



Sistema Nazionale  
per la Protezione  
dell'Ambiente



**ARPAT**

Agenzia regionale  
per la protezione ambientale  
della Toscana

REGIONE  
TOSCANA

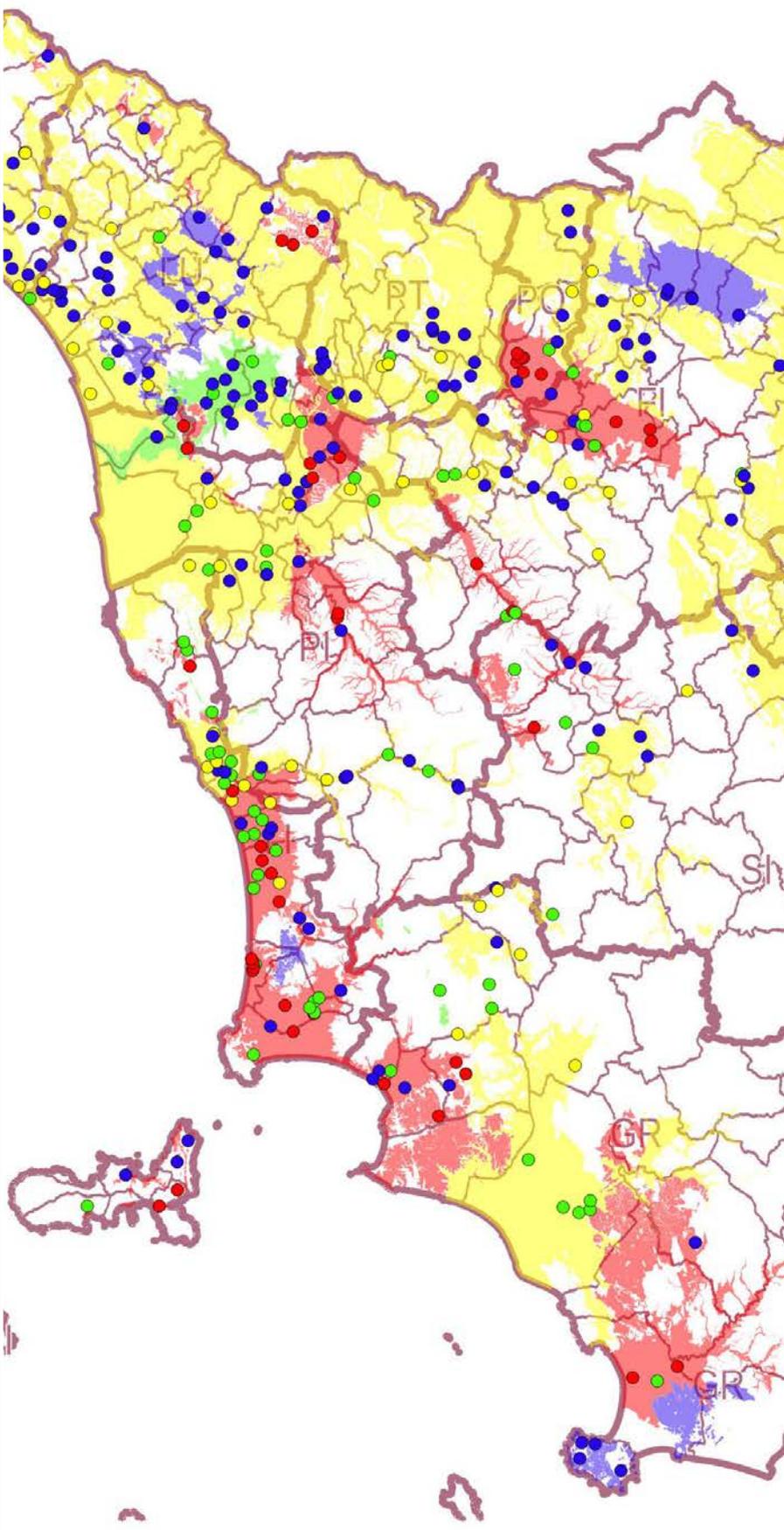


# Monitoraggio Corpi Idrici Sotterranei Risultati 2019-2021

Rete di Monitoraggio  
Acque Sotterranee  
DLgs 152/06  
DLgs 30/09 s.m.i.



Report  
ARPAT



# **Monitoraggio Corpi Idrici Sotterranei Risultati 2019-2021**

**Rete di Monitoraggio  
Acque Sotteranee  
DLgs 152/06  
DLgs 30/09 s.m.i.**

**Firenze, 2022**

**Monitoraggio Corpi Idrici Sotterranei. Risultati 2019-2021**  
**Rete di Monitoraggio Acque Sotterranee, DLgs 152/06, DLgs 30/09 s.m.i.**

A cura di:

*Stefano Menichetti* - ARPAT, Direzione tecnica

Collaboratori per il supporto nelle attività di recupero:

*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.*

Editing e copertina: ARPAT, Settore Comunicazione, informazione e documentazione

ARPAT 2022



**ARPAT - Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana**

Via del Ponte alle Mosse 211 - 50144 Firenze - tel. 055 32061

[www.arpat.toscana.it](http://www.arpat.toscana.it)

## INDICE

INTRODUZIONE.....	6
PROGRAMMA DI MONITORAGGIO CHIMICO.....	7
VALORI DI FONDO NATURALE.....	9
TENDENZE ALL'AUMENTO E PUNTI D'INVERSIONE.....	14
STATO CHIMICO TRIENNIO 2019-2021.....	24
STATO CHIMICO E TENDENZE.....	33
Stato chimico SCARSO.....	33
Corpi Idrici A RISCHIO.....	33
Zona di Prato.....	35
Triclorometano in incremento.....	35
Tricloroetilene e tetracloroetilene in incremento critico.....	36
Nitrati in inversione.....	39
Falda profonda della Chiana.....	41
Ferro e manganese in incremento critico.....	41
Nitrati in inversione.....	43
Nitrati in inversione nel costiero tra Cecina e San Vincenzo.....	46
Conducibilità in incremento nella pianura del Cornia.....	49
Conducibilità in incremento nei costieri dell'Elba.....	51
Corpi Idrici NON A RISCHIO.....	52
Manganese in incremento nelle Cerbaie e falda profonda di Bientina.....	54
Ammonio in incremento critico nelle alluvioni d'Era.....	56
Arsenico in incremento nel carbonatico di Gavorrano.....	57
Stato chimico BUONO scarso localmente.....	58
Corpi Idrici A RISCHIO.....	58

Manganese in incremento critico nella falda profonda di Santa Croce.....	60
Nitrati in inversione nel costiero tra Fine e Cecina.....	62
Corpi idrici NON A RISCHIO.....	64
Ammonio in incremento nella zona di Pisa.....	67
Triclorometano in incremento critico nella falda profonda di Pisa.....	69
Zona di Mortaiolo.....	71
Manganese in incremento critico.....	71
Ammonio in incremento.....	73
Ferro in inversione nella zona di Empoli.....	75
Manganese in incremento nella Valdinievole.....	76
Nitrati in inversione nelle Vulcaniti di Pitigliano.....	78
Arsenico nichel e solfati in incremento nel carbonatico delle Cornate.....	80
Stato chimico BUONO con fondo naturale.....	82
Stato chimico BUONO.....	83
MONITORAGGIO AMBIENTALE E INQUINAMENTO DIFFUSO.....	84
CONCLUSIONI.....	86
BIBLIOGRAFIA.....	90

## INTRODUZIONE

Il rapporto presenta le classificazioni dello stato chimico dei corpi idrici sotterranei significativi della Toscana per il secondo triennio 2019-2021 del piano di monitoraggio sessennale 2016-2021 come da DGRT 100/2010 e DGRT 847/2013 e legislazione nazionale (DLgs 152/06, DLgs 30/2009 s.m.i.) e comunitaria (WFD 2000/60/CE, GWD 2006/118/CE).

Il programma di monitoraggio dei corpi idrici sotterranei prevede per tutti i corpi idrici il monitoraggio di *sorveglianza* eseguito ogni tre anni con ricerca estesa di potenziali inquinanti. Per i corpi idrici classificati *a rischio del non raggiungimento del buono stato chimico* nel 2021 è previsto, inoltre, il monitoraggio *operativo* di frequenza annuale limitato ai parametri critici.

Il rapporto fornisce le classificazioni definitive su base triennale 2019-2021 oltre ad un'analisi completa, per i corpi idrici e relativi parametri a rischio, delle tendenze all'aumento e punti d'inversione dei contaminanti.

Per quanto riguarda l'attribuzione dello stato di *buono con fondo naturale* le classificazioni del triennio 2019-2021 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, parzialmente, 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”<sup>1</sup>.

---

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

## PROGRAMMA DI MONITORAGGIO CHIMICO

Il programma di monitoraggio chimico dei corpi idrici sotterranei secondo la DGRT 100/2010 ha previsto nel triennio 2019-2021 l'esame di 63 corpi idrici, 17 dei quali a rischio e 46 non a rischio secondo le indicazioni del piano di gestione, per un totale di 400 stazioni di monitoraggio.

Il solo monitoraggio di sorveglianza di cadenza triennale ha riguardato tutte le 400 stazioni e in via esclusiva 228 stazioni di corpi idrici non a rischio. In aggiunta al monitoraggio di sorveglianza il monitoraggio operativo di frequenza annuale ha riguardato 143 stazioni di corpi idrici a rischio e 29 stazioni di corpi idrici non a rischio nel complesso ma con 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.

Tabella 1: Programma di monitoraggio 2019-2021

Classificazione	Monitoraggio	Corpi idrici	Stazioni	Campioni	Analisi
Non a rischio	Sola sorveglianza	46	228	486	46.819
	Operativo		29	155	14.489
A rischio	Operativo	17	143	926	93.572
Totali		63	400	1.567	154.880

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.

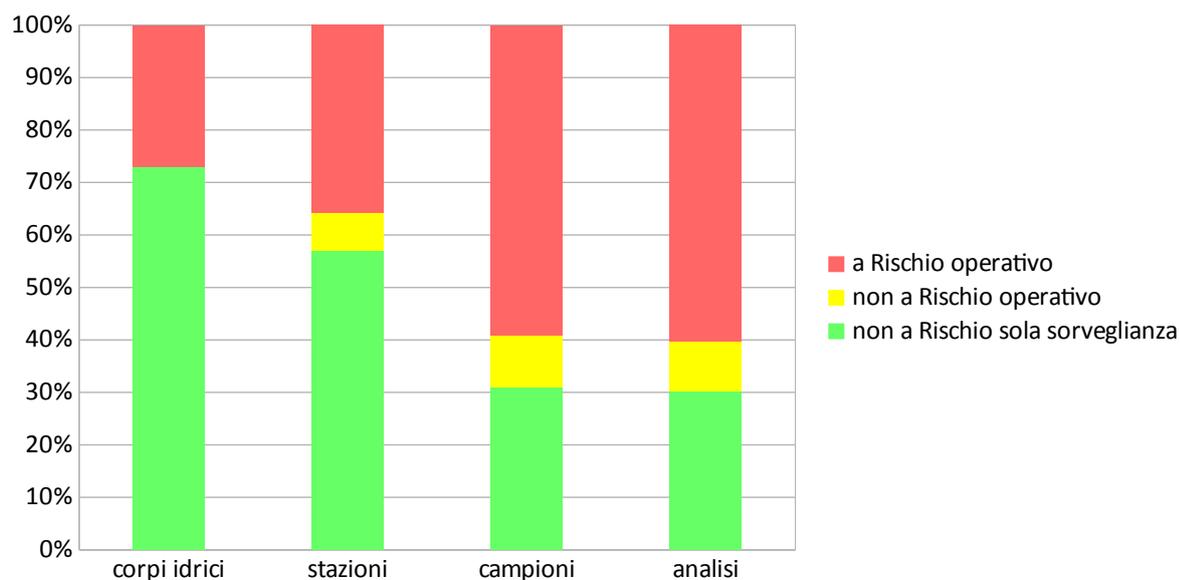


Figura 1: Programma di monitoraggio 2019-2021

La percentuale di realizzazione del programma<sup>2</sup>, in termini di numero di campioni prelevati, è del 105% tenuto conto che frequenze di monitoraggio superiori hanno riguardato alcuni corpi idrici sottoposti a **monitoraggio di indagine** e rappresentati da:

- *AMIATA<sup>3</sup> con frequenze **trimestrali** per lo studio delle tendenze di arsenico;*
- *COSTIERO TRA CECINA E SAN VINCENZO<sup>4</sup> con frequenze da **bimestrali** a **quadrimestrali** per il monitoraggio del pennacchio di contaminazione da composti organoalogenati;*
- *METAMORFICO APUANO<sup>5</sup> con frequenze **trimestrali** fino al 2020 per il Progetto Cave.*

Per motivi di indisponibilità delle stazioni di monitoraggio sono mancati i campionamenti e le conseguenti classificazioni, anche per questo secondo triennio, del corpo idrico di Pian d'Alma.

---

<sup>2</sup> Numero campionamenti (1.567) / numero atteso (228\*2+29\*2\*6+143\*2\*3)

<sup>3</sup> ARPAT 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>

<sup>4</sup> 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>

<sup>5</sup> ARPAT 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>

## VALORI DI FONDO NATURALE

Secondo quanto indicato dal Dlgs 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 DLgs 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<sup>VI</sup> e Cr<sup>tot</sup>), Sb, Se oltre ad As e B (ARPAT, 2013<sup>6</sup>). 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 SO<sub>4</sub>, Cl, NH<sub>4</sub>, Mn, Fe, F, Al, Na, ARPAT (2015)<sup>7</sup>.

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 2019-2021 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 possibili "stime" 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*

---

<sup>6</sup> 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.

<sup>7</sup> ARPAT (2015) - Studio per la definizione dei valori di fondo nelle acque sotterranee della Toscana SO<sub>4</sub>, Cl, NH<sub>4</sub>, Mn, Fe, F, Al, Na (DLgs 30/2009 DLgs 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 precedenti alle LG, un livello generale di confidenza medio M<sup>8</sup>, ulteriori valori di fondo già notati nel precedente report conclusivo del triennio 2013-2015<sup>9</sup> con livello di confidenza basso (B) indicati in grassetto sono stati 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 riconfermata 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.

---

<sup>8</sup> 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;*

<sup>9</sup> 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>

Tabella 2: Valori di Fondo Naturale attribuiti ai corpi idrici nel triennio 19-21 con associati livelli di confidenza: M medio, B basso (grassetto), BB molto basso (corsivo)

CORPO_IDRICO_TIPO	CORPO_IDRICO_ID	CORPO_IDRICO_NOME	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	ANTIMONIO - µg/L	BORO - µg/L	CLORURO - mg/L	FLUORURO - µg/L	IONE AMMONIO - µg/L NH4	SOLFATO - mg/L	TRICLOROMETANO - µg/L	DIBROMOCLOROMETANO - µg/L	BROMODICLOROMETANO - µg/L	
AV	11ar060	ELSA								1,051					946,7	332	0,169			
	11ar070	ERA						0,64		0,116										
	11ar090	PESA								0,25										
	32ct050	CECINA		13								1303	263			349				
	32ct090	PIANURE COSTIERE ELBANE								0,797			941,2			268,5				
CA	11ar110	CARBONATICO DI POGGIO COMUNE														806,5	0,195			
	13te020	CARBONATICO DEL CETONA														260				
	32ct060	CARBONATICO DI GAVORRANO									20					1294	0,26			
	99mm011	CARBONATICO NON METAMORFICO DELLE ALPI APUANE						0,22								507,5	0,241			
	99mm014	CARBONATICO DI S. MARIA DEL GIUDICE E DEI MONTI PISANI														264,3				
	99mm030	MONTAGNOLA SENESE E PIANA DI ROSIA														292,5				
	99mm041	CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA VALPIANA, POGGIO ROCCHINO															0,35			
	99mm042	CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA LE CORNATE, BOCCHEGGIANO, MONTEMURLO		18	44						0,876						1190	0,17		
	99mm910	CARBONATICO DEL CALCARE DI ROSIGNANO														658,5				
DQ	11ar011	PIANA DI FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA FIRENZE								1,38							0,654	0,217	0,267	
	11ar012	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PRATO															0,602			
	11ar013	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PISTOIA								0,321										
	11ar020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA		25,5									260,5		4550					

CORPO_IDRICO_TIPO	CORPO_IDRICO_ID	CORPO_IDRICO_NOME	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	ANTIMONIO - µg/L	BORO - µg/L	CLORURO - mg/L	FLUORURO - µg/L	IONE AMMONIO - µg/L NH4	SOLFATO - mg/L	TRICLOROMETANO - µg/L	DIBROMOCLOROMETANO - µg/L	BROMODICLOROMETANO - µg/L
	11ar020-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA - FALDA PROFONDA								0,095									
	11ar023	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAILO						3		1,462									
	11ar023-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAILO - FALDA PROFONDA	583,5							0,528									
	11ar024	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE		24,5				3,13					431,1		4312,5				
	11ar024-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE - FALDA PROFONDA						1,26		0,285									
	11ar025	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA EMPOLI						0,65		1,227					945				
	11ar026	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA VAL DI NIEVOLE, FUCECCHIO								0,216									
	11ar028	PIANURA DI LUCCA - ZONA DI BIENTINA		14,2						0,158									
	11ar030	VAL DI CHIANA						2,9		1,6			449,5		955				
	11ar030-1	VAL DI CHIANA - FALDA PROFONDA											267,7		1466,7				
	11ar041	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO E CASENTINO - ZONA VALDARNO SUPERIORE								0,159							0,383		
	12se011	PIANURA DI LUCCA - ZONA FREATICA E DEL SERCHIO								0,059								0,45	
	31om010	PIANURA DI GROSSETO								0,263						488,3			
	31om020	PIANURA DELL'ALBEGNA										3625				735,5			
	32ct010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO				69,7	12	0,51		0,349			403				0,742		

CORPO_IDRICO_TIPO	CORPO_IDRICO_ID	CORPO_IDRICO_NOME	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	ANTIMONIO - µg/L	BORO - µg/L	CLORURO - mg/L	FLUORURO - µg/L	IONE AMMONIO - µg/L NH4	SOLFATO - mg/L	TRICLOROMETANO - µg/L	DIBROMOCLOROMETANO - µg/L	BROMODICLOROMETANO - µg/L
	32ct020	PIANURA DEL CORNIA		26,3						0,103		3156,6	4029,6			471,4			
	32ct021	TERRAZZO DI SAN VINCENZO								0,064							0,318		
	32ct030	COSTIERO TRA FINE E CECINA					10,9	1,01		0,594					610,8	330,2			
	32ct040	PIANURA DI FOLLONICA		16,1									1214						
	33tn010	VERSILIA E RIVIERA APUANA								0,842			402,1		1488,8		0,632		
LOC_AR	99mm932	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD-ORIENTALE - ZONA MONTE ALBANO								0,074									
LOC_OF	99mm920	OFIOLITICO DI GABBRO					13,5												
VU	23fi010	VULCANITI DI PITIGLIANO		16										2400					
	99mm020	AMIATA		26				1,17		0,061									

## 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. Per aumento significativo dal punto di vista statistico si 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, si 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 prima al 2027 attualmente degli esiti dell'analisi delle tendenze.

Il criterio per la definizione di tendenze 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.

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:

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

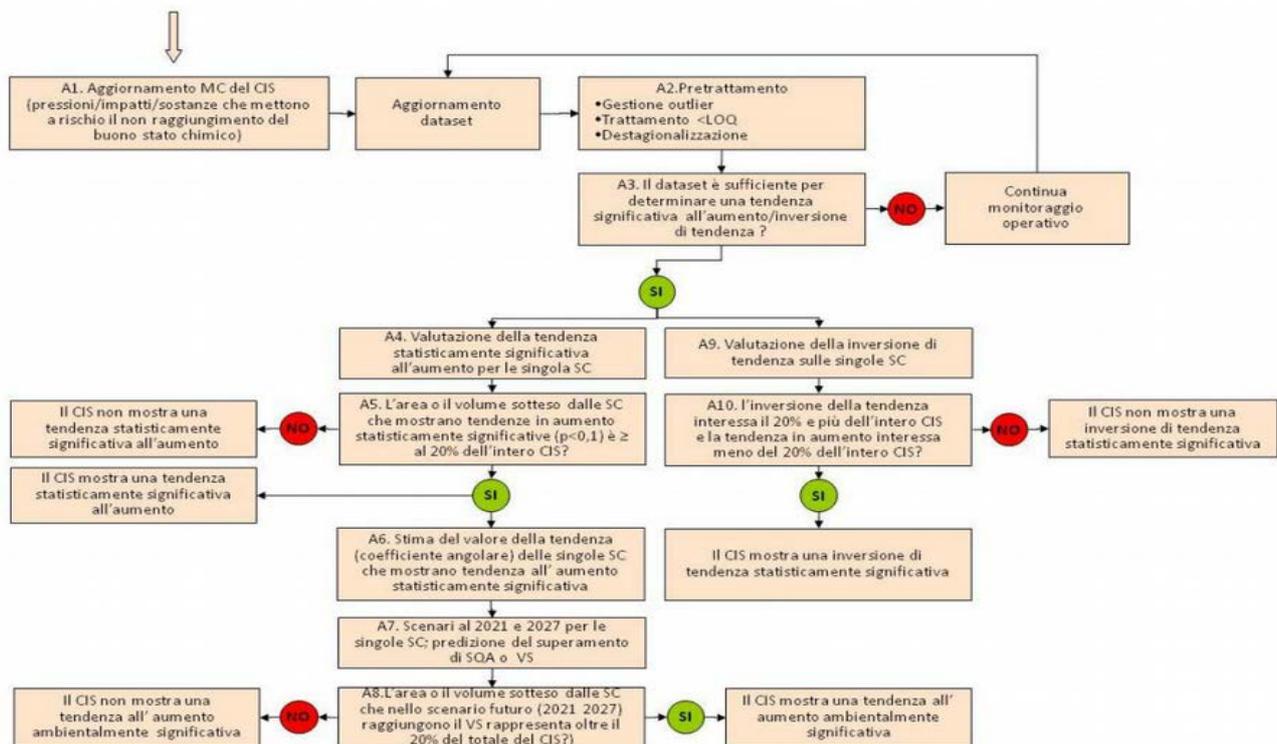


Figura 2: CNR SNPA - MLG 161/17 Schema della procedura per la valutazione delle tendenze ascendenti e d'inversione dei trend inquinanti per i CIS definiti a rischio

In precedenti report di ARPAT<sup>10</sup> nell'applicazione ancora preliminare della LG e limitata a 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 tendenze decrescenti.

Nel presente report, come nel precedente del triennio 2016- 2018 è proposta una rivalutazione delle 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

<sup>10</sup> ARPAT (2018) Monitoraggio corpi idrici sotterranei - Risultati 2013-2015

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

ARPAT (2019) Annuario dei Dati Ambientali 2019 <http://www.arpato.toscana.it/annuario/annuario-2019>

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, già oggetto di condivisione all'interno del Gruppo di lavoro CNR-ISPRA-SNPA e nella stessa rete SNPA.

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 2013. Le stazioni dovevano inoltre disporre, come richiesto dalla LG:

- di almeno otto dati annuali;
- di dati recenti riferiti al triennio 19-21.

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 delle tendenze e indicate come “stazionarie” le serie con una percentuale di medie annue < LQ superiore al 75%.

Gli esiti e relativa simbologia per la rappresentazione su mappa in accordo con la LG sono dunque:

#### Tendenze

- incremento statisticamente significativa
- incremento ambientalmente significativa
- inversione
- stazionaria / decremento

Il dataset estratto consiste in 32829 righe relative alle stesse medie annue per parametro e singola stazione utilizzate per le classificazioni annuali e riguarda 47 corpi idrici, 303 stazioni e 45 parametri.

Le analisi delle tendenze ascendenti su singola stazione sono state 2345, in 264 casi, l'11%, si sono ottenuti incrementi statisticamente significativi ed in 78, 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 832, con 212 casi d'inversione accertati e pari al 25%.

A livello di corpo idrico le verifiche complessive delle tendenze ascendenti sono state 297 con copertura data dalla percentuale di stazioni valutate sul totale delle stazioni del corpo idrico che è risultata varia. In generale per 238 valutazioni, l'83%, si sono realizzate percentuali di copertura superiore al 50%.

Gli incrementi statisticamente significativi dei corpi idrici sono stati in totale 33, l'11%, mentre gli ambientalmente significativi 13, pari al 4%.

Le verifiche sulle tendenze d'inversione a scala di corpo idrico sono state 95 ed i casi di inversione generale 27, il 28%.

Nelle tabelle 3 e 4 seguenti sono riportati i 13 casi di corpi idrici in incremento ambientalmente significativo ed i 27 casi in inversione.

Tabella 3: corpi idrici in incremento ambientalmente significativo

Parametro		Corpo idrico		% stazioni valutate	% stazioni in incremento	% stazioni in incremento ambientalmente significativo
mat/IMMN00	manganese	11ar024-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE - FALDA PROFONDA	40%	100%	100%
mat/OLC0XTET	TCE + PCE	11ar012	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PRATO	88%	57%	57%
mat/INN0N3H	ammonio	11ar023-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAIOLO - FALDA PROFONDA	50%	100%	50%
mat/INN0N3H	ammonio	11ar070	ERA	67%	75%	50%
mat/OLC0X03S	triclorometano	11ar020-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA - FALDA PROFONDA	88%	57%	43%
mat/IMMN00	manganese	11ar027	CERBAIE E FALDA PROFONDA DEL BIENTINA	100%	50%	40%
mat/INCLN10	cloruro	32ct021	TERRAZZO DI SAN VINCENZO	100%	100%	40%
mat/PCOND20	conduttività	32ct021	TERRAZZO DI SAN VINCENZO	100%	80%	40%
mat/OLC0X03S	triclorometano	11ar012	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PRATO	75%	50%	33%
mat/IMAS00	arsenico	32ct060	CARBONATICO DI GAVORRANO	75%	33%	33%
mat/PCOND20	conduttività	32ct060	CARBONATICO DI GAVORRANO	75%	33%	33%
mat/IMFE00	ferro	11ar030-1	VAL DI CHIANA - FALDA PROFONDA	78%	43%	29%
mat/IMMN00	manganese	11ar030-1	VAL DI CHIANA - FALDA PROFONDA	78%	43%	29%

Tabella 4: corpi idrici in inversione

Parametro		Corpo idrico		% stazioni valutate	% stazioni in inversione
mat/INN050	nitrati	32ct040	PIANURA DI FOLLONICA	80%	75%
mat/INN050	nitrati	11ar060	ELSA	50%	75%
mat/IMNA00	sodio	11ar041	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO E CASENTINO - ZONA VALDARNO SUPERIORE	44%	75%
mat/INN050	nitrati	11ar012	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PRATO	88%	71%
mat/INN050	nitrati	11ar011	PIANA DI FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA FIRENZE	83%	70%
mat/INN050	nitrati	32ct030	COSTIERO TRA FINE E CECINA	82%	67%
mat/INS060	solfo	11ar011	PIANA DI FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA FIRENZE	75%	67%
mat/INBO00	boro	32ct020	PIANURA DEL CORNIA	80%	63%
mat/INN050	nitrati	23fi010	VULCANITI DI PITIGLIANO	100%	60%
mat/INN050	nitrati	11ar030-1	VAL DI CHIANA - FALDA PROFONDA	89%	50%
mat/INF0N10	fluoruro	23fi010	VULCANITI DI PITIGLIANO	80%	50%
mat/INN050	nitrati	32ct020	PIANURA DEL CORNIA	80%	50%
mat/PCOND20	conduttività	32ct040	PIANURA DI FOLLONICA	80%	50%
mat/IMFE00	ferro	11ar025	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA EMPOLI	67%	50%
mat/IMNI00	nicel	11ar060	ELSA	50%	50%
mat/INS060	solfo	33tn010	VERSILIA E RIVIERA APUANA	77%	47%
mat/PCOND20	conduttività	33tn010	VERSILIA E RIVIERA APUANA	77%	47%
mat/INCLN10	cloruro	32ct010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	82%	44%
mat/INN050	nitrati	32ct010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	82%	44%
mat/PCOND20	conduttività	32ct010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	82%	44%
mat/IMAS00	arsenico	32ct020	PIANURA DEL CORNIA	80%	38%
mat/WPTOT	pesticidi totali	32ct010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	73%	38%
mat/INN050	nitrati	11ar041	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO E CASENTINO - ZONA VALDARNO SUPERIORE	100%	33%
mat/PCOND20	conduttività	32ct070	CARBONATICO DELL'ELBA ORIENTALE	100%	33%
mat/INCLN10	cloruro	11ar030	VAL DI CHIANA	92%	33%
mat/INN050	nitrati	11ar030	VAL DI CHIANA	92%	33%
mat/INCLN10	cloruro	11ar011	PIANA DI FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA FIRENZE	75%	33%

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

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

Parametro	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 sig	% ci in inversione
nitriti	15	14	5	0	11	33%	0%	79%
boro	6	2	0	0	1	0%	0%	50%
cloruro	8	6	4	1	3	50%	13%	50%
conduttività	14	9	6	2	4	43%	14%	44%
solfo	6	5	2	0	2	33%	0%	40%
fluoruro	6	4	2	0	1	33%	0%	25%
pesticidi	6	5	0	0	1	0%	0%	20%
sodio	10	8	6	0	1	60%	0%	13%
nicel	12	9	1	0	1	8%	0%	11%
arsenico	15	12	2	1	1	13%	7%	8%
ferro	29	22	6	1	1	21%	3%	5%
cromo tot	2	2	1	0	0	50%	0%	0%
cromo vi	4	3	2	0	0	50%	0%	0%
ammonio	20	19	7	2	0	35%	10%	0%
manganese	25	19	6	3	0	24%	12%	0%
triclorometano	14	6	3	2	0	21%	14%	0%
TCE+PCE	6	6	1	1	0	17%	17%	0%

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 oltre i tre quarti dei corpi idrici analizzati (11 su 14), si ricorda relativi a situazioni di rischio, in inversione.

Seguono boro e cloruro con la metà, conduttività e solfo con il 44 e 40% rispettivamente e, a seguire, fluoruro, pesticidi totali, sodio, nichel, arsenico e ferro.

Per le stesse sostanze in inversione sono comunque presenti, benché subordinate, condizioni di incremento ambientalmente significativo, in particolare per cloruro, conduttività, arsenico e ferro.

Condizioni di assenza di inversione con percentuali, invece discrete, benché minori, di corpi idrici in incremento ambientalmente significativo, sono riportate nell'ordine per la somma

organoalogenati TCE + PCE (17%), triclorometano (14%), manganese (12%) ed ammonio (35%). Si notano infine soli incrementi statisticamente significativi per i parametri cromo totale e cromo VI con percentuale del 50% (1 su 2) dei corpi idrici verificati

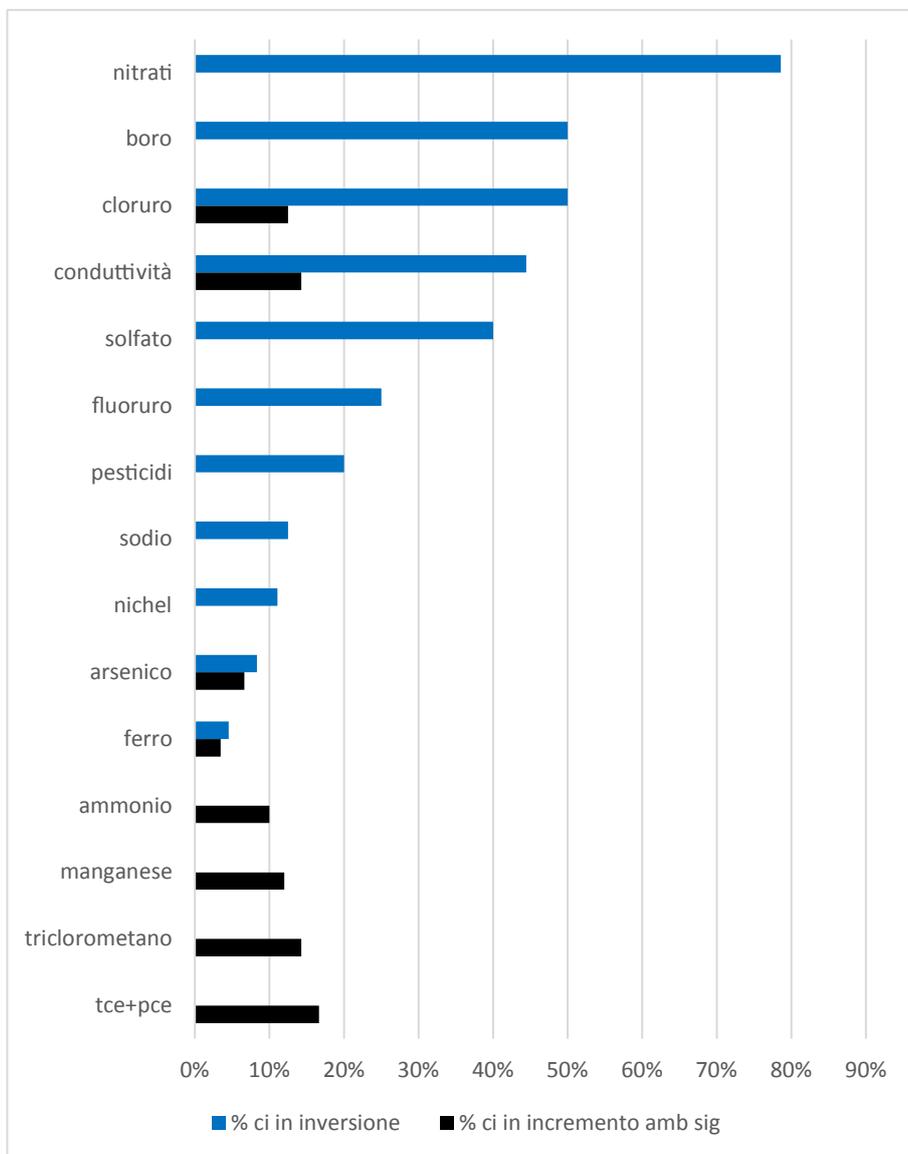
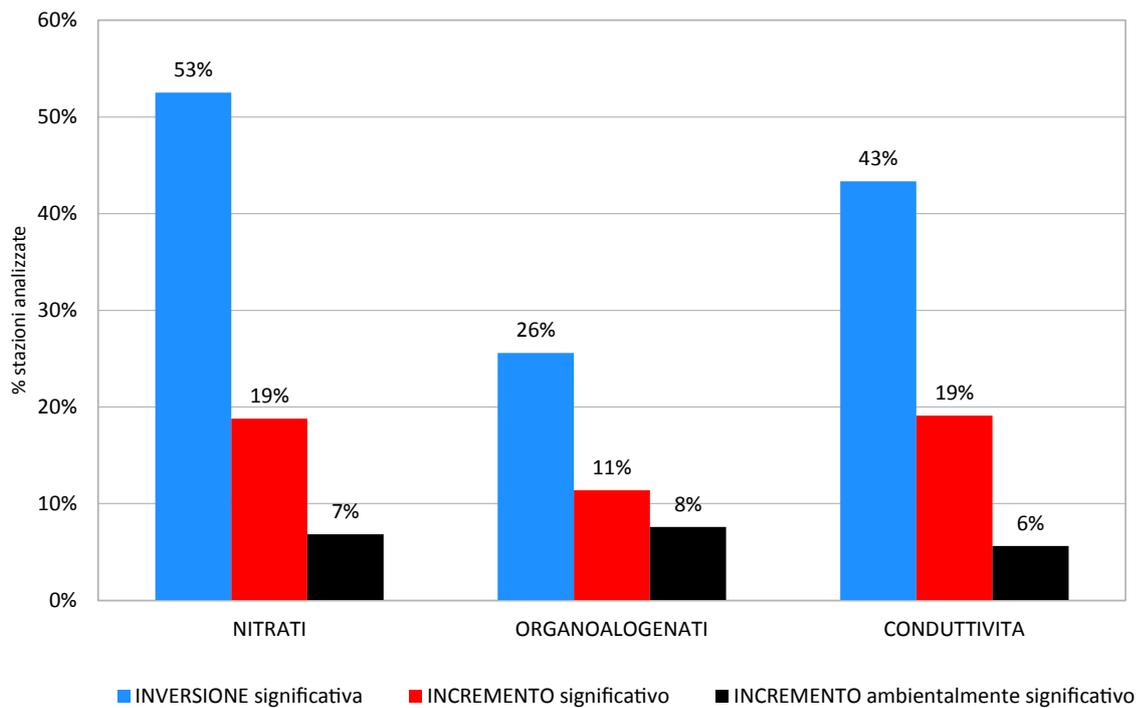


Figura 3: Risultati in sintesi dell'analisi delle tendenze, percentuali di corpi idrici in incremento ambientalmente significativo ed inversione

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 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

par_id	par_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	25	11	0	0	1	0%	0%	9%
mat/IMAS00	ARSENICO - µg/L	128	72	6	4	7	5%	3%	10%
mat/IMCR00	CROMO TOTALE - µg/L	41	33	8	0	5	20%	0%	15%
mat/IMCR60	CROMO VI - µg/L	54	28	11	3	4	20%	6%	14%
mat/IMCU00	RAME - µg/L	1	1	0	0	1	0%	0%	100%
mat/IMFE00	FERRO - mg/L	169	114	27	8	16	16%	5%	14%
mat/IMHG00	MERCURIO - µg/L	67	22	4	1	3	6%	1%	14%
mat/IMMN00	MANGANESE - mg/L	146	105	28	12	18	19%	8%	17%
mat/IMNA00	SODIO - mg/L	67	47	30	4	11	45%	6%	23%
mat/IMNI00	NICHEL - µg/L	97	49	9	1	6	9%	1%	12%
mat/IMPB00	PIOMBO - µg/L	92	44	3	0	3	3%	0%	7%
mat/IMSB00	ANTIMONIO - µg/L	3	1	0	0	1	0%	0%	100%
mat/IMSE00	SELENIO - µg/L	10	0	3	0	1	30%	0%	
mat/INBO00	BORO - µg/L	32	12	1	0	6	3%	0%	50%
mat/INCLN10	CLORURO - mg/L	67	49	21	2	16	31%	3%	33%
mat/INFON10	FLUORURO - µg/L	32	16	5	1	3	16%	3%	19%
mat/INN030	NITRITO - µg/L NO <sub>2</sub>	58	30	0	0	1	0%	0%	3%
<b>mat/INN050</b>	<b>NITRATI - mg/L NO<sub>3</sub></b>	<b>118</b>	<b>99</b>	<b>22</b>	<b>8</b>	<b>52</b>	<b>19%</b>	<b>7%</b>	<b>53%</b>
mat/INN0N3H	IONE AMMONIO - µg/L NH <sub>4</sub>	146	116	30	13	13	21%	9%	11%
mat/INS060	SOLFATO - mg/L	63	41	9	1	17	14%	2%	41%
mat/OLC0X03S	TRICLOROMETANO - µg/L	115	40	14	5	3	12%	4%	8%
mat/OLC0X06S	1,2-DICLOROETANO - µg/L	8	0	0	0	1	0%	0%	
mat/OLC0X31Y	CLORURO DI VINILE - µg/L	43	1	4	2	2	9%	5%	200%
mat/OLC0X33S	1,2-DICLOROETILENE - µg/L	39	1	0	0	2	0%	0%	200%
<b>mat/OLC0XTET</b>	<b>TETRACLOROETILENE - TRICLOROETILENE SOMMA - µg/L</b>	<b>79</b>	<b>43</b>	<b>9</b>	<b>6</b>	<b>11</b>	<b>11%</b>	<b>8%</b>	<b>26%</b>
mat/OLCXX22S	DIBROMOCLOROMETANO - µg/L	102	34	2	2	2	2%	2%	6%
mat/OLCXX23S	BROMODICLOROMETANO - µg/L	77	25	1	0	1	1%	0%	4%
mat/ORGIDR	IDROCARBURI TOTALI - µg/L N-Esano	58	0	0	0	1	0%	0%	
<b>mat/PCOND20</b>	<b>CONDUTTIVITÀ (A 20°C) - µS/cm a 20°C</b>	<b>89</b>	<b>60</b>	<b>17</b>	<b>5</b>	<b>25</b>	<b>19%</b>	<b>6%</b>	<b>42%</b>
mat/WA0160E00C0N	atrazina - µg/L	19	9	0	0	1	0%	0%	11%
mat/WA0180E00C0N	atrazina, deisopropil- - µg/L	30	7	0	0	1	0%	0%	14%
mat/WA04600B000N	carbendazim - µg/L	21	0	0	0	1	0%	0%	
mat/WA0710E00C0N	clortoluron - µg/L	11	0	0	0	1	0%	0%	
mat/WA1571000C0N	imidacloprid - µg/L	5	0	0	0	1	0%	0%	
mat/WA2050E00C0N	oxadiazon - µg/L	5	3	0	0	1	0%	0%	33%
mat/WA2100E00C0N	oxyfluorfen - µg/L	26	11	0	0	1	0%	0%	9%
mat/WA2140E0A00N	pendimetalin - µg/L	26	17	0	0	1	0%	0%	6%
mat/WA2590E00C0N	simazina - µg/L	21	17	0	0	1	0%	0%	6%
mat/WA2720E00C0N	terbutilazina, desetil- - µg/L	32	23	0	0	1	0%	0%	4%
mat/WA2950E0000N	trifluralin - µg/L	4	0	0	0	1	0%	0%	
mat/WA34300B0C0N	fenhexamid - µg/L	17	0	0	0	1	0%	0%	
mat/WC06200B0C00	ESACLOROBUTADIENE - µg/L	18	8	0	0	1	0%	0%	13%
mat/WPTOT	PESTICIDI TOTALI - µg/L	63	38	0	0	8	0%	0%	21%
mat/XIPBAPIRW	BENZO [A] PIRENE - µg/L	1	0	0	0	1	0%	0%	
mat/XPCB_TOT	PCB - µg/L	19	0	0	0	1	0%	0%	

Nella figura seguente sono rappresentati gli indicatori delle tendenze per i parametri maggiormente rilevanti quali nitrati, organoalogenati e conduttività. Si può notare, confrontando la figura 3 e le tabelle 5 e 6, come il dato delle stazioni in inversione sia incoraggiante anche per quei parametri, come gli organoalogenati che non rappresentano ancora, a scala di corpo idrico, definitivi segnali di inversione.



*Figura 4: indicatori delle tendenze, trend rappresentano la percentuale di stazioni i cui trend delle concentrazioni medie annuali di parametri maggiormente significativi sono risultati statisticamente significativi, per incremento o inversione, sul totale delle stazioni monitorate nel triennio 2019-2021 e verificate per i trend .*

## STATO CHIMICO TRIENNIO 2019-2021

Per la classificazione del secondo triennio 2019-2021 sono state elaborate le medie sul periodo dei parametri normati come da DLgs 30/2009 e DMATTM 6/7/16 per tutte le 400 stazioni dei 63 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 2019-2021.

La distribuzione percentuale degli stati chimici ha modeste variazioni in negativo rispetto alla situazione del triennio precedente 2016-2018 come mostrato nel confronto della figura 5.

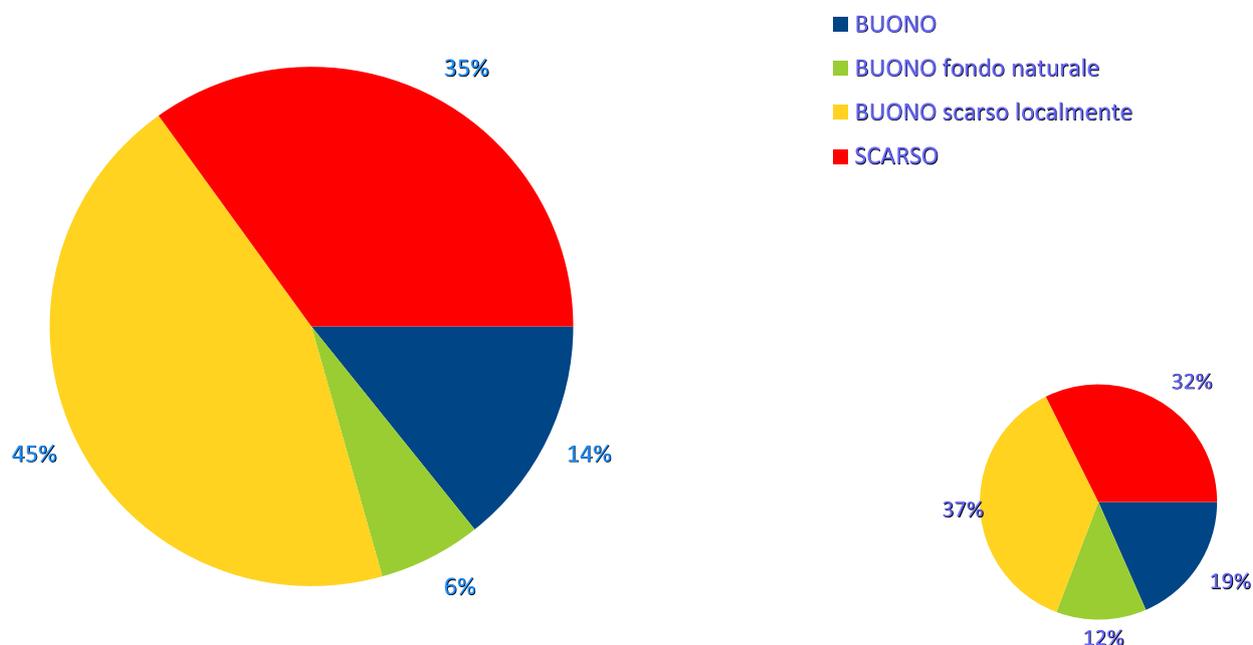


Figura 5: Stati chimici del triennio 2019 - 2021 e confronto con triennio precedente 2016-2018

La percentuale di corpi idrici in stato scarso aumenta dal 32 al 35%, così come diminuisce la percentuale del buono stato dal 19% al 14%. Diminuiscono sensibilmente le condizioni di fondo naturale dal 12% al 6% e, al pari, si incrementano molto le condizioni di buono scarso localmente, dal 37% al 45%.

Ai fini di un confronto temporale esteso, nella figura 6 sono state ricalcolate in modo omogeneo le classificazioni per l'intero periodo 2002-2021, riportando come raffronto anche l'indicatore della precipitazione media cumulata annua sul territorio regionale elaborata dal Servizio Idrologico Regionale.

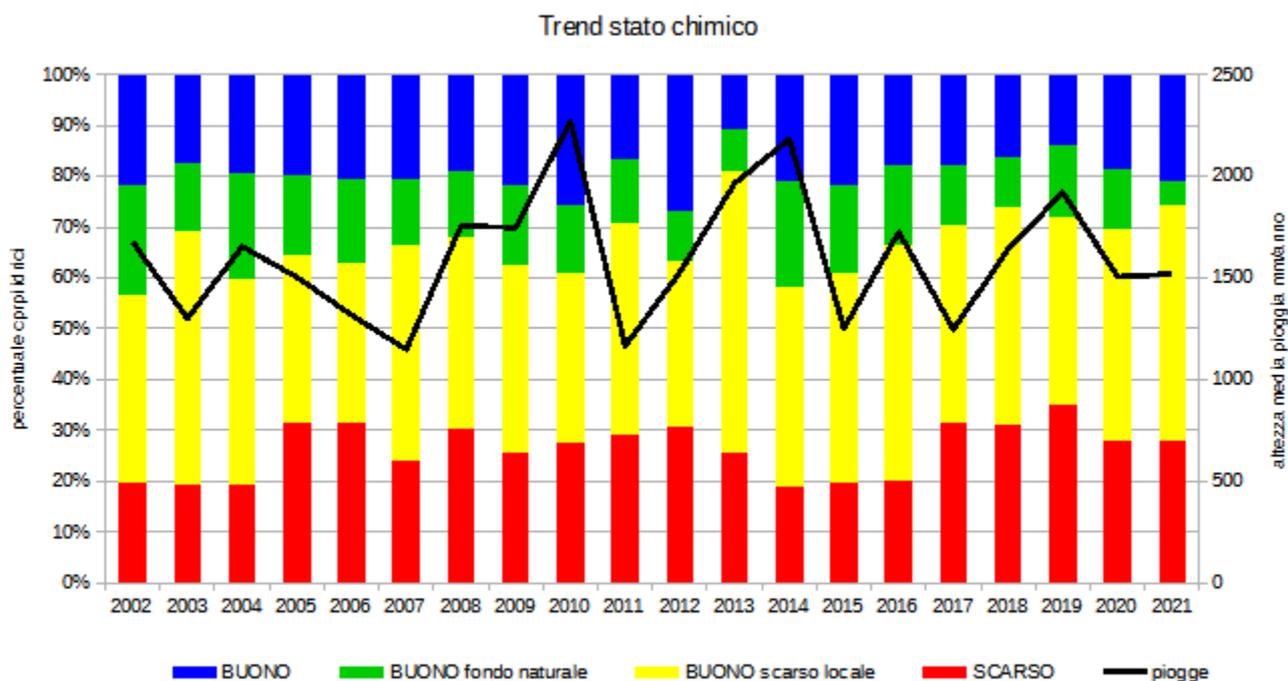


Figura 6: Trend classificazioni 2002-2021

Dal diagramma si nota come il lieve peggioramento nel triennio 2019-2021 pur rientrando nelle oscillazioni del periodo sembra seguire il massimo relativo di precipitazione nel 2019. Nei report precedenti, infatti, è sempre stata messa in evidenza una possibile relazione, anche sfasata, tra incremento degli afflussi ed incremento degli stati scarsi. Soprattutto per le sostanze di origine antropiche, infatti, veicolate dalla superficie in profondità, maggiori flussi di ricarica determinano anche una maggiore presa in carico delle sostanze ancora presenti nelle fonti primarie o secondarie presenti in superficie o nei primi orizzonti. Disponendo oramai di una serie temporale consistente è stata così valutata statisticamente una possibile cross-correlazione tra piogge, dunque entità della ricarica, ed incremento degli stati scarsi.

Nella figura 7 sono riportati i grafici di autocorrelazione delle due variabili, precipitazione e percentuale degli stati scarsi in s.l. (Scarso + Buono scarso localmente). Si apprezza in ambedue i casi una periodicità di 5 - 6 anni.

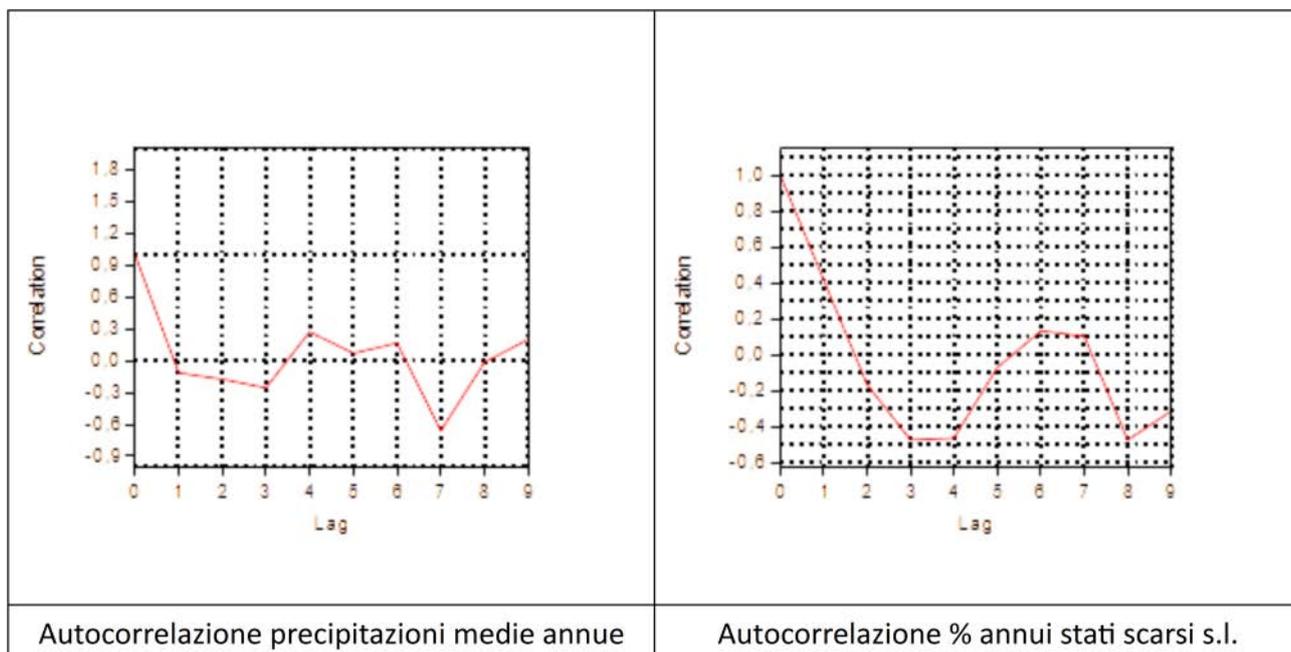
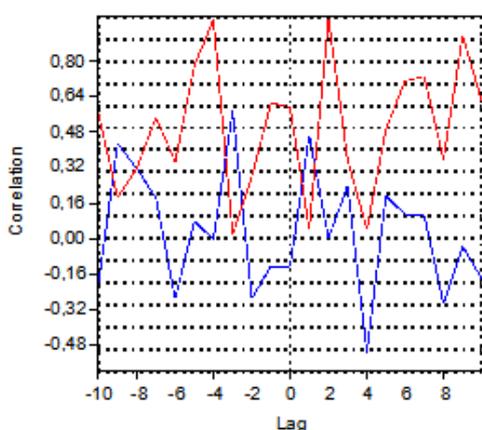


Figura 7: Grafici di autocorrelazione per le variabili precipitazione e stati scarsi s.l.

Se le stesse variabili sono valutate, infine, in un grafico di cross correlazione come in figura 8, è possibile quantificare un tempo di ritardo, per l'incremento degli stati scarsi come possibile conseguenza di un aumento delle piogge, statisticamente significativo e pari ad **un anno**. Lo stesso grafico conferma, inoltre, la ciclicità prima vista per un semiperiodo di tre anni.



Lag	Correlation	p
0	-0,1272	0,59307
1	<b>0,46623</b>	<b>0,044215</b>
2	0,001086	0,99659
3	0,23911	0,35533
4	<b>-0,51333</b>	<b>0,041985</b>
5	0,19159	0,49396
6	0,10879	0,71122
7	0,10531	0,73205
8	-0,29291	0,35552
9	-0,035318	0,91789
10	-0,17965	0,61946

Figura 8: Grafici di cross-correlazione tra le variabili precipitazione e stati scarsi s.l. (linea blu coefficiente di correlazione linea rossa blu probabilità statistica).

Tabella 7: Stati chimici del triennio 19-21

distretto	complesso	rischio	stazioni	periodo	stato chimico	corpo idrico		sostanze
ITC Arno	DQ	a rischio	12	2019 - 2021	SCARSO	11ar011	PIANA DI FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA FIRENZE	triclorometano
ITC Arno	DQ	a rischio	8	2019 - 2021	SCARSO	11ar012	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PRATO	nitriti, triclorometano, tetracloroetilene-tricloroetilene somma
ITC Arno	DQ	a rischio	9	2019 - 2021	SCARSO	11ar030-1	VAL DI CHIANA - FALDA PROFONDA	ferro, manganese, sodio, nitrito
ITC Arno	AV	a rischio	8	2019 - 2021	SCARSO	11ar060	ELSA	ferro
ITC Toscana Costa	DQ	a rischio	22	2019 - 2021	SCARSO	32ct010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	nitriti
ITC Toscana Costa	DQ	a rischio	10	2019 - 2021	SCARSO	32ct020	PIANURA DEL CORNIA	conduttività
ITC Toscana Costa	DQ	a rischio	5	2019 - 2021	SCARSO	32ct021	TERRAZZO DI SAN VINCENZO	cloruro, nitriti
ITC Toscana Costa	CA	a rischio	3	2019 - 2021	SCARSO	32ct070	CARBONATICO DELL'ELBA ORIENTALE	ferro, manganese
ITC Toscana Costa	AV	a rischio	4	2019 - 2021	SCARSO	32ct090	PIANURE COSTIERE ELBANE	ferro, sodio, conduttività
ITC ITD Multibacino	CA	a rischio	2	2019 - 2021	SCARSO	99mm014	CARBONATICO DI S. MARIA DEL GIUDICE E DEI MONTI PISANI	mercurio
ITC Arno	DQ	non a rischio	4	2019	SCARSO	11ar023-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAIOLO - FALDA PROFONDA	ferro, ione ammonio
ITC Arno	DQ	non a rischio	10	2020	SCARSO	11ar027	CERBAIE E FALDA PROFONDA DEL BIENTINA	manganese
ITC Arno	DQ	non a rischio	13	2019 - 2021	SCARSO	11ar030	VAL DI CHIANA	ione ammonio
ITC Arno	AV	non a rischio	6	2019 - 2021	SCARSO	11ar070	ERA	ione ammonio
ITC Arno	CA	non a rischio	3	2021	SCARSO	11ar110	CARBONATICO DI POGGIO COMUNE	triclorometano
ITD Serchio	CA	non a rischio	8	2020	SCARSO	12se030	CARBONATICO DELLA VAL DI LIMA E SINISTRA SERCHIO	mercurio

distretto	complesso	rischio	stazioni	periodo	stato chimico	corpo idrico		sostanze
ITC Ombrone	DQ	non a rischio	4	2019	SCARSO	31om020	PIANURA DELL'ALBEGNA	boro, cloruro, conduttività
ITC Toscana Costa	DQ	non a rischio	5	2019 - 2021	SCARSO	32ct040	PIANURA DI FOLLONICA	mercurio, sodio
ITC Toscana Costa	CA	non a rischio	4	2021	SCARSO	32ct060	CARBONATICO DI GAVORRANO	arsenico, conduttività
ITC Multibacino	LOC_OF	non a rischio	3	2021	SCARSO	99mm920	OFIOLITICO DI GABBRO	ferro, manganese
ITC Multibacino	LOC_AR	non a rischio	3	2019	SCARSO	99mm940	MACIGNO DELLA TOSCANA SUD-OCCIDENTALE	ferro, manganese
ITC Multibacino	LOC_AR	non a rischio	1	2019	SCARSO	99mm950	GOTTERO	ferro, piombo
ITC Arno	DQ	a rischio	7	2019 - 2021	BUONO scarso localmente	11ar024	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE	manganese, idrocarburi totali
ITC Arno	DQ	a rischio	5	2019 - 2021	BUONO scarso localmente	11ar024-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE - FALDA PROFONDA	manganese, nichel
ITC Arno	DQ	a rischio	9	2019 - 2021	BUONO scarso localmente	11ar041	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO E CASENTINO - ZONA VALDARNO SUPERIORE	boro, tetracloroetilene-tricloroetilene somma, dibromoclorometano, bromodichlorometano
ITC Toscana Costa	DQ	a rischio	11	2019 - 2021	BUONO scarso localmente	32ct030	COSTIERO TRA FINE E CECINA	nitriti, ione ammonio
ITC ITD Multibacino	DQ	a rischio	22	2019 - 2021	BUONO scarso localmente	33tn010	VERSILIA E RIVIERA APUANA	arsenico, cromo vi, ferro, piombo, ione ammonio, solfato, tetracloroetilene-tricloroetilene somma, atrazina, pcb
ITC ITE Multibacino	VU	a rischio	11	2019 - 2021	BUONO scarso localmente	99mm020	AMIATA	esaclorobutadiene, benzo [a] pirene
ITC Arno	DQ	non a rischio	8	2019 - 2021	BUONO scarso localmente	11ar013	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PISTOIA	ferro, cloruro di vinile
ITC Arno	DQ	non a rischio	6	2019 - 2020	BUONO scarso localmente	11ar020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA	ione ammonio

distretto	complesso	rischio	stazioni	periodo	stato chimico	corpo idrico		sostanze
ITC Arno	DQ	non a rischio	8	2019 - 2021	BUONO scarso localmente	11ar020-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA - FALDA PROFONDA	ione ammonio, triclorometano
ITC Arno	DQ	non a rischio	9	2019 - 2021	BUONO scarso localmente	11ar023	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAIOLO	manganese, ione ammonio
ITC Arno	DQ	non a rischio	6	2020	BUONO scarso localmente	11ar025	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA EMPOLI	ferro, nichel, ione ammonio
ITC Arno	DQ	non a rischio	12	2019 - 2021	BUONO scarso localmente	11ar026	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA VAL DI NIEVOLE, FUCECCHIO	ferro, manganese, cloruro di vinile, 1,2-dicloroetilene, tetracloroetilene-tricloroetilene somma
ITC Arno	DQ	non a rischio	7	2019 - 2021	BUONO scarso localmente	11ar028	PIANURA DI LUCCA - ZONA DI BIENTINA	ione ammonio, cloruro di vinile
ITC Arno	DQ	non a rischio	5	2019 - 2021	BUONO scarso localmente	11ar043	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO E CASENTINO - ZONA CASENTINO	manganese
ITC Arno	CA	non a rischio	7	2021	BUONO scarso localmente	11ar080	CARBONATICO DI MONTE MORELLO	esaclorobutadiene
ITC Arno	AV	non a rischio	5	2019	BUONO scarso localmente	11ar090	PESA	ferro
ITC Arno	CA	non a rischio	6	2021	BUONO scarso localmente	11ar100	CARBONATICO DELLA CALVANA	piombo, esaclorobutadiene
ITE Tevere	DQ	non a rischio	5	2020	BUONO scarso localmente	13te010	VALTIBERINA TOSCANA	manganese, nitrito
ITE Fiora	VU	non a rischio	5	2020	BUONO scarso localmente	23fi010	VULCANITI DI PITIGLIANO	nitriti
ITC Ombrone	DQ	non a rischio	13	2019 - 2021	BUONO scarso localmente	31om010	PIANURA DI GROSSETO	triclorometano
ITC Toscana Costa	AV	non a rischio	7	2020	BUONO scarso localmente	32ct050	CECINA	cromo vi, cloruro

distretto	complesso	rischio	stazioni	periodo	stato chimico	corpo idrico		sostanze
ITC ITD Multibacino	CA	non a rischio	13	2019 - 2021	BUONO scarso localmente	99mm011	CARBONATICO NON METAMORFICO DELLE ALPI APUANE	manganese, piombo
ITC ITD Multibacino	CA	non a rischio	11	2019 - 2021	BUONO scarso localmente	99mm013	CARBONATICO METAMORFICO DELLE ALPI APUANE	mercurio, piombo
ITC Multibacino	CA	non a rischio	6	2019 - 2021	BUONO scarso localmente	99mm030	MONTAGNOLA SENESE E PIANA DI ROSIA	triclorometano
ITC Multibacino	CA	non a rischio	8	2021	BUONO scarso localmente	99mm042	CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA LE CORNATE, BOCCHEGGIANO, MONTEMURLO	arsenico, ferro, mercurio, nichel, solfato, conduttività, benzo [a] pirene, benzo[b]fluorantene, dibenzo [a,h] antracene
ITC ITD ITE Multibacino	LOC_AR	non a rischio	13	2019 - 2021	BUONO scarso localmente	99mm931	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD- ORIENTALE - ZONA DORSALE APPENNINICA	mercurio, dibromoclorometano
ITC Multibacino	LOC_AR	non a rischio	6	2019	BUONO scarso localmente	99mm932	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD- ORIENTALE - ZONA MONTE ALBANO	ferro, manganese
ITC Multibacino	LOC_AR	non a rischio	7	2019	BUONO scarso localmente	99mm934	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD- ORIENTALE - ZONA MONTI DEL CHIANTI	manganese, ione ammonio
ITD Serchio	DQ	non a rischio	13	2019 - 2021	BUONO fondo naturale	12se011	PIANURA DI LUCCA - ZONA FREATICA E DEL SERCHIO	manganese, dibromoclorometano
ITE Tevere	CA	non a rischio	5	2020	BUONO fondo naturale	13te020	CARBONATICO DEL CETONA	solfato
ITC Multibacino	CA	non a rischio	1	2021	BUONO fondo naturale	99mm041	CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA VALPIANA, POGGIO ROCCHINO	triclorometano
ITC Multibacino	CA	non a rischio	1	2019	BUONO fondo naturale	99mm910	CARBONATICO DEL CALCARE DI ROSIGNANO	solfato

distretto	complesso	rischio	stazioni	periodo	stato chimico	corpo idrico		sostanze
ITD Serchio	DQ	a rischio	4	2019 - 2021	BUONO	12se020	ALTA E MEDIA VALLE DEL SERCHIO	
ITC Arno	DQ	non a rischio	6	2020	BUONO	11ar042	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO E CASENTINO - ZONA AREZZO	
ITC Arno	DQ	non a rischio	6	2019 - 2021	BUONO	11ar050	SIEVE	
ITC Magra	AV	non a rischio	5	2020	BUONO	21ma010	MAGRA	
ITC Ombrone	CA	non a rischio	7	2020	BUONO	31om030	CARBONATICO DELL'ARGENTARIO E ORBETELLO	
ITC Toscana Costa	CA	non a rischio	2	2021	BUONO	32ct910	CARBONATICO DEI MONTI DI CAMPIGLIA	
ITC ITD Multibacino	LOC_AR	non a rischio	2	2019	BUONO	99mm933	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD-ORIENTALE - ZONA MONTI D'OLTRE SERCHIO	
ITC Multibacino	LOC_AR	non a rischio	1	2021	BUONO	99mm941	FLISCH D'OTTONE	
ITD Multibacino	LOC_AR	non a rischio	1	2021	BUONO	99mm942	VERRUCANO DEI MONTI PISANI	

corpi idrici sotterranei e stazioni  
2019-2021

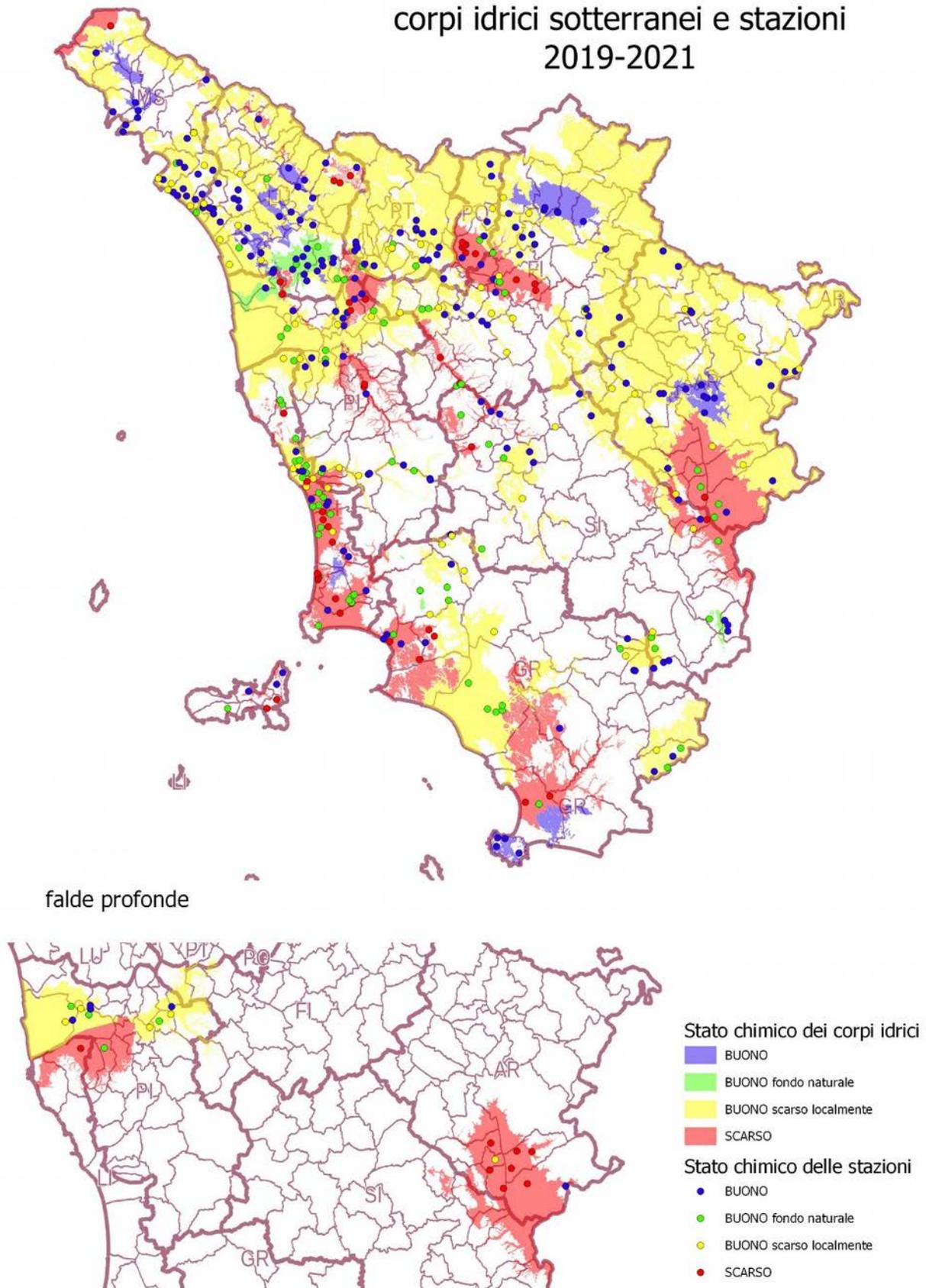


Figura 9: Stati chimici triennio 19-21

## STATO CHIMICO E TENDENZE

Nei paragrafi successivi sono sommariamente descritti e commentati gli stati chimici dei corpi idrici monitorati tenuto conto delle tendenze relative agli stessi parametri responsabili di stati chimici scarsi.

### Stato chimico SCARSO

I corpi idrici in stato scarso sono in totale 20, 10 già identificati come a rischio ed ulteriori 12 come non a rischio.

#### Corpi Idrici A RISCHIO

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

- contaminazioni antropiche di tipo urbano e/o industriale (11ar011, 11ar012) con occorrenza di composti organoalogenati e nitrati di origine civile;
- contaminazioni antropiche di tipo agricolo (11ar030-1, 32ct010, 32ct021) 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, sodio, conduttività (11ar030-1, 11ar060, 32ct020 32ct090)

Tabella 8: Stato SCARSO corpi idrici a rischio

Corpo idrico		Parametri
11ar011	PIANA DI FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA FIRENZE	triclorometano
11ar012	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PRATO	nitrati, triclorometano, tetracloroetilene-tricloroetilene somma
11ar030-1	VAL DI CHIANA - FALDA PROFONDA	ferro, manganese, sodio, nitrito
11ar060	ELSA	ferro
32ct010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	nitrati
32ct020	PIANURA DEL CORNIA	conduttività
32ct021	TERRAZZO DI SAN VINCENZO	cloruro, nitrati
32ct070	CARBONATICO DELL'ELBA ORIENTALE	ferro, manganese
32ct090	PIANURE COSTIERE ELBANE	ferro, sodio, conduttività
99mm014	CARBONATICO DI S. MARIA DEL GIUDICE E DEI MONTI PISANI	mercurio

Di natura più incerta le concentrazioni anomale di mercurio del carbonatico di Santa Maria del Giudice 99mm014 e quelle di triclorometano nel il corpo idrico fiorentino.

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 DLgs 31/2001 (30 µg/L) fa sospettare, per via del contesto fortemente urbanizzato, una probabile contaminazione dalla dispersione di reflui fognari.

In tabella 9 sono riportati gli esiti dell'analisi delle tendenze descritta al paragrafo precedente. Le tendenze relative a parametri responsabili di stati chimici scarsi sono evidenziate in grassetto e di seguito rappresentate e analizzate nel dettaglio.

*Tabella 9: classificazione TENDENZE per corpi idrici a rischio in stato SCARSO*

Corpo idrico sotterraneo		Incremento statisticamente significativo	Incremento ambientalmente significativo	Inversione
11ar011	PIANA DI FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA FIRENZE			Cl NO <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>
11ar012	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PRATO	TCM	TCE+PCE	NO <sub>3</sub>
11ar030-1	VAL DI CHIANA - FALDA PROFONDA	F	Fe Mn	NO <sub>3</sub>
11ar060	ELSA			Ni NO <sub>3</sub>
32ct010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	Na Crtot		Cond <b>NO<sub>3</sub></b> Cl pesticidi
32ct020	PIANURA DEL CORNIA	Na SO <sub>4</sub> <b>Cond</b>		As B NO <sub>3</sub>
32ct021	TERRAZZO DI SAN VINCENZO	Na Hg	<b>Cl</b> Cond	
32ct070	CARBONATICO DELL'ELBA ORIENTALE			Cond
32ct090	PIANURE COSTIERE ELBANE	Cond		
99mm014	CARBONATICO DI S. MARIA DEL GIUDICE E DEI MONTI PISANI	TCM		

## Zona di Prato

Il corpo idrico 11ar012 “*Pianura Firenze Prato Pistoia – zona di Prato*” sviluppato nel conoide pratese ha rivelato due distinte tendenze ascendenti per diverse classi di composti organoalogenati ed una tendenza d’inversione per i nitrati.

### Triclorometano in incremento

Per quanto riguarda il triclorometano o TCM si tratta di tre stazioni nel comune di Prato, delle quali le due più meridionali e centrali al conoide MAT-P241 e MAT-P244 esibiscono un incremento ambientale significativo con valori già adesso superiori di sopra del valore soglia, anche ammettendo un possibile fondo naturale, di 0,7 µg/L.

Per MAT-P456 posta a occidente in posizione laterale la proiezione al 2027 è comunque molto prossima al superamento della soglia.

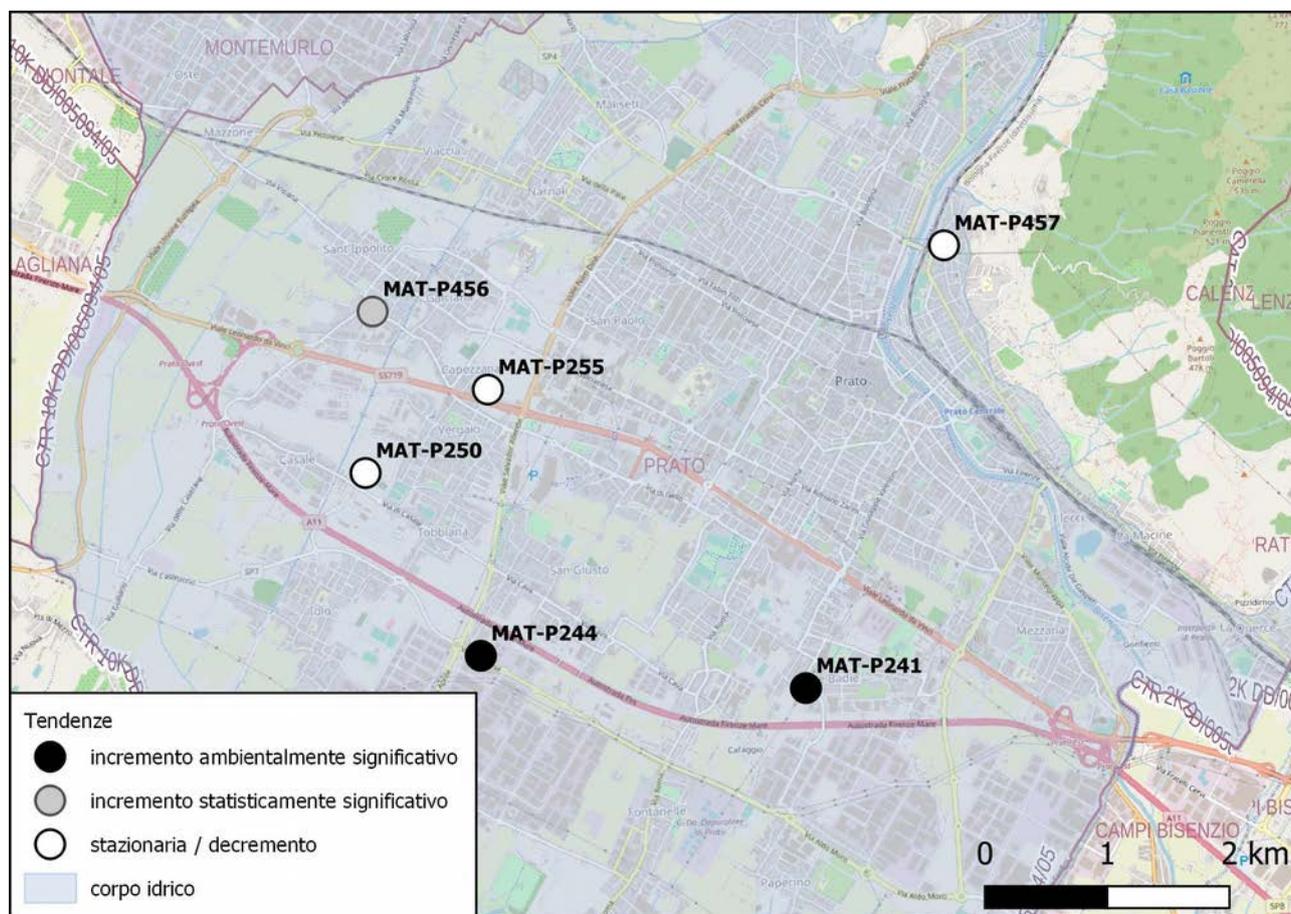


Figura 10: Mappa delle tendenze di triclorometano nella zona di Prato

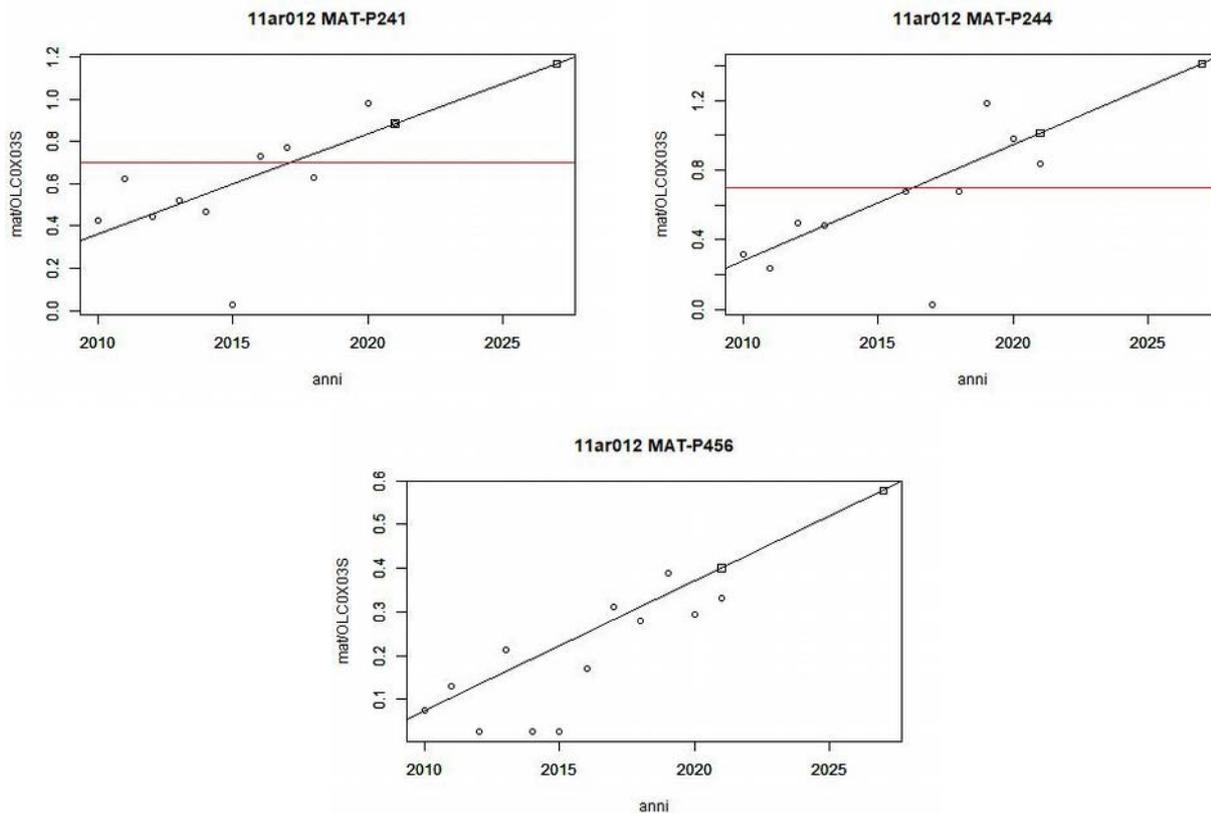


Figura 11: Tendenze ascendenti di triclorometano nella zona di Prato

### Tricloroetilene e tetracloroetilene in incremento critico

La sommatoria TCE + PCE è in incremento, ambientalmente significativo, su 4 delle 8 stazioni nella zona di Prato. Allo stesso tempo, tuttavia, su altrettante stazioni si registra una positiva inversione di tendenza.

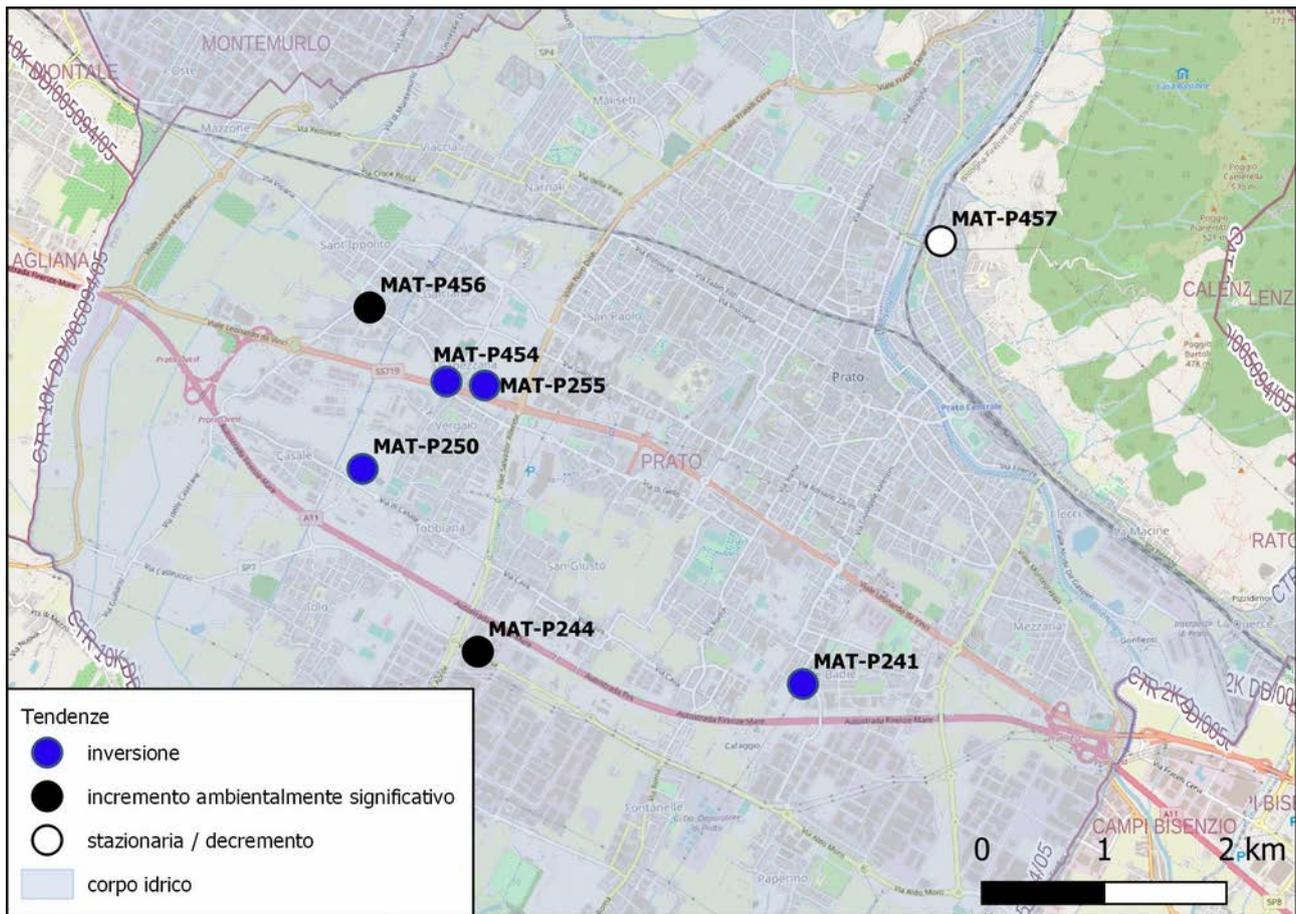


Figura 12: Mappa delle tendenze somma tricloroetilene e tetracloroetilene nella zona di Prato

Da notare che due stazioni MAT-P241 e MAT-P250 risultano, come visibile dai grafici, allo stesso modo in incremento ed inversione. In ambedue i casi il punto d'inversione corrisponde al 2010, in generale un anno di forti precipitazioni (si veda anche figura 6) e determina inizialmente un incremento, anche brusco come in MAT-P250. La diminuzione negli anni a seguire è per ambedue progressiva.

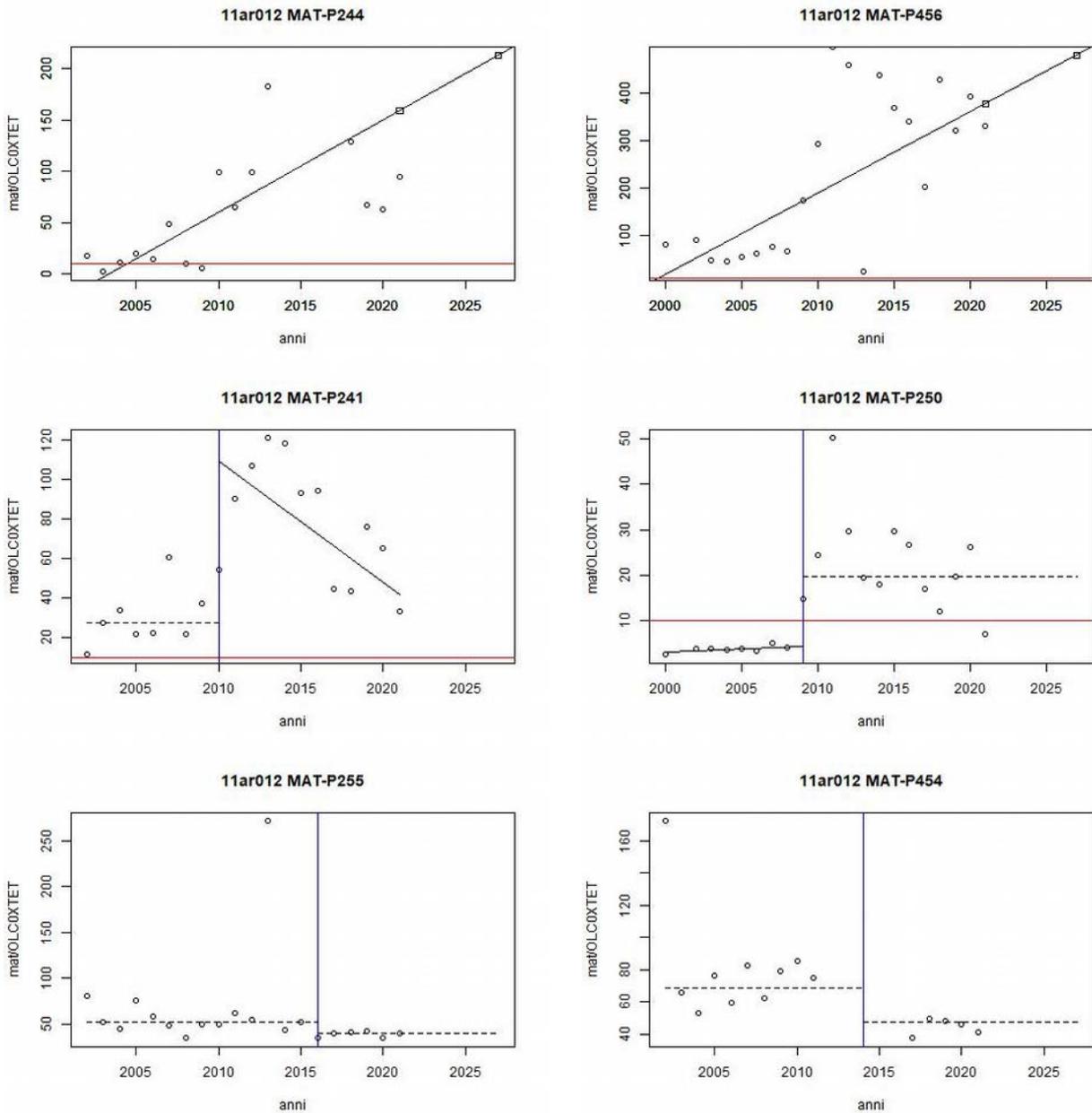


Figura 13: Tendenze ascendenti e d'inversione somma TCE + PCE nella zona di Prato

## Nitrati in inversione

È confermata nel triennio 2019-2021 la tendenza positiva di inversione per il parametro dei nitrati. Le stazioni in inversione sono cinque, quattro distribuite in senso ovest-est in posizione mediana nel corpo idrico ed una in posizione apicale.

I plot temporali delle cinque inversioni evidenziano come il punto d'inversione si collochi in gran parte intorno al 2010

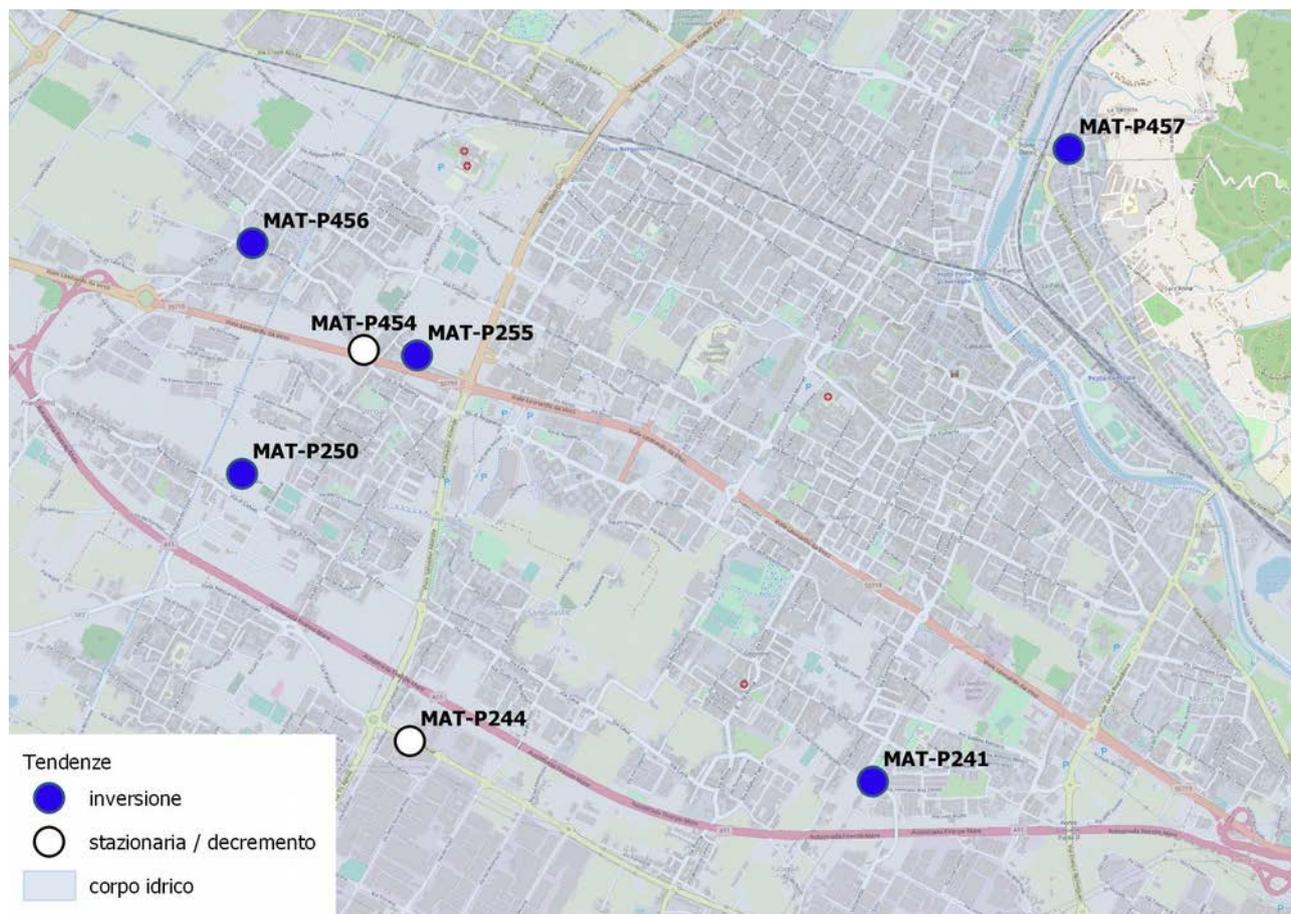


Figura 14: Mappa delle tendenze dei nitrati nella zona di Prato

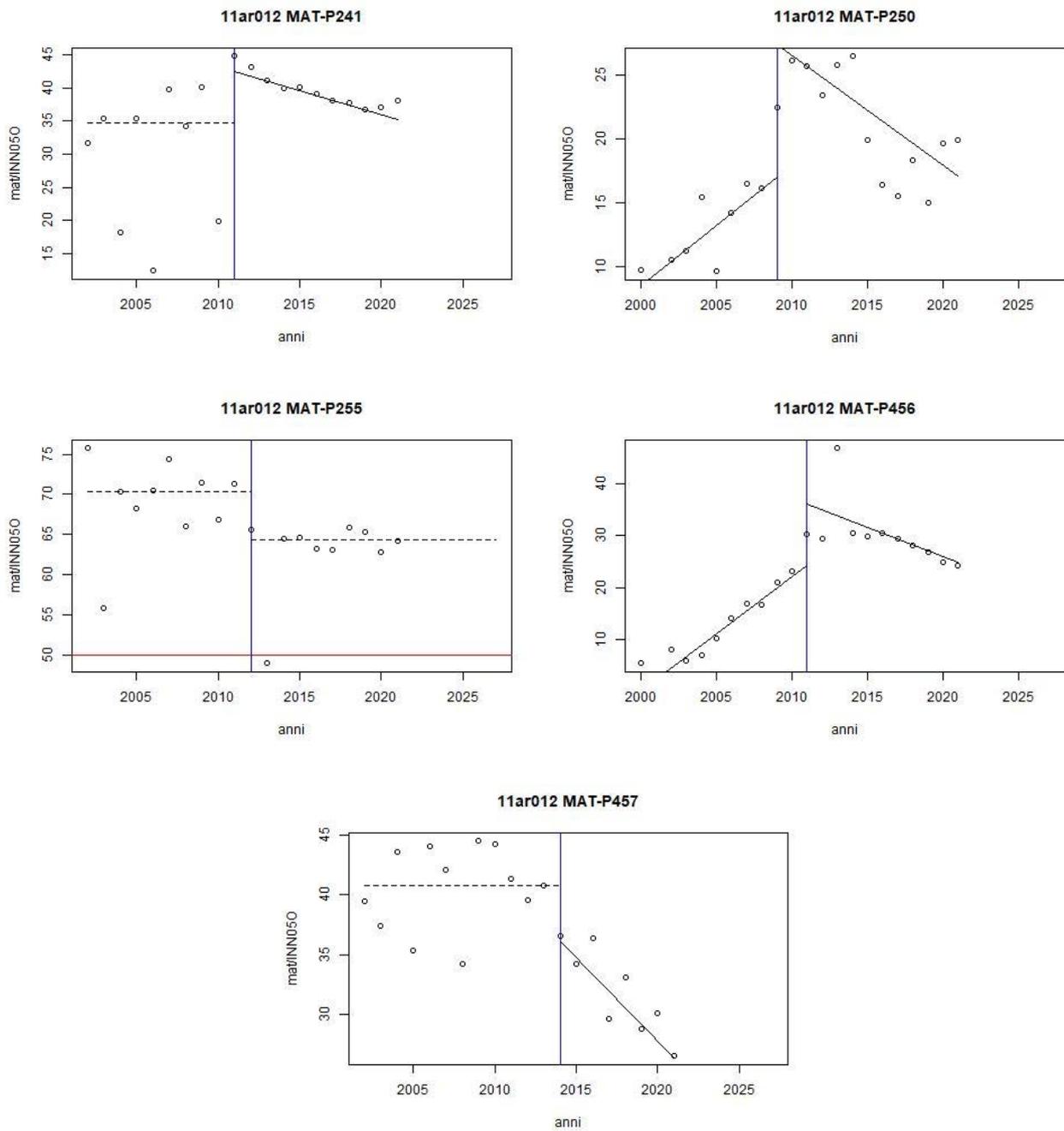


Figura 15: Tendenze d'inversione dei nitrati nella zona di Prato

## Falda profonda della Chiana

Il corpo idrico 11ar030-1 “Val di Chiana – falda profonda” ha esibito una tendenza critica ascendente ambientalmente significativa per il ferro e manganese ed allo stesso tempo una tendenza in inversione per i nitrati.

### Ferro e manganese in incremento critico

Per quanto riguarda ferro e manganese, la situazione è analoga, 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 nordorientale ed ulteriori quattro punti hanno tendenza stazionaria.

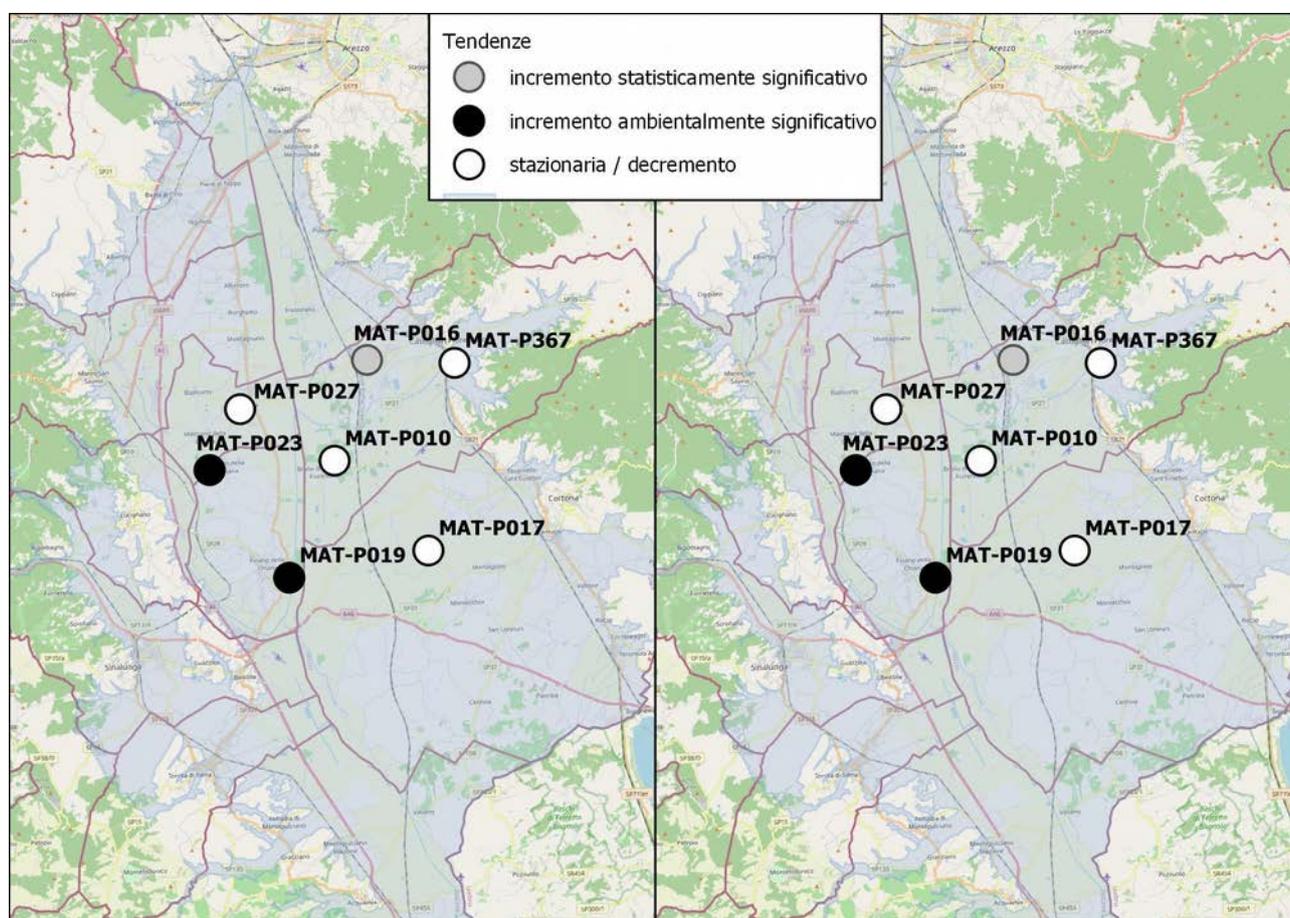


Figura 16: Mappa delle tendenze di ferro e manganese nella falda profonda della Chiana

Le stazioni con tendenze ascendenti ambientalmente significative rappresentate nei plot successivi sono MAT-P019 e MAT-P023 ambedue nel comune di Foiano della Chiana (AR) cui si aggiunge MAT-P016 nel comune di Castiglion Fiorentino (AR)

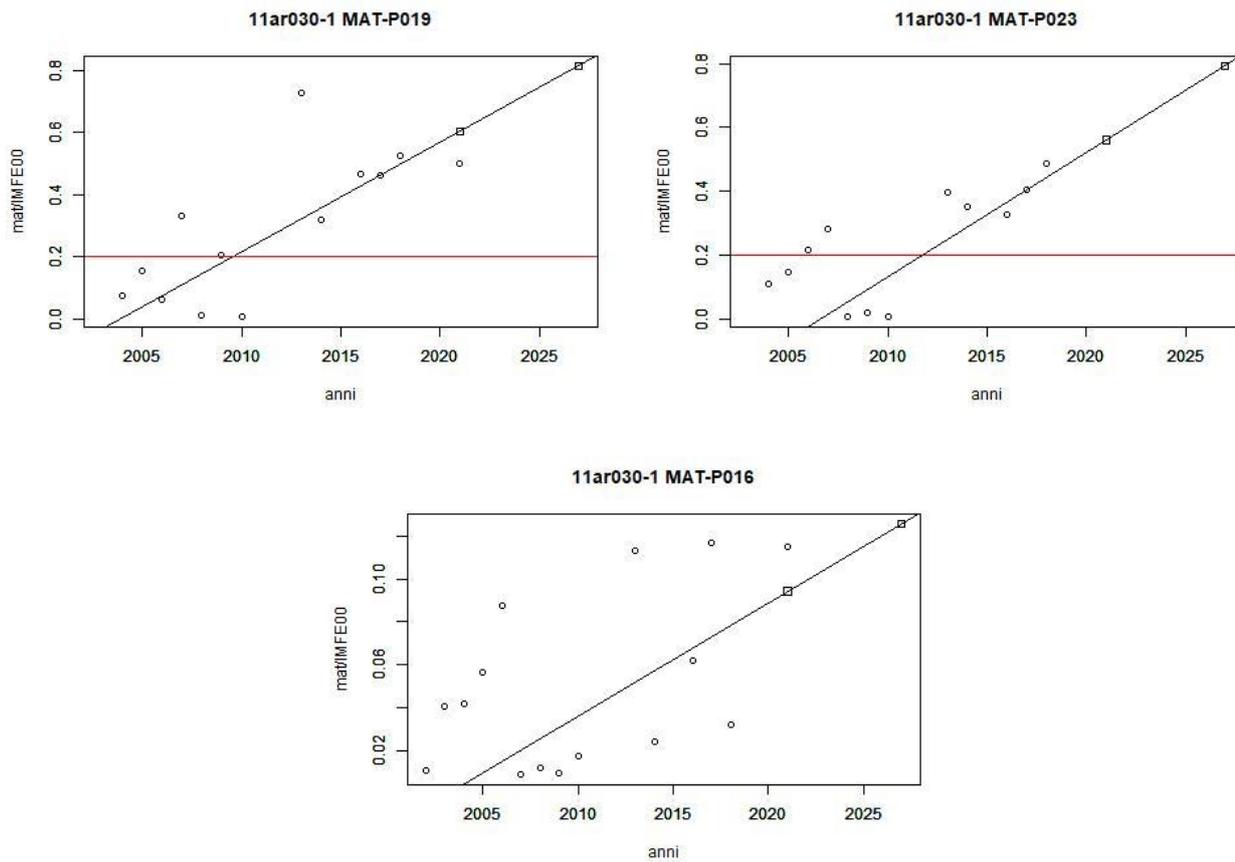


Figura 17: Tendenze ascendenti del ferro nella falda profonda della Chiana

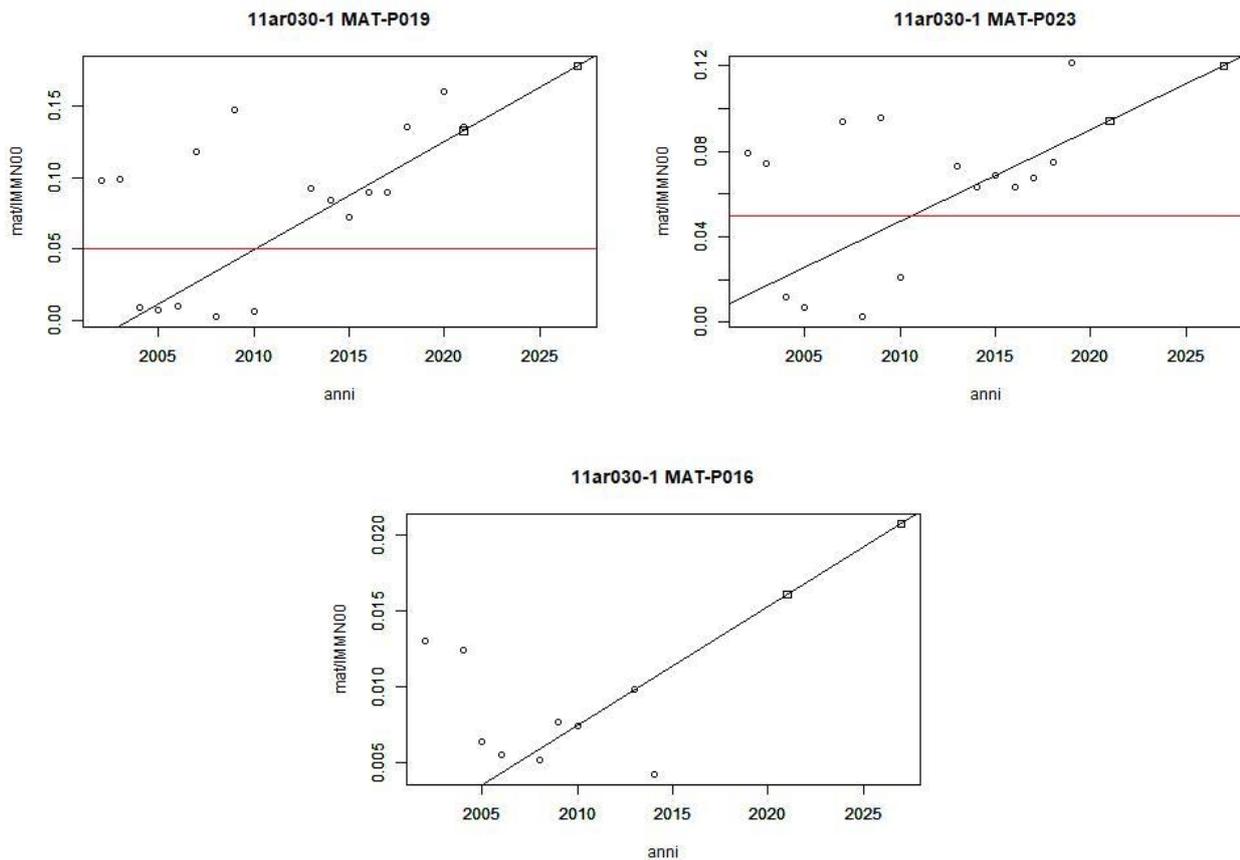


Figura 18: Tendenze ascendenti del manganese nella falda profonda della Chiana

### Nitrati in inversione

Per quanto riguarda, invece, i nitrati la classificazione in inversione del presente triennio è data da cinque stazioni, contro le tre del triennio precedente, distribuite nel corpo idrico. Si tratta, ancora, di MAT-P019 nel comune di Foiano della Chiana e MAT-P027 nel comune di Marciano della Chiana (AR) oltre a MAT-P010 e MAT-P016 nel comune di Castiglion Fiorentino (AR). Ulteriori tre punti hanno tendenza stazionaria ed uno ascendente.

Nelle figure successive sono riportati i plot temporali delle cinque stazioni. Si può osservare che mentre per le due stazioni di Castiglion Fiorentino il cambiamento si verifica nel 2016, per le altre l'anno di variazione è precedente 2010 e 2012.

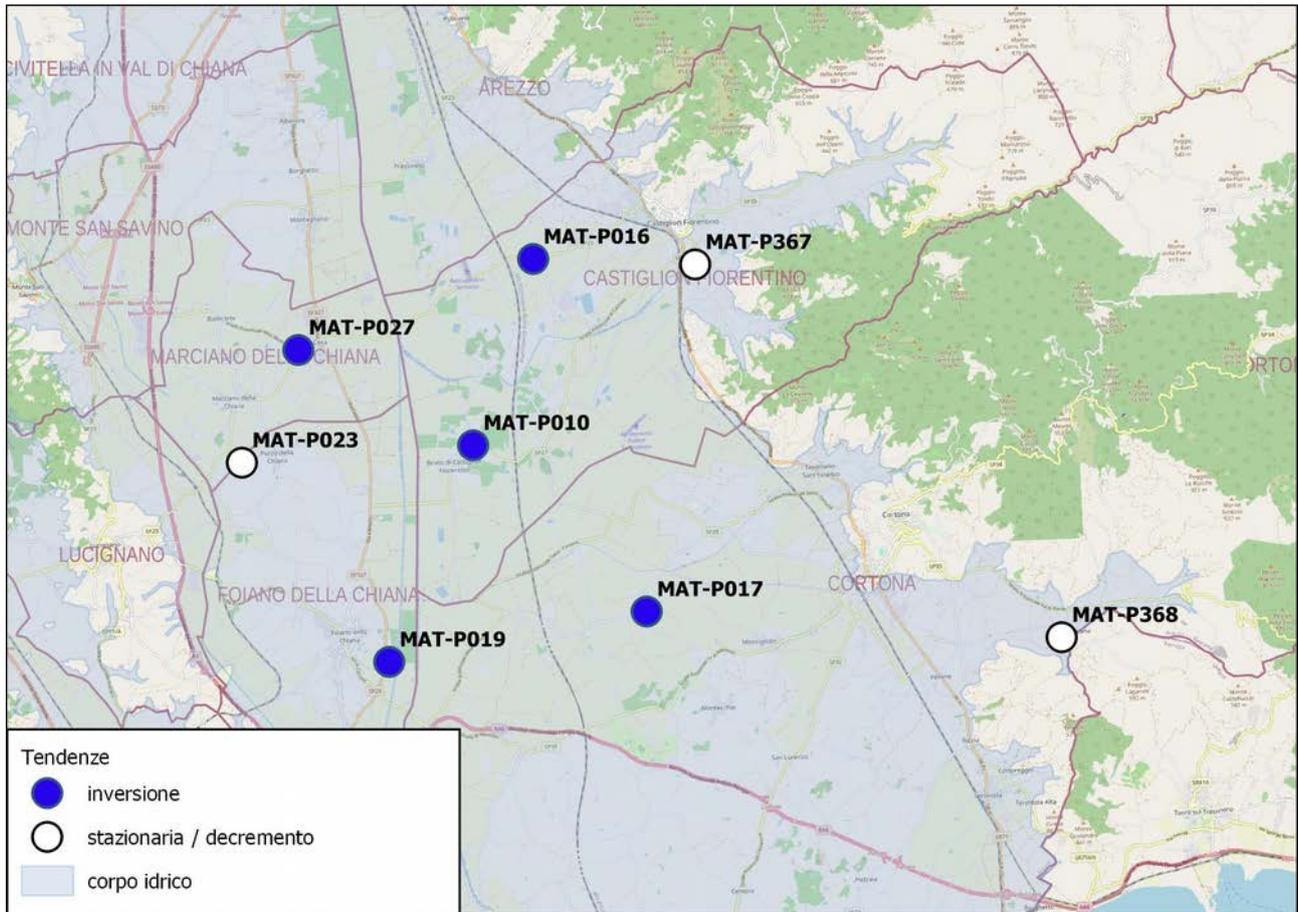


Figura 19: Mappa delle tendenze dei nitrati nella falda profonda della Chiana

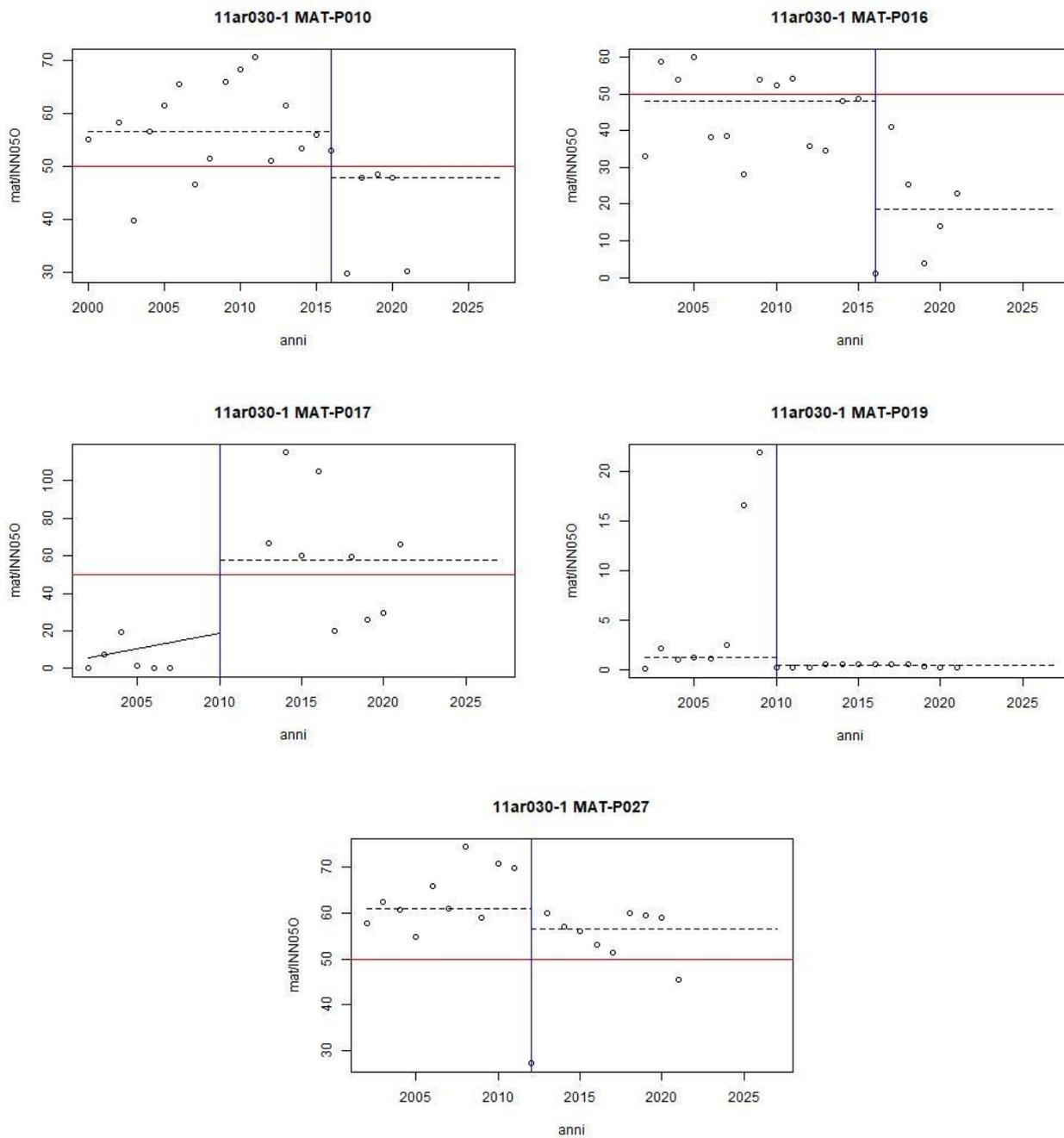
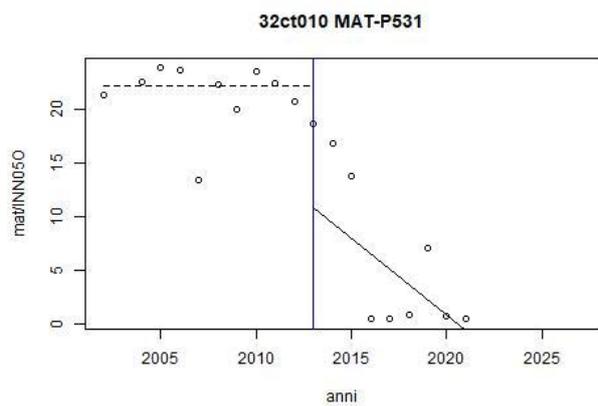
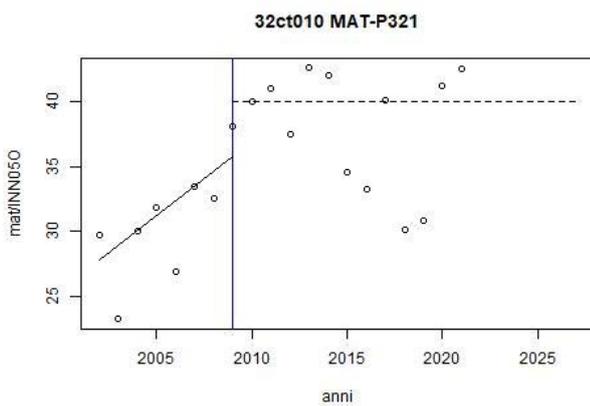
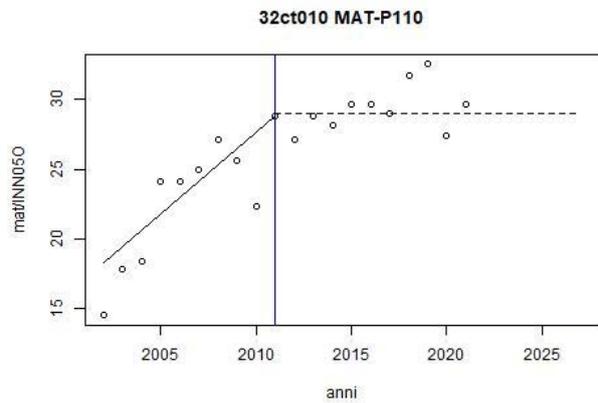
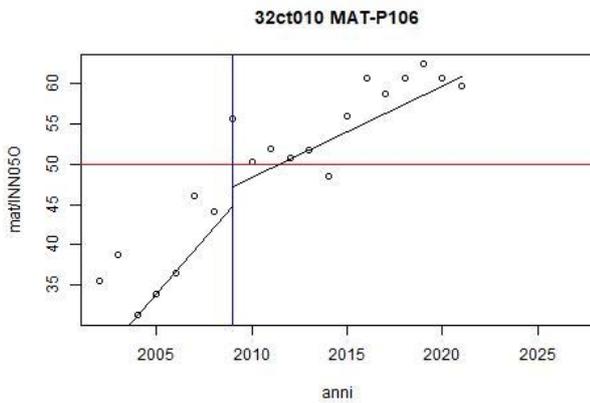
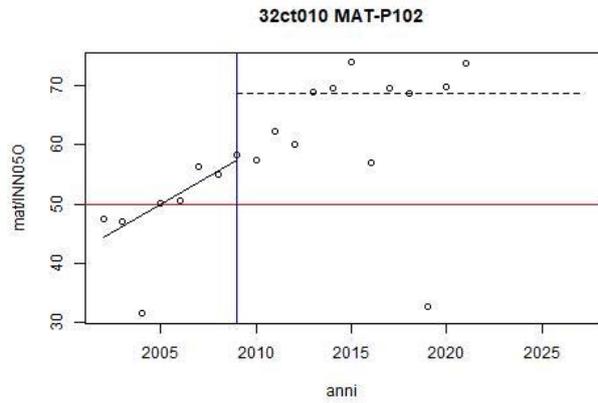
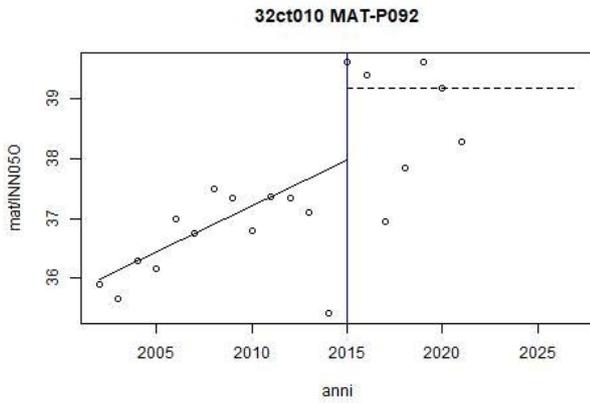
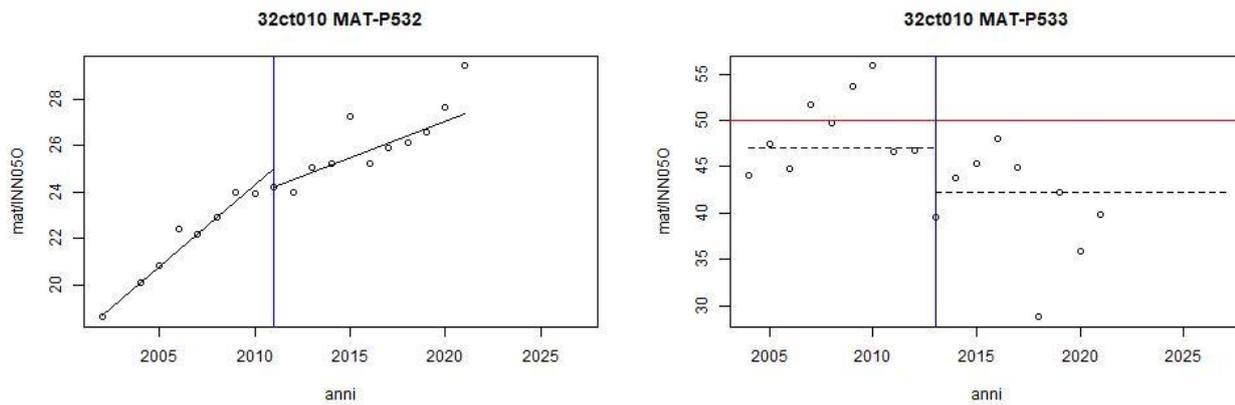


Figura 20: Tendenze d'inversione dei nitrati nella falda profonda della Chiana



Nei grafici seguenti sono riportati i plot temporali delle otto stazioni, in prevalenza l'anno di variazione si colloca tra 2009 e 2011 con cinque casi, seguito da due casi nel 2013 ed un solo caso nel 2015.





*Figura 22: Tendenze d'inversione dei nitrati nel costiero tra Cecina e San Vincenzo*

### Conducibilità in incremento nella pianura del Cornia

Per il corpo idrico 32ct020 "Pianura del Cornia" è confermata anche per il triennio 2019-2021 una tendenza ascendente statisticamente significativa per la conducibilità. La distribuzione spaziale delle tendenze rappresenta ben sei stazioni in aumento delle quali una in aumento ambientalmente significativo che occupano la posizione centrale del corpo idrico. Si accompagna un punto con tendenza stazionaria all'estremo nord ed uno in inversione all'estremo sud.

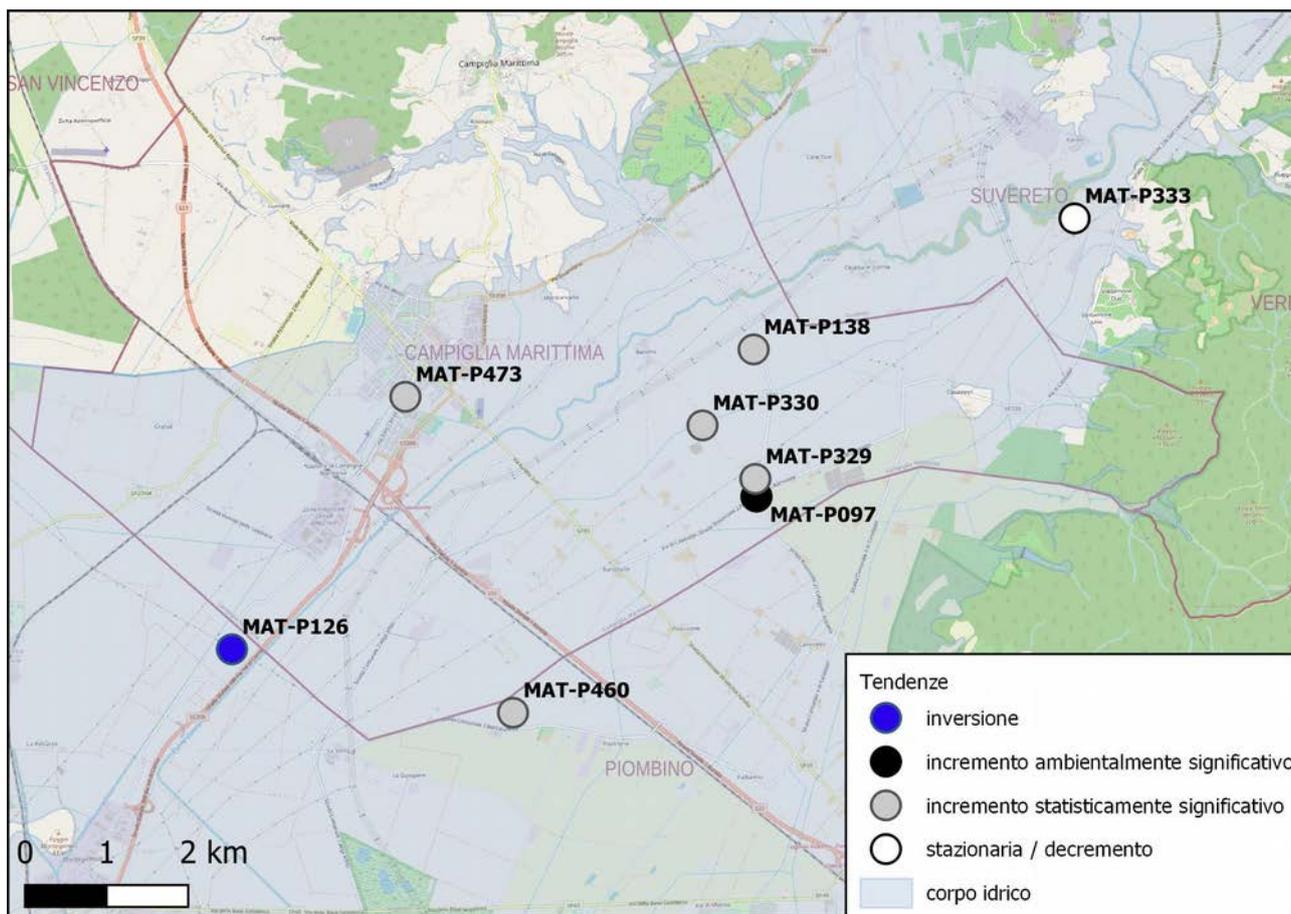


Figura 23: Mappa delle tendenze nella pianura del Cornia

Le sei stazioni in incremento sono rappresentate da MAT-P097, MAT-P138, MAT-P329, MAT-P330 e MAT-P473 nel comune di Campiglia M.ma (LI) e MAT-P460 nel comune di Piombino (LI).

La generalità della tendenza pone un evidente problema di sovrasfruttamento.

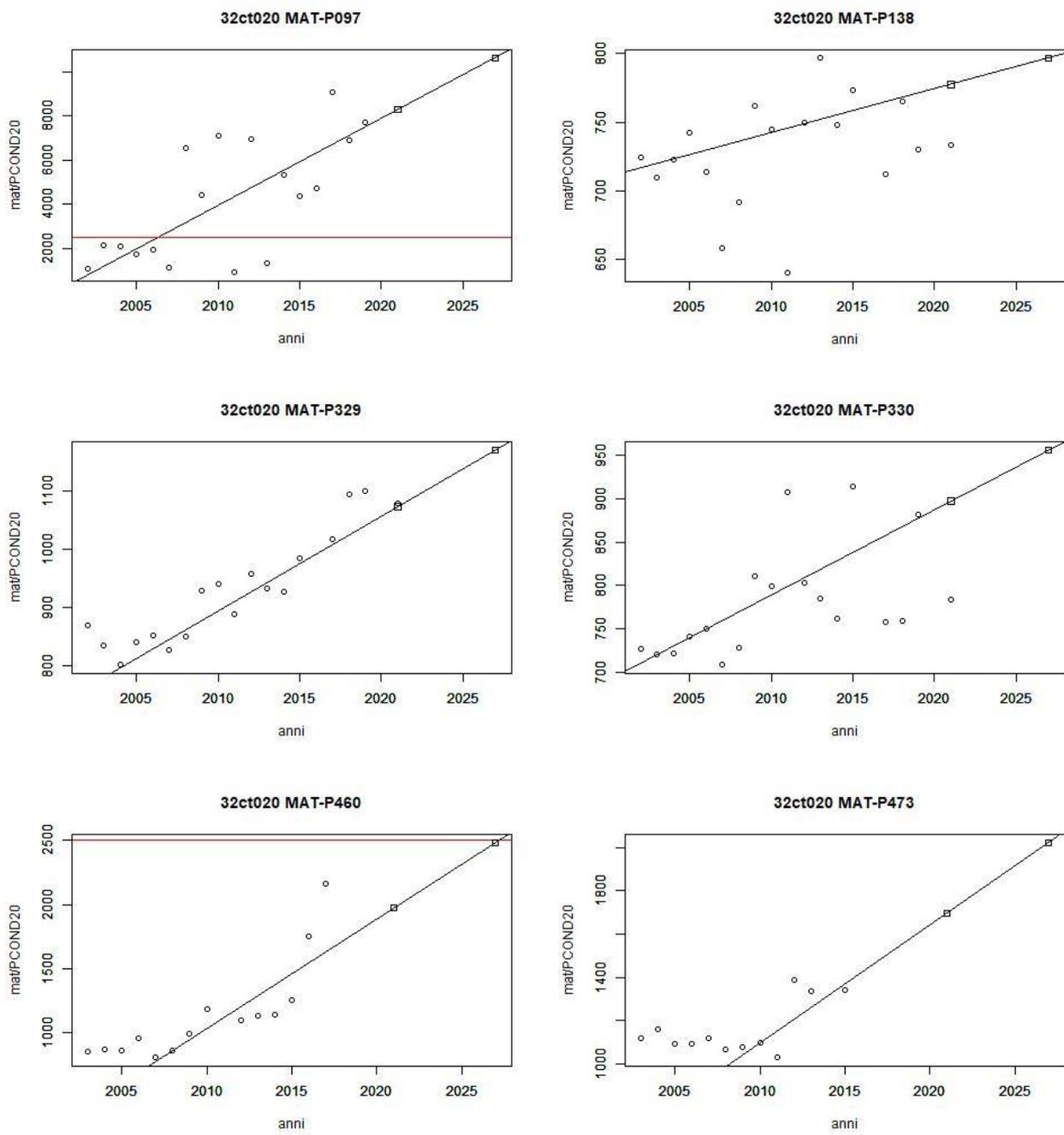


Figura 24: Tendenze ascendenti della conducibilità nella pianura del Cornia

### Conducibilità in incremento nei costieri dell'Elba

Per il gruppo di corpi idrici 32ct090 "Pianure costiere elbane" monitorato da tre sole stazioni è segnalata una tendenza ascendente statisticamente significativa per la sola stazione MAT-P642 nel comune di Campo dell'Elba, ancora in stato buono. Il valore previsto per il 2027 di 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  è comunque distante dallo SQA di 2500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

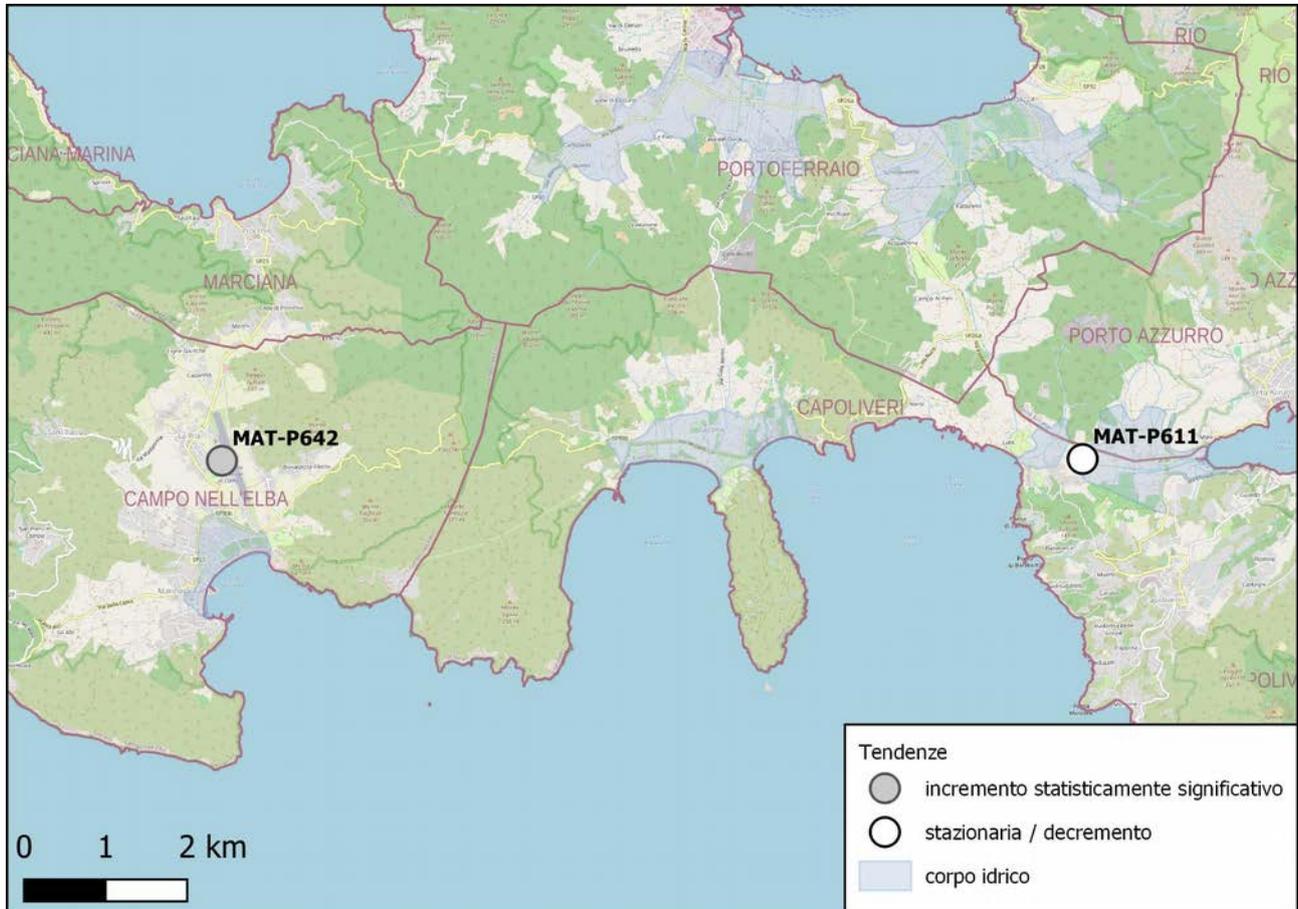


Figura 25: Mappa delle tendenze della conducibilità nei costieri dell'Elba

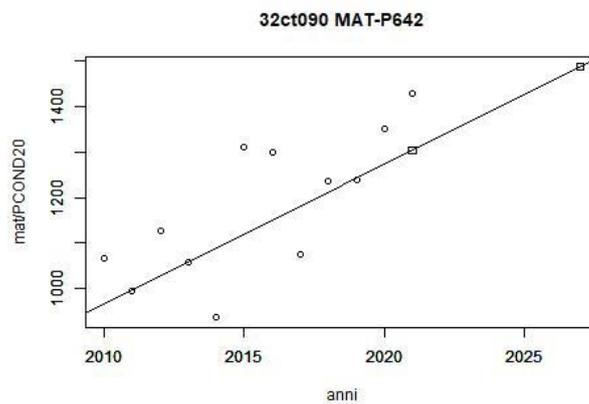


Figura 26: Tendenza ascendente della conducibilità nei costieri dell'Elba

## Corpi Idrici NON A RISCHIO

Un discreto numero di 12 corpi idrici, valutati come non a rischio, in esito alle classificazioni del triennio 2019-2021 sono stati classificati in stato scarso.

Tabella 10 : Stato SCARSO corpi idrici non a rischio

Corpo idrico		Sostanze
11ar023-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAILOLO - FALDA PROFONDA	ferro, ione ammonio
11ar027	CERBAIE E FALDA PROFONDA DEL BIENTINA	manganese
11ar030	VAL DI CHIANA	ione ammonio
11ar070	ERA	ione ammonio
11ar110	CARBONATICO DI POGGIO COMUNE	triclorometano
12se030	CARBONATICO DELLA VAL DI LIMA E SINISTRA SERCHIO	mercurio
31om020	PIANURA DELL'ALBEGNA	boro, cloruro, conduttività
32ct040	PIANURA DI FOLLONICA	mercurio, sodio
32ct060	CARBONATICO DI GAVORRANO	arsenico, conduttività
99mm920	OFIOLITICO DI GABBRO	ferro, manganese
99mm940	MACIGNO DELLA TOSCANA SUD-OCCIDENTALE	ferro, manganese
99mm950	GOTTERO	ferro, piombo

In prima analisi, le associazioni di parametri inquinanti responsabili dello stato scarso sembrano indicare prevalenti alterazioni antropiche del fondo naturale con incrementi di sostanze inorganiche quali ferro, ammonio, manganese, conduttività, cloruro, boro, mercurio, sodio (11ar023-1, 11ar027, 11ar030, 11ar070, 12se030, 31om020, 32ct040, 99m920, 99mm940, 99mm950).

Una situazione particolare è rappresentata dalla contaminazione da triclorometano in 11ar110 dove, in un contesto poco urbanizzato, concentrazioni superiori di poco superiori al VFN stabilito fin qui in 0,7 µg/L e pari a 0,8 µg/L richiedono perlomeno una prossima revisione dei discussi valori di fondo naturale per questa sostanza.

Nella tabella seguente sono riportati gli esiti dell'analisi delle tendenze per questi corpi idrici. Le tendenze ascendenti confermano le alterazioni del fondo naturale dovute a probabili stress quantitativi con caratteristici aumenti di ferro, ammonio ed arsenico. Le tendenze all'aumento più critiche e relative ai parametri determinati lo stato scarso sono qui rappresentate da triclorometano nella falda profonda della pianura di Pisa, manganese nelle Cerbaie e falda profonda del Bientina, ammonio nell'acquifero intravallivo dell'Era ed arsenico nel carbonatico di Gavorrano.

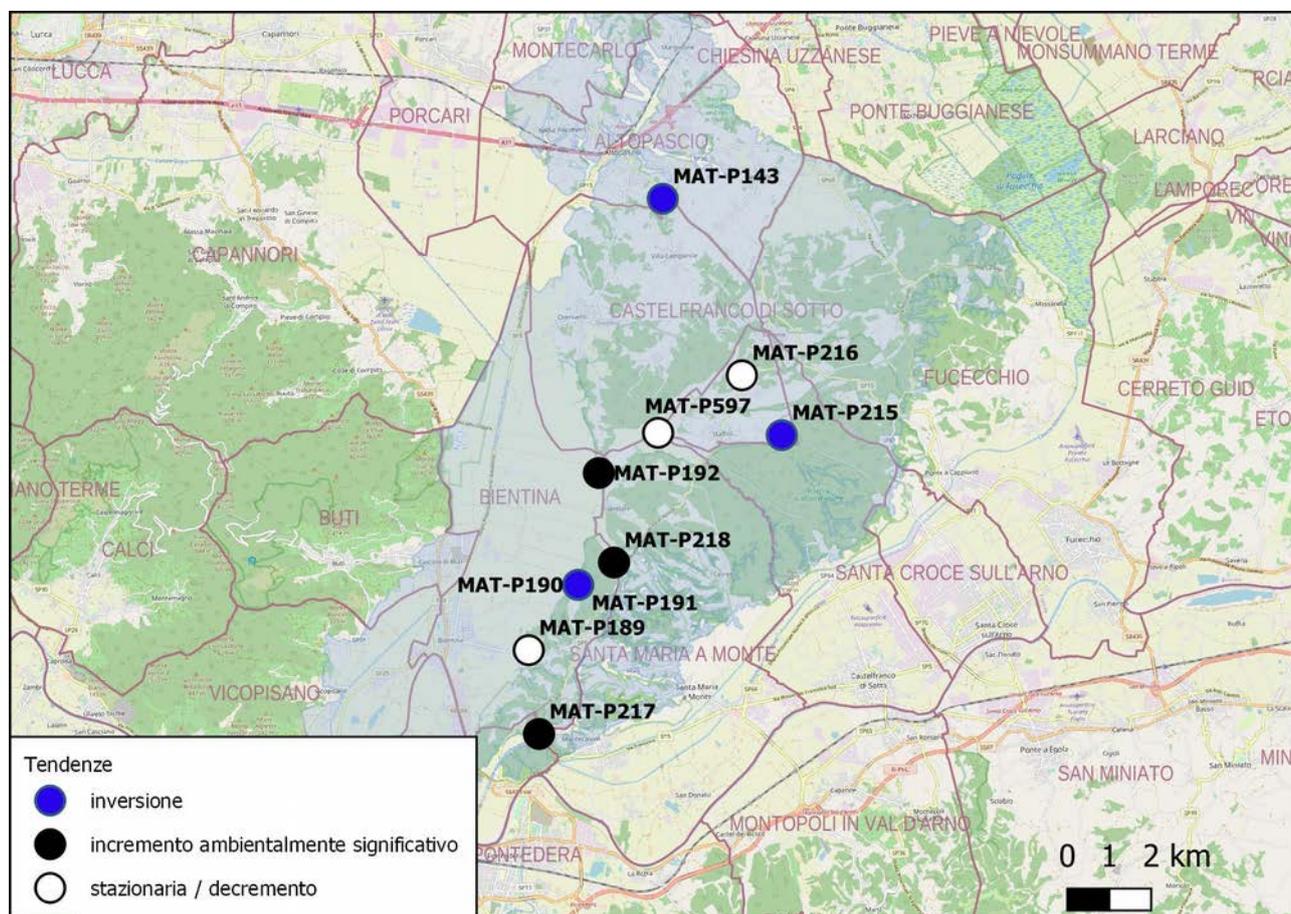
Tabella 11: classificazione TENDENZE per corpi idrici non a rischio in stato SCARSO

Corpo idrico sotterraneo		Incremento statisticamente significativo	Incremento ambientalmente significativo	Inversione
11ar023-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIAANO - MORTAILOLO - FALDA PROFONDA	<b>NH<sub>4</sub></b>	<b>Fe</b>	
11ar027	CERBAIE E FALDA PROFONDA DEL BIENTINA	Fe NH <sub>4</sub>	<b>Mn</b>	
11ar030	VAL DI CHIANA	Na Mn		Cl NO <sub>3</sub>
11ar070	ERA		<b>NH<sub>4</sub></b>	
11ar110	CARBONATICO DI POGGIO COMUNE	Cl F cond		
32ct040	PIANURA DI FOLLONICA			NO <sub>3</sub> cond
32ct060	CARBONATICO DI GAVORRANO		<b>As cond</b>	

Le tendenze relative a parametri che determinano lo stato chimico, evidenziate in grassetto nella tabella 11, sono di seguito rappresentate e analizzate nel dettaglio.

### *Manganese in incremento nelle Cerbaie e falda profonda di Bientina*

È confermata per il triennio 19-21 la tendenza ascendente ambientalmente significativa del manganese nel corpo idrico 11ar027 “*Cerbaie e falda profonda del Bientina*”. La distribuzione spaziale riportata in figura 27 mostra oltre alle tre stazioni che definiscono la tendenza ascendente ambientalmente significativa del corpo idrico tre stazioni in inversione.



*Figura 27: Mappa delle tendenze di manganese nelle Cerbaie e falda profonda di Bientina*

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

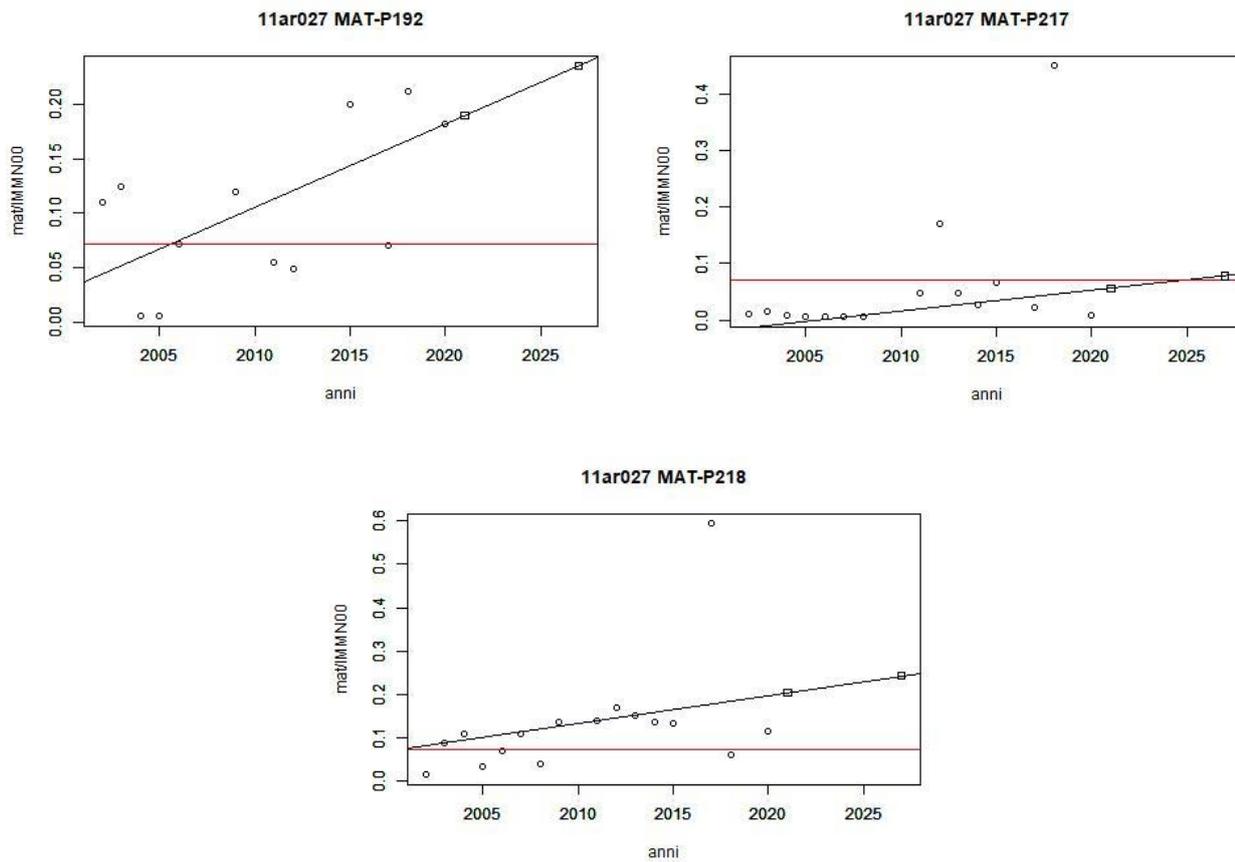


Figura 28: Tendenze ascendenti di manganese nelle Cerbaie e falda profonda del Bientina

### Ammonio in incremento critico nelle alluvioni d'Era

Anche il corpo idrico 11ar070 "Era" si riconferma in incremento ambientale significativo per il parametro di stato critico dell'ammonio. Si tratta di una delle due precedenti stazioni in incremento e cioè MAT-P220 (Terriccioia, PI). La stazione MAT-P318 precedentemente in incremento esibisce adesso una positiva inversione.

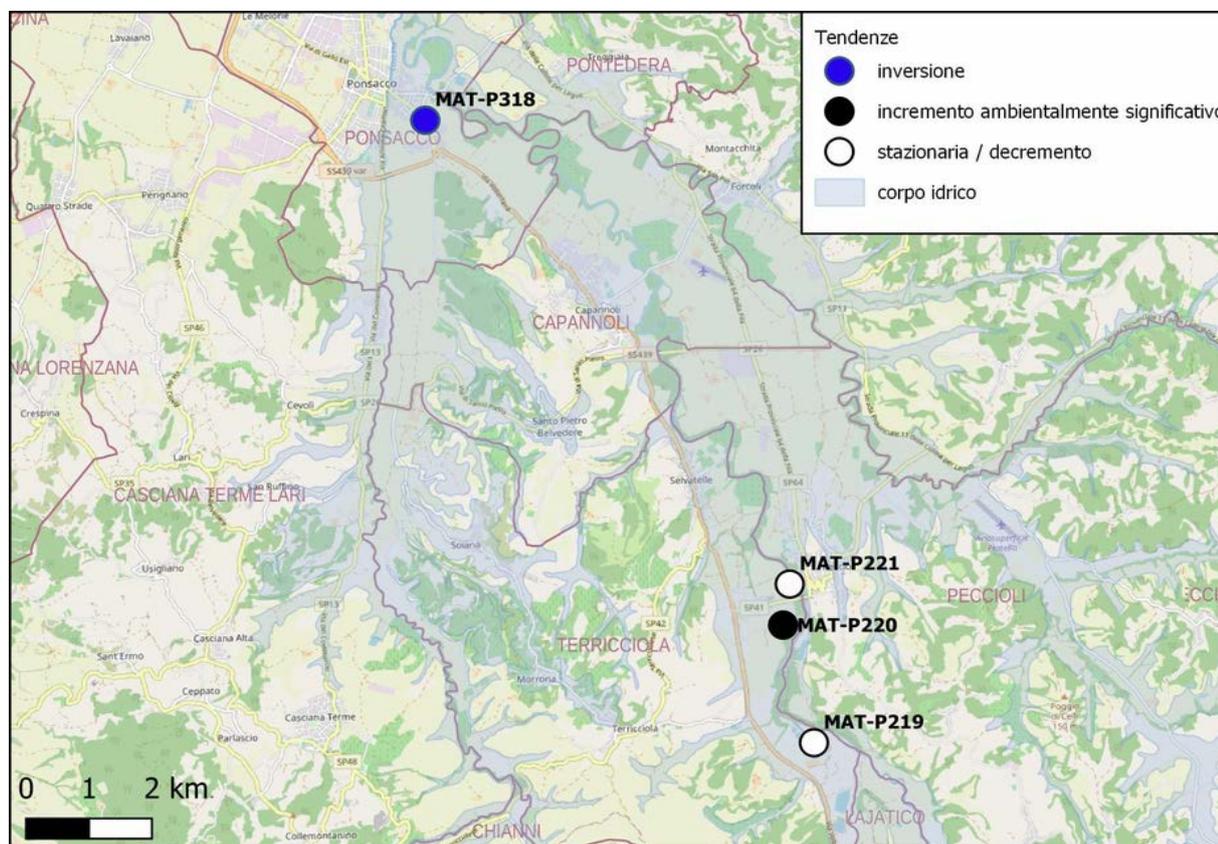


Figura 29: Mappa delle tendenze di ammonio nelle alluvioni d'Era

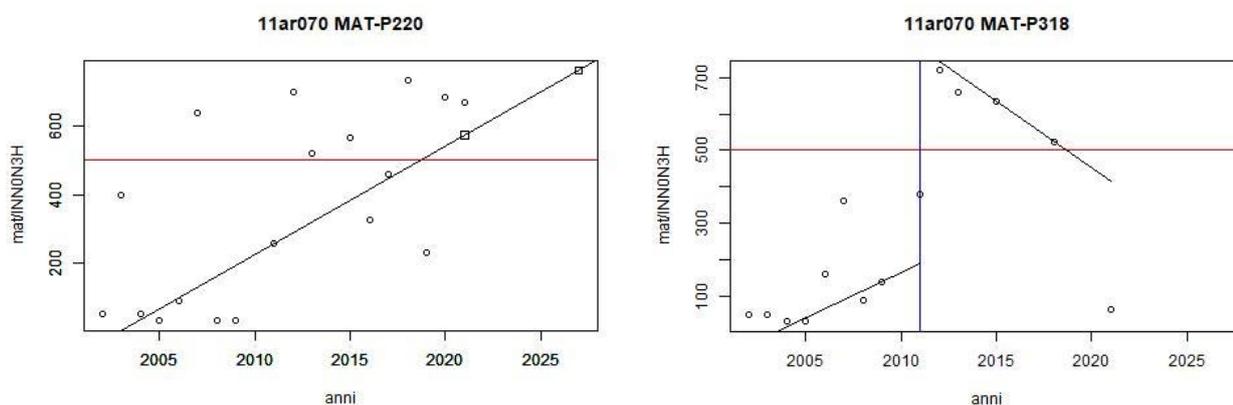


Figura 30: Tendenze ascendenti e d'inversione di ammonio nelle alluvioni d'Era

### Arsenico in incremento nel carbonatico di Gavorrano

Il corpo idrico 32ct060 “Carbonatico di Gavorrano” si conferma in incremento ambientale significativo in ragione di una delle tre stazioni investigate per le tendenze e rappresentata da MAT-527 nel comune di Gavorrano (GR).

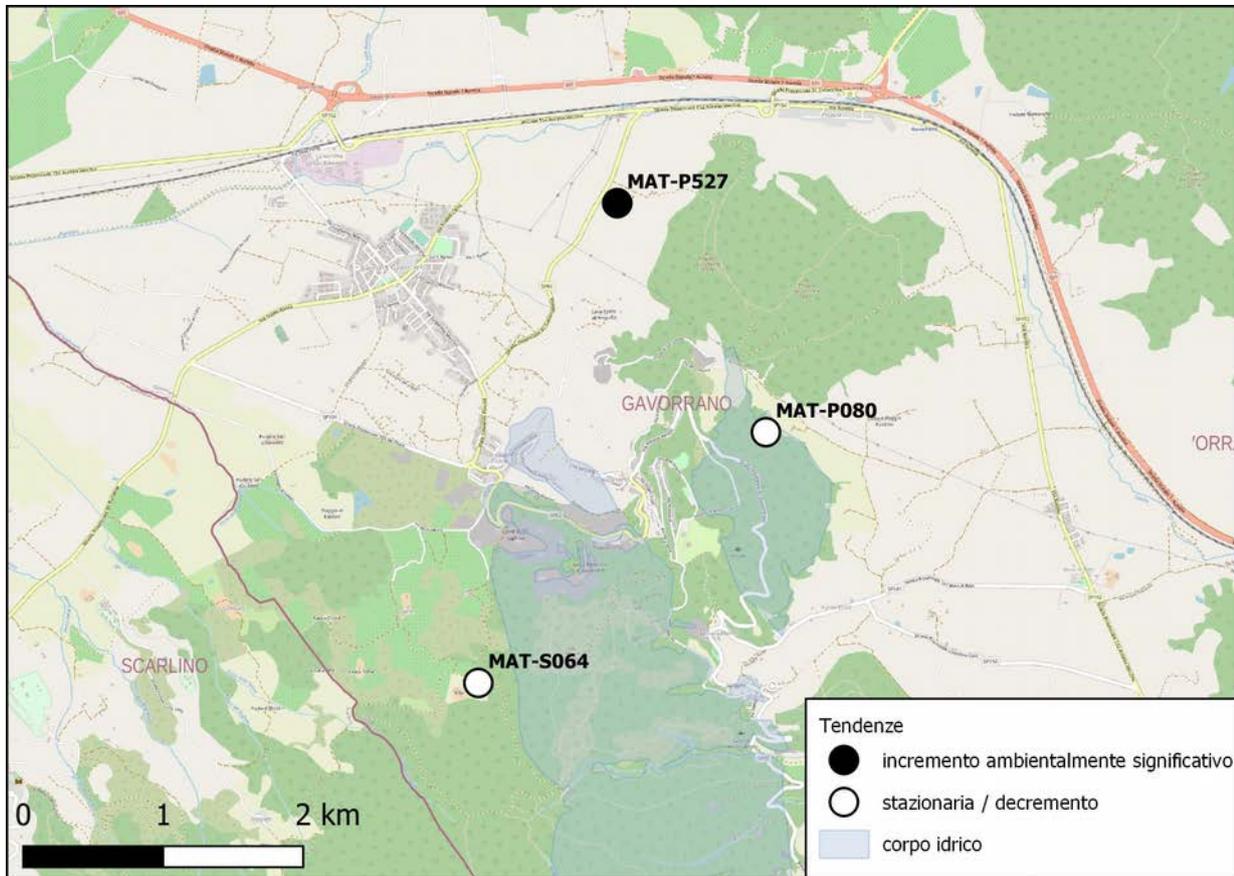


Figura 31: Mappa delle tendenze di arsenico nel carbonatico di Gavorrano

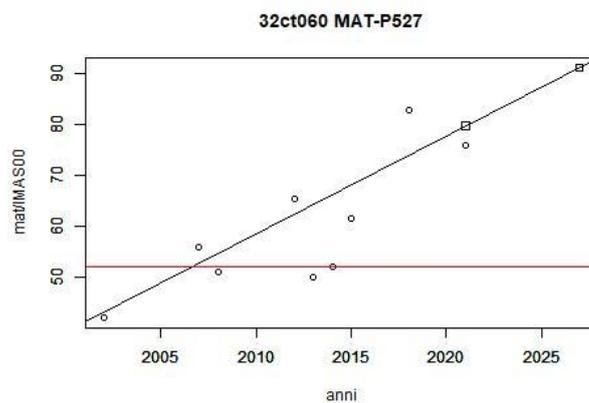


Figura 32: Tendenza ascendente di arsenico nel carbonatico di Gavorrano

## Stato chimico BUONO scarso localmente

I corpi idrici con stato chimico BUONO scarso localmente sono 28 e corrispondono a situazioni dove le stazioni in stati scarso non eccedano il 20% del corpo idrico, I corpi idrici a rischio 6, mentre 22 i non a rischio.

### Corpi Idrici A RISCHIO

Nella tabella sono elencati i 6 corpi idrici, già indicati come a rischio, con i relativi parametri responsabili dello stato scarso locale.

Tabella 12: Corpi idrici a rischio in stato BUONO scarso localmente

Corpo idrico sotterraneo		Parametri
11ar024	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE	manganese, idrocarburi totali
11ar024-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE - FALDA PROFONDA	manganese, nichel
11ar041	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO E CASENTINO - ZONA VALDARNO SUPERIORE	boro, tetracloroetilene-tricloroetilene somma, dibromoclorometano, bromodichlorometano
32ct030	COSTIERO TRA FINE E CECINA	nitriti, ione ammonio
33tn010	VERSILIA E RIVIERA APUANA	arsenico, cromo vi, ferro, piombo, ione ammonio, solfato, tetracloroetilene-tricloroetilene somma, atrazina, pcb
99mm020	AMIATA	esaclorobutadiene, benzo [a] pirene

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) con occorrenza di composti organoalogenati,
- contaminazioni antropiche di tipo agricolo (32ct030) con presenza di nitriti;
- alterazioni antropiche del fondo naturale possibilmente originate da uno stato di stress quantitativo con incrementi di parametri caratteristici quali manganese (11ar024, 11ar024-1), ferro (11ar060) per 32CT030 in particolare anche cromo VI.

Situazioni più particolari riguardano il corpo idrico apuo-versiliese 33tn010 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.

Per quanto riguarda il corpo idrico dell'Amiata le due stazioni in stato scarso sono rappresentate etate da due sorgenti, per le quali, in quanto di sicura interazione con le acque superficiali, si applicano i limiti più rigorosi della tabella 3 del DLgs 30/2009 come modificato dal DMATTM 6/7/2016 proprio per il benzo a pirene.

Si tratta delle soglie di  $1,7E-4$  piuttosto che  $0,01$  mg/L per quanto riguarda il benzo a pirene (con possibile origine da incendi) che è superato nella stazione MAT-S010 nel comune di Arcidosso (GR) con una media del triennio di  $0,003$  mg/L e di  $0,05$  piuttosto che  $0,17$  per l'esaclorobutadiene (in passato utilizzato come erbicida) nella stazione MAT-S045 nel comune di Castiglione d'Orcia (SI) qui superata da una media del triennio pari a  $0,07$  mg/L.

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 ammonio e ferro quest'ultimi ambientalmente significativi per la falda profonda di Santa Croce. Un incremento statisticamente significativo di interesse riguarda un parametro determinante lo stato chimico per il cromo esavalente nel costiero tra Fine e Cecina e, allo stesso tempo un'inversione dei nitrati.

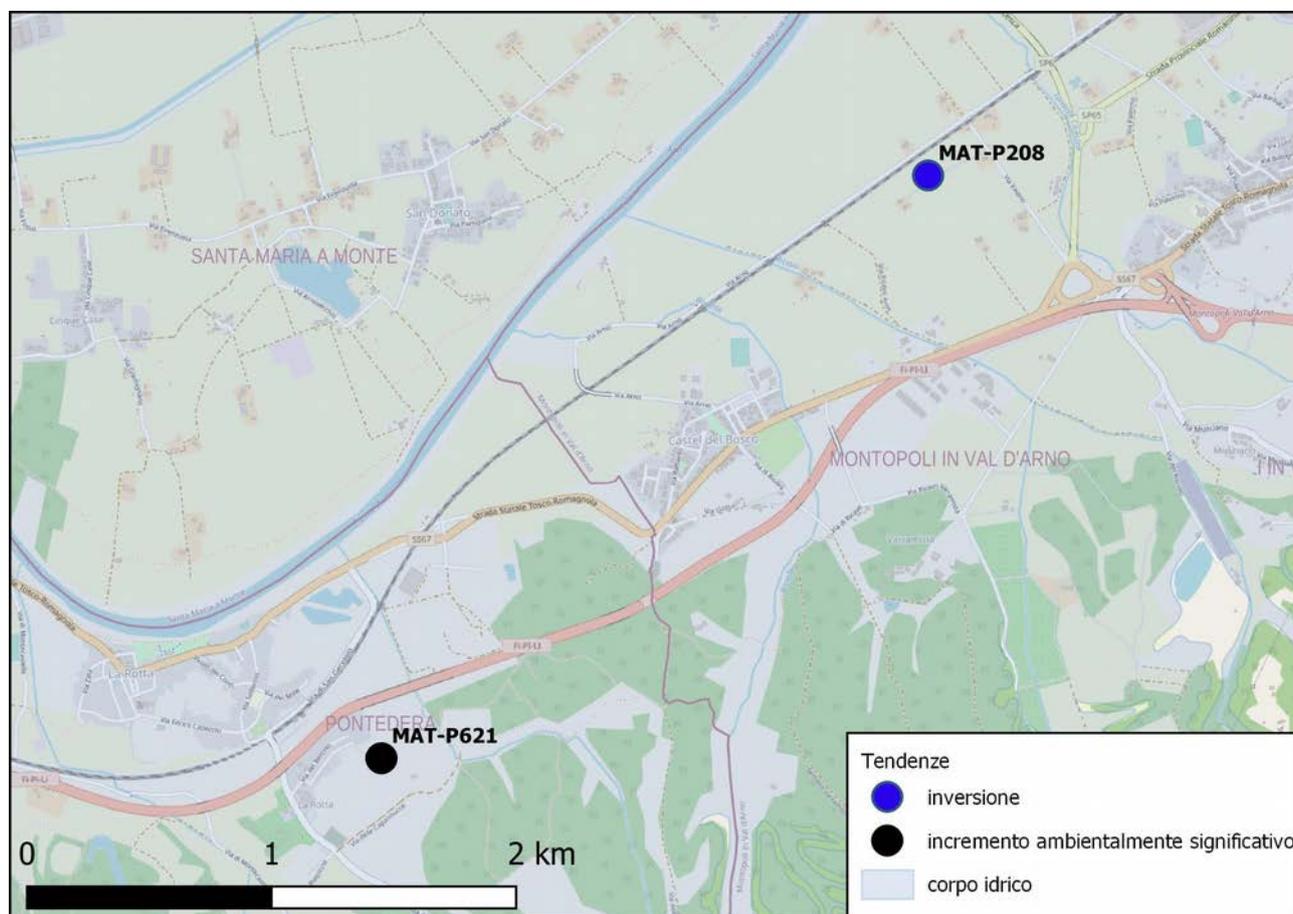
Sono presenti numerose inversioni per nitrati.

*Tabella 13: Classificazione TENDENZE per corpi idrici a rischio in stato buono scarso localmente*

Corpo idrico sotterraneo		Incremento statisticamente significativo	Incremento ambientalmente e significativo	Inversione
11ar024	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE	NH <sub>4</sub>		
11ar024-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE - FALDA PROFONDA	NH <sub>4</sub>	Mn	
11ar041	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO E CASENTINO - ZONA VALDARNO SUPERIORE	dibromoclorometano		Na NO <sub>3</sub>
32ct030	COSTIERO TRA FINE E CECINA	CrVI NO <sub>2</sub>		NO <sub>3</sub> fitofarmaci
33tn010	VERSILIA E RIVIERA APUANA	NO <sub>2</sub>		Mn SO <sub>4</sub> Cond

### *Manganese in incremento critico nella falda profonda di Santa Croce*

Nel corpo idrico 11ar024-1 “*Valdarno Inferiore - zona Santa Croce - falda profonda*” le stazioni con incremento critico, ambientalmente significativo, sono rappresentate da MAT-P621 nel comune di Pontedera (LI) e MAT-P208 nel comune di Montopoli V/A. Quest’ultima esibisce però, in definitiva, anche una positiva tendenza di inversione.



*Figura 33: Mappa delle tendenze di manganese nella falda profonda di Santa Croce*

Nelle figure successive sono riportati i plot temporali corrispondenti, per il corpo idrico è stato comunque definito un valore di fondo naturale di manganese 0,34 mg/L superiore alla CMA di 0,05 mg/L ma, nonostante ciò, la stazione MAT-P621, in particolare, ha dimostrato lo stato di alterazione con tendenze all’aumento e supero dello stesso VFN. Diversa situazione quella di MAT-P206 dove l’iniziale tendenza all’aumento, anche qui probabilmente dettata da un probabile stress quantitativo, ha portato al raggiungimento delle condizioni poco ossigenate e fin qui stazionarie del fondo naturale. Mentre in precedenza tra il 2005 e il 2007 la stazione evidenziava diversa natura e condizioni di alimentazione.

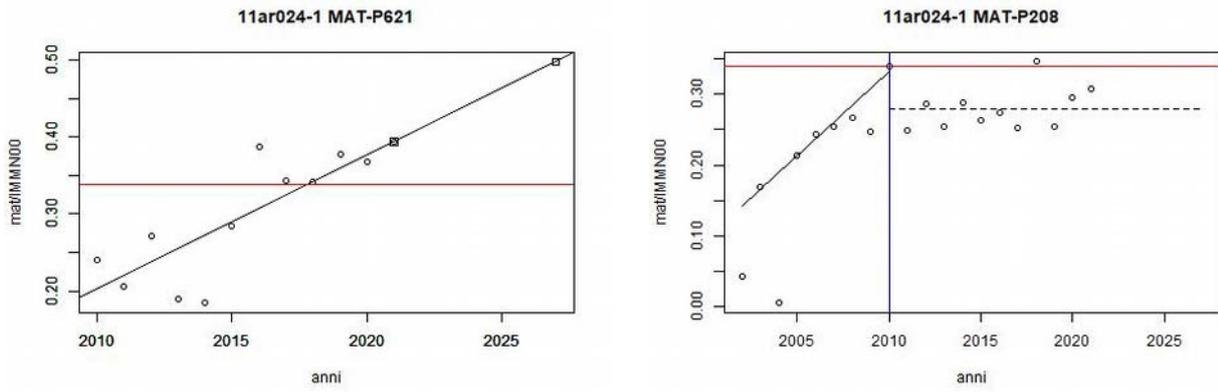
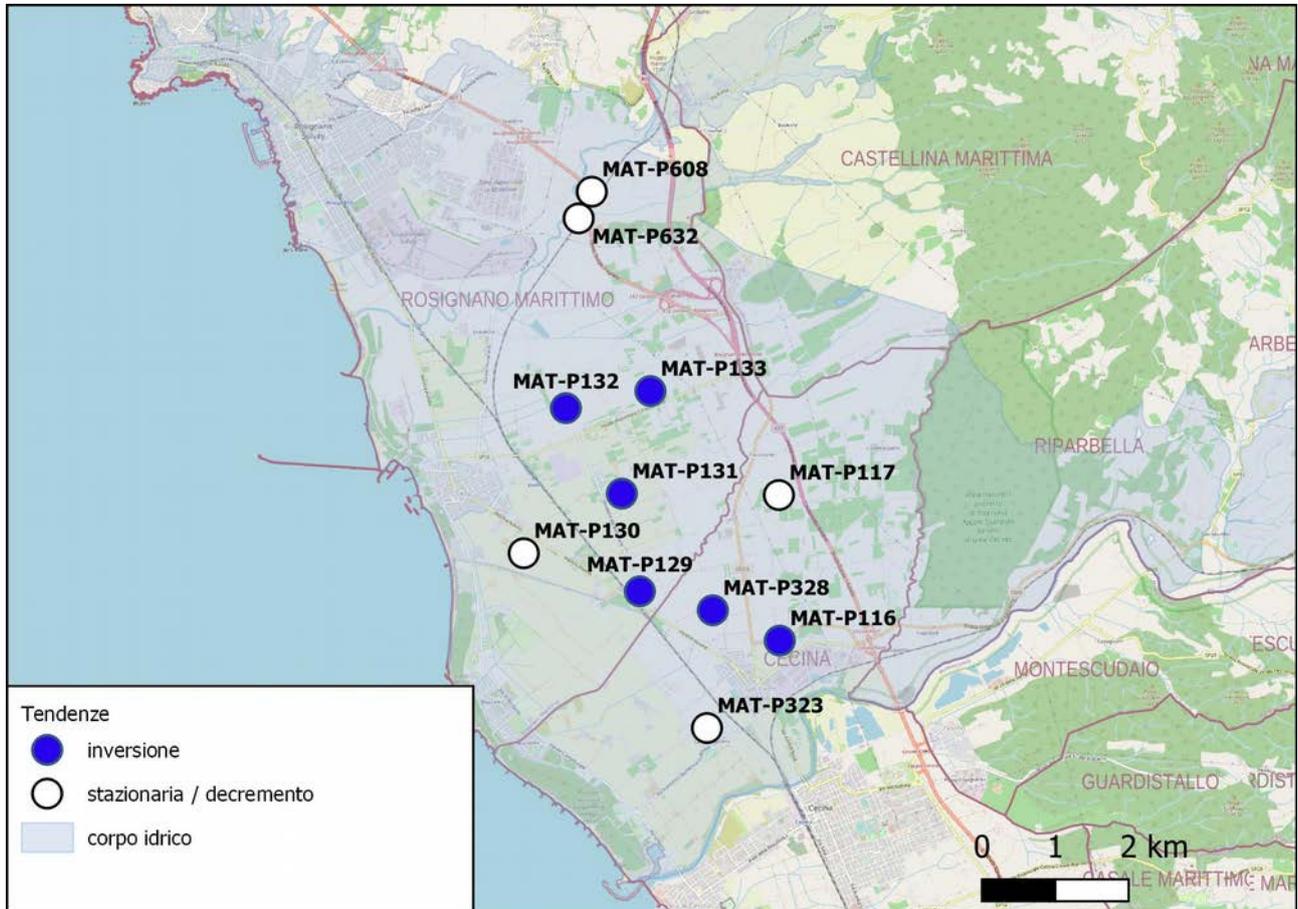


Figura 34: Tendenze ascendenti e d'inversione del manganese nella falda profonda di Santa Croce

### *Nitrati in inversione nel costiero tra Fine e Cecina*

Il corpo idrico 32ct030 “Costiero tra Fine e Cecina” è stato individuato con DGRT 321/2007 tra le prime ZVN - Zone Vulnerabili da Nitrati della regione Toscana. Le conseguenti misure di controllo delle pressioni agricole possono aver determinato oggi un esempio positivo d’inversione di tendenza e parziale risanamento.



*Figura 35: Mappa delle tendenze dei nitrati nel costiero tra Fine e Cecina*

Le stazioni in inversione sono sei ed occupano la parte più centrale e maggiormente produttiva del corpo idrico, quattro MAT-P132 MAT-P133 MAT-P131 MAT-P129 nel comune di Rosignano marittimo e due MAT-P328 e MAT-P116 nel comune di Cecina.

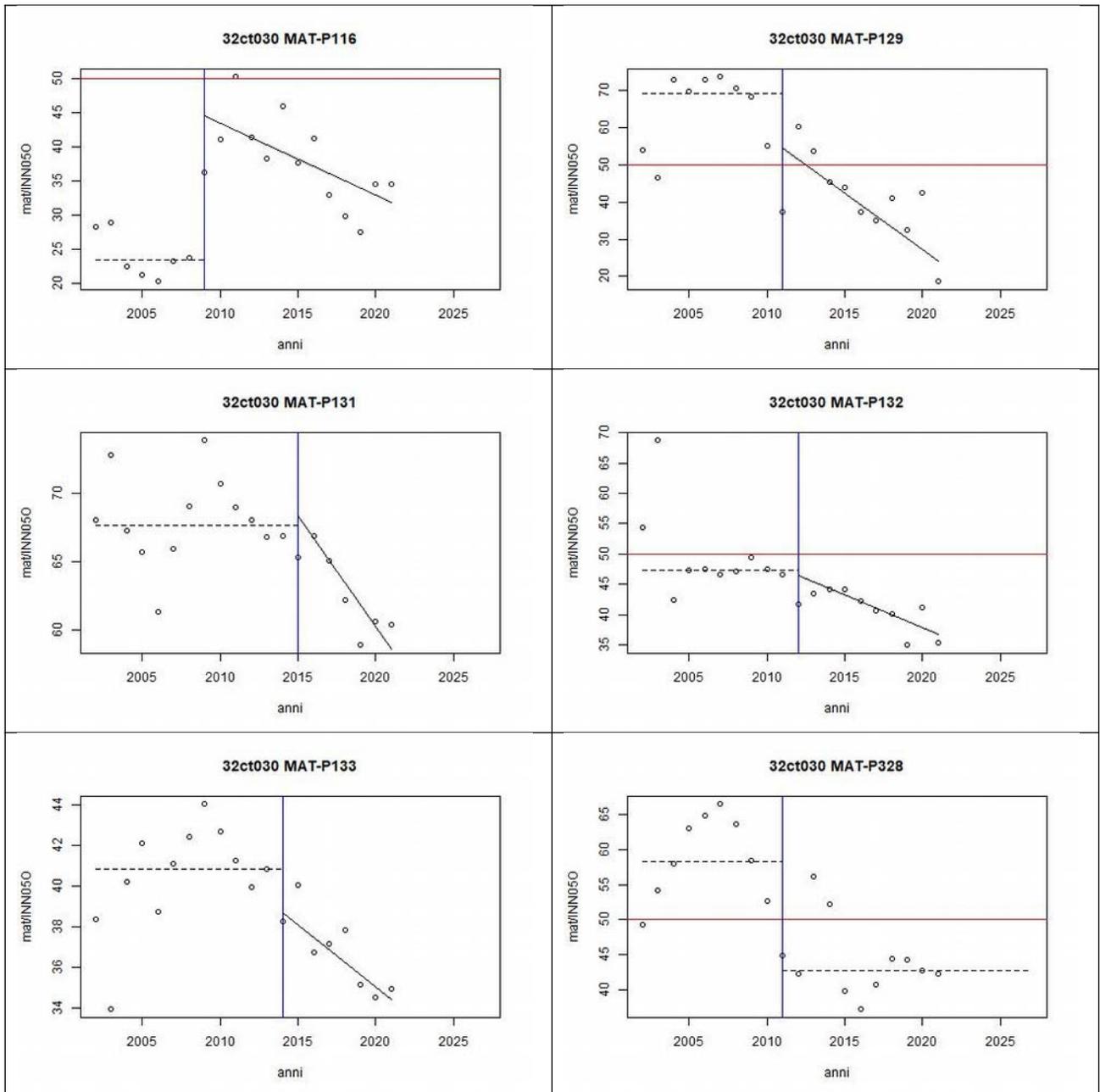


Figura 36: Tendenze d'inversione dei nitrati nel costiero tra Fine e Cecina

## Corpi idrici NON A RISCHIO

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

Tabella 14: Stato BUONO scarso locale corpi idrici non a rischio

Corpo idrico		Sostanze
11ar013	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PISTOIA	ferro, cloruro di vinile
11ar020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA	ione ammonio
11ar020-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA - FALDA PROFONDA	ione ammonio, triclorometano
11ar023	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAILOLO	manganese, ione ammonio
11ar025	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA EMPOLI	ferro, nichel, ione ammonio
11ar026	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA VAL DI NIEVOLE, FUCECCHIO	ferro, manganese, cloruro di vinile, 1,2-dicloroetilene, tetracloroetilene-tricloroetilene somma
11ar028	PIANURA DI LUCCA - ZONA DI BIENTINA	ione ammonio, cloruro di vinile
11ar043	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO E CASENTINO - ZONA CASENTINO	manganese
11ar080	CARBONATICO DI MONTE MORELLO	esaclorobutadiene
11ar090	PESA	ferro
11ar100	CARBONATICO DELLA CALVANA	piombo, esaclorobutadiene
13te010	VALTIBERINA TOSCANA	manganese, nitrito
23fi010	VULCANITI DI PITIGLIANO	nitriti
31om010	PIANURA DI GROSSETO	triclorometano
32ct050	CECINA	cromo vi, cloruro
99mm011	CARBONATICO NON METAMORFICO DELLE ALPI APUANE	manganese, piombo
99mm013	CARBONATICO METAMORFICO DELLE ALPI APUANE	mercurio, piombo
99mm030	MONTAGNOLA SENESE E PIANA DI ROSIA	triclorometano
99mm042	CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA LE CORNATE, BOCHEGGIANO, MONTEMURLO	arsenico, ferro, mercurio, nichel, solfato, conduttività, benzo [a] pirene, benzo[b]fluorantene, dibenzo [a,h] antracene
99mm931	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD-ORIENTALE - ZONA DORSALE APPENNINICA	mercurio, dibromoclorometano
99mm932	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD-ORIENTALE - ZONA MONTE ALBANO	ferro, manganese
99mm934	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD-ORIENTALE - ZONA MONTI DEL CHIANTI	manganese, ione ammonio

Si tratta di 22 corpi idrici per i quali si riconoscono anche qui situazioni caratteristiche quali:

- contaminazioni antropiche di tipo urbano e/o industriale (11ar013, 11ar026, 11ar028) con occorrenza di composti organoalogenati (cloruro di vinile soprattutto oltre a TCE + PCE e DCE)
- contaminazioni antropiche di tipo agricolo (13te010, 23fi010) con presenza di nitrati e nitrito;
- 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, 13te010, 99mm011, 99mm934), ammonio (11ar020, 11ar023, 11ar025, 11ar028, 99mm934), ferro (11ar013, 11ar090, 99mm042, 99mm932) e in modo sporadico piombo (99mm011 e 99mm013), arsenico (99mm942), conduttività (99mm042) mercurio (99mm931).

Di natura incerta la presenza di esaclorobutadiene in due sorgenti dei carbonatici di Monte Morello e Calvana, sempre in concentrazioni di poco superiori (0,06 e 0,08 µg/L in MAT-S005 e MAT-S001 rispettivamente) al valore soglia di 0,05 µg/L, così come quella degli alometani (cloroformio, dibromoclorometano, bromodichlorometano) seppure in modeste concentrazioni nell'ordine µg/L in contesti moderatamente antropizzati come 31om010 e forse anche 11ar020-1 o più naturali come 99mm930 della Montagnola Senese e Piana di Rosia.

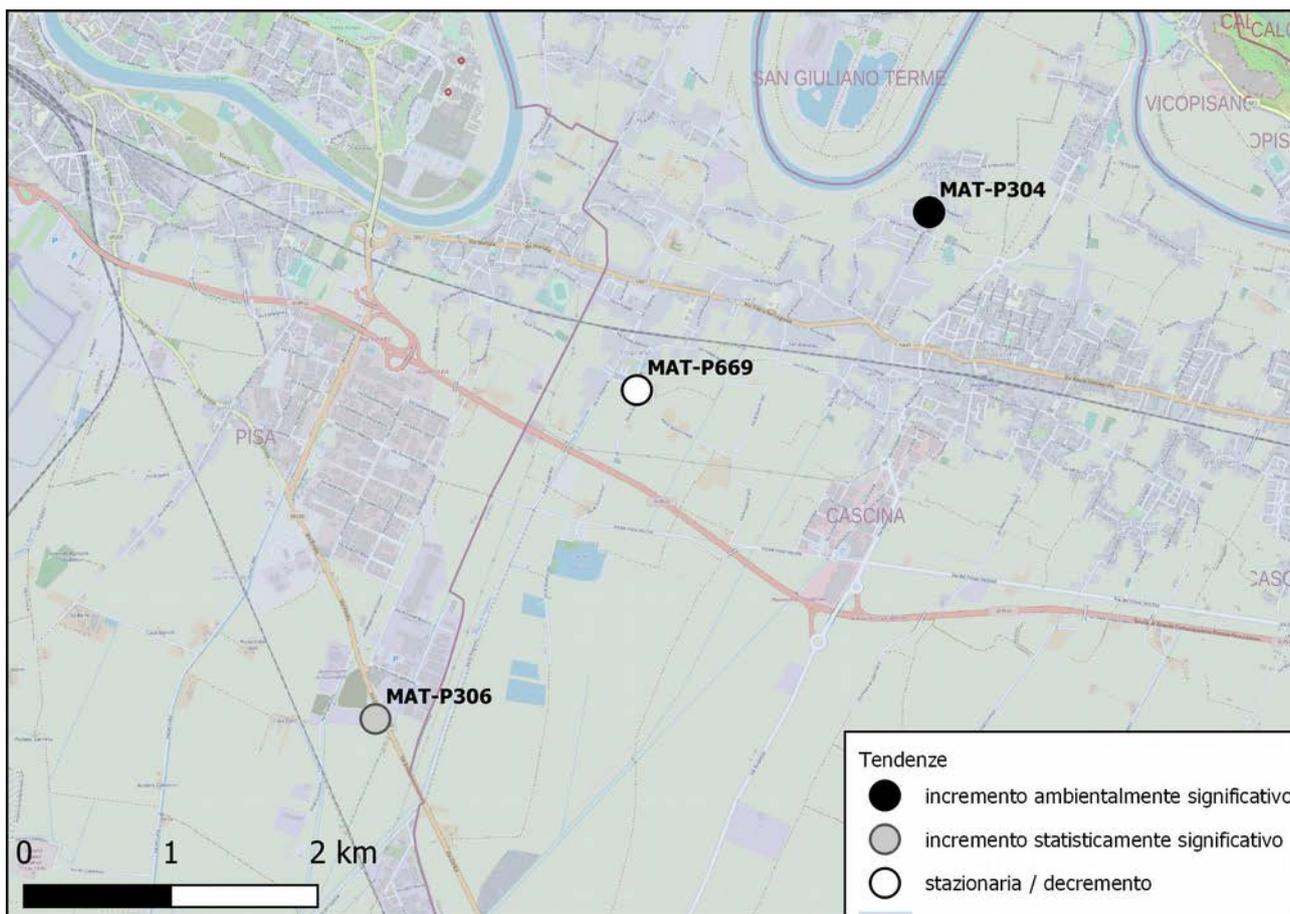
Nella tabella seguente sono riportati gli esiti dell'analisi delle tendenze per questi corpi idrici in stato buono localmente scarso, già classificati come non a rischio. Le tendenze ascendenti confermano le alterazioni del fondo naturale con caratteristici aumenti di ammonio, manganese oltre a ferro ed arsenico, nichel e solfati. Risultano inversioni per ferro, fluoruri e nitrati. Rilevante l'incremento di trichlorometano nella falda profonda di Pisa.

Tabella 15: Classificazione TENDENZE per corpi idrici a rischio in stato buono scarso localmente

Corpo idrico sotterraneo		Incremento statisticamente significativo	Incremento ambientalmente significativo	Inversione
11ar020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA	NH <sub>4</sub>		
11ar020-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA - FALDA PROFONDA		TCM	
11ar023	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAIOLO	Mn NH <sub>4</sub>		
11ar025	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA EMPOLI			Fe
11ar026	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA VAL DI NIEVOLE, FUCECCHIO	Mn		
11ar100	CARBONATICO DELLA CALVANA	Fe		
23fi010	VULCANITI DI PITIGLIANO			F NO <sub>3</sub>
99mm011	CARBONATICO NON METAMORFICO DELLE ALPI APUANE	Fe		
99mm042	CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA LE CORNATE, BOCHEGGIANO, MONTEMURLO	As Ni SO <sub>4</sub>		

### *Ammonio in incremento nella zona di Pisa*

Il corpo idrico 11ar020 “*Valdarno inferiore e Piana Costiera Pisana – zona Pisa*” è classificato in incremento significativo per ammonio, parametro che determina lo stato di scarso locale, con le stazioni MAT-P306 nel Comune di Pisa (PI) e MAT-P304 a Cascina (PI). Quest’ultima in incremento ambientalmente significativo. Per il corpo idrico è stato definito, tra l’altro, un valore di fondo naturale di 4583 µg/L che ha innalzato significativamente il VS di 500 µg/L.



*Figura 37: Mappa delle tendenze di ammonio nella zona di Pisa*

Ciononostante, con tutta probabilità in risposta a stress quantitativi la stazione MAT-P304 ha superato, non casualmente ma secondo una tendenza ascendente definita, tale soglia come visibile nei plot temporali.

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

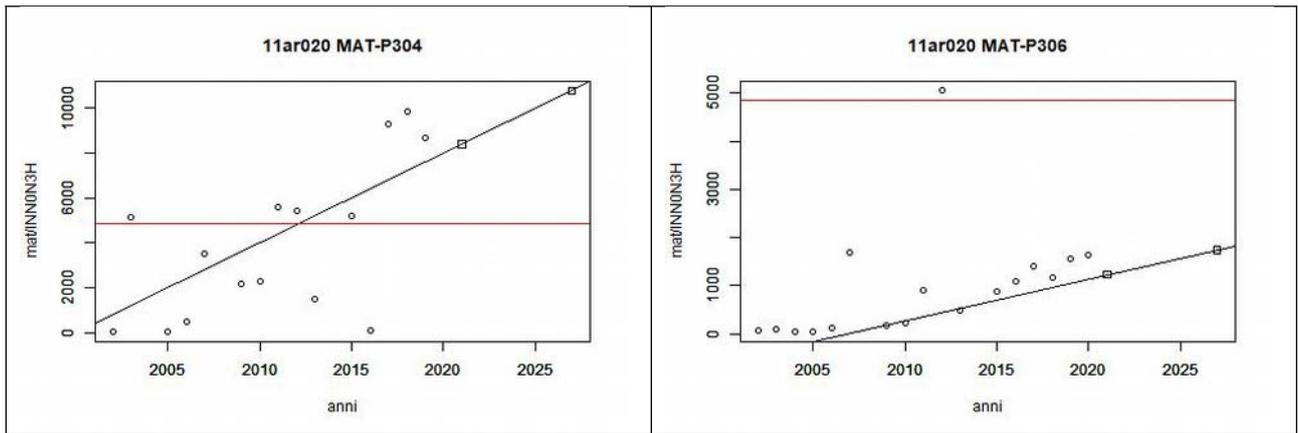
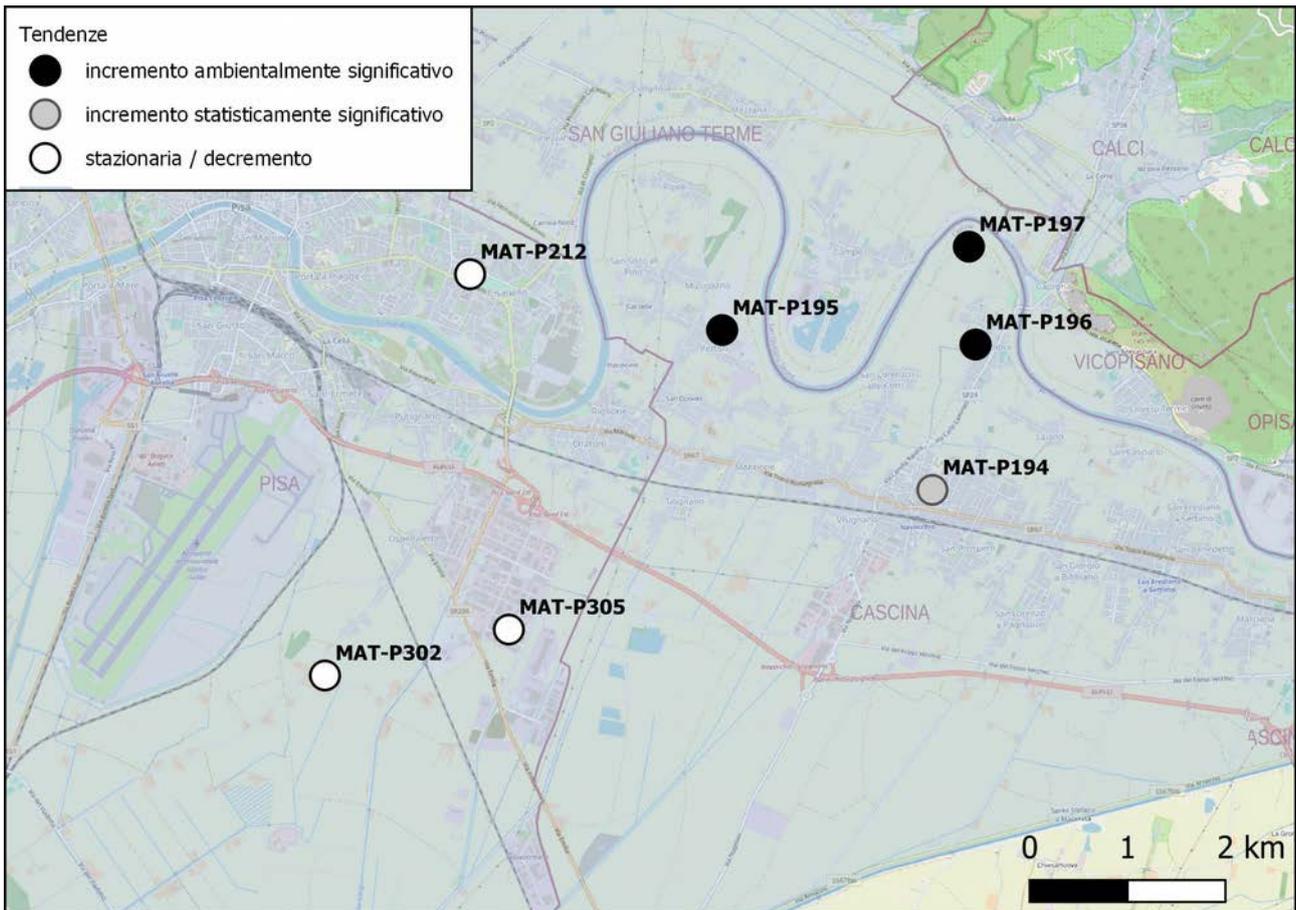


Figura 38: Tendenze ascendenti di ammonio nella zona di Pisa

### *Triclorometano in incremento critico nella falda profonda di Pisa*

Il triclorometano, una sostanza che si produce come altri alometani per la reazione di acque clorate con la componente organica registra un deciso incremento nel corpo idrico 11ar020 “*Valdarno inferiore e Piana Costiera Pisana – zona Pisa - falda profonda*”. Si tratta di quattro stazioni nel comune di Cascina (PI), in tre di queste MAT-P195, MAT-P196 e MAT-P197 la tendenza è di tipo ambientalmente significativo.



*Figura 39: Mappa delle tendenze di triclorometano nella falda profonda di Pisa*

Nei plot seguenti sono riportate le tendenze ascendenti. Sebbene affette da una notevole dispersione, mostrano con evidenza un processo di incremento di questo contaminante. Da notare che le concentrazioni risultano, in tutti casi, molto basse ed inferiori, ad esempio, al valore di fondo naturale proposto di  $0,7 \mu\text{g/L}$ .

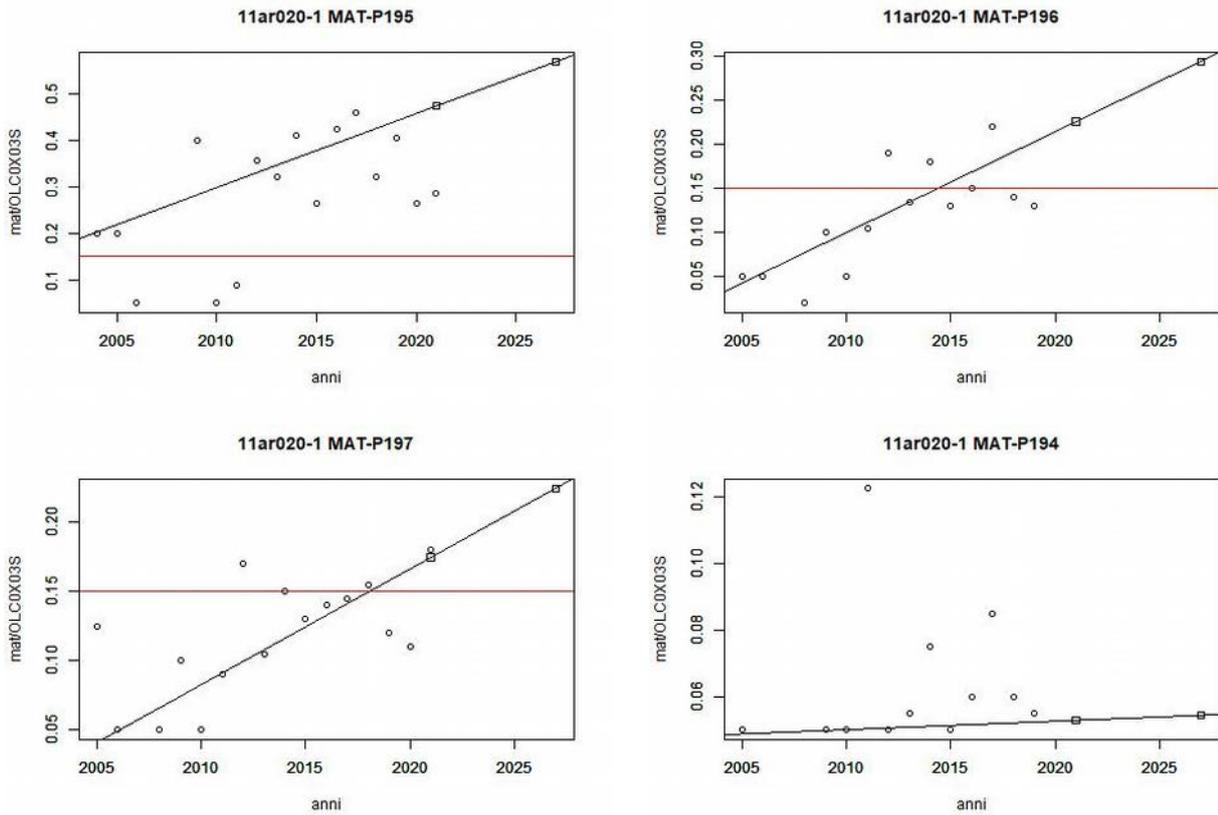


Figura 40: Tendenze ascendenti del triclorometano nella falda profonda di Pisa

## Zona di Mortaiolo

Il corpo 11ar023 “*Valdarno inferiore e Piana Costiera Pisana - Zona Mortaiolo*” è classificato con tendenze ascendenti di manganese ed ammonio.

### Manganese in incremento critico

Il parametro manganese in incremento statisticamente significativo presenta una sola stazione in stato scarso MAT-P121 nel comune di Collesalveti (LI).

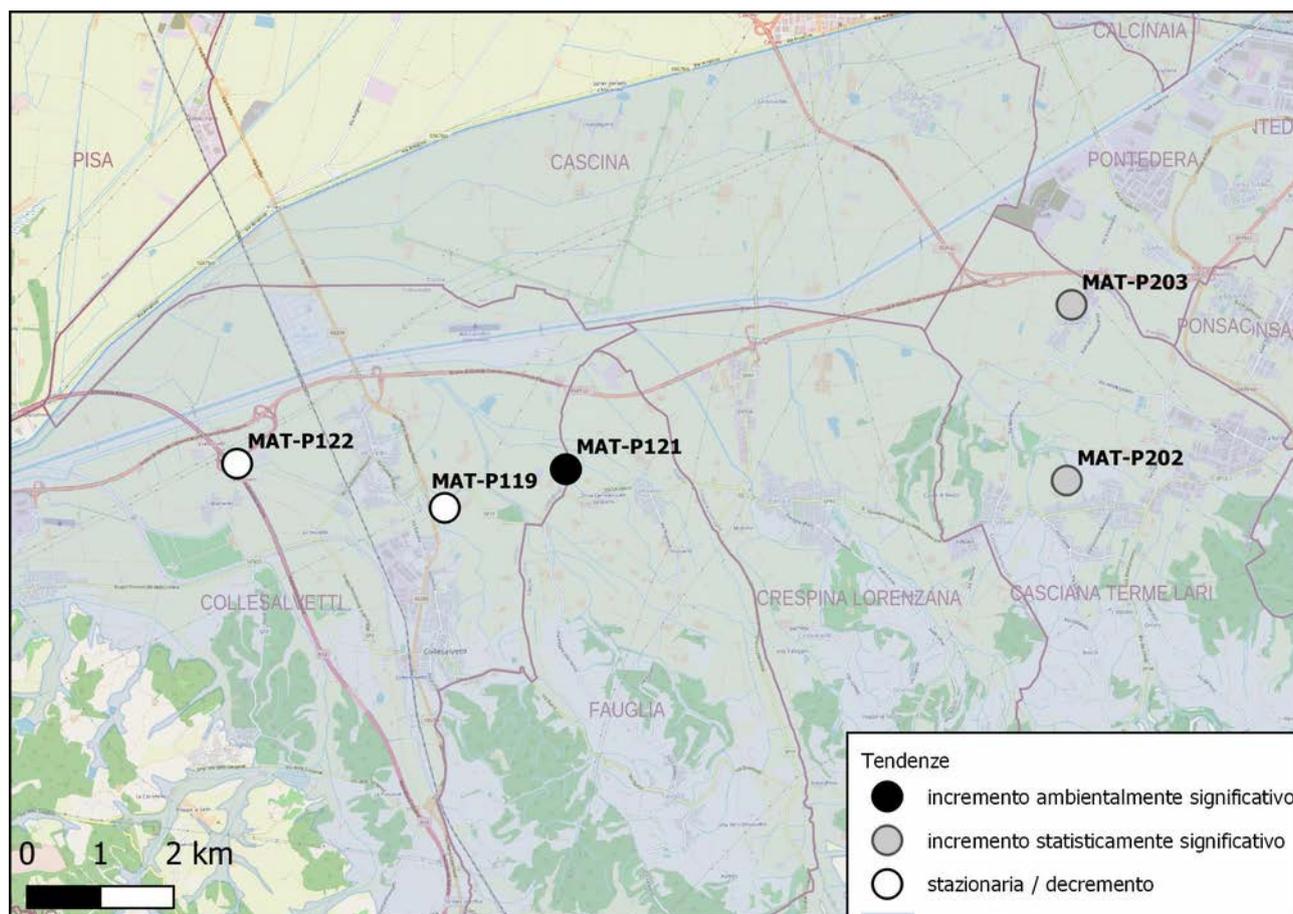


Figura 41: Mappa delle tendenze di manganese nella zona di Mortaiolo

Le serie temporali mostrano tendenze ascendenti che, a seguito di alcune iniziali oscillazioni, sembrano palesarsi dal 2007. Da notare che per queste stazioni destinate al consumo umano il VS, inizialmente corrispondente alla CMA del DLgs 31/2001 di 0,05 mg/L è stato comunque innalzato come Valore di Fondo Naturale fino ad 1,98 mg/L. Ciononostante, un probabile disequilibrio quantitativo ha già determinato il superamento anche di questa soglia in MAT-P121.

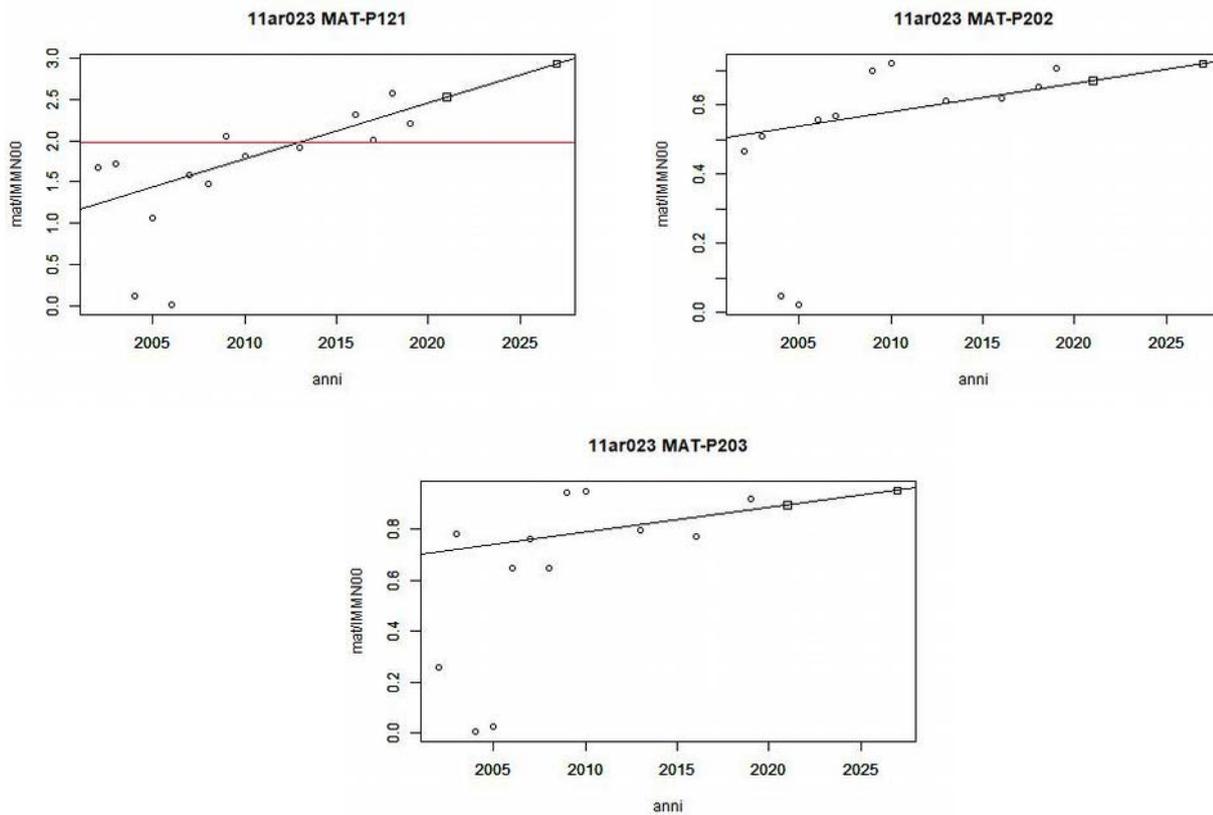


Figura 42: Tendenze ascendenti di manganese nella zona di Mortaiolo

## Ammonio in incremento

Per quanto riguarda l'ammonio, la tendenza ascendente sembra instaurarsi dal 2007. Anche qui, il VS di 500  $\mu\text{g/L}$  è stato ridefinito con un VFN di 566  $\mu\text{g/L}$ .

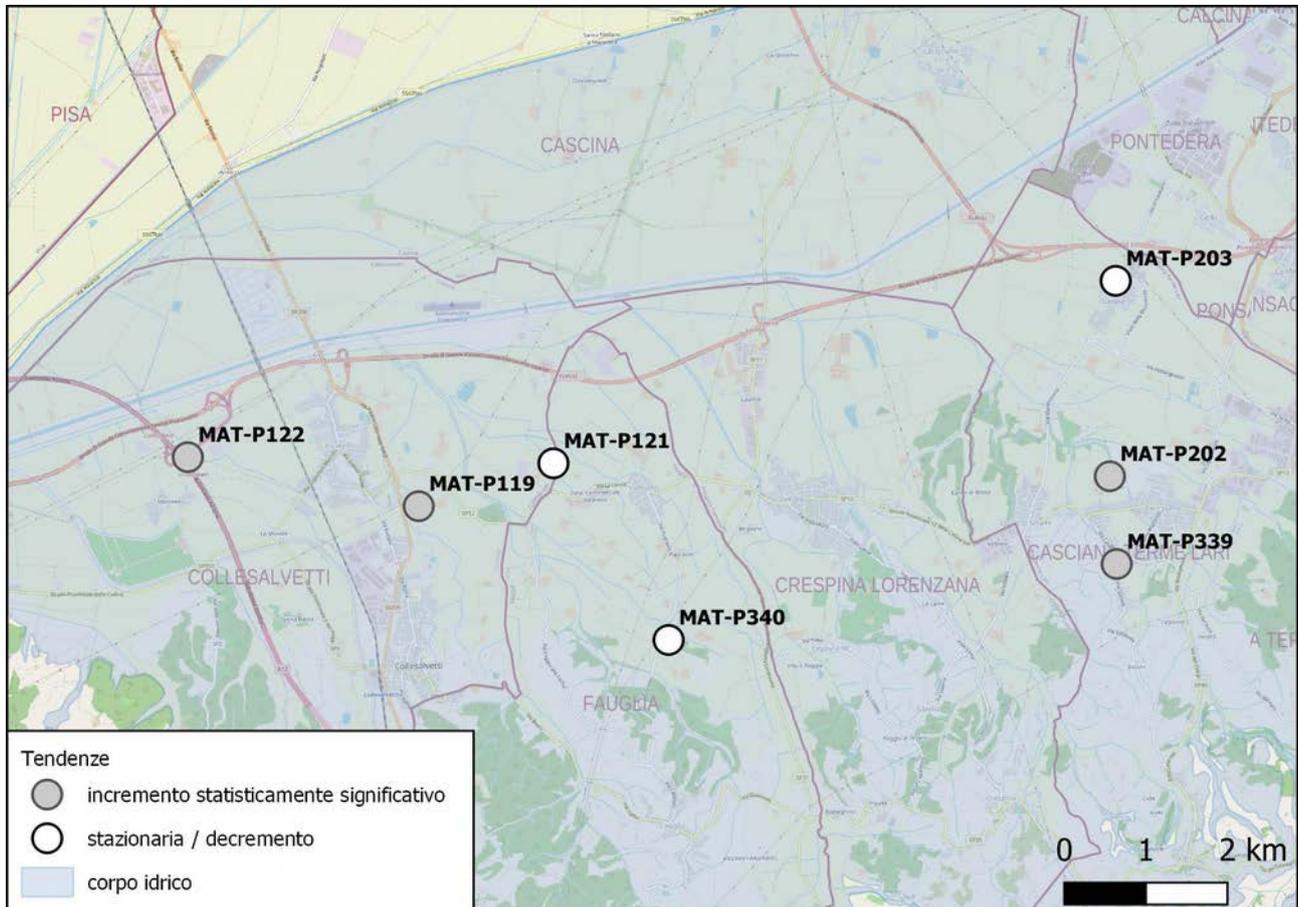


Figura 43: Mappa delle tendenze di ammonio nella zona di Mortaiolo

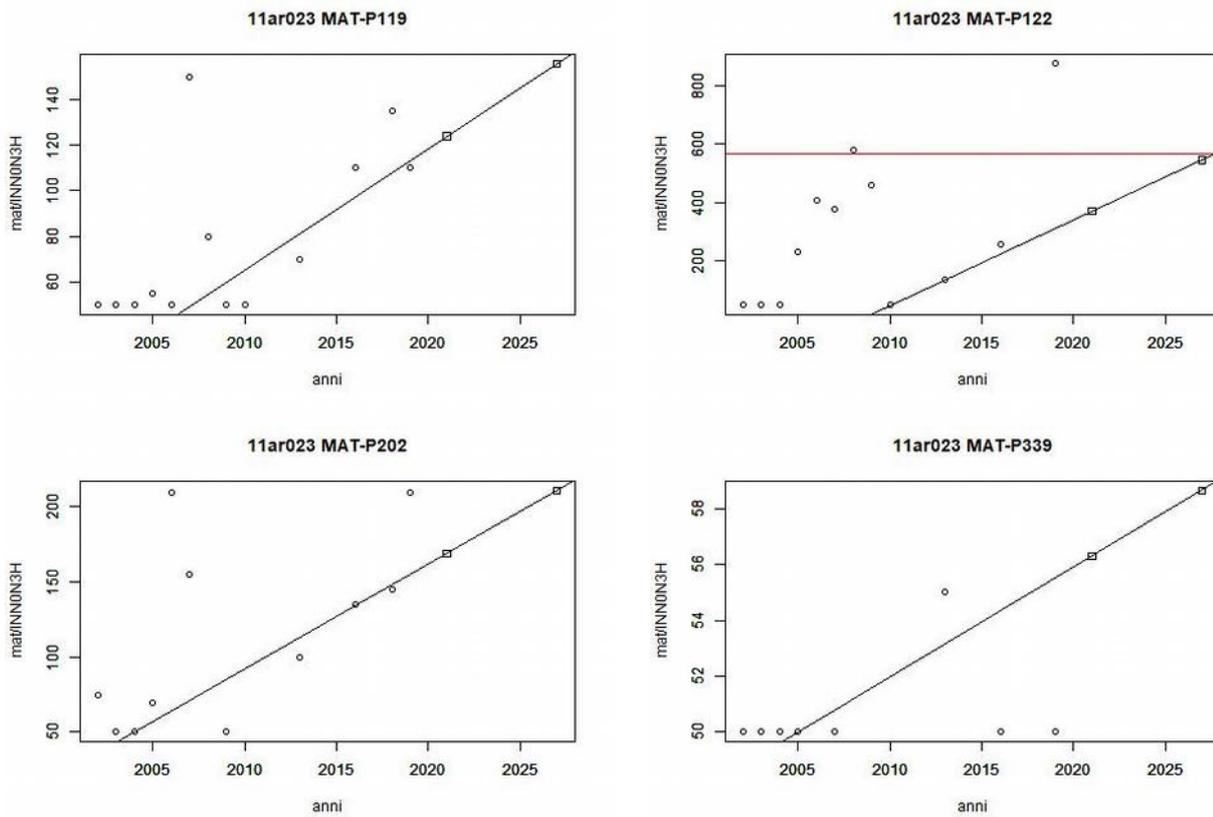


Figura 44: Tendenze ascendenti di ammonio nella zona di Mortaiolo

### Ferro in inversione nella zona di Empoli

Nel corpo idrico 11ar025 “Valdarno Inferiore e piana costiera pisana – Zona di Empoli” il ferro, con Valore Soglia di 0,2 mg/L derivato dalla CMA del DLgs 31/2001 per le acque destinate al consumo umano, presenta positivi segnali di inversione di tendenza in 2 stazioni su 4,

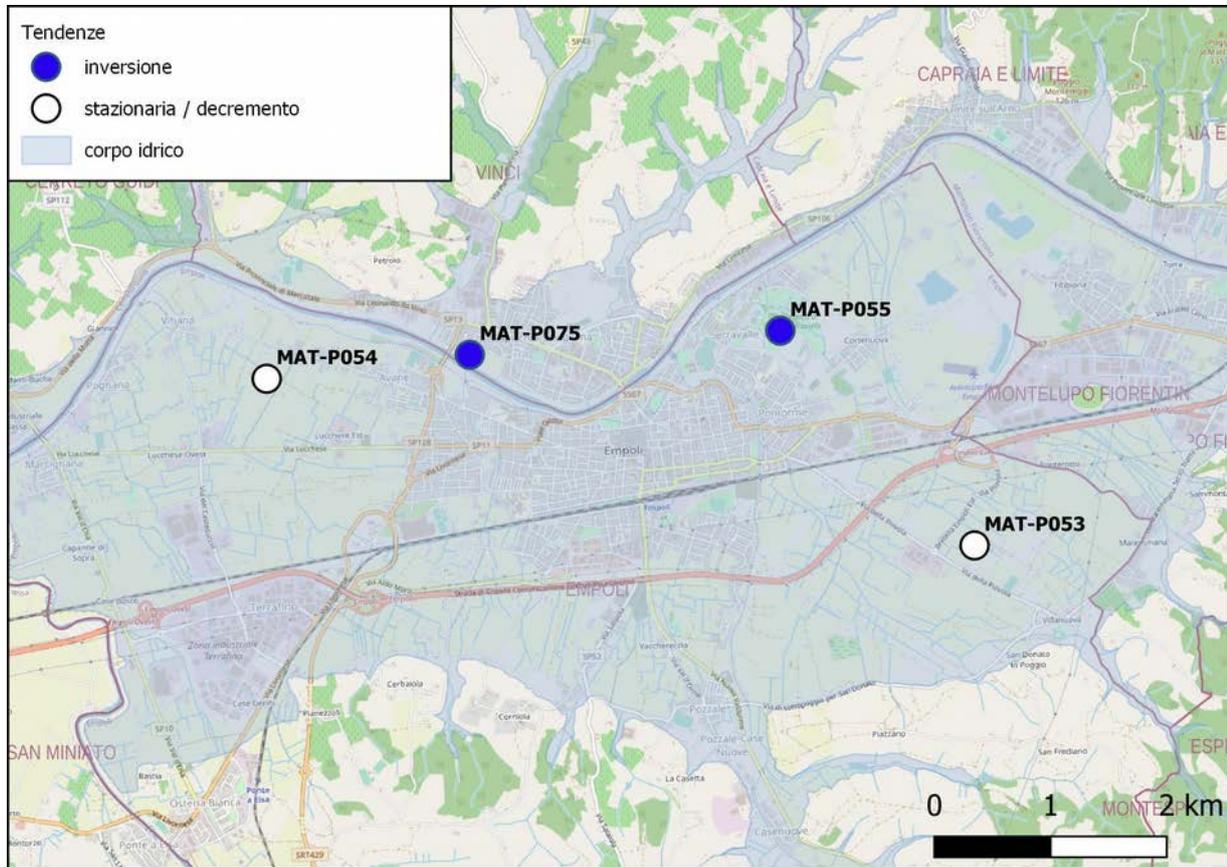


Figura 45: Mappa delle tendenze di ammonio nella zona di Empoli

Si tratta di MAT-P075 e MAT-P055 nel comune di Empoli (FI), in ambedue i casi l'interruzione di un trend ascendente si attesta tra il 2010 ed il 2014.

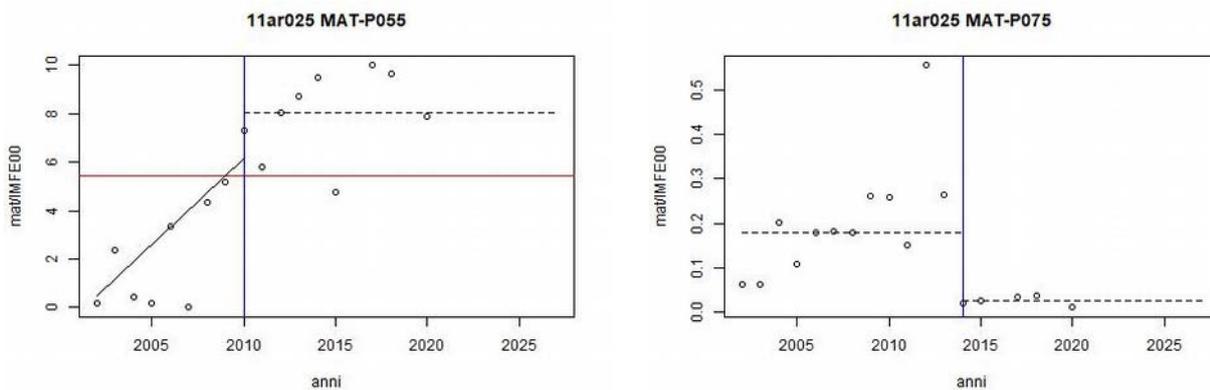


Figura 46: Tendenze in inversione del ferro nella zona di Empoli

## Manganese in incremento nella Valdinievole

Il corpo idrico 11ar026 “Valdarno inferiore - zona Valdinievole e Fucecchio” ha una tendenza ascendente statisticamente significativa di manganese data da tre stazioni in incremento di cui uno ambientalmente significativo. Si tratta delle vicine MAT-P270 (Monsummano, PT) e MAT-P274 (Pieve a Nievole, PT) nel settore nordorientale della Nievole e MAT-P271 (Pescia, PT) in quello pesciatino nordoccidentale.

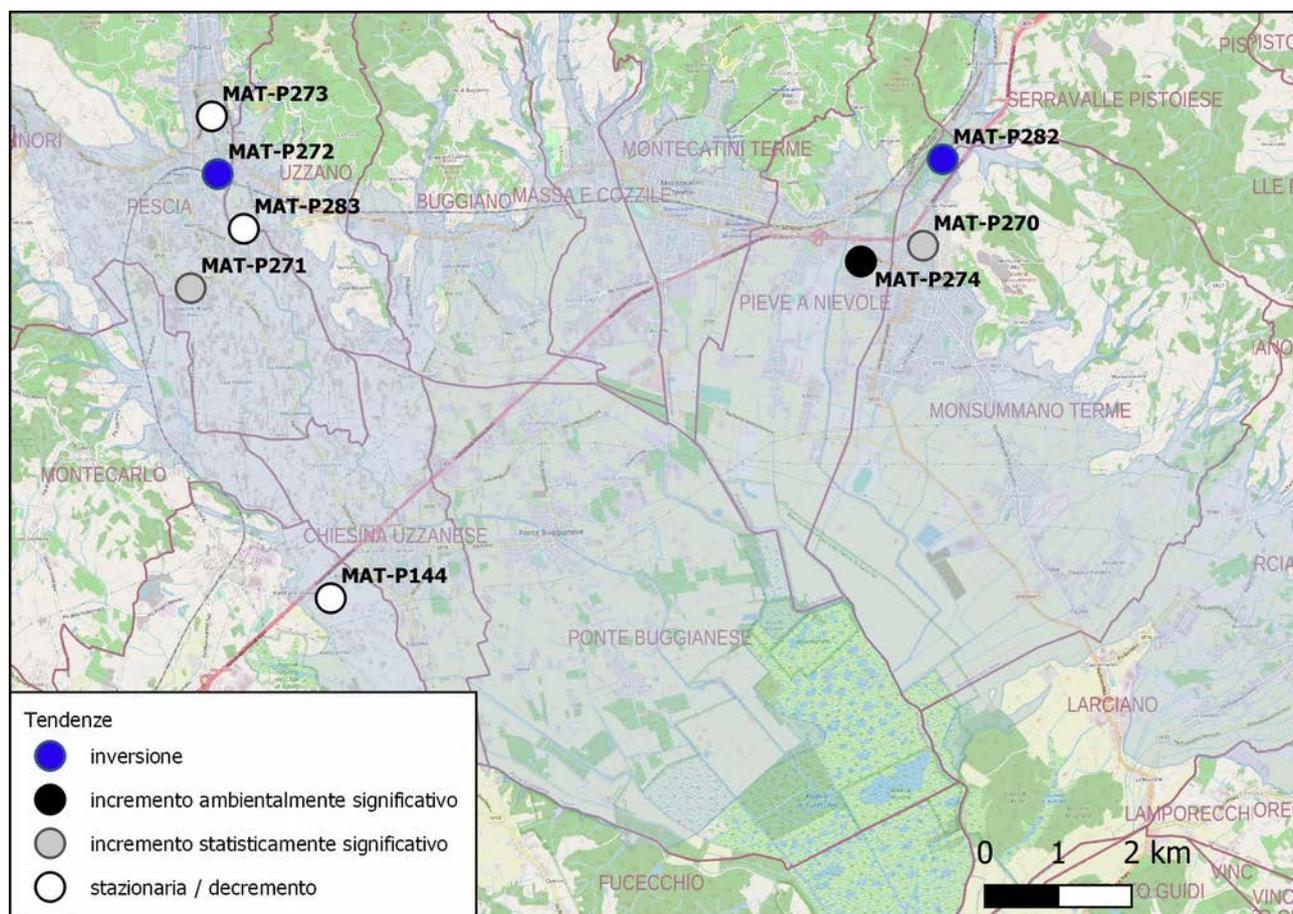


Figura 47: Mappa delle tendenze del manganese nella zona Valdinievole

La condizione generale del corpo idrico è comunque 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.

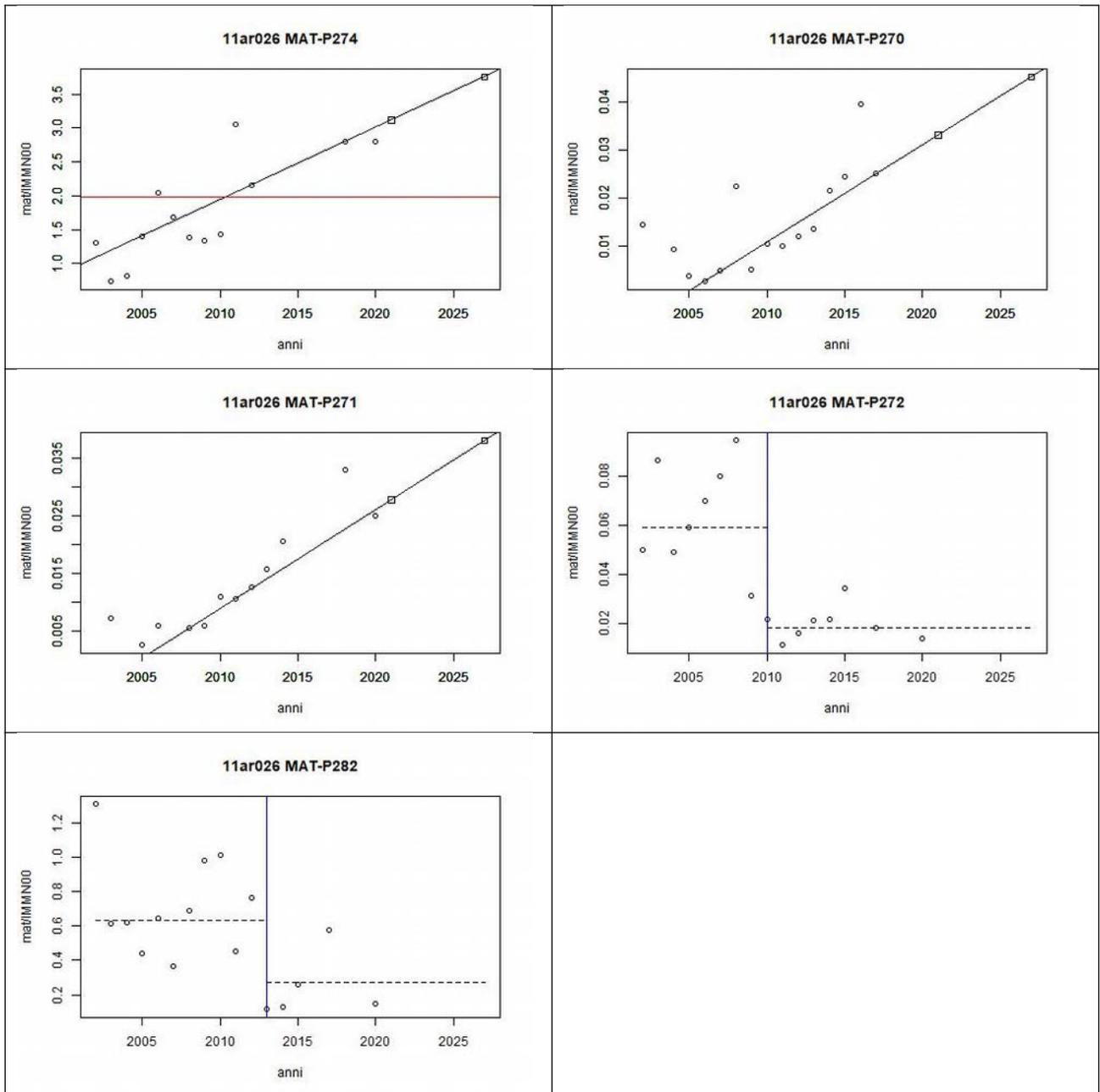


Figura 48: Tendenze ascendenti e d'inversione del manganese nella zona Valdinievole

### Nitrati in inversione nelle Vulcaniti di Pitigliano

Il corpo idrico 23fi010 “Vulcaniti di Pitigliano” in passato in condizioni generali di scarso stato chimico per nitrati presenta oggi uno stato scarso su di una sola stazione MAT-S061 ed una positiva inversione di tendenza in tre stazioni delle cinque verificate.

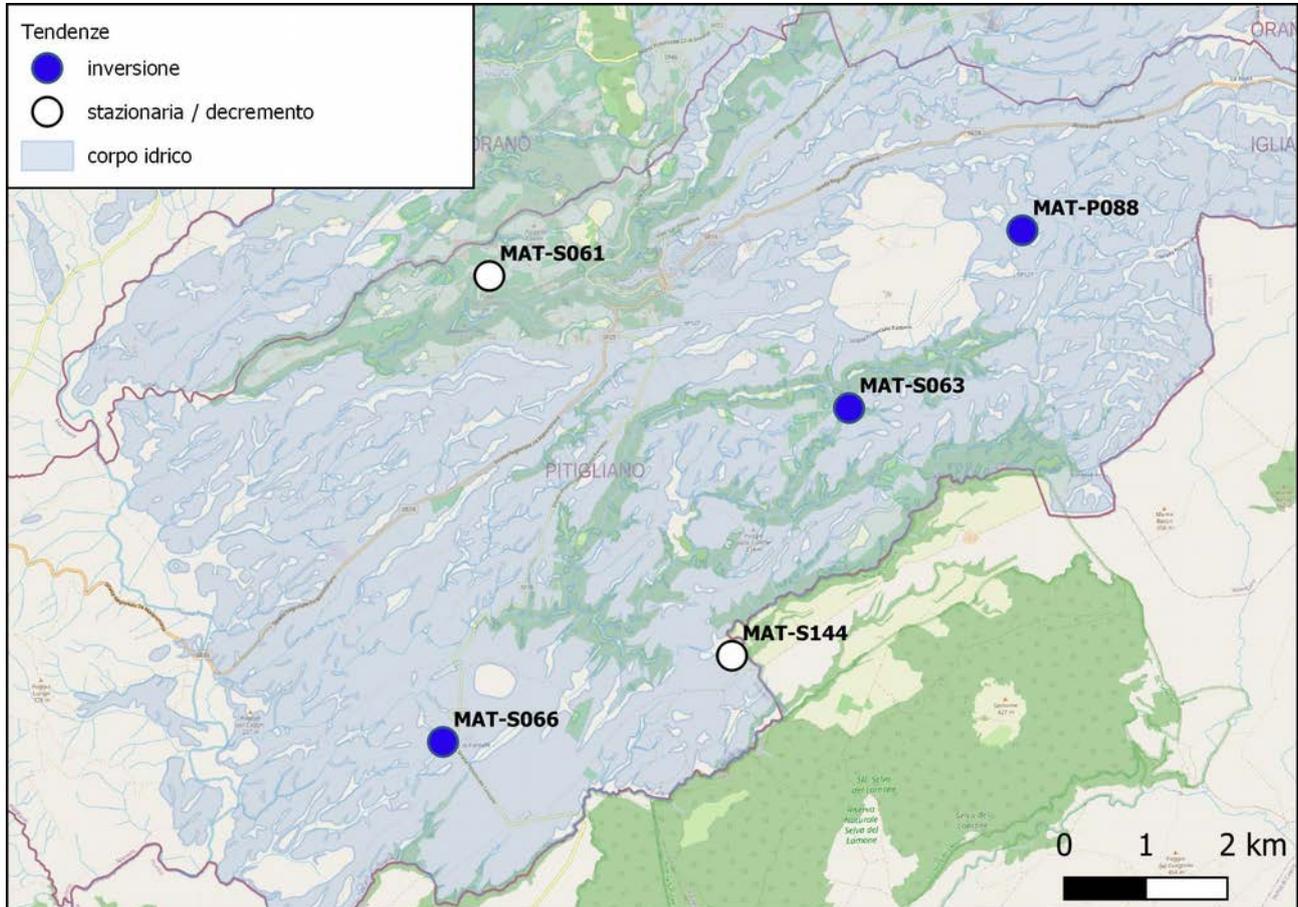


Figura 49: Mappa delle tendenze dei nitrati nelle vulcaniti di Pitigliano

Nei diagrammi sono riportati i plot temporali delle tre stazioni, l'inversione di tendenza che ha comportato il rientro di MAT-S063 e MAT-S066 sembra realizzarsi tra il 2011 ed il 2012.

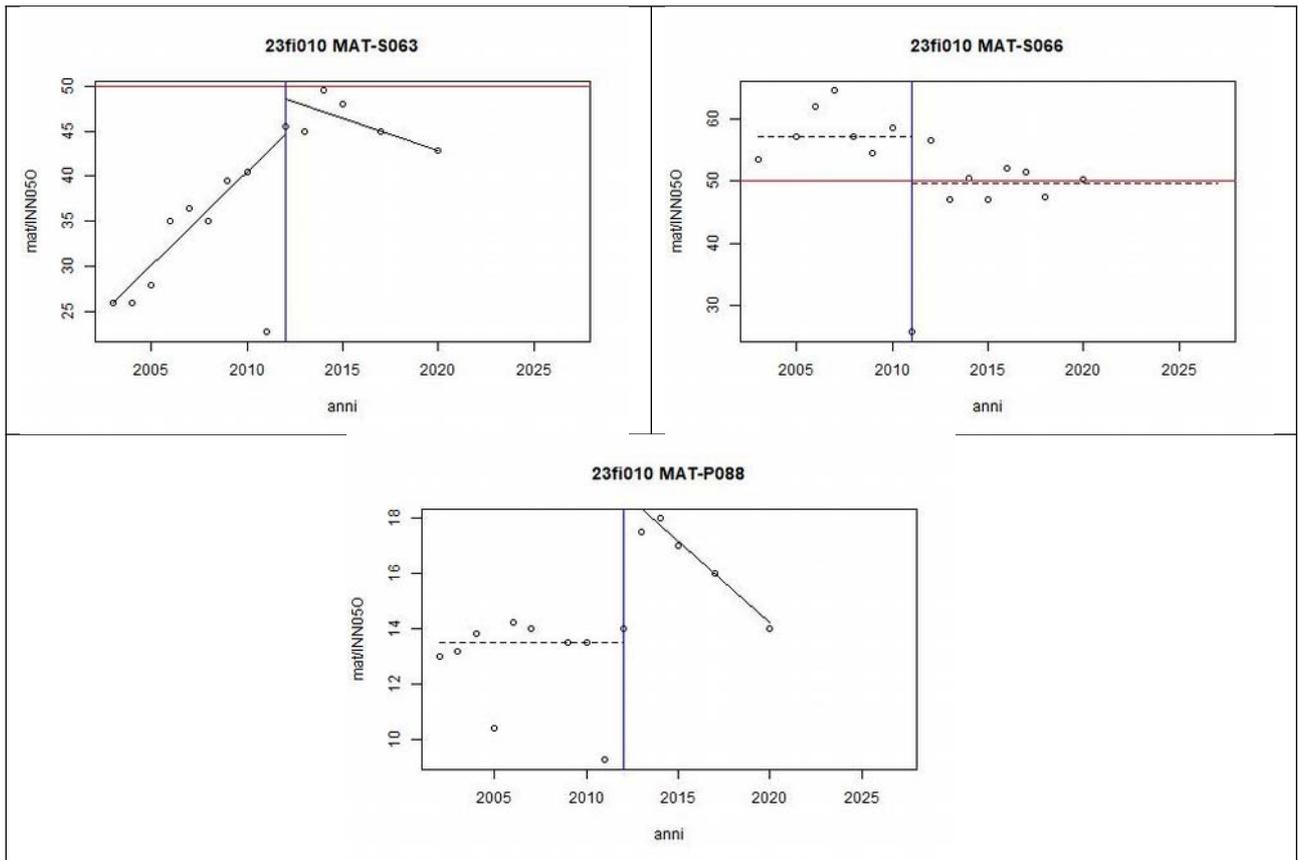
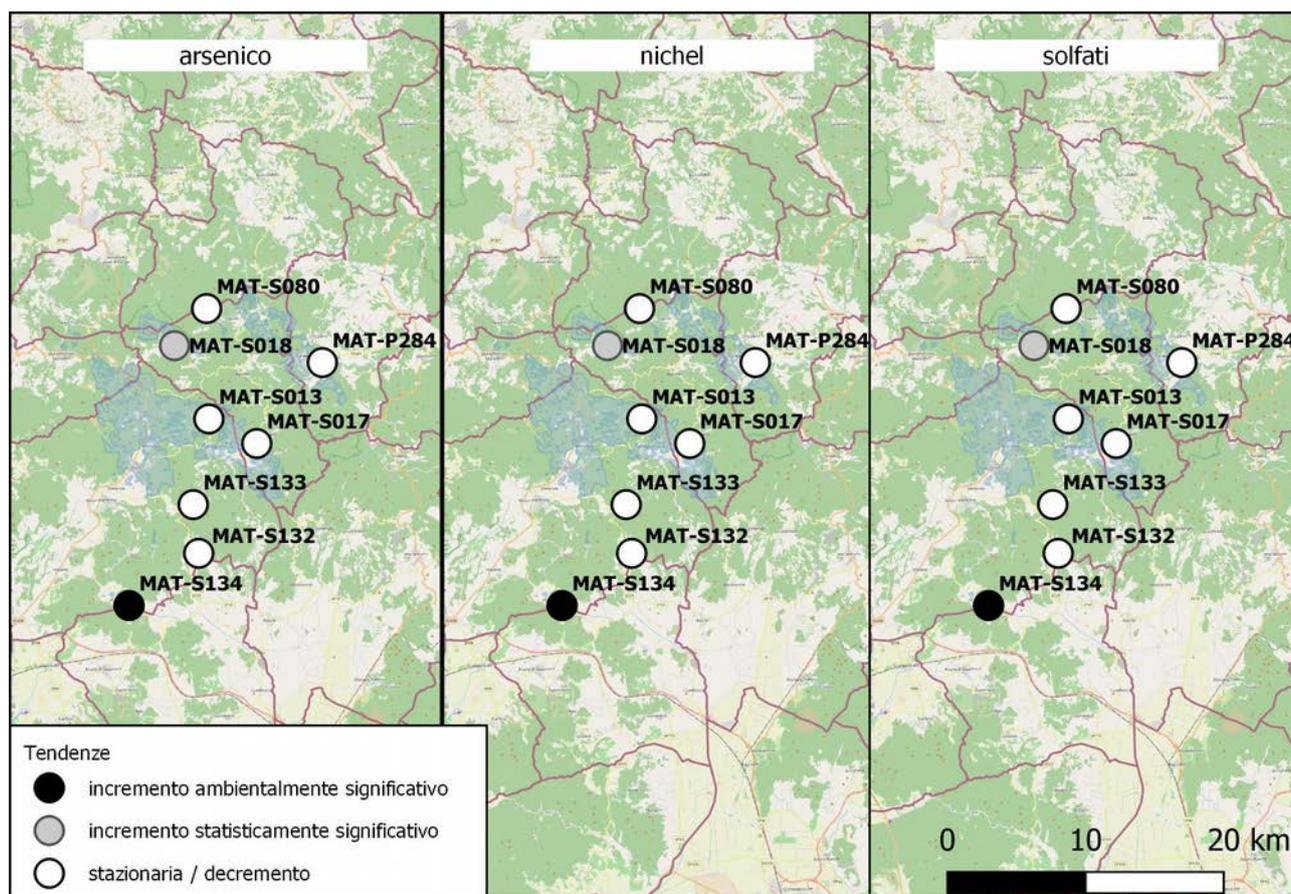


Figura 50: Tendenze d'inversione dei nitrati nelle vulcaniti di Pitigliano

### *Arsenico nichel e solfati in incremento nel carbonatico delle Cornate*

Il corpo idrico 99mm042 “Carbonatico delle Colline Metallifere – zona Le Cornate, Boccheggiano, Montemurlo” presenta uno stato scarso localmente distinto su quattro stazioni e condizioni di tendenza ascendente date da due stazioni sulle otto analizzate. Le due stazioni rappresentate da MAT-S134, in incremento ambientalmente significativo nel comune di Massa Marittima (GR) e MAT-S018 nel comune di Montieri (GR).



*Figura 51: Mappa delle tendenze di arsenico, nichel e solfati nel carbonatico delle Cornate*

I trend ascendenti di sostanze che già caratterizzano il fondo naturale per la stazione MAS-134 (20  $\mu\text{g/L}$  As, 124  $\mu\text{g/L}$  Ni, 1775  $\text{mg/L}$   $\text{SO}_4$ ) ma il cui incremento può indicare probabili disequilibri quantitativi od altri processi antropici, sono ben evidenti nei diagrammi riportati. La tendenza all'amento è evidente per solfati e nichel, meno chiare per arsenico. Da sottolineare le diverse concentrazioni delle sostanze tra le due emergenze.

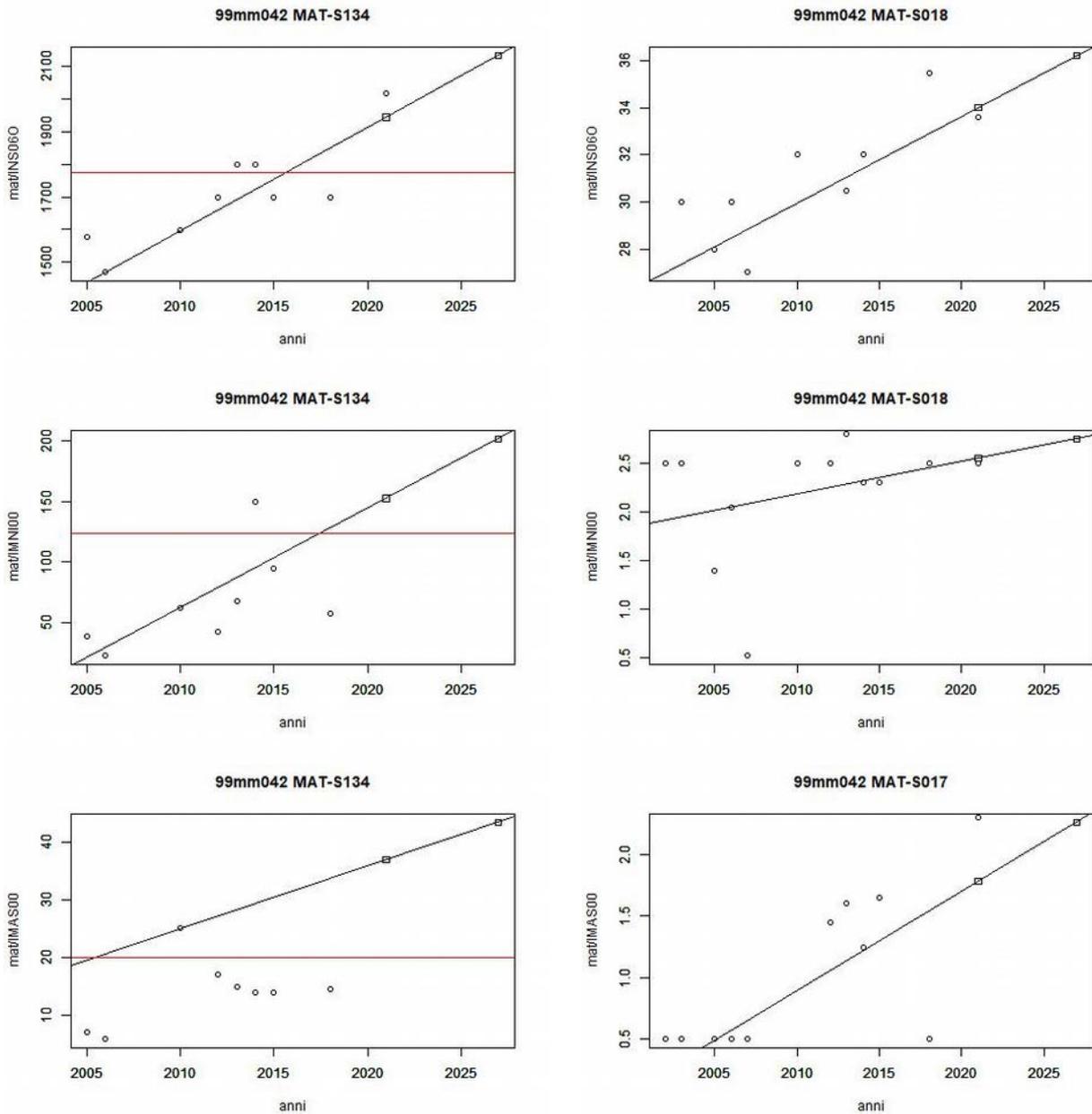


Figura 52: Tendenze ascendenti di arsenico, nichel e solfati nel carbonatico delle Cornate

## Stato chimico BUONO con fondo naturale

Lo stato chimico buono con fondo naturale riguarda quattro corpi idrici a rischio.

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

Corpo idrico		Sostanze
12se011	PIANURA DI LUCCA - ZONA FREATICA E DEL SERCHIO	manganese, dibromoclorometano
13te020	CARBONATICO DEL CETONA	solfo
99mm041	CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA VALPIANA, POGGIO ROCCHINO	triclorometano
99mm910	CARBONATICO DEL CALCARE DI ROSIGNANO	solfo

Le sostanze di fondo naturale sono rappresentate principalmente da:

- **manganese** messo in soluzione per locali **condizioni riducenti** (12se011);
- **solfo** derivato dalle formazioni **evaporitiche triassiche**, o dal mescolamento con acque profonde del **sistema idrotermale** toscano (13te020) od altrimenti derivato dalle **evaporiti** di più recente **età miocenica**, come nel caso di 99mm910;
- **alometani**, seppur **in attesa di approfondimenti**, (12se011, 99mm041) 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 con fondo naturale**. Le tendenze ascendenti riguardano il solo ferro per il corpo idrico della Pianura di Lucca.

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

Corpo idrico sotterraneo		Incremento statisticamente significativo	Incremento ambientalmente significativo	Inversione
12se011	PIANURA DI LUCCA - ZONA FREATICA E DEL SERCHIO	Fe		

## Stato chimico BUONO

I corpi idrici in stato buono sono risultati in conclusione **nove**, uno dei quali indicati come a rischio.

Per il corpo idrico a rischio della alta e media valle del Serchio sottoposto a **monitoraggio operativo**, è risultato in **definitiva** uno **stato** chimico **buono**. Nessun esito dall'analisi delle **tendenze**.

Tabella 18: stato BUONO per corpi idrici a rischio

Corpo idrico	
12se020	ALTA E MEDIA VALLE DEL SERCHIO

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

Tabella 19: stato BUONO per corpi idrici non a rischio

Corpo idrico	
11ar042	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO E CASENTINO - ZONA AREZZO
11ar050	SIEVE
21ma010	MAGRA
31om030	CARBONATICO DELL'ARGENTARIO E ORBETELLO
32ct910	CARBONATICO DEI MONTI DI CAMPIGLIA
99mm933	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD-ORIENTALE - ZONA MONTI D'OLTRE SERCHIO
99mm941	FLISCH D'OTTONE
99mm942	VERRUCANO DEI MONTI PISANI

## MONITORAGGIO AMBIENTALE E INQUINAMENTO DIFFUSO

La normativa vigente (DLgs 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, DLgs 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** DLgs 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, DLgs 152/06 nei casi di inquinamento diffuso<sup>11</sup>, 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 DLgs 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 corrispondenze<sup>12</sup> 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.

---

<sup>11</sup> In tema di inquinamento diffuso il Sistema Nazionale di Protezione Ambientale ha prodotto nel 2017 una linea guida specifica:

<http://www.isprambiente.gov.it/publicazioni/publicazioni-del-sistema-agenziale/criteri-per-la-elaborazione-di-piani-di-gestione-dell2019inquinamento-diffuso>

<sup>12</sup> 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.

Nell'ultimo triennio per fattispecie riconducibili a superamenti delle CSC in stazioni del monitoraggio ambientale dei corpi idrici sotterranei sono state eseguite otto notifiche ex art. **244 DLgs 152/2006** nelle province di Prato e Pistoia con i Dipartimenti relativi attualmente impegnati in attività di indagine.

## CONCLUSIONI

Il programma di monitoraggio chimico ambientale dei corpi idrici sotterranei ha previsto nel triennio 2019-2021 l'esame di 63 corpi idrici, 17 dei quali a rischio e 46 non a rischio, per 400 stazioni di monitoraggio. Il solo monitoraggio di sorveglianza di cadenza triennale ha riguardato 228 stazioni di corpi idrici non a rischio. Il monitoraggio operativo di frequenza annuale ha riguardato 143 stazioni di corpi idrici a rischio e 29 stazioni di corpi idrici non a rischio con situazioni locali di stato scarso.

Le classificazioni del triennio 2019-2021 assegnano lo stato scarso da fondo naturale secondo i valori di fondo attribuiti ai diversi corpi idrici da ARPAT (2013, 2015) e 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.

Le sostanze con valori di fondo naturale riscontrate nel triennio sono rappresentate da alluminio, arsenico, cadmio, cromo totale ed esavalente, ferro, mercurio, manganese, antimonio boro, cloruro, fluoruro, ammonio, solfato, alometani.

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 302 stazioni, 47 corpi idrici e 45 parametri, poi elaborati tramite una routine in R

Nel complesso sono state eseguite 2345 distinte analisi delle tendenze e riscontrate 264 stazioni (11%) in incremento statisticamente significativo di cui 78, il 3% in incremento ambientalmente significativo. Le verifiche sulle tendenze d'inversione a scala di corpo idrico sono state 832 con 212 casi di inversione pari al 25%.

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 agricola, appaiono in deciso miglioramento con i tre quarti dei corpi idrici analizzati in inversione.

Anche tra i parametri più spesso legati al fondo naturale, la cui comparsa è spesso indice di stress quantitativi, boro e cloruri hanno quasi la metà delle stazioni in inversione seguiti da conduttività e solfati.

Condizioni di assenza di inversione con percentuali, invece, discrete benché minori, di corpi idrici in incremento ambientalmente significativo sono riportate nell'ordine per la soma organoalogenati TCE + PCE (17%), triclorometano (14%), manganese (12%) ed ammonio (35%).

Per la classificazione del triennio 2019-2021 sono state elaborate le medie del triennio per le 400 stazioni dei 63 corpi idrici.

La distribuzione percentuale degli stati chimici, al confronto con la situazione del triennio 2016-2018 mostra una diminuzione di corpi idrici in stato buono dal 19% al 14% ed in stato buono con fondo naturale, dal 12% al 6%.

È aumentata la percentuale di corpi idrici in stato buono scarso locale, dal 37% al 45%, così come la percentuale assoluta dello stato scarso che si incrementa dal 32% al 35 %.

Nell'ambito di un confronto temporale esteso, ottenuto dal ricalcolo omogeneo delle classificazioni per un periodo di 19 anni, 2002-2021 e raffrontato all'indicatore della precipitazione media cumulata annua sul territorio regionale, si riscontra il peggioramento progressivo per il triennio più recente 2019-2021, con una possibile 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.

Un'elaborazione statistica delle due serie temporali, delle precipitazioni medie annuali della Toscana con la percentuale della somma degli stati scarsi e scarso locale. Si apprezza in ambedue i casi una ciclicità pluriennale di 5 – 6 anni

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, costiero tra Cecina e San Vincenzo 32ct010, terrazzo di San Vincenzo 32ct021) ed alterazioni antropiche del fondo naturale possibilmente originate da stress quantitativi (falda profonda Chiana 11ar030-1, Valdelsa 11ar060, Piana del Cornia 32CT020, Pianure Elbane 32CT090).

Particolarmente critica appare la situazione della zona di Prato con uno stato generale del corpo idrico ancora in incremento ambientalmente significativo per TCE+PCE pur in presenza dei primi segnali di inversione di tendenza.

Meno critica la condizione del corpo idrico fiorentino 11ar011 con presenza diffusa di triclorometano in concentrazioni superiori al VS (da 1,441 a 12,571) ma ben inferiori alla soglia di potabilità del DLgs 31/2001 (30 µg/L) da riferire a probabili contaminazioni da dispersione di reti idriche di adduzione e fognarie. Lo stesso TCM è in incremento nel corpo idrico pratese.

Di rilievo anche l'incremento ambientalmente significativo dei cloruri e della conduttività nel terrazzo di San Vincenzo e quello di ferro e manganese nella falda profonda della Chiana.

Positive inversioni dei nitrati si riscontrano in molti di questi corpi idrici nelle aree interne come Firenze 11ar011, Prato 11ar012 e falda profonda Chiana 11ar030-1 e costieri come tra Cecina e San Vincenzo 32ct010 e terrazzo di San Vincenzo 32ct021.

Tra gli stati scarsi emersi in corpi idrici non a rischio si riscontrano soprattutto alterazioni antropiche del fondo naturale possibilmente originate da uno stato di stress quantitativo.

Tendenze di rilievo sono rappresentate dagli incrementi ambientalmente significativi di ferro nella falda profonda della zona di Lavaiano Mortaiolo, di manganese nella falda profonda del Bientina dell'ammonio nell'Era ed arsenico nel carbonatico di Gavorrano.

Positive inversioni dei nitrati, pur non rappresentando qui parametri critici, nei corpi idrici della Chiana e Follonica associati ad inversioni di cloruri e conduttività rispettivamente.

Nei corpi idrici a rischio in stato buono con situazioni locali di stazioni in stato scarso le contaminazioni sono di varia origine, di origine agricola con presenza di nitrati, di natura urbana industriale con organoalogenati ed alterazioni del fondo naturale da stress quantitativi.

Tra le tendenze di rilievo sono emersi gli incrementi ambientalmente significativi del manganese nella falda profonda di Santa Croce nel Valdarno Inferiore ed incremento statisticamente significativo di alometani nel Valdarno Superiore.

Positiva inversione dei nitrati nel costiero tra Fine e Cecina una delle prime Zone Vulnerabili da Nitrati.

Tra i numerosi corpi idrici non a rischio in stato buono ma con situazioni locali di stato scarso si riscontrano anche qui varie contaminazioni, in massima parte dovute ad alterazioni, con probabilità antropiche, del fondo naturale come Mn, Fe, NH<sub>4</sub> seguite da contaminazioni di tipo urbano e/o industriale con occorrenza di organoalogenati in particolare nella Pianura di Pistoia, Valdinievole e Bientina. Da evidenziare che localmente le alterazioni antropiche del fondo naturale possono derivare anche da mutate condizioni redox per contaminazioni di sostanze organiche consumatrici di ossigeno come gli stessi organoalogenati.

Tendenze di rilievo per questo gruppo di corpi idrici sono rappresentate dall'incremento ambientalmente significativo del triclorometano nella falda profonda della zona di Pisa e da incrementi statisticamente significativi dell'ammonio ancora nelle zone di Pisa e Mortaiolo.

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

Infine, è da sottolineare che tramite l'attività di monitoraggio dei corpi idrici sotterranei si 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 DLgs 152/2006 "Concentrazioni soglia di contaminazione nelle acque sotterranee".

Nell'ultimo triennio per fattispecie riconducibili a superamenti delle CSC in stazioni del monitoraggio ambientale dei corpi idrici sotterranei sono state eseguite otto notifiche ex art. 244 DLgs 152/2006 nelle province di Prato e Pistoia con i Dipartimenti relativi attualmente impegnati in attività di indagine.

## 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 SO<sub>4</sub>, Cl, NH<sub>4</sub>, Mn, Fe, F, Al, Na (DLgs 30/2009 DLgs 31/2001).* DGRT 1185/2015.

ARPAT (2020) – *Monitoraggio dei Corpi idrici Sotterranei. Risultati 2016-2018.* <https://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/acque-sotterranee-monitoraggio-ufficiale/monitoraggio-corpi-idrici-sotterranei-risultati-2016-2018>

BIANCARDI G., MANTELLI F., SIGNORINI R., CALA' 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 DLgs 152/2006 e relativi decreti attuativi - ISPRA, Manuali e Linee Guida 116/2014 ISBN: 978-88-448-0677-4*

ISPRA, SNPA, IRSA-CNR (2017a) – *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 (2017b) – *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*