



Università degli Studi di Firenze

Dipartimento di Chimica

RELAZIONE SULLO STATO AMBIENTALE
DEI CORPI IDRICI GREVE ED EMA NEL
TERRITORIO COMUNALE DI IMPRUNETA



1	LA LEGGE 152/99 E LA CLASSIFICAZIONE DEI CORPI IDRICI SUPERFICIALI.....	4
2	INFORMAZIONI SULL'AREA DI STUDIO	6
2.1	I fiumi Greve ed Ema nel territorio del Comune di Impruneta.....	7
2.2	Scelta dei punti di campionamento	9
3	PARTE SPERIMENTALE	16
3.1	Strumentazione	16
3.1.1	Apparato di filtrazione	16
3.1.2	Apparato per l'estrazione dei filtri	16
3.1.3	Spettrofotometro per la determinazione dei parametri di routine	17
3.1.4	Sonda per la determinazione del pH in soluzione pH340i.....	18
3.1.5	Sonda per l'ossigeno disciolto OXI 340i	19
3.1.6	Sonda per la conducibilità	20
3.1.7	Determinazione del BOD ₅	20
3.1.8	Gascromatografo ad alta risoluzione con colonna capillare	21
3.1.9	Gascromatografo accoppiato ad uno spettrometro di massa a trappola ionica	22
3.1.10	Gascromatografo accoppiato ad uno spettrometro di massa a ionizzazione chimica negativa	23
3.2	Trattamento della vetreria.....	23
3.3	Campionamento.....	24
3.4	Filtrazione del campione.....	24
3.5	Analisi Chimiche e Chimico-Fisiche	24
3.5.1	Ossigeno Disciolto e Temperatura.....	27
3.5.2	pH.....	27
3.5.3	Conducibilità	28
3.5.4	Domanda chimica di ossigeno (COD) totale.....	28
3.5.5	COD solubile	29
3.5.6	Domanda Biologica di Ossigeno (BOD ₅).....	29
3.5.7	Azoto Totale.....	30



3.5.8	Fosforo totale e Fosfati.....	31
3.5.9	Solidi Sospesi	32
3.5.10	Durezza.....	33
3.5.11	Cloruri.....	34
3.5.12	Solfati	35
3.5.13	Azoto ammoniacale.....	35
3.5.14	Azoto nitroso.....	36
3.5.15	Azoto nitrico	37
3.6	Analisi microbiologiche e valutazione dell'Indice Biotico	
	Esteso.....	38
3.6.1	Escherichia Coli.....	38
3.6.2	Indice Biotico Esteso	39
4	RISULTATI E DISCUSSIONE.....	45
4.1	Parametri chimici e microbiologici previsti dal D.L.	
	152/99.....	45
4.1.1	Fiume Greve.....	45
4.1.1.1	Tabelle riassuntive dei dati e loro commento	45
4.1.1.2	Andamento dei parametri investigati lungo il corso del fiume.....	63
4.1.2	Fiume Ema.....	80
4.2	Valutazione del L.I.M. (D.L. 152/99)	84
4.3	Valutazione dell'I.B.E.....	87
4.4	Valutazione dello Stato Ecologico ai sensi del D.L.	
	152/99.....	91
4.5	Composti organici in campioni di acqua e di sedimento ...	93
4.5.1	n-Alcani	93
4.5.2	IPA	103
4.5.3	Ftalati.....	112
4.5.4	Alfa esaclorocicloesano (α -HCH) e gamma esaclorocicloesano (γ -HCH o lindano).....	119
5	BIBLIOGRAFIA	122



1 LA LEGGE 152/99 E LA CLASSIFICAZIONE DEI CORPI IDRICI SUPERFICIALI

La normativa in oggetto, che definisce la disciplina generale di tutela delle acque superficiali, sotterranee e marino costiere, ha tra le sue finalità principali il perseguimento di obiettivi di qualità per i corpi idrici superficiali, che siano compatibili con il recupero od il mantenimento delle loro capacità autodepurative ed il sostentamento di comunità vegetali ed animali ampie e ben diversificate, incluso ovviamente, quella umana.

L'accertamento dello stato di qualità dei corpi idrici superficiali rappresenta un importante passaggio propedeutico al raggiungimento e/o al mantenimento degli obiettivi di qualità previsti dalla Legge 152/99. L'accurata conoscenza dello stato ambientale di un corpo idrico, infatti, rappresenta una *conditio sine qua non* per la corretta gestione dell'approvvigionamento idrico a scopo potabile e degli scarichi di acque reflue trattate in acque superficiali.

Per quanto riguarda quest'ultimo aspetto è da sottolineare la particolare novità di questa normativa rispetto alla precedente Legge 319/76 ("Legge Merli"), che disciplinava gli scarichi senza tenere conto delle caratteristiche del recettore. Con la 152/99, al contrario, si assiste ad una completa inversione di tendenza, che si concretizza non solo nella valutazione della intrinseca qualità chimica e biologica della matrice acquosa e dei relativi sedimenti, ma anche nella individuazione di quelle aree che richiedono specifiche misure di prevenzione o di risanamento dall'inquinamento (aree sensibili), ad esempio, a causa dello scarso ricambio idrico cui è sottoposto il corpo recettore.

Lo stato di qualità ambientale dei corpi idrici superficiali è definito, dalla



normativa in oggetto, sulla base dello "stato ecologico" e dello "stato chimico" del corpo idrico.

Lo stato ecologico è l'espressione della complessità degli ecosistemi acquatici, e si traduce sia nella valutazione delle popolazioni di macroinvertebrati che colonizzano l'ecosistema medesimo, sia nell'indagine della natura fisica del corpo idrico e della composizione chimica delle sue acque rispetto ad un ampio gruppo di parametri chimico-fisici e chimici, questi ultimi relativi ad alcuni macrodescrittori della frazione organica solubile e sospesa, nonché a ioni inorganici naturalmente presenti nelle acque superficiali.

Lo stato chimico si riferisce, invece, alla presenza di sostanze chimiche la cui origine è esclusivamente o prevalentemente di tipo antropico e che presentano un'elevata tossicità per gli ecosistemi e per l'uomo. La lista di tali sostanze è in continua evoluzione, in accordo con la comparsa di nuovi composti di sintesi e l'effettuazione di nuove indagini tossicologiche, ed il suo più recente aggiornamento è apparso nel D.M.A. 367/2003, che individua, fra i principali inquinanti chimici, alcune classi definite modificatrici del sistema endocrino, quali IPA, Ftalati ed Alchilfenoli.

Un ulteriore approfondimento della normativa riguarda l'indagine della composizione dei sedimenti rispetto a quelle sostanze chimiche caratterizzate da maggior pericolosità e che per le loro proprietà lipofile presentano una maggiore affinità con i sedimenti rispetto alla matrice acquosa. Tra le classi di composti citate dalla legge, gli idrocarburi policiclici aromatici sono indicati come una "classe di sostanze pericolose di prima priorità da ricercare nei sedimenti".

2 INFORMAZIONI SULL'AREA DI STUDIO

Lo studio concerne la valutazione della qualità dei corpi idrici maggiormente significativi presenti nel Comune di Impruneta (Firenze). Una raffigurazione del territorio comunale (in scala 1:65.000) oggetto del presente studio è mostrata in Figura 1.



Figura 1 - Comune di Impruneta.

Il comune di Impruneta è situato su un territorio prevalentemente collinare, avente un'estensione di circa 49 Km quadrati, la maggior parte dei quali (circa 38) impiegati in attività agricole (produzione di vino ed olio). Da



segnalare inoltre l'importante presenza di industrie di manifattura del cotto, presenti in numero paria circa venti, per le quali questo territorio è famoso anche fuori dai confini dell'Italia. La popolazione totale di 14775 unità (dati dell'Ufficio Anagrafe Comunale di Impruneta aggiornati al 31/12/2001) è prevalentemente concentrata negli insediamenti maggiori Impruneta e Tavarnuzze ed in quelli minori "Il Ferrone", "Falciani" e "I Bottai", tutti insistenti nel bacino del fiume Greve. Come mostrato in Figura 1, il Comune di Impruneta confina a Nord con Firenze, a Nord-Est ed Est con Bagno a Ripoli, a Sud-Est con Greve in Chianti, a Sud-Ovest con San Casciano Val di Pesa e ad Ovest con Scandicci.

Il territorio in oggetto è interessato da numerose ed importanti arterie di comunicazione, quali:

- un tratto dell'Autostrada del Sole, di lunghezza pari a circa 5 Km, situato in prossimità del confine nord-ovest del territorio comunale;
- un tratto della Superstrada Firenze-Siena, che attraversa l'abitato di Tavarnuzze e costeggia per circa 6 Km il confine tra Impruneta e San Casciano correndo parallelo con il Fiume Greve;
- alcune importanti vie di comunicazioni di minore importanza, ma comunque caratterizzate da una elevata densità di traffico veicolare come la Via Cassia (S.S. n. 2), la Via Chiantigiana (S.S. n. 222) e le due Vie Imprunetane per Tavarnuzze e Pozzolatico.

2.1 I fiumi Greve ed Ema nel territorio del Comune di Impruneta

I corpi idrici superficiali di maggiore rilevanza nell'ambito del Comune di Impruneta sono i seguenti:

- Fiume Greve, che percorre per un lungo tratto il territorio comunale



fungendo, tra l'altro, da confine con il Comune di San Casciano (vedi Figura 1);

- Fiume Ema, il cui tratto di competenza di Impruneta è, al contrario, abbastanza breve, seppure di grande importanza in quanto sede del punto di presa dell'acquedotto di Capannuccia (vedi Figura 1);

Da segnalare, inoltre, il Lago di Castel Ruggero, che sebbene non si trovi sul territorio comunale di Impruneta, riveste una notevole importanza in quanto rappresenta un contributo significativo al fabbisogno idrico potabile del comune in oggetto.

Il fiume Greve, affluente di sinistra dell'Arno, prende origine da due sorgenti principali: la Fonte di Poggio alle Coste e la Fonte del Topo in Comune di Greve in Chianti. La lunghezza del suo corso è di circa 45 km, di cui circa 12 Km nel Comune di Impruneta, lungo i quali riceve l'apporto di altri 19 torrenti. Il bacino imbrifero è di 283 km quadrati e la sua quota media è di 274 metri s.l.m.

Il principale affluente è il fiume Ema che si origina dalle pendici di Poggio alla Croce (253 metri s.l.m.), Poggio Cisterna (283 metri s.l.m.) e Poggio Tondo (787 metri s.l.m.). La lunghezza del corso è di circa 27 km e l'estensione del suo bacino è di 121 km quadrati. L'Ema confluisce nella Greve in località "Galluzzo" e attraversa il comune di Impruneta per circa 3 Km.

Oltre all'Ema la Greve ha come affluenti principali: Fosso Renicciolo, Borro alla Pescaia, Borro Tramonti, Borro alla Bifonica, Borro alle Sorrettole, Borro di Falcine e Borro Calosina.

La portata dei fiumi Greve ed Ema ha una discreta variabilità tra il periodo invernale e quello estivo, cosa che può avere importanti conseguenze sia



sulla qualità delle acque che sulla composizione quali-quantitativa del biota.

2.2 Scelta dei punti di campionamento

Il numero delle stazioni di campionamento e la loro ubicazione, sono state concordate con l'Ufficio Ambiente del Comune di Impruneta in modo da monitorare le varie criticità presenti sul territorio comunale. E' stato scelto di allestire sette punti di monitoraggio, sei dei quali distribuiti lungo il fiume Greve ed uno lungo l'Ema.

Le stazioni scelte, indicate in Figura 1, sono le seguenti.

Fiume Greve:

- Stazione 1: situata immediatamente dopo la località "Il Ferrone" (i cui scarichi recapitano nel fiume Greve senza essere sottoposti ad un trattamento depurativo), e dopo la zona di produzione del cotto "Fornace", rappresenta il punto d'ingresso del fiume dal Comune di Greve in Chianti a quello di Impruneta e costituisce il termine di riferimento per la valutazione dell'impatto delle differenti attività insistenti sul territorio imprunetino sulla qualità del corpo idrico (Figura 2).
- Stazione 2: si trova prima di "Ponte delle Sibille" e dopo l'immissione di un borro proveniente dal Lago Traballesi dove confluiscono buona parte degli scarichi del Comune di Impruneta. Tale stazione consente quindi di stimare l'eventuale influenza dell'agglomerato di Impruneta sulla Greve (Figura 3).
- Stazione 3: situata subito dopo la zona delle Sibille, prima dell'agglomerato di Falciani, rappresenta un punto di riferimento per la valutazione del contributo alla contaminazione del fiume da parte



di Falciani (permette di valutare la capacità autodepurativa del fiume in un tratto che dovrebbe essere privo di scarichi). La presenza dell'azienda di raccolta e gestione integrata dei rifiuti urbani S.A.F.I. (Servizi Ambientali Area Fiorentina S.p.a.) e di un'azienda di lavorazione del cotto non dovrebbero, infatti, rappresentare fonte di contaminazione in quanto la prima ha un ciclo dell'acqua di tipo chiuso e la seconda non presenta un ciclo produttivo compatibile con particolari fonti di contaminazione (Figura 4).

- Stazione 4: scelta in prossimità della zona "Terme di Firenze" (acque sulfuree) e dopo l'agglomerato di Falciani, che ospita alcune aziende di lavorazione del cotto, i cui scarichi recapitano nel fiume senza subire trattamento depurativo, permette di valutare l'impatto di questi insediamenti sulla qualità delle acque in entrata in Tavarnuzze. Tale stazione, inoltre, costituisce termine di riferimento per la stima dell'influenza dell'agglomerato di Tavarnuzze sulla qualità delle acque. E' anche da sottolineare che in questo tratto il fiume scorre nelle immediate vicinanze della Superstrada Firenze - Siena (Figura 5).
- Stazione 5: posta nella zona di Tavarnuzze e immediatamente dopo il depuratore che tratta le acque reflue provenienti da questo agglomerato, tale stazione è stata scelta per valutare l'impatto dei suoi scarichi (Figura 6).
- Stazione 6: situata nella zona "I Bottai", subito prima dell'uscita dal territorio imprunetino permette di dare una valutazione complessiva dell'impatto delle attività insistenti sul territorio di Impruneta sulla qualità di questo fiume in corrispondenza dell'ingresso nel Comune di Firenze (Figura 7).



Fiume Ema: questo fiume transita nel Comune di Impruneta per un tratto più breve rispetto a quanto accade per il fiume Greve. Inoltre, il bacino dell'Ema di competenza di Impruneta non vede la presenza di attività industriali e/o di agglomerati abitativi. Pertanto, sull'Ema è stata scelta una sola stazione di campionamento, localizzandola immediatamente a monte della presa dell'acquedotto di Capannuccia (Figura 8).



Figura 2 - Stazione 1 sul fiume Greve.



Figura 3 - Stazione 2 sul fiume Greve.



Figura 4 - Stazione 3 sul fiume Greve.



Figura 5 - Stazione 4 sul fiume Greve.



Figura 6 - Stazione 5 sul fiume Greve.



Università degli Studi di Firenze

Dipartimento di Chimica



Figura 7 - Stazione 6 sul fiume Greve.

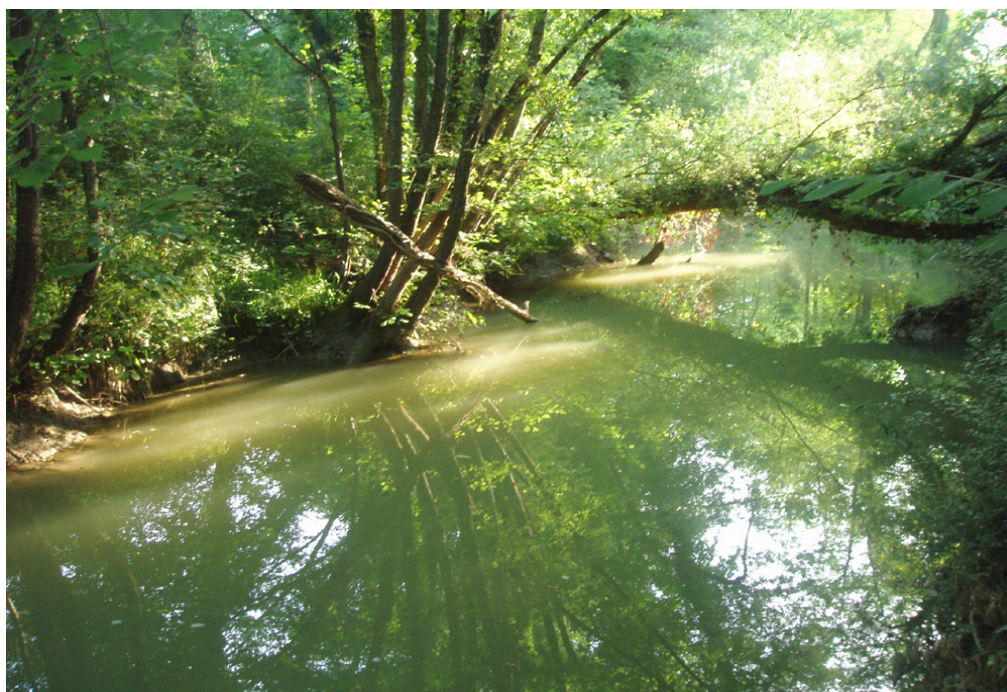


Figura 8 - Stazione sul fiume Ema nel mese di marzo e giugno.



Durante questa ricerca, per ciascuna stazione di campionamento posta sui fiumi Greve ed Ema, sono stati effettuati dodici prelevamenti con cadenza mensile, della durata di un anno, volti alla determinazione dei parametri chimici, chimico-fisici e microbiologici previsti dal D.L. 152/99; l'IBE è stato invece determinato con cadenza stagionale.

3 PARTE SPERIMENTALE

3.1 Strumentazione

3.1.1 *Apparato di filtrazione*

Per la filtrazione in depressione dei campioni è stato utilizzato un apparato "Millipore" equipaggiato con filtri in microfibra di vetro e pompa a vuoto (Laboport KNF Neuberger).

3.1.2 *Apparato per l'estrazione dei filtri*

Per l'estrazione a freddo dei filtri è stato utilizzato un apparato, da noi assemblato, che consta di un sonicatore (Sonics & Materials) a stelo con punta ad immersione, di una provetta da centrifuga con tappo in teflon dotato di un foro della stessa dimensione della punta del sonicatore e di un bagno di ghiaccio da porre sotto la provetta durante l'operazione di sonicazione. L'uso del bagno di ghiaccio e del tappo forato in teflon, nel quale l'asta del sonicatore si alloggia perfettamente, consentono una evaporazione del solvente minima (Vedi Figura 9).

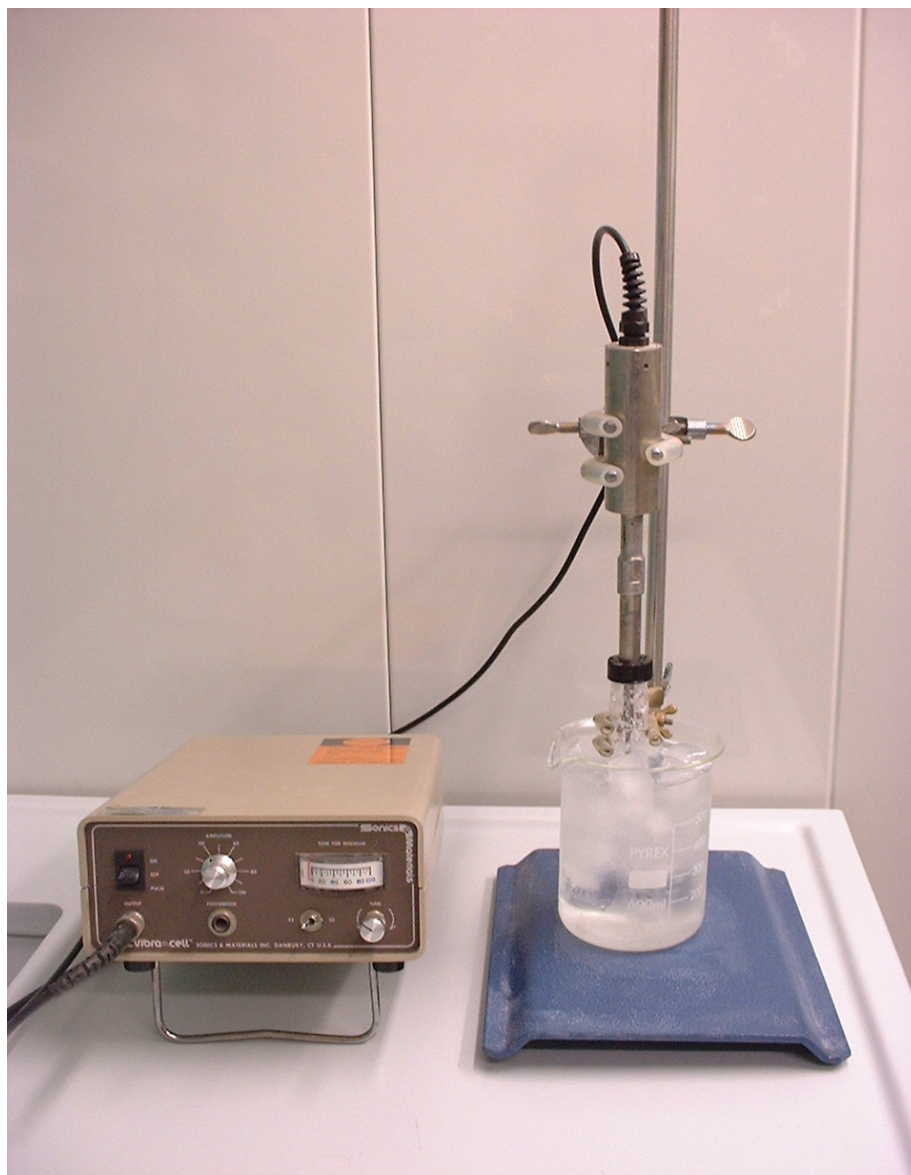


Figura 9 - Apparato per l'estrazione dei filtri.

3.1.3 Spettrofotometro per la determinazione dei parametri di routine

Per il monitoraggio di alcuni dei parametri determinati nell'acqua dei fiumi Greve ed Ema è stato impiegato uno spettrofotometro monoraggio DR/4000U (Hach Company, Figura 10). Tale strumento, dotato di reticolo ed un monocromatore "Seya-Namioka" a scissione del raggio, per la selezione delle lunghezze d'onda nell'intervallo 190-1100 nm con una

risoluzione di 0.1 nm, e di una lampada alogena al tungsteno e una al deuterio per l'emissione della radiazione incidente, consente di determinare, attraverso opportune reazioni colorimetriche, i seguenti parametri: domanda chimica di ossigeno (COD), N-NH_4^+ , N-NO_2^- , N-NO_3^- , N totale, Cl^- , SO_4^{2-} , P totale e P-PO_4^{3-} . Lo strumento è provvisto di un software di gestione che consente, attraverso l'inserimento delle rette di calibrazione, la lettura diretta delle concentrazioni del parametro di interesse. La linearità di queste rette viene verificata periodicamente con degli standard forniti dalla casa produttrice (HACH Company).



Figura 10 - Spettrofotometro monoraggio DR/4000 usato per l'analisi dei parametri macrodescrittori di un corpo idrico.

3.1.4 Sonda per la determinazione del pH in soluzione pH340i

E' stato utilizzato un pH-metro pH340i (WTW) costituito da un elettrodo combinato (elettrodo di lavoro a membrana di vetro ed elettrodo di riferimento ad Ag/AgCl), un termosensore e un sistema di lettura e



memorizzazione dei dati misurati. Tali dati possono poi essere trasferiti su personal computer attraverso una porta seriale per mezzo del software dedicato Multi/Achat II Versione 1.05 (WTW).

L'apparecchio viene calibrato prima dell'effettuazione di ciascuna serie di misure giornaliere, mediante taratura a due punti, utilizzando soluzioni tampone aventi pH rispettivamente pari a 4.01 e 7.00.

3.1.5 Sonda per l'ossigeno disciolto OXI 340i

E' stato utilizzato un elettrodo ad ossigeno OXI 340i (WTW) (vedi Figura 11) avente accuratezza pari a ± 0.1 mg O_2/L , costituito da una membrana permeabile all'ossigeno, un catodo cilindrico d'oro e un anodo di piombo a forma di anello in contatto con una soluzione di KCl. L'apparecchio è inoltre dotato di un sistema di lettura e memorizzazione dei dati. Tali dati possono poi essere trasferiti su personal computer attraverso una porta seriale per mezzo del software dedicato Multi/Achat II Versione 1.05 (WTW). Lo strumento, inoltre, consente di misurare la temperatura con un'accuratezza pari a ± 0.1 °C.

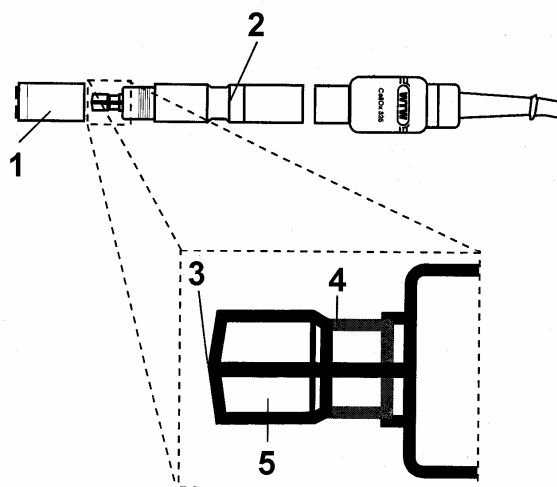


Figura 11- Schema dell'elettrodo ad ossigeno OXI 340i. 1) membrana permeabile; 2) termosensore; 3) catodo in oro; 4) anodo di piombo; 5) barra isolante.

3.1.6 Sonda per la conducibilità

La determinazione della conducibilità è stata effettuata su campioni acquosi non filtrati con un conducimetro Cond 340i (WTW Instruments) dotato di termosensore.

L'apparecchio viene calibrato prima dell'effettuazione di ciascuna serie di misure utilizzando una soluzione standard di KCl 0.01 M avente conducibilità a 25°C pari a 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

3.1.7 Determinazione del BOD_5

E' stato utilizzato un sistema di misura manometrico OxiTop (WTW), costituito da sei bottiglie in vetro scuro, sei tappi elettronici, sei trappole a KOH per bloccare il biossido di carbonio che si sviluppa durante l'ossidazione dei composti organici e un agitatore a sei posti. Il tappo elettronico è un manometro che sfrutta un microprocessore e un sensore di pressione opportunamente combinati. La misura viene effettuata ponendo le bottiglie in frigotermostato (Vittadini Strumentazione) a 20°C, sotto agitazione e al buio, per tutta la durata della misura.



3.1.8 Gascromatografo ad alta risoluzione con colonna capillare

Le analisi gascromatografiche sono state effettuate utilizzando un gascromatografo HRGC-5610 Mega Series (Carlo Erba) dotato di un detector a ionizzazione di fiamma (FID).

Il gas di trasporto utilizzato è He ad un flusso di 1 ml/min.

L'iniezione è stata eseguita con microsiringhe da 5 μ l (Hamilton) utilizzando un iniettore a freddo "split splitless", nelle seguenti condizioni:

- * Temperatura di iniezione 40°C
- * Incremento istantaneo di temperatura da 40°C a 300°C
- * Apertura della valvola di splittaggio dopo 45 secondi

Questo tipo di iniettore risulta particolarmente idoneo per l'analisi quantitativa di composti organici in tracce.

Il volume di campione introdotto in colonna è di 1 μ l.

La separazione degli analiti è stata effettuata per mezzo di una colonna capillare Factor Four VF-5ms (CP8944) della ditta Varian lunga 30 m, con un diametro interno di 0,25 mm ed uno spessore del film liquido di 0,25 μ m.

Il programma di temperatura utilizzato è il seguente:

- * Temperatura iniziale: 40°C
- * Isoterma per 1 minuto
- * Incremento di temperatura da 40°C a 300°C con un gradiente di 4°C/min
- * Isoterma finale a 300°C per 20 minuti

L'acquisizione dei cromatogrammi, la determinazione dei tempi di ritenzione e delle aree di ciascun picco sono state effettuate sia per mezzo di un integratore Mega Series (Carlo Erba), sia utilizzando il software Chrom-Card Version 1,3 (Fisons Instruments).



3.1.9 Gascromatografo accoppiato ad uno spettrometro di massa a trappola ionica

Per l'identificazione e la determinazione quantitativa dei composti organici (IPA, ftalati, n-alcani, ottilfenoli, nonilfenoli e alchilfenoli polietossilati) è stato utilizzato un gascromatografo GC VARIAN 3400cx accoppiato ad uno spettrometro di massa VARIAN SATURN 4D GC/MS/MS provvisto di una sorgente di ioni ad impatto elettronico con un potenziale di ionizzazione pari a 70 eV ed un analizzatore a trappola ionica.

Il gascromatografo è provvisto di un iniettore "splitless" SPI (Varian) a temperatura programmabile e di una colonna capillare Supelco EQUITYtm-5 lunga 30 m, con un diametro interno di 0.25 mm dove la fase liquida è lo squalano mentre la fase legata è poli (5% difenil/95% dimetil) silossano con spessore del film liquido 0,25 μm .

L'iniettore è stato usato nelle seguenti condizioni:

- * temperatura di iniezione: 40°C
- * incremento istantaneo da 40°C a 300°C
- * isoterma finale di un minuto.

Il gas di trasporto usato è He ad un flusso di 1 ml/min.

Le condizioni cromatografiche di lavoro sono quelle descritte nel paragrafo 2.2.9 per il gascromatografo ed il volume di campione introdotto in colonna è di 1 μl .

Il gascromatografo è inoltre equipaggiato con un autocampionatore VARIAN 8300cx che permette di avere una maggiore riproducibilità delle aree cromatografiche rispetto a quella ottenibile con iniezioni manuali.



3.1.10 Gascromatografo accoppiato ad uno spettrometro di massa a ionizzazione chimica negativa

L'identificazione dei composti clorurati è stata effettuata usando un gascromatografo, HP 6890N Series GC System, accoppiato ad uno spettrometro di massa con ionizzazione chimica negativa, Massa Selective Detector 5973 Inert.

Per le analisi è stata utilizzata una colonna capillare DB-35MS lunga 30cm , con un diametro interno di 0.025mm e spessore di film liquido di 0.25 μ m.

L'iniettore, di tipo split-splitless, è stato usato nelle seguenti condizioni:

- * temperatura di iniezione: 40°C
- * incremento istantaneo da 40°C a 300°C
- * isoterma finale di un minuto.

Il programma di temperatura utilizzato per la colonna è il seguente:

- * Temperatura iniziale: 50°C
- * Isoterma per 1 minuto
- * Incremento da 50°C a 130°C con un gradiente di 20°C/min
- * Incremento da 130°C a 241°C con un gradiente di 3°C/min
- * Incremento da 241°C a 251°C con un gradiente di 20°C/min
- * Isoterma finale a 251°C per 2 minuti

3.2 Trattamento della vetreria

Per il campionamento, l'estrazione e la conservazione del campione è stato utilizzato materiale in vetro Pyrex[®] precedentemente trattato con miscela cromica bollente, allo scopo di eliminare eventuali tracce di composti organici, sciacquato abbondantemente con acqua MilliQ (Millipore) ed asciugato in stufa a 150°C.



3.3 Campionamento

Il campionamento dell'acqua utilizzata per le determinazioni dei parametri chimici è stato effettuato per mezzo di un apposito recipiente di alluminio, precedentemente lavato con acqua ultrapura MilliQ (Millipore) e quindi condizionato ripetutamente con l'acqua da campionare; l'acqua raccolta è stata quindi trasferita in bottiglie di vetro, trattate come precedentemente descritto.

Il campionamento dell'acqua, utilizzata per le analisi microbiologiche, è stato eseguito immergendo direttamente nel corpo idrico una bottiglia di vetro precedentemente sterilizzata in autoclave.

3.4 Filtrazione del campione

La filtrazione è stata eseguita in depressione utilizzando membrane in fibra di vetro aventi porosità nominale pari a 0,45 μm e diametro di 47 mm (Whatman GF/F).

3.5 Analisi Chimiche e Chimico-Fisiche

I parametri chimici sono stati analizzati con cadenza mensile, come prescritto dal Decreto Legislativo n. 152 del 11/5/1999 e sono stati scelti sulla base di quanto riportato nella Tabella 4 della Sezione 3 dell'Allegato 1 del medesimo decreto. Tali parametri riflettono la pressione antropica esercitata sul corpo idrico attraverso la misura del carico organico, del bilancio dell'ossigeno, dell'acidità, del grado di salinità e del carico microbiologico, nonché l'ammontare del trasporto solido. Alcuni di essi, inoltre, sono denominati "macrodescrittori" e fungono da riferimento, insieme all'Indice Biotico Esteso (IBE), per la classificazione dello stato



ecologico del corpo idrico (SECA). L'individuazione del livello di qualità viene effettuata attribuendo, per ciascuna stazione di monitoraggio, un punteggio da 5 ad 80 punti ad ognuno dei parametri analizzati, prendendo come termine di riferimento il 75° percentile del periodo investigato. I singoli punteggi sono quindi sommati, individuando così il livello di inquinamento da macrodescrittori relativo alla stazione in oggetto (vedi Tabella 1).

Per una migliore comprensione dell'uso dei parametri monitorati allo scopo di individuare i livelli di qualità delle acque, si riporta per ognuno di questi una sintesi del loro significato e delle finalità del loro rilevamento.



Tabella 1 - Elenco dei parametri di base indicati nel Decreto legislativo n. 152/99 ai fini della valutazione della pressione antropica esercitata sul corpo idrico e della classificazione del suo livello di qualità e limiti di rivelabilità dei metodi analitici adottati per la loro determinazione. (°) Macrodescrittori utilizzati per la classificazione del livello di qualità del corpo idrico. (°°) Punteggio da attribuire in base al calcolo del 75° percentile del periodo di rilevazione.

Liv. 1 = bianco; Liv. 2 = celeste chiaro; Liv. 3 = blu chiaro; Liv. 4 = blu scuro; Liv. 5 = nero

Parametri	Livelli di inquinamento da macrodescrittori					Limiti di rivelabilità
	Liv. 1	Liv. 2	Liv. 3	Liv. 4	Liv. 5	
Temperatura (°C)						-
pH						-
Conducibilità ($\mu\text{S}/\text{cm}$)						1
Ossigeno Disciolto (100-OD%sat) (°)	≤ 10	≤ 20	≤ 30	≤ 50	> 50	0,5 mg/L
SST (mg/L)						1,0
Durezza (°F)						1
Cloruri (mg/L)						0,24
Solfati (mg/L)						7
Fosfati (mgP/L)						0,05
Fosforo totale (mg P/L) (°)	$< 0,07$	$\leq 0,15$	$\leq 0,30$	$\leq 0,6$	$> 0,6$	0,05
N-ammoniacale (mg/L) (°)	$< 0,03$	$\leq 0,1$	$\leq 0,5$	$\leq 1,5$	$> 1,5$	0,01
N-nitrico (mg/L) (°)	$< 0,30$	$\leq 1,5$	≤ 5	≤ 10	> 10	0,1
N-nitroso (mg/L)						0,0008
N-totale (mg/L)						2
COD solubile						0,2
COD Totale (°)	< 5	≤ 10	≤ 15	≤ 25	> 25	0,2
BOD ₅ (°)	$< 2,5$	≤ 4	≤ 8	≤ 15	> 15	1
<i>Escherichia Coli</i> (ufc/100 mL) (°)	< 100	≤ 1000	≤ 5000	≤ 20000	> 20000	50
Punteggio da attribuire per ogni parametro (°°)	80	40	20	10	5	-
Livello di Inquinamento da Macrodescrittori	480-560	240-475	120-235	60-115	< 60	-



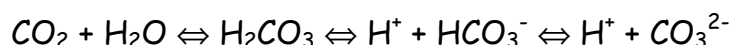
3.5.1 Ossigeno Disciolto e Temperatura

La misura di questi due parametri viene effettuata in "situ" mediante l'utilizzazione dell'elettrodo ad ossigeno dotato di termosensore OXI 340i (WTW Instruments). L'apparecchio è stato tarato, prima di ciascuna serie di analisi, ponendo l'elettrodo in un'apposita camera di calibrazione in contatto con aria umida e quindi immerso nel corpo idrico per l'effettuazione della misura.

La determinazione dell'ossigeno disciolto è un'importante analisi ai fini della valutazione dello stato di salute di un corpo idrico ed ha la valenza di macrodescrittore nella classificazione dei corpi idrici, poiché segnala l'avvenuta contaminazione da parte di materiale organico biodegradabile. La degradazione aerobica della materia organica conduce, infatti, ad un impoverimento della concentrazione dell'ossigeno disciolto, rispetto al valore di saturazione. Tale valore è dipendente dalla temperatura (la solubilità di un gas in un liquido aumenta al diminuire della temperatura del liquido) e ciò spiega l'esigenza della sua determinazione. Il valore della temperatura, inoltre, risulta essere un'importante informazione ai fini dell'individuazione di particolari scarichi in un corso d'acqua.

3.5.2 pH

Il valore del pH è molto importante per la valutazione del suo stato trofico ed è regolato per mezzo dell'insieme di equilibri chimici qui sotto riportati che coinvolgono le specie diossido di carbonio, idrogenocarbonato e carbonato.



Poiché le variazioni dell'anidride carbonica sono determinate soprattutto dall'attività fotosintetica, la misura del pH dell'acqua fornisce indicazioni sul



presunto livello trofico di un ambiente di acqua dolce. Infatti, la sottrazione di CO_2 da parte degli organismi vegetali durante la fotosintesi determina lo spostamento dell'equilibrio chimico dei carbonati e di conseguenza lo spostamento del pH verso valori più basici.

Il pH delle acque superficiali si aggira normalmente tra 7,0 e 8,5, come riportato in numerosi lavori riguardanti corsi d'acqua italiani [Del Bubba et al., 2004; Anfuso et al., 1998; Pantani et al., 1971; Cellini Legittimo et al., 1991; Cellini Legittimo et al., 1992]. Tuttavia si ritiene normalmente [Floccia et al., 1985], che valori di pH compresi tra 5 e 9 non siano di per sé letali per la fauna ittica.

3.5.3 Conducibilità

La conducibilità rappresenta un parametro aspecifico per la valutazione del contenuto salino di un'acqua. Il massimo valore di conducibilità ammesso nelle acque potabili è pari a $400 \mu\text{S}/\text{cm}$ [DPR 24 maggio 1988, n. 236], mentre, nelle acque superficiali destinate alla produzione di acqua potabile tale parametro non deve superare i $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ [D.M. 152/99]. Il limite di $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ rappresenta un valore che, in assenza di immissioni di acque di scarico e/o influenti a forte salinità, non viene superato.

Valori inferiori a tale limite, infatti, sono stati ritrovati in una serie di indagini su corsi d'acqua italiani non inquinati [Del Bubba et al., 2004; Anfuso et al., 1998; Cellini Legittimo et al., 1991; Cellini Legittimo et al., 1992].

3.5.4 Domanda chimica di ossigeno (COD) totale

La determinazione del COD totale è stata effettuata sul campione non filtrato e omogeneizzato per 30 secondi. L'analisi consiste in una digestione



con H_2SO_4 concentrato e con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ per due ore a 150°C , in presenza di Ag_2SO_4 (catalizzatore redox) e HgSO_4 (mascherante dello ione cloruro) e successiva analisi spettrofotometrica, in accordo con i metodi Hach n. 8328 e n. 8000, che si riferiscono, rispettivamente, ad un intervallo di 2-40 mg/L e 40-150 mg/L.

La determinazione del COD totale risulta particolarmente importante ai fini della valutazione del carico di materia organica presente nella matrice acquosa e nel particolato in essa sospeso ed è considerata, infatti, un macrodescrittore per la classificazione dei corpi idrici.

3.5.5 COD solubile

La determinazione del COD solubile è stata effettuata sul campione filtrato in modo analogo a quanto riportato per la misura del COD totale.

Analogamente alla misura del COD totale, questo parametro è in relazione con la presenza di carbonio organico nella matrice analizzata. In particolare, essendo questa analisi eseguita su campione filtrato, essa individua il contributo del carbonio organico solubile rispetto a quello totale e permette, quindi, per differenza, di valutare il carbonio organico associato al materiale particolato.

3.5.6 Domanda Biologica di Ossigeno (BOD_5)

La determinazione del BOD_5 è stata eseguita sul campione non filtrato, precedentemente sottoposto ad aerazione ed addizionato di N-allitiourea (ATU) in concentrazione opportuna, come inibitore della reazione di nitrificazione. Allo scopo di monitorare la capacità di autodepurazione tal quale del corpo idrico, non è stata eseguita alcuna aggiunta di nutrienti per favorire il metabolismo della biomassa né alcun inoculo batterico.



Il campione è posto in apposite bottiglie, provviste di una trappola a idrossido di potassio per l'assorbimento del biossido di carbonio prodotto durante l'ossidazione biologica del carbonio organico. Il recipiente viene quindi chiuso con un apposito tappo munito di sensore di pressione capace di determinare la caduta di pressione parziale nello spazio di testa della bottiglia e posto, infine, sotto agitazione al buio per cinque giorni alla temperatura di 20°C.

Il BOD₅ misura il consumo di ossigeno da parte della biomassa aerobica presente in un'acqua per l'ossidazione biologica di tutte le specie ridotte dell'azoto e del carbonio. Normalmente però, attraverso questo parametro, viene stimato solo il contenuto di carbonio inibendo la reazione di nitrificazione con ATU. Quindi, anche il BOD₅, come il COD, è un parametro direttamente correlato con la concentrazione di materia organica presente nella matrice acquosa e nel particolato sospeso. Tuttavia, questo parametro misura esclusivamente il materiale organico biodegradabile nei tempi dell'analisi da parte della biomassa presente nel campione. Per tale ragione il BOD rappresenta un indicatore complementare al COD ed è, infatti, anch'esso considerato un macrodescrittore nella classificazione dei corpi idrici.

3.5.7 Azoto Totale

La determinazione dell'azoto totale (cioè della somma di azoto organico, ammoniacale, nitroso e nitrico) è stata effettuata, sul campione tal quale, dopo idrolisi alcalina con idrossido di sodio e ossidazione con perossodisolfato a 105°C per 1 ora, al fine di convertire tutte le forme dell'azoto eventualmente presenti in nitrato, e utilizzando quindi il metodo Hach 10072, valido per un intervallo di concentrazioni compreso tra 2 e 25



mg N/L, per la sua determinazione spettrofotometrica, dopo reazione con l'acido cromotropico e la conseguente formazione di un complesso giallo.

L'apporto di azoto nell'ambiente, essendo scarsamente presente nei minerali, deriva dal decadimento di materia vegetale e animale e/o da contributi antropici (scarichi di liquami e dilavamento di fertilizzanti applicati nei terreni agricoli). Essendo l'azoto ed in particolare il nitrato, un nutriente di fondamentale importanza per la crescita delle piante, una sua presenza eccessiva può influenzare la crescita della massa vegetale dando luogo a "blooms algali" che provocano il fenomeno dell'eutrofizzazione.

Dato che l'azoto totale è un parametro che rappresenta la somma di specie aventi tossicità assai diversa, la valutazione dell'impatto ambientale della sua concentrazione in un corpo idrico non è facilmente stimabile. Si ritiene comunque che concentrazioni di N totale non superiori a 10-15 mg/L [D.M. 152/99] siano del tutto tollerabili, anche nel caso di aree sensibili, nelle quali cioè lo scarso ricambio idrico potrebbe aumentare i rischi eutrofici.

3.5.8 Fosforo totale e Fosfati

La determinazione del fosforo totale è stata effettuata, sul campione tal quale, dopo idrolisi acida con H_2SO_4 concentrato e ossidazione con perossodisolfato a $105^\circ C$ per 1 ora, al fine di convertire tutte le forme del fosforo eventualmente presenti in ortofosfato, e analizzando quindi quest'ultimo con il metodo Hach 8190, valido per un intervallo di concentrazioni compreso tra 0.02 e 3.50 mg P/L. Tale procedura è analoga al metodo USEPA 365.2 ed a quello standard 4500-PE.

La determinazione dei fosfati è stata effettuata sul campione filtrato, utilizzando il metodo Hach 8048, idoneo per un intervallo di concentrazioni compreso tra 0,02 e 5,00 mg P/L, del tutto analogo, con l'eccezione della



digestione, a quello precedentemente descritto per l'analisi del fosforo totale.

Il fosforo, a differenza dell'azoto, non si trova libero in natura, ma sotto forma di minerali, principalmente come fosforite $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$, derivati dalla fossilizzazione di scheletri di vertebrati e costituenti delle rocce fosfatiche, nonché sotto forma di ione PO_4^{3-} nell'acqua.

Il ciclo del fosforo si articola in una serie di fasi: l'erosione naturale e/o l'attività estrattiva svolta dall'uomo determina il passaggio dei composti inorganici del fosforo nel terreno; con l'acqua, le piante assorbono il fosforo dal terreno, sotto forma di ione PO_4^{3-} e, attraverso la catena alimentare, il fosforo passa dai produttori (autotrofi) ai consumatori (eterotrofi), che lo impiegano per i loro processi vitali. I batteri decompositori degradano infine i resti degli organismi dopo la loro morte e restituiscono fosforo al terreno, sotto forma di composti inorganici, chiudendo così il ciclo.

L'uomo interviene sul ciclo del fosforo somministrando al terreno concimi contenenti questo elemento, per intensificare e migliorare la produzione agricola, e arricchendo i detersivi di polifosfati per eliminare la durezza dell'acqua e migliorare l'efficacia del detersivo. I fosfati in eccesso, non assorbiti dalle piante e dilavati dalle acque, possono così ritrovarsi nei corpi idrici, determinando, in casi estremi, fenomeni eutrofici.

3.5.9 Solidi Sospesi

Il contenuto dei solidi sospesi totali (SST) è stato determinato, secondo il metodo IRSA B-005, filtrando in depressione un volume noto di campione. Il filtro è stato condizionato in stufa a 105°C per un'ora e quindi pesato; dopo la filtrazione, la membrana è nuovamente anidrificata in stufa nelle stesse



condizioni e pesata. Per differenza si ottiene il peso dei SST. Il limite di sensibilità di tale misura dipende dall'accuratezza della bilancia analitica utilizzata, nonché dal volume di campione filtrato. Nel nostro caso il massimo volume di filtrazione è stato pari ad 1 litro, ed essendo l'accuratezza della bilancia impiegata pari a $\pm 0,1$ mg, il limite di sensibilità risulta di 1,0 mg/L.

Questo parametro fornisce un'indicazione della torbidità del corpo idrico, la quale, come noto, può subire notevoli variazioni, anche a seguito di fenomeni del tutto naturali come le intense piogge ed il conseguente forte dilavamento dei terreni.

3.5.10 Durezza

La determinazione della durezza totale è stata effettuata sul campione filtrato e tamponato a pH 10 con tampone ammoniacale, mediante titolazione complessometrica degli ioni alcalino terrosi, utilizzando come titolante l'EDTA e come indicatore il Nero Eriocromo T. Tale metodo è idoneo a determinare concentrazioni maggiori o uguali di 10 mg CaCO_3 /L.

La durezza di un'acqua indica il contenuto di sali di calcio, magnesio e stronzio (quest'ultimo di solito presente solo in tracce) e viene espressa in mg/L di carbonato di calcio oppure in gradi Francesi ($^\circ\text{F}$), dove 1 $^\circ\text{F}$ corrisponde a 10 mg/L di CaCO_3 .

Rispetto a questo parametro, le acque vengono definite come:

- * Dolci (durezza inferiore a 10 $^\circ\text{F}$).
- * Medie (durezza compresa tra 10 e 20 $^\circ\text{F}$).
- * Dure (durezza compresa tra 20 e 35 $^\circ\text{F}$).
- * Durissime (durezza maggiore di 35 $^\circ\text{F}$).

La determinazione della durezza, insieme alla stima dell'alcalinità e del



contenuto in SST, è utilizzata per il calcolo dell'indice di Langelier che fornisce un'indicazione delle caratteristiche corrosive o incrostanti di un'acqua. Questo parametro risulta, quindi, di notevole importanza ai fini della valutazione di un uso sia civile sia industriale di un'acqua.

3.5.11 Cloruri

La determinazione dei cloruri è stata effettuata sul campione filtrato utilizzando il metodo Hach 8113, idoneo per un intervallo di concentrazioni compreso tra 1 e 20 mg/L.

I cloruri sono sempre presenti nelle acque naturali, anche a concentrazioni elevate. La loro origine è dovuta principalmente alla solubilizzazione di sali incontrati negli strati di terreno attraversati. Sotto questo punto di vista, la presenza di tale ione può essere considerata come un fattore positivo, in quanto costituisce un indizio di concomitanti processi di autodepurazione subiti dall'acqua. Concentrazioni elevate di cloruri possono, tuttavia, dipendere anche da infiltrazioni o scarichi di acque termali, oppure da ingresso di acqua marina o di percolato proveniente da discariche o da particolari lavorazioni industriali. Contaminazioni da ioni cloruro superiori ai limiti che la normativa impone per le acque superficiali destinate alla produzione di acqua potabile (200 mg/L) sono da ritenersi particolarmente degni di nota, anche a causa dell'assenza di tecnologie depurative idonee al loro abbattimento all'interno degli impianti di potabilizzazione.

Tale limite risulta, tuttavia, superiore alle concentrazioni generalmente ritrovate nei corsi d'acqua superficiali, che si collocano al di sotto dei 100 mg/L [Locatelli et al., 2003; Del Bubba et al., 2004; Cellini Legittimo et al., 1991; Cellini Legittimo et al., 1992; Cellini Legittimo et al., 1986; Pantani et al., 1972].



3.5.12 Solfati

La determinazione dei solfati è stata effettuata sul campione filtrato utilizzando il metodo Hach 8051, idoneo per un intervallo di concentrazioni compreso tra 7 e 70 mg/L; tale procedura è analoga al metodo USEPA 375.4 per le acque di scarico.

I solfati sono tra gli anioni meno tossici tra quelli normalmente presenti nelle acque naturali; la loro presenza nei corpi idrici deriva da numerosi minerali, soprattutto depositi di gesso, nonché dalle deposizioni atmosferiche. I solfati, infatti, sono presenti nelle acque piovane in seguito alle emissioni di fumi carichi di acido solfidrico e anidride solforosa di origine vulcanica e industriale. Al contenuto globale di zolfo dell'atmosfera contribuiscono, inoltre, le emissioni di tipo biogenico a numero di ossidazione -2, nella forma di dimetilsolfuro. Tutte le forme di zolfo ridotto sono destinate ad essere ossidate ad anidride solforica e a precipitare sul terreno come acido solforico con le deposizioni secche e/o umide.

Analogamente a quanto detto per lo ione cloruro, anche il solfato può derivare dal dilavamento delle discariche da parte dell'acqua piovana e ritrovarsi, quindi, nel corrispondente percolato.

La concentrazione limite di solfati per le acque superficiali destinate alla produzione di acqua potabile è pari a 250 mg/L [D.M. 236/88]. Anche per i solfati le concentrazioni riportate in numerosi lavori evidenziano concentrazioni ben al di sotto di tale limite [Del Bubba et al., 2004; Locatelli et al., 2003; Cellini Legittimo et al., 1991; Cellini Legittimo et al., 1992; Cellini Legittimo et al., 1986].

3.5.13 Azoto ammoniacale

La determinazione dell'azoto ammoniacale è stata effettuata sul campione



filtrato utilizzando il metodo Hach 5002 idoneo per un intervallo di concentrazioni compreso tra 0,04-1,20 mg/L; tale procedura è analoga al metodo USEPA per l'analisi di acque superficiali e di scarico.

La tossicità dell'azoto ammoniacale è da attribuire alla sua forma non ionizzata (NH_3) [Hemens, 1966; Yamagata and Niwa, 1982], la cui presenza dipende dalla temperatura, dalla concentrazione di ossigeno disciolto e, in maniera determinante, dal pH. La specie NH_3 , infatti, è in equilibrio con la forma acida NH_4^+ e quest'ultima risulta essere predominante ai valori di pH propri di un corpo idrico superficiale non inquinato (7.0-8.3). In particolare la forma acida è da circa 9 a circa 180 volte più abbondante della corrispondente forma basica rispettivamente a pH 8.5 e pH 7.

Il valore guida indicato dalla legge 152/99 per la vita di salmonidi e ciprinidi è pari a 0,005 mg/L di azoto ammoniacale nella forma NH_3 , mentre i corrispondenti valori imperativi sono cinque volte superiori. Tuttavia, concentrazioni della specie NH_3 inferiori a 0,2 mg/L possono essere considerate prive di pericolosità se i tempi di esposizione risultano contenuti entro poche ore. Molti studi, infatti, hanno evidenziato per diverse specie di pesci, tossicità acute comprese tra le frazioni di mg/L ed i mg/L [Tilak et al., 2002; Arthur et al., 1987; Thurston et al., 1983a; Thurston et al., 1983b].

3.5.14 Azoto nitroso

La determinazione dell'azoto nitroso è stata effettuata sul campione filtrato utilizzando il metodo Hach 8507, idoneo per un intervallo di concentrazioni compreso tra 0,005 e 0,300 mg/L; tale procedura è analoga al metodo USEPA.

La presenza nelle acque di questo ione è normalmente legata a quella



dell'azoto ammoniacale, in quanto da esso deriva per ossidazione, mediata in natura da batteri *Nitrosomonas*. La concentrazione dello ione nitrito nelle acque superficiali è normalmente molto piccola (alcune decine di $\mu\text{g/L}$) [Del Bubba et al., 2004; Cellini Legittimo et al., 1991] in quanto la sua ossidazione biologica avviene rapidamente portando alla formazione dello ione nitrato. Per questa ragione anche le problematiche connesse alla sua tossicità per l'ambiente acquatico sono, di norma, poco rilevanti. Tuttavia, è doveroso sottolineare che lo ione nitrito svolge un'azione tossica nei confronti della fauna ittica; esso, infatti, legandosi irreversibilmente al gruppo "eme" dell'emoglobina inibisce il suo funzionamento da trasportatore di ossigeno inducendo l'asfissia nel pesce. Un valore di assoluta salvaguardia della fauna ittica d'acqua dolce risulta fissato in 0,5 mg/L di azoto nitroso [D.L. 152/99], sebbene concentrazioni anche dell'ordine di alcune decine di mg/L possano essere sopportati dalla maggior parte della fauna ittica per periodi limitati di tempo. I valori di tossicità acuta risultano, infatti, per molte specie ittiche, compresi tra le decine ed il centinaio di mg/L di azoto nitroso [Tilak et al., 2002; Hilmy et al., 1987; Yildiz et al., 2004]. E' inoltre da sottolineare che la tossicità rispetto a questa specie risulta estremamente dipendente dalla concentrazione di ioni Cl^- presente in soluzione; il cloruro, infatti, è in grado di sostituire il nitrito dal complesso con l'emoglobina, ripristinando il normale funzionamento di quest'ultima come trasportatore di ossigeno [Svobodova et al., 2005].

3.5.15 Azoto nitrico

La determinazione dell'azoto nitrico è stata effettuata sul campione filtrato utilizzando il metodo Hach 8192 o il metodo Hach 8171, in dipendenza del livello di concentrazione con il quale questo ione era



presente nel campione. Tali metodi sono idonei alla determinazione di concentrazioni, rispettivamente comprese negli intervalli 0,05-0,4 e 0,4-4,5 mg/L.

Il nitrato rappresenta lo stadio di ossidazione finale dell'azoto e costituisce il prodotto dell'ossidazione biologica del nitrito mediata dai batteri *Nitrobacter*. Esso può quindi ritrovarsi nelle acque superficiali come risultato di una diretta contaminazione da azoto organico derivante dagli animali e/o dall'uomo; inoltre, essendo il nitrato diffusamente utilizzato come fertilizzante, può essere presente nei corpi idrici come conseguenza del dilavamento di terreni agricoli. Il nitrato è caratterizzato da una tossicità intrinseca assai modesta (i livelli di tossicità acuta sono dell'ordine dei g/L). Per tale ragione i valori ottimali della sua concentrazione nelle acque superficiali, piuttosto che alla tossicità, sono legate alle sue caratteristiche di nutriente e, quindi, a potenziali pericoli di eutrofizzazione.

3.6 Analisi microbiologiche e valutazione dell'Indice Biotico Esteso

3.6.1 Escherichia Coli

La determinazione è stata effettuata con cadenza mensile utilizzando la metodica di riferimento (ISO 9308-1) per la ricerca di *Escherichia Coli* da acque superficiali secondo il D.L. 152/99. Volumi prestabiliti del campione, opportunamente diluito (fino a 1000), sono stati filtrati attraverso membrane di acetato di cellulosa di 47 mm di diametro e porosità di 0,45 μm . Le membrane sono state deposte su agar Lactose TTC ed incubate a $36 \pm 2^\circ\text{C}$ per 21 ± 3 h. Le colonie lattosio positive sono state prelevate e



sottoposte a sub-cultura su:

- * TSA a 36°C per 21 h per il test dell'ossidasi;
- * Brodo Triptofano a 44 ± 0.5 °C per 21 ± 3 h per il test dell'indolo mediante aggiunta di 0,2-0,3 ml di reattivo di Kovac.

Il numero di colonie indolo positive ed ossidasi negative costituiscono le colonie di *Escherichia Coli*.

Questo microrganismo rappresenta un indicatore di contaminazione fecale, in quanto residente abituale dell'intestino dei mammiferi. La sua presenza, quindi, pur non costituendo di per sé una contaminazione di microrganismi patogeni dell'acqua, mette in evidenza un rischio potenziale.

3.6.2 Indice Biotico Esteso

Per la valutazione dello stato della qualità biologica delle acque del fiume Greve e del torrente Ema è stato utilizzato l'Indice Biotico Esteso che si basa sull'utilizzo dei macroinvertebrati come indicatori biologici. Per la Greve la valutazione di tale parametro è stata effettuata in cinque delle sei stazioni, poiché la stazione 5 è troppo profonda per permettere il campionamento dei macroinvertebrati.

L'utilizzo degli indicatori biologici per lo studio della qualità delle acque superficiali è stato introdotto nella Direttiva C.E.E. 659/78, recepita dalla normativa italiana con il D.L. 130/92. Successivamente il D.L. 152/99, con le modifiche del D.L. 258/00, ha ufficializzato l'Indice Biotico Esteso (I.B.E.), ottenuto in seguito a revisioni e adattamenti dell'Extended Biotic Index (E.B.I.) come metodica per il biomonitoraggio delle acque correnti.

L'uso dei metodi biologici nel monitoraggio della qualità delle acque correnti permette di considerare la conservazione delle componenti dell'ecosistema fluviale nel loro complesso, andando ad integrare il monitoraggio basato sui



metodi chimici.

In ogni corso d'acqua la comunità biotica è rappresentata da un insieme di organismi appartenenti a gruppi tassonomici molto diversi fra loro. Ne fanno parte i batteri, le cui dimensioni sono dell'ordine dei micron, ma anche i pesci e alcune piante acquatiche che misurano fino a parecchi decimetri. Fra gli organismi facenti parte della comunità biotica di un fiume ci sono anche i macroinvertebrati, cioè tutti gli invertebrati acquatici superiori al millimetro che comprendono, fra gli insetti, larve dei plecoteri, di tricoteri, di efemeroteri, di ditteri, di odonati, larve e adulti di coleoteri e di eteroteri e, fra i non insetti, crostacei, molluschi, irudinei e oligocheti. Tutti questi animali presentano forti adattamenti all'ambiente in cui vivono, che si riflettono nella forma del corpo, nel tipo di movimento, nel modo di alimentarsi e di riprodursi, nonché nel loro ciclo biologico. Per resistere alla corrente alcuni macroinvertebrati hanno un corpo appiattito che permette loro di vivere al di sotto dei sassi, altri hanno uncini, unghie o addirittura ventose per ancorarsi al substrato. Altri ancora (i tricoteri) si proteggono in involucri da loro stessi costruiti, fatti di sassolini e frammenti vegetali. I macroinvertebrati si differenziano anche per le modalità di alimentazione. Ci sono rappresentanti di tutti i livelli fra i consumatori della catena trofica: predatori, come le larve degli odonati (libellule), che si nutrono di altri piccoli invertebrati o addirittura di piccoli girini; filtratori, che usano parti del loro corpo come dei filtri per catturare le piccole particelle presenti nell'acqua; tagliuzzatori, che tagliano e rosicchiano le foglie che cadono nel fiume; raschiatori, che ripuliscono gli oggetti sommersi, ricoperti di alghe incrostanti. Questa notevole diversità nel modo di muoversi e di alimentarsi permette alle varie specie di macroinvertebrati di colonizzare



una grande varietà di microambienti presenti nel fiume, differenziati per la diversa velocità della corrente, la granulometria del fondo, la presenza di vegetazione, ecc. Ciascun corso d'acqua ha quindi una composizione biologica (comunità) caratteristica, che riflette il grado di complessità e la qualità dell'ambiente stesso. Quando un fiume è pulito, la struttura della comunità dei macroinvertebrati è stabile e complessa: il numero di specie è elevato e queste sono fra loro in un rapporto equilibrato. In presenza di determinate concentrazioni di inquinanti, i macroinvertebrati più sensibili muoiono; solo quelli più resistenti riescono a sopravvivere e, anzi, proliferano perché si trovano in assenza di competitori.

L'applicazione dell'I.B.E. si basa su un confronto fra la struttura di una comunità attesa e la composizione realmente presente in un determinato fiume. Quanto più il valore dell'indice è basso, tanto più la struttura della comunità di macroinvertebrati si discosta dalla condizione ideale.

Il metodo di campionamento consiste nell'effettuare in ciascuna stazione una serie di prelievi nei vari microhabitat presenti, in modo da raccogliere tutti i rappresentanti della comunità di macroinvertebrati (Tabella 2).

Tramite una tabella a doppia entrata (Tabella 3), che considera il numero di taxa raccolti (Unità Sistematiche) e la loro sensibilità all'inquinamento, viene calcolato il valore I.B.E., a cui corrisponde una precisa Classe di Qualità (Tabella 4). Le Classi di Qualità sono 5, e vanno da un ambiente non inquinato (Classe di Qualità I) a uno fortemente inquinato (Classe di Qualità V), attraverso tre stadi intermedi.



Tabella 2 - Limiti obbligati per la definizione dell'Unità Sistemática (U.S.) secondo Ghetti (1986).

Gruppi faunistici da considerare	Livello di determinazione per stabilire le "Unità Sistematiche" (U.S.)
Plecotteri	genere
Tricotteri	famiglia
Efemerotteri	genere
Coleotteri	famiglia
Megalotteri	famiglia
Odonati	famiglia
Ditteri	famiglia
Eterotteri	famiglia
Crostacei	famiglia
Gasteropodi	famiglia
Bivalvi	famiglia
Tricladi	famiglia
Irudinei	famiglia
Oligocheti	famiglia
Megalotteri	famiglia
Planipenni	famiglia
Nematomorfi	famiglia
Briozoari	famiglia
Poriferi	famiglia



Tabella 3 - Tabella per il calcolo del valore I.B.E. [Ghetti, 1997].

Gruppi faunistici (ingresso orizzontale in tabella)		Numero totale delle Unità Sistematiche (U.S.) costituenti la comunità (ingresso verticale in tabella)								
		0- 1	2- 5	6- 10	11- 15	16- 20	21- 25	26- 30	31- 35	36- ..
Plecotteri (<i>Leuctra</i> [°])	Più di una U.S.	--	--	8	9	10	11	12	13*	14*
	Una sola U.S.	--	--	7	8	9	10	11	12	13*
Efemerotteri (tranne Baetidae e Caenidae)	Più di una U.S.	--	--	7	8	9	10	11	12*	--
	Una sola U.S.	--	--	6	7	8	9	10	11	--
Tricotteri (più Baetidae e Caenidae ^{°°})	Più di una U.S.	--	5	6	7	8	9	10	11	--
	Una sola U.S.	--	4	5	6	7	8	9	10	--
Gammaridi, Atiidi e Palemonidi	Tutte le U.S. sopra assenti	--	4	5	6	7	8	9	10	--
Asellidae	Tutte le U.S. sopra assenti	--	3	4	5	6	7	8	9	--
Oligocheti o Chironomidi	Tutte le U.S. sopra assenti	1	2	3	4	5	--	--	--	--
Tutti i taxa precedenti assenti	Possono essere presenti organismi a respirazione aerea	0	1	--	--	--	--	--	--	--

Legenda:

[°]: nelle comunità in cui *Leuctra* è presente come unico taxon di Plecotteri e sono contemporaneamente assenti gli Efemerotteri (tranne Baetidae o Caenidae), *Leuctra* deve essere considerata al livello dei Tricotteri al fine dell'entrata orizzontale in tabella;

^{°°}: nelle comunità in cui sono assenti i Plecotteri (tranne eventualmente *Leuctra*) e fra gli Efemerotteri sono presenti solo Baetidae e Caenidae l'ingresso orizzontale in tabella avviene al livello dei Tricotteri;

--: giudizio dubbio, per errore di campionamento, per presenza di organismi di drift erroneamente considerati nel computo, per ambiente non colonizzato adeguatamente, per tipologie non valutabili con l'I.B.E. (es. sorgenti, acque di scioglimento di nevai, acque ferme, zone deltizie, salmastre ecc.)



*: questi valori di indice vengono raggiunti raramente nelle acque correnti italiane. Si tratta in genere di ambienti ad elevata diversità, ma occorre evitare la somma di biotipologie (incremento artificioso della ricchezza in taxa).

Tabella 4 - Tabella di conversione dei valori I.B.E. in classi di qualità con relativo giudizio e colore per la rappresentazione cartografica [Ghetti, 1986].

Classi di Qualità	IBE	Giudizio	Colore
I	> 10	Ambiente non inquinato o non alterato in modo sensibile	Blue
II	8-9	Ambiente in cui sono evidenti alcuni effetti dell'inquinamento	Green
III	6-7	Ambiente inquinato	Yellow
IV	4-5	Ambiente molto inquinato	Orange
V	1,2,3	Ambiente fortemente inquinato	Red

Per la raccolta dei macroinvertebrati è stato usato un retino immanicato con rete in nylon su telaio di alluminio [Ghetti, 1986]. Nel caso di substrati sassosi l'imboccatura del retino è stata posta controcorrente, con il lato inferiore ben adattato al fondo, mentre a monte venivano smossi i ciottoli. Per il campionamento su substrati soffici e in acque lente il retino è stato raschiato sulla superficie per raccogliere il sedimento. Abbiamo anche sollevato le pietre sommerse esaminandole al di sotto, in modo da raccogliere gli organismi più piccoli e più tenacemente ancorati. Inoltre abbiamo lavato in una bacinella ripiena d'acqua, foglie, rametti, alghe filamentose e muschi.

In ciascuna stazione di prelievo questa procedura è stata ripetuta più volte nelle zone a diversa velocità dell'acqua, diversa profondità e diverso substrato (ciottoli, massi, macrofite, sedimento fine) in modo da saggiare le varie nicchie ecologiche presenti.



L'analisi dei campioni raccolti per la determinazione tassonomica è stata effettuata in laboratorio usando un microscopio binoculare. L'I.B.E. richiede livelli di determinazione diversa per i taxa considerati, come è indicato nella Tabella 3.

Gli esemplari raccolti per ciascuna stazione sono stati determinati arrivando al livello sistematico richiesto dall'I.B.E. Attraverso la Tabella 3 è stato calcolato il valore I.B.E. e successivamente quest'ultimo è stato convertito in classi di qualità (Tabella 4), a cui corrispondono un relativo giudizio sintetico e un colore per la rappresentazione in cartografia.

Per la classificazione degli invertebrati bentonici sono state utilizzate le chiavi dicotomiche presenti nei Manuali per il riconoscimento dei macroinvertebrati delle acque dolci italiane [Campaoli et al., 1994 e 1999] e l'atlante per il riconoscimento dei macroinvertebrati dei corsi d'acqua italiani [Sansoni, 1998].

4 RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Parametri chimici e microbiologici previsti dal D.L. 152/99

4.1.1 *Fiume Greve*

4.1.1.1 *Tabelle riassuntive dei dati e loro commento*

Nelle Tabelle 5-10 sono riportati i risultati analitici ottenuti per i dodici campioni relativi a ciascuna delle 6 stazioni situate sul fiume Greve, a partire dalla Stazione 1.

Stazione 1 (Tabella 5) - Questa stazione è situata subito dopo l'ingresso del fiume Greve nel territorio comunale di Impruneta, immediatamente a valle dell'agglomerato di Ferrone, i cui scarichi vengono immessi nel corpo idrico



senza essere preventivamente sottoposti ad adeguati processi di depurazione.

Durante l'anno di investigazione (2005), il corso d'acqua ha presentato una notevole variabilità della portata che tuttavia, a differenza di quanto avviene di norma, non ha mai comportato, nemmeno nei mesi più caldi dell'anno, fenomeni di secca del letto nella zona considerata.

Il pH (7,00-8,33), la conducibilità (496-698 $\mu\text{S}/\text{cm}$), la durezza (21-32°F) ed i solfati (42,5-80,0 mg/L) mostrano variabilità contenute e comprese tra il 5,6 ed il 17,5%. Variabilità dell'ordine del 50% sono state invece osservate per i cloruri (7,8-69,8 mg/L) ed il COD, sia totale che riferito alla componente solubile (rispettivamente 5,7-29,9 e 4,9-22,8 mg/L). Differenze più marcate si registrano per gli altri parametri. In particolare, l'ammoniaca, i nitriti ed i nitrati sono stati ritrovati in tutti i campioni a valori superiori ai loro limiti di rivelabilità con coefficienti di variazione pari a circa l'80%; BOD₅, azoto organico, ortofosfati e fosforo organico, invece, sono risultati in qualche caso al di sotto di tali limiti. Il confronto dei dati di COD₅ con quelli di BOD₅ evidenzia una correlazione significativa ($R^2 = 0,72$; $P = 0,1$) tra i due parametri, ad indicazione della facilità di degradazione dei composti organici sciolti nell'acqua. In alcuni campioni, tuttavia, a fronte di un BOD₅ inferiore a 1 mg/L, i valori di COD₅ sono compresi tra 7 e 11 mg/L. In questi casi, il materiale organico in soluzione appare recalcitrante alla biodegradazione e si può supporre un'origine diversa da quella degli altri campioni.

E' inoltre da sottolineare che la composizione del particolato, in termini di carbonio organico, risulta assai variabile, come dimostrato dall'assenza di correlazione tra il COD associato al materiale particolato (calcolato come



differenza tra COD_T e COD_S) e la concentrazione dello stesso ($R^2=0,19$). Concentrazioni molto alte di SST sono state osservate per questo parametro nei campioni prelevati in periodi caratterizzati da una minor portata (377,2 e 208,6 mg/L, rispettivamente per i campioni del 20 luglio e del 30 agosto).

Ai fini della valutazione delle criticità ambientali del fiume Greve, risulta di maggior rilevanza l'osservazione dei dati riferiti al periodo primaverile ed estivo e, in particolare, ai campioni di giugno, luglio ed agosto, che si riferiscono alle portate idriche più basse. Tra questi, criticità particolarmente significative sono evidenti nel campione del 20 luglio che mostra una compromessa qualità del corpo idrico sia in relazione ad un'elevata concentrazione del COD (24,6 e 29,9 mg/L, rispettivamente per quello solubile e totale) e del fosforo organico (0,72 mg/L), sia in termini di contaminazione fecale (70000 ufc/100mL). Anche l'azoto organico, quello ammoniacale e l'ossigeno disciolto presentano valori degni di particolare attenzione, sebbene non si raggiungano livelli di tossicità acuta per la fauna ittica, anche in considerazione del valore di pH di questo campione (7,62), che determina una presenza di ammoniaca indissociata dell'ordine dei 10 $\mu\text{g/L}$. Tale situazione è compatibile con la presenza di scarichi fognari e/o di immissioni derivanti da attività agricole e di allevamento e risente in modo significativo dell'effetto di concentrazione dovuto alla diminuita portata idrica del fiume Greve.

Anche il campionamento del 30 agosto evidenzia una scarsa qualità del corpo idrico, con valori di concentrazione particolarmente elevati per l'*Escherichia Coli* (ancora 70000 ufc/100mL come per il campionamento di luglio) e l'ortofosfato (1,79 mg/L), che rappresenta, in questo caso, tutto il fosforo



presente nel campione.

Il fosforo e l'*Escherichia Coli* rappresentano i due parametri maggiormente critici per la stazione in oggetto, in quanto presentano concentrazioni corrispondenti al peggior livello di qualità previsto dal D.L. 152/99, rispettivamente in 4 ed in 5 dei 12 campioni analizzati. Il massimo valore per il fosforo totale (2,40 mg/L), osservato alla fine di febbraio 2005, deriva quasi completamente da fosforo organico (2,34 mg/L) ed è probabilmente connesso con l'attività di concimazione dei campi. Il picco di *Escherichia Coli* è invece osservato in corrispondenza del campionamento di ottobre e rappresenta, in assoluto, una concentrazione molto elevata, spia di una contaminazione fecale, umana o animale, significativa. E' da sottolineare che i due picchi di concentrazione appena menzionati sono relativi a periodi di morbida, ovvero in presenza di un cospicuo effetto di diluizione.

In sintesi, la qualità di questa stazione risulta abbastanza scarsa, a causa della presenza di contaminazioni che, con ogni probabilità, derivano da scarichi fognari e da attività agricole e/o di allevamento.

Stazione 2 (Tabella 6) - Questa stazione è situata a valle della Stazione 1, dalla quale è distante circa 2 Km. La Stazione 2, inoltre, dista circa 1 Km dal punto di immissione del borro proveniente dal Lago Traballesi, il quale funge da ricettore di una parte consistente degli scarichi dell'agglomerato di Impruneta. Anche per questa stazione non è mai stata osservata, durante l'intero anno d'investigazione, un'assenza totale d'acqua, sebbene nei mesi estivi si siano verificate drastiche diminuzioni della portata.

Le variabilità per i differenti parametri risultano generalmente inferiori a quelle osservate per la Stazione 1.

Per quanto riguarda le specie azotate, nitriti e nitrati sono stati ritrovati in



tutti i campioni a concentrazioni superiori ai rispettivi limiti di rivelabilità ed i loro valori medi sono comparabili con quelli osservati nel punto di campionamento precedente. L'ammoniaca, al contrario, è risultata in tre casi inferiore al limite di rivelabilità (0,03 mg/L) e presenta, nell'arco dell'anno, concentrazioni che collocano la stazione 2 a livelli di qualità leggermente più elevati della precedente. Il fosforo totale rappresenta l'elemento di maggiore criticità ambientale in quanto si ritrova, in quattro casi, a concentrazioni comprese tra 0,65 e 5,14 mg/L, associate cioè al peggior livello di qualità previsto dal D.L. 152/99. La contaminazione da *Escherichia Coli* costituisce anche per questa stazione una problematica degna della massima attenzione; se è vero, infatti, che le concentrazioni determinate superano solo in un caso le 20000 ufc/100mL, è da sottolineare che, in quattro campioni, queste permangono a livelli compatibili con la penultima classe di qualità. Il netto miglioramento osservato negli ultimi tre mesi del 2005 può essere attribuito alla maggiore portata del corpo idrico in questo periodo dell'anno. E' da notare, tuttavia, che alte concentrazioni di *Escherichia Coli* sono state determinate anche in alcuni campioni corrispondenti a portate elevate.

La portata è, comunque, un fattore essenziale in quanto, come si evince dal campionamento del 20 di luglio, la sua diminuzione fa emergere la scarsa qualità del corpo idrico, sia per l'insufficiente concentrazione di ossigeno disciolto, sia per l'elevata presenza di carbonio e fosforo organici. Tra i campionamenti eseguiti in condizioni di bassa portata idrica, anche quello del 30 agosto risulta associato a livelli di qualità scarsi, dovuti alle concentrazioni elevate di COD totale (15,5 mg/L) e, soprattutto, di fosforo che raggiunge complessivamente il valore di 5,14 mg/L, il 90% del quale si



ritrova nella forma di ortofosfato. Da sottolineare che tale valore è circa 7 volte più elevato di quello ritrovato lo stesso giorno nella stazione a monte e segnala che, durante il tragitto dalla prima alla seconda stazione di campionamento, il fiume ha subito ulteriori significative contaminazioni.

Ad eccezione del fosforo totale, tuttavia, gli altri macroparametri presentano un generale miglioramento rispetto alla stazione precedente ed indicano un aumento della qualità del corpo idrico, la cui entità è comunque di difficile valutazione. E' da sottolineare che l'immissione del borro proveniente dal lago Traballlesi, sebbene non rappresenti uno scarico fognario diretto, non consente, nei mesi di minor portata, l'autodepurazione del corso d'acqua durante i circa 2 Km che separano la Stazione 2 dalla Stazione 1.

Stazione 3 (Tabella 7) - Questa stazione, posta a monte dell'agglomerato di Falciani, si trova a circa 2 Km dal punto di campionamento precedente, al termine di un tratto privo di immissioni di scarichi fognari consistenti. Anche questa stazione non ha subito nel 2005 fenomeni di secca. Variazioni limitate, comprese fra il 5,5 e 14,1%, sono state determinate per il pH, la conducibilità, la durezza ed i solfati. Come nella Stazione 2, anche i cloruri ed il COD, sia totale che solubile, presentano coefficienti di variazione abbastanza contenuti e compresi tra il 34,7 e 42,2%.

Dal confronto di questa stazione con la precedente emerge un miglioramento significativo della qualità delle acque per tutti i parametri investigati. Tra le specie azotate, i nitriti ed i nitrati mostrano concentrazioni medie e massimi significativamente inferiori a quelle riscontrate nella stazione più a monte. Anche l'azoto ammoniacale presenta un sensibile miglioramento in 4 dei 12 campioni, nei quali si trova al di sotto



del limite di rivelabilità (0,03 mg/L), e in altri 6 nei quali le concentrazioni sono compatibili con il secondo livello di qualità più elevato previsto dal D.L. 152/99.

Sia l'ortofosfato che il fosforo organico sono presenti al di sopra del limite di rivelabilità soltanto in 5 campioni evidenziando, anche per questo parametro, un sensibile miglioramento. Il fosforo, nel suo complesso, continua comunque a costituire una delle criticità di maggior rilievo anche in questa stazione, giacché presenta concentrazioni associate al peggior livello di qualità previsto dal D.L. 152/99 in due dei dodici campioni analizzati. E' da notare, a questo proposito, che nel campione del 28 febbraio si assiste ad un aumento significativo del contributo dell'ortofosfato al fosforo totale, ad indicare che il fiume svolge un'azione autodepurante, provvedendo all'idrolisi del fosforo organico. Questa azione si evince in modo ancor più significativo dall'osservazione dei dati riferiti al campione del 30 agosto, dove, assieme all'idrolisi del fosforo organico, si assiste ad una vera e propria diminuzione del fosforo totale.

La presenza di *Escherichia Coli* permane degna di nota; infatti, in due campioni invernali, la concentrazione riscontrata rientra nella penultima classe di qualità prevista dal D.L. 152/99 e, nel campione del 24 ottobre, si assiste ad un picco di entità preoccupante, che supera largamente il limite associato al peggior livello di qualità (20000 ufc/100ml) e che indica un'avvenuta contaminazione puntuale di tipo fecale.

Stazione 4 (Tabella 8) - Questa stazione è posta dopo il centro abitato dei Falciani che, analogamente a quanto visto per il Ferrone, scarica i propri reflui nel fiume Greve senza un preventivo trattamento di depurazione. In questo tratto del fiume è inoltre presente la casa di cura delle "Terme".



Come nelle precedenti stazioni, anche in questo punto di campionamento il pH (7-8,38), la conducibilità (501-932 $\mu\text{S}/\text{cm}$), la durezza (25-32 °F) ed i solfati (48,30- 68,40 mg/l) mostrano variabilità contenute e comprese tra il 5,0 ed il 18,0%. Variabilità dell'ordine del 46% sono state, invece, osservate per i cloruri ed il COD, sia totale che riferito alla componente solubile. Le concentrazioni determinate nei campioni prelevati in questo sito indicano un generale peggioramento della qualità complessiva del corpo idrico. I parametri più critici sono quelli relativi all'azoto ammoniacale, all'*Escherichia Coli* e, limitatamente ai mesi di maggio, giugno e luglio, anche all'ossigeno disciolto; si osservano incrementi di concentrazione anche per il COD ed il BOD₅.

L'azoto ammoniacale è presente a concentrazioni costantemente superiori al limite di rivelabilità e comprese tra 0,07 e 1,94 mg/L. Questo ultimo valore, ritrovato durante il campionamento del 20 giugno, appare degno di nota in quanto, tenuto conto del valore di pH del campione in oggetto (7,92), corrisponde ad una concentrazione di ammoniaca non ionizzata di circa 100 $\mu\text{g}/\text{L}$, molto vicina al limite di tossicità acuta per alcune specie ittiche [Tilak et al., 2002; Hilmy et al., 1987; Yildiz et al., 2004]. E' da sottolineare, inoltre, che questo campione esibisce per il COD totale, il fosforo totale e l'ossigeno disciolto valori compatibili con la classe di qualità peggiore definita dal D.L. 152/99 e, soprattutto per quest'ultimo parametro, degni della massima attenzione per le possibili ricadute negative sulla vita acquatica. Anche la conducibilità ed i cloruri, infine, presentano dei massimi durante questo campionamento. I risultati ottenuti indicano il peggior livello qualitativo di questa stazione.

Tra le criticità già segnalate nelle stazioni a monte, particolarmente



preoccupante risulta quella relativa all'*Escherichia Coli*, per la quale si osservano in quattro dei dodici campioni, concentrazioni comprese tra 50000 e 460000 ufc/100 mL. Questo ultimo valore risulta in assoluto quello più elevato tra tutti quelli determinati durante l'intera ricerca in tutte le stazioni investigate e si verifica, tra l'altro durante uno dei periodi di maggior portata idrica, in controtendenza rispetto a quanto atteso sulla base dell'effetto diluizione.

In sintesi, in accordo con la presenza a monte della Stazione 4 di un agglomerato che scarica i propri reflui nel Greve senza che questi siano preventivamente sottoposti a trattamento depurativo, la qualità delle acque in questa zona risulta inferiore a quella della stazione precedente.

Stazione 5 (Tabella 9) - La stazione in esame si trova a valle dell'agglomerato di Tavarnuzze, il più grande e popoloso tra quelli insistenti nel bacino del fiume Greve. Tale agglomerato risulta quasi completamente allacciato a pubblica fognatura ed i suoi scarichi sono convogliati ad un impianto di depurazione. La stazione di campionamento è situata immediatamente a valle di tale impianto e consente di valutare l'impatto degli scarichi sottoposti a trattamento a fanghi attivi sulla qualità delle acque della Greve. L'esame dei differenti parametri non evidenzia un miglioramento complessivo della qualità del corpo idrico rispetto a quello osservato precedentemente. Tra le specie azotate, ad esempio, a fronte di una diminuzione delle concentrazioni di azoto ammoniacale, si osserva un incremento di nitriti e nitrati. Inoltre, nella maggior parte dei campioni, sono presenti livelli significativi di azoto organico; infatti, in un campione la sua concentrazione è pari a 0,81 mg/L, mentre negli altri campioni è dell'ordine di alcuni mg/L, con un massimo pari a 7,4 mg/L (il valore più



elevato in assoluto determinato nelle diverse stazioni). Questi dati suggeriscono che l'impianto di depurazione, pur svolgendo un'efficiente ossidazione dell'azoto ammoniacale, non riesce a idrolizzare completamente quello organico. Inoltre, la crescita delle forme ossidate dell'azoto evidenzia una non corretta conduzione del processo di denitro. Le criticità maggiormente rilevanti comprendono, anche in questo caso, il fosforo, che, pur presentando un andamento disomogeneo, risulta, nel 50% dei campioni analizzati, a livelli compatibili con la classe di qualità peggiore prevista dal D.L. 152/99. Il contributo della frazione organica al fosforo totale è significativo e risulta compreso tra il 3 ed il 69%, indicando che l'impianto non provvede all'idrolisi completa del materiale organico contenente fosforo.

Particolarmente critica appare la contaminazione di tipo microbiologico, giacché l'*Escherichia Coli* presenta concentrazioni che, nel migliore dei casi, corrispondono alla terza classe di qualità e, in sei dei dodici campioni analizzati, alla peggiore. Un'ulteriore criticità è rappresentata dal carbonio organico che, in molti campioni, risulta compreso tra i 15 ed i 25 mg/L (quarta classe di qualità) e, in due casi, presenta valori superiori a 25 mg/L (la classe di qualità peggiore).

Come in molte delle stazioni precedenti, i campioni di giugno e luglio risultano caratterizzati da un più basso livello di qualità al quale contribuisce la diminuita portata idrica registrata in questo periodo. E' comunque da sottolineare che la Stazione 5 mantiene, anche nei mesi più caldi, una portata abbastanza consistente a causa dell'immissione a monte delle acque di scarico sottoposte a depurazione. Nei campioni in esame si osservano concentrazioni molto elevate di fosforo e di *Escherichia Coli*,



oltre ad un tenore di ossigeno disciolto che, soprattutto a giugno, risulta abbastanza basso, e concentrazioni di carbonio organico superiori, in ambedue i casi, a 25 mg/L.

In sintesi la qualità del corpo idrico in questo punto risulta scarsa, probabilmente a causa di un funzionamento non ottimale dell'impianto di trattamento e/o della presenza di scarichi recapitanti direttamente nel fiume senza preventivo trattamento depurativo.

Stazione 6 (Tabella 10) - Questa stazione si trova nella zona dei "Bottai", subito prima dell'uscita dal territorio comunale ed è posta al termine di un tratto di fiume soggetto all'immissione degli scarichi fognari dell'agglomerato suddetto, ad una distanza di circa 2 Km dal punto di campionamento precedente. In questo tratto è da attendersi un generale miglioramento della qualità del corpo idrico a causa dei processi di autodepurazione sostenuti da una migliore ossigenazione del fiume che permane elevata e vicina alla saturazione anche nei mesi più caldi, caratterizzati, tra l'altro, da una portata idrica più bassa. Il più elevato contenuto di ossigeno disciolto è in accordo con la diminuzione delle concentrazioni delle forme ridotte dell'azoto e l'aumento di quelle ossidate. Al contrario le concentrazioni di COD totale risultano comparabili con quelle determinate nella stazione precedente e non sembrano risentire in modo significativo dei processi di autodepurazione del fiume. Nei mesi che vanno da maggio ad agosto, in particolare, si osservano concentrazioni costantemente superiori ai 20 mg/L, compatibili con livelli di qualità assai scarsi (quarta e quinta classe del D.L. 152/99). Fosforo totale e contaminazione fecale rappresentano, anche in quest'ultima stazione, un dato molto preoccupante; si osservano infatti un numero cospicuo di



campioni in cui questi parametri sono associati a classi di qualità molto basse.

In conclusione, pur notando un leggero miglioramento in qualche parametro, la qualità complessiva di questa stazione è comparabile con le precedenti e risulta comunque scarsa. Il miglioramento della qualità è, invece, evidente nel periodo di minor portata idrica.

Tabella 5 – Risultati delle analisi relative ai campioni prelevati mensilmente nella Stazione 1 del Fiume Greve. I cinque differenti colori identificano i livelli di qualità previsti nel D. L. 152/99: Liv. 1 = Bianco, Liv. 2 = Celeste chiaro, Liv. 3 = Blu chiaro, Liv. 4 = Blu scuro, Liv. 5 = Nero. Le medie e le deviazioni standard (S.D.) sono state calcolate attribuendo valore zero ai risultati al di sotto del limite di rivelabilità (slr).

Parametri	Stazione 1													
	25-gen	28-feb	16-mar	27-apr	30-mag	20-giu	20-lug	30-ago	20-set	24-ott	21-nov	14-dic	Media	S.D.
Portata	alta	alta	alta	media	media	bassa	bassa	bassa	media	alta	alta	alta		
Temperatura (°C)	3.40	3.60	9.40	16.50	20.00	17.20	20.40	17.10	14.12	14.00	9.40	8.50	12.80	5.87
pH	7.70	7.00	8.33	8.23	7.98	7.71	7.62	7.54	8.05	8.26	7.20	8.31	7.83	0.44
Conducibilità (µS/cm)	543	580	496	551	596	668	610	698	644	588	619	587	598	55.42
Ossigeno Disciolto (100-OD%sat)	-16.4	-2.4	-8.8	10.0	17.0	40.6	32.6	7.5	15.7	0.2	-20.0	7.9	7.0	18.2
SST (mg/L)	6.3	3.5	10.4	3.1	9.6	21.9	377.2	208.6	20.8	17.8	8.5	20.6	59.0	115.2
Durezza (°F)	29	26	26	29	28	29	21	26	31	27	27	32	28	3
Cloruri (mg/L)	32.6	38.9	32.4	13.9	43.5	34.4	69.8	40.4	31.8	19.0	15.1	7.8	31.6	16.7
Solfati (mg/L)	70.6	54.5	54.5	55.2	62.4	80.0	71.0	58.2	60.2	49.3	53.1	42.5	59.3	10.4
Fosfati (mg P/L)	0.17	0.06	slr	0.89	slr	0.18	slr	1.79	slr	slr	slr	0.27	0.28	0.54
Fosforo organico (mg P/L)	slr	2.34	slr	0.01	slr	0.17	0.72	0.02	slr	slr	slr	0.03	0.27	0.68
Fosforo totale (mg P/L)	0.17	2.40	slr	0.90	slr	0.35	0.72	1.81	slr	slr	slr	0.30	0.55	0.79
N-ammoniacale (mg/L)	0.16	0.05	0.12	0.09	0.06	0.14	0.45	0.22	0.15	0.09	0.11	0.04	0.14	0.11
N-nitrico (mg/L)	0.3	0.7	0.1	0.4	0.7	0.4	1.0	1.7	0.2	0.3	0.5	0.3	0.6	0.4
N-nitroso (mg/L)	0.0370	0.0152	0.0122	0.0769	0.1589	0.0149	0.0944	0.0476	0.0462	0.0156	0.0435	0.002	0.05	0.04
N-organico (mg/L)	1.50	slr	slr	1.63	slr	slr	3.46	2.03	1.60	slr	slr	slr	0.85	1.16
N-totale (mg/L)	2.0	slr	slr	2.2	slr	slr	5.0	4.0	2.0	slr	slr	slr	1.3	1.8
COD _s (mg/L)	8.5	8.7	7.7	7.4	11.4	6.8	22.8	7.2	4.9	7.3	8.7	7.3	9.1	4.6
COD _T (mg/L)	8.7	17.0	8.4	8.8	11.8	8.6	29.9	16.6	5.7	8.6	9.0	19.7	12.7	6.9
BOD ₅ (mg/L)	slr	slr	5.0	2.0	slr	2.0	24.6	3.0	4.0	6.0	5.0	slr	4.3	6.8
Escherichia Coli (ufc/100 mL)	30000	5000	10000	10000	3000	10000	70000	70000	1000	250000	50000	2000	42583	70246

Tabella 6 - Risultati delle analisi relative ai campioni prelevati mensilmente nella Stazione 2 del Fiume Greve. I cinque differenti colori identificano i livelli di qualità previsti nel D. L. 152/99: Liv. 1 = Bianco, Liv. 2 = Celeste chiaro, Liv. 3 = Blu chiaro, Liv. 4 = Blu scuro, Liv. 5 = Nero. Le medie e le deviazioni standard (S.D.) sono state calcolate attribuendo valore zero ai risultati al di sotto del limite di rivelabilità (slr).

Parametri	Stazione 2													
	25-gen	28-feb	16-mar	27-apr	30-mag	20-giu	20-lug	30-ago	20-set	24-ott	21-nov	14-dic	Media	S.D.
Portata	alta	alta	alta	media	media	bassa	bassa	bassa	media	alta	alta	alta		
Temperatura (°C)	3.40	3.40	9.40	16.40	21.00	22.20	21.60	17.60	14.50	14.20	9.00	8.40	13.43	6.68
pH	8.41	7.00	8.40	8.37	8.53	8.19	7.79	7.74	8.08	8.37	7.10	8.32	8.03	0.52
Conducibilità (µS/cm)	561	533	488	542	592	506	418	638	642	584	640	593	561	68
Ossigeno Disciolto (100-OD%sat)	-15.0	-9.3	-8.0	4.2	-27.6	-11	31.8	8.6	4.0	1.6	-25.0	9.1	-3.0	16.5
SST (mg/L)	1.7	4.1	16.4	9.7	6.3	7.7	274.0	182.6	17.5	14.9	7.7	17.2	46.6	87.2
Durezza (°F)	28	27	29	29	26	25	20	23	29	26	30	29	27	3
Cloruri (mg/L)	32.1	32.2	11.3	24.0	33.5	35.00	38.6	45.2	34.2	18.0	27.7	10.0	28.5	10.8
Solfati (mg/L)	64.0	54.2	51.6	54.1	62.1	59.4	52.9	53.0	61.0	44.7	49.6	47.4	54.5	6.0
Fosfati (mg P/L)	0.20	0.07	slr	0.58	slr	0.09	slr	4.60	slr	slr	slr	0.14	0.47	1.31
Fosforo organico (mg P/L)	0.06	2.13	slr	0.07	slr	0.11	0.76	0.54	slr	slr	slr	0.01	0.31	0.63
Fosforo totale (mg P/L)	0.26	2.20	slr	0.65	slr	0.20	0.76	5.14	slr	slr	slr	0.15	0.78	1.51
N-ammoniacale (mg/L)	0.43	slr	slr	0.05	slr	0.50	0.17	0.24	0.08	0.06	0.23	0.12	0.16	0.17
N-nitrico (mg/L)	0.3	0.8	0.8	0.2	0.1	0.9	1.9	1.2	0.8	0.2	0.4	0.1	0.6	0.5
N-nitroso (mg/L)	0.0437	0.0154	0.0135	0.0696	0.0451	0.0046	0.2384	0.0957	0.0698	0.0204	0.0277	0.0166	0.06	0.06
N-organico (mg/L)	1,3	slr	slr	3,4	slr	slr	3,8	0,9	slr	slr	slr	slr	0.8	1,4
N-totale (mg/L)	2.1	slr	slr	3.7	slr	slr	6.1	2.4	slr	slr	slr	slr	1.2	2.0
COD _s (mg/L)	6.4	5.7	7.2	8.3	10.9	9.6	12.9	11.9	5.6	7.6	8.8	1.3	8.0	3.2
COD _T (mg/L)	6.2	14.8	8.2	9.9	12.0	10.5	13.3	15.5	8.5	13.6	9.2	8.2	10.8	3.0
BOD ₅ (mg/L)	slr	slr	7.0	2.0	slr	2.0	11.5	2.0	3.0	1.0	6.0	slr	2.9	3.6
Escherichia Coli (ufc/100 mL)	31000	6000	10000	1500	2000	20000	10000	1800	3000	100	100	400	7158 3	9538

Tabella 7 - Risultati delle analisi relative ai campioni prelevati mensilmente nella Stazione 3 del Fiume Greve. I cinque differenti colori identificano i livelli di qualità previsti nel D. L. 152/99: Liv. 1 = Bianco, Liv. 2 = Celeste chiaro, Liv. 3 = Blu chiaro, Liv. 4 = Blu scuro, Liv. 5 = Nero. Le medie e le deviazioni standard (S.D.) sono state calcolate attribuendo valore zero ai risultati al di sotto del limite di rivelabilità (slr).

Parametri	Stazione 3													
	25-gen	28-feb	16-mar	27-apr	30-mag	20-giu	20-lug	30-ago	20-set	24-ott	21-nov	14-dic	Media	S.D.
Portata	alta	alta	alta	media	media	bassa	bassa	bassa	media	alta	alta	alta		
Temperatura (°C)	3.60	3.20	9.70	15.20	21.20	18.40	21.70	17.80	14.90	14.50	9.00	8.30	13.13	6.32
pH	8.21	7.00	8.36	8.31	8.23	8.07	7.75	7.68	8.06	8.34	7.35	8.35	7.98	0.44
Conducibilità (μS/cm)	565	541	491	551	593	603	396	645	653	591	649	598	573	73
Ossigeno Disciolto (100-OD%sat)	-6.6	-22.6	-6.6	4.6	4.8	20.4	21.8	2.7	8.4	0.6	-20.0	0.9	0.7	13.5
SST (mg/L)	10.8	4.4	18.9	3.6	15.3	5.0	109.9	85.4	60.3	35.2	6.5	14.2	30.8	35.5
Durezza (°F)	30	27	29	31	32	28	19	26	30	24	32	32	28	4
Cloruri (mg/L)	25.6	40.3	27.1	35.3	47.4	39.9	29.7	53.3	45.1	16.8	13.7	12.2	32.2	13.6
Solfati (mg/L)	68.2	56.2	52.4	57.7	58.4	54.0	67.5	54.0	62.7	42.9	49.3	45.8	55.8	7.8
Fosfati (mg P/L)	0.27	2.34	slr	slr	slr	0.17	slr	1.72	slr	slr	slr	0.40	0.41	0.78
Fosforo organico (mg P/L)	0.01	0.40	slr	slr	slr	0.26	slr	0.17	slr	slr	slr	0.03	0.07	0.13
Fosforo totale (mg P/L)	0.28	2.74	slr	slr	slr	0.43	slr	1.89	slr	slr	slr	0.43	0.48	0.89
N-ammoniacale (mg/L)	0.38	slr	0.05	0.05	slr	slr	0.06	0.08	slr	0.04	0.20	0.10	0.08	0.12
N-nitrico (mg/L)	1.1	1.0	0.5	0.9	0.1	0.1	0.9	0.4	0.2	slr	0.7	0.1	0.5	0.4
N-nitroso (mg/L)	0.0517	0.0149	0.0160	0.0655	0.0153	0.0198	0.1000	0.0559	0.0214	0.0131	0.0657	0.0256	0.04	0.03
N-organico (mg/L)	1.4	slr	slr	2.1	slr	slr	1.3	slr	slr	slr	slr	slr	0.4	0.7
N-totale (mg/L)	2.9	slr	slr	3.1	slr	slr	2.4	slr	slr	slr	slr	slr	0.7	1.3
COD ₅ (mg/L)	4.3	5.4	7.9	9.4	10.0	5.5	8.6	12.7	6.2	5.7	7.0	3.4	7.2	2.7
COD _T (mg/L)	4.1	15.0	9.0	9.1	11.6	6.9	8.7	14.5	11.9	8.2	9.0	5.7	9.5	3.3
BOD ₅ (mg/L)	1.0	slr	6.0	1.0	slr	1.0	7.0	1.0	2.0	1.0	5.4	slr	2.2	2.4
Escherichia Coli (ufc/100 mL)	12000	10000	2000	2500	1000	4000	5000	1100	520	130000	120	400	14053	36715

Tabella 8 - Risultati delle analisi relative ai campioni prelevati mensilmente nella Stazione 4 del Fiume Greve. I cinque differenti colori identificano i livelli di qualità previsti nel D. L. 152/99: Liv. 1 = Bianco, Liv. 2 = Celeste chiaro, Liv. 3 = Blu chiaro, Liv. 4 = Blu scuro, Liv. 5 = Nero. Le medie e le deviazioni standard (S.D.) sono state calcolate attribuendo valore zero ai risultati al di sotto del limite di rivelabilità (slr).

Parametri	Stazione 4													
	25-gen	28-feb	16-mar	27-apr	30-mag	20-giu	20-lug	30-ago	20-set	24-ott	21-nov	14-dic	Media	S.D.
Portata	alta	alta	alta	media	media	bassa	bassa	bassa	media	alta	alta	alta		
Temperatura (°C)	3.40	3.20	10.20	15.20	21.00	18.90	20.90	17.80	14.30	14.10	9.00	8.30	13.03	6.22
pH	8.33	7.00	8.38	8.31	8.01	7.92	7.76	7.70	8.01	8.33	7.90	8.32	8.00	0.40
Conducibilità (µS/cm)	583	521	501	674	724	932	522	648	652	631	655	608	637	115
Ossigeno Disciolto (100-OD%sat)	-5.8	-15.4	-4.8	2.2	31.2	83.6	36.9	5.7	15.4	2.6	-18	1.6	11.3	28.1
SST (mg/L)	3.6	6.6	21.2	10.0	7.3	13.3	47.3	88.7	17.1	43.8	4.0	15.4	23.2	25.1
Durezza (°F)	28	29	26	30	31	29	25	27	31	26	32	30	29	2
Cloruri (mg/L)	41.1	36.3	27.6	40.8	45.4	71.3	39.5	34.6	38.3	22.0	17.5	10.9	35.4	15.5
Solfati (mg/L)	68.4	62.8	58.3	55.8	60.0	56.3	63.8	56.9	61.2	52.3	55.0	48.3	58.3	5.4
Fosfati (mg P/L)	0.26	0.47	slr	slr	slr	0.68	slr	slr	slr	slr	slr	0.14	0.13	0.23
Fosforo organico (mg P/L)	0.02	1.62	slr	slr	slr	2.38	slr	slr	slr	slr	slr	0.00	0.33	0.79
Fosforo totale (mg P/L)	0.28	2.09	slr	slr	slr	3.06	slr	slr	slr	slr	slr	0.14	0.46	1.01
N-ammoniacale (mg/L)	0.37	0.07	0.15	0.15	0.28	1.94	0.53	0.21	0.27	0.09	0.28	0.10	0.37	0.51
N-nitrico (mg/L)	0.2	0.1	0.7	0.9	1.1	0.4	0.9	1.2	0.6	slr	0.2	0.3	0.6	0.4
N-nitroso (mg/L)	0.0533	0.0153	0.0170	0.0675	0.1452	0.0382	0.1600	0.0462	0.0451	0.0387	0.0529	0.0265	0.06	0.05
N-organico (mg/L)	2.4	slr	1.7	slr	slr	1.0	1.3	1.2	1.2	3.6	slr	slr	1.0	1.1
N-totale (mg/L)	3.0	slr	2.6	slr	slr	3.4	2.9	2.7	2.1	3.7	slr	slr	1.7	1.6
COD ₅ (mg/L)	9.5	5.8	6.8	8.3	12.4	15.7	10.8	13.0	3.1	8.2	6.9	1.0	8.5	4.2
COD _T (mg/L)	11.7	13.7	12.8	9.4	12.6	28.3	15.6	17.5	12.0	9.8	11.5	3.6	13.2	5.9
BOD ₅ (mg/L)	1.0	slr	6.0	3.0	slr	11.2	11.5	7.0	3.0	4.0	11.2	slr	4.8	4.5
Escherichia Coli (ufc/100 mL)	80	14000	50000	60000	3000	20000	360000	3500	910	100	460000	3000	81216	156314

Tabella 9 - Risultati delle analisi relative ai campioni prelevati mensilmente nella Stazione 5 del Fiume Greve. I cinque differenti colori identificano i livelli di qualità previsti nel D. L. 152/99: Liv. 1 = Bianco, Liv. 2 = Celeste chiaro, Liv. 3 = Blu chiaro, Liv. 4 = Blu scuro, Liv. 5 = Nero. Le medie e le deviazioni standard (S.D.) sono state calcolate attribuendo valore zero ai risultati al di sotto del limite di rivelabilità (slr).

Parametri	Stazione 5													
	25-gen	28-feb	16-mar	27-apr	30-mag	20-giu	20-lug	30-ago	20-set	24-ott	21-nov	14-dic	Media	S.D.
Portata	alta	alta	alta	media	media	media	media	media	media	alta	alta	alta		
Temperatura (°C)	3.80	3.50	10.90	15.80	24.20	18.80	23.90	19.00	16.80	14.00	9.00	8.20	13.99	7.03
pH	8.05	7.50	8.35	8.22	7.99	7.74	7.69	7.67	8.00	8.32	7.15	8.36	7.92	0.38
Conducibilità (µS/cm)	619	598	566	571	723	812	600	639	645	604	710	629	643	72
Ossigeno Disciolto (100-OD%sat)	-8.0	-27.9	0.3	-1.0	16.4	41.6	24.0	6.7	2.7	2.8	-10.0	1.3	4.1	17.5
SST (mg/L)	4.6	24.6	47.0	32.5	20.3	14.8	37.2	260.8	38.4	25.8	3.9	18.2	44.0	69.5
Durezza (°F)	31	28	30	27	27	32	22	27	32	29	33	28	29	3
Cloruri (mg/L)	54.9	49.5	36.0	48.8	88.7	68.8	67.5	68.8	49.5	16.1	18.2	6.0	47.7	24.8
Solfati (mg/L)	74.4	65.3	61.8	63.1	70.4	72.3	65.0	56.3	70.5	50.9	62.6	49.1	63.5	8.1
Fosfati (mg P/L)	0.37	2.18	slr	0.69	1.03	0.84	0.53	slr	0.86	slr	slr	0.15	0.55	0.64
Fosforo organico (mg P/L)	0.01	0.38	slr	0.08	0.08	1.79	0.24	slr	0.14	slr	slr	0.04	0.23	0.51
Fosforo totale (mg P/L)	0.38	2.56	slr	0.77	1.11	2.63	0.77	slr	1.00	slr	slr	0.19	0.78	0.94
N-ammoniacale (mg/L)	0.22	0.06	0.13	0.09	0.11	0.18	1.03	0.20	0.14	0.07	0.18	0.11	0.21	0.26
N-nitrico (mg/L)	0.9	2.2	0.9	1.4	2.2	1.3	2.4	1.1	0.2	0.9	0.4	0.2	1.18	0.76
N-nitroso (mg/L)	0.0473	0.0120	0.0405	0.0605	0.0916	0.1140	0.1098	0.0908	0.2649	0.0418	0.0874	0.0241	0.08	0.07
N-organico (mg/L)	3.2	slr	2.8	2.4	3.3	7.4	2.4	0.8	slr	slr	1.5	slr	2.0	2.2
N-totale (mg/L)	4.4	slr	3.9	4.0	5.7	9.0	5.9	2.2	slr	slr	2.2	slr	3.1	2.9
COD ₅ (mg/L)	9.0	4.9	8.9	9.7	12.7	11.3	15.3	16.8	7.4	7.4	6.5	3.4	9.4	4.0
COD _T (mg/L)	11.1	18.0	21.5	12.2	18.6	26.4	25.5	17.4	13.8	8.2	9.2	4.4	15.5	6.9
BOD ₅ (mg/L)	2.0	slr	5.0	3.0	1.0	8.0	22.3	3.0	5.0	1.0	slr	slr	4.2	6.2
Escherichia Coli (ufc/100 mL)	80	60000	30000	6000	64000	16000	210000	3000	8500	170000	30000	3000	50048	69295

Tabella 10 – Risultati delle analisi relative ai campioni prelevati mensilmente nella Stazione 6 del Fiume Greve. I cinque differenti colori identificano i livelli di qualità previsti nel D. L. 152/99: Liv. 1 = Bianco, Liv. 2 = Celeste chiaro, Liv. 3 = Blu chiaro, Liv. 4 = Blu scuro, Liv. 5 = Nero. Le medie e le deviazioni standard (S.D.) sono state calcolate attribuendo valore zero ai risultati al di sotto del limite di rivelabilità (slr).

Parametri	Stazione 6													
	25-gen	28-feb	16-mar	27-apr	30-mag	20-giu	20-lug	30-ago	20-set	24-ott	21-nov	14-dic	Media	S.D.
Portata	alta	alta	alta	media	media	bassa	bassa	bassa	media	alta	alta	alta		
Temperatura (°C)	3.20	3.30	11.50	15.30	23.40	21.10	23.60	18.40	16.60	14.00	9.30	8.20	13.99	7.08
pH	8.17	7.00	8.40	8.30	8.36	7.76	8.08	8.23	8.45	8.31	6.90	8.32	8.02	0.53
Conducibilità (µS/cm)	509	528	538	615	670	849	692	725	743	733	680	632	659	101
Ossigeno Disciolto (100-OD%sat)	-3.3	-28.8	0.2	-0.7	1.8	1	5.8	4.4	12	6.7	-6	10.9	0.3	10.6
SST (mg/L)	3.4	6.1	28.5	17.6	57.5	14.5	36.1	225.7	51.5	33.7	6.8	18.4	41.6	60.5
Durezza (°F)	28	28	25	29	30	35	24	24	31	29	33	27	29	3
Cloruri (mg/L)	39.3	43.5	20.9	46.3	66.9	67.4	70.0	42.7	65.6	25.7	23.7	18.8	44.2	19.4
Solfati (mg/L)	71.5	60.7	57.2	58.2	65.6	79.6	73.1	48.9	68.4	55.8	55.8	55.1	62.5	9.1
Fosfati (mg P/L)	0.21	1.49	slr	slr	slr	0.76	0.60	slr	0.52	slr	slr	0.16	0.31	0.46
Fosforo organico (mg P/L)	0.03	0.23	slr	slr	0.50	1.77	0.24	slr	0.11	slr	slr	0.04	0.24	0.50
Fosforo totale (mg P/L)	0.24	1.72	slr	slr	0.50	2.53	0.84	slr	0.63	slr	slr	0.20	0.56	0.80
N-ammoniacale (mg/L)	0.14	slr	0.08	0.11	0.16	0.14	0.23	0.13	0.15	0.14	0.14	0.28	0.14	0.07
N-nitrico (mg/L)	1.1	1.2	1.1	1.4	2.0	0.5	2.3	2.0	0.6	0.3	0.9	0.2	1.1	0.7
N-nitroso (mg/L)	0.0299	0.0350	0.0429	0.0682	0.0864	0.0947	0.1103	0.1101	0.2917	0.0050	0.0848	0.0128	0.08	0.08
N-organico (mg/L)	1.0	slr	slr	2.7	1.5	4.1	3.8	1.2	slr	slr	slr	slr	1.2	1.5
N-totale (mg/L)	2.3	slr	slr	4.3	3.7	4.8	6.4	3.4	slr	slr	slr	slr	2.1	2.4
COD ₅ (mg/L)	7.2	3.8	8.7	9.6	13.6	11.1	14.5	18.8	10.7	8.1	6.8	2.0	9.6	4.6
COD _T (mg/L)	7.6	10.8	11.3	12.6	22.4	20.0	25.3	22.4	12.0	13.9	9.7	5.6	14.47	6.44
BOD ₅ (mg/L)	1.0	slr	5.0	3.0	3.0	4.0	23.0	6.0	10.0	5.0	3.0	1.0	5.3	6.2
Escherichia Coli (ufc/100 mL)	80	1000	3000	9000	9000	50000	12000	700	1900	130000	60000	2000	23223	39141



4.1.1.2 Andamento dei parametri investigati lungo il corso del fiume

Nelle figure 12-22 sono riportati gli andamenti dei parametri chimici e chimico-fisici determinati lungo il corso del fiume Greve, raggruppati nei quattro periodi stagionali.

Azoto organico - Questo parametro presenta, nella maggior parte dei campioni analizzati, un incremento sensibile nel tratto di fiume compreso tra la Stazione 3 e la Stazione 5, in accordo con l'immissione di scarichi fognari, depurati e non, in prossimità degli agglomerati di Falciani e Tavarnuzze (vedi Figura 12). Particolarmente significativo risulta il picco di concentrazione osservato in corrispondenza della Stazione 5 durante il campionamento del 20 giugno (Figura 12-b). La concentrazione di questo parametro permane a livelli elevati anche in uscita dal territorio comunale ed è nettamente superiori rispetto a quelli riscontrati nella Stazione 1. Un comportamento analogo è osservabile nel campione del 30 maggio, mentre in tutti gli altri le concentrazioni relative alla Stazione 6 risultano comparabili con quelle della Stazione 1 e, nel caso dei campioni del 30 agosto e del 20 settembre, addirittura inferiori.

Azoto Ammoniacale - Per quanto riguarda l'azoto ammoniacale (vedi Figura 13), è da notare, che in tutti i profili investigati le concentrazioni in uscita dal territorio comunale risultano analoghe a quelle determinate nella Stazione 1. A fronte di concentrazioni quasi costantemente inferiori a 0.5 mg/L, si osserva la presenza di due picchi pari a circa 2 ed 1 mg/L, in corrispondenza, rispettivamente, della Stazione 4 (campionamenti primaverile del 20 giugno) e della Stazione 5 (campionamento estivo del 20 settembre). Le concentrazioni di questi due campioni risultano particolarmente elevate e, in accordo con la Legge 152/99, sono associabili a livelli di qualità del corpo idrico ampiamente



insufficienti. E' interessante notare che questi elevati valori di azoto ammoniacale si accompagnano a periodi di forte magra del fiume e trovano, quindi, una parziale spiegazione nell'assenza di fenomeni di diluizione. Da sottolineare, poi, che le stazioni in oggetto si trovano dopo Falciani (Stazione 4) e Tavarnuzze (Stazione 5), ovvero a valle dei due centri abitati dislocati lungo il fiume Greve. I profili di Figura 13 evidenziano in due casi (campionamenti del 25 gennaio e del 20 giugno) incrementi di concentrazione nel tratto di fiume compreso tra la Stazione 1 e la Stazione 2, dove si immette il borro proveniente dal lago Traballes, che riceve gli scarichi fognari non trattati di una parte consistente dell' agglomerato di Impruneta.

Azoto nitroso - La comparazione dei risultati ottenuti per i nitriti nelle Stazioni 1 e 6 (vedi Figura 14) mostra, nella maggior parte dei casi, concentrazioni molto simili; fa eccezione il campione del 20 giugno e, soprattutto, quello del 20 settembre la cui concentrazione in uscita è la più alta tra tutte quelle determinate nelle varie stazioni (Figura 14-c). Gli andamenti dell'azoto nitroso risultano molto diversificati da campione a campione, anche nell'ambito di una medesima stagione, con valori di concentrazione comunque inferiori a 0,3 mg/L e quindi ampiamente entro i limiti di tossicità per la fauna ittica (0,5 mg/L). Concentrazioni basse e sostanzialmente costanti sono osservabili lungo il fiume durante i campionamenti invernali ed autunnali, a causa dell'effetto di diluizione. Un andamento comune ai campioni prelevati durante la stagione estiva, può essere individuato nell'aumento di questo parametro tra la Stazione 1 e la Stazione 2, e la successiva diminuzione tra la 2 e la 3, in accordo con il fatto che il primo tratto del fiume riceve le acque provenienti dal



Lago Traballese mentre il secondo non risente di contributi fognari consistenti.

Azoto nitrico - I livelli di N-nitrico in uscita dal territorio comunale, risultano più elevati rispetto alla Stazione 1, anche se rimangono al di sotto di 2,5 mg/L (vedi Figura 15), indicando una qualità del corpo idrico, in relazione a questo parametro, generalmente sufficiente. Nel tratto compreso tra le Stazioni 1 e 3 (il meno antropizzato), la qualità risulta più elevata. La gran parte dei campioni analizzati mostra, infatti, concentrazioni di N-nitrico basse e comprese tra 0,1 ed 1,1 mg/L.

Fosforo totale e ortofosfati - Nelle Figure 16 e 17 sono riportati gli andamenti relativi al fosforo totale ed all'ortofosfato. Gli andamenti di questi due parametri sono, con qualche eccezione, sostanzialmente analoghi ed anche le loro concentrazioni risultano assai simili evidenziando un contributo significativo dell'ortofosfato al contenuto totale in fosforo. Le differenze più marcate tra i due parametri (con valori di fosforo totale molto elevati: 2,20-3,06 mg/L), si registrano durante il campionamento del 28 febbraio, nella zona meno urbanizzata del territorio comunale e, nel campionamento del 20 giugno, a valle dell'agglomerato di Falciani e possono essere spiegate da un'immissione diretta di fosforo organico connesso ad attività di concimazione. La concentrazione in assoluto più elevata di fosforo totale (5,14 mg/L), determinata in corrispondenza della Stazione 2 durante il campionamento del 30 agosto, risente invece in modo preponderante di ortofosfato, che rappresenta circa il 90% del totale, e potrebbe essere dovuta al contributo degli scarichi dell'agglomerato di Impruneta.

I livelli di concentrazione ritrovati risultano generalmente elevati e, da



questo punto di vista, collocano l'intero tratto del fiume Greve in una fascia di qualità bassa.

Solidi sospesi totali - Il materiale sospeso è presente nei campioni invernali (Figura 18-a), primaverili (Figura 18-b) ed autunnali (Figura 18-d), a concentrazioni abbastanza basse, comprese tra 1,7 e 57,5 mg/L. Del tutto particolari appaiono i due profili estivi del 20 luglio e del 30 agosto (Figura 18-c), che mostrano concentrazioni nel tratto iniziale del fiume comprese tra 180 e 380 mg/L, ben superiori cioè a quanto osservato in tutti gli altri campioni. Ciò è dovuto, con ogni probabilità, alla scarsa presenza di acqua durante questo periodo ed alla conseguente fangosità del corpo idrico nel tratto considerato. Gli andamenti di questi campioni risultano analoghi e decrescenti fino alla Stazione 3, per poi divergere: i campioni del 20 luglio, infatti, mostrano un'ulteriore diminuzione delle concentrazioni che, nella Stazione 6, arrivano a livelli comparabili con quelli osservati nei campioni prelevati negli altri periodi; il campionamento del 30 agosto, al contrario, presenta un andamento non uniforme lungo il corso del fiume, con concentrazioni che rimangono pressoché costanti passando dalla Stazione 3 alla 4 per poi aumentare bruscamente nella Stazione 5 ed, infine, diminuire leggermente nella Stazione 6. Tale andamento risulta in accordo con le osservazioni visive che indicano nella Stazione 5 quella caratterizzata da maggiore fangosità. Questo punto di campionamento, situato immediatamente dopo il depuratore di Tavarnuzze, potrebbe avere risentito di un'occasionale fuoriuscita di fanghi dall'impianto.

COD totale - La contaminazione da materiale organico solubile e sospeso, espressa attraverso la misura del COD_T , risulta mediamente più elevata



nei periodi primaverile ed estivo rispetto a quelli invernale ed autunnale, probabilmente a causa della diversa portata del fiume al variare delle stagioni (vedi Figura 19). I campionamenti invernali ed autunnali evidenziano COD, all'uscita del territorio comunale, compresi tra 5,6 e 13,9 mg/L, ovvero abbastanza simili a quelli della Stazione 1 (8,4-19,7 mg/L). I campioni primaverili ed estivi presentano, in molti casi, un peggioramento sostanziale della qualità in riferimento a questo parametro. Tra tutte le misure effettuate, quelle caratterizzate dai COD più elevati (poco al di sotto dei 30 mg/L) corrispondono ai campionamenti della Stazione 1 il 20 luglio (Figura 19-c) e della Stazione 4 il 20 giugno (Figura 19-b). Il valore relativo alla Stazione 1 appare degno di nota in quanto determina una qualità particolarmente scarsa. A tale situazione hanno contribuito anche le caratteristiche del campione in oggetto in quanto l'acqua era estremamente fangosa dando luogo, come già descritto in precedenza, al picco massimo dei SST, pari a 380 mg/L. Il particolato sospeso, pur costituito in modo prevalente da materiale inorganico, contribuisce al contenuto complessivo di carbonio organico, come evidenziato dal valore del COD solubile, che rappresenta circa il 75% di quello totale.

BOD₅ - Gli andamenti della domanda biologica di ossigeno (vedi Figura 20) risultano estremamente differenti e solo in alcuni casi sono analoghi a quelli del COD_T.

Ossigeno disciolto - La capacità autodepurativa del corpo idrico, così come espressa dalla percentuale di ossigeno disciolto rispetto alla saturazione, risulta, in uscita dal territorio comunale di Impruneta, analoga a quella misurata nella Stazione 1; inoltre tale capacità si



mantiene abbastanza elevata lungo il corso del fiume.

In numerosi campioni, tuttavia, l'ossigeno disciolto è presente a livelli inferiori all'80% (Figure 21-b e 21-c). Particolarmente significative sono le diminuzioni di ossigeno disciolto osservate nella Stazione 4 durante il periodo primaverile.

In particolare, tale parametro scende al 68,8% nel campione del 30 maggio e, addirittura, al 16,4% in quello del 20 giugno. Da sottolineare che quest'ultimo valore, particolarmente basso e preoccupante ai fini della vita dei pesci, è in accordo con i picchi di concentrazione di N-NH_4^+ , COD_T e BOD_5 precedentemente evidenziati.

E' da notare, infine, che valori superiori alla saturazione, normalmente riscontrati nella determinazione di questo parametro in fiumi e torrenti [Cellini Legittimo et al., 1991; Cellini Legittimo et al., 1992], sono attesi e possono essere spiegati sia da fenomeni fotosintetici che di turbolenza, i quali possono indurre sovrasaturazione

Escherichia Coli - Gli andamenti risultano diversificati e non si prestano ad una lettura univoca o correlata alla variazione stagionale (vedi Figura 22). E' comunque da sottolineare che la contaminazione fecale risulta nella maggior parte dei campioni significativa.

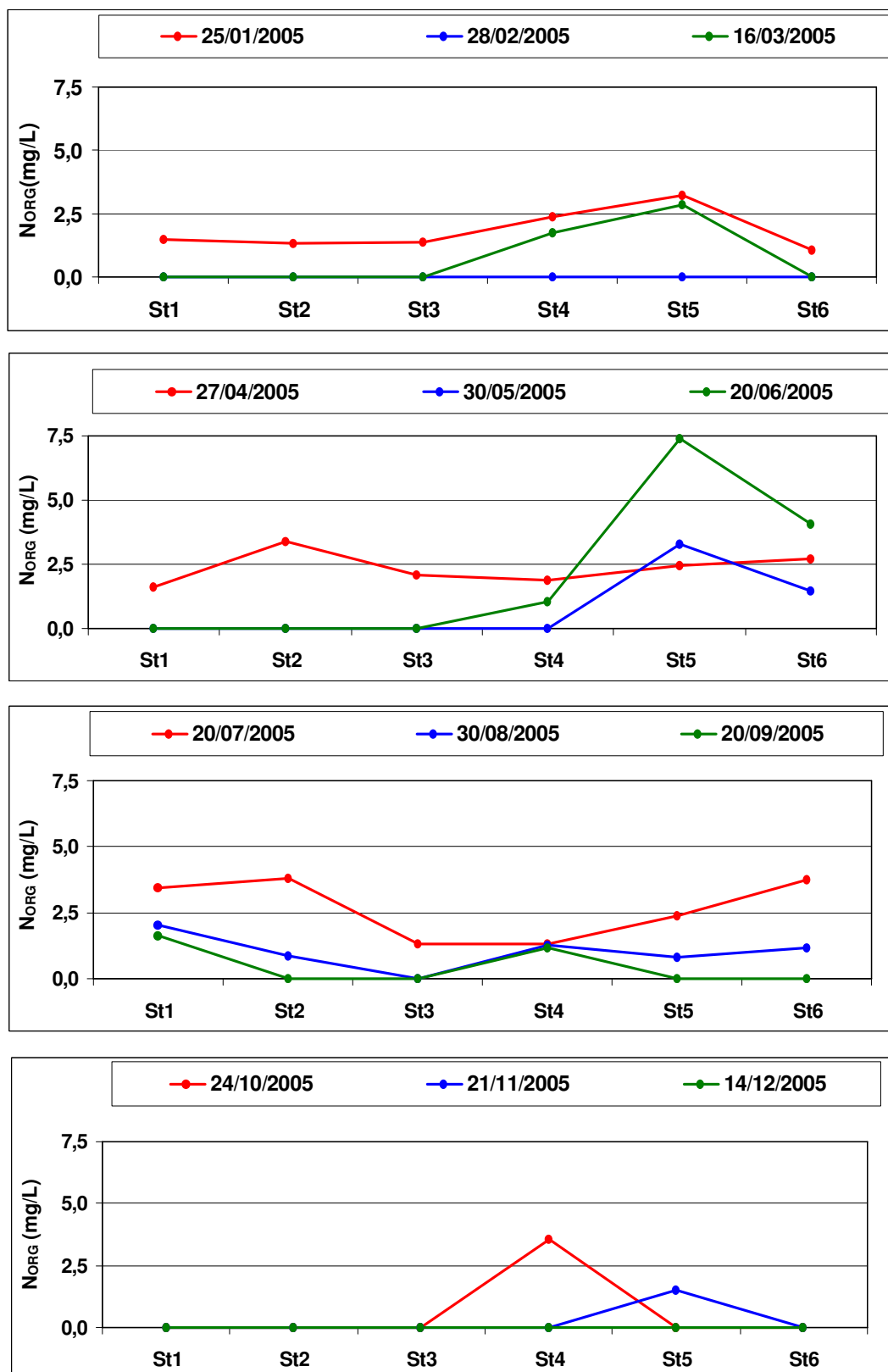
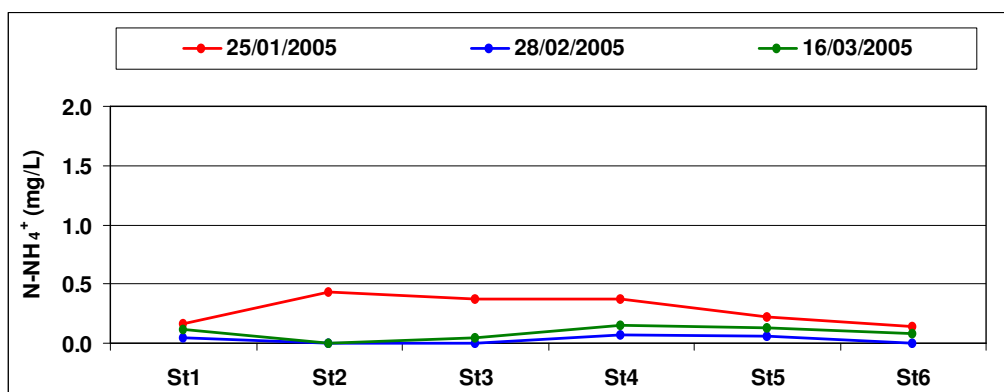
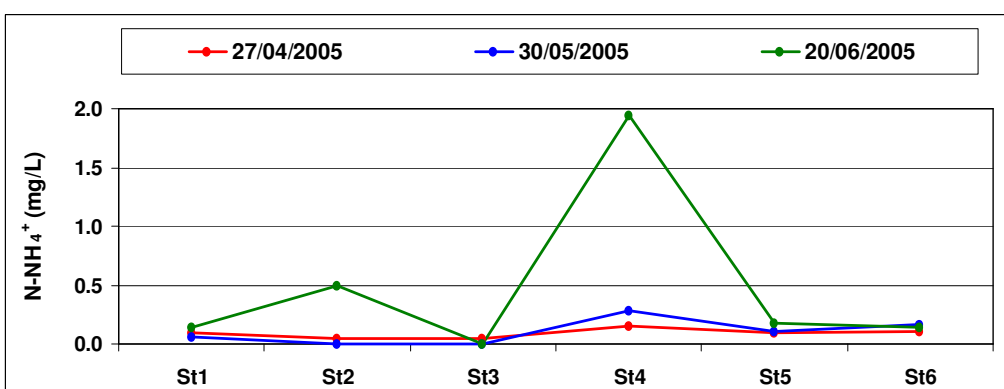


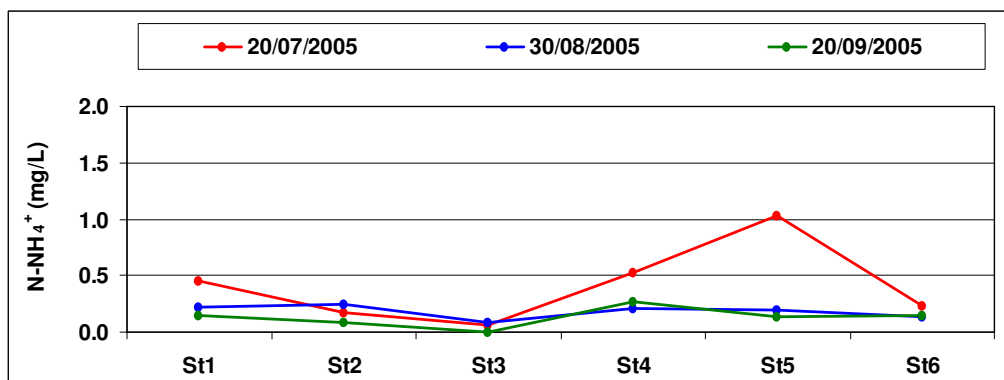
Figura 12 - Andamento delle concentrazioni di N-organico lungo il corso del fiume Greve. (a) campionamenti invernali; (b) campionamenti primaverili; (c) campionamenti estivi; (d) campionamenti autunnali.



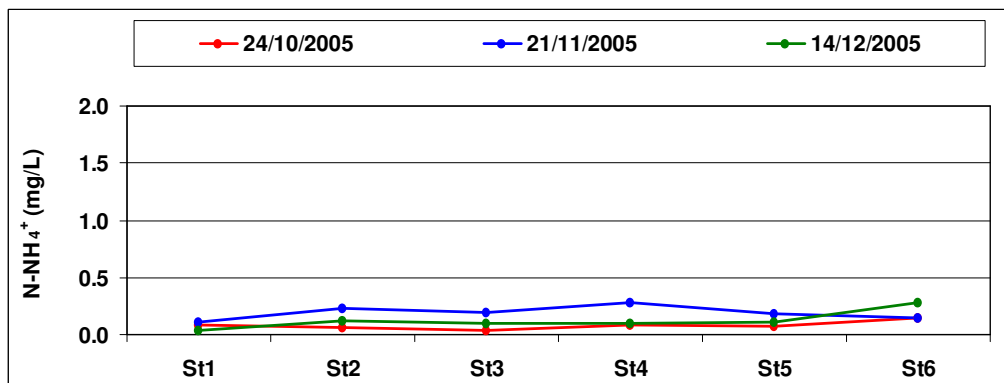
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 13 - Andamento delle concentrazioni di azoto ammoniacale lungo il corso del fiume Greve. (a) campionamenti invernali; (b) campionamenti primaverili; (c) campionamenti estivi; (d) campionamenti autunnali.

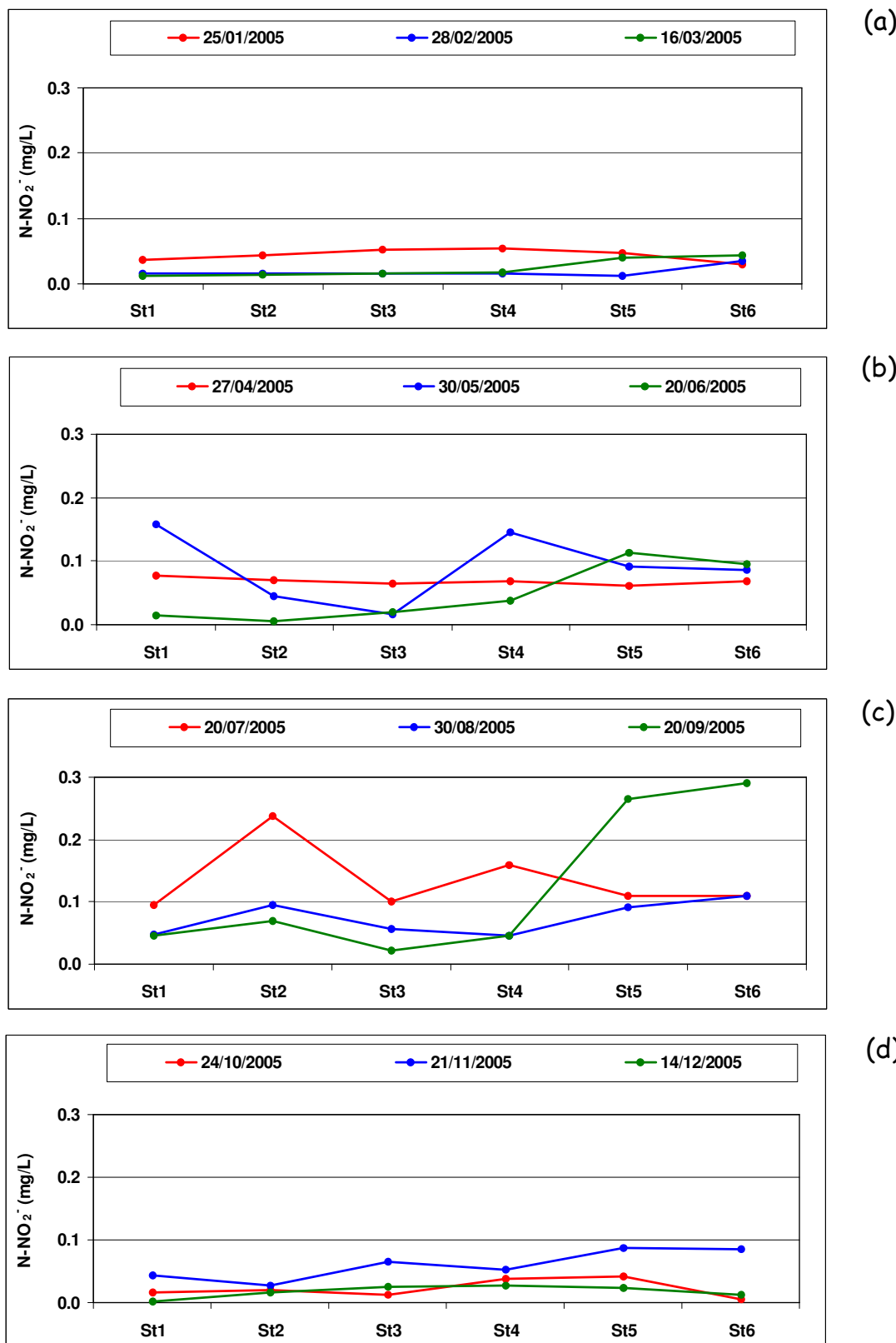


Figura 14 - Andamento delle concentrazioni di azoto nitroso lungo il corso del fiume Greve. (a) campionamenti invernali; (b) campionamenti primaverili; (c) campionamenti estivi; (d) campionamenti autunnali.

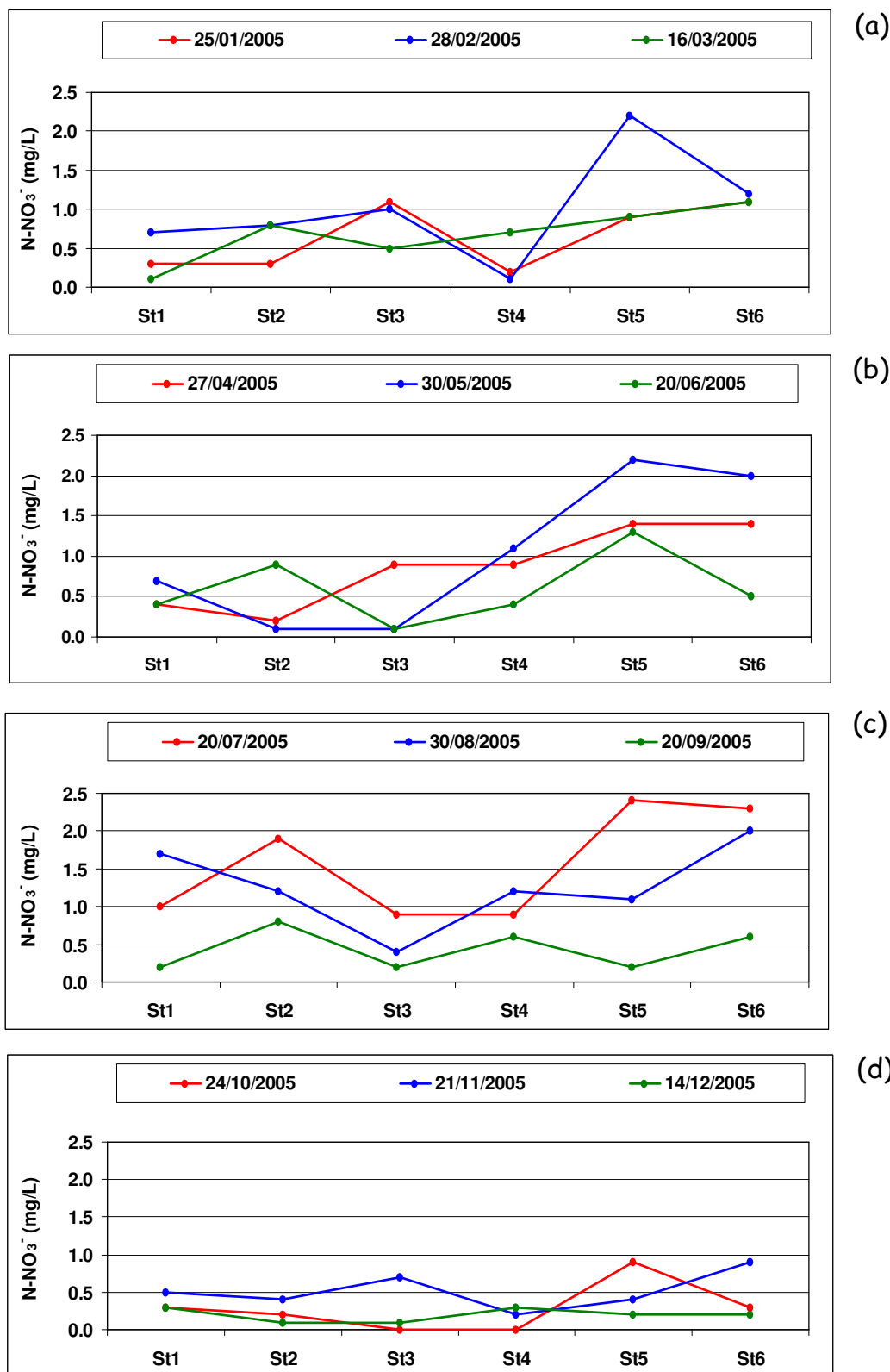


Figura 15 - Andamento delle concentrazioni di azoto nitrico lungo il corso del fiume Greve. (a) campionamenti invernali; (b) campionamenti primaverili; (c) campionamenti estivi; (d) campionamenti autunnali.

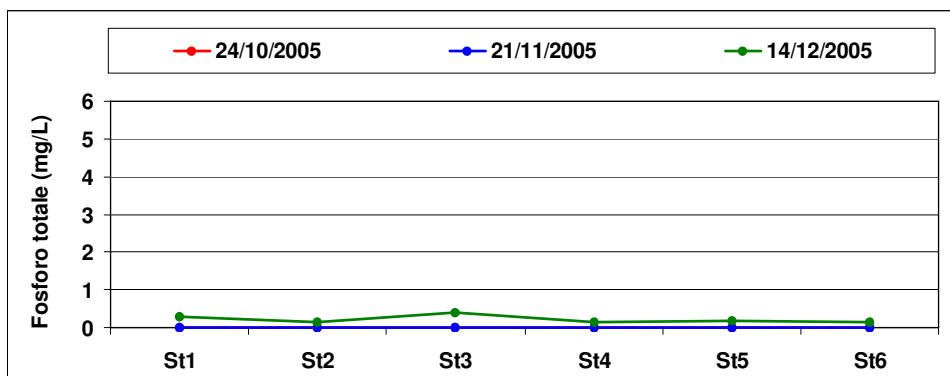
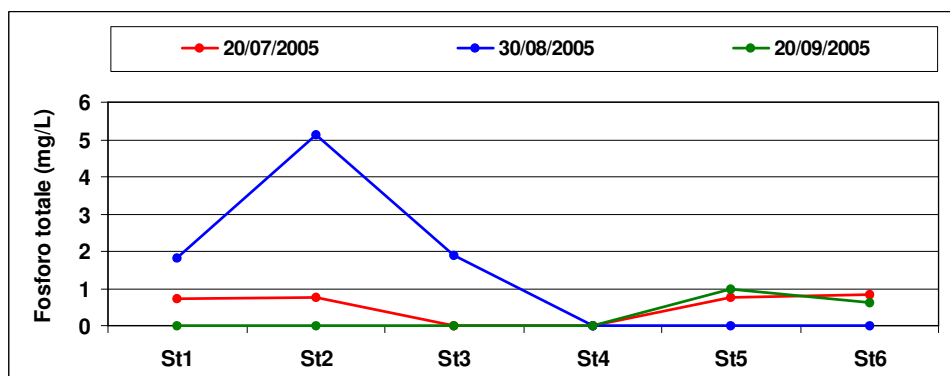
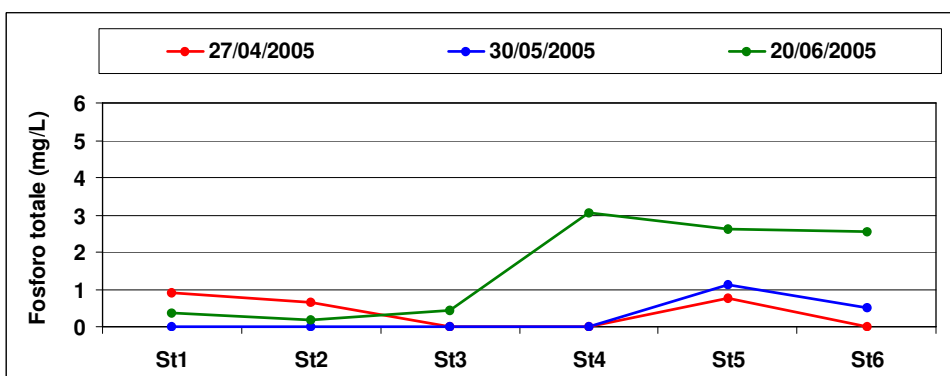
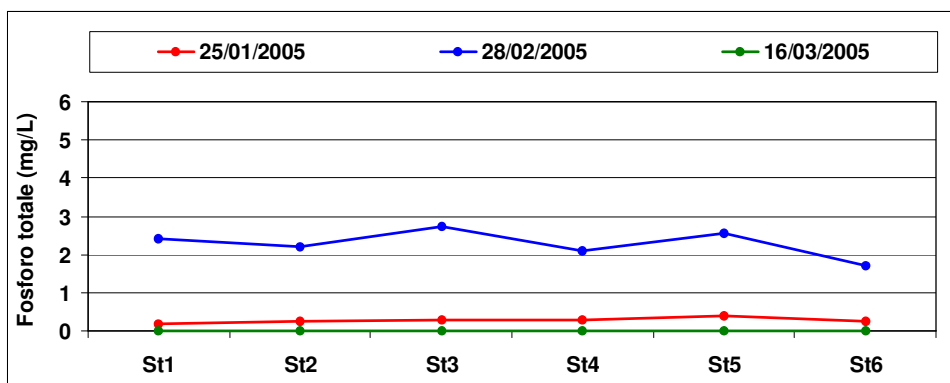


Figura 16 - Andamento delle concentrazioni di fosforo totale lungo il corso del fiume Greve. (a) campionamenti invernali; (b) campionamenti primaverili; (c) campionamenti estivi; (d) campionamenti autunnali.

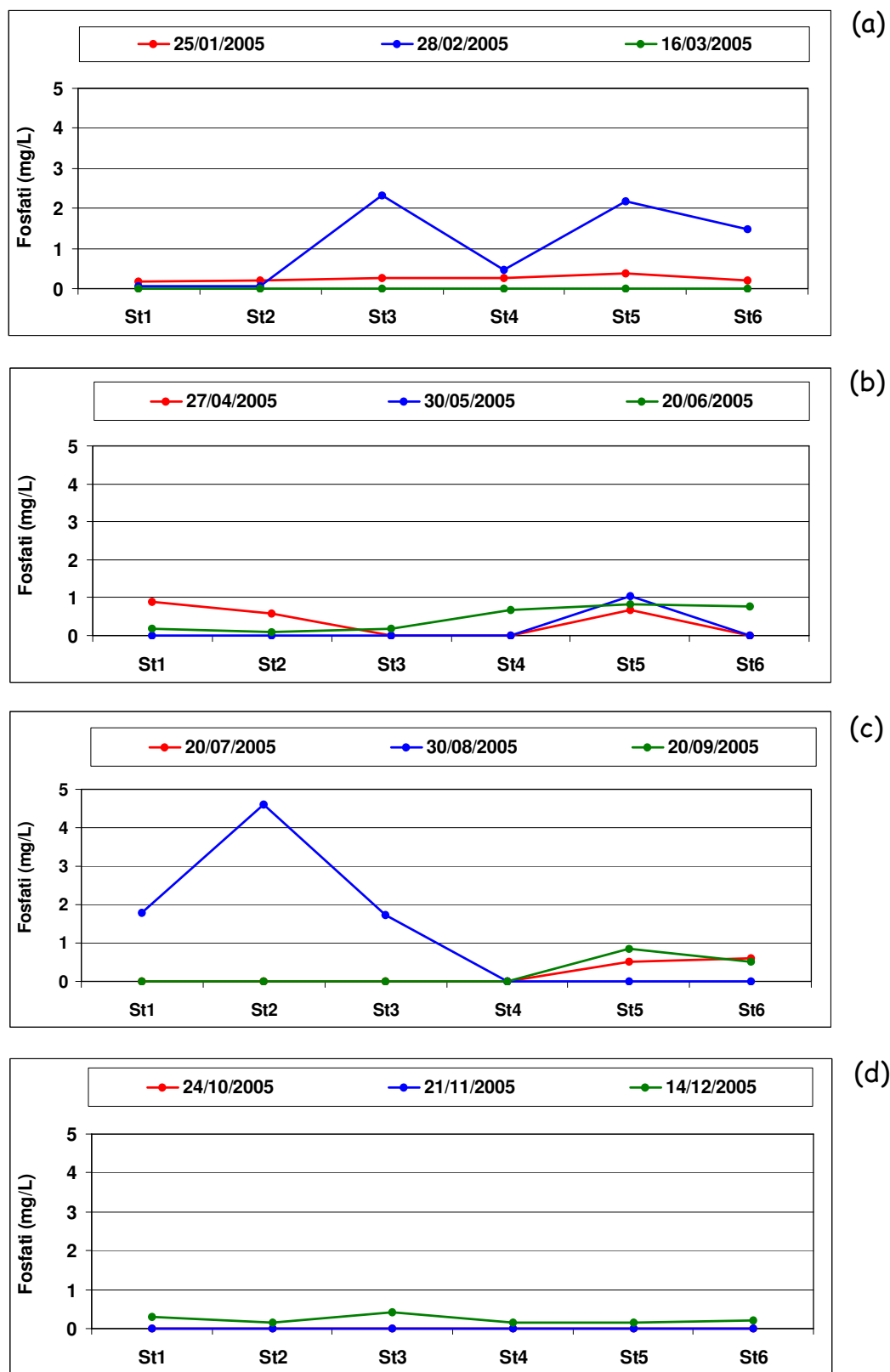


Figura 17 - Andamento delle concentrazioni di ortofosfato lungo il corso del fiume Greve. (a) campionamenti invernali; (b) campionamenti primaverili; (c) campionamenti estivi; (d) campionamenti autunnali.

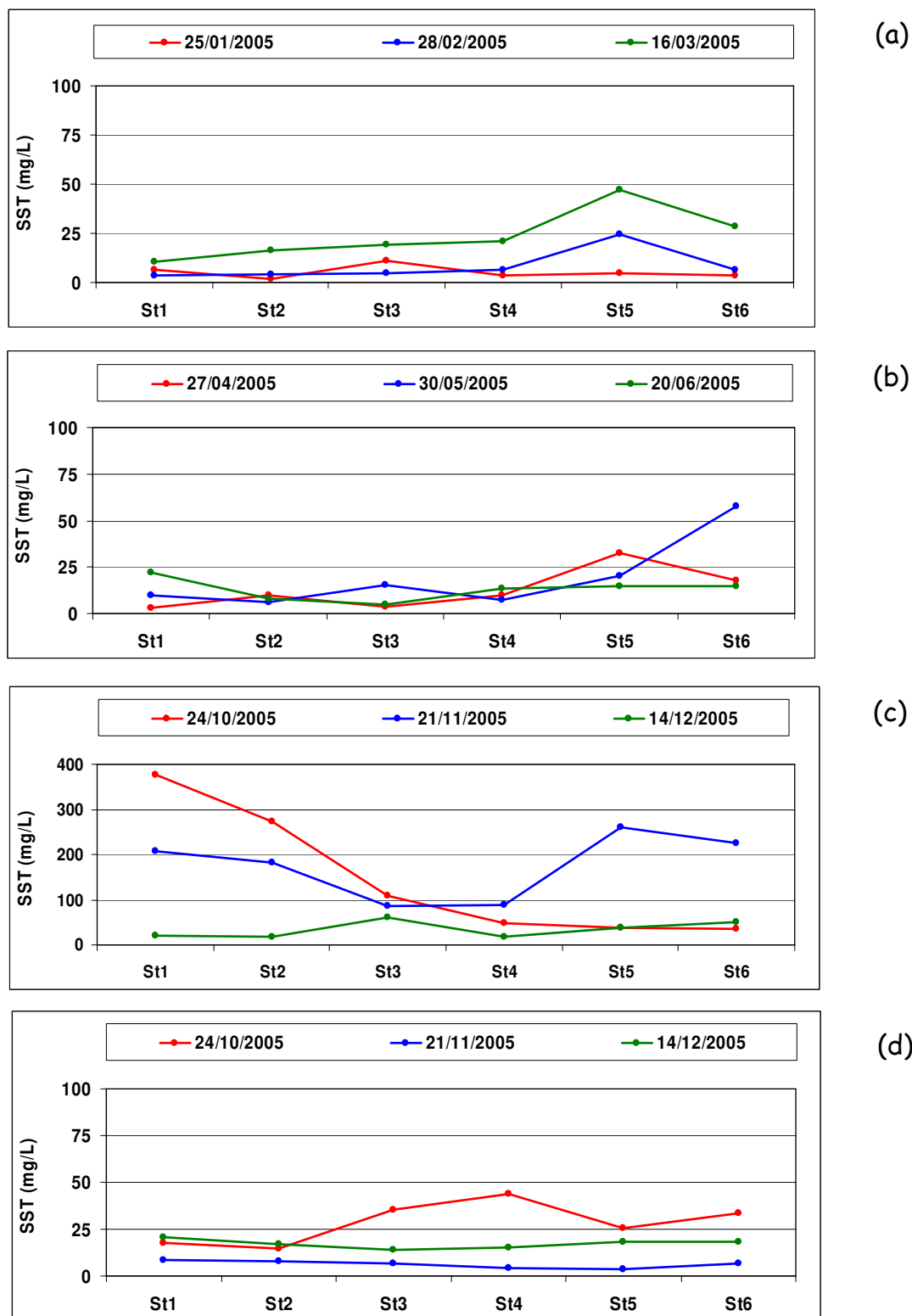


Figura 18 - Andamento delle concentrazioni di SST lungo il corso del fiume Greve. (a) campionamenti invernali; (b) campionamenti primaverili; (c) campionamenti estivi; (d) campionamenti autunnali.

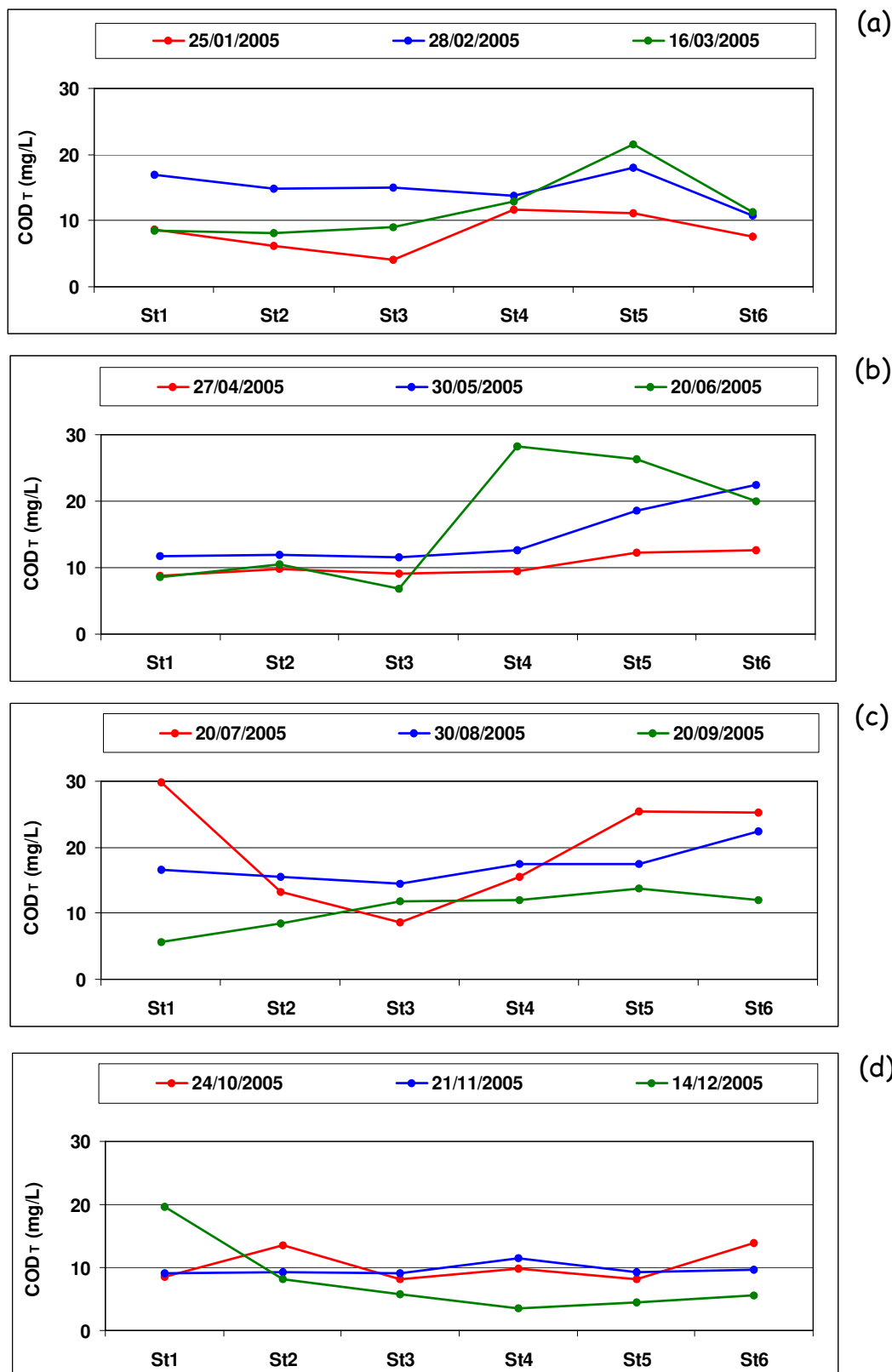


Figura 19 - Andamento delle concentrazioni di COD totale lungo il corso del fiume Greve. (a) campionamenti invernali; (b) campionamenti primaverili; (c) campionamenti estivi; (d) campionamenti autunnali.

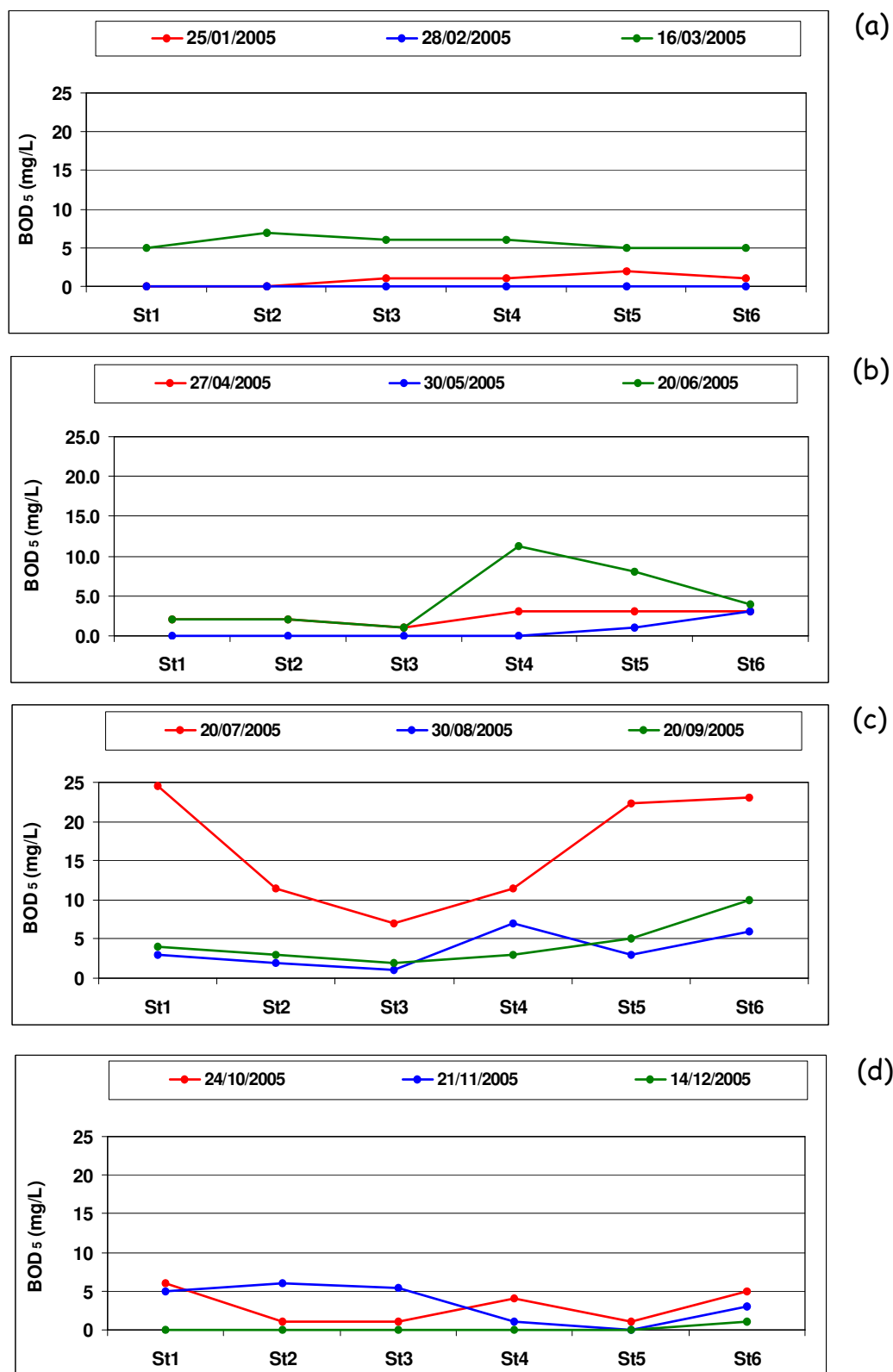


Figura 20 - Andamento delle concentrazioni di BOD_5 lungo il corso del fiume Greve. (a) campionamenti invernali; (b) campionamenti primaverili; (c) campionamenti estivi; (d) campionamenti autunnali.

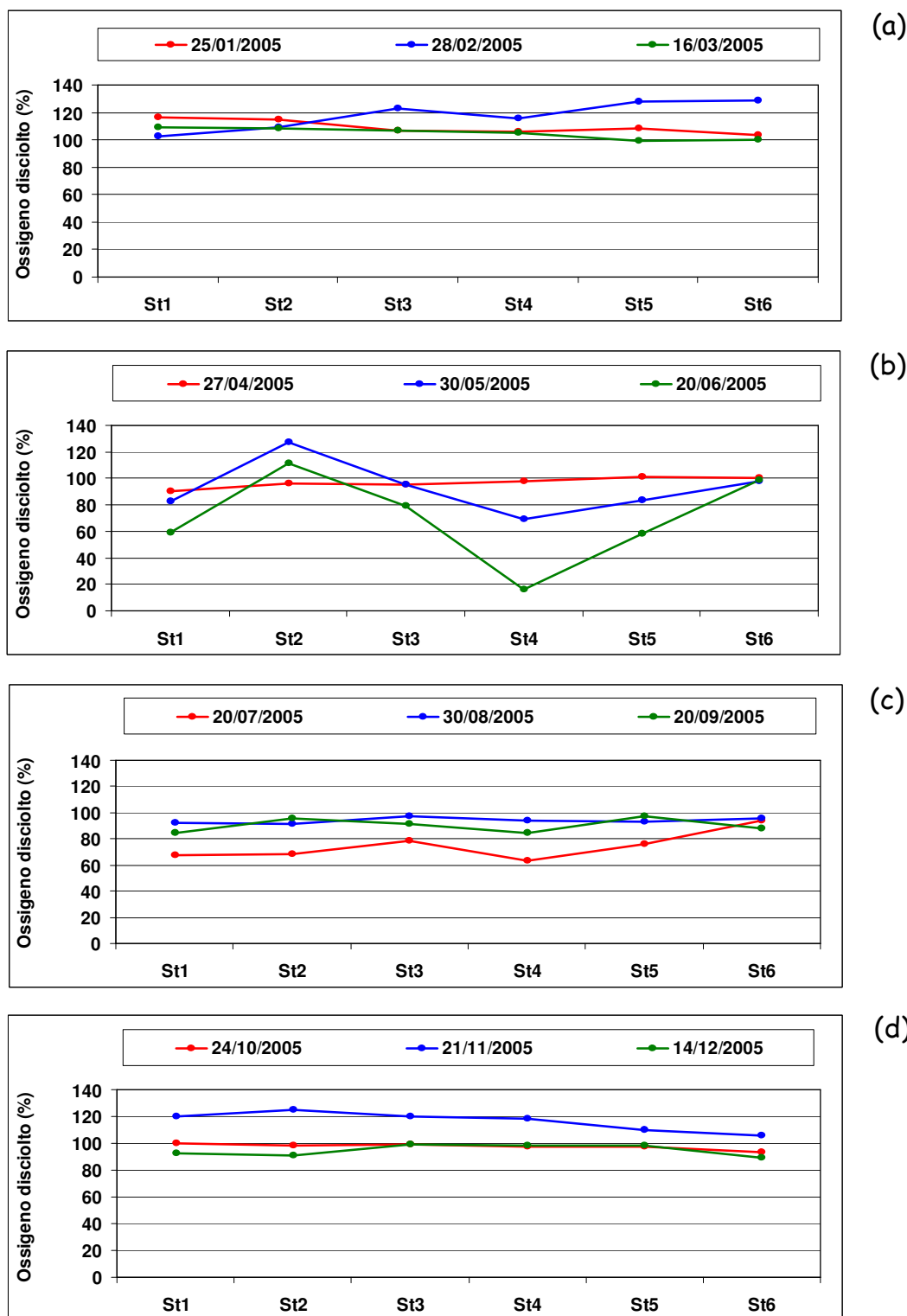


Figura 21 - Andamento delle percentuali di ossigeno disciolto rispetto alla saturazione lungo il corso del fiume Greve. (a) campionamenti invernali; (b) campionamenti primaverili; (c) campionamenti estivi; (d) campionamenti autunnali.

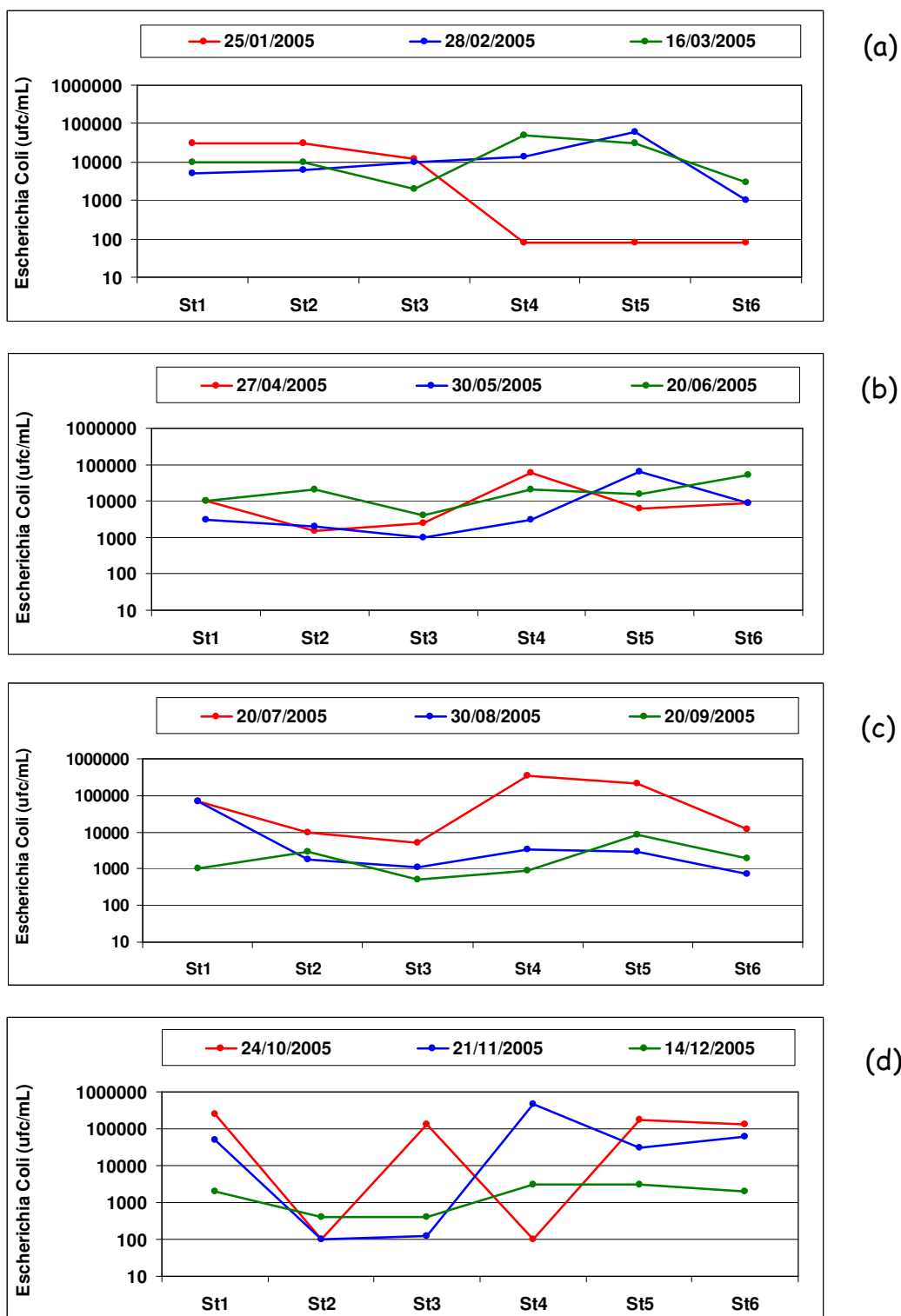


Figura 22 - Andamento dell'*Escherichia Coli* lungo il corso del fiume Greve. (a) campionamenti invernali; (b) campionamenti primaverili; (c) campionamenti estivi; (d) campionamenti autunnali



4.1.2 Fiume Ema

L'unica stazione investigata su questo corso d'acqua è situata poco più di 1 Km a monte della presa dell'acquedotto di Capannuccia; l'indagine della qualità dell'acqua in corrispondenza di questa stazione riveste quindi una notevole importanza. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 11. Durante l'anno di investigazione, il corso d'acqua ha presentato una notevole variabilità della portata idrica che, tuttavia, non ha mai comportato, nemmeno nei mesi più caldi dell'anno, fenomeni di secca del letto nella zona considerata.

Il fosforo, sia organico che nella forma di ortofosfato, è presente in quasi tutti i campioni a concentrazioni abbastanza contenute. Fanno eccezione i campioni di novembre (0,90 mg/L) e, soprattutto, di aprile (5,46 mg/L), che determinano il più basso livello di qualità previsto dalla normativa per questo parametro e che sono probabilmente imputabili all'impiego di fertilizzanti. Tra le specie azotate, solo l'azoto nitroso è stato ritrovato in tutti i campioni a valori superiori al limite di rivelabilità ma, comunque, abbastanza bassi, essendo compresi entro le decine di $\mu\text{g/L}$, con l'eccezione del campione di luglio, la cui concentrazione risulta pari a 154 $\mu\text{g/L}$. Valori abbastanza bassi e compatibili, in quasi tutti i campioni, con la prima e la seconda classe di qualità sono stati ottenuti per l'azoto ammoniacale, mentre i livelli dell'azoto nitrico rientrano, per il 50% dei campioni, entro i limiti della prima classe di qualità e, per l'altro 50%, entro i limiti della classe 2.

Particolarmente preoccupante appare la situazione dell'ossigeno disciolto che ha fatto registrare, in due casi, percentuali di saturazione inferiori al 50% (12,8 e 45,2 %, rispettivamente nei campioni di marzo e luglio 2005) e



compatibili perciò con la peggiore classe di qualità prevista dal D.L. 152/99. Particolarmente inatteso risulta il dato di marzo 2005, che è relativo ad una condizione di alta portata del corpo idrico e di assenza di particolari evidenze di contaminazione chimica. Anche i campioni di maggio e giugno presentano una scarsa ossigenazione (60-70%) con valori che si collocano nella quarta classe di qualità, mentre gli altri mostrano percentuali prossime alla saturazione o anche leggermente sovrasature (prima e seconda classe di qualità). I valori di COD risultano particolarmente elevati nei campioni del 19 settembre, del 26 ottobre e, soprattutto, in quello del 21 luglio, dove si raggiunge un livello quasi assimilabile ad uno scarico fognario (80,8 mg/L). La concomitante presenza di una bassa portata idrica e di un'elevatissima concentrazione di solidi possono fornire solo una parziale spiegazione di questo evento, giacché molto carbonio organico risulta presente anche in soluzione. Inoltre il concomitante basso valore di BOD₅ suggerisce che il carbonio in questione sia recalcitrante alla degradazione. L'indicatore di contaminazione fecale risulta non uniforme durante il periodo investigato. La contaminazione appare particolarmente elevata nei campioni di marzo e maggio dove si raggiungono valori superiori a 20000 ufc/100 mL (peggiore classe di qualità secondo il D.L. 152/99). Una contaminazione inferiore ma, comunque, significativa e degna di attenzione, è osservata in aprile, luglio e settembre con concentrazioni comprese tra 9000 e 10000 ufc/100 mL, compatibili con la penultima classe di qualità.

Come già accennato in precedenza, il campione qualitativamente peggiore risulta quello di luglio, probabilmente anche a causa della diminuita portata idrica, sebbene nel caso dell'Ema si osservi una minore differenza fra la qualità dei campioni caratterizzati da elevata portata e quelli



contraddistinti da portate medie o basse.

In sintesi, la qualità di questa stazione risulta, sulla base dei parametri fin qui discussi, molto scarsa, anche in considerazione della ossigenazione del corpo idrico, che risulta assai limitata in molti periodi dell'anno. Da notare che i risultati da noi ottenuti sono in buon accordo con quelli determinati da ARPAT nell'anno 2003 per cloruri, solfati, nitrati, ortofosfati, ammoniaca e BOD₅. Al contrario, in questo studio, si sono osservati dati di carbonio organico significativamente più elevati di quelli trovati da ARPAT.

Tabella 11 - Risultati delle analisi relative ai campioni prelevati mensilmente nella Stazione 1 del Torrente Ema. I cinque differenti colori identificano i livelli di qualità previsti nel D. L. 152/99: Liv. 1 = Bianco, Liv. 2 = Celeste chiaro, Liv. 3 = Blu chiaro, Liv. 4 = Blu scuro, Liv. 5 = Nero. Le medie e le deviazioni standard (S.D.) sono state calcolate attribuendo valore zero ai risultati al di sotto del limite di rivelabilità (slr).

Parametri	Fiume Ema													
	31-gen	2-mar	1-apr	29-apr	30-mag	22-giu	21-lug	19-set	27-set	26-ott	21-nov	23-dic	Media	S.D.
Portata	alta	alta	alta	media	media	media	bassa	media	media	media	alta	alta		
Temperatura (°C)	0.5	0.0	8.6	11.7	19.6	22.0	20.8	15.6	13.6	17.2	5.0	7.7	11.9	7.6
pH	8.41	7.50	8.36	8.27	8.02	8.05	7.93	8.02	8.06	8.04	7.07	8.47	8.02	0.40
Conducibilità (µS/cm)	582	573	455	499	560	506	466	497	499	704	557	551	537	67
Ossigeno Disciolto (100-OD%sat)	14.4	87.2	3.3	-3.3	33.3	40.1	54.8	6.4	19.4	6.4	-6.1	-8.1	20.6	28.6
SST (mg/L)	4.2	4.3	11.0	8.0	1.1	14.4	237.2	58.7	57.3	22.8	4.7	16.3	36.7	66.1
Durezza (°F)	31	30	24	27	29	28	18	30	29	31	33	31	28	4
Cloruri (mg/L)	21.0	18.1	21.6	33.1	25.5	24.0	32.9	31.9	18.9	21.8	8.1	9.8	22.2	8.1
Solfati (mg/L)	71.6	65.6	59.5	63.7	66.8	60.4	58.8	66.6	72.7	47.4	67.3	48.0	62.4	8.1
Fosfati (mg P/L)	slr	0.06	0.09	0.24	slr	0.13	slr	slr	slr	slr	0.20	0.12	0.07	0.09
Fosforo organico (mg P/L)	slr	0.04	5.37	0.05	slr	0.12	slr	slr	slr	slr	0.70	0.02	0.53	1.54
Fosforo totale (mg P/L)	slr	0.10	5.46	0.29	slr	0.25	slr	slr	0.21	slr	0.90	0.14	0.61	1.55
N-ammoniacale (mg/L)	0.17	0.10	0.03	0.01	0.02	0.03	0.48	slr	0.03	slr	slr	0.03	0.08	0.14
N-nitrico (mg/L)	0.9	0.1	0.2	0.7	0.4	slr	1.3	0.3	slr	1.1	0.1	0.4	0.5	0.4
N-nitroso (mg/L)	0.0286	0.0152	0.0232	0.0345	0.0390	0.0033	0.1542	0.0424	0.0128	0.0323	0.0140	0.0103	0.03	0.04
N-organico (mg/L)	slr	slr	slr	slr	slr	slr	1.0	0.9	slr	slr	3.1	slr	0.4	0.9
N-totale (mg/L)	slr	slr	slr	slr	slr	slr	2.9	1.2	slr	slr	3.2	slr	0.6	1.2
COD _s (mg/L)	6.7	10.6	6.1	9.7	9.6	9.5	70.6	20.3	2.3	15.5	4.7	4.0	14.1	18.5
COD _T (mg/L)	10.0	11.1	6.4	10.9	9.3	10.6	80.8	21.3	4.9	21.9	5.5	6.0	16.6	21.0
BOD ₅ (mg/L)	slr	slr	slr	8.0	4.0	1.0	6.0	5.7	5.4	6.5	9.0	0.5	3.8	3.4
Escherichia Coli (ufc/100 mL)	4600	44000	2000	9000	23000	1000	10000	4700	9600	290	100	400	9058	12800



4.2 Valutazione del L.I.M. (D.L. 152/99)

In Tabella 12 sono riportati i punteggi attribuiti per ogni macroparametro definito dal D.L. 152/99 e per ciascuna stazione di campionamento posta sul fiume Greve e sul torrente Ema, sulla base di quanto prescritto dalla normativa. I 5 intervalli in cui sono raggruppati i punteggi che definiscono i differenti livelli di inquinamento e soprattutto gli intervalli centrali (2 e 3) sono piuttosto ampi; pertanto, all'interno di uno stesso livello, si possono ritrovare situazioni caratterizzate da contaminazioni anche molto differenti fra loro. Il metodo impiegato per il calcolo del LIM, basato sul 75° percentile, ha il pregio di sintetizzare una situazione complessa, come è quella di un corpo idrico, ma comporta, allo stesso tempo, una riduzione dell'importanza dei fenomeni di punta (collegati solitamente ai periodi estivi, caratterizzati da una minore portata del fiume), che tuttavia possono avere conseguenze anche molto gravi sullo stato di salute complessivo del corpo idrico.

Tabella 12 - Punteggi attribuiti a ciascun parametro monitorato sulla base della valutazione del 75° percentile, somma dei punteggi e livello di qualità risultante delle stazioni monitorate sul fiume Greve.

Parametro	Greve						Ema
	st1	st2	st3	st4	st5	st6	st1
Ossigeno Disciolto	40	80	80	40	80	80	10
BOD ₅	20	40	20	20	20	20	20
COD totale	10	20	20	20	10	10	20
N-ammoniacale	20	20	40	20	20	20	40
N-nitrico	40	40	40	40	20	20	40
Fosforo totale	10	5	10	20	5	5	20
Escherichia Coli	5	10	10	5	5	5	10
Punteggio Totale	145	215	220	165	160	160	120
Livello di qualità	3	3	3	3	3	3	3



Fiume Greve - I punteggi calcolati risultano generalmente bassi con le eccezioni dell'azoto nitrico e, soprattutto, dell'ossigeno disciolto. Quest'ultimo, infatti, si ritrova a valori compatibili con il più alto punteggio attribuibile (80 punti) in quattro delle sei stazioni investigate e con un valore pari a 40 nelle altre due. Anche l'azoto nitrico, limitatamente alle prime quattro stazioni, sembra rappresentare un'eccezione, mostrando valori pari a 40. Tutti gli altri parametri superano raramente i 20 punti in tutte le stazioni monitorate. Come già ampiamente discusso in precedenza, i parametri che mostrano una maggiore criticità e per i quali, infatti, si ottengono punteggi più bassi sono il fosforo totale e l'*Escherichia Coli*. Per entrambi, infatti, si osservano valori non superiori a 10, con l'unica eccezione del fosforo totale che, nella Stazione 4 presenta un punteggio pari a 20. Abbastanza critica sembra anche la situazione di contaminazione da carbonio organico, i cui punteggi risultano in tre casi pari a 10 e negli altri tre uguali a 20.

Il calcolo dei punteggi complessivi (vedi Tabella 12) evidenzia per tutte le stazioni l'appartenenza alla terza classe e quindi una qualità non soddisfacente nell'intero tratto investigato.

Il profilo dei punteggi complessivi ottenuti per ciascuna stazione è riportato in Figura 23 dove, a confronto, sono mostrati i punteggi che delimitano ciascuna classe di qualità prevista dal D.L. 152/99.

L'andamento di Figura 23 evidenzia come le sei stazioni, pur collocandosi tutte nella terza classe di qualità, presentano in realtà situazioni ben diverse. La Stazione 1, infatti, non solo risulta la peggiore delle sei investigate, ma presenta un punteggio complessivo abbastanza vicino alla



classe di qualità inferiore. Tale risultato è da attribuire, con ogni probabilità, all'effetto dell'agglomerato di Ferrone i cui reflui giungono nel corpo idrico senza aver subito preventivamente un processo di depurazione. Al contrario, le stazioni 2 e 3, oltre a presentare un livello di qualità più elevato della precedente, mostrano punteggi totali vicini a quelli relativi alla seconda classe di qualità.

Il miglioramento osservato è dato dal fatto che il fiume Greve, in corrispondenza di queste stazioni, scorre in un tratto privo di centri abitati ed anche la presenza del borro proveniente dal lago Traballlesi non sembra comportare effetti determinanti, se valutati lungo tutto il periodo di investigazione e sulla globalità dei macroparametri identificati dal D.L. 152/99 per la classificazione dei corpi idrici. In queste zone, pertanto, si osserva la capacità autodepurativa del fiume.

Le ultime tre stazioni, infine, risultano significativamente peggiori delle due precedenti, sono tra loro di qualità comparabile e, comunque, meno contaminate della Stazione 1.

Torrente Ema - L'unica stazione oggetto di monitoraggio risulta in assoluto la peggiore tra tutte quelle investigate. Il suo punteggio, infatti, pari a 120, si colloca al limite tra la terza e la quarta classe. Questo risultato è da mettere in relazione soprattutto con i bassi valori di ossigenazione riscontrati durante i campionamenti.

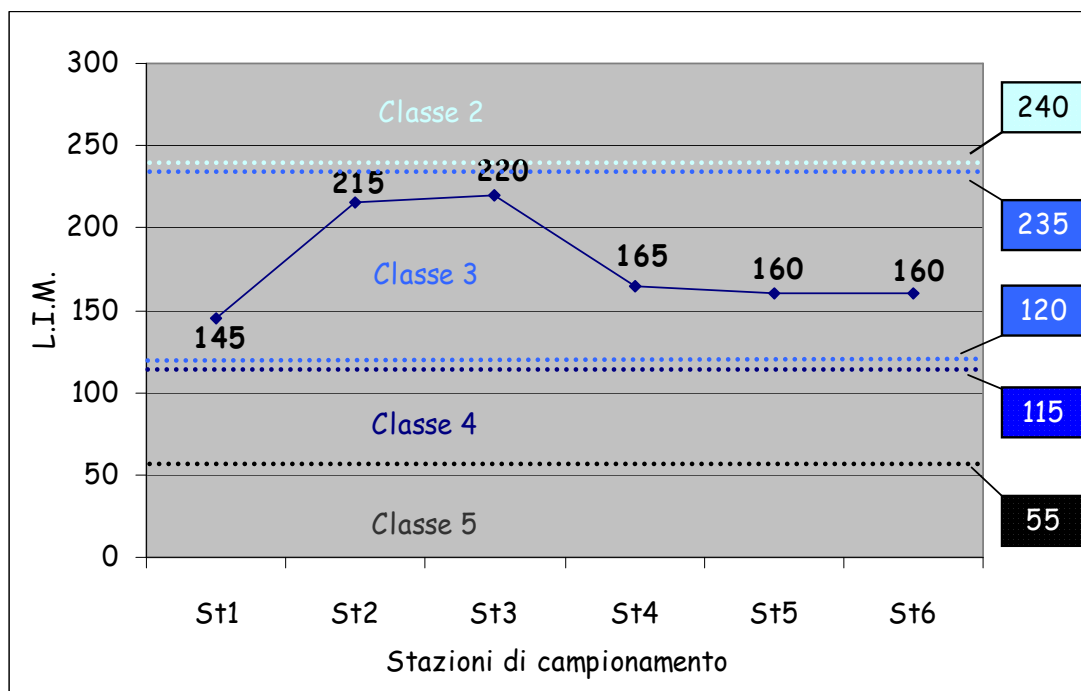


Figura 23 - Andamento del L.I.M. (livello di inquinamento da macrodescrittori) per il fiume Greve

4.3 Valutazione dell'I.B.E.

Fiume Greve - Nella Tabella 13 viene mostrata la qualità dell'acqua per le varie stazioni di campionamento nelle diverse stagioni.

STAZIONI DI CAMPIONAMENTO	ANNO 2005			
	PRIMAVERA	ESTATE	AUTUNNO	INVERNO
St. 1				
St. 2				
St. 3				
St. 4				
St. 6				

Tabella 13 - Valutazione dell'IBE lungo il fiume Greve nelle diverse stazioni investigate. Il colore indica la classe di qualità: giallo = classe III; rosso = classe V.



In tutte le stazioni abbiamo riscontrato un maggior numero di unità sistematiche nel periodo primaverile, quando gli invertebrati acquatici hanno di norma una maggiore attività. Ad esempio, nelle Stazioni 1-3 sono risultati presenti in primavera tre generi diversi di Insetti Efemerotteri; nelle stazioni 4-6, due generi diversi.

In autunno in tutte le stazioni, ad esclusione della Stazione 4 che risulta la più compromessa dal punto di vista ambientale, si riscontra un peggioramento rispetto all'estate. Oltre alla diminuzione del numero di unità sistematiche, si nota la presenza del solo genere *Baetis* (Efemerotteri) e l'assenza del genere *Caenis* (Efemerotteri). L'impoverimento del popolamento dei macroinvertebrati acquatici rispetto al campionamento estivo è probabilmente dovuto alla minor portata fluviale causata sia dalle limitate piogge estive, sia dall'aumento dei prelievi idrici per uso irriguo. Una minora portata fluviale compromette le capacità autodepurative del corso d'acqua, data la minore diluizione del carico organico e la diminuzione della turbolenza (dovuta alla minora velocità dell'acqua), con conseguente minore ossigenazione del corpo idrico.

Tuttavia, pur cambiando nella composizione dei gruppi tassonomici nelle varie stagioni dell'anno, la comunità di macroinvertebrati é risultata sempre composta da un numero di Unità Sistematiche, nelle diverse stazioni di campionamento, sempre piuttosto basso e ciò ha determinato una Classe di Qualità corrispondente a un "ambiente inquinato o comunque alterato" (Classe Terza, colore giallo). Per la località 4 "Terme di Firenze", durante i prelievi autunnale e invernale, la classe di qualità è peggiorata notevolmente, poiché è passata dalla terza alla quinta (indicata dal colore rosso), che



corrisponde a un "ambiente fortemente inquinato".

Nei diversi campionamenti l'ingresso verticale in Tabella 3 che considera la sensibilità dei vari taxa all'inquinamento, è avvenuto, nei casi migliori, a livello degli Efemerotteri e - tranne nei campionamenti primaverili in cui è stato raccolto l'Efemerottero del genere *Ephemerella* - gli altri Efemerotteri presenti appartenevano alla famiglia Baetidae, il cui valore risulta "declassato" ai fini IBE, dato che i suoi generi tollerano anche alti livelli di inquinamento organico. Nella stazione 4 "Terme di Firenze" l'ingresso verticale in tabella per il prelievo invernale è avvenuto addirittura a livello ancora inferiore, e cioè nei Chironomidi.

In tutti i prelievi i Ditteri sono risultati dominanti, sia come numero di individui che di specie. I Ditteri sono un gruppo di insetti rappresentato da un numero elevato di specie ad ampia distribuzione geografica, che colonizzano i più svariati substrati e microambienti. I Chironomidi, ad esempio, sono una vasta famiglia di Ditteri e comprendono anche specie molto resistenti agli inquinanti; per questo motivo sono fra gli ultimi macroinvertebrati a scomparire dagli ambienti fortemente inquinati. Alcuni di essi sono capaci di resistere anche ad ambienti con forte carico organico e basse concentrazioni di ossigeno disciolto. I Tipulidi, che presentano larve anche di notevoli dimensioni (diversi centimetri), sono detritivori e vivono in fossati nei sedimenti sabbiosi e limosi. La causa della modesta qualità dell'acqua in questo tratto del fiume Greve può essere dovuta sia alla presenza di attività industriali che di consistenti nuclei abitativi, nonché alla casa di cura "Villa delle Terme di Firenze", la quale, pur trovandosi ad una certa distanza dal letto del fiume, ha certamente un'influenza negativa sulla qualità dell'acqua.



E' da notare che a variazioni nella composizione chimica riscontrate in varie stazioni in diversi periodi di tempo non sempre corrisponde una variazione di Classe di Qualità, calcolata tramite la presenza dei macroinvertebrati. Ciò é dovuto al fatto che il popolamento degli animali che vivono nel torrente necessita di un tempo piuttosto lungo per potersi adattare a eventuali miglioramenti ambientali temporanei, che invece vengono individuati rapidamente dalle analisi chimiche. Gli animali, infatti, per poter colonizzare i tratti di fiume temporaneamente meno inquinati, devono riprodursi e creare popolazioni stabili. Al contrario, in presenza di massicce forme di inquinamento, la distruzione delle popolazioni é rapida e drammatica.

Torrente Ema - In Tabella 14 viene mostrata la qualità dell'acqua per la stazione di campionamento nelle diverse stagioni. Ad eccezione del prelievo primaverile, la classe di qualità del Torrente Ema è la quarta, che corrisponde a un ambiente molto inquinato. Pertanto il corso d'acqua arriva nel territorio del comune di Impruneta con una qualità già fortemente compromessa. Il maggior numero di Unità sistematiche si riscontra a primavera, quando sono presenti due generi di Insetti Efemerotteri; nelle altre stagioni il numero degli Efemerotteri si riduce a uno solo (*Baetis*). Sono sempre presenti insetti ditteri (famiglie Chironomidi, Tipulidi, Simulidi) in quanto si tratta di animali più resistenti a livelli di inquinamento piuttosto alti. Anche per l'Ema valgono gran parte delle considerazioni più generali già fatte riguardo alla Greve, in quanto, pur cambiando nella composizione dei gruppi tassonomici nelle varie stagioni dell'anno, la comunità di macroinvertebrati é risultata sempre composta da un numero di Unità Sistematiche decisamente basso e ciò ha determinato la Classe di Qualità quarta (colore arancio).



Tabella 14 - Valutazione dell'IBE lungo il torrente Ema nelle diverse stazioni investigate. Il colore indica la classe di qualità: giallo = classe III; arancio = classe IV.

STAZIONE DI CAMPIONAMENTO	ANNO 2005			
	PRIMAVERA	ESTATE	AUTUNNO	INVERNO
St.1				

4.4 Valutazione dello Stato Ecologico ai sensi del D.L.152/99

Lo stato ecologico di un corso d'acqua (SECA) è il frutto dell'osservazione simultanea del livello di inquinamento espresso dai macrodescrittori (LIM) e dall'indice biotico esteso (IBE) e viene valutato attribuendo la classe di qualità peggiore tra quelle ottenute dal LIM ed all'IBE. In Tabella 15 sono mostrate le cinque classi in cui si suddivide il SECA, i corrispondenti giudizi ed i relativi colori convenzionali che li contraddistinguono.

Tabella 15 - Valutazione del SECA.

SECA	CLASSE 1	CLASSE 2	CLASSE 3	CLASSE 4	CLASSE 5
I.B.E.	≥10	8-9	6-7	4-5	1, 2, 3
LIM	480-560	240-475	120-235	60-115	<60
Giudizio	Elevato	Buono	Sufficiente	Scadente	Pessimo
Colore Convenzionale					

Per quanto riguarda il fiume Greve, i risultati ottenuti per le stazioni campionate (Tabella 16) indicano che il livello di qualità biologica descritto dall'IBE risulta uguale o peggiore a quello relativo al LIM. La Stazione 4, che



mostrava una scarsa biodiversità ed una bassa quantità di unità sistematiche, risulta di qualità peggiore rispetto a quanto deducibile dai macrodescrittori chimici e chimico-fisici. A questo proposito è da sottolineare che questi macroparametri, pur dando un'indicazione di massima della contaminazione chimica, non forniscono informazioni sulla presenza di composti chimici caratterizzati da particolare tossicità per gli ecosistemi. Inoltre, le analisi di questi macroparametri, riguardano solo la fase acquosa e non prendono in considerazione i sedimenti, con i quali i microrganismi sono in stretto contatto.

Infine, è da tenere presente che i tempi di ripristino di certe microfaune hanno tempi a volte anche dell'ordine di alcuni mesi, mentre i fenomeni di inquinamento che determinano la scomparsa di questa microfauna possono essere assai più brevi.

Anche la stazione sul fiume Ema presenta una qualità biologica inferiore a quella deducibile dai macroparametri chimici. La qualità scadente di questa stazione va anche considerata alla luce della sua prossimità con la presa dell'acqua per uso potabile.

Complessivamente il giudizio per i due fiumi risulta scarso, in quanto la classe di qualità 3, ed a maggior ragione la 4, corrispondono a livelli di contaminazione chimica significativa e di scarsa biodiversità e ridotta presenza biologica. In sintesi, la situazione di tutte le stazioni investigate, con particolare riferimento alle due che appartengono alla Classe 4, richiedono urgenti misure di ripristino ambientale, tese alla eliminazione o, quanto meno, alla limitazione di scarichi recapitanti nei corsi d'acqua senza aver subito una depurazione preliminare.



Tabella 16 - Valutazione del SECA per i fiumi Greve ed Ema. n.d.=non determinato.

	GREVE						EMA
	St 1	St 2	St 3	St 4	St 5	St 6	St 1
I.B.E.	6	6/7	6	5	n.d.	6	5
Classe	3	3	3	4	n.d.	3	4
LIM	145	215	220	165	160	160	120
Classe	3	3	3	3	3	3	3
SECA	3	3	3	4	3	3	4
Giudizio							

4.5 Composti organici in campioni di acqua e di sedimento

4.5.1 *n-Alcani*

Gli idrocarburi alifatici presenti nei campioni di acqua o di particolato possono derivare sia da attività antropogeniche che da processi naturali.

Sebbene questi composti non siano di per sé caratterizzati da tossicità significativa e non siano classificati come EDC, il monitoraggio della loro presenza nelle differenti matrici, può dare utili informazioni di carattere ambientale. Infatti, lo studio della distribuzione di tali composti nell'atmosfera ha portato alla definizione di alcuni parametri diagnostici attraverso i quali è possibile risalire alle probabili sorgenti [Clark R.C. et Blumer, 1967; Simoneit B.R.T., 1989; Gearing P. et al., 1976; Colombo J.C. et al., 1989]

Uno di questi è il CPI (Carbon Preference Index), che esprime il rapporto tra la somma delle concentrazioni dei n-alcani a numero dispari e quello degli n-alcani a numero pari di atomi di carbonio. Attraverso tale parametro è



possibile differenziare gli alcani di origine naturale da quelli derivanti da attività antropogenica [Simoneit B.R.T., 1989]. Se tale valore si avvicina all'unità si può ipotizzare che il campione contenga n-alcani di origine antropica in quanto non si osserva prevalenza di un omologo rispetto ad un altro, come nel caso degli idrocarburi provenienti dal petrolio e dai suoi derivati.

La presenza di un tipico andamento a "gobba" (U.C.M., Unresolved Complex Mixture), in un tracciato cromatografico, dovuto a picchi non risolti di idrocarburi alifatici ciclici ed a catena ramificata, può confermare l'origine petrogenica di detti inquinanti. In generale, se tali andamenti sono centrati sul C26 indicano un forte contributo petrogenico; viceversa se la "gobba" appare poco simmetrica e spostata verso i termini a più alto peso molecolare, è probabile che il principale contributo provenga da sorgenti biogeniche, soprattutto nei casi in cui prevalgono i termini dispari (C27, C29 e C31).

Nelle tabelle 17-20 sono riportate le concentrazioni (ng/L) dei n-alcani ritrovate in campioni di acqua (incluso il particolato) e di sedimento raccolti lungo il fiume Greve, nelle sei stazioni di campionamento in tempi diversi.

Nei campioni di acqua analizzati (vedi tabelle 17-19) non si osserva una distribuzione omogenea delle concentrazioni dei n-alcani in funzione del numero di atomi di carbonio. Due gruppi di paraffine lineari concorrono, infatti, a determinare i livelli di concentrazione osservati. Il primo comprende i n-alcani a catena più corta, compresa tra C15 e C18, che rappresenta, in dipendenza della stazione e della stagione investigate, tra il 20 ed il 67% del totale. Il secondo gruppo è costituito dai n-alcani a catena lunga, aventi un numero di atomi di carbonio maggiore di 26, che danno un



contributo variabile tra il 17 e il 75% e che, nella maggior parte dei casi, risulta maggiore di quello dei composti più leggeri. Alcune eccezioni a questo andamento sono rappresentate dai campioni di Novembre, prelevati in corrispondenza delle Stazioni 1 e 2, che evidenziano concentrazioni assai elevate per le paraffine C23 e C25.

Le concentrazioni totali dei n-alcani risultano comprese tra 0,9 e 5,5 $\mu\text{g/L}$ e sono in accordo con quelle determinate nelle acque superficiali di altri paesi [Matsumoto and Hanya, 1981; Bedair and Al-Saad, 1992].

Gli andamenti delle concentrazioni totali nelle sei stazioni, riferiti ai campionamenti effettuati il 20/9, 24/10 e 21/11, sono riportati in Figura 24, insieme ai corrispondenti valori del CPI.

I profili riferiti alle tre serie di campionamenti di acqua presentano, per quanto riguarda le concentrazioni, andamenti disomogenei. Il CPI, calcolato tra la paraffina lineare C15 e la C32, evidenzia solo in pochi casi valori significativamente diversi da 1. E' questo il caso del campionamento di novembre delle stazioni 1 e 2 in cui si osserva una generale prevalenza delle paraffine lineari aventi un numero dispari di atomi di carbonio, anche se non si assiste ad un predominio netto di quelle comprese nell'intervallo C15-C21 o C23-C31, che sono generalmente utilizzate come indicatori del contributo di alghe o di piante terrestri (Broman et al., 1987; Colombo et al., 1989). I CPI trovati (1,5 per la Stazione 1 e 1,3 per la Stazione 2) sembrano da imputare ai valori particolarmente elevati della paraffina lineare C23 (732 ng/L) o C25 (650 ng/L) riscontrati, rispettivamente, nelle stazioni 1 e 2.

I valori di CPI, pertanto, indicano che l'origine dei n-alcani è prevalentemente antropica, probabilmente da derivati del petrolio.

I campioni di sedimento evidenziano tutti concentrazioni più elevate di



diversi ordini di grandezza rispetto a quelle determinate nei campioni di acqua (vedi Tabella 20). I coefficienti di arricchimento variano infatti da $1,4 \times 10^3$ a $1,5 \times 10^4$, in accordo con le caratteristiche idrofobiche di questi composti, che determinano forti assorbimenti di questi composti sul materiale sedimentato. I valori di CPI risultano tutti molto maggiori di 1 e suggeriscono un'origine prevalentemente naturale per questi composti. A conferma di quanto indicato da questo indice, in Figura 25 si può osservare come in tutti i sedimenti analizzati esista una chiara predominanza dei n-alcane dispari aventi un numero di atomi di carbonio compreso tra 25 e 31.



Tabella 17 - Concentrazioni dei n-alcani ritrovati in campioni di **acqua** (incluso il particolato) lungo il Fiume Greve il giorno 20 settembre 2005.

Composto	Concentrazione (ng/L)					
	St1	St2	St3	St4	St5	St6
C12	112	193	s.l.r.	37	29	s.l.r.
C13	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
C14	s.l.r.	123	s.l.r.	8	s.l.r.	s.l.r.
C15	190	190	117	305	185	224
C16	267	57	161	528	248	277
C17	403	362	192	771	287	377
C18	426	396	182	718	289	344
C19	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
C20	8	313	14	s.l.r.	127	s.l.r.
C21	s.l.r.	121	s.l.r.	24	36	s.l.r.
C22	s.l.r.	121	s.l.r.	s.l.r.	48	s.l.r.
C23	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	73	19	s.l.r.
C24	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
C25	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	109	s.l.r.	s.l.r.
C26	120	s.l.r.	13	156	s.l.r.	s.l.r.
C27	140	s.l.r.	18	189	37	65
C28	70	72	s.l.r.	220	86	164
C29	390	104	45	341	133	157
C30	504	98	63	343	196	191
C31	667	156	80	388	253	210
C32	290	159	s.l.r.	365	286	277
C33	534	78	48	156	161	162
C34	440	94	41	156	98	113
C35	219	s.l.r.	s.l.r.	81	63	47
C36	219	172	s.l.r.	78	128	94
Totale n-alcani	4996	2870	974	5046	2709	2701
Rapporto dispari/pari (C15-C32)	1,1	0,8	1,0	0,9	0,7	0,8



Tabella 18 - Concentrazioni dei n-alcani ritrovati in campioni di **acqua** (incluso il particolato) lungo il Fiume Greve il giorno 24 ottobre 2005.

Composto	Concentrazione (ng/L)					
	St1	St2	St3	St4	St5	St6
C12	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	10	s.l.r.	11
C13	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	15	s.l.r.	10
C14	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	14
C15	138	174	167	107	115	85
C16	189	224	223	161	161	124
C17	229	275	249	203	226	157
C18	214	280	243	204	229	162
C19	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
C20	165	s.l.r.	s.l.r.	70	16	92
C21	13	s.l.r.	5	s.l.r.	10	10
C22	s.l.r.	s.l.r.	8	7	7	s.l.r.
C23	6	1	11	12	9	8
C24	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
C25	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
C26	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
C27	15	29	81	76	82	21
C28	s.l.r.	s.l.r.	168	191	233	s.l.r.
C29	29	152	329	370	392	77
C30	31	213	374	438	423	102
C31	42	44	470	524	517	128
C32	s.l.r.	s.l.r.	377	380	353	129
C33	34	199	183	278	203	77
C34	31	117	125	167	95	78
C35	13	28	234	35	s.l.r.	s.l.r.
C36	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Totale n-alcani	1147	1736	3248	3248	3070	1285
Rapporto dispari/pari (C15-C32)	0,8	0,9	0,9	0,9	1,0	0,8



Tabella 19 - Concentrazioni dei n-alcani ritrovati in campioni di **acqua** (incluso il particolato) lungo il Fiume Greve il giorno 20 novembre 2005.

Composto	Concentrazione (ng/L)					
	St1	St2	St3	St4	St5	St6
C12	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	12	s.l.r.	s.l.r.
C13	s.l.r.	s.l.r.	12	s.l.r.	s.l.r.	6
C14	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
C15	131	211	357	181	168	234
C16	221	330	379	280	1724	362
C17	256	404	556	363	315	521
C18	244	423	527	363	282	529
C19	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
C20	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
C21	20	8	s.l.r.	s.l.r.	24	s.l.r.
C22	36	28	30	40	33	36
C23	732	36	36	60	37	49
C24	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	83	48	145
C25	136	650	57	131	77	113
C26	236	104	96	177	131	130
C27	277	207	93	198	161	240
C28	397	228	110	314	246	362
C29	405	303	139	475	376	477
C30	296	265	101	483	465	394
C31	294	233	130	515	551	451
C32	182	216	156	283	448	204
C33	129	65	59	183	339	347
C34	50	281	156	65	104	94
C35	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
C36	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Totale n-alcani	4041	3991	2995	4202	5530	4692
Rapporto dispari/pari (C15-C32)	1,5	1,3	1,0	1,0	0,6	1,1



Tabella 20 - Concentrazioni dei n-alcani ritrovati nei campioni di **sedimenti** lungo il Fiume Greve il giorno 20 settembre 2005.

Composto	Concentrazione (ng/L)					
	S+1	S+2	S+3	S+4	S+5	S+6
C12	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
C13	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
C14	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
C15	17	17	21	30	47	s.l.r.
C16	21	11	24	43	41	s.l.r.
C17	27	26	39	57	78	44
C18	8	6	10	16	22	16
C19	12	11	12	16	20	s.l.r.
C20	11	9	9	20	19	s.l.r.
C21	9	13	11	27	35	15
C22	10	15	12	36	46	12
C23	31	76	89	95	107	154
C24	54	127	110	191	201	164
C25	690	1563	2209	1887	2354	8784
C26	399	580	686	987	736	677
C27	3771	5119	12343	12933	4621	27050
C28	481	553	1404	1614	468	848
C29	1148	2732	7788	16100	1883	3109
C30	94	s.l.r.	226	1047	135	s.l.r.
C31	151	393	885	3808	s.l.r.	s.l.r.
C32	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
C33	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
C34	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
C35	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
C36	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Totale n-alcani	6935	11251	25879	38908	10813	40873
Rapporto dispari/pari (C15-C32)	5,4	7,6	9,4	8,8	5,5	22,8

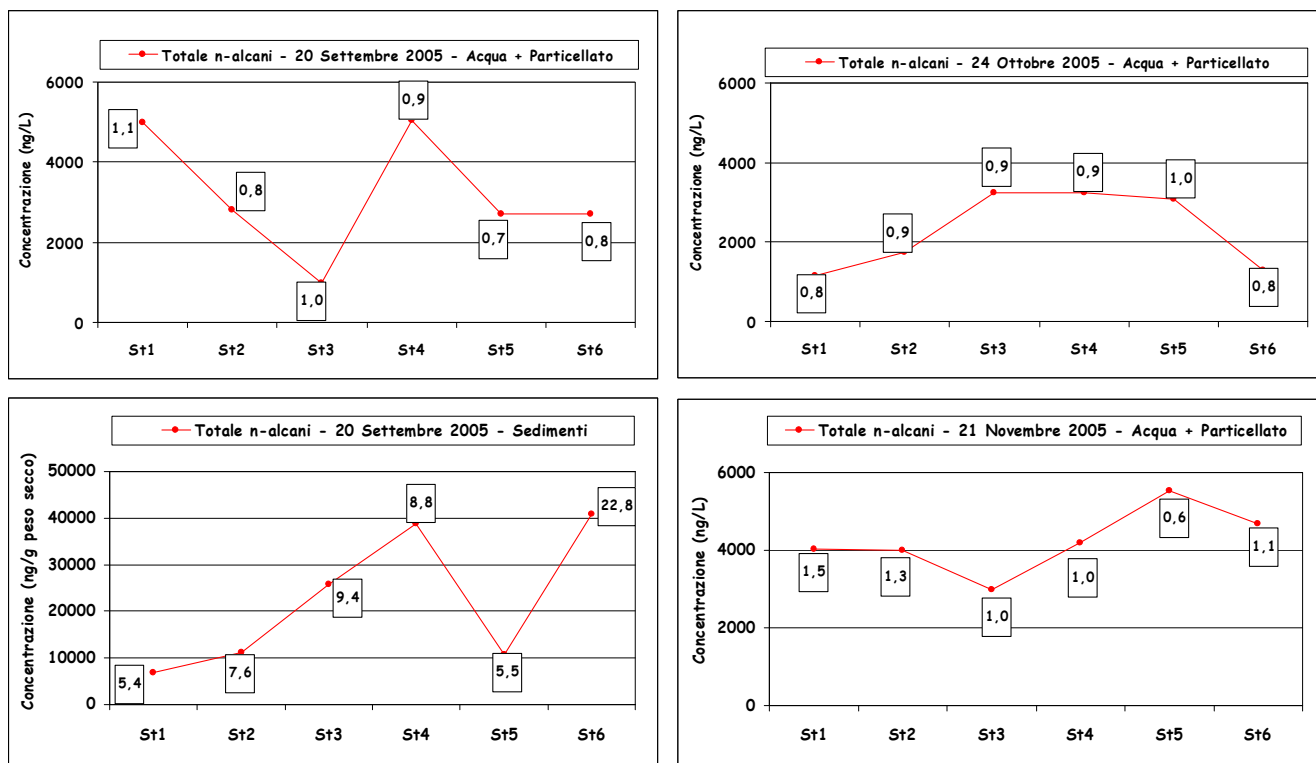


Figura 24 - Andamento delle concentrazioni totali di n-alcani e dei corrispondenti CPI_{15-32} , in tre campioni di acqua ed in un campione di sedimenti raccolti lungo il Fiume Greve.

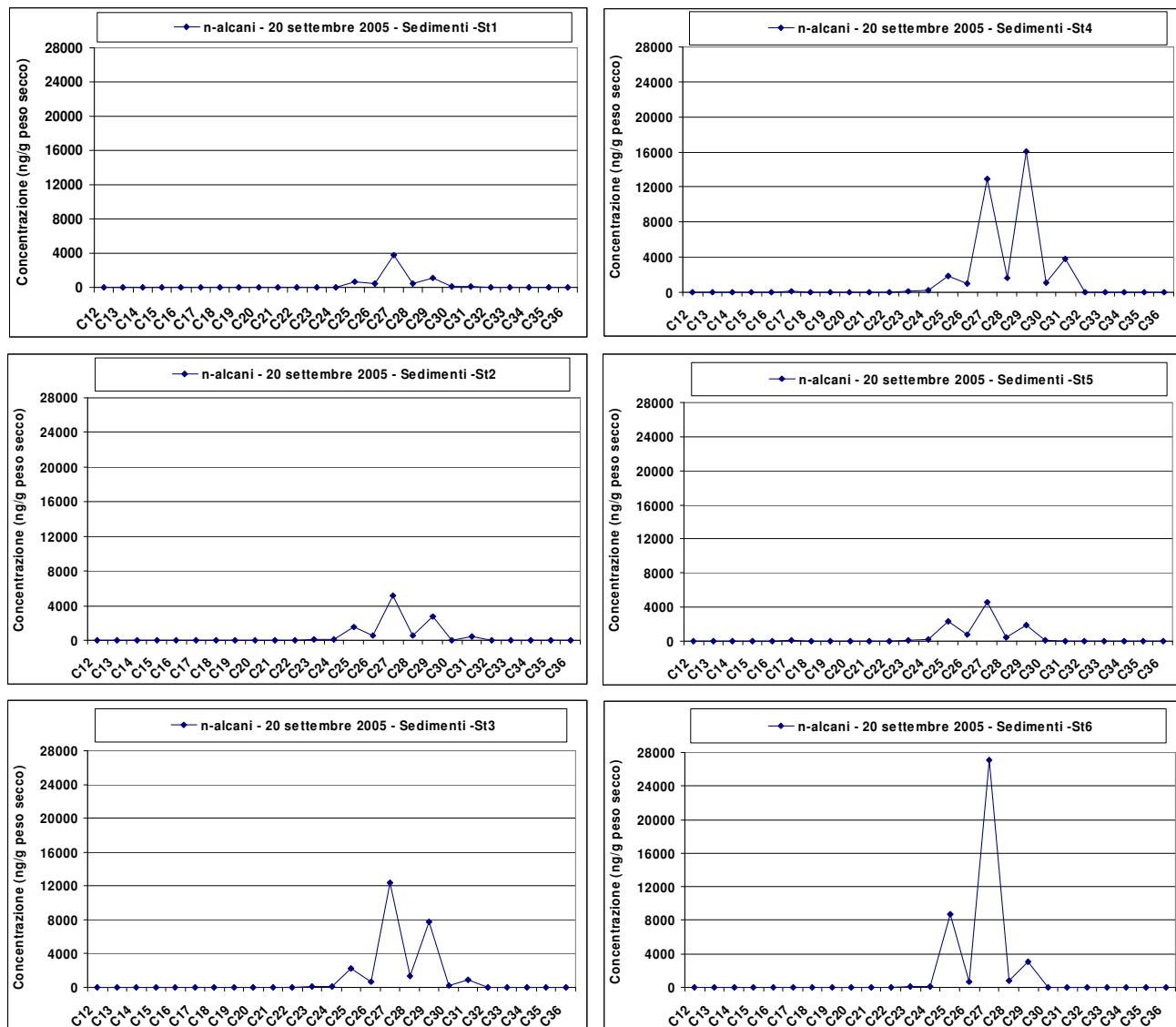


Figura 25 - Andamento delle concentrazioni di n-alcani in campioni di sedimento raccolti lungo il Fiume Greve il 20 settembre 2005.



4.5.2 IPA

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono costituiti da più anelli benzenici condensati tra loro e sono caratterizzati da un alto grado di lipofilità, come testimoniato dai valori di $\log K_{OW}$ che variano da 3.92 a circa 6.75 [Birkett e Lester, 2003]. Essi presentano, conseguentemente, un elevato potenziale di bioaccumulazione.

A causa della loro struttura, simile a quella degli steroidi, negli anni '60 fu ipotizzato che tali composti potessero legarsi ai recettori ormonali. Tale ipotesi è stata confermata attraverso saggi *in vitro* e *in vivo* che hanno evidenziato per questi composti un'attività agonista o antagonista nei confronti dei siti recettori. In particolare, una più elevata attività estrogenica è mostrata dai loro metaboliti idrossilati e da quegli IPA che hanno nell'anello benzenico un atomo di O, S o N [Santodonato, 1997]. Recentemente, Perera et al. (2005) hanno messo in evidenza la relazione fra la presenza di addotti IPA-DNA, sia nel sangue che nel cordone ombelicale di madri esposte ad IPA durante la gravidanza, ed una diminuzione nella normale crescita neonatale. Inoltre, nell'uomo, la metabolizzazione degli IPA dà luogo ad una numerosa serie di prodotti (epossidi, fenoli, diidroli, diolepossidi e tetraoni) capaci di interagire con sistemi enzimatici quali la citocromo P450 inducendo lo sviluppo di tumori [Apostoli et al., 1997]. La IARC (International Agency for Research on Cancer) e la CEE hanno infatti classificato, con opportune frasi di rischio, gli IPA maggiormente pericolosi per l'organismo umano (Tabella 21) [IARC, 1983; Santodonato, 1997].

Gli IPA sono stati determinati in quantità significative in varie matrici ambientali. Concentrazioni di IPA totali comprese fra alcuni ng/m^3 fino a decine di ng/m^3 sono state ritrovate nel particolato urbano, mentre valori



più elevati (fino a centinaia di ng/m^3) sono in genere determinati in fase gassosa [Mandalakis et al., 2002; Cincinelli et al., 2003; Xinhui et al., 2003 Gambaro et al., 2004]. Tali valori risultano significativamente più elevati di quelli riscontrati in zone a minor grado di antropizzazione, come le Alpi e i Pirenei, ($1.3 - 3.7 \text{ ng/m}^3$ e $0.065 - 1.1 \text{ ng/m}^3$, rispettivamente, nella fase gassosa e in quella particolata) [Fernandez et al., 2002]. Concentrazioni di IPA comprese fra alcuni $\mu\text{g/L}$ e centinaia di $\mu\text{g/L}$ sono state ritrovate in acque superficiali, mentre nei sedimenti sono state determinate concentrazioni pari a centinaia di ng/g . [Reddy et al., 2005; Telli-Karakoc et al. 2002 ; Tissot et al., 1991].

Tabella 21 - *Classificazione IARC e CEE degli IPA ritenuti fra i più pericolosi. Il Decreto Legislativo 626/94 definisce cancerogena una sostanza a cui è attribuita la sigla R45 ("può provocare il cancro") o R49 ("può provocare il cancro per inalazione"). La IARC definisce con le sigle 2A e 2B rispettivamente i composti "probabili cancerogeni" e "possibili cancerogeni" per l'uomo.*

COMPOSTO	GRUPPO IARC	GRUPPO CEE
Benzo(a)antracene	2A	2(R45)
Benzo(b)fluorantene	2B	2(R45)
Benzo(k)fluorantene	2B	2(R45)
Benzo(a)pirene	2A	2(R45)
Dibenzo(a,h)antracene	2A	2(R45)
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	2B	-

Gli IPA sono stati determinati, in concentrazioni di alcuni $\mu\text{g/Kg}$, anche in molti alimenti [Lodovici et al., 1995]; tali concentrazioni aumentano se vengono analizzati alimenti cucinati, in particolare mediante affumicatura e grigliatura alla brace [Dennis et al., 1984].



Concentrazioni significative di questi inquinanti sono state riscontrate anche in campioni biologici, quali il sangue (alcune decine di $\mu\text{g/Kg}$), l'urina (da frazioni fino ad alcune decine di $\mu\text{g/L}$) ed il latte umano (alcuni $\mu\text{g/Kg}$) [Madhavan et al., 1995; Campo et al., 2005; Gmeiner et al., 2002; Del Bubba et al., 2005].

La diffusa contaminazione degli idrocarburi policiclici aromatici deriva dal fatto che essi si originano in tutti quei processi (antropici o naturali) di combustione incompleta di materiale organico in cui il carbonio non viene quantitativamente convertito in CO e/o CO_2 (Tabella 22) [Bjørset et al., 1995]. Essi sono inoltre presenti nelle frazioni pesanti dei prodotti petroliferi, quali il catrame utilizzato per asfaltare le strade [Binet et al., 2002]. La natura di queste sorgenti e la loro grande diffusione rendono gli IPA composti ubiquitari, ed in virtù della loro pericolosità per l'uomo e gli ecosistemi, particolarmente importanti da un punto di vista ambientale.

Tabella 22 - Sorgenti antropiche e naturali degli IPA. [Bjørset et al., 1995].

SORGENTI ANTROPICHE	SORGENTI NATURALI
Riscaldamento domestico	Incendi
Industria	Carbonizzazione
Traffico veicolare, aereo, marittimo	
Produzione di energia	
Termodistruzione di rifiuti	
Cottura dei cibi (affumicatura, cottura alla brace)	

Nelle tabelle 23-26 sono riportate le concentrazioni degli IPA ritrovati in campioni di acqua (incluso il particolato) e di sedimento raccolti lungo il fiume Greve, nelle sei stazioni di campionamento.



Tabella 23 - Concentrazioni degli IPA ritrovati in campioni di **acqua** lungo il Fiume Greve il giorno 20 settembre 2005.

Composto	Concentrazione (ng/L)					
	st1	st2	st3	st4	st5	st6
Naftalene	471,5	111,4	38,7	88,5	77,4	113,0
Fluorene	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	30,6	s.l.r.	s.l.r.
Fenantrene	29,0	14,2	2,6	2,5	3,7	4,0
Fluorantene	s.l.r.	45,4	s.l.r.	s.l.r.	4,7	s.l.r.
Pirene	s.l.r.	32,6	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Totale IPA	500,5	203,7	41,3	181,4	85,7	117,0

Tabella 24 - Concentrazioni degli IPA ritrovati in campioni di **acqua** lungo il Fiume Greve il giorno 24 ottobre 2005.

Composto	Concentrazione (ng/L)					
	st1	st2	st3	st4	st5	st6
Naftalene	70,4	114,6	86,2	60,5	s.l.r.	97,2
Fluorene	33,8	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Fenantrene	3,6	4,5	4,1	3,4	5,5	5,2
Fluorantene	17,2	14,0	13,7	6,0	18,1	15,2
Pirene	34,4	11,0	10,6	8,6	30,5	24,5
Totale IPA	159,4	144,1	114,7	78,5	54,1	142,0

Tabella 25 - Concentrazioni degli IPA ritrovati in campioni di **acqua** lungo il Fiume Greve il giorno 21 novembre 2005.

Composto	Concentrazione (ng/L)					
	st1	st2	st3	st4	st5	st6
Naftalene	49,2	65,7	126,7	143,2	s.l.r.	94,6
Fluorene	21,0	18,3	56,4	626,1	s.l.r.	28,3
Fenantrene	3,5	4,5	9,8	7,6	10,4	5,4
Fluorantene	8,7	6,7	8,8	15,3	39,2	s.l.r.
Pirene	23,3	8,4	10,4	26,0	25,0	s.l.r.
Totale IPA	105,7	103,6	212,0	818,2	74,6	128,4



Tabella 26 - Concentrazioni degli IPA ritrovati in campioni di sedimenti lungo il Fiume Greve il giorno 20 settembre 2005.

Composto	Concentrazione (ng/g)					
	st1	st2	st3	st4	st5	st6
Naftalene	15,1	17,0	130,2	159,8	8,0	261,7
Acenaftene	5,5	s.l.r.	25,3	s.l.r.	5,0	10,0
Fluorene	22,7	8,2	63,4	23,2	12,6	30,1
Fenantrene	80,7	60,2	337,5	44,6	29,6	37,9
Antracene	s.l.r.	s.l.r.	374,5	51,4	35,2	42,2
Fluorantene	41,0	137,2	385,3	44,0	38,6	61,4
Pirene	73,9	111,7	378,2	48,9	47,5	68,2
Benzo(a)anthracene	20,8	45,4	339,2	s.l.r.	76,1	22,3
Crisene	77,1	119,9	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	84,7
Benzo(b)Fluorantene	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	13,2	16,7
Benzo(k)Fluorantene	10,0	10,2	122,6	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Benzo(a)Pirene	46,2	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	10,2	s.l.r.
Indeno(1,2,3-c,d)Pirene	s.l.r.	9,9	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	9,2
Benzo(g,h,i)perilene	20,2	14,7	91,1	7,3	5,9	17,7
Totale IPA	413,2	534,4	2247,5	379,2	283,3	662,1

Le concentrazioni degli IPA totali nei campioni di acqua e particolato sono molto variabili tra loro e risultano comprese fra 41,3 (Stazione 3 del 20/9/2005) e 818,2 ng/L (Stazione 4 del 21/11/2005). Tra gli IPA investigati non sono stati mai determinati composti a 5 o più anelli mentre, tra quelli a 4 anelli, è risultato presente solo il pirene. Risultano quindi assenti tutti gli IPA inseriti dallo IARC e dalla CEE tra i probabili e/o possibili cancerogeni (vedi Tabella 21). Gli unici IPA che, almeno in un campione, sono stati ritrovati a valori superiori al limite di rilevabilità sono il naftalene, il fluorene, il fenantrene, il fluorantene ed, appunto, il pirene. In particolare, è da notare che il fenantrene è stato ritrovato in tutti i campioni a concentrazioni comprese tra 2,5 e 29,0 ng/L mentre il naftalene, pur non essendo stato determinato in due campioni, presenta concentrazioni



molto superiori a quelle del fenantrene (38,7-261,7 ng/L). Il fluorantene, infine, è stato determinato in circa il 70% dei campioni analizzati a concentrazioni comparabili con quelle del fenantrene. L'elevato livello del naftalene può essere dovuto alle alte concentrazioni prodotte dalle differenti fonti di emissione. Il naftalene, infatti, rappresenta uno degli IPA più abbondanti nelle emissioni veicolari [Smith e Harrison, 1996] oltre a essere uno di quelli maggiormente emessi durante i processi di riscaldamento domestico da legna e carbone, di cottura dei cibi e di combustione di tabacco (45-74 % degli IPA totali emessi) [Li et al, 2003a; Li et al, 2003b; Lee, 2005; Zou, 2003; Gmeiner, 1997; Forehand, 2000].

Per quanto riguarda fluorene, fenantrene, fluorantene e pirene la loro presenza nei campioni può essere attribuita alle alte concentrazioni con cui questi composti vengono emessi dalle fonti precedentemente menzionate, ed in particolare dagli scarichi dei veicoli a motore. In questi ultimi, infatti, il fenantrene è l'IPA più abbondante e rappresenta da solo il 30% del totale [Smith e Harrison, 1996].

Il confronto dei risultati ottenuti sui campioni di acqua del fiume Greve con quelli riportati in letteratura per altri corsi superficiali (vedi Tabella 27), evidenzia che, in alcuni casi, questi ultimi risultano comparabili con i nostri, mentre, in altri, i dati di letteratura sono molto maggiori, anche di alcuni ordini di grandezza (vedi Tabella 27).



Tabella 27 - Concentrazioni totali di IPA determinate in acque superficiali in differenti zone del pianeta. *N* = numero di campioni analizzati; *n* = numero di IPA ricercati.

Zona investigata	Anno di campionamento	N	n	Intervallo (ng/L)	Bibliografia
Grecia del nord	1996	8	16	184-856	Manoli et al., 2000
Fiume Jiulong, Cina	1999	19	16	6960-26920	Maskaoui et al., 2002
Baia Daya, Cina	1999	14	16	4228-29325	Zhou et al., 2003
Fiume Minjiang, Cina	1999	13	16	9890-474000	Zhang et al., 2004b
Fiume Hangzhou, Cina	1999-2002	17	10	4700-67700	Zhou et al., 2004
Fiume Gao-Ping	1999-2000	48	16	10-9400	Doong and Lin, 2004
Fiume Tonghui, Cina	2002	16	16	193-2651	Zhang et al., 2004a
Fiume Hangzhou, Cina	2002	17	10	989-9663	Chen et al., 2004
Fiume Tianjin, Cina	-	30	16	46-1272	Shi et al., 2005
Fiume Tianjin, Cina	2004	7	16	1765-35210	Cao et al., 2005
Fiume Anacostia, USA	2002	-	16	89-457	Hwang and Foster, 2005
Fiume Greve, Italia	2005	18	16	41-818	Presente Ricerca

Queste forti differenze sono probabilmente da attribuire a particolari criticità ambientali connesse a fenomeni localizzati di inquinamento da IPA che, sebbene avvenuti in passato, hanno determinato una pesante contaminazione dei sedimenti ed un conseguente rilascio di questi composti alla fase acquosa anche in tempi successivi [Chen et al., 2004; Zhou et al., 2004].

E' comunque da sottolineare che i nostri dati sono in buon accordo con quelli più bassi riportati in letteratura evidenziando una situazione in linea con i livelli di contaminazione che rappresentano un fondo per le regioni antropizzate.

In Figura 26 sono riportate le concentrazioni totali degli IPA determinate lungo il corso del fiume Greve nelle tre serie di campioni di acqua ed in quella dei sedimenti.

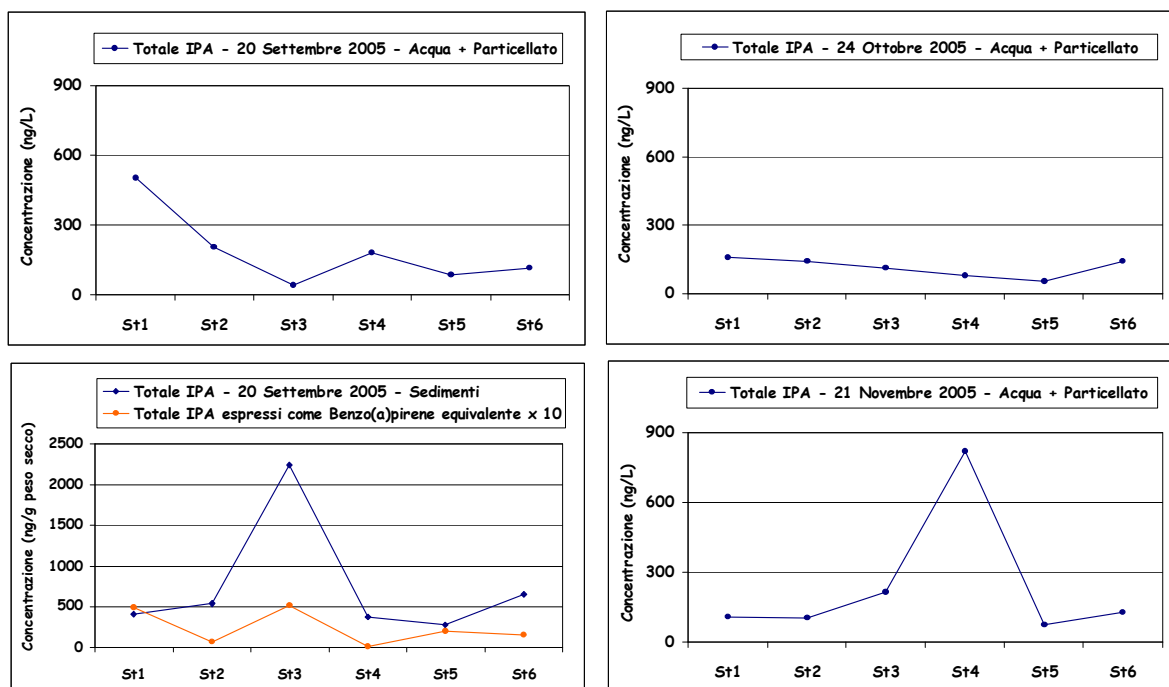


Figura 26 – Andamento delle concentrazioni degli IPA totali nei campioni di acqua e di sedimento raccolti lungo il Fiume Greve. Il profilo dei sedimenti è espresso sia come IPA totali sia come Benzo(a)pirene equivalente.

I profili relativi ai campioni di acqua presentano andamenti disomogenei; la maggiore criticità è relativa al campione prelevato in corrispondenza della Stazione 4 il giorno 21 Novembre che evidenzia un picco di concentrazione particolarmente elevato (818,2 ng/L).

I campioni di sedimento prelevati il 20/9/2005 evidenziano la presenza di numerosi IPA ad elevato peso molecolare che non erano stati determinati nei corrispondenti campioni di acqua (vedi Tabella 26). Per quanto riguarda i composti ritrovati in ambedue le matrici, i relativi coefficienti di arricchimento variano fra 30 e $1,3 \times 10^5$, in accordo con le caratteristiche



idrofobiche di questi composti.

Tra gli IPA investigati, l'acenaftilene e il dibenzo(a,h)antracene non sono stati mai determinati, mentre è da sottolineare che in tutti i campioni di sedimenti, ad eccezione di quello relativo alla Stazione 4, sono stati ritrovati anche alcuni degli IPA classificati come probabili o possibili cancerogeni dalla IARC e dalla CEE. In particolare, risulta degna di nota la presenza del benzo(a)pirene nei sedimenti raccolti in corrispondenza delle Stazioni 1 e 5, rispettivamente 46,2 ng/g e 10,2 ng/g.

I risultati ottenuti sui campioni di sedimento sono stati confrontati con quelli riportati in letteratura (vedi Tabella 28). In particolare, si osserva come le concentrazioni da noi determinate sono molto simili con quelle riportate per il fiume Po (Vigano et al., 2003). In altri studi sono evidenziate concentrazioni superiori, fino a tre ordini di grandezza, mentre nei lavori di Doong e Lin (2004) e Luo et al., (2006) si riportano concentrazioni inferiori a quelle ritrovate in questa ricerca.

Alla luce di questi dati possiamo affermare che il contenuto di IPA nei sedimenti del fiume Greve risulta abbastanza elevato a dimostrazione di un livello di inquinamento significativo.

Tabella 28 - Concentrazioni di IPA totali determinate nei sedimenti in questo lavoro di Tesi ed in differenti zone del mondo. *N* = numero di campioni analizzati; *n* = numero di IPA analizzati.



Zona investigata	Anno di campionamento	N	n	Intervallo (ng/g)	Bibliografia
Fiume Po, Italia	1996-1997	-	16	166-1833	Vigano et al., 2003
Fiume Gao-Ping	1999-2000	48	16	8-356	Doong and Lin, 2004
Fiume Hyeoungsan	2001	6	16	5-7680	Koh et al., 2004
Fiume Hangzhou, Cina	2002	17	10	133-7343	Chen et al., 2004
Fiume Pearl	2002-2003	10	18	189-637	Luo et al., 2006
Fiume Tianjin	-	54	16	787-1.943·10 ⁶	Shi et al., 2005
Fiume Greve, Italia	2005	6	16	283-2248	Presente Ricerca

Il profilo degli IPA nei campioni di sedimenti è stato espresso sia come concentrazione totale di IPA (Figura 26, colore blu) sia in termini di benzo(a)pirene equivalente (Figura 26, colore arancio), ovvero moltiplicando le concentrazioni di ciascun IPA per il corrispondente fattore di tossicità equivalente (TEF), allo scopo di valutare la qualità del fiume in termini tossicologici. In Figura 26 si osserva un picco in corrispondenza della Stazione 3; l'incremento permane anche se si riportano le concentrazioni totali di IPA in TEFs, ad indicare una effettiva compromissione tossicologica della qualità del fiume in corrispondenza di questo punto di campionamento.

4.5.3 Ftalati

Gli esteri dell'acido ftalico sono una famiglia molto estesa di composti chimici che presentano scarsa solubilità in acqua, elevata solubilità in solventi organici e temperatura di ebollizione e tensione di vapore assai variabile in dipendenza della lunghezza delle catene alchiliche del gruppo estere.

La lipofilicità di questa classe di composti, espressa attraverso il logaritmo



del coefficiente ottanolo/acqua ($\log K_{ow}$), varia da 1,46 per il dietilftalato a 13,1 per il bis-2-etilesilftalato ad indicare che la capacità di accumularsi nei tessuti grassi cresce al crescere della lunghezza della catena alchilica [Birkett e Lester, 2003].

Alcuni ftalati esibiscono un'attività estrogenica, che, sebbene sia da 6 a 7 ordini di grandezza più bassa di quella del 17- β -estradiolo (composto di riferimento avente potenziale estrogenico unitario), deve essere valutata alla luce delle elevate concentrazioni con cui questi composti sono presenti nelle matrici ambientali ed alimentari. Gli ftalati per i quali l'estrogenicità è documentata, esibiscono un potenziale estrogenico che varia nell'ordine: butilbenzilftalato>di-n-butilftalato>di-iso-butilftalato>di-n-eptilftalato>di-iso-nonilftalato, mentre il di-2-etilesilftalato (DEHP), in prove *in vitro*, non ha mostrato alcuna attività estrogenica [Birkett e Lester, 2003]. Alcuni studi *in vivo*, condotti su cavie indicano, per altro, che l'esposizione continuata a DEHP (oltre che ad altri ftalati tra cui quelli su menzionati) produce effetti negativi sul sistema riproduttivo quali l'atrofia dei testicoli e l'infertilità [Health Care Without Harm, 2002]. Inoltre, una relazione tra esposizione prenatale a ftalati e conseguenze sullo sviluppo dei caratteri sessuali del neonato è stata recentemente messa in evidenza [Swan et al. 2005].

Analogamente a quanto visto per gli IPA, la IARC, ha classificato alcuni ftalati, quali il bis-2-etilesil, il butilbenzil e il dietilftalato come possibili cancerogeni grazie a studi *in vitro* in cui è stata osservata la crescita di cellule malate dopo esposizione ai suddetti composti [Birkett e Lester, 2003; Keith, 1997].

Gli ftalati vengono largamente utilizzati in numerose applicazioni di tipo



industriale. Approssimativamente il 90% della loro produzione globale (produzione mondiale nel 1993: circa 5 milioni di tonnellate) [Danish EPA, 1993] è impiegato come agente plastificante nella sintesi del polivinil cloruro (PVC) flessibile [Bizzarri et al., 2000]. Il restante 10% è utilizzato nei più svariati settori industriali, quali quello della produzione di adesivi, lubrificanti, vernici, inchiostri, fluidi dielettrici, detergenti, prodotti cosmetici e farmaceutici [Blount et al., 2000; Center for Disease Control and Prevention, 2001; Chlorine Chemistry Council, 2002; Houlihan et al., 2000]. Tra gli ftalati impiegati per le applicazioni suddette il DEHP risulta quello più diffusamente utilizzato, seguito da altri esteri a catena lineare o ramificata quali il di-n-butilftalato (DNBP), il di-isobutilftalato (DIBP), il butil benzilftalato (BBP) ed il di-isononilftalato (DINP).

Il larghissimo impiego del PVC flessibile e di tutti gli altri prodotti industriali che contengono ftalati ha portato ad una loro diffusa contaminazione ambientale. Essi sono stati infatti ritrovati nell'aria, nelle acque di fiume ed in quelle marine, nel suolo e nei sedimenti, sia in zone industrializzate sia in aree remote [Staples et al., 1997; Del Bubba et al., 2002; Cincinelli et al., 2005]. In Italia, studi eseguiti su acque di fiume e di lago e sui relativi sedimenti hanno mostrato una presenza significativa di questi composti. In particolare, nei vari tipi di acque superficiali analizzate, sono state ritrovate concentrazioni di ftalati totali comprese tra 1.0 e 45.9 $\mu\text{g/L}$; l'analisi dei sedimenti, inoltre, ha evidenziato fattori di arricchimento in questa matrice compresi tra 10 e 100 $\mu\text{g/L}$ [Vitali et al., 1997]. Tali valori indicano nei sedimenti la matrice finale di accumulo degli ftalati, in accordo con le loro caratteristiche di scarsa polarità. Concentrazioni di ftalati totali dello stesso ordine di grandezza (pari a 28 $\mu\text{g/L}$) sono state determinate



nell'effluente dell'impianto di depurazione di Prato [Lepri et al., 1997], mentre nell'aerosol raccolto sopra le vasche di ossidazione biologica del medesimo impianto sono state ritrovate concentrazioni di ftalati totali comprese tra 150 e 370 ng/m³ [Masi et al., 1999]. Livelli di concentrazione di ftalati più elevati di alcuni ordini di grandezza sono stati determinati nell'aria "indoor" [Meek e Chan, 1994], indicando il contributo della cessione dei prodotti plastici di arredamento alla contaminazione delle atmosfere interne agli edifici. Tra gli ftalati identificati nelle suddette ricerche, il DEHP risulta essere quello più abbondante, in accordo con le quantità in assoluto più elevate che ne caratterizzano la produzione e l'impiego industriale.

Da sottolineare, inoltre, che gli ftalati sono stati anche determinati nei più svariati tipi di materiali utilizzati per il confezionamento dei cibi [Wallace, 1999].

Il D.M. 367/2003 prevede obiettivi di qualità per il solo DEHP nelle acque superficiali pari a 1 µg/L al 2008 ed a 300 ng/L al 2015.

Nelle tabelle 29-32 sono riportate le concentrazioni (µg/L) degli ftalati ritrovati nei campioni di acqua (incluso il particolato) e di sedimenti raccolti lungo il fiume Greve nelle sei stazioni di campionamento.

Tabella 29 - Concentrazioni degli ftalati ritrovati in campioni di **acqua** (incluso il particolato) lungo il Fiume Greve il giorno 20 settembre 2005.

Composto	Concentrazione (µg/L)					
	st1	st2	st3	st4	st5	st6
di-iso-butilftalato	0,23	0,40	0,10	0,01	0,06	0,12
di-n-butilftalato	0,03	0,04	0,01	0,06	0,02	0,03
di-n-esilftalato	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	0,02	s.l.r.	s.l.r.
butil benzilftalato	s.l.r.	0,01	0,02	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
Totale ftalati	0,26	0,45	0,14	0,09	0,08	0,15



Tabella 30 - Concentrazioni degli ftalati ritrovati in campioni di **acqua** (incluso il particolato) lungo il Fiume Greve il giorno 24 ottobre 2005.

Composto	Concentrazione ($\mu\text{g/L}$)					
	st1	st2	st3	st4	st5	st6
di-iso-butilftalato	0,21	0,12	s.l.r.	s.l.r.	0,73	0,22
di-2-etil esilftalato	s.l.r.	2,23	s.l.r.	0,12	5,99	s.l.r.
Totale ftalati	0,21	2,35	s.l.r.	0,12	6,72	0,22

Tabella 31 - Concentrazioni degli ftalati ritrovati in campioni di **acqua** (incluso il particolato) lungo il Fiume Greve il giorno 21 novembre 2005.

Composto	Concentrazione ($\mu\text{g/L}$)					
	st1	st2	st3	st4	st5	st6
di-iso-butilftalato	0,54	0,31	0,11	0,11	0,23	0,11
di-n-butilftalato	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	0,02	s.l.r.	0,02
butil benzilftalato	s.l.r.	s.l.r.	0,01	s.l.r.	0,01	s.l.r.
di-2-etil esilftalato	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	0,05
Totale ftalati	0,54	0,31	0,12	0,13	0,24	0,18

Tabella 32 - Concentrazioni degli ftalati ritrovati in campioni di **sedimenti** lungo il Fiume Greve il giorno 20 settembre 2005.

Composto	Concentrazione ($\mu\text{g/kg}$)					
	st1	st2	st3	st4	st5	st6
di-iso-butilftalato	73,3	73,8	104,0	119,0	30,2	141,4
di-n-butilftalato	10,0	9,7	244,1	20,7	11,3	19,4
di-n-esilftalato	s.l.r.	0,5	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
butil benzilftalato	1,4	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.
di-2-etil esilftalato	47,2	45,2	17,5	52,5	16,4	65,9
di-n-decilftalato	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	s.l.r.	1,3	s.l.r.
Totale ftalati	131,9	129,1	365,6	192,1	59,3	226,8



Le concentrazioni totali degli ftalati nei campioni di acqua sono molto diverse tra loro in quanto si passa da valori al di sotto del limite di rivelabilità per la Stazione 3, nel campionamento del 24 Ottobre, a un contenuto totale di ftalati pari a $6,72 \mu\text{g/L}$ per la Stazione 5 nella stessa data.

Il contenuto medio di ftalati determinato nei campioni del fiume Greve è pari a $0,68 \mu\text{g/L}$ ed è in accordo con quello ritrovato nel fiume Sava in Croazia ($3,36 \mu\text{g/L}$) e nel fiume Ebro in Spagna ($0,96 \mu\text{g/L}$) [Mihovec-Grdic et al., 2002; Penalver et al., 2000]. Le concentrazioni determinate per il fiume Greve risultano, tuttavia, inferiori a quelle riportate in uno studio condotto su fiumi del centro Italia da Vitali nel 1997 (concentrazioni di ftalati totali comprese tra 1.0 e $45.9 \mu\text{g/L}$).

Tra gli ftalati ricercati il di-n-pentil ed il di-n-decilftalato non sono stati mai ritrovati, mentre in molti campioni sono stati determinati il di-n-butyl, il di-iso-butylftalato, il butyl benzil (BBP) ed il di-2-etil esilftalato (DEHP).

Rispetto agli obbiettivi di qualità previsti dal D.M. 367/2003 per le acque superficiali è da rilevare che, nei campioni prelevati il giorno 24/10/2005 (vedi Tabella 30), il DEHP è stato ritrovato a concentrazioni nettamente superiori nella Stazione 2 ($2,23 \mu\text{g/L}$) e nella Stazione 5 ($5,99 \mu\text{g/L}$).

In Figura 27 sono riportate le concentrazioni totali degli ftalati determinate lungo il corso del fiume Greve nei tre profili di acqua ed in quello relativo ai sedimenti.

I profili relativi ai campioni di acqua presentano andamenti diversi: sono evidenti i picchi di concentrazione in corrispondenza della Stazione 2 per i campioni del 20 Settembre e del 24 ottobre ($0,45$ e $2,35 \mu\text{g/L}$, rispettivamente) e della Stazione 5 per il campionamento del 24 Ottobre



(6,72 $\mu\text{g/L}$).

Nei campioni di sedimento sono presenti tutti gli ftalati ricercati, ad eccezione del di-n-pentil e le concentrazioni totali risultano più elevate, rispetto a quelle determinate nei campioni di acqua (vedi Tabella 32). Tale comportamento è in accordo con la scarsa polarità di questi composti, che ne facilita l'arricchimento nei sedimenti rispetto alla matrice acquosa. I risultati da noi ottenuti sui campioni di sedimento (59,3-365,6 $\mu\text{g/Kg}$) sono superiori rispetto a quelli riportati in letteratura per fiumi italiani (10-100 $\mu\text{g/Kg}$) [Vitali, 1997], anche se appaiono dello stesso ordine di grandezza.

Per valutare la qualità del fiume in termini tossicologici, il profilo per i sedimenti, analogamente a quanto fatto per gli IPA, è stato espresso sia come concentrazione totale di ftalati (Figura 27, colore blu) sia in termini di DEHP equivalente (Figura 27, colore arancio).

L'andamento mostra un picco molto accentuato in corrispondenza della Stazione 3, sia per le concentrazioni totali espresse in $\mu\text{g/Kg}$ sia per quelle espresse in DEHP equivalenti. Questo indica una effettiva compromissione tossicologica della qualità del corpo idrico in corrispondenza di questa Stazione.

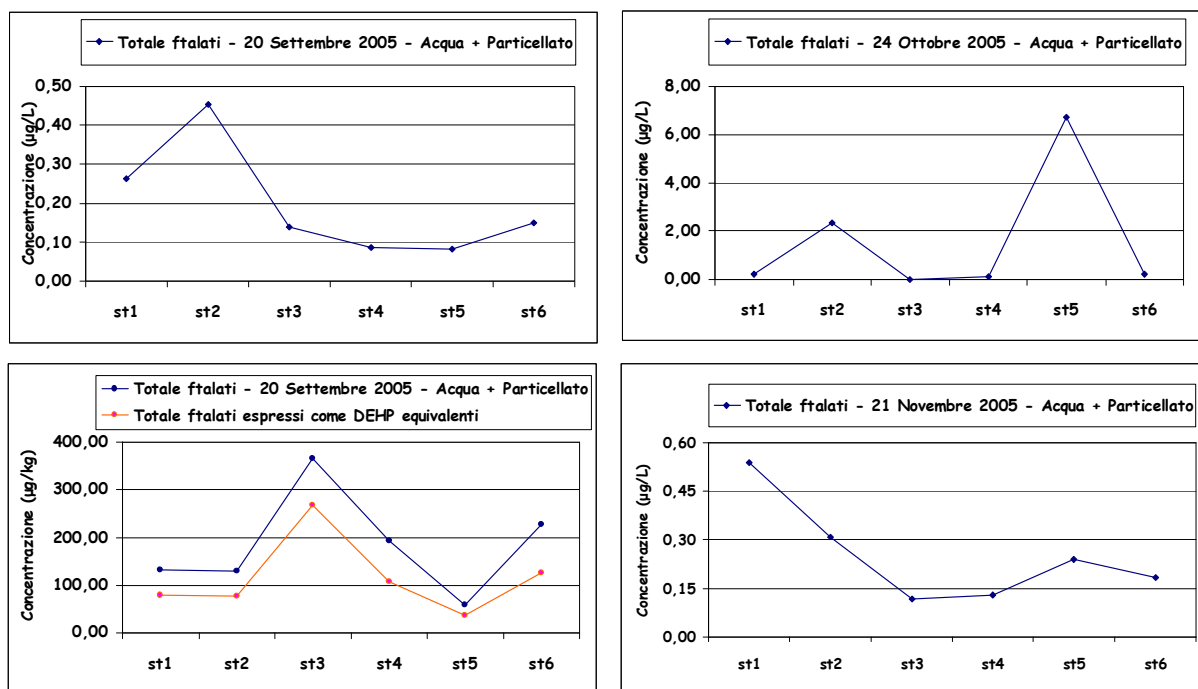


Figura 27 - Andamento delle concentrazioni degli ftalati totali nei campioni di acqua e di sedimento raccolti lungo il Fiume Greve. Il profilo dei sedimenti è espresso sia come ftalati totali sia come DEHP equivalenti.

4.5.4 Alfa esaclorocicloesano (α -HCH) e gamma esaclorocicloesano (γ -HCH o lindano)

Tra i composti organoclorurati, particolare rilevanza hanno ancora gli isomeri dell'esaclorocicloesano in quanto possono essere presenti nelle matrici ambientali, sia a causa del loro utilizzo in loco, sia in conseguenza di fenomeni di trasporto globale da aree del pianeta caratterizzate da clima caldo, dove questi composti sono ancora ampiamente utilizzati.

Il D.M. 367/2003 stabilisce i seguenti obiettivi di qualità:

- α -HCH - 2 ng/L (2008); 0,2 ng/L (2015)
- γ -HCH - 10 ng/L (2008); 1 ng/L (2015).

I valori da noi determinati nelle acque superficiali del fiume Greve risultano



compresi tra 2 e 7 pg/L per l' α -HCH e tra 15-28 pg/L per il γ -HCH. Tali valori sono nettamente inferiori agli obiettivi di qualità previsti per questi composti dal D.M. 367/2003 al 2015.

Al fine di individuare l'origine degli isomeri dell'HCH determinate nelle acque superficiali del fiume Greve, è utile riportare il rapporto α/γ .

In Figura 28 sono riportati a confronto i dati del rapporto α/γ HCH determinati nei campioni di acqua superficiale prelevati nel fiume Greve, in corrispondenza delle varie stazioni, rispetto a quelli presenti in letteratura per campioni di acqua di fiume o di mare. Vi sono differenze notevoli tra i livelli di contaminazione ambientale da γ -HCH e da HCH tecnico misurati in Europa e nei Paesi in via di sviluppo quali, ad esempio, l'India e la Cina. Infatti, mentre il Canada, gli Stati Uniti ed alcuni paesi europei hanno bandito l'utilizzo della miscela tecnica in favore del lindano puro, in India ed in generale nell' Asia, sono ancora utilizzate grandi quantità di HCH tecnico, composto da una miscela di 8 isomeri tra cui il 65-70% di α -HCH, il 5-12% di β -HCH, il 14-15% di γ -HCH. I valori riportati in Figura 28 sembrano confermare questo assunto.

Il valore medio del rapporto α/γ HCH relativo ai campioni prelevati negli Stati Uniti tra il 2000 e il 2001, indica una sorgente locale di lindano abbinata ad un trasporto transfrontaliero di questo composto via atmosfera. La presenza di questi composti nel continente antartico è spiegata dal modello della distribuzione globale proposto da Wania e Mackay (1996), secondo il quale POPs aventi determinate proprietà chimico-fisiche tendono ad accumularsi negli ambienti polari.

Il valore medio di 2,4 trovato per i campioni di acqua superficiale prelevati in un fiume dell'India nel 2005 evidenzia il fatto che gli esaclorocicloesani



sono ancora largamente usati nel paese sia come miscela tecnica che come Lindano. In questa situazione nel fiume indiano sono state determinate concentrazioni molto elevate di ambedue gli isomeri (vedi Figura 28).

In Italia, dove l'utilizzo del lindano è stato bandito per usi agricoli fin dal 1978 e dove questo composto è attualmente presente, in concentrazioni fino al 3%, in soli 21 prodotti autorizzati dopo l'entrata in vigore del D.L. 194/1995 che ne ha limitato la concentrazione (sistema informativo sanitario del Ministero della Sanità, <http://www.sanita.it/sanita/sis.htm>, ultima consultazione del 5/4/2001), si può supporre che la presenza dei due isomeri nelle acque superficiali, per altro a livelli molto bassi, sia da imputare principalmente alle deposizioni atmosferiche.

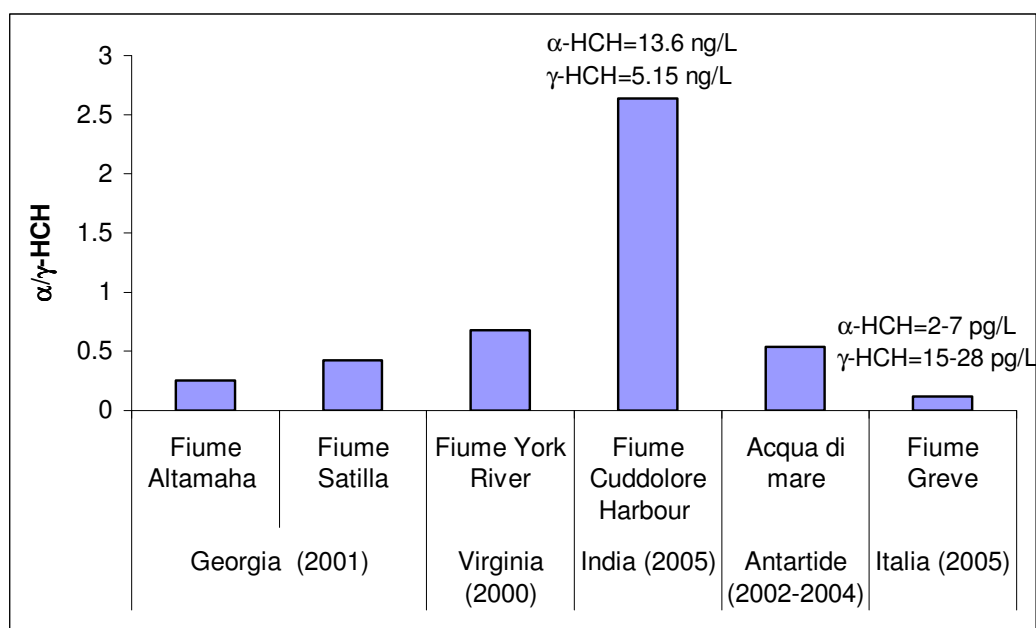


Figura 28 - Confronto fra i rapporti α/γ HCH riscontrati nei campioni di acqua superficiale prelevati nel fiume Greve, rispetto a quelli riportati in letteratura per campioni di acqua di fiume e di mare.

Il Responsabile Scientifico della Ricerca

Dott. Massimo Del Bubba



5 BIBLIOGRAFIA

- Anfuso F., Augugliaro V., Ceraulo R., Loddo V., Marci G., Messina S., Natoli S., Orecchio A., Palmisano L., Schiavello M. e Sclafani A. (1998) - "Analytical assessment of Oreto river water and photocatalytic degradation tests of dissolved organic pollutants", *Annali di Chimica (Rome, Italy)*, Vol. 88, 483-494.
- Apostoli P., Cassano F., Clonfero E., Dell'Olmo M., Fiorentino M. L., Iazzotti A., Minoia C., Ravanello S. e Valerio F. (1997) - "Tossicologia e prevenzione dei rischi da esposizione professionale a idrocarburi policiclici aromatici II. Tossicologia. Valutazione dell'esposizione. Monitoraggio ambientale e biologico". *Giornale Italiano di Medicina del Lavoro ed Ergonomia*, Vol. 19 (4), 137-151.
- ARPAT, Analisi condotte nel territorio fiorentino nell'anno 2003.
- Arthur J. W., West C. W., Allen K. N. e Hedtke S. F. (1987) - "Seasonal toxicity of ammonia to invertebrate species", *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, Vol. 38(2), 324-331.
- Bedair H. M. e Hamid T. (1992) - "Dissolved and particulate-adsorbed hydrocarbons in the waters of Shatt al-Arab River Iraq", *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 61 (3-4), 397-408.
- Binet S., Pfohl-Leszkowicz A., Brandt H., Lafontaine M. e Castegnaro M. (2002) - "Bitumen fumes: review of work on the potential risk to workers and the present knowledge on its origin", *The Science of the Total Environment*, Vol. 300, 37-49.
- Børset A. e Ramdahl T. (1985) - "Sources and emission of PAH " in *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Vol. 2*, Eds. Marcel Dekker Inc.



- Birkett J.W. e Lester J.N. (2003) - "Endocrine Disrupters in Waste Water and Sludge Treatment Process "; Lewis Publishers; IWA Publishing.
- Bizzarri S. N., Oppenberg B. e Isikawa Y. (2000) - "Plasticizers" Chemical Economics Handbook.
- Blount B. C., Silva M. J., Caudill S. P., Needham L. L., Pirkle J. L., Sampson E. J., Lucier G. W., Jackson R. J. e Brock J. W. (2000) - "Levels of seven urinary phthalate metabolites in a human reference population", *Environmental Health Perspectives*, Vol. 108, 972-982.
- Breivik J., Pauyna J. M. e Munch J. (1999) - "Use of α - β and γ -esaclorociclohexane in Europe, 1970-1996", *The science of the Total Environment*, Vol. 239, 151-163.
- Broman D., Colmsjo A., Ganning B., Naf C., Zebuhr Y. e Ostamn C. (1987) - "Fingerprinting petroleum hydrocarbons in bottom sediment, plankton, and sediment trap collected seston", *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 18 (7), 380-388.
- Campo L., Addario L., Buratti M., Scibetta L., Longhi O., Valla C., Cirila P. E., Martinotti I, Foà V. e Fustinoni S. (2005) - "Biological monitoring of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons by determination of unmetabolized compounds in urine", *Toxicology Letters* (in press).
- Cao Z., Wang Y., Ma Y., Xu Z., Shi G., Zhuang Y. e Zhu T. (2005) - "Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in reclaimed water and surface water of Tianjin, China", *Journal of Harzadous Materials A*, Vol. 122, 51-59.



- Cellino Legittimo P., Del Panta S. e Pantani F. (1991) - "Assessment of the quality the river Arno in the area of Florence, Italy", *Chemistry and Ecology*, Vol. 5, 185-195.
- Cellino Legittimo P., Ghirlandini L. e Pantani F. (1986) - "Problemi igienici nell'approvvigionamento idrico di un piccolo comune", *Rivista italiana d'igiene* n. 4-6, 191-198.
- Cellino Legittimo P., Iozzelli P. e Pantani F. (1992) - "Sulla qualità delle acque del fiume Bisenzio" *Rivista italiana d'igiene* n. 3-4, 171-177.
- Center for Disease Control and Prevention (2001) - "National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals".
- Chen B., Mai B., Duan J., Luo X., Yang Q., Sheng G. e Fu J. (2005) - "Concentration of alkylphenols in sediments from the Pearl River estuary and China Sea, South China", *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 50 (9), 993-997.
- Chen B., Xuan X., Zhu L., Wang J., Gao Y., Yang K., Shen X. e Lou B. (2004) - "Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China", *Water Research*, Vol. 38, 3558-3568.
- Chlorine Chemistry Council (2002) - "PVC in building and construction".
- Cincinelli A., Mandorlo S., Dickhut R. M. e Lepri L. (2003) - "Particulate organic compounds in the atmosphere surrounding an industrial area of Prato (Italy)", *Atmospheric Environment*, Vol. 37, 3125-3133.



- Cincinelli A., Stefani A., Seniori Costantini S. e Lepri L. (2004) - "Characterisation of n-alkanes and PAHs in PM 10 Samples in Prato (Italy)", *Annali di Chimica (Rome, Italy)*, Vol. 94, 281-293.
- Clark R. C. e Blumer M. (1967) - "Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment", *Limnology and Oceanography*, Vol. 12 (1), 79-87.
- Colombo J. C., Pelletier Ch., Brochu A., Khalil M. e Catoggio J. A. (1989) - "Determination of hydrocarbons sources using n-alkanes and polyaromatic hydrocarbons distribution indexes. Case study- Rio de La Plata Estuary, Argentina", *Environmental Science and Technology*, Vol. 23, 888-894.
- Colombo J. C., Pelletier E., Brochu C. e Khalil M., (1989) - "Determination of hydrocarbons sources using n-alkanes and polyaromatic hydrocarbon distribution indices. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina", *Environmental Science and Tecnology*, Vol. 23, 888-894.D. M. 152/99.
- D. L. 194/1995
- D. P. R. 24 maggio 1988, n. 236.
- Danish Environmental Protection Agency (1995) "Male reproductive health and environmental chemicals with estrogenic effects".
- Del Bubba M., Raffaelli M., Sforzi A., Bartolozzi L. e Lastrucci L. (2004) - "Studio della componente naturale dei tratti del fiume Arno di competenza della provincia di Arezzo, oggetto di interventi di regimazione delle acque".
- Del Bubba M., Zanieri L., Galvan P., Donzelli G. P., Checchini L. e Lepri L. (2005) - "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons



(PAHs) and total fats in human milk", *Annali di Chimica* (Rome, Italy), Vol. 95, 629-641.

- Dennis M. J., Massey R. C., McWeeny D. J., Larsson B., Eriksson A. e Sahlberg G. (1984) - "Comparison of a capillary gas chromatographic and a high-performance liquid chromatographic method of analysis for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in food", *Journal of Chromatography*, Vol. 285, 127-133.
- Doong R. e Lin Y. (2004) - "Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan", *Water Research*, Vol. 38, 1733-1744.
- Fernandez P., Grimalt J. O. e Vilanova R. M. (2002) - "Atmospheric gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in high mountain regions of Europe", *Environmental Science and Technology*, Vol. 36, 1162-1168.
- Floccia M., Risotti G. e Sanna M. - "Dizionario dell'inquinamento. Cause, effetti, rimedi, normativa". Ed. La Nuova Italia, Roma (1985).
- Forehand J. B., Dooly G. L. e Moldoveanu S. C. (2000) - "Analysis of polycyclic hydrocarbons, phenols and aromatic amines in particulate phase cigarette smoke using simultaneous distillation and extraction as a sole sample clean-up step", *Journal of Chromatography A*, Vol. 898, 111-124.
- Gambaro A., Manodori L., Moret I., Capodoglio G. e Cescon P. (2004) - "Transport of gas-phase Polycyclic aromatic hydrocarbons to the Venice Lagoon", *Environmental Science and Technology*, Vol. 38, 5357-5364.



- Gearing P., Gearing T. F. e Lytle J. S. (1976) - "Hydrocarbons in 60 north-east gulf of Mexico sediments: a preliminary survey", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 40, 1005-1007.
- Ghetti P. F. (1986) - *Manuale di applicazione. I macroinvertebrati nell'analisi dei corsi d'acqua. Indice Biotico E.B.I. (modif. Ghetti); Ed. Provincia Autonoma di Trento - Stazione Sperimentale Agraria Forestale - Servizio Protezione Ambiente, Trento.*
- Gmeiner G., Gartner P., Krassnig C. e Tausch H. (2002) - "Identification of various urinary metabolites of fluorene using derivatization solid-phase microextraction", *Journal of Chromatography B*, Vol. 766, 209-218.
- Gmeiner G., Stehlik G. e Tausch H. (1997) - "Determination of seventeen polycyclic aromatic hydrocarbons in tobacco smoke condensate", *Journal of Chromatography A*, Vol. 767, 163-169.
- Guenter K., Hienke V., Thiele B., Kleist E., Prast H. e Raecker T. (2002) - "Endocrine disrupting nonylphenols are ubiquitous in food", *Environmental Science and Technology*, Vol. 36 (8), 1676-1680.
- Gustafson K. E. e Dickhut R. M., (1997) - "Particle/gas concentrations and distributions of PAHs in the atmosphere of southern Chesapeake Bay", *Environmental Science & Technology*, Vol. 31, 140-147.
- Hames J. (1966) - "The toxicity of ammonia solutions to the mosquito fish (*Gambusia affinis*)", *Journal and Proceedings of the Institute of Sewage Purification*, Vol. 3, 265-271.
- Hilmy A. M., El-Domiaty N. A. e Wershana K. (1987) - "Acute and chronic toxicity of nitrite to *Clarias lazera*", *Pharmacology, Toxicology and Endocrinology*, Vol. 86C (2), 247-253.



- Houlihan J. e Wiles R. (2000) - "Does a common chemical in nail polish pose risks to human health?" Environmental Working Group.
- Hwang H. M. e Foster G. D. (2005) - "Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff flowing into the tidal Anacostia River, Washington, DC, USA", Environmental Pollution (in press).
- International Agency for Research on Cancer (IARC) Working Group: Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data. In: Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Vol. 32 (pp. 1-447). IARC (Ed), Lyone, France, 1983.
- Keith L.H. (1997) - "Environmental Endocrine Disruptors - A Handbook of Property data"; A Wiley - Interscience Publication; John Wiley & Sons.
- Koh C. H., Khim J. S., Kannan K., Villeneuve D. L., Senthilkumar K. e Giesy J. P. (2004) - "Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), biphenyls (PCBs), and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and 2,3,7,8-TCDD equivalents (TEQs) in sediment from the Hyeongsan River, Korea", Environmental Pollution, Vol. 132, 489-501.
- Lee R. G. M., Coleman P., Jones J. L., Jones K. e Lohmann R. (2005) - "Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM₁₀ from the domestic burning of coal and wood in the U. K.", Environmental Science & Technology, Vol. 39, 1436-1447.
- Lepri L., Desideri P. G. e Del Bubba M. (1997) - "Analysis of organic pollutant in a wastewater treatment plant", Annali di Chimica (Rome, Italy), Vol. 87 (5-6), 317-335.



- Li S., Oleario R. M., Banyasz J. L., Kenneth B. e Shafer K. H. (2003a) - "Gas chromatography-mass spectrometry analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in single puff of cigarette smoke", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 66, 155-163.
- Li C. T., Lin Y. C., Lee W. J. e Tsai P. J. (2003b) - "Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Carcinogenic Potencies from Cooking Sources to the Urban Atmosphere", *Environmental Health Perspectives*, Vol. 111 (4), 483-487.
- Locatelli C., Righetti A., Fabbri D. e Torsi G. (2003) - "Inorganic species in water and sediments of the Lamone and Marzeno rivers ecosystem", *Annali di Chimica (Rome, Italy)*, Vol. 93, 77-87.
- Lodovici M., Dolara P., Casalini C., Ciappellano S. e Testolin G. (1995) - "Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in the Italian diet", *Food Additives and Contaminants*, Vol. 12 (5), 703-713.
- Luglie A., Sechi N., Oggiano G., Sanna G. e Tapparo A. (2002) - "Ecological assessment of Santa Giusta Lagoon (Sardinia, Lagoon)", *Annali di Chimica (Rome, Italy)*, Vol. 92 (3), 239-247.
- Luo X. J., Chen S. J., Mai B. X., Yang Q. S., Sheng G. Y. e Fu J. M. (2006) - Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate mater and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China", *Environmental Pollution*, Vol. 139, 9-20.
- Madhavan N. D. e Naidu K. A. (1995) - "Polycyclic aromatic hydrocarbons in placenta, maternal blood, umbilical cord blood and milk of Indian women", *Human and Experimental Toxicology*, Vol. 14, 503-506.



- Manoli E., Samara C., Konstantinou I. e Albanis T. (2000) - "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of northern Greece", *Chemosphere*, Vol. 41, 1845-1855.
- Martellini T., Doumett S., Masi F., Cincinelli A., Lepri L. e Del Bubba M. (2006) - "Determination of Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) in wastewater samples from a constructed wetlands", *Annali di Chimica (Rome, Italy)* (in press).
- Maskaoui K., Zhou J. L., Hong H. S. e Zhang Z. L. (2002) - "Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong River Estuary and western Xiamen Sea, China", *Environmental Pollution*, Vol. 118, 109-112.
- Matsumoto G., Hanya T., (1981) - "Comparative study on organic constituents in polluted and unpolluted inland aquatic environments. I. Features of hydrocarbons for polluted and unpolluted waters", *Water Research*, Vol. 15 (2), 217-224.
- Mihovec-Grdic M., Smit Z., Puntaric D. e Bosnir J. (2002) - "Phthalates in Underground Waters of the Zagreb Area", *Croatian Medical Journal*, Vol. 43(4), 493-497.
- Pantani F., Legittimo P., Recanelli E. e Piccardi G. (1972) - "L'inquinamento del fiume Arno dovuto agli scarichi urbani di Firenze", *Inquinamento* n. 10, 1-8.
- Pantani F., Piccardi G., Legittimo P. e Ravanelli E. (1971) - "Sull'inquinamento idrico nel comprensorio fiorentino". *Bollettino degli ingegneri* n. 71.
- Penalver A., Pocurull E., Borrull F. e Marce R. M. - "Determination of phthalate esters in water samples by solid-phase microextraction



and gas chromatography with mass spectrometric detection", *Journal of Chromatography A*, Vol. 872, 191-201.

- Perera F. P., Tang D., Rauh V., Lester K., Tsai W. Y., Tu Y. H., Weiss L., Hoepner L., King J., Del Priore G. e Lederman S. A. (2005) - "Relationships among Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-DNA adducts, proximity to the World Trade Center, and effects on fetal growth", *Environmental Health Perspectives*, Vol. 113 (8), 1062-1067.
- Reddy M. S., Basha S., Joshi H. V. e Ramachandraiah J. G. (2005) - "Seasonal distribution and contamination levels of total PHCs, PAHs and heavy metals in coastal waters of the Alang-Sosiya ship scrapping yard, Gulf of Cambay, India", *Chemosphere*, Vol. 61, 1587-1593.
- Santodonato J. (1997) - " Review of the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons: relationship to carcinogenicity", *Chemosphere*, Vol. 34, 835-848.
- Shi Z., Tao S., Pan B., Fan W., He X. C., Zuo Q., Wu S. P., Li B. G., Cao J., Liu W. X., Xu F. L., Wang X. J., Shen W. R. e Wong P. K. (2005) - "Contamination of rivers in Tianjinn, China by polycyclic aromatic hydrocarbons", *Environmental Pollution*, Vol. 134, 97-111.
- Shia Z., Taaa S., Pana B., Fana W., Hea X. C., Zuoa Q., Wua S. P., Lia B. G., Caaa J., Liua W. X., Xua F. L., Wanga X. J., Shenb W. R. e Wong P. K. (2005) - "Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons", *Environmental Pollution*, Vol. 134, 97-111.
- Simoneit B. R. T. (1989) - "Organic matter of the troposphere-V. Application of molecular markers analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations", *Journal of Atmospheric*



- Chemistry, Vol. 8, 251-275. Smith D. J. T. and Harrison R. M. (1996) - "Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the U.K. atmosphere", *Atmospheric Environment*, Vol. 30 (4), 2513-2525.
- Svobodova Z., Machova J., Poleszczuk G., Huda J., Hamackova J. e Kroupova H. (2005) - "Nitrite poisoning of fish in aquaculture facilities with water-recirculating systems", *Acta Veterinaria Brno*, Vol. 74 (1), 129-137.
 - Swan S. H., Main K. M., Liu F., Steward S., Kruse R. L., Calafat A. M., Mao C. S., Redmon J. B., Ternand C. L., Sullivan S., Teague J. L. and the Study for Future Families Research Team (2005) - "Decrease in Anogenital Distance among Male Infants with Prenatal Phthalate Exposure", *Environmental Health Perspectives*, Vol. 113 (8), 1056-1061.
 - Telli-Karakoc F., Tolun L., Henkelmann B., Klimm C., Okay O. e Schramm K.-W. (2002) - "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) distributions in the Bay of Marmara sea: Izmit Bay", *Environmental Pollution*, Vol. 119 (3), 383-397.
 - Thurston R. V., Russo R. C. e Phillips G. R. (1983) - "Acute toxicity of ammonia to fathead minnows", *Transactions of the American Fisheries Society*, Vol. 112(5), 705-711.
 - Thurston R. V., Russo R. C. e Phillips G. R. (1983) - "Acute toxicity of ammonia to rainbow trout", *Transactions of the American Fisheries Society*, Vol. 112 (5), 696-704.



- Tilak K. S., Lakshmi S., J. e Susan T. A. (2002) - "The toxicity of ammonia, nitrite and nitrate to the fish, *Catla catla* (Hamilton)", *Journal of Environmental Biology*, Vol. 23 (2), 147-149.
- Tissot B., Califet-Debyser Y., Deroo G. e Oudin J. L. (1991). *American Association Petrol Geol. Bull.*, Vol. 55, 2177.
- Vigano L., Arillo A., Buffagni A., Camuso M., Ciannarella R., Crosa G., Falugi C., Galassi S., Gazzella L., Lopez A., Mingazzini M., Pagnotta R., Patrolecco L., Tartari G. e Valsecchi S. (2003) - "Quality assessment of bed sediments of the Po River (Italy)", *Water Research*, Vol. 37, 501-518.
- Vitali M. (1997) - "Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources - a site study in Italy", *Environment International*, Vol. 23 (3), 337-347.
- Wania F. e Mackay D. (1996) - "Tracking the distribution of persistent organic pollutants", *Environmental Science and Technology*, Vol. 30, n. 9.
- Yamagata Y. e Niwa M. (1982) - "Acute and chronic toxicity of ammonia to eel *Anguilla japonica*", *Nippon Suisan Gakkaishi*, Vol. 48, 171-176.
- Yildiz H. Y. e Banli A. C. K. (2004) - "Nitrite toxicity to crayfish, *Astacus leptodactylus*, the effects of sublethal nitrite exposure on hemolymph nitrite, total hemocyte counts, and hemolymph glucose", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 59 (3), 370-375.
- Zhang Z. L., Hong H. S., Zhou J. L. e Yu G. (2004) - "Phase association of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Minjiang River Estuary, China", *Science Total Environment*, Vol. 323, 71-86.



- Zhang Z., Huang J., Yua G. e Hong H. (2004) - "Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China", *Environmental Pollution*, Vol. 130, 249-261.
- Zhou J. B., Wang T. G., Huang Y. B., Mao T. e Zhong N. N. (2005) - "Seasonal variation and spatial distribution of Polycyclic aromatic Hydrocarbons in atmospheric PM₁₀ of Beijing, People's Republic of China", *Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 74, 660-666.
- Zhou J. L. e Maskaoui K. (2003) - "Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China", *Environmental Pollution*, Vol. 121, 269-281.
- Zou L. Y., Zhang W. e Atkiston S. (2003) - "The characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions from burning of different firewood species in Australia", *Environmental Pollution*, Vol. 124, 283-289.