



*Acquiferi Vulcanici dell'Italia Centrale
Studi idrogeologici per la soluzione di problemi gestionali
(Orvieto, 16-17 maggio 2013)*



Definizione dei Valori di Fondo di Sostanze Pericolose nei Corpi Idrici Sotterranei della Toscana

Stefano Menichetti, Alessandro Franchi

ARPAT

Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana

s.menichetti@arpat.toscana.it, a.franchi@arpat.toscana.it



Argomenti Trattati

Definizioni:

valori di fondo e valori di fondo naturale

Metodologie:

Protocollo ISPRA (2009), Progetto GeoBasi (2011)

Applicazioni:

Studio ARPAT (2013)



Definizioni

ISO-19258 - Qualità del Suolo

Guida alla determinazione dei valori di fondo

(versione ufficiale in lingua inglese)

- **background content:** content of a substance in a soil resulting from both **natural** geological and pedological processes and including **diffuse source inputs**
- **pedo-geochemical content:** content of a substance in a soil resulting from **natural** geological and pedological processes, excluding any **addition of human origin**



Definizioni

Direttiva Europea sulle acque sotterranee 2006/118/CE

*art. 2,5: **concentrazione di fondo** (background level),*
concentrazione di una sostanza o il valore di un indicatore in un
corpo idrico sotterraneo corrispondente all'**assenza** di alterazioni
antropiche o presenti in **minima parte**.

*art. 2,6: **livello di base** (baseline level),* il valore medio misurato
almeno durante gli anni di riferimento 2007 e 2008 sulla base dei
programmi di monitoraggio ...



Metodologie

Documenti di riferimento

- ❑ GEOBASI (2011): Progetto: GeoBasi – Toscana – Piano Regionale di Azione Ambientale PRAA 2009 Obiettivo E Tutela della Risorsa Idrica
- ❑ ISPPRA (2009): Protocollo per la definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee
- ❑ APAT–ISS (2006): Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli e metalloidi nei suoli dei siti contaminati;
- ❑ BRIDGE Background cRiteria for the IDentification of Groundwater thrEsholds (2006): Final Proposal for a methodology to set up groundwater threshold value in Europe;
- ❑ PROVINCIA DI MILANO (2003): Linee guida per la determinazione dei valori di fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati

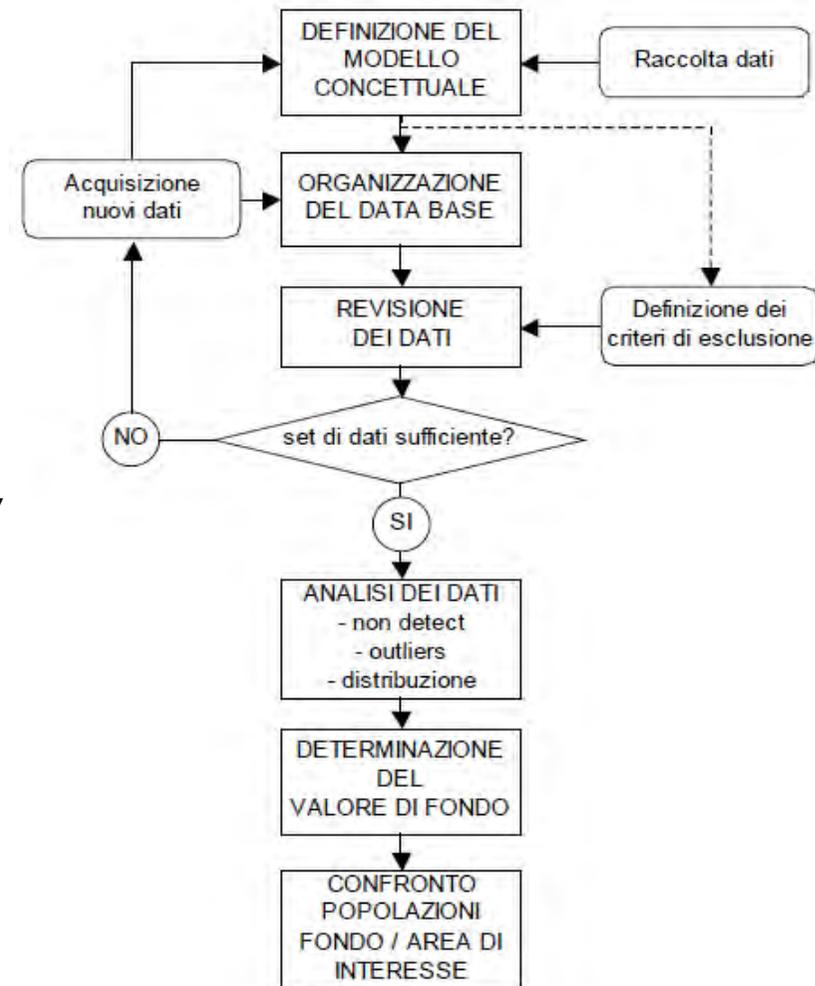


Metodologie

Il Protocollo ISPRA 2009 è stato condiviso con ARPAT per la definizione dei VFN nei SIN di Massa, Livorno, Piombino e Grosseto.

Completezza del Set di Dati:

- coordinate, tipologia punto monitoraggio, stratigrafia e profondità tratto filtrato;
- data, profondità e metodo di campionamento, pretrattamento del campione e metodi di analisi;
- dati chimico-fisici: T°, Cond, pH, Eh, O₂, Solidi Sospesi
- chimismo principale per facies idrochimica
- composti organici indicatori di contaminazione
- parametri di interesse: sono i composti inorganici per i quali si vogliono determinare i valori di fondo nelle acque sotterranee.

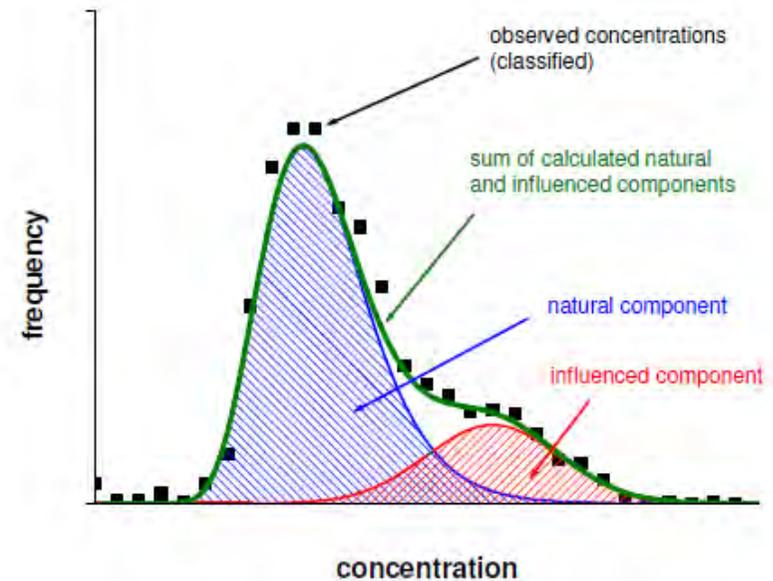




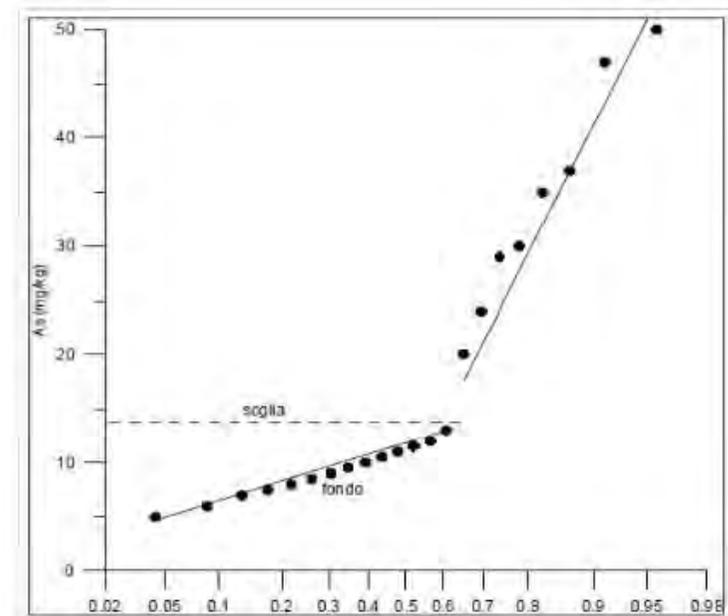
Tramite lo studio
delle frequenze
si possono
separare
popolazioni e
componenti
naturale e
antropogenica

Metodologie

BRIDGE (2006)



ISPRA (2009)



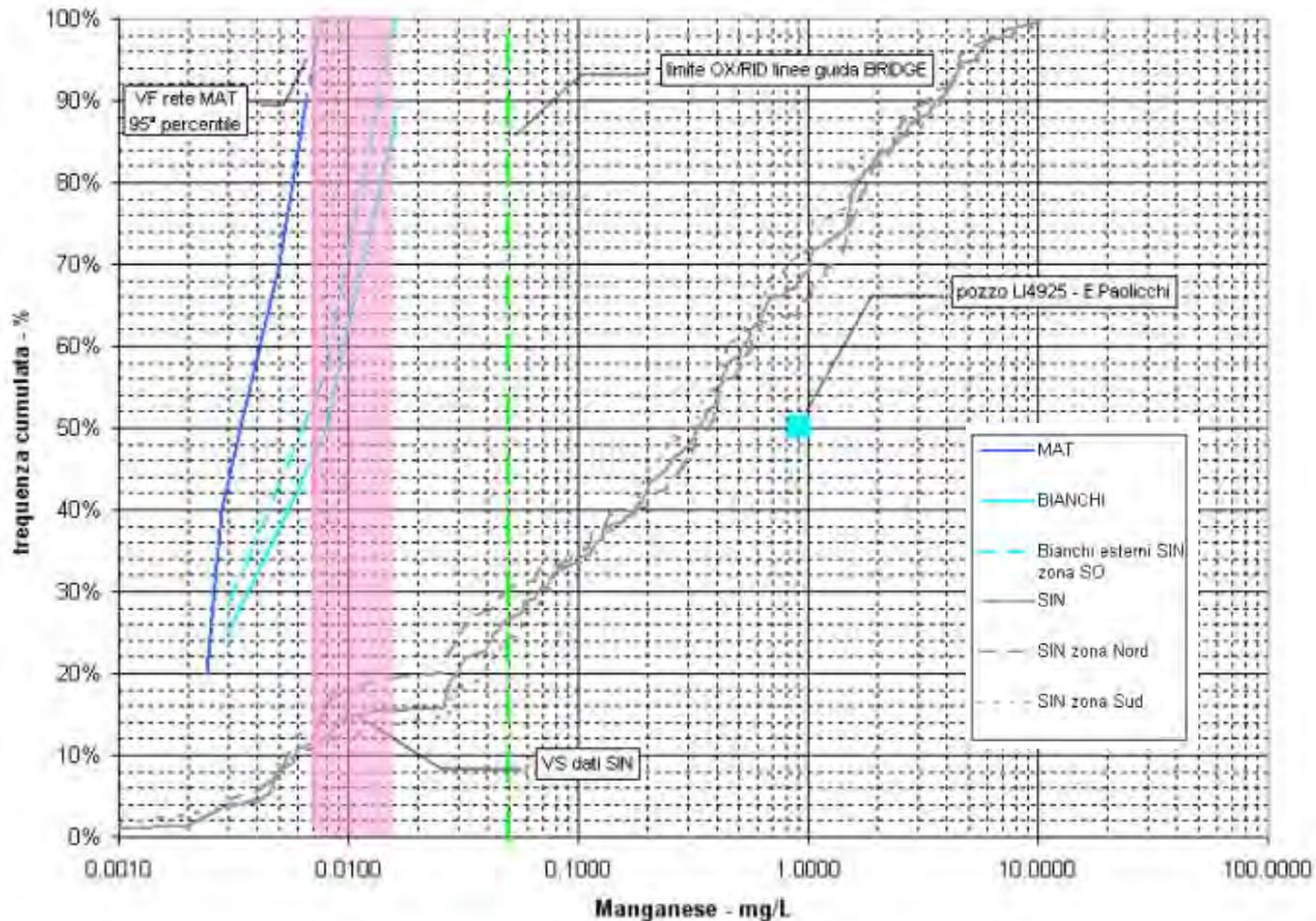


Acquiferi Vulcanici dell'Italia Centrale
Studi idrogeologici per la soluzione di problemi gestionali
(Orvieto, 16-17 maggio 2013)

ARPAT (2010) – SIN Piombino

Metodologie

La curva di frequenza cumulata dei Siti Contaminati dovrebbe presentare una discontinuità in coincidenza del 95° percentile della curva dei campioni di Bianco.

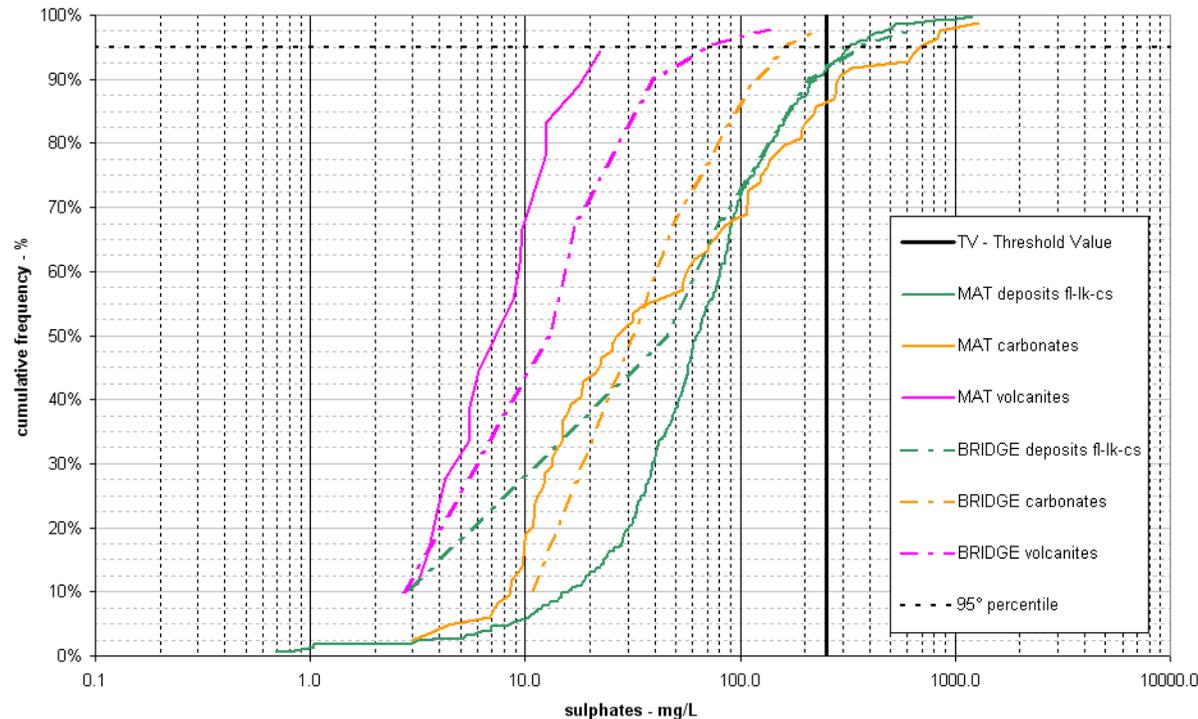




Metodologie

La metodologia del Protocollo ISPRA (2009) è stata testata da ARPAT per la definizione di VFN su scala regionale.

Diagramma delle frequenze cumulate per diverse tipologie al confronto con i dati del progetto BRIDGE.



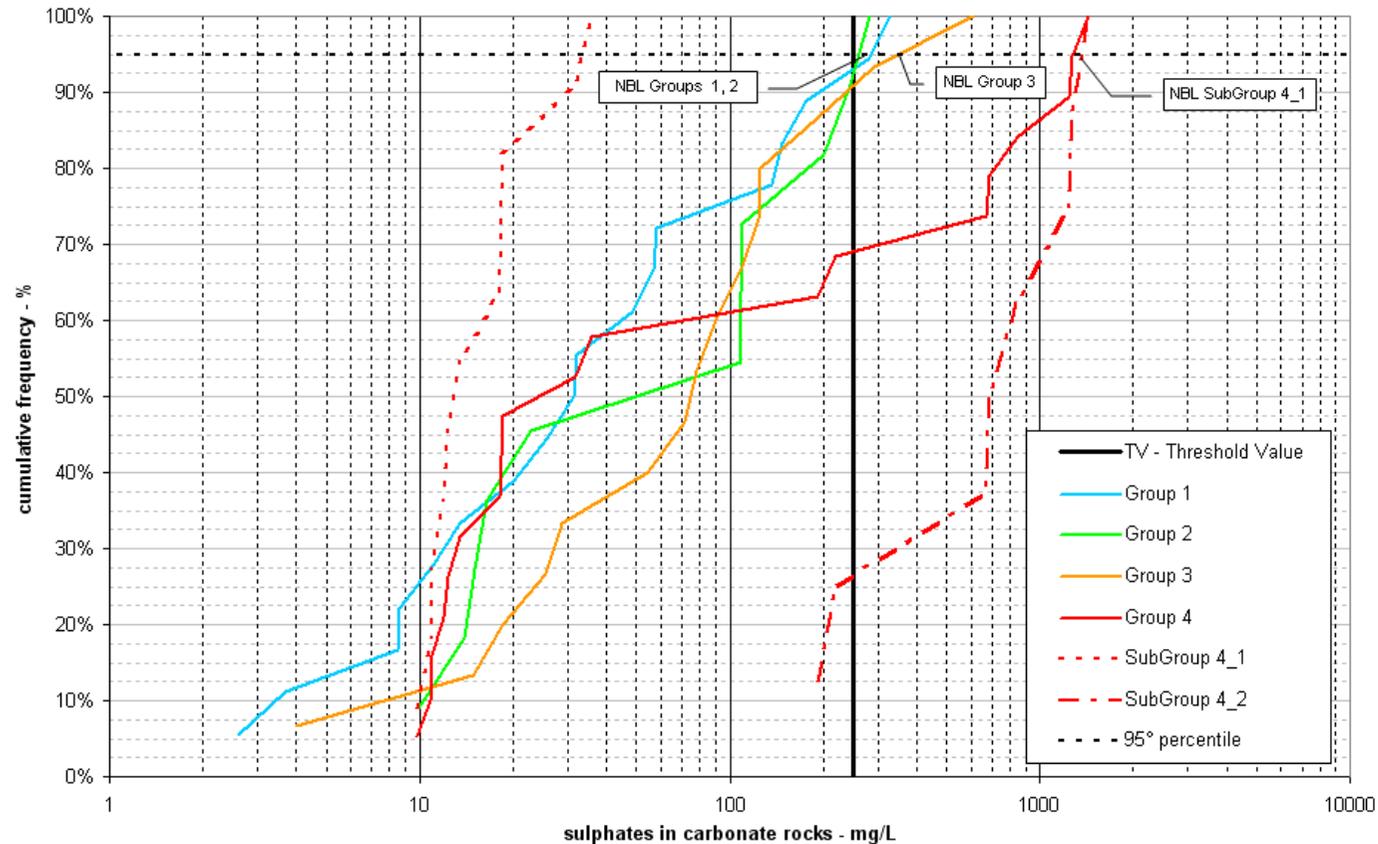
*In accordo con i dati BRIDGE i contenuti più bassi dei solfati risultano per i tipi vulcanitici. **I solfati delle rocce carbonatiche toscane**, invece, si discostano dai dati europei per via di evidenti discontinuità intorno a 30 mg/L e 250 mg/L*



Metodologie

Secondo criteri di vicinanza geografica e di contesto geologico, si possono isolare **tre raggruppamenti omogenei**.

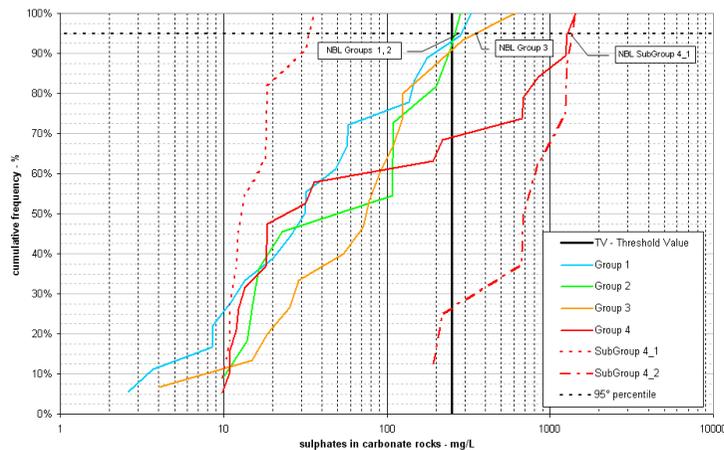
Per il **Gruppo 4** è però necessario separare due distinti sottogruppi a livello di stazioni.



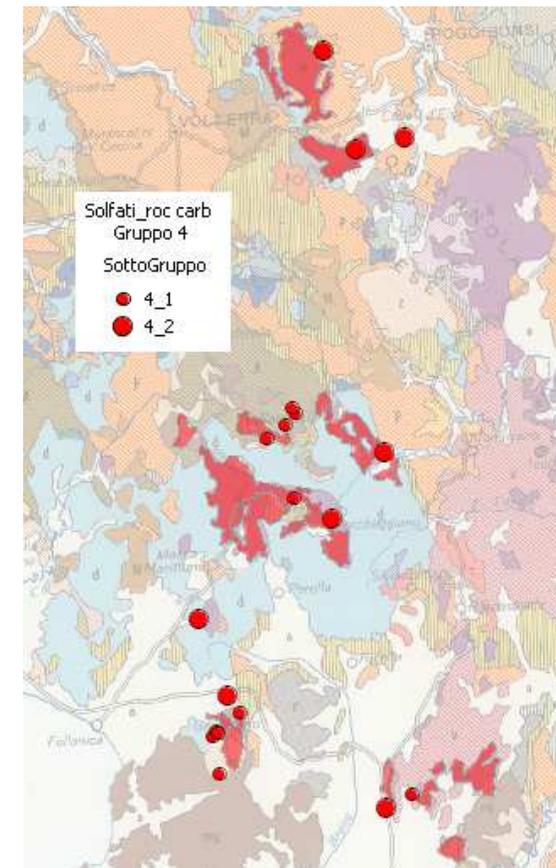


Casi di Studio: **Solfati Rete MAT**

- Il primo sottogruppo, **povero in solfati**, ammette una *distribuzione lognormale* con VFN molto basso di **33** mg/L.
- Il secondo sottogruppo, **ricco in solfati**, una *distribuzione normale* ed il VFN più elevato di **1597** mg/L .



SottoGr	STAZIONE ID	STAZIONE NOME	ValoreMedio
4_1	MAT-S013	SORGENTE FONTE CANALE	9.8
4_1	MAT-S064	SORGENTE VILLA 1 - GAVORRANO	10.9
4_1	MAT-SNUOVO_95	SORGENTE LAME	11.0
4_1	MAT-S084	SORGENTE VILLA	12.0
4_1	MAT-S060	SORGENTE CESI	12.4
4_1	MAT-SNUOVO_94	SORGENTE CASA NACCHI	13.5
4_1	MAT-P080	POZZO CASE SAN GIORGIO	18.2
4_1	MAT-P439	POZZO VILLA	18.3
4_1	MAT-SNUOVO_85	SORGENTE VALLEROTANA	18.6
4_1	MAT-S018	SORGENTE LANCIATOIO	31.9
4_1	MAT-SNUOVO_96	SORGENTE PIAN DELA FONTE	35.7
4_2	MAT-S017	SORGENTE GALLERIA MEZZENA	192.9
4_2	MAT-P285	POZZO LA CASINA 1	219.6
4_2	MAT-P349	POZZO S. MARGHERITA	689.2
4_2	MAT-S048	SORGENTE VENE	688.7
4_2	MAT-P284	POZZO LE VENE	848.1
4_2	MAT-P527	POZZO INFERNO	1241.0
4_2	MAT-SNUOVO_65	SORGENTE ARONNA	1274.5
4_2	MAT-SNUOVO_10	SORGENTE CALDANELLE	1436.3





Metodologie

Documenti di riferimento

- ❑ GEOBASI (2011): Progetto: GeoBasi – Toscana – Piano Regionale di Azione Ambientale PRAA 2009 Obiettivo E Tutela della Risorsa Idrica
- ❑ ISPRA (2009): Protocollo per la definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee
- ❑ APAT–ISS (2006): Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli e metalloidi nei suoli dei siti contaminati;
- ❑ BRIDGE Background cRiteria for the IDentification of Groundwater thrEsholds (2006): Final Proposal for a methodology to set up groundwater threshold value in Europe;
- ❑ PROVINCIA DI MILANO (2003): Linee guida per la determinazione dei valori di fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati



Metodologie

Il **Progetto GeoBasi** (Buccianti et alii, 2011) applica ai dati di monitoraggio ambientale delle acque sotterranee delle rete regionale (MAT) il metodo della separazione delle frequenze su diagrammi di probabilità introdotto da *Sinclair (1976)*.

Sono **valutati** i solli valori positivi, $> LD$, **senza eseguire** operazioni di *selezione, raggruppamento* e conseguente *trattamento statistico* dei dati come **media** ed **assegnazione** di **valori $< LD$** . Sono solo esclusi alcuni evidenti outlier.

Si ottengono raggruppamenti in livelli di fondo variabili (A-F) riconducibili a popolazioni distinte caratterizzabili in termini di media, deviazione standard e **95° percentile**.



Acquiferi Vulcanici dell'Italia Centrale
Studi idrogeologici per la soluzione di problemi gestionali
(Orvieto, 16-17 maggio 2013)

Metodologie

Consiglio Nazionale delle Ricerche

Progetto: GeoBasi – Toscana

Piano Regionale di Azione Ambientale - PRAA 2009

Obiettivo E – Tutela della Risorsa idrica

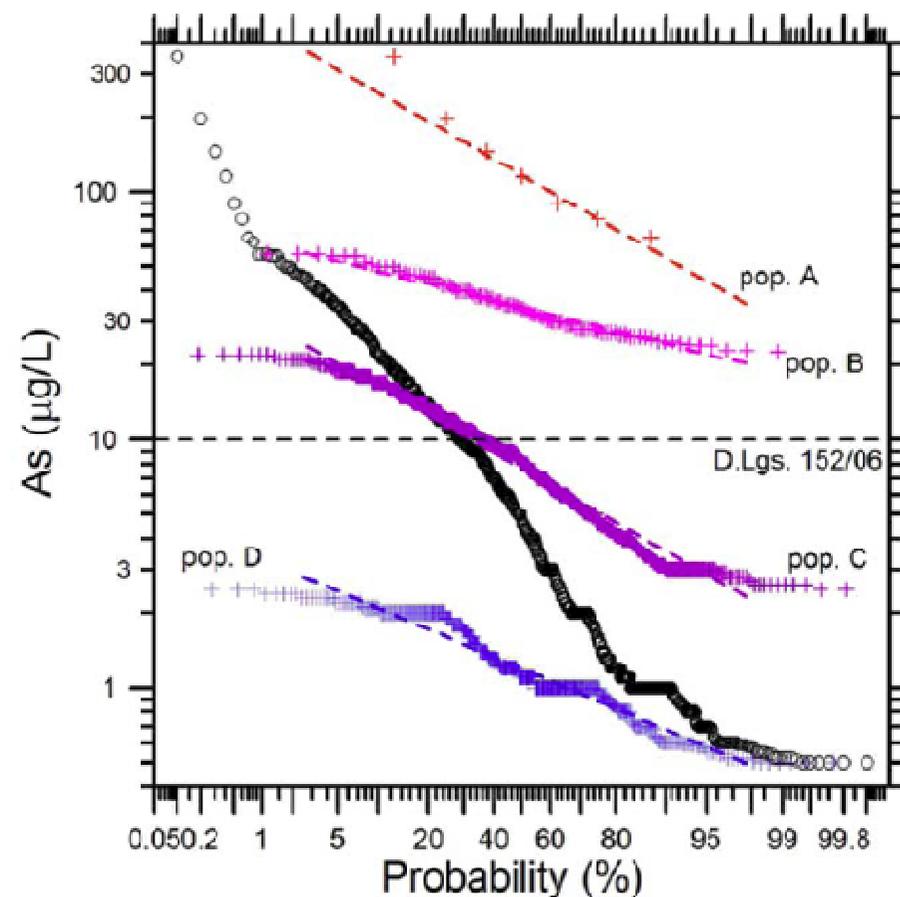
Relazione Finale

Dicembre 2011

A cura di:
 Antonella Buccianti¹, Patrizia Macera², Luigi Marini³, Giuseppe Protano⁴, Brunella Raco¹

con la collaborazione di:
 Raffaele Battaglini², Natascia Hill-Bottaini², Barbara Nisi², Eugenio Trumpy¹

1 - Dipartimento Scienze della Terra - UNIFI
 2 - Dipartimento Scienze della Terra - UNIFI
 3 - Istituto di Geoscienze e Georisorse - CNR
 4 - Dipartimento Scienze Ambientali - UNISI



Popolazioni	N	%	Media µg/L	Dev. Std. µg/L	95° percentile µg/L
A	8	0.81	139	90.7	310
B	89	8.96	35.4	9.38	52.5
C	530	53.37	9.11	5.92	20.3
D	366	36.86	1.31	0.604	2.45



Applicazioni

ARPAT ha realizzato 2013 un **ulteriore approfondimento per la definizione dei valori di fondo di sostanze pericolose o comunque indesiderate per la potabilità** cercando di integrare le due metodologie.

Sostanze esaminate, rappresentate in ordine di criticità decrescente:

Sostanza	Valore Soglia	Numero Analisi	% superi			% stazioni con superi contaminate				
			Valori	Stazioni	Corpi idrici	Numero Stazioni	NaCl	Nutrienti	Microinquinanti Organici	
Prioritaria Pericolosa	CADMIO - µg/L	5	3100	0,1	0,4	1,8	2	0,0	0,0	0,0
	MERCURIO - µg/L	1	2652	1,9	6,2	29,8	25	12,0	16,0	32,0
Prioritaria	NICHEL - µg/L	20	3640	1,1	6,4	35,6	30	0,0	30,0	26,7
	PIOMBO - µg/L	10	3768	0,7	4,9	20,3	23	0,0	21,7	34,8
Stato ecologico-Corpi Idrici Superficiali	ARSENICO - µg/L	10	3675	8,4	10,1	33,3	48	4,2	12,5	22,9
	CROMO TOTALE - µg/L	50	3622	0,1	0,4	1,7	2	0,0	50,0	50,0
Stato Chimico dei Corpi Idrici Sotterranei METALLI	ANTIMONIO - µg/L	5	1437	1,5	3,7	11,8	12	0,0	8,3	41,7
	CROMO VI - µg/L	5	1080	10,3	6,3	9,4	15	0,0	46,7	60,0
	SELENIO - µg/L	10	1888	0,2	0,9	5,8	3	33,3	0,0	0,0
	VANADIO - µg/L	50	1407	0,0	0,0	0,0	0			
Stato Chimico dei Corpi Idrici Sotterranei INQUINANTI INORGANICI	BORO - µg/L	1000	2459	10,7	9,7	31,5	36	11,1	19,4	22,2
	CLORURI - mg/L	250	5018	6,6	12,7	35,5	64	10,9	17,2	23,4
	FLUORURI - µg/L	1500	3162	1,0	2,9	9,1	12	0,0	33,3	16,7
	IONE AMMONIO - µg/L NH4	500	5103	2,4	10,1	36,5	51	3,9	11,8	21,6
	SOLFATI - mg/L	250	5008	7,8	17,2	48,4	87	8,1	9,2	14,9
Parametri Indicatori Acque Destinate al Consumo Umano	ALLUMINIO - µg/L	200	1510	1,1	6,1	22,0	17	0,0	11,8	35,3
	FERRO - mg/L	0,2	3488	13,1	38,3	74,6	132	2,3	15,2	32,6
	MANGANESE - mg/L	0,05	3472	18,8	39,1	69,5	136	2,2	16,2	32,4
	RAME - µg/L	1000	2194	0,0	0,0	0,0	0			
	SODIO - mg/L	200	3314	2,5	5,8	25,0	21	19,1	33,3	14,3
Totali			61197	4,8	64,5	88,9	327	2,1	17,4	29,7

Tabella 1 – Statistiche del periodo 2004-2011 per le sostanze indagate



Elaborazione dati disponibili relativi al progetto
GEOBASI su determinazione dei valori di fondo
di sostanze pericolose nelle acque sotterranee
con particolare riferimento a metalli pesanti e
boro ed agli acquiferi destinati all'estrazione di
acqua potabile





Applicazioni

Si è proceduto nell'aggregazione dei valori **utilizzando la mediana**, piuttosto che la media aritmetica indicata dal Protocollo ISPRA (2009), robusta nei confronti di possibili outlier e che non richiede assunzioni sul valore da attribuire ai risultati sotto soglia di rilevabilità.

L'aggregazione con la mediana ha permesso:

- corretto **bilanciamento** di stazioni con minore o maggiore **disponibilità di dati**
- confronto** dei livelli di fondo derivati dal GeoBasi (A-F), tra **stazioni** e **corpo idrico**
- confronto, sulla stessa **stazione**, dei livelli di fondo tra **periodi temporali successivi** 2004-2007 e 2008-2011.



Applicazioni

Si è tenuto conto, inoltre, di quanto indicato dai protocolli Bridge (2006) ed ISPRA (2009) che, per la definizione dei valori di fondo naturale, suggeriscono di **escludere situazioni potenzialmente affette da input antropogenici**.

Sono state "segnalate" situazioni di potenziale contaminazione derivate dai seguenti criteri:

- concentrazioni di **NO₃** > 50 mg/L
- concentrazioni di **NaCl** > 1000 mg/L
- concentrazioni di **contaminanti organici** superiori al Valore Sogli

Sono state "segnalate" inoltre le stazioni il cui confronto dei livelli di fondo tra i periodi 2004-2007 e 2008-2011 ha mostrato **non stazionarietà**, causata, possibilmente, da **stress quantitativi**



Applicazioni

Le **stazioni "segnalate"** non sono state però subito eliminate.

Privilegiando numerosità e rappresentatività dei dati su cui si andranno a definire i **Valori di Fondo Naturale**, sono state comunque incluse nell'elaborazione.

Successivamente, in presenza di **discordanze** dal confronto con i livelli di fondo del corpo idrico o tra periodi successivi, sono state **rivalutate** a motivo di una esclusione per via di valori realmente influenzati da contaminazione e/o stress quantitativo.

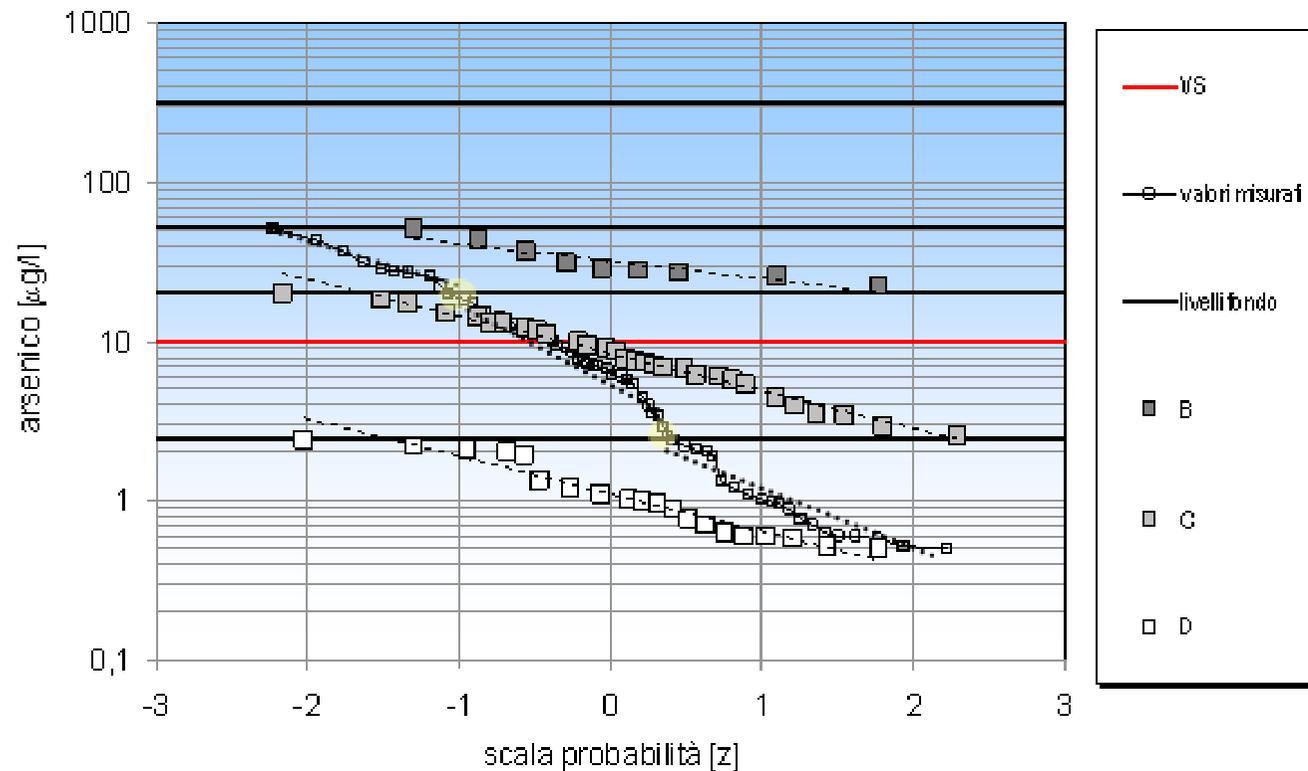
Non è detto, infatti, che il superamento delle soglie comporti, di per sé, un'alterazione dei contenuti delle sostanze di fondo naturale.



Applicazioni

Il diagramma di probabilità è ora riferito ai **valori mediani** del periodo sulle singole stazioni.

Le soglie di probabilità Geobasi sono presenti anche nei valori mediani delle stazioni, **separabili negli stessi livelli B, C e D.**





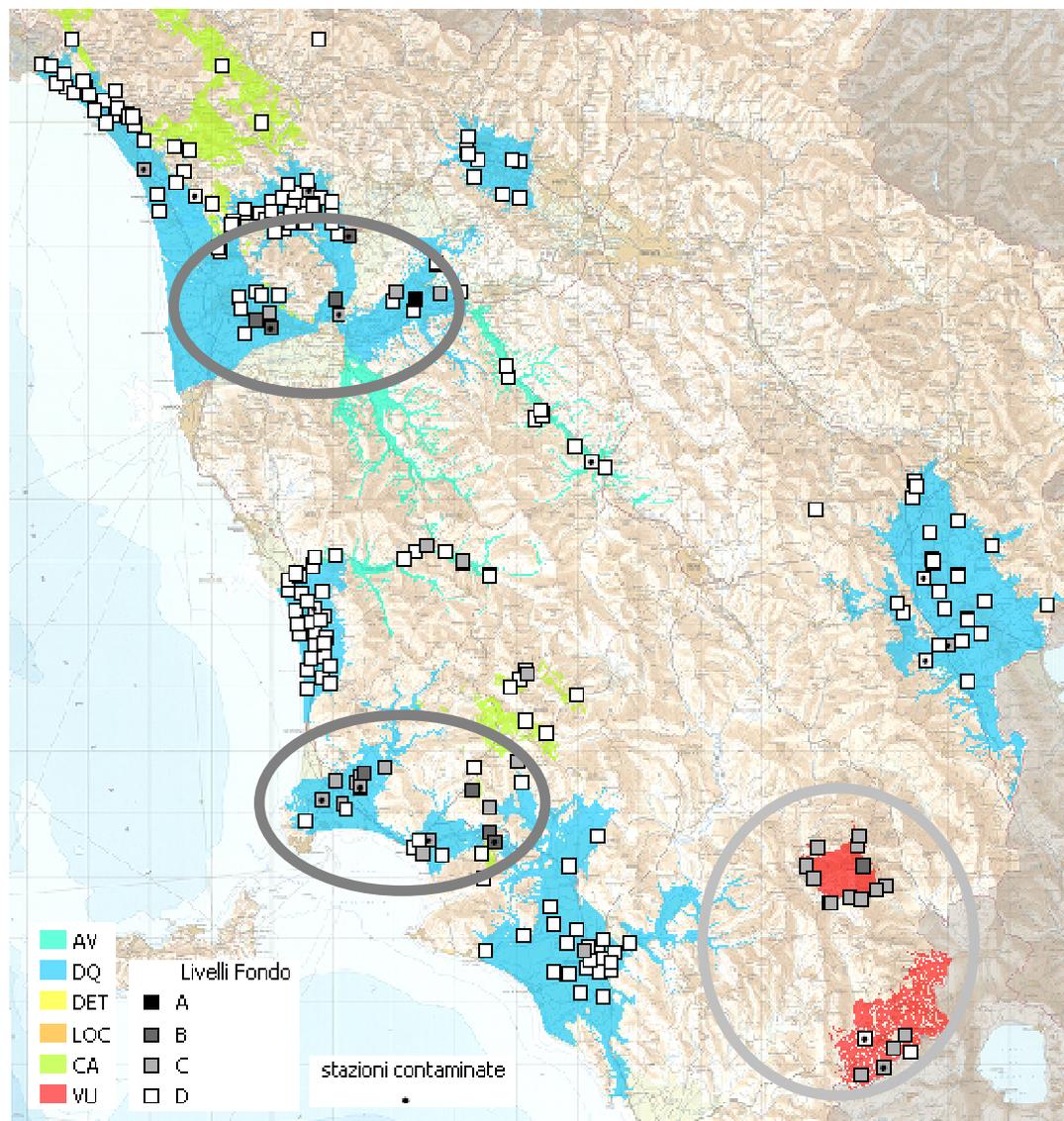
- **livello B**, si concentra localmente nelle Colline Metallifere e le pianure costiere del Cornia e Follonica.

Ulteriori stazioni con elevati livelli di fondo di tipo B si localizzano nel Valdarno Inferiore Pisano (Pisa, Bientina e Santa Croce).

- Il **livello C** si distribuisce diffusamente nelle vulcaniti di Pitigliano e dell'Amiata e localmente in altri corpi idrici che hanno generale prevalenza di **livello D**

Applicazioni

Distribuzione geografica dei livelli di fondo di arsenico





Applicazioni

CORPI IDRICI con livelli diffusi di fondo naturale eccedenti il VS

Gruppo	Tipo	Corpo Idrico	
C	fluvio-lacustri e marino costieri	32CT020	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DEL CORNIA
	vulcaniti	23FI010	CORPO IDRICO DELLE VULCANITI DI PITIGLIANO
		99MM020	CORPO IDRICO DELL'AMIATA

STAZIONI con livelli puntuali di fondo naturale eccedenti il VS

Corpo Idrico			Stazione			Mediana	Superi
C	99MM020	CORPO IDRICO DELL'AMIATA	B	MAT-P596	POZZO ACQUA GIALLA	28	As Al Fe Mn

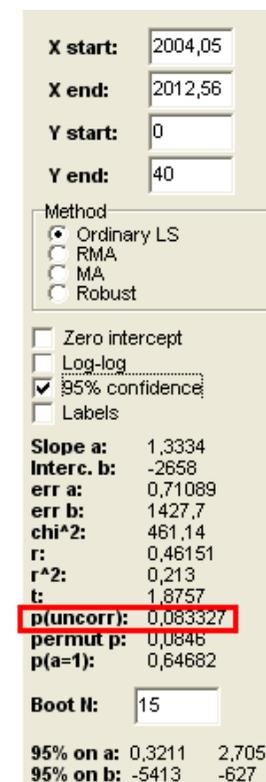
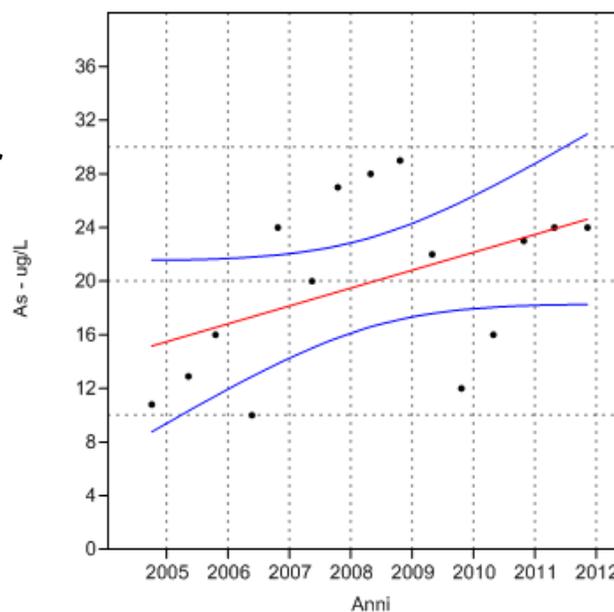


Casi di Studio – As, CrVI, B Rete MAT

Corpo idrico		Stazione		InqOrg	InqNaCl	InqNuf	Gruppo 04/07	Gruppo 08/11	Trend	Note
C	32CT020	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DEL CORNIA	B	MAT-P140	POZZO 1 CASSETTA DI CORNIA 1		C	B	incremento	Trend non significativo p = 0.08

Acquiferi Vulcanici dell'Italia Centrale
 Studi idrogeologici per la soluzione di problemi gestionali
 (Orvieto, 16-17 maggio 2013)

*STAZIONI potenzialmente
 contaminate e/o con stress
 quantitativi con **livelli**
 puntuali di fondo
 naturale eccedenti il VS*





Applicazioni

STAZIONI con livelli puntuali elevati associati a contaminazioni e/o indizi di stress quantitativo

Corpo idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Gruppo 04/07	Gruppo 08/11	Trend	Note
D	12SE011	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI LUCCA - ZONA FREATICA E DEL SERCHIO	C	MAT-P154	POZZO ASCIT	X			C	D	decremento	PCE, CF nel 2004 Trend non significativo p = 0.34

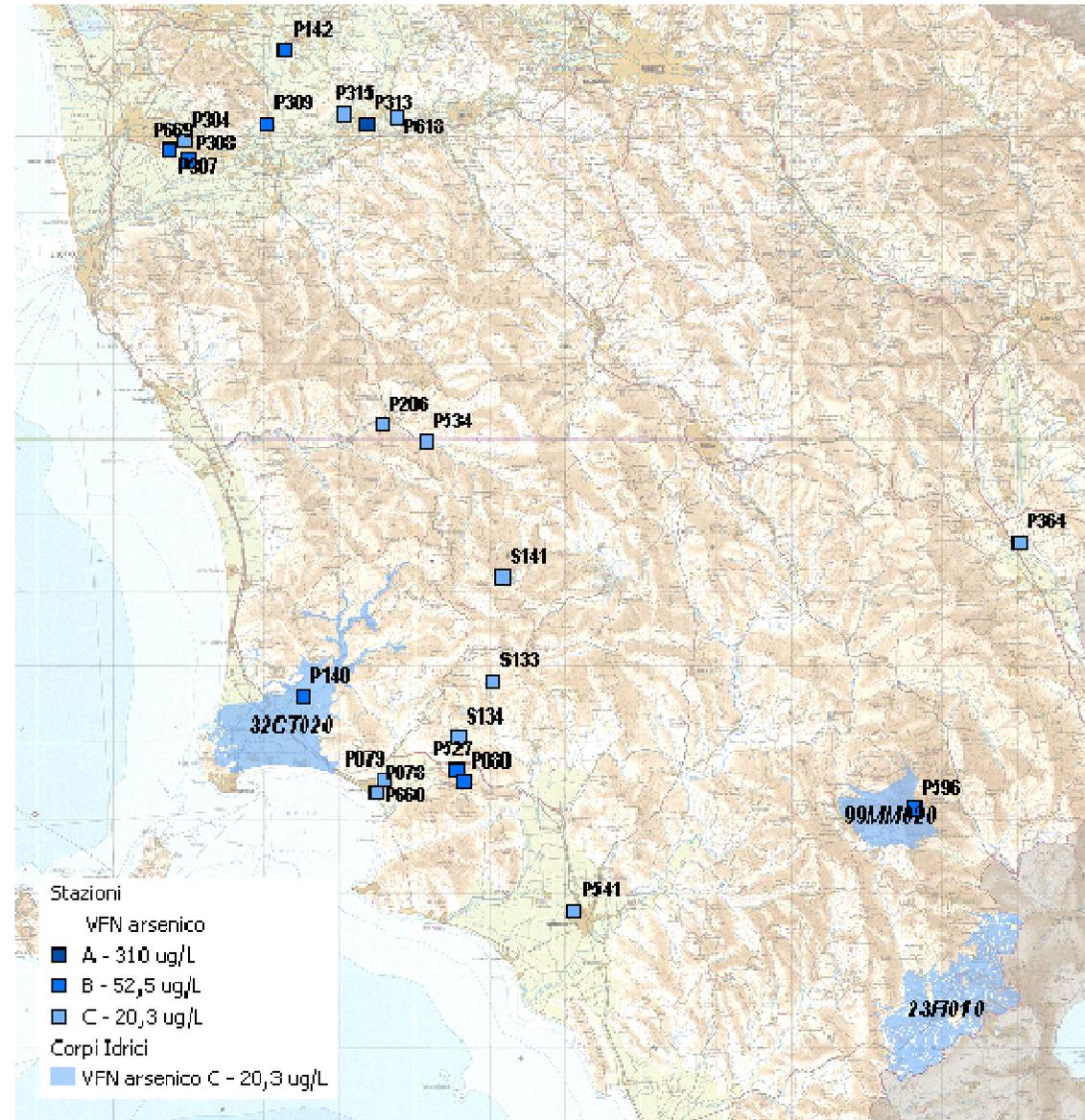
Stazione Id	Stazione Nome	Parametro Nome	Data	Valore Alfanum
MAT-P154	POZZO ASCIT	ARSENICO - µg/L	15/10/2009	< 1
			20/04/2009	< 1
			29/09/2008	22.04
			15/10/2007	20.02
			16/11/2005	15
			03/08/2005	17
			12/04/2005	< 5
			24/01/2005	12
			18/10/2004	< 5
			04/08/2004	< 5
			20/05/2004	10
			03/11/2003	< 5
			06/10/2003	< 5
			04/06/2003	< 5
14/04/2003	< 10			



Acquiferi Vulcanici dell'Italia Centrale
Studi idrogeologici per la soluzione di problemi gestionali
(Orvieto, 16-17 maggio 2013)

Arsenico
Valori di
Fondo
Naturale
puntuali e
diffusi in
eccesso sul
Valore Soglia

Applicazioni





Conclusioni

Aspetti Metodologici

- ➔ Per Suolo ed Acque definizioni diverse del valore di fondo (naturale e non, inclusivo dell'inquinamento diffuso);
- ➔ Per la definizione di VFN approcci diversi a seconda della scala:
 - ➔ Locale del SITO CONTAMINATO (Protocollo ISPRA 2009)
 - ➔ Regionale del CORPO IDRICO (Studio GeoBasi 2011).

Applicazioni

- ➔ Lo studio ARPAT (2013) ha cercato di integrare le due metodologie, evidenziando ulteriori complessità derivate dalla coesistenza di valori puntuali e diffusi di fondo naturale;
- ➔ La proposta, pur auspicando una migliore comprensione dei contesti e processi naturali che portano alla concentrazione anche puntuale di sostanze indesiderate, ha previsto la sostituzione del Valore Soglia per la definizione del Buono Stato Chimico con i VFN ottenuti.



*Acquiferi Vulcanici dell'Italia Centrale
Studi idrogeologici per la soluzione di problemi gestionali
(Orvieto, 16-17 maggio 2013)*

Grazie per l'attenzione



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

INSIEME PER UN FUTURO SOSTENIBILE