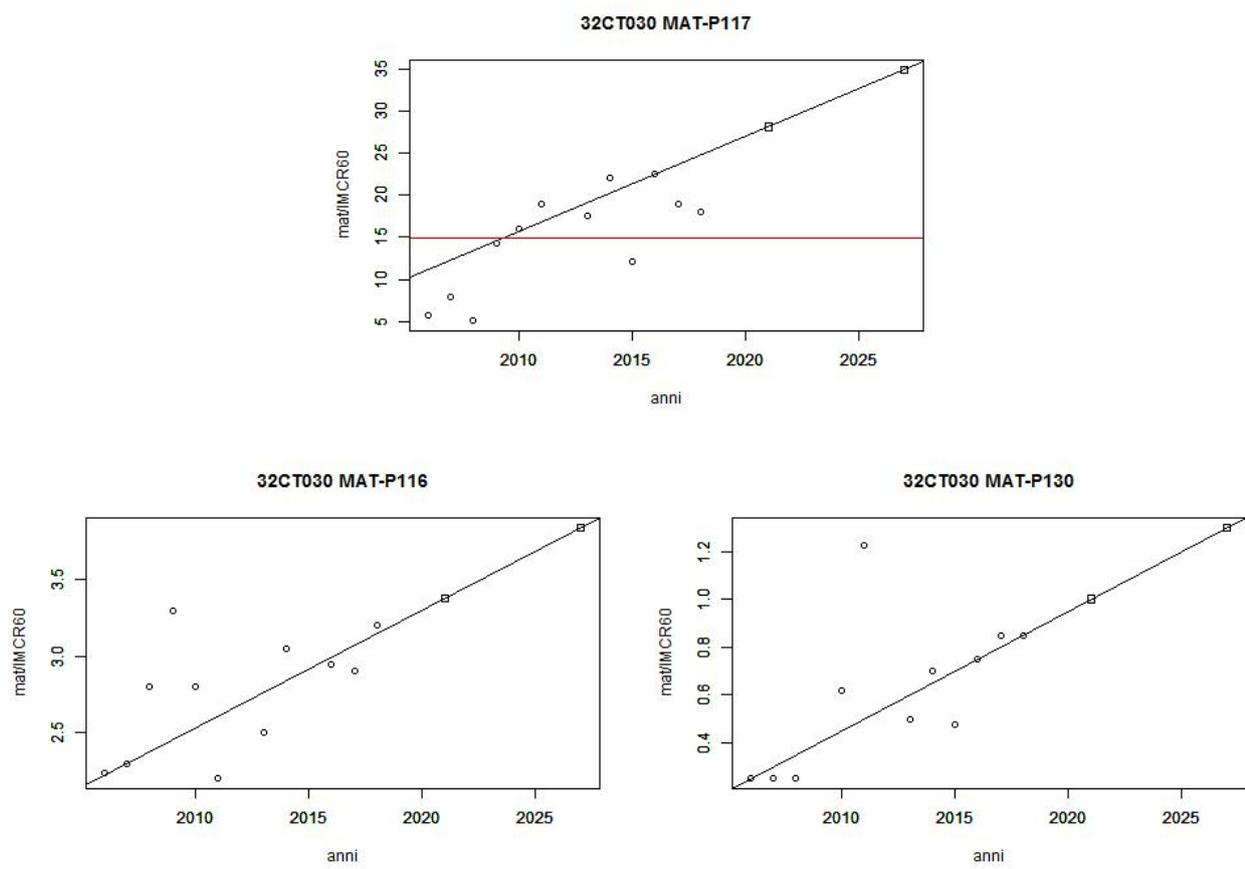


Figura 33: incrementi di cromo esavalente nelle stazioni del corpo idrico costiero tra Fine e Cecina (32CT030)

Ferro in inversione nel costiero apuo-versiliense

Il costiero apuo-versiliense è classificato positivamente in **inversione** per il parametro di stato critico del **ferro**. Si tratta di cinque stazioni localizzate nel settore della Versilia e rappresentate da nord a sud da MAT-P187 CERVAIOLO nel comune di **Montignoso (MS)**, MAT-P178 SCUOLA VIA CATENE, MAT-P173 DEL CINEMA nel comune di **Forte dei Marmi (LU)**, MAT-P172 SAN BARTOLOMEO E MAT-P171 VIA CASTAGNO nel comune di **Pietrasanta (LU)**. Si accompagnano a stazioni in generale stazionarietà.

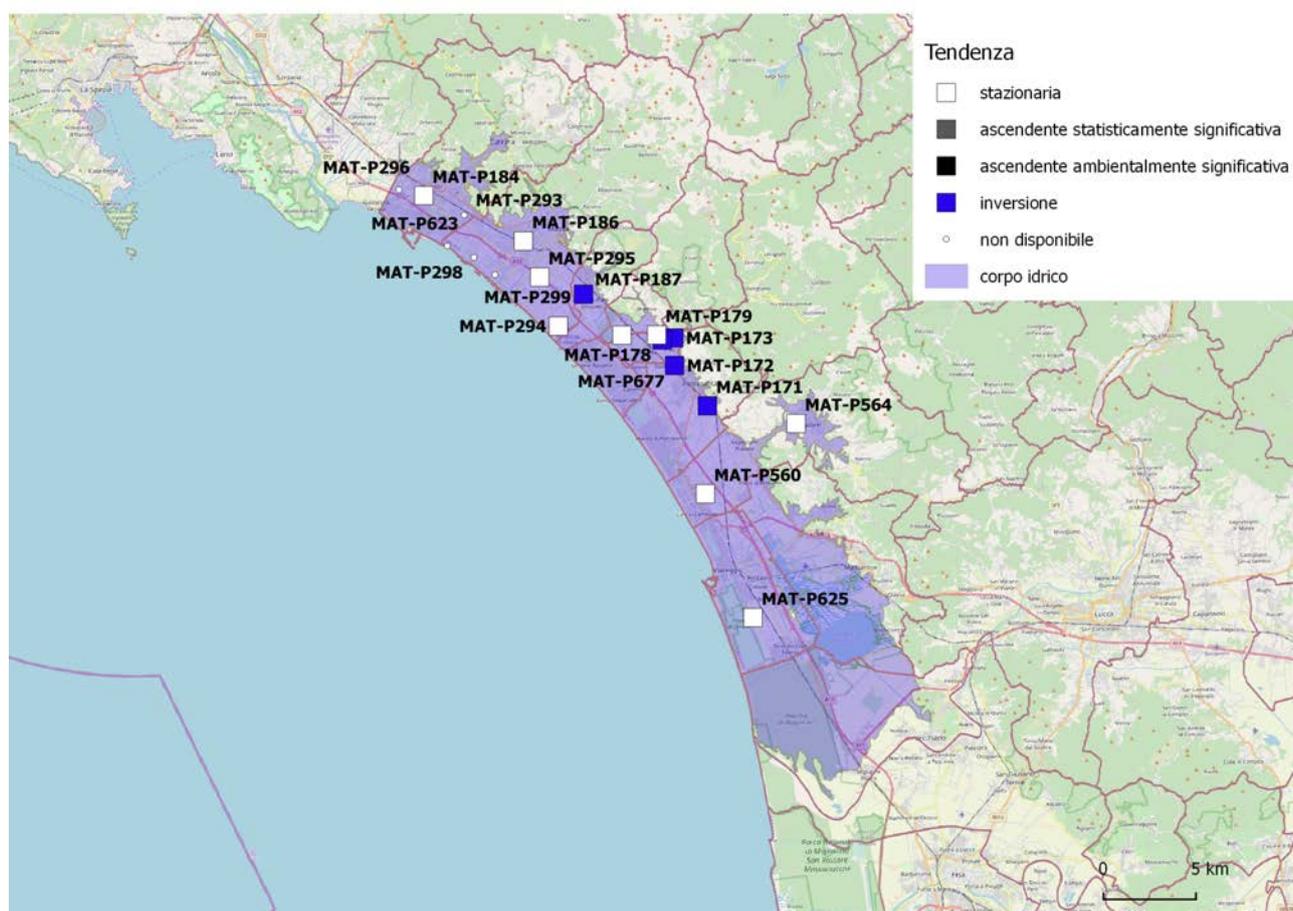


Figura 34: Mappa delle tendenze del ferro nel costiero Apuo-Versiliense

Nelle figure seguenti sono riportati i plot temporali delle stazioni che mostrano andamenti simili e punti di inversione che si collocano tra il 2010 ed il 2014. Di particolare rilievo le inversioni di MAT-P173 e MAT-P187 che hanno conseguito il rientro dallo stato scarso.

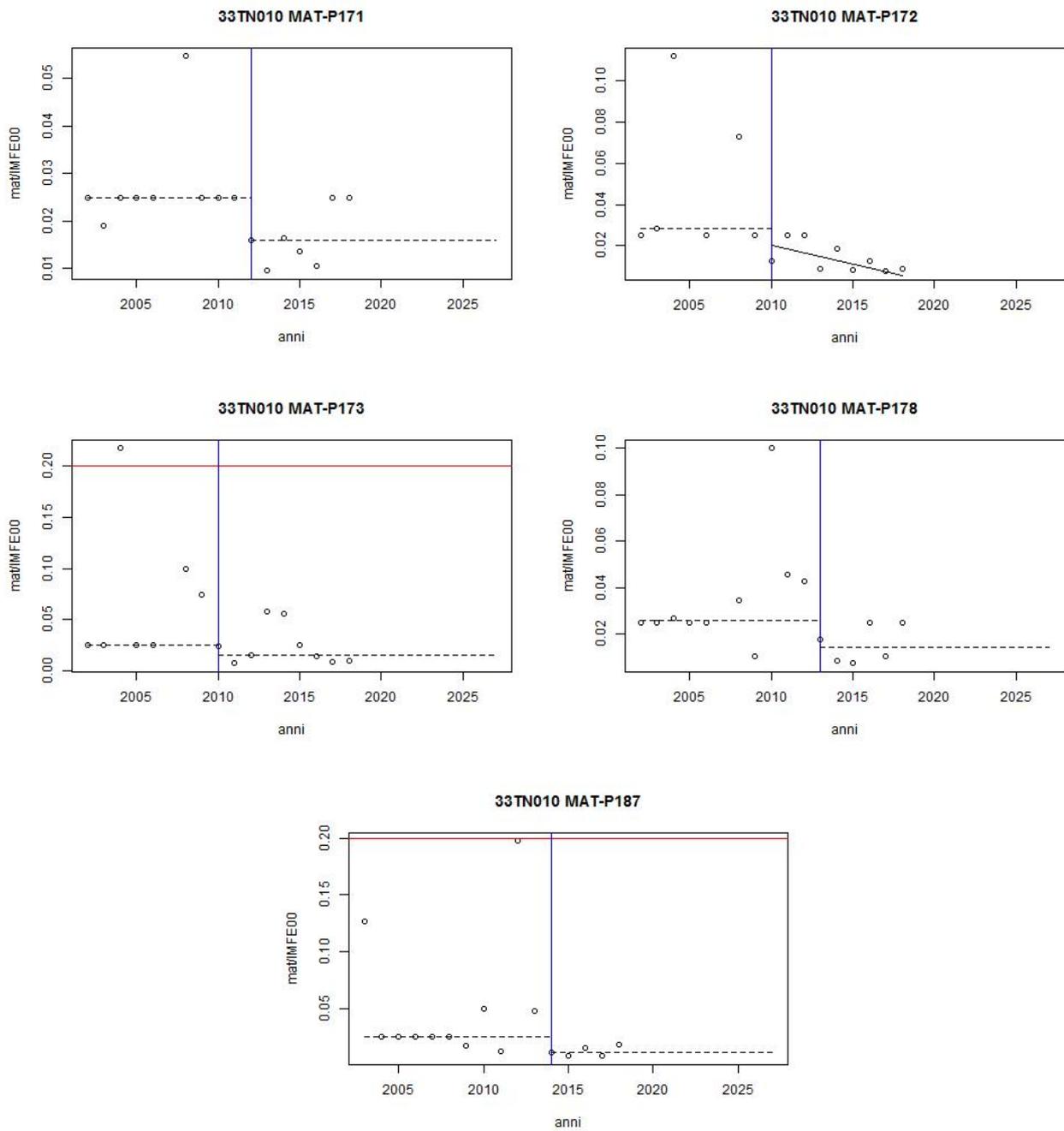


Figura 35: Tendenze in inversione della conduttività nel costiero Apuo-Versiliese.

Corpi idrici NON A RISCHIO

Numerosi stati di **buono**, ma con **stazioni localmente** in **scarso**, sono risultati per i corpi idrici **non a rischio**.

Corpo Idrico Sotterraneo		Parametri
11AR013	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PISTOIA	ferro, cloruro di vinile
11AR020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA	ione ammonio, idrocarburi totali
11AR023	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAILOLO	manganese
11AR026	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA VAL DI NIEVOLE, FUCECCHIO	manganese, cloruro di vinile, 1,2-dicloroetilene, tetracloroetilene-tricloroetilene somma, dibromoclorometano
11AR028	PIANURA DI LUCCA - ZONA DI BIENTINA	ione ammonio, cloruro di vinile, 1,2-dicloroetilene
11AR030	VAL DI CHIANA	arsenico, piombo, selenio, nitrati, triclorometano
11AR043	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO E CASENTINO - ZONA CASENTINO	manganese
11AR080	CARBONATICO DI MONTE MORELLO	dibromoclorometano, bromodichlorometano, esaclorobutadiene
11AR090	PESA	ferro, manganese
11AR100	CARBONATICO DELLA CALVANA	dibromoclorometano, esaclorobutadiene
13TE010	VALTIBERINA TOSCANA	nitrati
31OM010	PIANURA DI GROSSETO	triclorometano, glifosate, acido aminometilfosfonico (ampa), pesticidi totali
32CT050	CECINA	arsenico, ferro, cloruro
99MM011	CARBONATICO NON METAMORFICO DELLE ALPI APUANE	manganese
99MM013	CARBONATICO METAMORFICO DELLE ALPI APUANE	manganese, piombo
99MM042	CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA LE CORNATE, BOCCHEGGIANO, MONTEMURLO	ferro, conduttività'
99MM931	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD-ORIENTALE - ZONA DORSALE APPENNINICA	alluminio, ferro, mercurio, piombo
99MM932	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD-ORIENTALE - ZONA MONTE ALBANO	manganese
99MM934	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD-ORIENTALE - ZONA MONTI DEL CHIANTI	ferro

Tabella 13: Stato BUONO scarso locale corpi idrici non a rischio

Si tratta di 19 corpi idrici per i quali si riconoscono anche qui situazioni caratteristiche quali:

- contaminazioni **antropiche** di tipo **urbano** e/o **industriale** (11AR012, 11AR020, 11AR026)

con occorrenza di composti **organoalogenati** (cloruro di vinile soprattutto oltre a TCE+PCE e DCE) e **idrocarburi**

- contaminazioni **antropiche** di tipo **agricolo** (11AR030, 13TE010, 31OM010) con presenza di **nitrati** e **pesticidi** (glifosate, ampa, pesticidi totali);
- **alterazioni del fondo naturale** generalmente originate da uno stato di **stress quantitativo** od altrimenti, quando associate a **contaminanti organici**, anche ad **alterazioni dello stato redox**, con incrementi di parametri caratteristici quali, soprattutto, **manganese** (11AR023, 11AR026, 11AR043, 99MM011, 99MM013, 99MM932) e **ferro** (11AR013, 32CT050, 99MM042, 99MM931, 99MM934) e in modo sporadico **piombo** (99MM013 e 99MM931), **ammonio** (11AR030), **arsenico** e **cloruro** (32CT050), **conduttività** (99MM042) ed **alluminio** (99MM931).

Nella tabella seguente sono riportati gli esiti dell'analisi delle **tendenze** per i **corpi idrici** in stato **buono localmente scarso** classificati come **non a rischio**. Le tendenze ascendenti confermano le **alterazioni del fondo naturale** con caratteristici **aumenti di manganese, ferro** oltre a sodio, nichel e solfati. Risulta una sola inversione per ferro.

Corpo Idrico Sotterraneo		incremento statisticamente significativo	incremento ambientalmente significativo	inversione
11AR020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA		NH4	
11AR023	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAILO	Fe	Mn	
11AR026	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA VAL DI NIEVOLE, FUCECCHIO	Mn		
11AR030	VAL DI CHIANA	Na Mn		
11AR100	CARBONATICO DELLA CALVANA	Fe		
32CT050	CECINA	Ni		
99MM011	CARBONATICO NON METAMORFICO DELLE ALPI APUANE			Fe
99MM042	CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA LE CORNATE, BOCHEGGIANO, MONTEMURLO	Ni, SO4		

Tabella 14: Classificazione **TENDENZE** per corpi idrici a rischio in stato buono scarso localmente

Ammonio in incremento critico nella falda di Pisa

Il corpo idrico della zona di Pisa del Valdarno inferiore è classificato in incremento ambientale significativo per **ammonio** parametro che determina lo stato di scarso locale, con due stazioni MAT-P670 MEZZANA (San Giuliano, PI) e MAT-P304 CALZATURIFICIO AUGUSTA (Cascina, PI) oltre a MAT-P306 TRUCK WASH (Pisa, PI) comunque in incremento statisticamente significativo. Per questo corpo idrico è stato definito un valore di fondo naturale di 4583 µg/L che ha innalzato significativamente il VS di 500 µg/L.

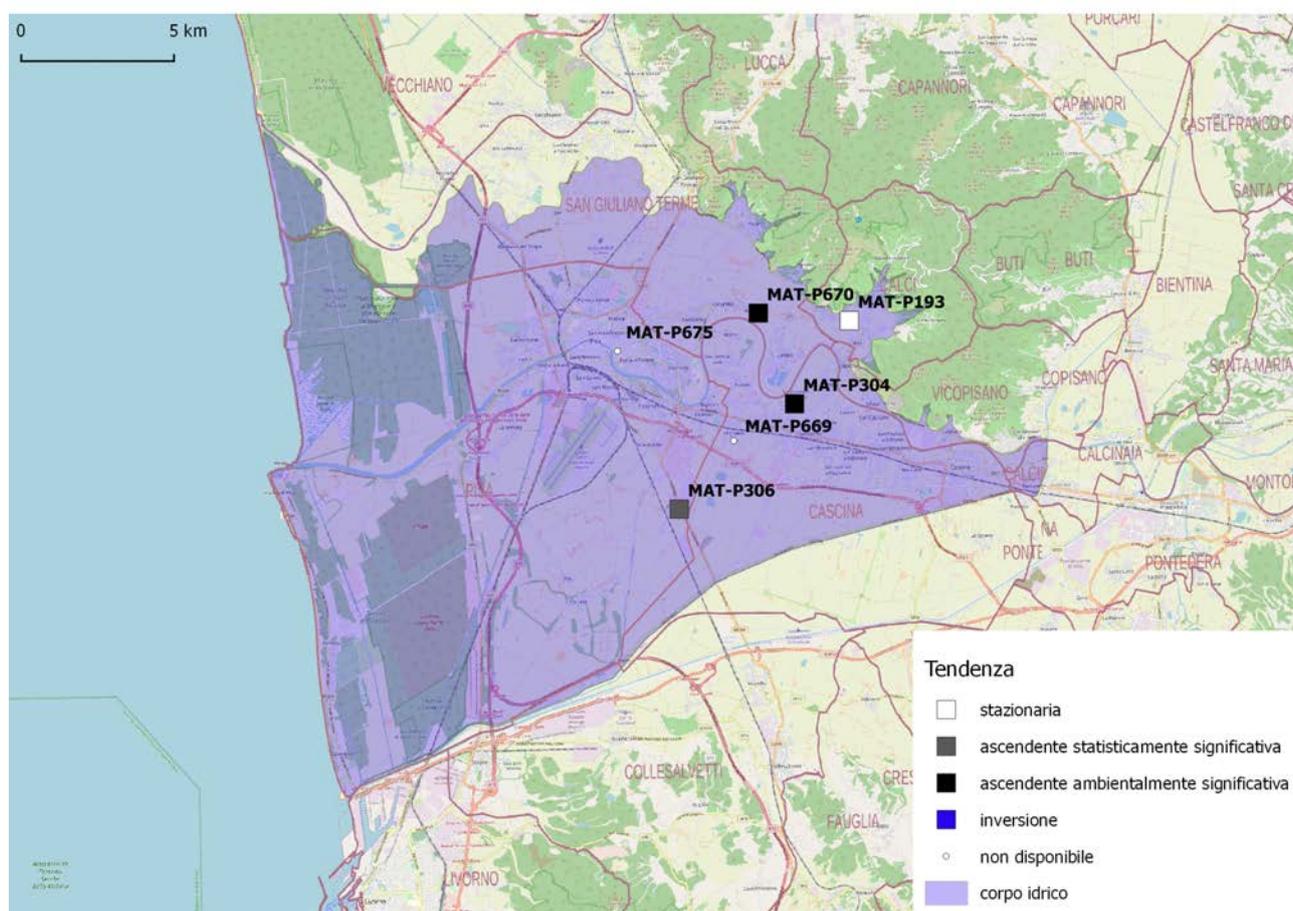


Figura 36: Mappa delle tendenze di ammonio nella zona di Pisa del Valdarno inferiore

Ciononostante, con tutta probabilità in risposta a stress quantitativi le stazioni hanno superato, sembra non casualmente ma secondo trend ascendenti, tale soglia come visibile nei plot temporali.

Molto chiara la tendenza di MAT-P306 nel quale, dopo anni di stazionarietà, il trend ascendente si palesa a partire dal 2009.

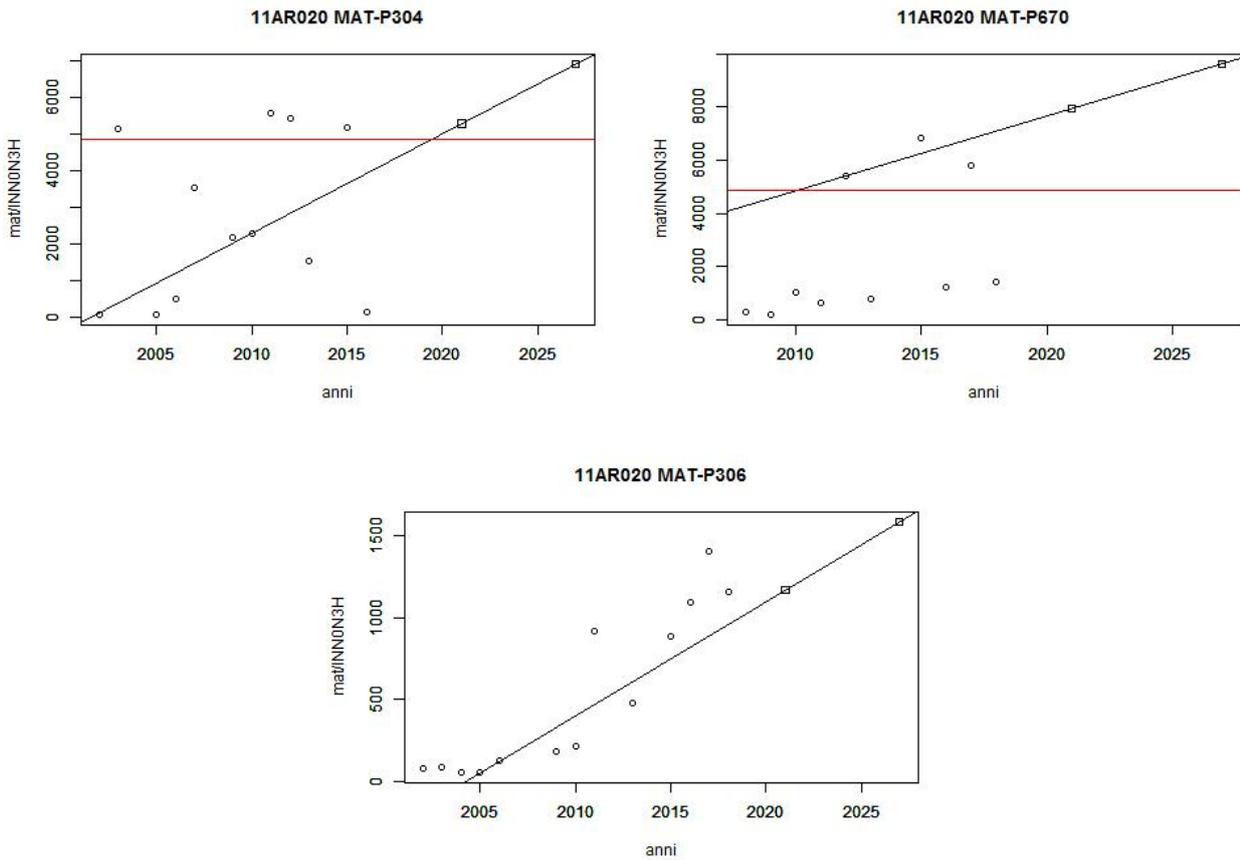


Figura 37: Tendenze ascendenti dell'ammonio nella zona di Pisa del Valdarno inferiore

Manganese in incremento critico nella falda di Mortaiolo

La falda di Mortaiolo nel Valdarno inferiore è classificato in incremento ambientale significativo per manganese, parametro che determina lo stato di scarso locale, con due stazioni MAT-P122 MORTAIOLO 0 e MAT-P121 MORTAIOLO 32 nel comune di **Collesalveti (LI)** oltre a MAT-P202 comunque in incremento statisticamente significativo. Si accompagnano a due situazioni di stazionarietà.

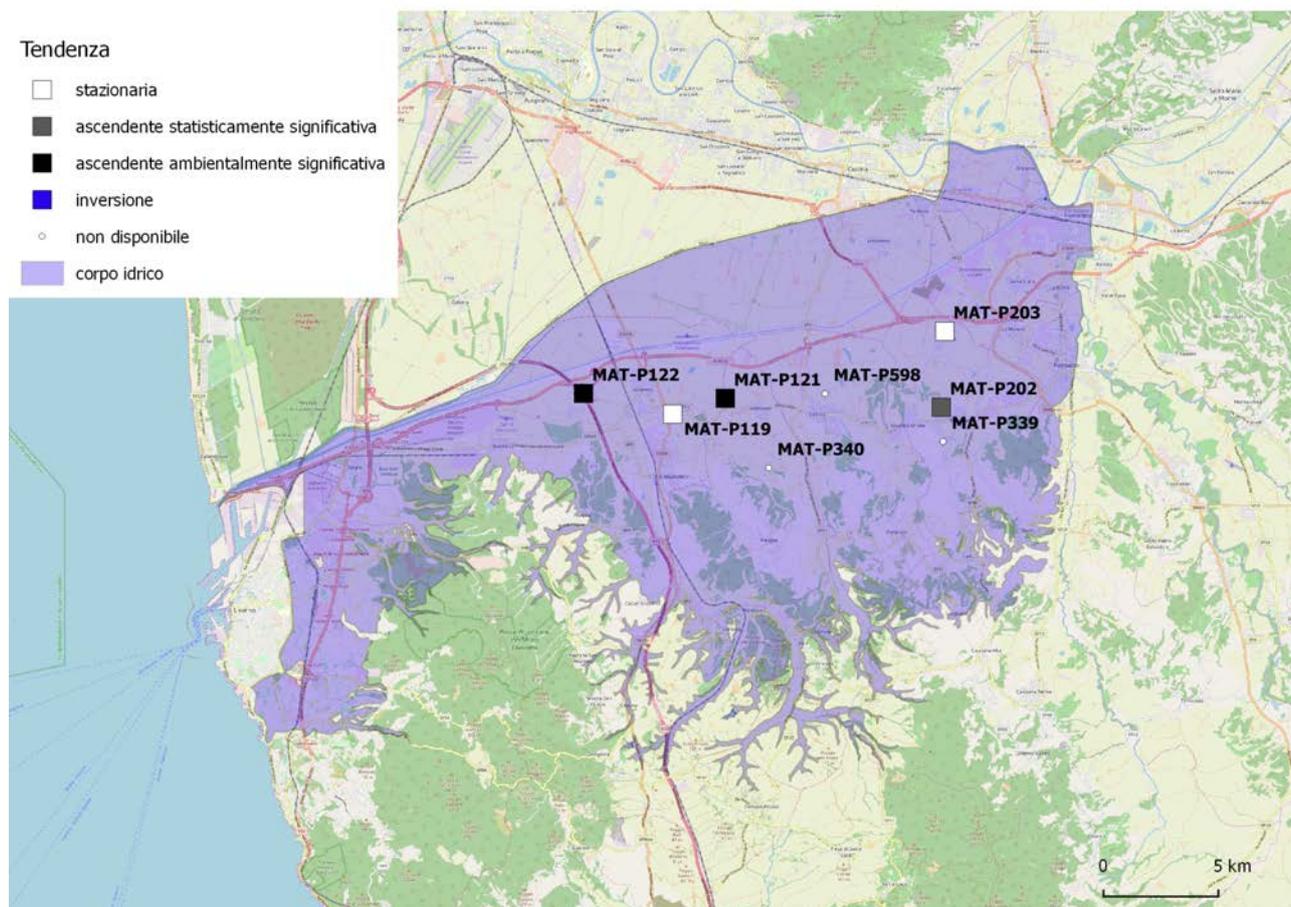


Figura 38: Mappa delle tendenze di manganese nella falda di Mortaiolo – Valdarno inferiore

Nei plot temporali è data evidenza dei trend che a seguito di alcune iniziali oscillazioni sembra palesarsi dal 2007. Da notare che per queste stazioni destinate al consumo umano il VS, inizialmente corrispondente alla CMA del D.Lgs 31/2001 di 0,05 mg/L è stato comunque innalzato con un valore di fondo naturale fino ad 1,98 mg/L. Ciononostante, il probabile disequilibrio quantitativo ha determinato, nel tempo, il superamento anche di questa soglia.

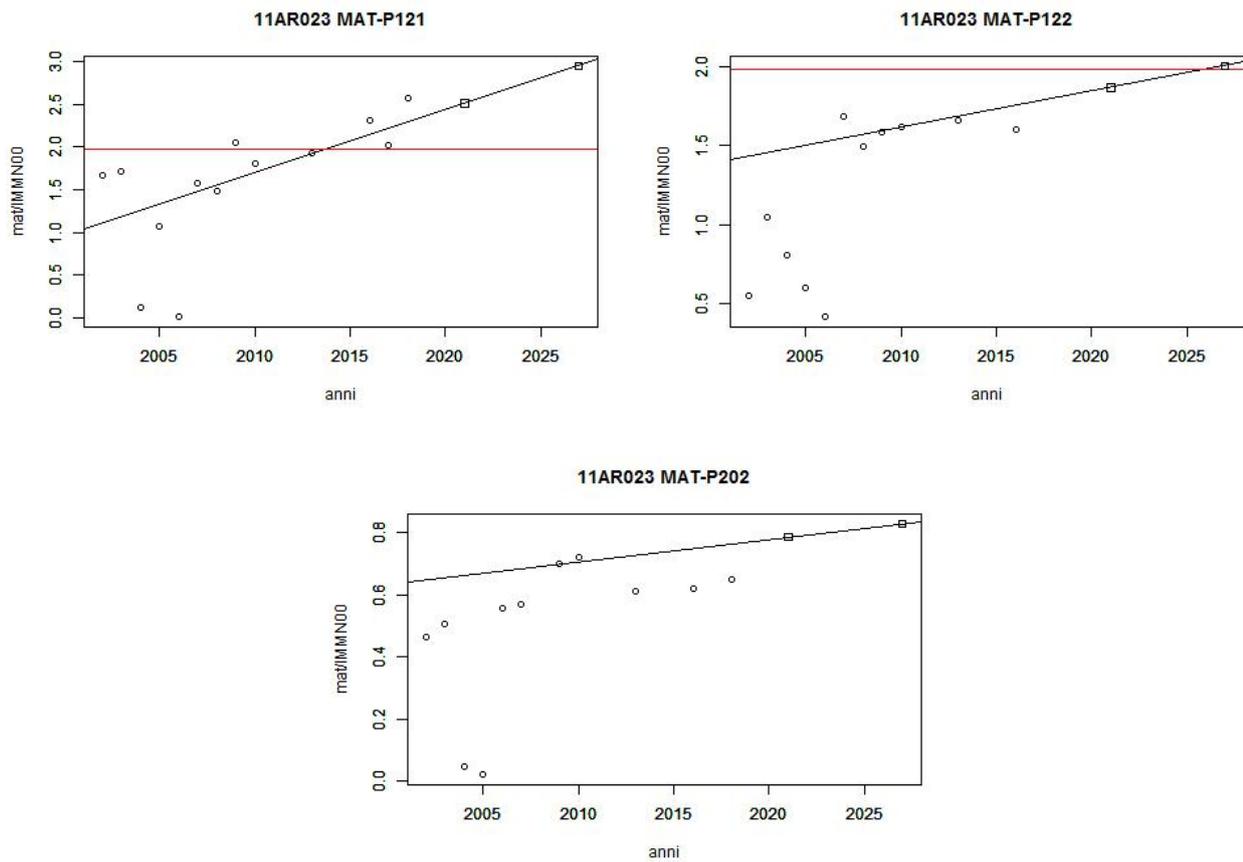


Figura 39: Tendenze ascendenti del manganese nella zona di Mortaiolo Valdarno inferiore

Manganese in incremento nella Valdinievole

Il corpo idrico del Valdarno inferiore zona Valdinievole e Fucecchio ha una tendenza ascendente statisticamente significativa di manganese data da tre stazioni in incremento di cui una ambientalmente significativo. Si tratta delle vicine MAT-P270 POZZO PRETURA (**Monsummano, PT**) e MAT-P274 POZZO CANTARELLE OVEST (**Pieve a Nievole, PT**) nel settore nordorientale della Nievole e MAT-P271 POZZO ARRIGONI (**Pescia, PT**) in quello pesciatino nordoccidentale.

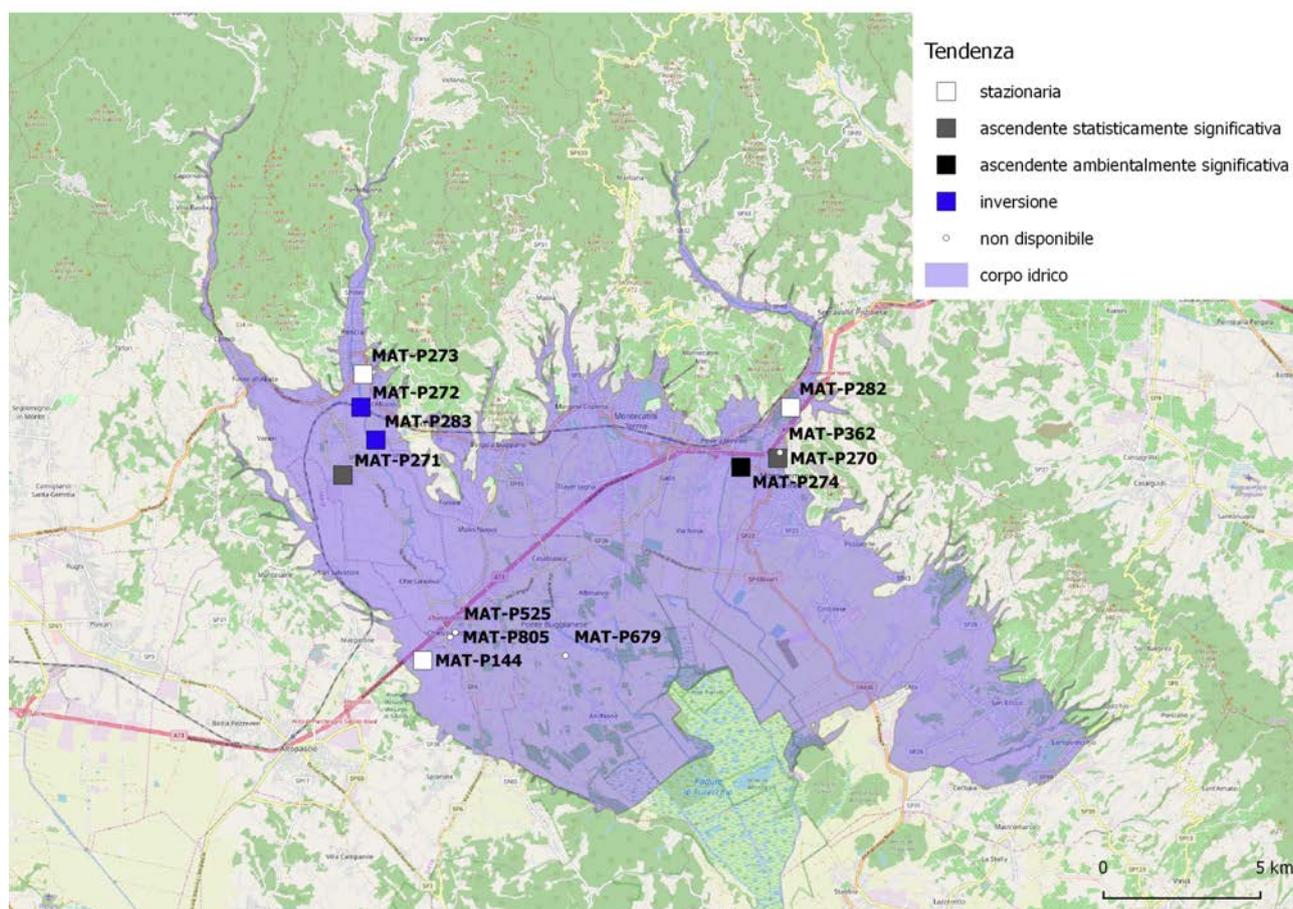


Figura 40: Mappa delle tendenze del manganese nella zona della Valdinievole

La condizione generale del corpo idrico è comunque molto varia, si accompagnano infatti due inversioni e tre stazionarietà. Gli incrementi di manganese sono da attribuire in questo a caso, con tutta probabilità, ad una **alterazione** delle condizioni **redox** dovute alla **presenza** di **organoalogenati** come in MAT-P270 in passato con abbondante (> 1 mg/L) TCE oltre a PCE, DCE e CV, in MAT-P274 con tracce di TCE, CV e MAT-P271 con tracce anche qui di TCE e PCE.

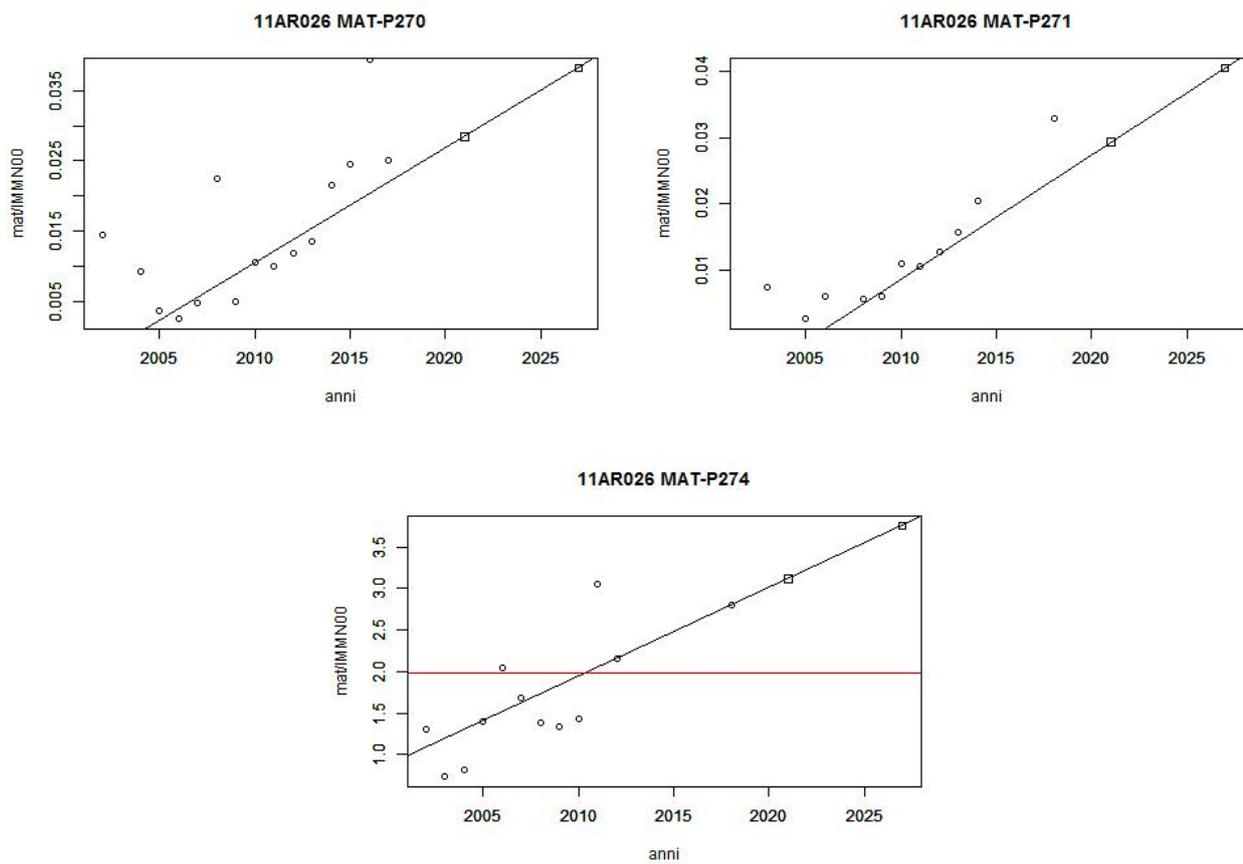


Figura 41: Incrementi di manganese nelle stazioni del corpo idrico della Valdinievole Fucecchio 11AR026

5.3 Stato chimico BUONO fondo naturale

Corpi Idrici A RISCHIO

Per il solo corpo idrico a rischio del Monte Amiata è risultato uno stato **buono con fondo naturale** di arsenico, ferro e manganese.

Corpo Idrico Sotterraneo		Parametri
99MM020	AMIATA	arsenico, ferro, manganese

Tabella 15: stato BUONO fondo naturale per corpi idrici non a rischio

Corpi Idrici NON A RISCHIO

Nella tabella seguente sono riportati i 7 stati di **buono fondo naturale** riguardanti **solli** corpi idrici **non a rischio**.

Corpo Idrico Sotterraneo		Parametri
11AR023-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAILOLO - FALDA PROFONDA	ferro, manganese
11AR110	CARBONATICO DI POGGIO COMUNE	solfo, triclorometano
12SE011	PIANURA DI LUCCA - ZONA FREATICA E DEL SERCHIO	triclorometano, dibromoclorometano
13TE020	CARBONATICO DEL CETONA	solfo
31OM050	CARBONATICO AREA NORD DI GROSSETO	solfo, triclorometano
31OM060	CARBONATICO DEI MONTI DELL'UCCELLINA	boro, cloruro, solfo, triclorometano
99MM910	CARBONATICO DEL CALCIARE DI ROSIGNANO	solfo

Tabella 16: stato BUONO fondo naturale per corpi idrici non a rischio

Le sostanze di fondo naturale caratterizzanti lo stato chimico dei sette corpi idrici indicati sono rappresentate principalmente da:

- **ferro** e **manganese** messi in soluzione per le **condizioni riducenti** dalle **falde confinate** (11AR023-1);
- **solfo** derivato dalle formazioni **evaporitiche triassiche**, o dal mescolamento con acque profonde del **sistema idrotermale** toscano (11AR0110, 13TE020, 31OM050, 31OM060 dove si associano anche cloruro e boro) od altrimenti derivato dalle **evaporiti** di più recente **età miocenica**, come nel caso di 99MM910;
- **alometani**, seppur **in attesa di approfondimenti**, per processi di degradazione in aree boschive della sostanza organica fino a concentrazioni prossime a 0,7 µg/L.

Nella tabella seguente sono riportati gli esiti dell'analisi delle **tendenze** per questi corpi idrici in stato **buono fondo naturale**. Le tendenze ascendenti riguardano comunque sostanze del fondo naturale ferro, ammonio, cloruri e conducibilità, fluoruri. Un incremento statisticamente significativo di interesse riguarda un parametro determinante per il fondo naturale quale è il **ferro** per la falda profonda di **Mortaiolo**.

Corpo Idrico Sotterraneo		incremento statisticamente significativo	incremento ambientalmente significativo	inversione
11AR023-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAIOLO - FALDA PROFONDA	Fe, NH4		
11AR110	CARBONATICO DI POGGIO COMUNE	Cl, Cond, F		
31OM050	CARBONATICO A NORD DI GROSSETO	F		

Tabella 17: Classificazione TENDENZE per corpi idrici a rischio in stato buono fondo naturale

Ferro in incremento nella falda profonda di Mortaiolo

Lo stato di incremento statisticamente significativo in ferro, parametro di fondo naturale, per la falda profonda di Mortaiolo deriva da una delle attuali tre stazioni rappresentative del corpo idrico profondo rappresentate nella mappa.

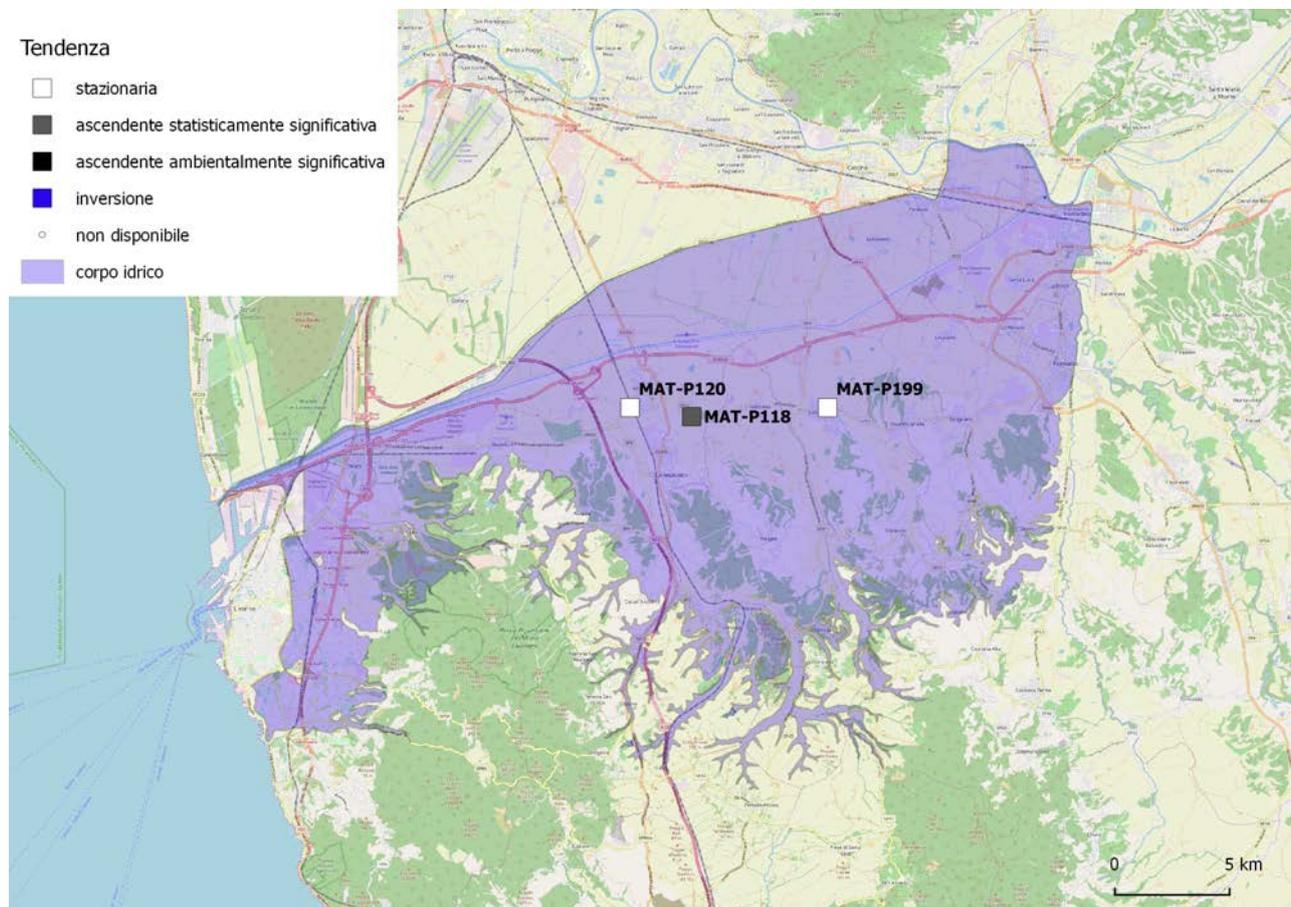


Figura 42: Mappa delle tendenze del ferro nella falda profonda di Mortaiolo

Si tratta della stazione MAT-P118 POZZO MORTAIOLO 30 BIS nel comune di Collesalveti (LI) che, come rappresentato nel plot, ha esibito negli anni un deciso incremento. Per quanto ancora distante dal valore di fondo naturale già attribuito su base statistica in 1,9 mg/L, **l'incremento** della stazione può essere **interpretato** come un primo **segnale** di **sovrasfruttamento**.

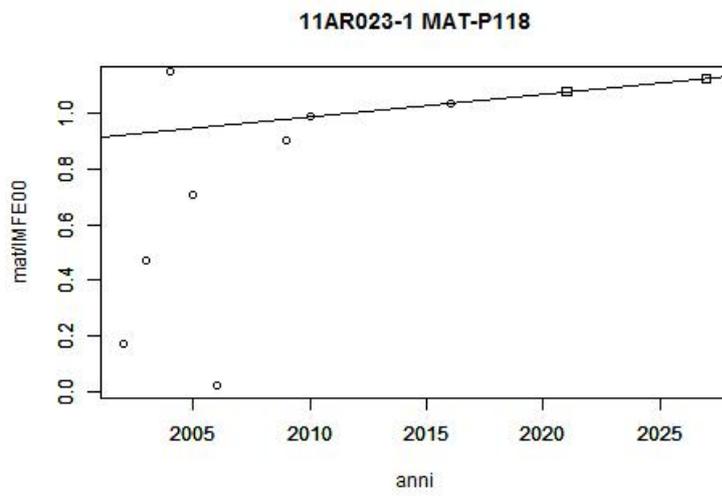


Figura 43: Incremento in ferro nella falda profonda di Mortaiolo

5.4 Stato chimico BUONO

I corpi idrici in stato buono sono risultati in conclusione **dodici**, due dei quali indicati come a rischio e dieci non a rischio.

Corpi Idrici A RISCHIO

Per i due corpi idrici della alta e media valle del Serchio e del Carbonatico dell'Elba orientale, sottoposti a **monitoraggio operativo**, è risultato in **definitiva** uno **stato** chimico **buono**. Nessun esito dall'analisi delle **tendenze**.

Corpo Idrico Sotterraneo	
12SE020	ALTA E MEDIA VALLE DEL SERCHIO
32CT070	CARBONATICO DELL'ELBA ORIENTALE

Corpi Idrici NON A RISCHIO

Nella tabella che segue sono elencati i 10 rimanenti corpi idrici **non a rischio** risultati in **stato buono**. L'analisi delle **tendenze** non ha dato anche qui **alcun esito**.

Corpo Idrico Sotterraneo	
11AR042	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO E CASENTINO - ZONA AREZZO
12SE030	CARBONATICO DELLA VAL DI LIMA E SINISTRA SERCHIO
21MA010	MAGRA
32CT910	CARBONATICO DEI MONTI DI CAMPIGLIA
99MM030	MONTAGNOLA SENESE E PIANA DI ROSIA
99MM041	CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA VALPIANA, POGGIO ROCCHINO
99MM933	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD-ORIENTALE - ZONA MONTI D'OLTRE SERCHIO
99MM940	MACIGNO DELLA TOSCANA SUD-OCCIDENTALE
99MM941	FLISCH D'OTTONE
99MM942	VERRUCANO DEI MONTI PISANI

6 MONITORAGGIO AMBIENTALE E INQUINAMENTO DIFFUSO

La normativa vigente (D.lgs 152/06 — parte IV — Titolo V) fornisce ai fini della disciplina sulle bonifiche dei siti contaminati, una definizione di "sito" che comprendere le acque sotterranee (art. 240, comma 1, D.Lgs 152/06).

Come noto, i processi di risanamento prevedono procedimenti differenziati in relazione alla natura "giuridica" della fonte di inquinamento ed in particolare:

- procedimenti amministrativi ex art. **242** D.Lgs 152/2006 nelle situazioni di inquinamento da fonte "puntuale" antropica, più o meno estesa, con obbligo di risanamento a carico dei soggetti inquinatori, pubblici o privati. Per l'omessa bonifica sono previste esplicite sanzioni penali.
- la redazione di piani regionali ex art. **239**, comma 3, D.Lgs 152/06 nei casi di inquinamento diffuso¹², antropico o naturale, imputabili alla collettività indifferenziata

ARPAT, attraverso l'attività di monitoraggio dei corpi idrici sotterranei, viene a conoscenza di situazioni di qualità delle acque di falda "non conformi" alla Tabella 2 dell'allegato 5 alla parte IV titolo V del D.Lgs 152/2006 "Concentrazioni soglia di contaminazione nelle acque sotterranee".

Le sostanze concorrenti alla definizione dello stato chimico per le quali sono definite concentrazioni soglia di contaminazione per la normativa delle bonifiche sono 48 a cui si aggiungono due ulteriori corrispondenze¹³ date dalle sommatorie IPA e composti organoalogenati.

Per la gestione di questi casi di non conformità ARPAT fin dal 2007 si è dotata di una specifica circolare con Determinazione del Direttore Tecnico n° 1 del 19/1/2007 relativa a "Gestione delle informazioni e procedure operative in materia di inquinamento diffuso" che disciplina le distinte modalità di accertamento e comunicazione agli enti competenti.

Ulteriori indicazioni procedurali derivano da una successiva Circolare del Direttore Tecnico n° 1/2015 relativa a "Siti contaminati - indirizzi per le attività iniziali di tutela della salute".

¹² In tema di inquinamento diffuso il Sistema Nazionale di Protezione Ambientale ha prodotto nel 2017 una linea guida specifica <http://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/pubblicazioni-del-sistema-agenziale/criteri-per-la-elaborazione-di-piani-di-gestione-dell2019inquinamento-diffuso>

¹³ Nel monitoraggio una soglia di 10 µg/L è attribuita alla sommatoria TCE+PCE mentre nelle bonifiche la stessa soglia è riferita da più generale sommatoria organoalogenati nelle bonifiche, mentre per quanto riguarda gli IPA nella bonifiche è indicata una ulteriore soglia di 0,1 µg/L per la sommatoria delle sostanze, comunque determinate e normate singolarmente nel monitoraggio, benzo(b)fluorantene, benzo(k)fluorantene, benzo(ghi)perilene e indeno(1,2,3-c,d)pirene.

Sulla base delle indicazioni contenute nelle suddette circolari, è in atto la ricognizione complessiva delle situazioni di non conformità emerse, per la verifica dell'avvio dei procedimenti necessari e dell'attuazione delle eventuali misure di prevenzione.

7 CONCLUSIONI

Il programma di **monitoraggio chimico** dei corpi idrici sotterranei secondo la DGRT 100/2010 ha previsto nel triennio 2016-2018 l'esame di **65 corpi idrici**, 17 dei quali a rischio e 48 non a rischio, per **435 stazioni** di monitoraggio. Il solo monitoraggio di **sorveglianza** di cadenza triennale ha riguardato **235 stazioni** di **corpi idrici non a rischio**. Il monitoraggio **operativo** di frequenza annuale ha riguardato **146 stazioni** di **corpi idrici a rischio** e **54 stazioni** di corpi idrici non a rischio con **situazioni locali di stato scarso**.

La **percentuale di realizzazione** del **programma** calcolato su di una base di due prelievi annui per stazione, è **superiore al 100%**, includendovi monitoraggi di indagine con frequenze superiori da bimestrali a quadrimestrali su corpi idrici quali l'Amiata, il Costiero tra Cecina e San Vincenzo ed il Metamorfico Apuano. Sono tuttavia mancati, nello specifico e per indisponibilità delle stazioni di monitoraggio, i campionamenti e le conseguenti classificazioni di questo primo triennio per i corpi idrici del Gottero e di Pian d'Alma.

Le classificazioni del triennio 2016-2018 assegnano lo stato scarso da fondo naturale secondo i valori di fondo attribuiti ai diversi corpi idrici da ARPAT (2013, 2015) ed adottati dalla Regione Toscana con DGRT 1185 del 09/12/2015.

Coerentemente con l'approccio indicato dalla Direttiva 2014/80/UE e ripreso dal DMATTM 6/7/2016, in aggiunta ai Valori di Fondo della DGRT 1185/17, cui è stato riconosciuto un livello generale di confidenza medio M, sono stati attribuiti **ulteriori Valori di Fondo** con livello di **confidenza basso (B)** e **molto basso (BB)**, basandosi su indicazioni di letteratura e similarità con risultati statistici di riferimento per il medesimo tipo di falda acquifera.

E' stata applicata la **procedura** indicata dalle recenti "Linee Guida per la valutazione delle tendenze ascendenti e d'inversione degli inquinanti nelle acque sotterranee" di **CNR-SNPA (2017)** indicata dal DMATTM 6 luglio 2016, elaborazione che ha riguardato corpi idrici e parametri qualificati come "a rischio" in ragione di almeno un superamento del 75% dei VS/SQA, nel periodo 2010-2018 che comprende il triennio attuale ed il sessennio precedente. Sono stati così estratti dati relativi a **322 stazioni**, **48 corpi idrici** e **40 parametri**, poi elaborati tramite una routine in R

Nel complesso sono state eseguite **2095 distinte analisi delle tendenze** e riscontrate **203 stazioni in incremento statisticamente significativo**, il **10%**, e soltanto **68**, il **3%**, in **incremento**

ambientalmente significativo. Le verifiche sulle **tendenze d'inversione** a scala di **corpo idrico** sono state **271** ed i casi di **inversione 15**, il **5%**.

Valutando nel complesso, per ciascun parametro, la percentuale di corpi idrici classificati in incremento **ambientalmente significativo** piuttosto che in **inversione**, scaturisce un **quadro di generale miglioramento**.

Le concentrazioni dei **nitrati**, di prevalente origine agricole, **appaiono in deciso miglioramento** con poco meno della **metà dei corpi idrici analizzati in inversione**.

Tra i parametri indicatori di stress quantitativi la **conduttività** ha importanti **percentuali** di corpi idrici in **inversione**, circa 1/4, seguita da **boro** e **cloruri** e quindi da **arsenico** e **ferro** che pure hanno percentuali di corpi idrici in incremento.

Situazioni negative, anche se in **minori percentuali**, si rivelano, invece, per quanto riguarda **ammonio**, **manganese** e, soprattutto, **composti organoalogenati** come triclorometano e tce + pce, dove si **registrano soli incrementi**.

Per la classificazione del triennio 2016-2018 sono state elaborate le medie del triennio per le 435 stazioni dei 65 corpi idrici.

La distribuzione percentuale degli stati chimici, al confronto con la situazione del triennio 2013-2015 mostra una **diminuzione** di corpi idrici in stato **buono** dal **23%** al **18%** ed in stato **buono fondo naturale**, dal **23%** al **11%**.

È **umentata** la percentuale di corpi idrici in stato **buono scarso locale**, dal **36%** al **40%**, così come al percentuale assoluta dello **stato scarso** che si incrementa dal **18%** al **31 %**.

Nell'ambito di un **confronto temporale** esteso, ottenuto dal ricalcolo omogeneo delle classificazioni per un periodo di 14 anni, 2002-2018 e raffrontato all'indicatore della precipitazione media cumulata annua sul territorio regionale, si riscontra il **peggioramento** progressivo per il **triennio più recente 2016-2018**, con una evidente **correlazione** tra periodi con forti **precipitazioni** e incrementi dello stato **scarso**. La prevalenza, nella ricarica, del trasferimento di inquinanti dalla superficie rispetto alla diluizione denuncia, pertanto, ancora una evidente **vulnerabilità**.

Nel dettaglio, si confermano tra gli stati **scarsi dei corpi idrici a rischio** varie situazioni riconducibili a contaminazioni antropiche di tipo **urbano** e/o **industriale** (Firenze 11AR011, Prato 11AR012), contaminazioni antropiche di tipo **agricolo** (falda profonda Chiana 11AR030-1) ed **alterazioni** antropiche del **fondo naturale** possibilmente originate da **stress quantitativi** (falda profonda Chiana 11AR030-1 , Santa Croce 11AR024, Valdelsa 11AR060, Piana del Cornia

32CT020, Pianure Elbane 32CT090).

Particolarmente **critica** appare la situazione della **zona di Prato** con un stato generale del corpo idrico in **incremento ambientalmente significativo** per TCE+PCE e della falda profonda della **Valdichiana** per incremento in **ferro**.

Di rilievo anche l'**incremento** statisticamente significativo della **conduttività** nella **Pianura del Cornia**.

Positive le diffuse **inversioni** dei **nitrati** in molti di questi corpi idrici idrici.

Tra gli stati **scarsi** emersi in **corpi idrici non a rischio** si riscontrano soprattutto contaminazioni diffuse di origine agricola come **fitofarmaci** e **nitrati** e, più generalmente, **alterazioni antropiche** del **fondo naturale** possibilmente originate da uno stato di **stress quantitativo**.

Tendenze di rilievo sono rappresentate dagli **incrementi ambientalmente significativi** di **triclorometano** nella falda profonda della zona di **Pisa**, situazione da meglio approfondire, di **manganese** nella falda profonda del **Bientina** e dell'**ammonio nell'Era**.

Positiva, anche qui, l'**inversione** dei **nitrati** attestatasi nelle vulcaniti di **Pitigliano** e della **conduttività** nella pianura di **Follonica**.

Nei **corpi idrici a rischio** in stato **buono** con **situazioni locali** di stazioni in stato **scarso** le contaminazioni sono di varia origine, in massima parte di origine **agricola** con presenza di **nitrati** e **pesticidi**. Non mancano contaminazioni da **organoalogenati** e alterazioni del fondo naturale da **stress quantitativi**.

Tra le **tendenze** di rilievo sono emersi gli **incrementi** statisticamente significativi del **romo esavalente** nel costiero tra Fine e Cecina, situazione che vista la pericolosità del contaminante per quanto legato al fondo naturale, da tenere sotto controllo.

Positiva **inversione** dei **cloruri** nel costiero tra **Cecina e San Vincenzo** e del **ferro** nel costiero apuo-versiliese.

Tra i numerosi **corpi idrici non a rischio** ancora **buoni** con **situazioni locali** di stato **scarso** si riscontrano contaminazioni di tipo urbano e/o con occorrenza di **organoalogenati**, **cloruro di vinile** in particolare nella **Pianura di Pistoia** oltre a TCE+PCE idrocarburi, agricole con nitrati e pesticidi (glifosate, ampa) e più in generale alterazioni antropiche del fondo naturale più spesso originate da

stress quantitativo ma in alcuni casi derivate anche da **mutate condizioni redox** per contaminazioni di sostanze organiche consumatrici di ossigeno come gli stessi **organoalogenati**.

Tendenze di rilievo sono rappresentate dall'**incremento ambientalmente significativo** dell'**ammonio** nella falda di **Pisa** e del **manganese** nella falda di **Mortaiolo** del **Valdarno inferiore**.

Tra i corpi idrici con stato **buono fondo naturale** un incremento statisticamente significativo in **ferro** è ancora riportato per la **falda profonda** della zona di **Mortaiolo**.

8 BIBLIOGRAFIA

ARPAT (2013) - *Elaborazione dati disponibili relativi al progetto GEOBASI su determinazione dei valori di fondo di sostanze pericolose nelle acque sotterranee con particolare riferimento a metalli pesanti e boro ed agli acquiferi destinati all'estrazione di acqua potabile.* DGRT 1185/2015.

ARPAT (2015) - *Studio per la definizione dei valori di fondo nelle acque sotterranee della Toscana SO₄, Cl, NH₄, Mn, Fe, F, Al, Na (D.Lgs 30/2009 D.Lgs 31/2001).* DGRT 1185/2015.

BIANCARDI G., MANTELLI F., SIGNORINI R., CALÀ P., MARTINES C., LUCAROTTI S., SCARSELLI A. (2009) - *Fonti naturali di Cloroformio nelle Acque* - Bollettino UNIDEA Unione Italiana Esperti Ambientali n° 3/2009

ISPRA (2014) – *Progettazione di reti e programmi di monitoraggio delle acque ai sensi del D.Lgs 152/2006 e relativi decreti attuativi* - ISPRA, Manuali e Linee Guida 116/2014 ISBN: 978-88-448-0677-4

ISPRA, SNPA, IRSA-CNR (2017 a) – *Linea guida recante la procedura da seguire per il calcolo dei valori di fondo nei corpi idrici sotterranei (DM 6 luglio 2016)* - ISPRA, Manuali e Linee Guida 155/2017 ISBN 978-88-448-0830-3

ISPRA, SNPA, IRSA-CNR (2017 b) – *Linea guida per la valutazione delle tendenze ascendenti e d'inversione degli inquinanti nelle acque sotterranee (DM 6 luglio 2016)* - ISPRA, Manuali e Linee Guida 161/2017 ISBN 978-88-448-0844-0