arpa
agenzia regionale prevenzione e ambiente dell'emilia-romagna

è un progetto labelab

Fare i conti con l'ambiente
Rifiuti acqua energia
Ravenna 25/26/27 settembre 2013
6° EDIZIONE

Workshop H: Che acqua beviamo?

Ravenna, 25 settembre 2013

VALORI NATURALI DI FONDO E QUALITÀ DELLE ACQUE SOTTERRANEE

Marco Marcaccio

Arpa Emilia-Romagna

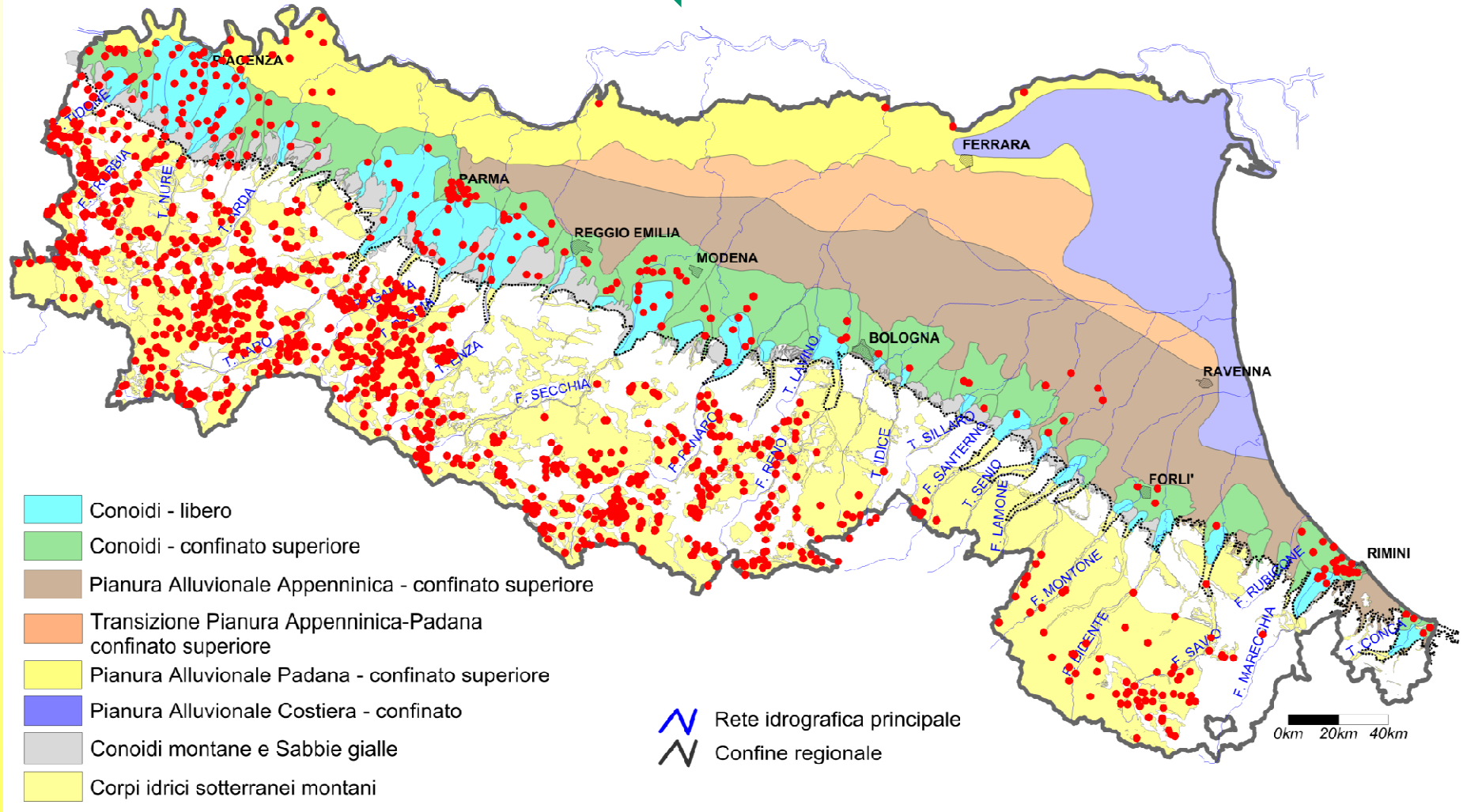
Direzione Tecnica – Area Monitoraggio e Reporting Ambientale

---

e-mail: mmarcaccio@arpa.emr.it

Punti di prelievo acque sotterranee per uso potabile

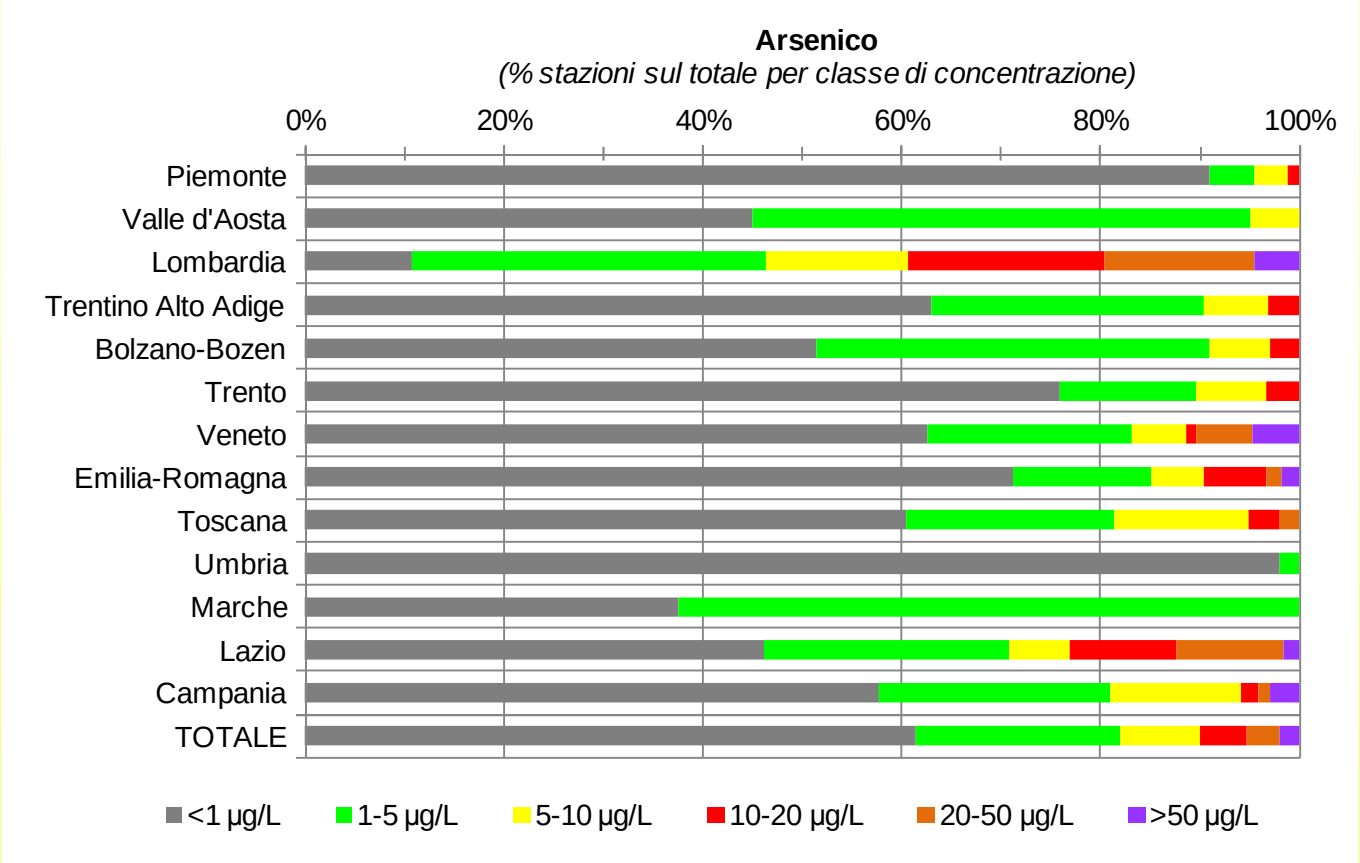
Acque di buona qualità ⇄ buono stato ambientale



Presenza di arsenico nei corpi idrici sotterranei e nelle acque potabili italiane

dal IX Rapporto Aree urbane (in stampa)

Percentuale di stazioni per classe di concentrazione di arsenico nelle acque sotterranee delle Regioni italiane (2008-2009)



Numero di Comuni interessati dalla presenza di arsenico nelle acque potabili

Lazio	LT (9)
	RM (22)
	VT (60)
Lombardia	BS (2)
	PV (2)
	LC (2)
	MN (3)
	SO (2)
	VA (3)
Toscana	AR (2)
	GR (2)
	LI (11)
	PI (2)
	SI (1)
Trentino Alto Adige	TN (4)
	BZ (6)
Umbria	TR (3)
Totale comuni	136

Sommario dei contenuti

- **Definizione** dei Valori di fondo naturale delle acque sotterranee;
- **Classificazione** dello stato delle acque sotterranee e ciclo di pianificazione;
- **Monitoraggio** delle acque sotterranee in Emilia-Romagna;

- **Metodologia** per identificare i valori di fondo naturale e valori soglia;
- **Applicazione della metodologia** ai corpi idrici sotterranei dell'Emilia-Romagna: esempi relativi a Ione Ammonio e Arsenico nei corpi idrici molto estesi arealmente;
- **Esempio** di cartografie di valori di fondo naturale per Ione Ammonio e Arsenico nelle acque sotterranee dell'Emilia-Romagna;

- **Analisi delle criticità** emerse dall'applicazione della metodologia;

- **Attività sperimentali condotte** per lo studio dei valori di fondo naturale dell'Arsenico nelle acque sotterranee.

Definizione di Valori di fondo naturale nelle acque sotterranee (Natural Background Level – NBL)

Concentrazione di una sostanza in un **corpo idrico sotterraneo** corrispondente all'assenza di alterazioni antropogeniche, o alla presenza di alterazioni estremamente limitate, rispetto a condizioni inalterate (Direttiva acque sotterranee 2006/118/CE).

Perché definire i valori di fondo naturale?

- Distinguere contesti in cui esiste una reale contaminazione antropica delle acque sotterranee, da contesti caratterizzati da condizioni naturali;
- Definire valori soglia consistenti con le caratteristiche idrogeochimiche specifiche e naturali del corpo idrico in esame, che possono essere diversi dal limite di normativa;
- **Classificare correttamente** lo stato chimico dei corpi idrici sotterranei, da cui ne conseguono le azioni o le misure di risanamento (**Pianificazione per la Tutela delle Acque sotterranee**);
- Individuare correttamente i punti di partenza per invertire le tendenze significative e durature all'aumento dell'inquinamento;
- Aggiornare il modello concettuale delle acque sotterranee anche a supporto della caratterizzazione dei siti contaminati.

Classificazione Stato corpi idrici sotterranei e Ciclo di Pianificazione

(D. Lgs. 30/2009)

Stato Quantitativo
- Buono
- Scarso

+

Stato Chimico
- Buono
- Scarso

=

Stato Complessivo
peggiore tra quant. e chimico
- Buono
- Scarso

Obiettivo da raggiungere al termine di ogni ciclo sessennale di gestione è lo stato buono per ciascun corpo idrico.

Verifica efficacia delle Misure

Direttiva acque 2000/60/CE
Direttiva acque sotterr. 2006/118/CE

Monitoraggio dei corpi idrici
- Quantitativo
- Chimico

Pianificazione:
- Piano di Gestione Distr. Idr.
- Piano di Tutela Acque

Programma di Misure e azioni finalizzate a:
- Mantenere Stato buono
- Raggiugere Stato Buono dove presente quello Scarso

Gestione della risorsa idrica e attuazione delle misure pianificate

Classificazione Stato Chimico Acque Sotterranee (SCAS)

Lo stato chimico delle acque sotterranee viene classificato, ai sensi del D.Lgs. 30/09, in **buono** o **scarso**, in funzione del superamento di standard di qualità e valori soglia definiti per diversi elementi e sostanze chimiche (tab. 2 e 3 dell'Allegato 3). Secondo la direttiva 2000/60/CE, l'obiettivo di qualità da raggiungere al 2015 è buono per tutti i corpi idrici.

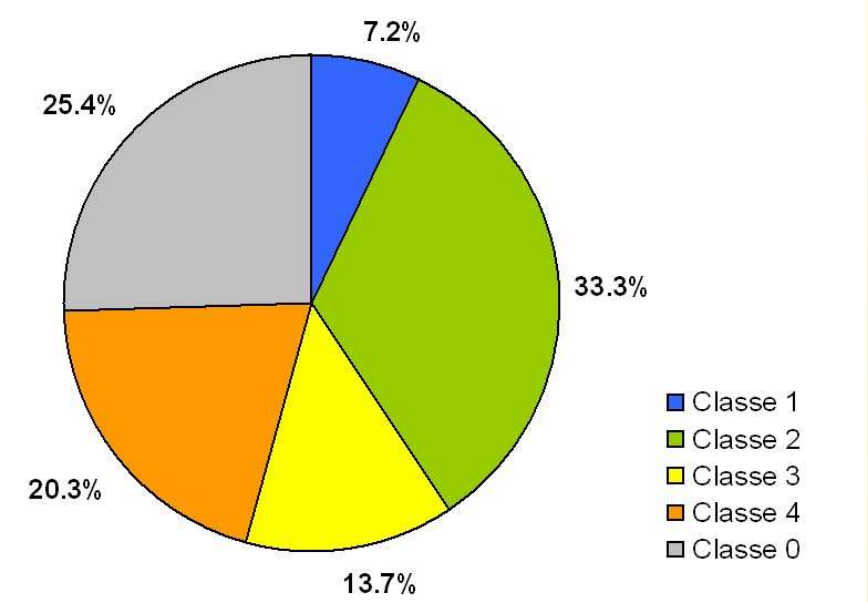
Il D.Lgs. 30/09 prevede la possibilità di indicare, per ciascun corpo idrico sotterraneo, le concentrazioni di **fondo naturale** dei parametri indicati nella tabella 3 dell'Allegato 3, qualora dovessero risultare superiori a quelli definiti nella tabella medesima. Recita infatti:

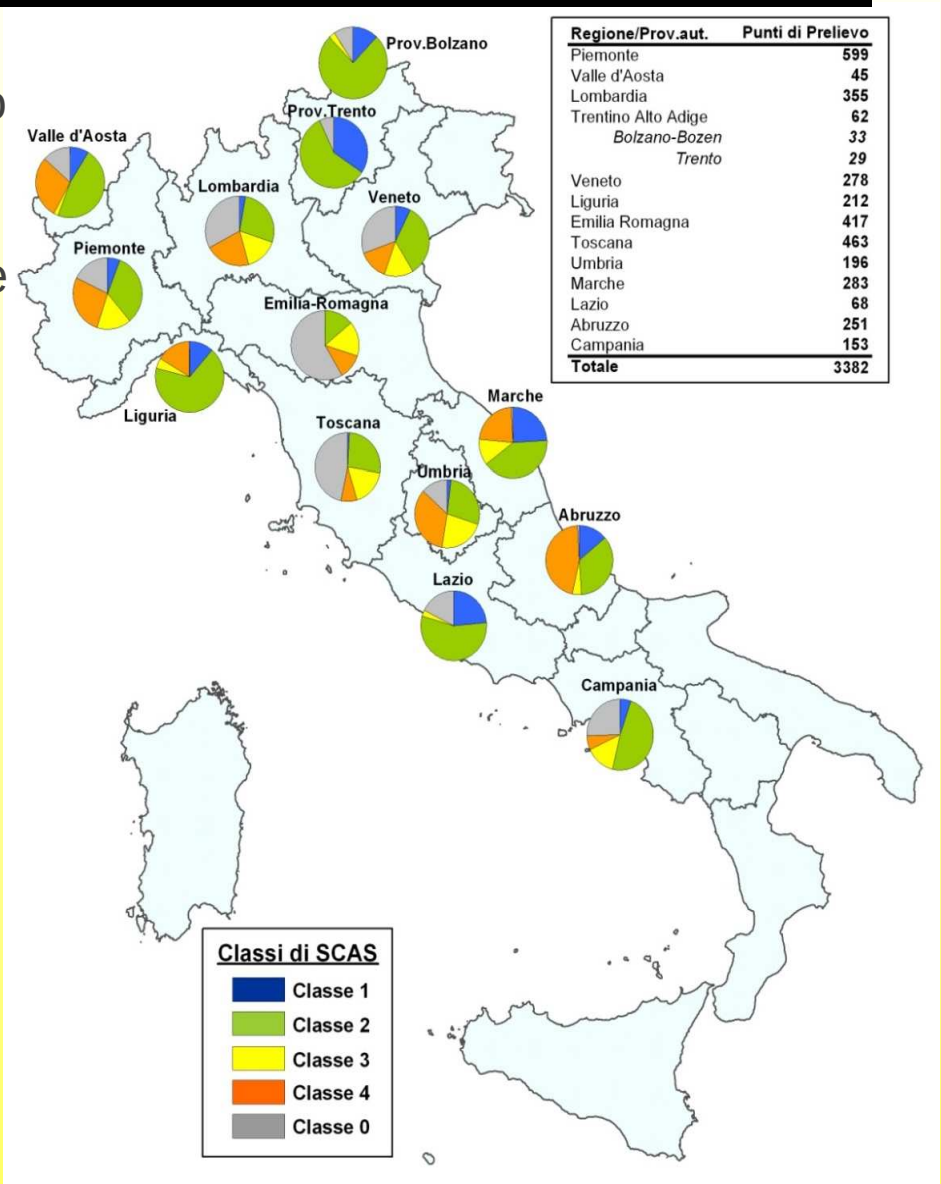
> Nei corpi idrici sotterranei in cui è dimostrata scientificamente la presenza di metalli e altri parametri di origine naturale in concentrazioni di fondo naturale superiori ai limiti fissati in tabella, tali livelli di fondo costituiscono i valori soglia per la definizione del buono stato chimico.

Se non vengono definite le concentrazioni di fondo naturale, si rischia di dover classificare in stato chimico **scarso** corpi idrici che invece sono caratterizzati naturalmente dalla presenza di questi elementi o sostanze. In questo caso, anche se la qualità delle acque è scadente per l'uso della risorsa, lo stato chimico è comunque **buono** in quanto la qualità è determinata da condizioni naturali e non da pressione antropica

SCAS - Annuario dei dati Ambientali di Ispra (dati 2008)

Le stazioni di monitoraggio in classe 0 (stato particolare per cause naturali D. Lgs. 152/99), pari a circa il 25% del totale nazionale, senza una corretta individuazione dei valori soglia per le sostanze di origine naturale, hanno elevate probabilità, con i criteri contenuti nel D.Lgs. 30/2009, di essere classificate in stato chimico "scarso".

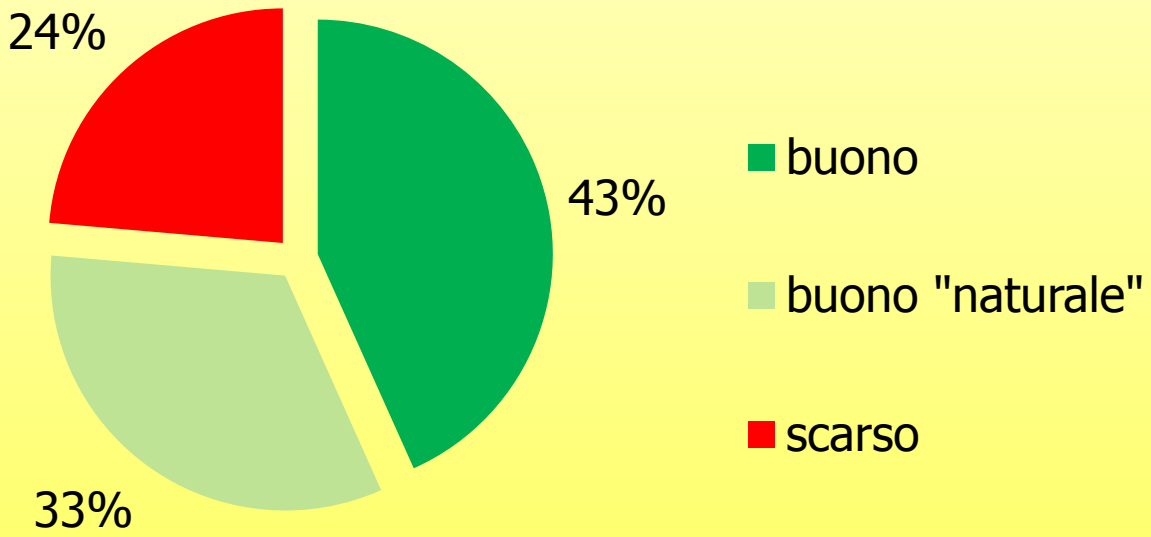




Regione/Prov.aut.	Punti di Prelievo
Piemonte	599
Valle d'Aosta	45
Lombardia	355
Trentino Alto Adige	62
Bolzano-Bozen	*33*
Trento	*29*
Veneto	278
Liguria	212
Emilia Romagna	417
Toscana	463
Umbria	196
Marche	283
Lazio	68
Abruzzo	251
Campania	153
Totale	**3382**

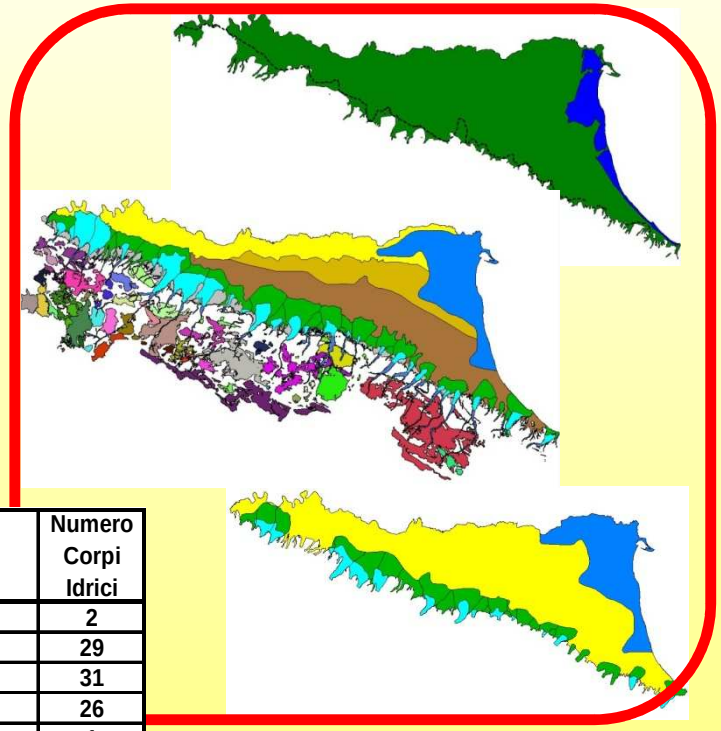
SCAS – Regione Emilia-Romagna (dati 2011)

Il monitoraggio chimico delle acque sotterranee effettuato nel 2011 in Emilia-Romagna, evidenzia che la mancata individuazione dei valori soglia per le specie chimiche di origine naturale, porterebbe ad una errata classificazione per il 33% delle stazioni di monitoraggio.



Principali novità del nuovo monitoraggio delle acque sotterranee a partire dal 2010 (DGR 350/2010)

- Nuova identificazione dei corpi idrici sotterranei
- Estensione della rete di monitoraggio agli acquiferi freatici di pianura e a quelli montani (totale 740 stazioni)
- Diversa programmazione del monitoraggio e riorganizzazione di profili analitici per lo stato chimico
- A regime il monitoraggio automatico della piezometria a supporto dello stato quantitativo

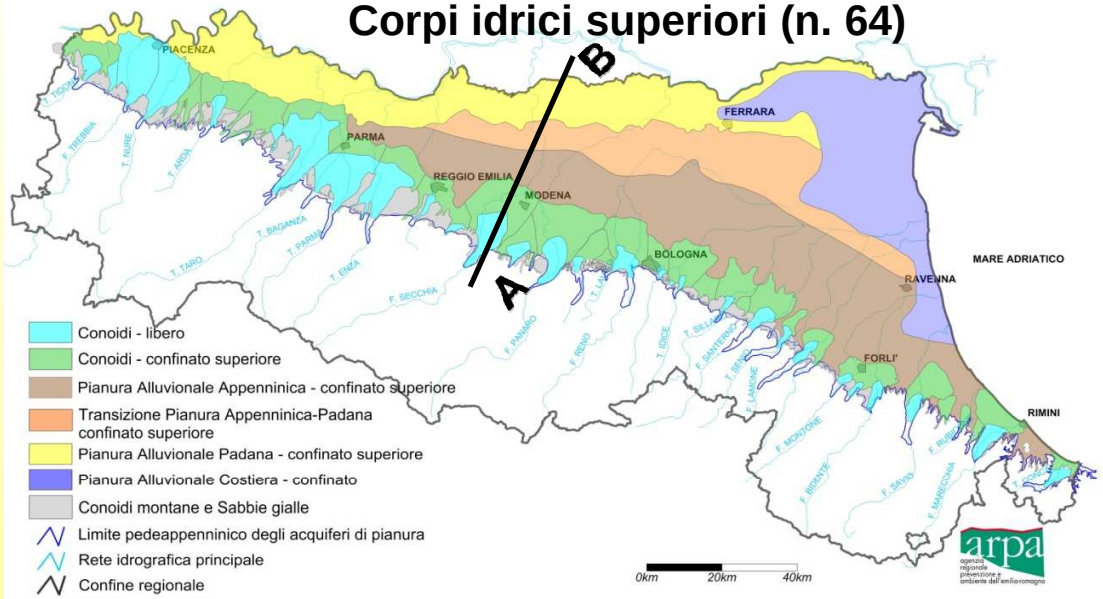


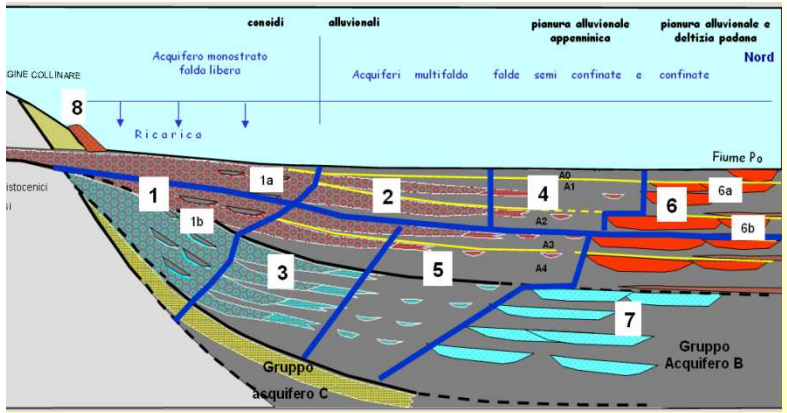
Complesso Idrogeologico	Sub-complesso Idrogeologico	Tipo Acquifero	Acquifero	Numero Corpi Idrici
DQ	DQ1	DQ1.1	Acquifero freatico di pianura	2
			Conoidi Alluvionali Appenniniche - acquifero libero	29
	DQ2	DQ2.1	Conoidi Alluvionali Appenniniche - acquiferi confinati superiori	31
			Conoidi Alluvionali Appenniniche - acquiferi confinati inferiori	26
			Pianura Alluvionale Appenninica - acquiferi confinati superiori	1
			Pianura Alluvionale Appenninica e Padana - acquiferi confinati superiori	1
			Pianura Alluvionale Padana - acquiferi confinati superiori	1
			Pianura Alluvionale Appenninica e Padana Costiera - acquiferi confinati	1
			Pianura Alluvionale - acquiferi confinati inferiori	1
DET	DET1	DET1.2	Conoidi montane e spiagge appenniniche (sabbie gialle)	2
AV	AV2	AV2.1	Depositi delle vallate appenniniche	1
LOC	LOC1	LOC1.1	Corpo idrico montano	2
		LOC1.2	Corpo idrico montano	31
	LOC3	LOC3.1	Corpo idrico montano	15
			Totale	**144**

+ 1 montano nuovi Comuni Prov. RN

Corpi idrici sotterranei di pianura dell'Emilia-Romagna (DGR 350/2010)

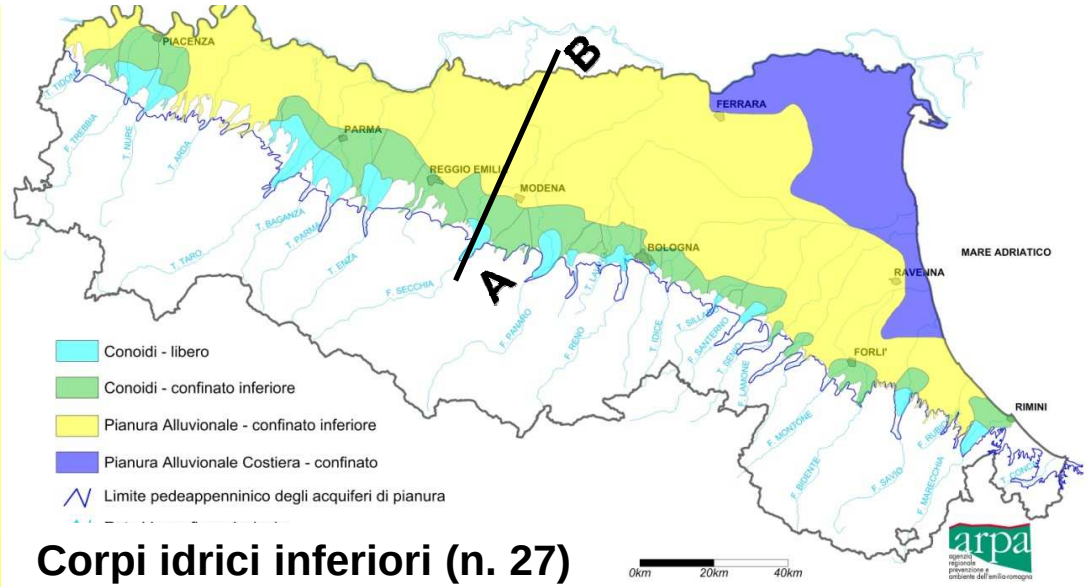
Corpi idrici superiori (n. 64)





Sezione schematica A-B

- **91 corpi idrici sotterranei profondi di pianura, distinti in superiori e inferiori**
- **riattribuzione delle stazioni di monitoraggio, attivo dal 1976, ai nuovi corpi idrici sulla base della posizione dei filtri, al fine di recuperare il maggior numero possibile di serie storiche di dati**



Corpi idrici inferiori (n. 27)

Metodologie per identificare i valori di fondo naturale

Background cRiteria for the IDentification of Groundwater thrEsholds

- BRIDGE: Progetto finanziato dalla CE per definire linee guida comuni per la stima dei NBLs.
  a) Sviluppo: 2005 – 2007; 19 Nazioni coinvolte, tra cui l'Italia;
  b) Metodo statistico globale che analizza la distribuzione delle concentrazioni senza considerare i processi idrogeochimici.
- Guidance on groundwater status and trend assessment common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) - Guidance document no. 18. Technical report - 2009 – 026.

Individuazione dei valori di fondo naturale

- **Separazione delle componenti (SC)**

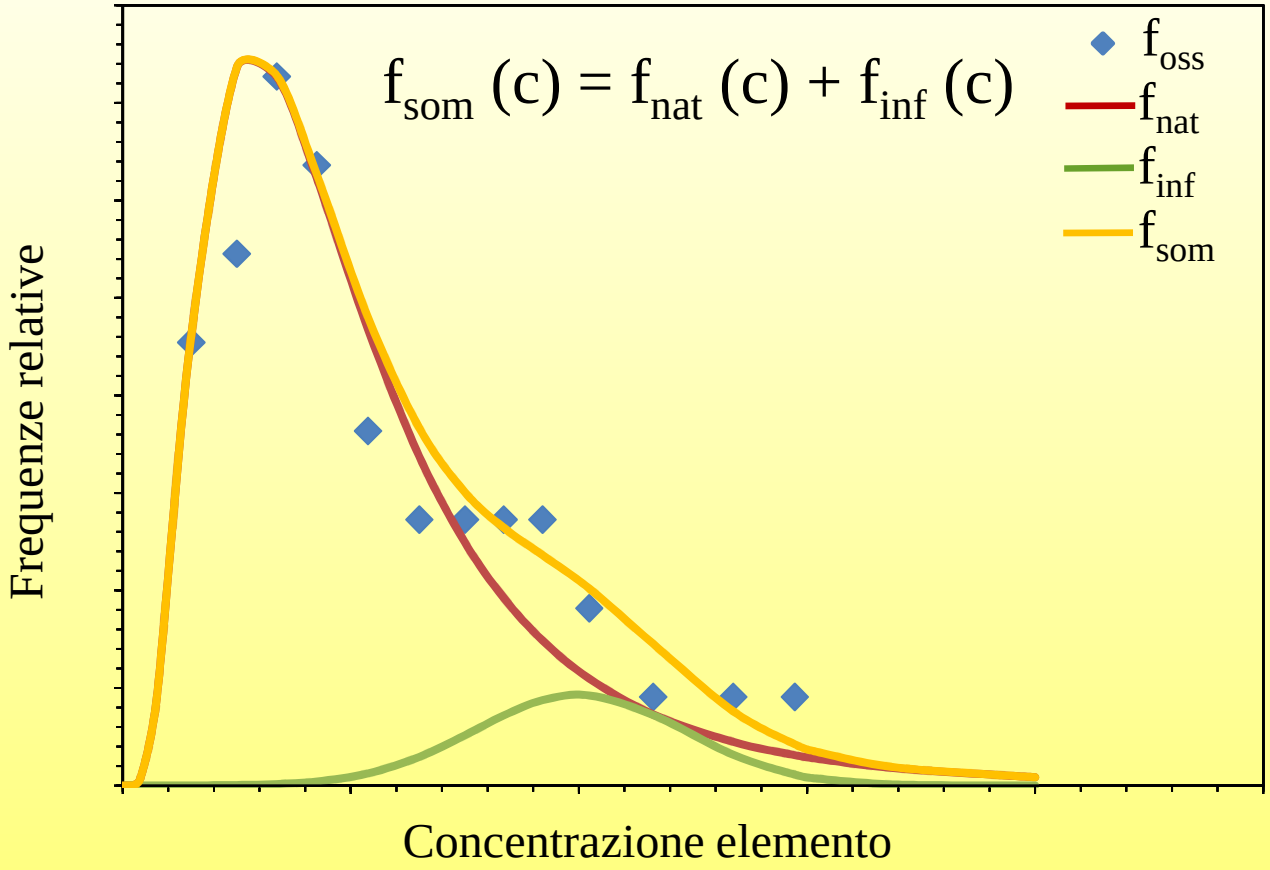
  Basata sull'idea che le diverse componenti - naturali e antropiche – possono essere distinte tramite analisi di tipo statistico.

  Applicabile nei casi in cui si ha un'elevata numerosità di dati.

- **Pre-selezione (PS)**

  Procedura semplificata applicabile da utenti non esperti e in presenza di un ridotto numero di dati.

Metodo: Separazione delle Componenti



NBL: intervallo di concentrazioni comprese tra il 10° ed il 90° percentile delle sole concentrazioni naturali (Log-Normale), [NBL_{10}, NBL_{90}].

Metodo: Pre-Selezione

Il metodo non prevede alcun adattamento di funzioni, ma solo il calcolo del 90° percentile della distribuzione delle concentrazioni rilevate nell'arco temporale disponibile.

Il valore corrispondente al 90° percentile corrisponde al **NBL**

Prima di procedere al calcolo del 90° percentile vengono esclusi dal calcolo (selezione) i campioni che sulla base della concentrazione di alcune sostanze chimiche si ritiene risentano dell'influenza antropica. Fra i criteri proposti si indicano i seguenti:

- concentrazione di cloruri > 1000 mg/L;
- concentrazione di nitrati > 10 mg/L;
- concentrazione ione ammonio > 0.5 mg/L.

Stima del Valore Soglia (TV)

Il valore soglia di ciascun corpo idrico sotterraneo è individuato in relazione allo standard di riferimento (REF) utilizzato:

- se $NBL_{90} < REF \rightarrow TV = (REF + NBL_{90}) / 2$
- se $NBL_{90} \geq REF \rightarrow TV = NBL_{90}$

Per la definizione dello stato chimico delle acque sotterranee, REF = concentrazione soglia fissata dal D.Lgs. 30/09 (tab. 3, All. 3)

Metodologia di lavoro adottata in Emilia-Romagna per individuare i valori di fondo naturale

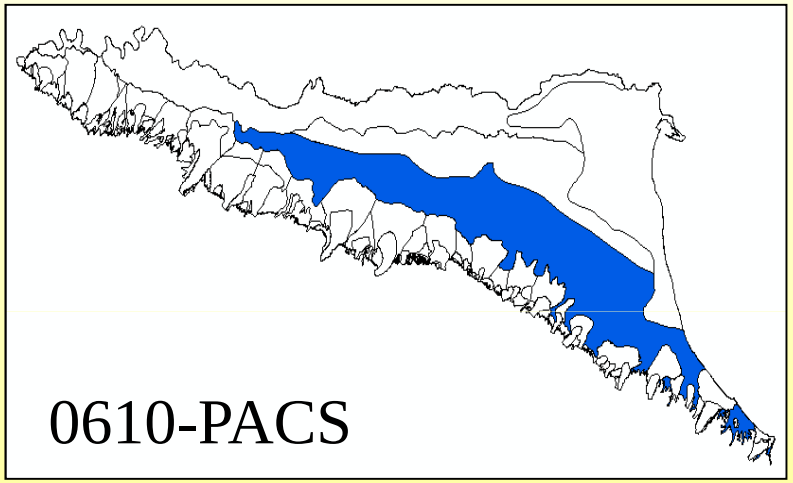
- Ricognizione dei dati pregressi di monitoraggio (1987-2008) dei soli pozzi univocamente attribuiti ai nuovi corpi idrici sotterranei profondi di pianura;
- Individuazione dei parametri chimici elencati nel D.Lgs. 30/09 di potenziale origine naturale escludendo tutti quelli di sicura origine antropica (nitrati, fitofarmaci, composti organici, ecc.);
- Per ciascun corpo idrico e per ciascuna sostanza è stata calcolata la percentuale dei superamenti del valore soglia rispetto al totale dei campionamenti effettuati;
- Le sostanze e gli elementi per i quali è stata rilevata una percentuale di superamenti superiore al 5% sono state ritenute critiche per il corpo idrico e si è proceduto ad applicare le metodologie per l'individuazione del valore di fondo naturale;
- Sui corpi idrici molto estesi arealmente si è proceduto con il metodo di separazione delle componenti, mentre su quelli meno estesi con il metodo di pre-selezione. In questo caso non si è tenuto conto del criterio di esclusione per lo ione ammonio e per i cloruri.

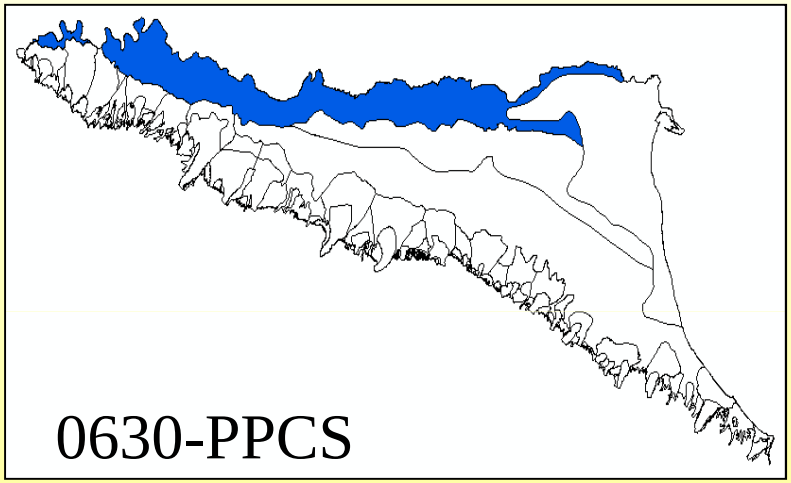
Individuazione delle sostanze chimiche di possibile origine naturale, tra quelle elencate nel D.Lgs. 30/09, potenzialmente presenti nei corpi idrici sotterranei profondi di pianura dell'Emilia-Romagna

Parametri		Valore soglia (D.Lgs. 30/09)	U.M.
Metalli	Arsenico	10	µg/L
	Cadmio	5	µg/L
	Cromo tot.	50	µg/L
	Cromo VI	5	µg/L
	Nichel	20	µg/L
	Piombo	10	µg/L
Sostanze inquinanti	Boro	1000	µg/L
	Fluoruri	1500	µg/L
	Cloruri	250	mg/L
	Solfati	250	mg/L
	Ione ammonio	0.5	mg/L

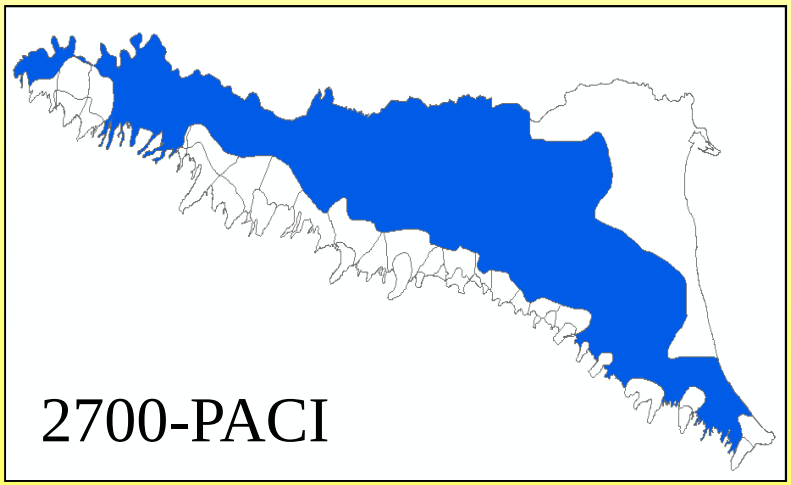
Il D.Lgs. 30/09, rispetto i precedenti decreti, non indica alcun valore soglia per **Fe, Mn, Zn e Cu**

Corpi idrici sotterranei dell'Emilia-Romagna confinati e molto estesi arealmente





Corpo idrico sotterraneo	Profondità media (m)	area (km^2)
0610 – PACS	75	2928
0630 – PPCS	65	1995
2700 – PACI	200	6934

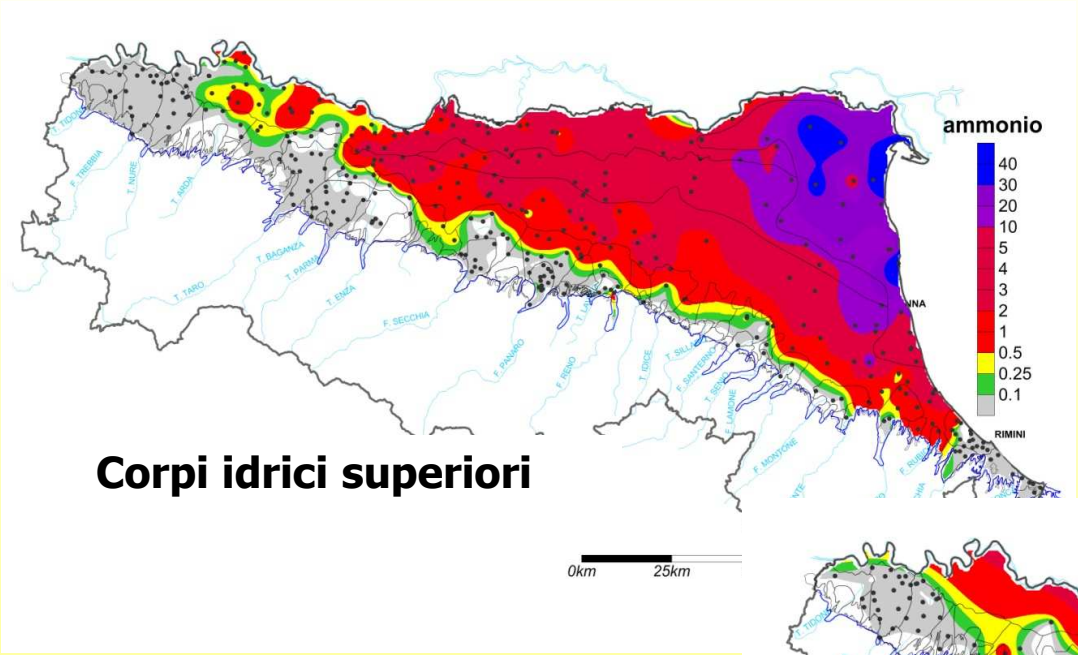


Sostanze potenzialmente critiche per il buono stato chimico dei corpi idrici sotterranei molto estesi arealmente

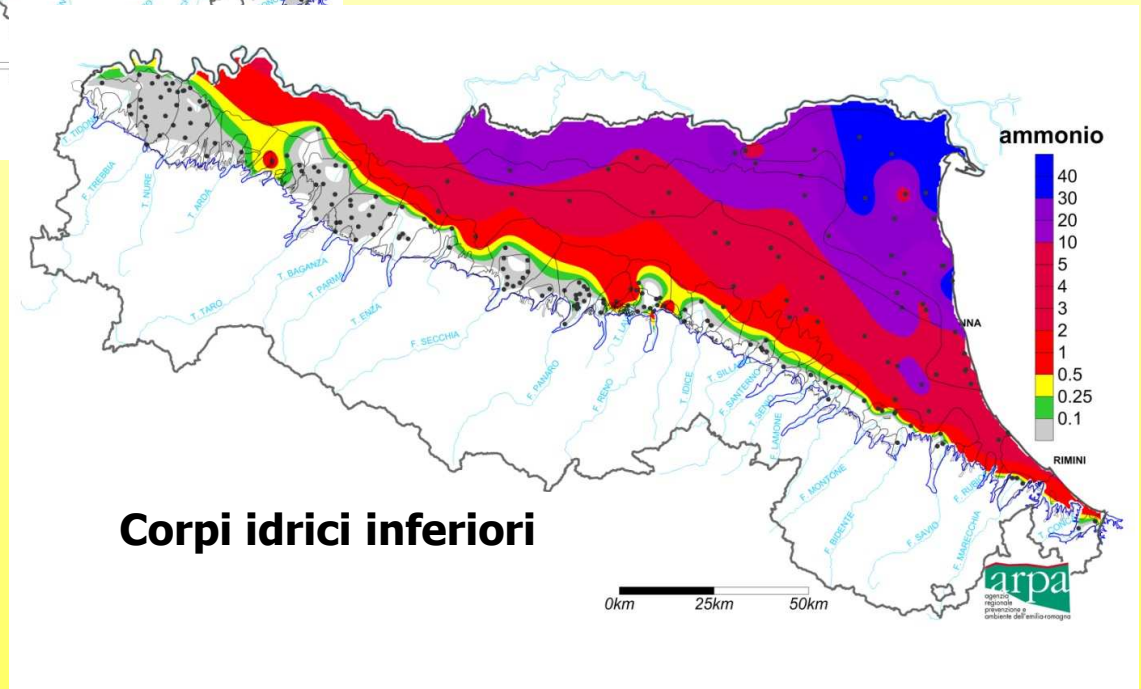
Codice corpo idrico	Ferro	Manganese	Arsenico	Cadmio	Cromo totale	Cromo VI	Nichel	Piombo	Zinco	Boro	Fluoruri	Cloruri	Solfati	Ione ammonio	Nitriti	Nitrati
	% (numero determinazioni superiori al valore soglia / numero totale determinazioni)															
0610ER-DQ2-PACS	88.1	66.6	20.7	0	0	0	0.2	3.1	2	9.9	1.8	0.8	1.5	81.4	1.2	5.6
0630ER-DQ2-PPCS	86	84	6	0.1	0	0	1.1	1.8	0.9	3.4	0.2	4.4	0.5	62.5	0.5	0.3
2700ER-DQ2-PACI	84.8	51.7	9.3	0.1	0	0	0.6	2.5	0.5	13.9	0.8	11.4	0	78.6	0.5	0.6

Ione ammonio

- distribuzione areale valore mediano 1987-2008;
- Valore soglia D.Lgs. 30/09 pari a **0,5 mg/L**

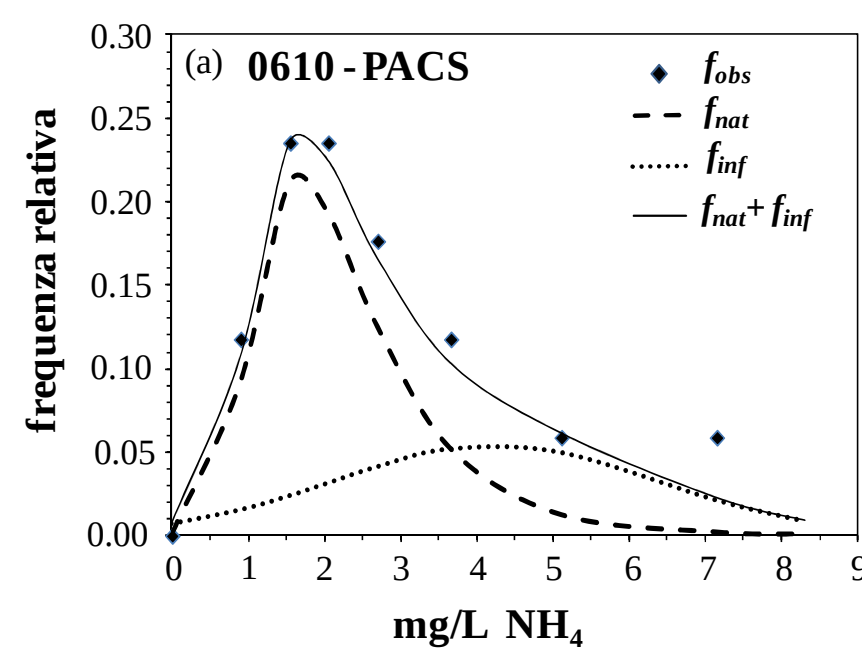


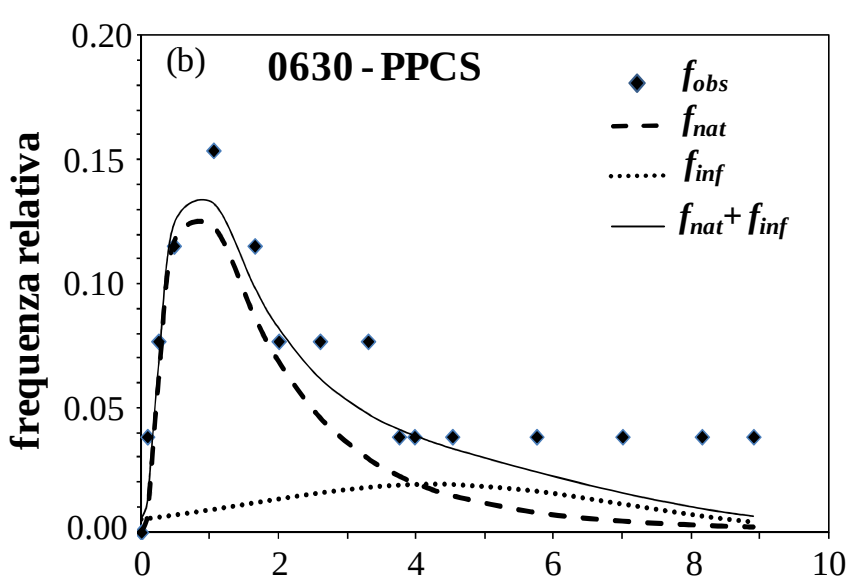
Corpi idrici superiori



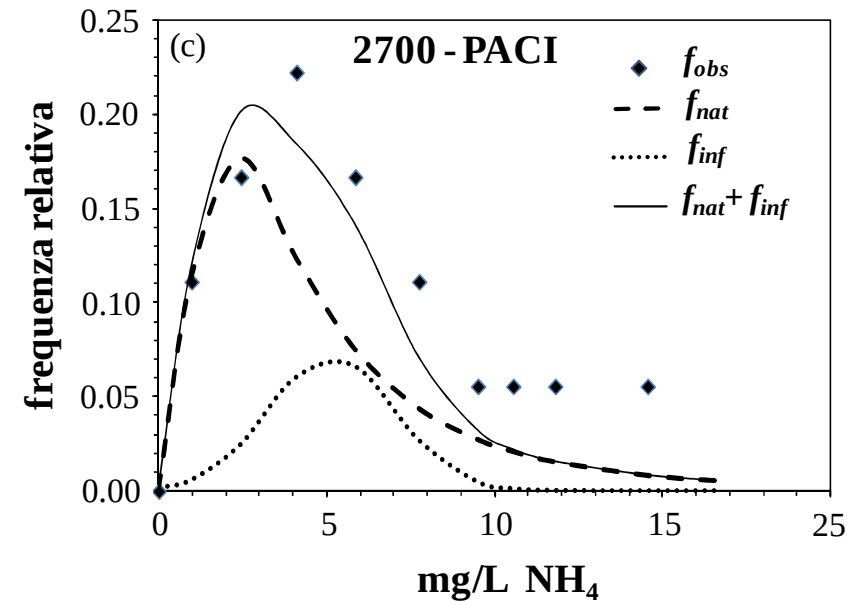
Corpi idrici inferiori

Ione ammonio (valore soglia D.Lgs. 30/09: **0.5 mg/L**)

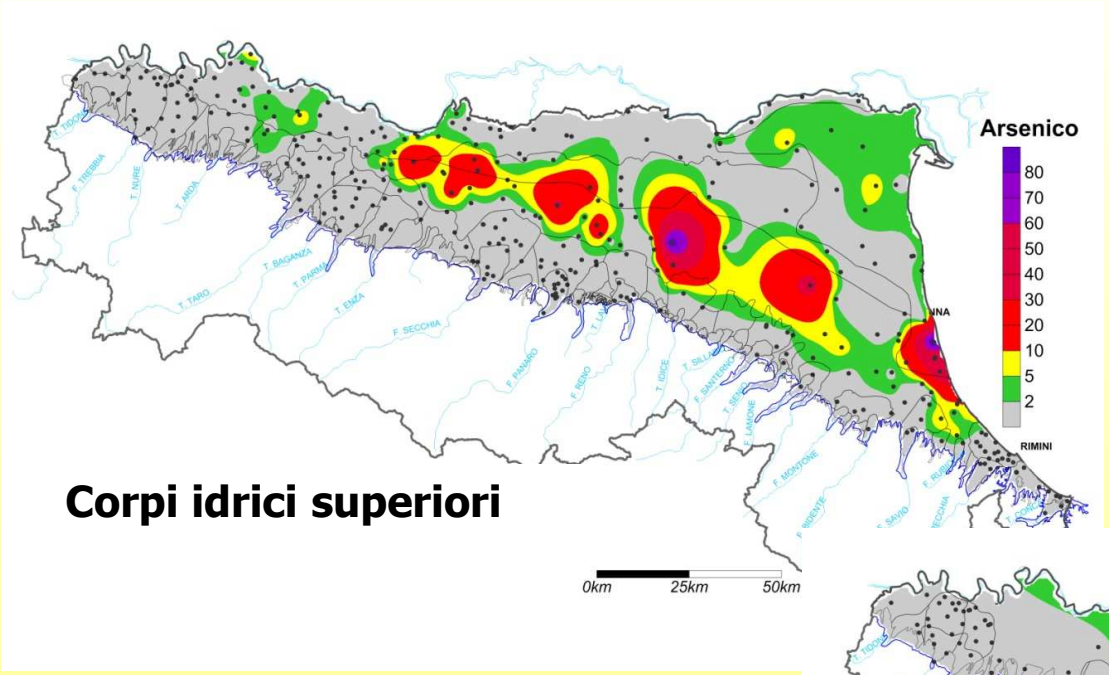




NBL_{90} [mg/L]	0610-PACS	0630-PPCS	2700-PACI
PS	4.6	5.2	12.0
SC	3.7	4.7	10.4
TV [mg/L]	3.7	4.7	10.4

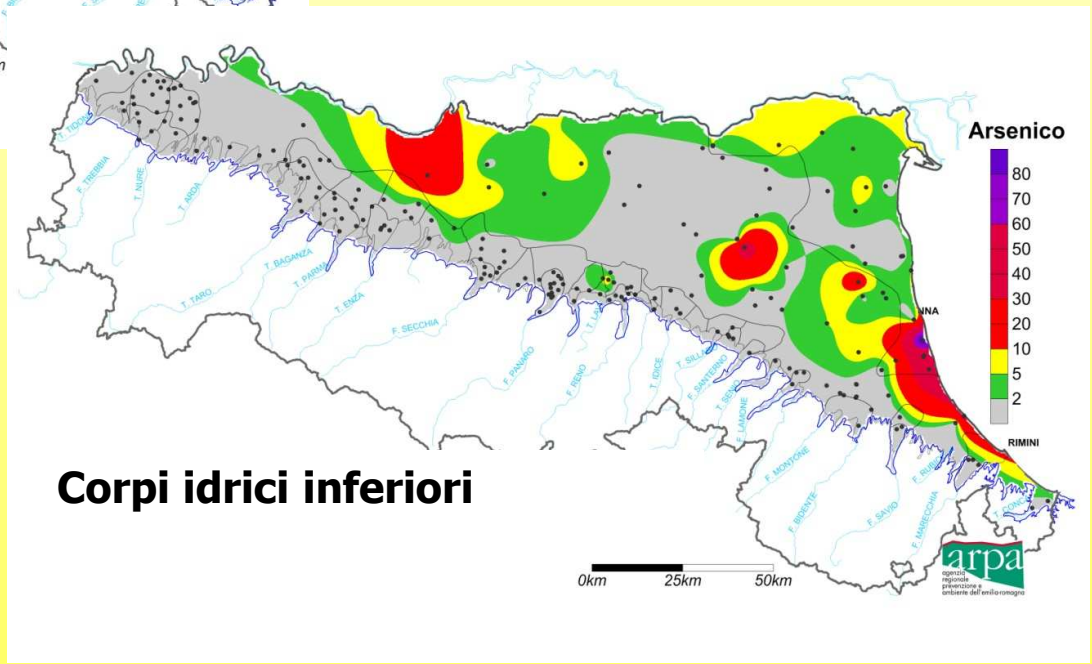


Arsenico



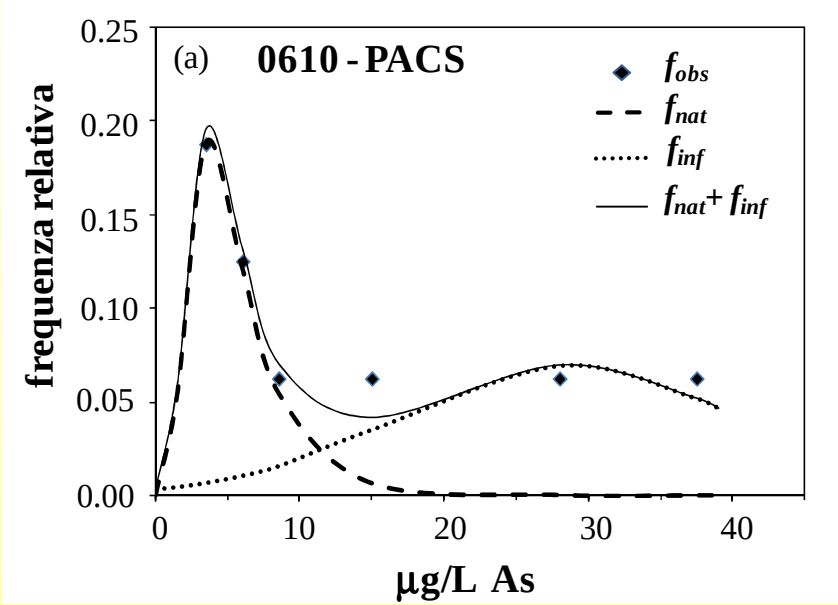
Corpi idrici superiori

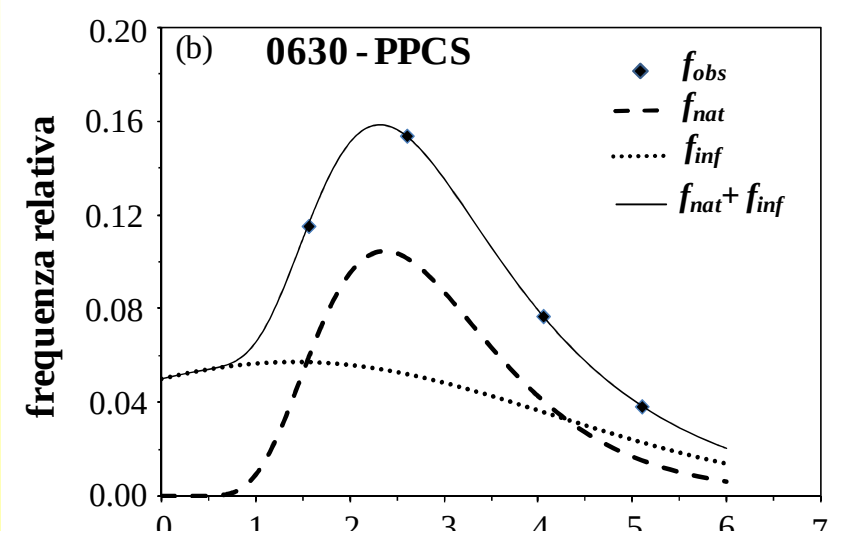
- distribuzione areale valore mediano 1987-2008;
- Valore soglia D.Lgs. 30/09 pari a **10 mg/L**

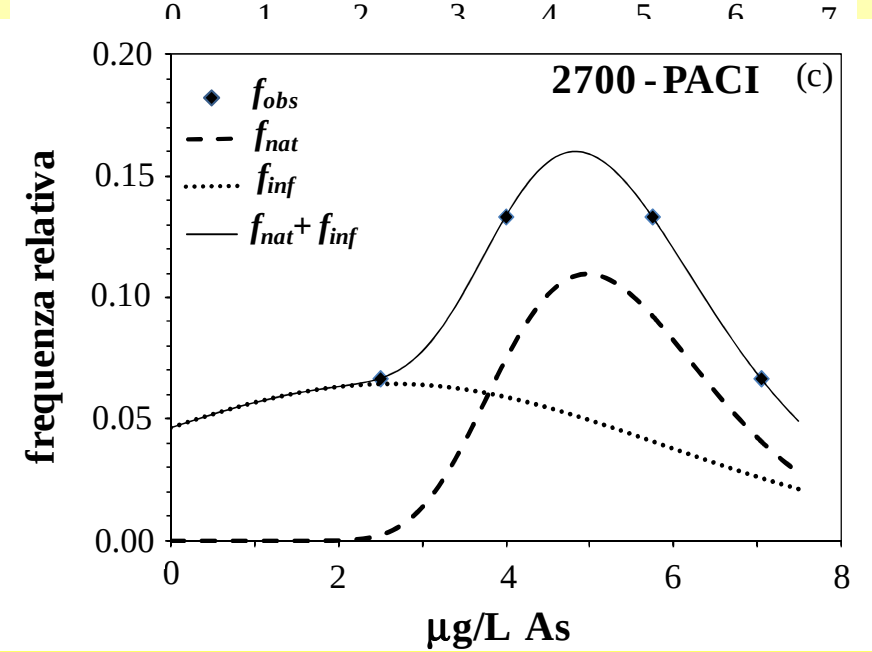


Corpi idrici inferiori

Arsenico (valore soglia D.Lgs. 30/09: **10 µg/L**)







NBL_{90} [µg/L]	0610-PACS	0630-PPCS	2700-PACI
PS	33	4	6
SC	9	4	7
TV [µg/L]	9	7	8

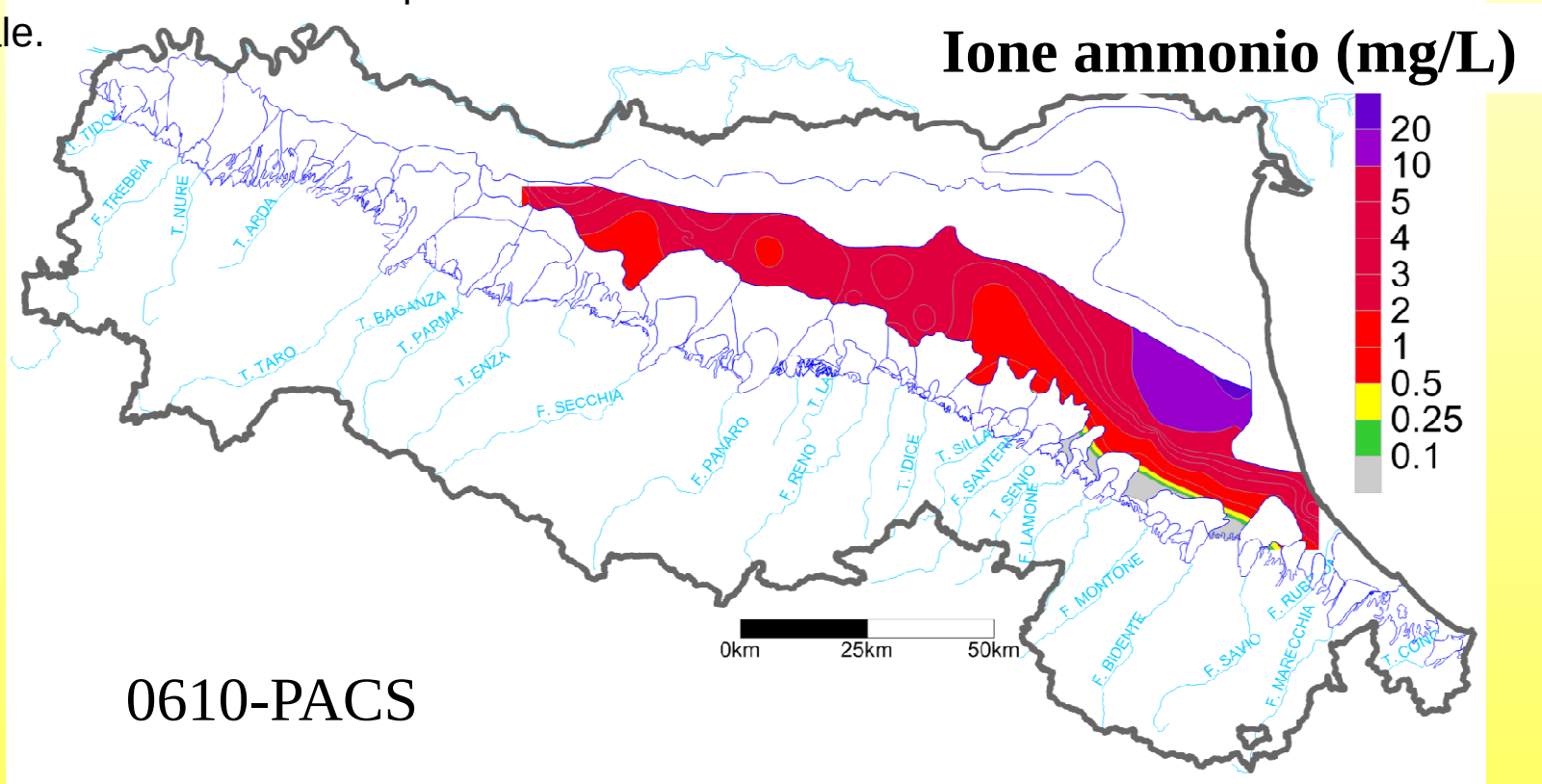
Principali risultati e criticità emerse dall'applicazione della metodologia per l'individuazione degli NBL

- I valori di fondo naturale e relativi valori soglia stimati per lo ione ammonio (vale anche per il B) sono consistenti con le caratteristiche idrogeologiche e idrogeochimiche del sistema considerato, in accordo con il modello concettuale;
- I valori di fondo naturale dell'arsenico non sono invece consistenti con i dati sperimentali, che indicano concentrazioni naturali di arsenico più elevate. Ciò può essere determinato dal fatto che il metodo statistico non descrive dinamiche geochimiche complesse in cui viene coinvolto l'elemento;
- Il calcolo del valore di fondo naturale per ciascun corpo idrico <u>non tiene conto della distribuzione areale degli NBL</u>, coerenti con le variazioni locali osservate, e ciò può essere un forte limite nel caso di corpi idrici molto estesi arealmente;
- La metodologia statistica analizza le specie chimiche singolarmente, senza considerare gli effetti chimico-fisici e i processi geochimici complessi, come ad esempio la mobilità dell'arsenico in funzione delle variazioni redox e la presenza di quantità significative di Fe e Mn;

Esempio di Cartografia dei valori di fondo naturale dello Ione Ammonio

(applicazione mediante PS. Risultati confrontabili con applicazione SC)

La Separazione delle Componenti e la Pre-Selezione prevedono l'analisi della distribuzione di frequenza delle concentrazioni mediane di ciascuna stazione di monitoraggio al fine di giungere alla definizione di un unico valore di fondo naturale da attribuire all'intero corpo idrico.
L'Emilia-Romagna dispone di serie temporali consistenti di dati chimici che permettono l'individuazione del valore di fondo naturale per ciascuna stazione di monitoraggio. La spazializzazione dei valori permette di ottenere una distribuzione areale dei valori di fondo naturale.

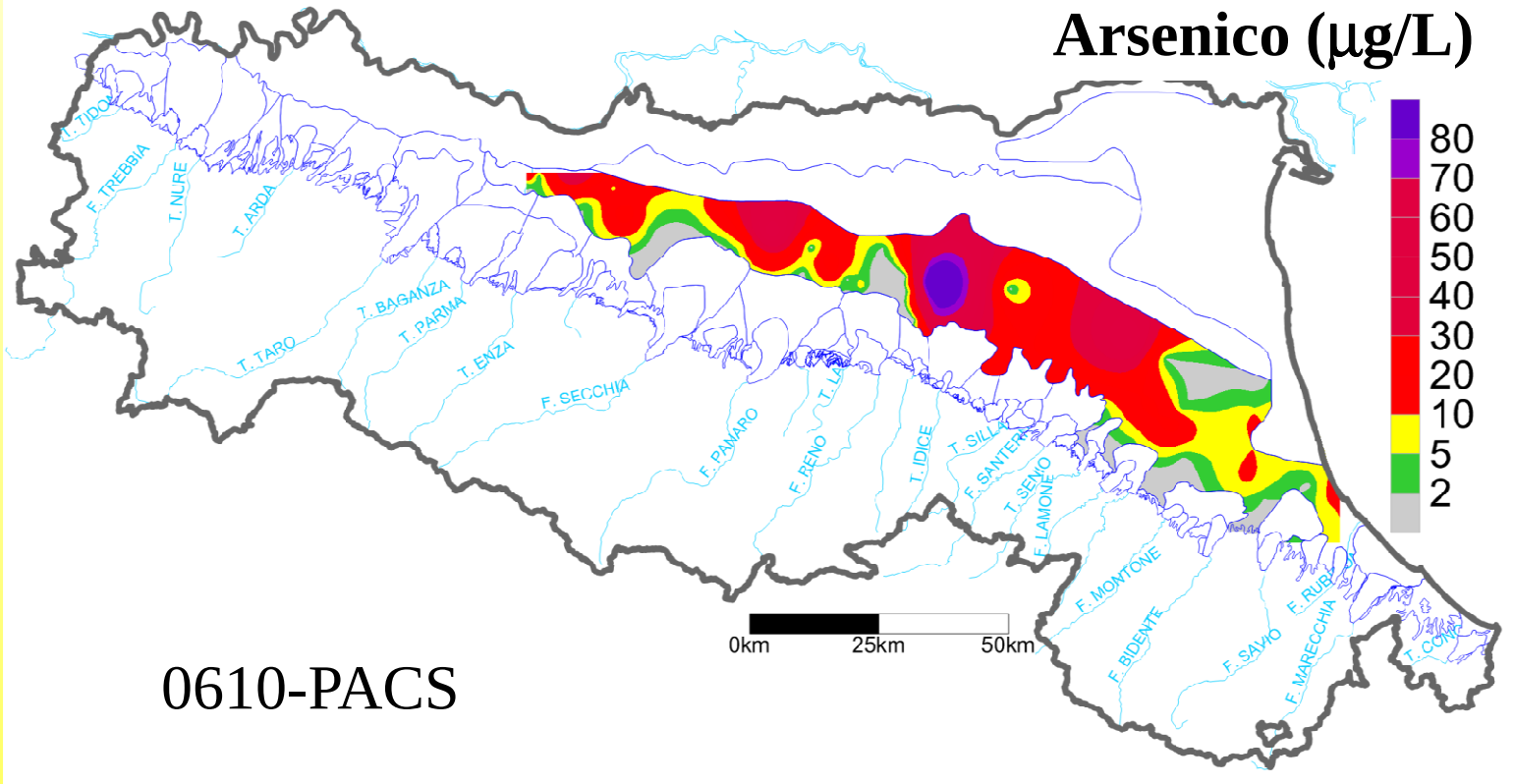


0610-PACS

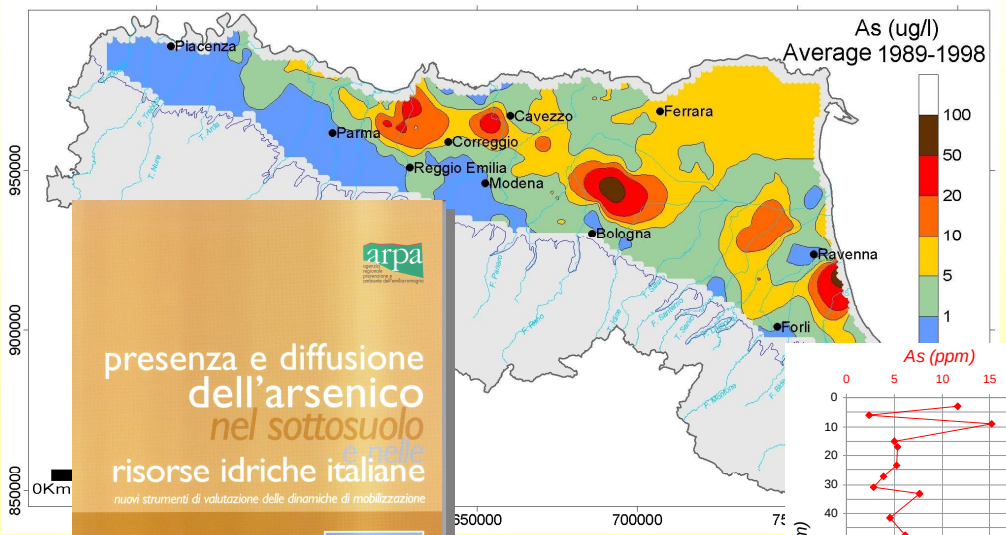
Esempio di Cartografia dei valori di fondo naturale dell'Arsenico

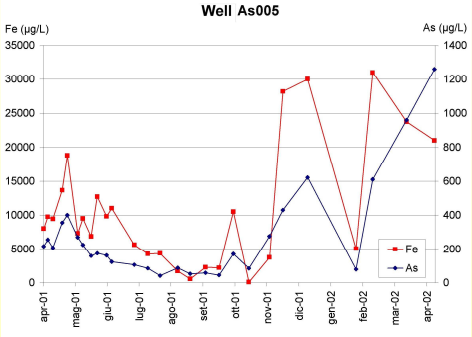
(applicazione mediante PS. Risultati confrontabili con applicazione SC)

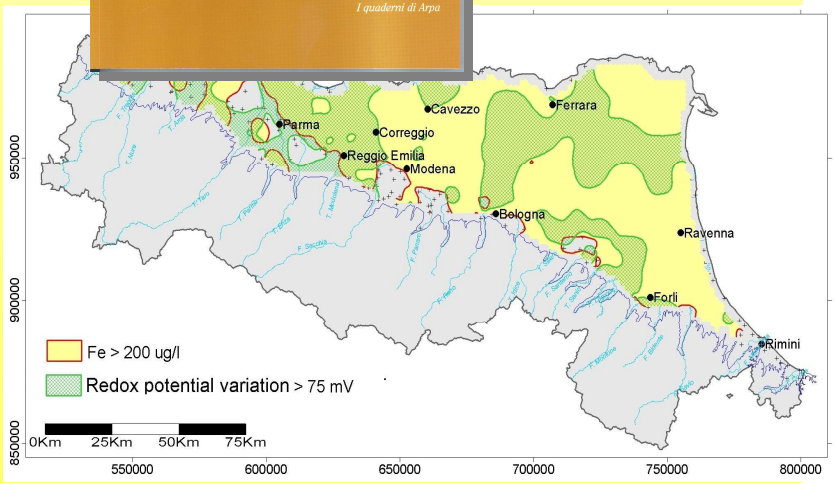
La distribuzione areale dei valori di fondo naturale mostra significative variazioni locali che evidenziano incongruenze e difficoltà interpretative che potrebbero insorgere nell'assegnare un valore unico di NBL all'intero corpo idrico. Così facendo, infatti, si potrebbe attribuire un valore di fondo sovrastimato in aree in cui un dato elemento è presente in concentrazioni naturali molto basse. Al contrario, si potrebbe giungere a sottostime di NBL in zone in cui sono presenti elevate concentrazioni naturali. Ciò comporta erronee valutazioni in fase di classificazione dello SCAS.

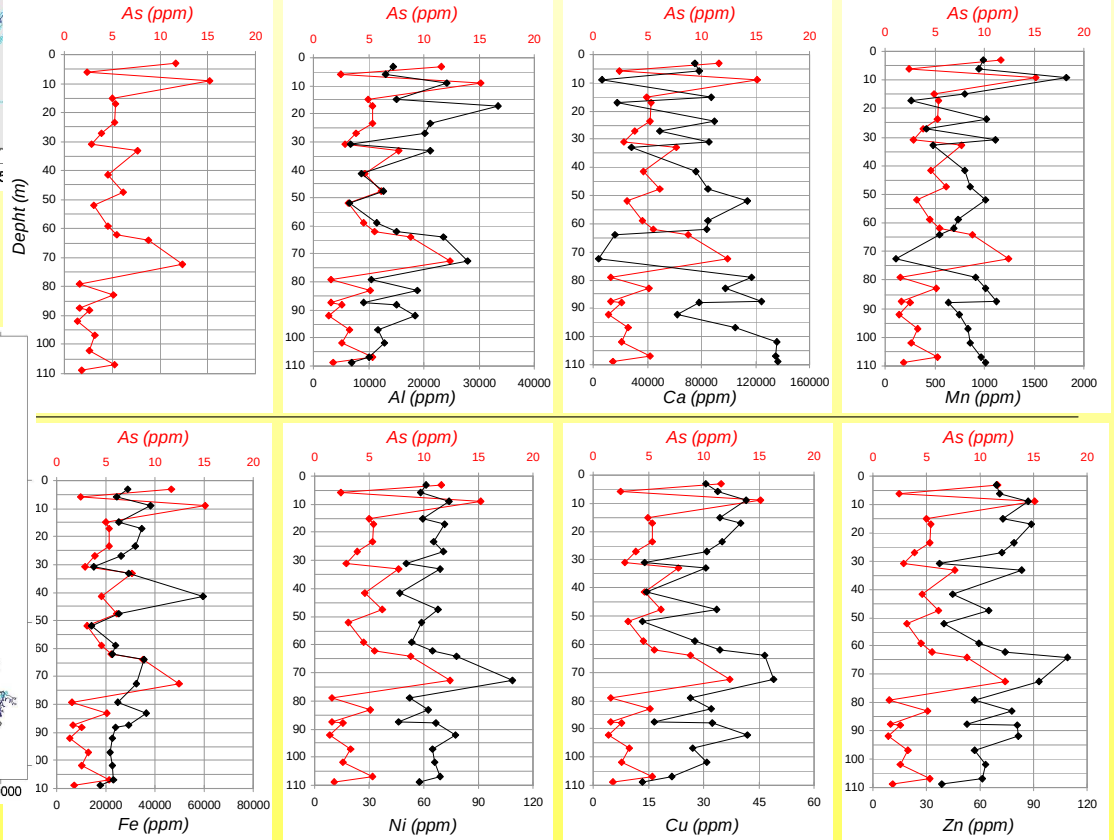


L'arsenico nei corpi idrici sotterranei dell'Emilia-Romagna





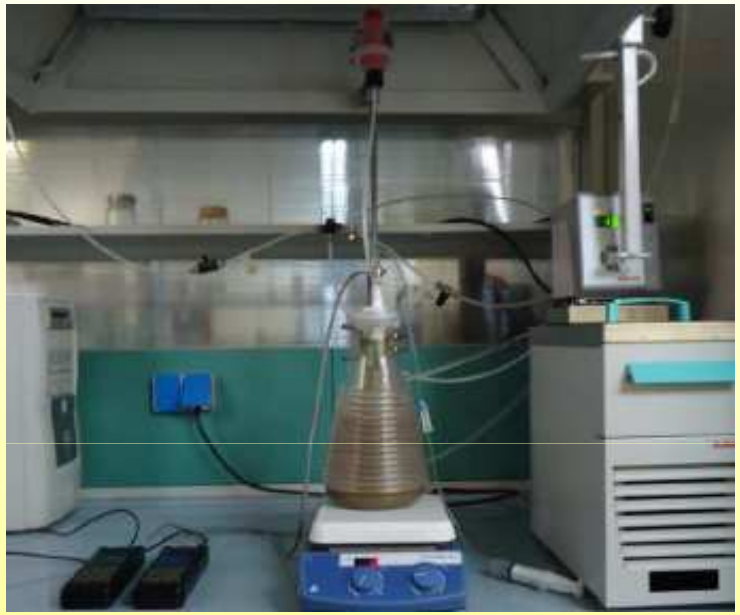


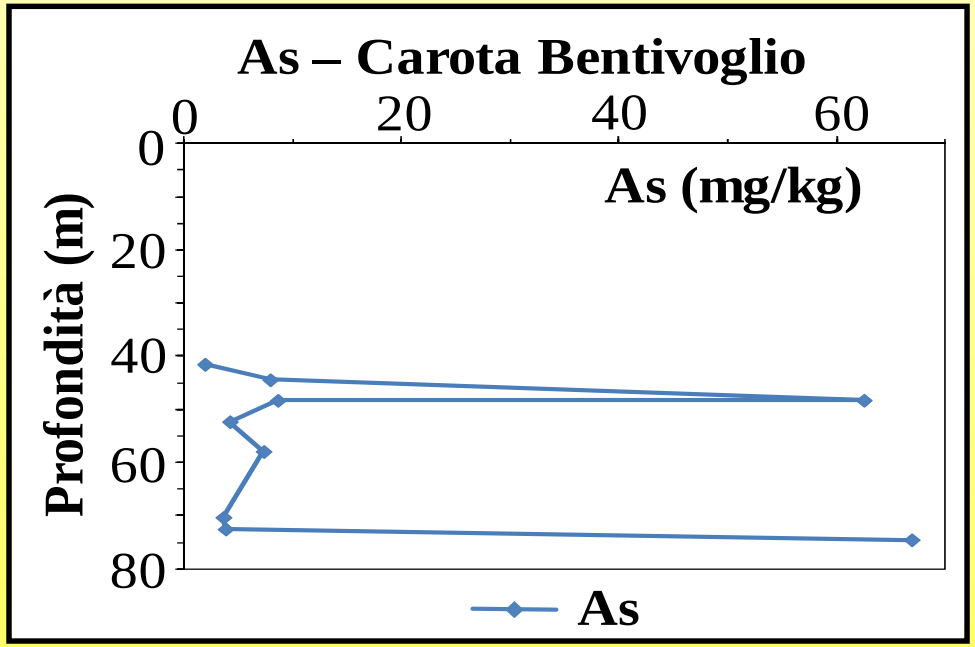


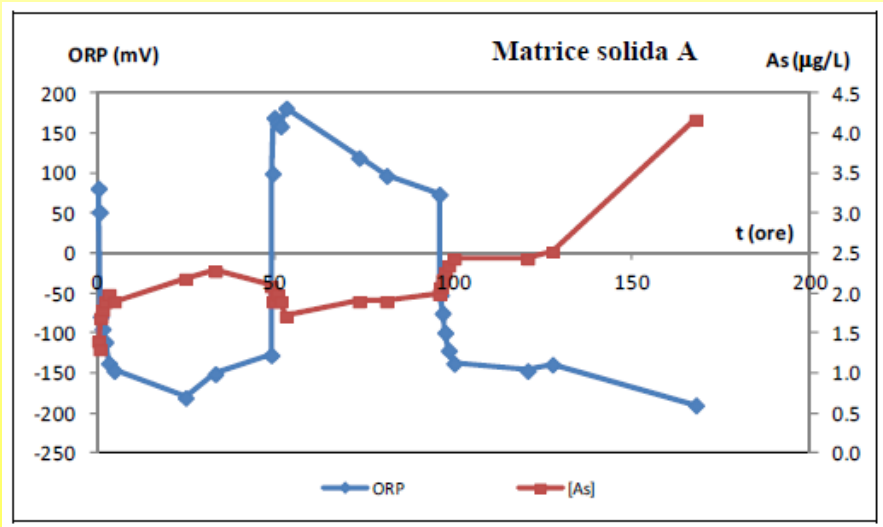
Attività sperimentali effettuate per l'Arsenico nel 2011-2012

Per spiegare l'origine naturale dell'arsenico e la mobilità osservata dell'elemento negli acquiferi sotterranei, sono state effettuate attività sperimentali finalizzate a:

- definire il contenuto di arsenico nella matrice solida di alcuni acquiferi confinati;
- quantificare, attraverso sperimentazioni di laboratorio, il rilascio di arsenico dalla matrice solida all'acqua al variare delle condizioni redox



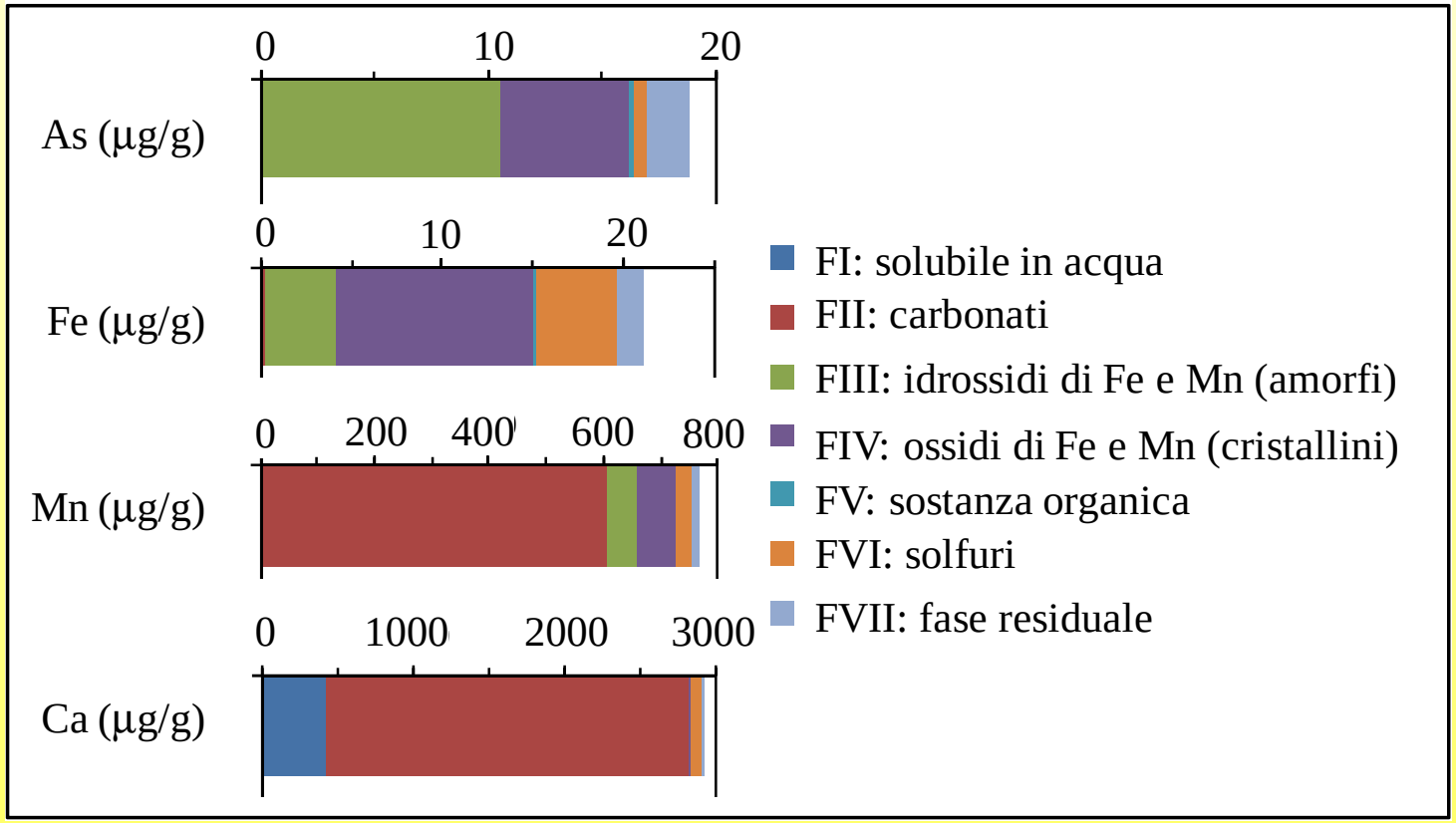




Analisi sequenziali selettive sulla matrice solida sabbiosa

- associazione tra As e frazioni di idrossidi di Fe e Mn, sia a bassa cristallinità (FIII) sia cristalline (FIV). Oltre l'80% dell'As presente in tutta la matrice solida è legato a queste due frazioni;
- idrossidi a bassa cristallinità risultano caratterizzati da un contenuto di arsenico maggiore rispetto agli ossidi cristallini. Pertanto, più elevate concentrazioni di arsenico sono da attendersi in soluzione quando queste due frazioni sono soggette a dissoluzione.

Approfondimenti ulteriori sulle matrici solide organiche presenti nella carota, hanno evidenziato contenuti significativi di arsenico nelle frazioni facilmente scambiabili



Principali risultati delle attività svolte e prospettive

Le attività svolte per la definizione dei valori di fondo naturale di specie chimiche presenti nei corpi idrici sotterranei profondi di pianura hanno permesso di :

- distinguere i corpi idrici sotterranei nei quali la qualità delle acque è scadente per usi pregiati per effetto della presenza di determinate specie chimiche di origine naturale, pertanto lo stato chimico può essere definito buono (Dir. 2000/60/CE);
- focalizzare l'attenzione e le possibili misure di risanamento ai soli corpi idrici aventi un impatto antropico significativo, evitando di intervenire nei corpi idrici dove la presenza di specie chimiche è di origine naturale (stato buono, misure non necessarie, evitare possibili procedure di infrazione);
- le attività svolte hanno riguardato i corpi idrici profondi di pianura, quelli più studiati e con più dati di monitoraggio disponibili per le specie chimiche ione ammonio, arsenico, boro, cloruri;
- Sono stati spiegati I meccanismi naturali che governano la mobilità dell'arsenico tra la matrice acqua e suolo.

Nei corpi idrici monitorati dal 2010 (freatico di pianura e montani) il monitoraggio permetterà nei prossimi anni di giungere ad una definizione dei livelli naturali.
Studi specifici a scala locale possono essere condotti con monitoraggi supplementari rispetto a quelli previsti dai programmi di monitoraggio.

Workshop H: Che acqua beviamo?

Ravenna, 25 settembre 2013

VALORI NATURALI DI FONDO E QUALITÀ DELLE ACQUE SOTTERRANEE

Marco Marcaccio

Arpa Emilia-Romagna

Direzione Tecnica – Area Monitoraggio e Reporting Ambientale

grazie per l'attenzione…

---

e-mail: mmarcaccio@arpa.emr.it