

METALLI E SOSTANZE INORGANICHE, LA STIMA DEI VALORI DI FONDO

LO STATO CHIMICO DI UN CORPO IDRICO PUÒ ESSERE CONSIDERATO COME “BUONO” IN RELAZIONE ALL’ESISTENZA DI CONDIZIONI NATURALI NON INFLUENZATE DA FATTORI ANTROPICI. NELL’ARTICOLO I RISULTATI DI UNO STUDIO CHE RIGUARDA L’EMILIA-ROMAGNA SUI VALORI DI FONDO NATURALE STIMATI APPLICANDO METODI STATISTICI GLOBALI INDICATI NEL PROGETTO BRIDGE (2007).

Sulla base della normativa europea e nazionale (direttive 2000/60/CE e 2006/118/CE, recepite con Dlgs 30/09), lo stato chimico di un corpo idrico può essere considerato come “buono” in relazione all’esistenza di condizioni naturali, non influenzate da impatti antropici, anche se tali condizioni mostrano una qualità della risorsa non compatibile con un uso pregiato, come ad esempio l’approvvigionamento idropotabile. In questo contesto si inserisce lo sviluppo di metodologie per la stima affidabile dei livelli di fondo naturale (*Natural Background Levels*, NBLs) e la determinazione dei valori soglia (*Threshold Values*, TVs) delle specie chimiche di interesse. La stima delle NBLs permette di classificare lo stato chimico dei corpi idrici sotterranei, limitando la progettazione ed esecuzione di misure di risanamento nei casi in cui determinate sostanze chimiche siano naturalmente presenti nel sistema.

Metodologia e area di studio

In questo studio che riguarda l’Emilia-Romagna i valori di fondo naturale sono stati stimati applicando i seguenti metodi statistici globali indicati nei risultati del progetto Bridge (2007), finanziato dall’Ue. *Separazione delle componenti (SC)* Il metodo si fonda sull’ipotesi che la concentrazione di una specie chimica in acqua sia esprimibile come somma di componenti di origine naturale e antropica, laddove quest’ultima sia presente. Si assume che la componente naturale sia interpretabile mediante una *distribuzione log-normale*, mentre la componente antropogenica sia associata a una *distribuzione normale*. Il valore di NBL viene assunto pari al 90° percentile (NBL_{90}) della distribuzione log-normale calibrata.

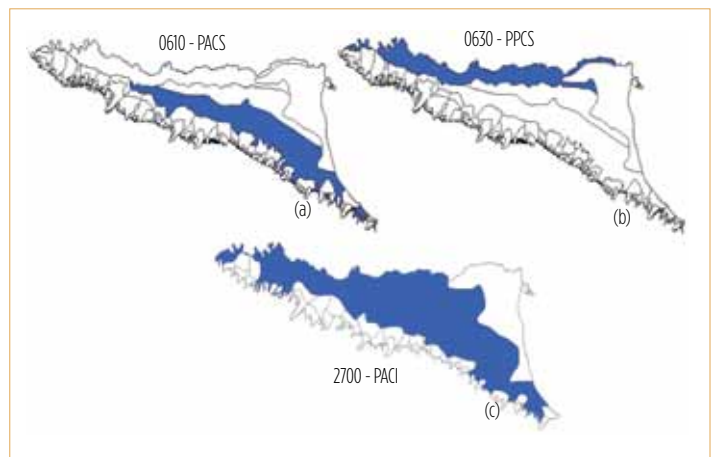
Pre-selezione (PS)

Questa è una procedura semplificata

FIG. 1
ACQUE SOTTERRANEE

Emilia-Romagna, corpi idrici sotterranei analizzati per il calcolo dei valori di fondo naturale.

Fonte: Regione Emilia-Romagna, 2010.



Tab. 1 NBL_{90} e TV di As (valore limite 10 $\mu\text{g/l}$), B (valore limite 1000 $\mu\text{g/l}$) e NH_4 (valore limite 0.5 mg/l). Il B non rappresenta una criticità per lo stato chimico del corpo idrico 0630-PPCS.

	As [$\mu\text{g/l}$]			B [$\mu\text{g/l}$]		NH_4 [mg/l]		
	0610-PACS	0630-PPCS	2700-PACI	0610-PACS	2700-PACI	0610-PACS	0630-PPCS	2700-PACI
NBL_{90} (PS)	33	4	6	817	890	4.6	5.2	12.0
NBL_{90} (SC)	9	4	7	799	857	3.7	4.7	10.4
TV	9	7	8	899	928	3.7	4.7	10.4

che prevede la selezione di campioni per i quali sia identificabile una trascurabile influenza antropica. Ai fini dell’applicazione illustrata, si sono esclusi i campioni con concentrazioni di cloruri >1000 mg/l e/o nitrati >10 mg/l . A seguito di tali operazioni di selezione, per ciascun punto di monitoraggio si valuta la mediana delle serie temporali formate dai campioni non influenzati antropicamente. Il 90° percentile della distribuzione delle mediane così ottenute identifica l’ NBL_{90} .

Il valore soglia (TV) viene stimato confrontando l’NBL, calcolato con le metodiche sopra descritte, con lo *standard di riferimento* (REF) definito dalla normativa. Sono individuati i seguenti casi:

- se $NBL < REF \rightarrow TV = (REF + NBL)/2$

- se $NBL \geq REF \rightarrow TV = NBL$

Le metodologie di SC e PS sono state applicate a tre corpi idrici sotterranei dell’Emilia-Romagna (figura 1), caratterizzati da ampia estensione areale e significativo numero di punti di monitoraggio. Si sono utilizzati i dati della rete di monitoraggio regionale delle acque sotterranee, per la quale sono disponibili serie temporali di osservazioni della durata di 20 anni. I corpi idrici selezionati sono denominati *Pianura alluvionale appenninica-confinato superiore* (0610-PACS, fig. 1a), *Pianura alluvionale padana-confinato superiore* (0630-PPCS, fig. 1b), e *Pianura alluvionale-confinato inferiore* (2700-PACI, fig. 1c). Quest’ultimo è ubicato a maggiore profondità rispetto ai precedenti. I parametri critici per lo stato chimico

dei corpi idrici sotterranei, considerati in questo studio, sono: arsenico (As), boro (B) e ione ammonio (NH_4). Ulteriori dettagli sono contenuti in Molinari et al. (2012).

Risultati ottenuti

La *tabella 1* riporta i valori di NBL_{90} , stimati mediante SC e PS, e i TV stimati in base alle NBL_{90} ottenute dalla SC, per As, B e NH_4 . Si evidenziano valori confrontabili di NBL_{90} tra le due metodiche, a eccezione dell'As nel corpo idrico 0610-PACS, dove SC e PS forniscono risultati discordanti. I TV ottenuti per NH_4 sono superiori al limite normativo in tutti i corpi idrici esaminati, mentre i TV di As e B risultano inferiori. Le stime ottenute per As sono in contrasto con le informazioni idrogeologiche disponibili che suggeriscono la presenza di concentrazioni elevate di As naturale nel corpo idrico confinato superiore 0610-PACS.

Le *figure 2 e 3* riportano i risultati, per As e NH_4 , dell'applicazione della metodologia di SC ai tre corpi idrici analizzati, evidenziando la distribuzione di frequenza osservata (f_{obs}) per i dati disponibili e la distinzione tra componenti naturale (f_{nat}) e antropogenica (f_{inf}).

La *distribuzione log-normale* (indicativa di valori di origine naturale) calibrata per l'As raggiunge il valore di picco in corrispondenza di basse concentrazioni (inferiori a $5 \mu\text{g/l}$), mentre alla *distribuzione normale* (valori relativi a influenze antropogeniche) è associata una elevata varianza.

I valori di frequenza empirica più elevati riscontrati nella distribuzione dell' NH_4 nei corpi idrici 0610-PACS e 0630-PPCS sono ben interpretati da una distribuzione log-normale. La lunga coda che caratterizza f_{nat} di NH_4 nel corpo idrico 2700-PACI dà luogo a un elevato valore di NBL_{90} .

Si osserva che le metodologie adottate forniscono un valore unico di NBL per ciascun corpo idrico esaminato. Tali valori rappresentano il comportamento mediano del sistema, ma non sono in grado di descrivere le variazioni spaziali locali che una specie chimica può presentare nel sistema. La valutazione di tali variazioni di NBL è stata quindi effettuata applicando le metodologie di SC e PS alle serie storiche di ciascun punto di monitoraggio con successiva interpolazione spaziale dei valori di

FIG. 2
ACQUE SOTTERRANEE,
ARSENICO

Emilia-Romagna, risultati da separazione delle componenti (SC) per As in (a) 0610-PACS, (b) 0630-PPCS, e (c) 2700-PACI.

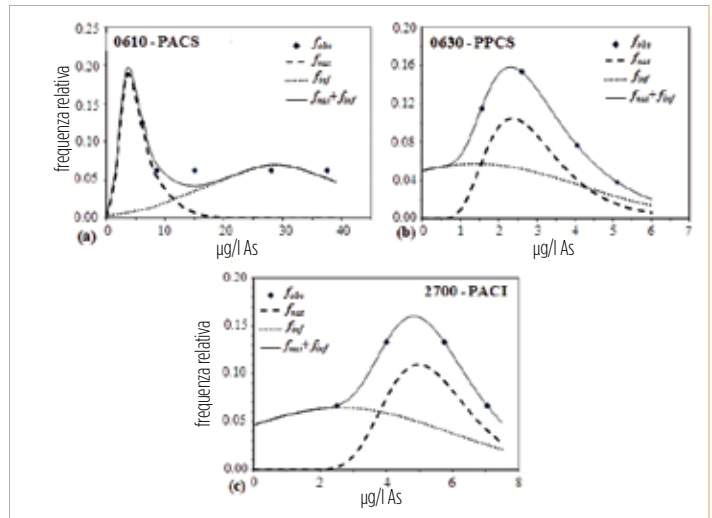


FIG. 3
ACQUE SOTTERRANEE,
IONE AMMONIO

Emilia-Romagna, risultati da separazione delle componenti (SC) per NH_4 in (a) 0610-PACS, (b) 0630-PPCS, e (c) 2700-PACI.

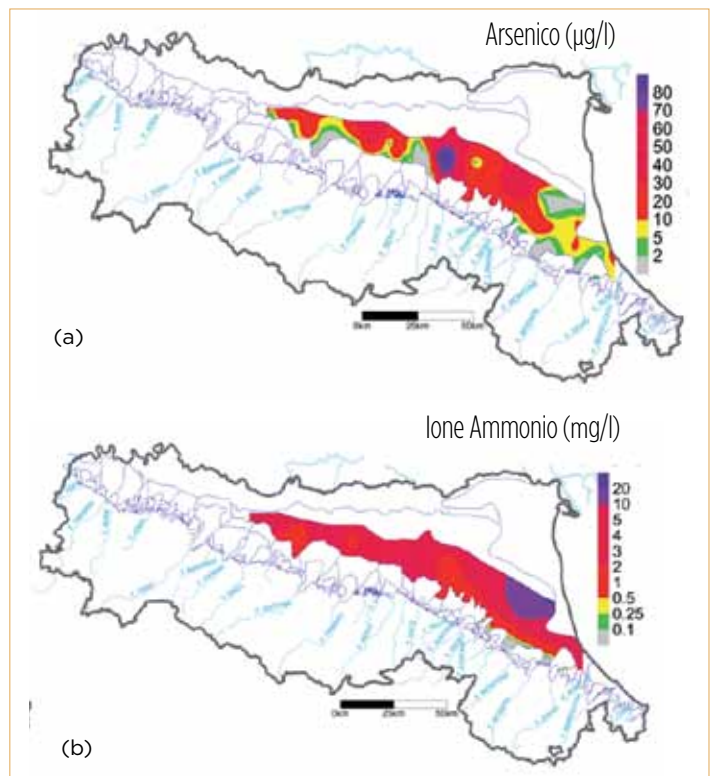
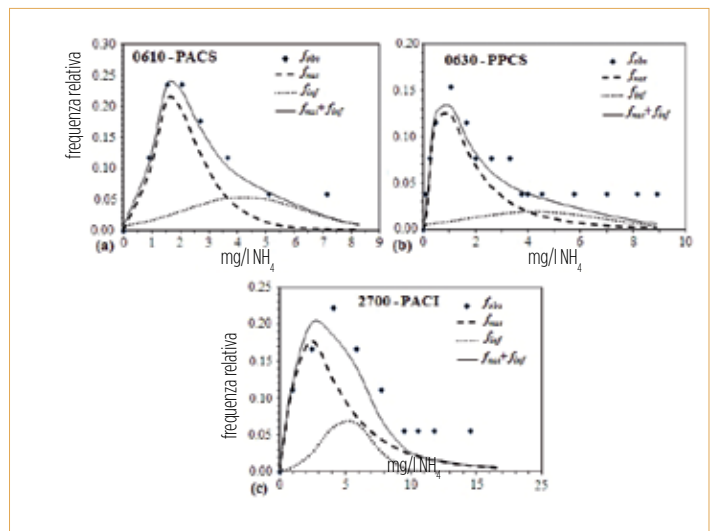
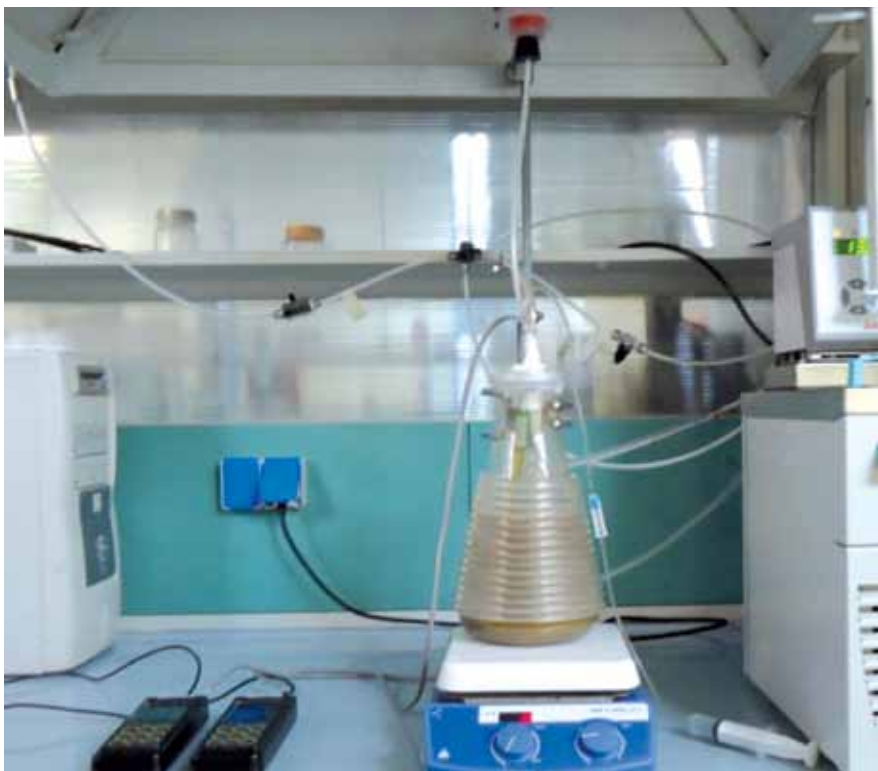
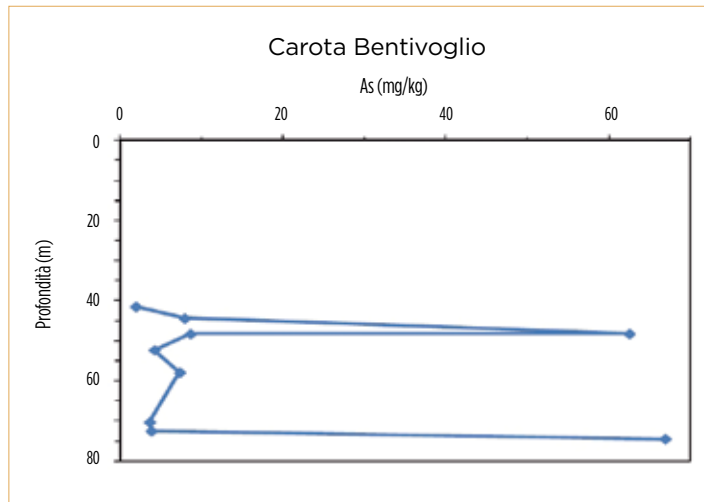


FIG. 4
ACQUE SOTTERRANEE

Emilia-Romagna, distribuzione spaziale delle concentrazioni NBL_{90} (stimate mediante PS) di (a) As e (b) NH_4 nel corpo idrico 0610-PACS.

FIG. 5
ARSENICO NEL SUOLO

Emilia-Romagna, concentrazioni di As (mg/kg) rilevate nella matrice solida alle diverse profondità della carota Bentivoglio.



1

NBLs puntuali. La distribuzione spaziale così ottenuta per le NBL₉₀ è presentata in figura 4, dove si evidenziano significative variazioni locali. Queste sono in contrasto con l'assegnazione di un'unica NBL all'intero corpo idrico, che porterebbe ad attribuire un valore di fondo elevato anche in aree in cui un dato elemento potrebbe essere presente in concentrazioni naturali molto basse. Al contrario, si potrebbe giungere a sottostime di NBL in zone in cui sono

invece presenti elevate concentrazioni naturali.

Approfondimenti per l'arsenico

I valori di NBL stimati per l'As, sia mediante SC che PS, non sono coerenti con le informazioni disponibili relativamente al contenuto di tale metalloide nelle matrici solide a diverse profondità. Le complesse dinamiche che governano il comportamento di questo elemento nei sistemi idrici evidenziano la necessità di approfondire la comprensione dei processi chimico-fisici che ne dominano l'evoluzione idrogeochimica su larga scala (Arpa

Emilia-Romagna, 2005). I meccanismi di rilascio dell'As sono in fase di studio mediante prove sperimentali a scala di laboratorio in cui campioni di terreno, caratterizzati da elevate concentrazioni naturali di As, sono sottoposti a variazioni controllate delle condizioni redox. L'obiettivo di tali studi è l'analisi dell'influenza di tali variazioni sul rilascio di As dalla matrice solida e la comprensione del legame tra tali flussi di massa e le concentrazioni rilevate in campo. I campioni di terreno utilizzati per le sperimentazioni sono stati prelevati da tre sondaggi localizzati in prossimità di Bentivoglio, Minerbio e Malcantone, in settori di pianura dove i punti di monitoraggio hanno evidenziato elevate concentrazioni di As. Le carote sono state campionate a varie profondità e sottoposte a caratterizzazione di laboratorio; significative concentrazioni di As sono state riscontrate nella carota prelevata a Bentivoglio alle profondità di 48.25 m e 74.50 m (figura 5).

Conclusioni

I valori di NBL e TV stimati per l' NH_4 e il B risultano compatibili con lo stato delle conoscenze idrogeologiche e idrochimiche relative ai corpi idrici considerati. Le stime relative ad As non sembrano coerenti con le informazioni disponibili circa il suo contenuto nella matrice solida alle diverse profondità. Questo potrebbe essere dovuto alle complesse dinamiche che ne governano il comportamento nelle falde acquifere. Una più robusta caratterizzazione dello stato dei corpi idrici sotterranei richiede la comprensione e la modellazione quantitativa dei processi chimico-fisici che dominano le evoluzioni spazio-temporali (idrogeochimiche) della specie chimica analizzata. Le metodologie di SC e PS non prevedono l'individuazione di distribuzioni spaziali di NBL. Il calcolo di tali distribuzioni potrebbe contribuire a una classificazione dello stato chimico dei corpi idrici consistente con le dinamiche locali del sistema rispetto all'utilizzo di un valore soglia unico, volto esclusivamente alla rappresentazione del comportamento mediano dell'intero corpo idrico.

Marco Marcaccio¹, Antonio Molinari²,
Laura Guadagnini², Alberto Guadagnini²

1. Arpa Emilia-Romagna
2. Politecnico di Milano

1 Apparato per l'effettuazione delle prove sperimentali di rilascio di arsenico.