



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

La contaminazione da nitrati nelle acque: applicazione di un modello isotopico nelle Regioni del Bacino del Po, della Pianura Veneta e del Friuli Venezia Giulia

RAPPORTI



**La contaminazione da nitrati nelle acque:
applicazione di un modello
isotopico nelle Regioni del Bacino
del Po, della Pianura Veneta
e del Friuli Venezia Giulia**

Informazioni legali

L'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), le Agenzie Regionali per la Protezione dell'Ambiente (ARPA), le Agenzie Provinciali per la Protezione dell'Ambiente (APPA) e le persone che agiscono per loro conto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo rapporto.

ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
via Vitaliano Brancati, 48 – 00144 Roma
www.isprambiente.gov.it

ISPRA, Rapporti 217/2015
ISBN 978-88-448-0712-2

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Elaborazione grafica

ISPRA

Grafica di copertina: Elena Porrazzo

Foto di copertina: Gabriella Rago

ISPRA – Settore Editoria **Coordinamento tipografico**

Daria Mazzella

Amministrazione

Olimpia Girolamo

Distribuzione

Michelina Porcarelli

Stampa

Tiburtini s.r.l.
Via delle Case Rosse, 23
00131 Roma

Finito di stampare nel mese di maggio 2015

AUTORI

ISPRA: *Maria Belli, Nicoletta Calace, Ines Marinosci, Massimo Peleggi, Gabriella Rago, Flavia Saccomandi, Federico Araneo, Eugenia Bartolucci, Daniela Berto, Maurizio Guerra, Arianna Orasi, Alessandra Pati.*

ARPA Piemonte: Attività generali (raccolta dati, collaborazione per SPEC, selezione aree, organizzazione e valutazione dati, ecc.): *Elio Sesia, Riccardo Balsotti, Nicoletta Gianoglio.* Attività in campo: *Teo Ferrero, Barbara Moncalvo, Piero Nosengo, Riccardo Balsotti, Francesca Vietti, Pasquale Furci.* Attività di laboratorio: *Marinella Fenocchio, Matilde Simoniello, Maura Boffa, Alberto Di Paolo, Mauro Ferrando, Maria Pizzone.*

ARPA Lombardia: Attività generali: *Gianni Azzali, Nicoletta Dotti, Andrea Fazzone, Valeria Marchesi, Alessandra Marrocu.* Attività di campo: *Fabio Cambielli, Adriano Cati, Alessandra Ferrari, Alberto Fonte, Simona Invernizzi, Alessandro Loda, Vincenzo Maffei, Maurizio Maierna, Cinzia Monti, Sergio Resola, Valeria Roella, Attilio Sarzilla, Madela Torretta e relativi collaboratori.* Attività di laboratorio: *Manuela Bonini, Rosanna Casali, Laura Clerici, Antonio Diliberto, Valeria Frattini, Francesca Martano, Morena Mastruzzi, Gianfranca Quarato, Pasquale Robles, Umberto Scala.*

ARPA Emilia-Romagna: Coordinamento e attività generali: *Donatella Ferri, Emanuele Dal Bianco, Gisella Ferroni, Marco Marcaccio.* Attività di laboratorio: *Adriano Fava, Laura Billi e collaboratori* - Attività di campionamento: *Roberta Biserni, Silvia Franceschini, Claudio Marcos Gianolio Lopez, Saverio Giaquinta, Daniela Lucchini, Anna Maria Manzieri, Sara Reverberi, Rita Rossi, Elisabetta Russo, Gianluca Subazzoli, Francesco Vitali e collaboratori,* Cartografia: *Rosalia Costantino*

ARPA Veneto: Attività generali e di coordinamento: *Paolo Giandon, Italo Saccardo, Filippo Mion, Cinzia Boscolo, Francesca Ragazzi.* Attività di laboratorio *Francesca Zanon e collaboratori.* Attività di campionamento: *Sandro Camilla, Antonio Pegoraro, Francesca Ragazzi e tecnici dei dipartimenti provinciali.*

ARPA Friuli Venezia Giulia: Attività generali, di campionamento e laboratorio: *Baldovino Toffolutti, Francesco Calzimitto, Elena D'Andrea, Erica Fogal, Claudia Orlandi.*

Seconda Università degli Studi di Napoli, Dipartimento di Matematica e Fisica: *Luisa Stellato, Fabio Marzaioli, Mauro Rubino, Brunella Di Rienzo, Egidio Di Fusco, Filippo Terrasi, Andreina Ricci, Antonio D'Onofrio.*

Tavolo Tecnico di Coordinamento

MIPAAF - Ministero delle Politiche Agricole, Alimentari e Forestali

Paolo Ammassari, Daniela Quarato (Dipartimento delle Politiche Europee e Internazionali e dello Sviluppo Rurale, Direzione Generale dello Sviluppo Rurale, Ufficio DISR III)

Regione Piemonte

Paolo Cumino (Assessorato Agricoltura)

Maria Governa, Paolo Mancin (Assessorato Ambiente)

ARPA Piemonte

Elio Sesia (Arpa Piemonte - Responsabile Struttura Specialistica Qualità delle acque)

Regione Lombardia

Federico Giovanazzi, Vitaliano Peri (Direzione Generale Agricoltura),

Viviane Iacone Ing. Marco Parini (Direzione Generale Ambiente, Energia e Sviluppo Sostenibile)

ARPA Lombardia

Silvia Anna Bellinzona (Arpa Lombardia - Settore monitoraggi ambientali)

Regione Emilia-Romagna

Andrea Giapponesi, Gianpaolo Sarno (Serv. ricerca, innovazione e promoz. sistema agroalimentare Assessorato agricoltura)

Rosanna Bissoli, Immacolata Pellegrino, Leonardo Palumbo (Servizio Tutela e Risanamento risorsa acqua Direzione Ambiente e Difesa del Suolo e della Costa Assessorato ambiente)

ARPA Emilia-Romagna

Donatella Ferri (Arpa Emilia Romagna - Responsabile CTR Sistemi Idrici)

Regione Veneto

Riccardo De Gobbi, Barbara Lazzaro (Dipartimento Agricoltura e Sviluppo rurale - Sezione Agroambiente)

Corrado Soccorso (Dipartimento Difesa del suolo e foreste - Sezione Geologia e georisorse)

ARPA Veneto

Paolo Giandon (Arpa Veneto - Servizio Osservatorio Suolo e Bonifiche)

Regione Friuli Venezia Giulia

Aulo Magrini (Direzione centrale attività produttive, commercio, cooperazione, risorse agricole e forestali - Area risorse agricole, forestali e ittiche)

Alessandro Zucca (Direzione centrale ambiente ed energia - Area tutela geologico-idrico-ambientale)

ARPA Friuli Venezia Giulia

Baldovino Toffolutti (Direzione Centrale - Settore tecnico-scientifico)

Autorità di bacino del Po

Beatrice Bertolo, Dr. Francesco Puma

Autorità di bacino dei fiumi Isonzo, Tagliamento, Livenza, Piave, Brenta-Bacchiglione

Alberto Cisotto

ISPRA

Bernardo De Bernardinis (Presidente), *Mauro Bencivenga* (Dipartimento difesa del suolo),

Claudio Campobasso (Dipartimento tutela delle acque interne e marine)

Responsabili di Convenzione:**ISPRA / ARPA Piemonte**

Ines Marinosci / Elio Sesia

ISPRA / ARPA Lombardia

Flavia Saccomandi / Nicoletta Dotti

ISPRA / ARPA Emilia Romagna

Nicoletta Calace / Donatella Ferri

ISPRA / ARPA Veneto

Massimo Peleggi / Paolo Giandon

ISPRA / ARPA Friuli Venezia Giulia

Massimo Peleggi / Baldovino Toffolutti

Responsabili di Contratto di ricerca:**ISPRA / Seconda Università degli Studi di Napoli, Dipartimento di Matematica e Fisica:**

Flavia Saccomandi / Fabio Marzaioli

Responsabile di Contratto, relazioni internazionali e coordinamento tecnico per gli eventi organizzati nell'ambito del progetto**ISPRA**

Gabriella Rago

Ringraziamenti**SERVIZIO GEOLOGICO, SISMICO E DEI SUOLI della Regione Emilia-Romagna**

Marina Guermandi (rilevamento, banca dati dei suoli)

Paolo Severi (sviluppo e integrazione dei dati geologici e idrogeologici)

Agenzia regionale per lo sviluppo rurale del Friuli Venezia Giulia - ERSA

Stefano Barbieri (Servizio fitosanitario e chimico, ricerca, sperimentazione e assistenza tecnica – Ufficio del suolo)

Ente Regionale per i Servizi all'Agricoltura e alle Foreste (ERSAF) Lombardia

Dr. Stefano Brenna (Dipartimento Sistemi Agricoli)

PREFAZIONE

Il presente rapporto sintetizza i risultati delle attività effettuate nell'ambito della convenzione tra il Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali - Rete Rurale Nazionale 2007 - 2013 ed ISPRA, finalizzata a dare una risposta a quanto richiesto nell'accordo Stato - Regioni del 5 maggio 2011 e siglata nella primavera del 2012.

L'individuazione e la quantificazione dell'origine del contenuto di nitrati nelle acque sotterranee e superficiali è un'operazione complessa, specialmente nel caso di sorgenti multiple e diversificate che possono avere un impatto su vaste aree. Tali valutazioni richiedono la conoscenza delle potenziali sorgenti di nitrati di origine civile, agricolo e zootecnico incidenti su un determinato territorio, la disponibilità di informazioni dettagliate sull'uso del suolo e i risultati delle attività di monitoraggio, effettuate dalle Agenzie Regionali per la Protezione dell'Ambiente, oltre alla conoscenza dei meccanismi di migrazione e/o trasformazione chimico-fisica dell'azoto nei diversi comparti ambientali.

Considerata la molteplicità di Amministrazioni competenti su tali argomenti, è stato necessario coinvolgere nelle attività oltre al Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente, costituito da ISPRA con funzioni di coordinamento tecnico e dalle ARPA a cui competono le azioni di monitoraggio e controllo ambientale sui rispettivi territori regionali, gli Assessorati all'Ambiente e gli Assessorati all'Agricoltura delle Regioni Piemonte, Lombardia, Emilia Romagna, Veneto e Friuli Venezia Giulia, le Autorità di Bacino del Po e dell'Alto Adriatico ed il MIPAAF. Il coinvolgimento di questi soggetti è avvenuto tramite la costituzione di un tavolo di coordinamento, con ruolo di indirizzo delle attività nelle diverse fasi di attuazione della Convenzione, e di un Tavolo tecnico con funzioni di coordinamento operativo. Le numerose riunioni del Tavolo tecnico hanno permesso di stabilire una sinergia tra Amministrazioni diverse per stabilire una base di informazioni comuni a tutto il territorio del bacino del Po e delle pianure Veneta e Friulana realizzando in modo omogeneo e armonizzato quanto previsto dal progetto.

I risultati ottenuti nell'ambito di questa convenzione sono scaturiti da una forte sinergia tra tutte le Amministrazioni coinvolte a diverso titolo nella complessa tematica del destino ambientale dell'azoto rilasciato sotto diverse forme dalle attività antropiche.

Bernardo De Bernardinis

*Presidente dell'Istituto Superiore
per la Protezione e Ricerca Ambientale*

Giuseppe Blasi

*Capo del Dipartimento delle politiche europee e
internazionali e dello sviluppo rurale
Ministero delle politiche agricole alimentari e forestali*

ACRONIMI

AE: Abitanti Equivalenti
ARPA: Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente
CI: Corpo idrico
CIRCE Centre for Isotopic Research on Cultural and Environmental heritage
CLC: Corine Land Cover
CNR-IRSA: Consiglio Nazionale delle Ricerche – Istituto di Ricerca sulle Acque
CORINE: COOrdination of Information on the Environment
CRA-CMA: Consiglio per la Ricerca e la sperimentazione in Agricoltura - Unità di ricerca per la climatologia e la meteorologia applicate all'agricoltura
CTR: Carta Tecnica Regionale
DEM: Digital Elevation Model
DNRA: riduzione dissimilativa del nitrato
EEA: European Environmental Agency
EIONET-SOE: European Environment Information and Observation Network- State of Environment
EPA: US Environmental Protection Agency
ERSAF: Ente Regionale per i Servizi all'Agricoltura e alle Foreste
GWB: Groundwater body
INEA: Istituto Nazionale di Economia Agraria
IRMS: Isotope Ratio Mass Spectrometry
ISPRA: Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
ISTAT: Istituto Nazionale di Statistica
LIMeco: Livello di inquinamento dai Macrodescrittori per lo stato ecologico
MAS: Massima Applicazione Standard
MIPAAF: Ministero delle politiche agricole, alimentari e forestali
MMU: Minimum Mapping Unit
MUD: Modello Unico di Dichiarazione ambientale
OMS: Organizzazione Mondiale della Sanità
PAI: Piano di Assetto Idrogeologico
SAU: Superficie Agricola Utilizzata
SCIA: Sistema nazionale per la raccolta, l'elaborazione e la diffusione di dati Climatologici di Interesse Ambientale
SIAR: Sistema informativo agricoltura regionale
SIAS: Sviluppo Indicatori Ambientali sul Suolo
SINTAI: Sistema Informativo Nazionale per la Tutela delle Acque Interne
SIT: Sistemi Informativi Territoriali
SNPA: Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente
SPE: Solid Phase Extraction
SPEC: Sorgenti, Pericoli e Controlli
SUN: Seconda Università degli Studi di Napoli
USDA: United States Department of Agriculture
USGS: United States Geological Survey
UTS: Unità Tipologiche di Suolo
ZVN: Zone Vulnerabili ai Nitrati
WFD: Water Framework Directive (Directive 2000/60/EC) (Direttiva Quadro sulle Acque)
WRB: World Reference Base for Soil Resources

INDICE

| | |
|--|-----|
| INTRODUZIONE | 1 |
| 1. DATI | 5 |
| 1.1. Realizzazione e gestione della banca dati alfanumerica e geografica | 5 |
| 1.2. Sviluppo e popolazione della banca dati Nitrobase..... | 8 |
| 2. MODELLO PARAMETRICO | 10 |
| 2.1. Modello parametrico SPEC..... | 10 |
| 2.2. Acquisizione dei dati per l'indice SPEC | 14 |
| 3. IL PROGETTO | 16 |
| 3.1. Aree taratura | 16 |
| 3.2. Aree vulnerate | 18 |
| 3.3. Attivita' di campo | 19 |
| 3.3.1 Campionamento acque sotterranee..... | 19 |
| 3.3.2 Campionamento acque superficiali | 20 |
| 3.3.3 Campionamento dei suoli | 20 |
| 3.3.4 Campionamento delle sorgenti..... | 20 |
| 3.4. ATTIVITA' DI LABORATORIO | 21 |
| 3.4.1 Confronto interlaboratorio tra le ARPA partecipanti al progetto "Nitrati"..... | 21 |
| 3.4.2 Filtrazione..... | 22 |
| 3.4.3 Tecnica Solid Phase Extraction (SPE)..... | 23 |
| 3.5. INQUADRAMENTO TERRITORIALE DELLE AREE DI TARATURA | 27 |
| 3.5.1 Piemonte..... | 27 |
| 3.5.2 Lombardia | 31 |
| 3.5.3 Emilia Romagna | 36 |
| 3.5.4 Veneto | 44 |
| 3.5.5 Friuli Venezia Giulia..... | 53 |
| 3.6. INQUADRAMENTO TERRITORIALE DELLE AREE VULNERATE..... | 61 |
| 3.6.1 Piemonte..... | 61 |
| 3.6.2 Lombardia | 63 |
| 3.6.3 Emilia Romagna | 65 |
| 3.6.4 Veneto | 72 |
| 3.6.5 Friuli Venezia Giulia..... | 74 |
| 4. ANALISI ISOTOPICHE | 79 |
| 4.1. Introduzione all'analisi isotopica | 79 |
| 5. MODELLO DI MISCELAMENTO | 83 |
| 5.1. Modello di miscelamento isotopico | 83 |
| 5.2. Elaborazione con il modello di miscelamento isotopico SIAR..... | 83 |
| 6. RISULTATI | 89 |
| 6.1. Risultati Indice SPEC..... | 89 |
| 6.2. Risultati Metodo isotopico | 93 |
| 7. CONCLUSIONI | 112 |
| 8. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI | 113 |

INTRODUZIONE

L'azoto viene considerato il più importante tra i macroelementi, in quanto entra a far parte degli acidi nucleici, delle proteine e di altre macromolecole necessarie alla vita.

Una delle più importanti funzioni del suolo nel sostenere la crescita vegetale è di fornire i nutrienti essenziali (macro e micro), tra questi l'azoto riveste un ruolo di primo piano. La principale riserva di azoto nel suolo è rappresentata dall'azoto organico (parte integrante della sostanza organica del suolo), che può arrivare a rappresentare negli orizzonti superficiali anche più del 90% del totale. L'entità delle forme di azoto minerale presenti nel suolo, rappresentate da nitriti (NO_2^-), nitrati (NO_3^-) e ione ammonio (NH_4^+), dipende dalle attività biochimiche che in esso hanno luogo. Le piante assorbono azoto dal suolo prevalentemente in forma nitrica NO_3^- e alternativamente ammoniacale NH_4^+ ; l'azoto nitrico è libero nella soluzione circolante e la sua assimilabilità è molto maggiore di quella dell'azoto ammoniacale prevalentemente adsorbito sul complesso di scambio. Tra le diverse forme minerali, lo ione nitrato risulta quello più mobile e suscettibile a dilavamento; le perdite per dilavamento possono raggiungere il 99% dei nitrati presenti, mentre per la forma ammoniacale le perdite risultano molto inferiori all'1%. La perdita di nitrati per dilavamento dipende dalla concentrazione di NO_3^- nel suolo, dal volume di acqua drenata, dalla tessitura e struttura del suolo e dai fattori climatici (Sequi, 1989).

Negli ultimi decenni si è assistito ad un progressivo aumento nelle acque superficiali e di falda della concentrazione di nitrati sia in aree agricole caratterizzate da attività di tipo intensivo, sia in zone industrializzate o altamente urbanizzate, con rischi crescenti per gli acquiferi destinati alla captazione a scopo idropotabile. Il pericolo da parte dei nitrati non è tanto la loro tossicità, piuttosto bassa, quanto la loro trasformazione in nitriti. L'Organismo Mondiale della Sanità (WHO, 1985), in relazione agli effetti osservati sui neonati, ha definito un valore di attenzione pari a 45 mg/l di nitrati e l'US EPA (1985) ha fissato un identico livello massimo raccomandabile.

Inoltre, i nitrati possono trasformarsi in nitrosammine, sostanze ritenute a possibile rischio cancerogeno. Per questo motivo, la legislazione europea ed italiana ha posto in 50 mg/l la concentrazione massima ammissibile dei nitrati nelle acque potabili. Le sostanze azotate possono provocare inoltre impatti ambientali su fiumi, laghi e acque costiere in quanto favoriscono, insieme al fosforo, l'eutrofizzazione, cioè la proliferazione incontrollata di specie autotrofe, alghe in particolare, a causa dell'abbondanza di nutrimento presente e determinando la diminuzione della qualità di tali ambienti (ad esempio condizioni anossiche e moria dei pesci); questo porta alla considerazione che in molti casi gli inquinanti sono costituiti da risorse (in questo caso nutrienti delle piante) che diventano rifiuti.

La presenza di nitrati nelle acque superficiali e sotterranee è da attribuirsi a sorgenti diverse che includono gli scarichi civili e industriali, l'agricoltura e la zootecnia.

Nel 1991, l'Unione Europea ha sentito la necessità di emanare una direttiva, la 91/676/CEE, meglio nota come "direttiva nitrati", in cui sono state indicate agli stati membri le azioni da intraprendere per identificare le zone vulnerabili ai nitrati di origine agricola sul proprio territorio. Gli stati membri sono inoltre tenuti ad attuare una serie di misure atte a ridurre l'inquinamento da nitrati delle acque provocato in modo diretto o indiretto e a prevenire ulteriori fenomeni di inquinamento mediante l'adozione di programmi d'azione e l'elaborazione di codici di buona pratica agricola, ovvero una serie di misure relative alle pratiche di fertilizzazione, di gestione dei suoli, di irrigazione, atte a garantire la minimizzazione dei rilasci di nitrati.

Lo sviluppo di pratiche di gestione efficaci a preservare la qualità dell'acqua e di piani di rimedio per aree già inquinate, richiede l'identificazione delle sorgenti e la comprensione dei processi che influenzano la presenza locale di nitrati. Tuttavia, la corrispondenza tra le concentrazioni di nitrati nelle acque sotterranee e superficiali e la quantità di nitrati introdotti da una sorgente è di difficile individuazione a causa dell'esistenza di molteplici sorgenti di nitrati provenienti da aree diverse, della sovrapposizione di sorgenti puntuali e diffuse, e della co-esistenza di diversi processi biogeochimici che possono variare le concentrazioni immesse (i.e. denitrificazione, Kendall, 1998). La complessità dei meccanismi di migrazione/trasformazione chimico-fisica dell'azoto nei suoli e di trasporto verso le acque sotterranee e superficiali rende pertanto difficile la valutazione e la quantificazione dei contributi delle diverse sorgenti, specialmente nei casi di presenza su uno stesso territorio di sorgenti multiple e diversificate.

Nonostante ciò, in molti casi lo studio delle abbondanze isotopiche (cioè di elementi con lo stesso numero di protoni ma diverso numero di neutroni) ha offerto un mezzo diretto di identificazione delle sorgenti, sfruttando il fatto che sorgenti diverse di nitrati hanno spesso composizione isotopica dell'azoto (N) e dell'ossigeno (O) costituenti la molecola di nitrato diversa e caratteristica. Inoltre, anche i processi biogeochimici possono far variare i rapporti isotopici in maniera riconoscibile e/o prevedibile (Kohl et

al., 1971; Heaton, 1986; Amberger & Schmidt, 1987; Aravena et al., 1993; Wassenaar, 1995; Aravena & Robertson, 1998; Spoelstra et al., 2001; Choi et al., 2002a; Choi et al., 2002b; Mayer et al., 2002; Choi et al., 2003a; Choi et al., 2003b; Widory et al., 2004; Jun et al., 2005; Kellman, 2005; Piatek et al., 2005; Verstraeten et al., 2005; Deutsch et al., 2006; Moore et al., 2006; Bateman & Kelly, 2007; Choi et al., 2007; Li et al., 2007; Spoelstra et al., 2007; Lee et al., 2008; Umezawa et al., 2008).

La pianificazione territoriale e l'adozione di misure idonee al miglioramento della qualità delle acque richiedono disponibilità di strumenti valutativi che consentano di individuare con adeguata confidenza le sorgenti su cui agire con opportune azioni di recupero. Per cui è di assoluta priorità la quantificazione dei contributi delle sorgenti diffuse di nitrati, collegate all'uso del suolo, poiché queste per le loro caratteristiche costituiscono le maggiori sorgenti d'inquinamento dei corpi idrici.

L'estrema variabilità delle fonti diffuse non permette generalmente di quantificare i loro effetti con misure dirette. La combinazione invece di Sistemi Informativi Territoriali (SIT) e di modelli di simulazione e/o l'utilizzo di metodologie analitiche innovative permettono di individuare le sorgenti di contaminazione e l'apportionamento dei loro contributi con adeguata confidenza.

La prima fase del progetto oggetto della convenzione MIPAAF-ISPRA è stata mirata alla "zonizzazione" delle aree d'indagine in funzione delle sorgenti di nitrati che possono avere un impatto sulle acque superficiali e sotterranee. Questa "zonizzazione" ha avuto la duplice finalità di individuare un modello di riferimento comune a tutte le Regioni partecipanti al progetto e di supportare l'individuazione delle aree su cui applicare le metodologie analitiche (indagini isotopiche) per l'apportionamento dei contributi delle diverse sorgenti che insistono sui territori.

In questa fase ISPRA e le ARPA in stretto raccordo con le Regioni coinvolte nel progetto (Piemonte, Lombardia, Emilia Romagna, Veneto e Friuli Venezia Giulia) hanno individuato l'insieme delle informazioni ambientali significative, disponibili e armonizzabili. Tale insieme d'informazioni è stato individuato sulla base di un modello concettuale che ha permesso di associare ad ogni potenziale sorgente primaria di azoto (scarichi industriali/civili, reflui zootecnici, fertilizzanti minerali/organici, fanghi di depurazione e scarichi liberi) i principali fattori ambientali che influenzano il trasferimento dei nitrati attraverso le sorgenti secondarie, rappresentate dal suolo agrario, dall'insaturo e dalle acque superficiali, fino ai recettori finali costituiti dalle acque superficiali e sotterranee.

Il confronto con le Regioni coinvolte nel progetto ha permesso inoltre di definire la superficie comunale come l'unità minima di riferimento per tutte le informazioni da raccogliere nel progetto.

L'archiviazione, la gestione, la condivisione e l'elaborazione delle informazioni raccolte è stata realizzata attraverso una infrastruttura realizzata da ISPRA e descritta nel Capitolo 1. Tale infrastruttura permette di mettere in relazione le informazioni ambientali, raccolte nell'ambito del progetto, con i dati di monitoraggio delle ARPA sui territori di competenza e quelli raccolti da ISPRA attraverso il sistema SINTAI. La tipologia di informazioni raccolte ha portato all'adozione di un modello basato su indicatori di tipo parametrico (Capitolo 2), caratterizzati da un numero limitato di dati d'ingresso disponibili per tutta l'area di indagine ed armonizzato su tutta l'area, escludendo l'utilizzo di modelli di tipo meccanicistico che richiedono una rilevante mole di dati non sempre disponibili su aree vaste, come il bacino del Po, per stimare il flusso dei nitrati verso i corpi idrici integrando i diversi processi chimico-fisici.

I risultati dell'analisi con tale modello parametrico sono descritti nel Capitolo 6 del presente rapporto.

Numerosi studi nazionali e internazionali hanno dimostrato che le indagini isotopiche possono fornire un valido supporto nell'identificazione e valutazione dei contributi che possono portare a una presenza di valori elevati di nitrati nelle acque sotterranee e superficiali. Recenti ricerche hanno dimostrato l'efficacia di tali indagini nell'identificazione e nella valutazione dei contributi derivanti da sorgenti multiple (Kohl et al., 1971; Heaton, 1986; Amberger & Schmidt, 1987; Aravena et al., 1993; Wassenaar, 1995; Aravena & Robertson, 1998; Choi et al., 2002a; Choi et al., 2002b; Mayer et al., 2002; Choi et al., 2003a; Choi et al., 2003b; Widory et al., 2004; Jun et al., 2005; Kellman, 2005; Piatek et al., 2005; Verstraeten et al., 2005; Deutsch et al., 2006; Moore et al., 2006; Bateman & Kelly, 2007; Choi et al., 2007; Li et al., 2007; Spoelstra et al., 2007; Lee et al., 2008; Umezawa et al., 2008; Xue et al., 2014). Infatti, i nitrati generati da diverse specifiche sorgenti di inquinamento mostrano una composizione isotopica dell'azoto e/o dell'ossigeno caratteristica della sorgente da cui sono stati originati.

Il campo di variazione della composizione isotopica dell'azoto, riportato da numerosi lavori in letteratura, è compreso tra -20 e 30 ‰. In questo intervallo i fertilizzanti azotati hanno una composizione isotopica compresa tra -5 e 5 ‰, mentre valori compresi tra 3 e 25 ‰ caratterizzano i liquami di origine zootecnica e di origine civile (Kohl, 1971; Heaton, 1986; Cao et al., 1991; Wassenaar, 1995; Komor, 1997; Fogg et al., 1998; Kendall, 1998; Roadcap et al., 2001; Karr et al., 2001; Curt et al., 2004; Fukada et al., 2004; Katz et al., 2004; Pardo et al., 2004; Jun et al., 2005; Bateman & Kelly, 2007; Hales et al., 2007; Singleton et al., 2007; Li et al., 2007; Xue et al., 2009; Billy et al., 2010; Bronders et al., 2012; Berto et al., 2013).

I nitrati provenienti dall'utilizzo di fertilizzanti sintetici possono quindi essere differenziati dai nitrati provenienti dagli scarichi civili e zootecnici. Inoltre la composizione isotopica dell'azoto e dell'ossigeno nel nitrato residuo misurato nel tempo in un corpo idrico permettono di distinguere la denitrificazione da un processo di diluizione (Mariotti et al., 1981; Mariotti et al., 1988; Lindau et al., 1997; Mengis et al., 1999; Mayer et al., 2002; Lehmann et al., 2003; Fukada et al., 2003; Billy et al., 2010).

La discriminazione dei contributi delle diverse sorgenti, mediante l'utilizzo delle analisi isotopiche nelle acque superficiali e sotterranee, si ottiene sostanzialmente dai loro rapporti isotopici presenti sul territorio. Per questo motivo ISPRA e le ARPA hanno individuato sei aree di studio, definite di taratura (Capitolo 3), caratterizzate da tipologie di sorgenti note in cui sono state investigate la composizione isotopica delle sorgenti, delle acque superficiali e sotterranee (Capitolo 5). I dati ottenuti in queste aree hanno permesso di valutare i valori di fondo dei nitrati presenti nell'area d'indagine e l'influenza dei principali processi sul frazionamento isotopico. Contemporaneamente alle indagini nelle aree di taratura sono state effettuate indagini in ottantaquattro aree vulnerate, caratterizzate da concentrazioni di nitrato per lo più derivanti da contributo misto, individuate dalle ARPA partecipanti al progetto in accordo con le rispettive Regioni (Capitolo 3). Le analisi isotopiche, descritte nel Capitolo 4, sono state condotte presso il laboratorio CIRCE del Dipartimento di Matematica e Fisica della Seconda Università degli Studi di Napoli.

L'apporcionamiento dei nitrati nelle acque sotterranee delle aree vulnerate è stato effettuato utilizzando il modello SIAR, descritto nel Capitolo 5, basato sulla statistica bayesiana.

Per tutte le aree investigate i risultati delle analisi isotopiche e chimico-fisiche sono commentati nel Capitolo 6.

1. DATI

1.1 Realizzazione e gestione della banca dati alfanumerica e geografica

ISPRA ha realizzato un'infrastruttura su un database MS-Access (Figura 1) che ha permesso l'archiviazione, la gestione, la condivisione, l'elaborazione e l'aggiornamento di una notevole mole di dati alfanumerici. Tali dati sono relativi alle analisi chimiche ed isotopiche effettuate per il progetto.

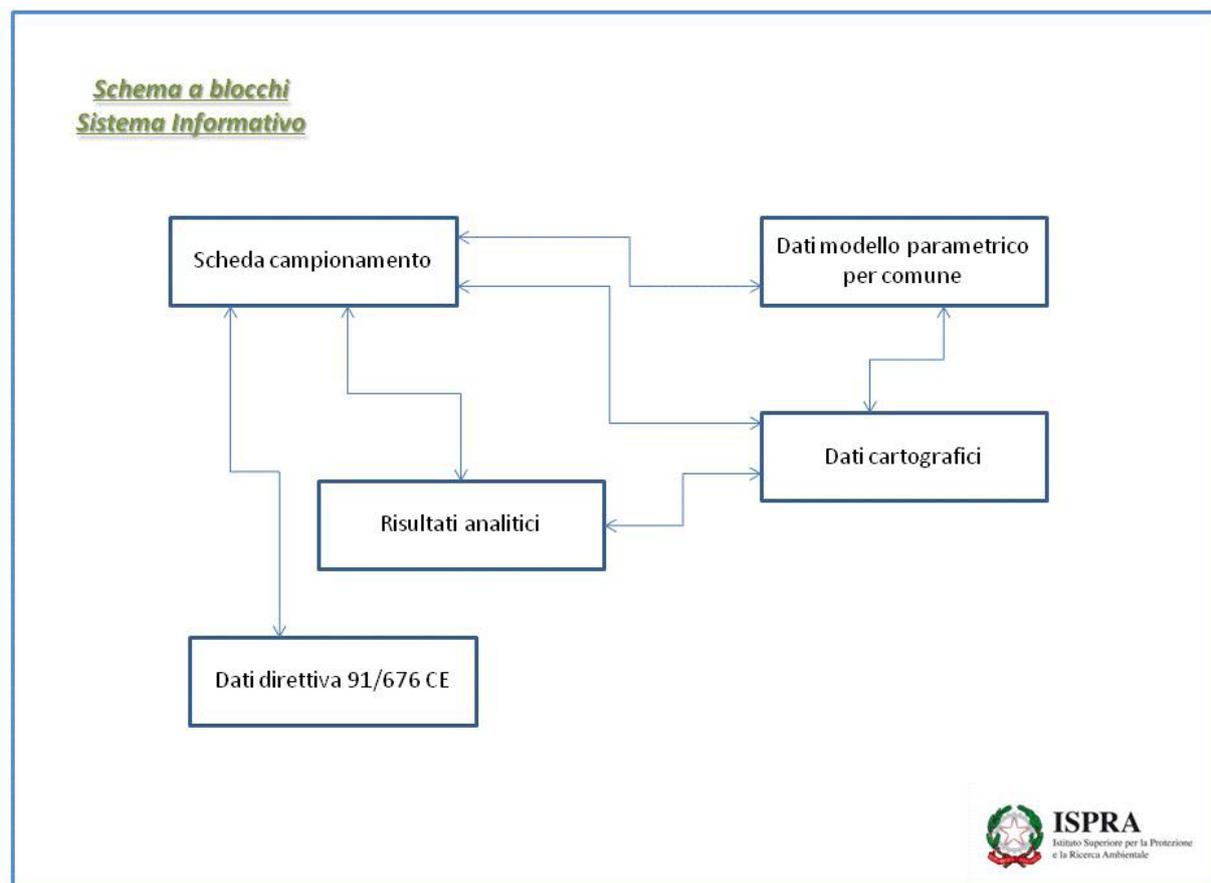


Figura 1.1 Schema a blocchi

Contestualmente alla banca dati alfanumerica, ISPRA ha realizzato un geodatabase una banca dati geografica per l'archiviazione, la gestione, la condivisione, l'elaborazione e l'aggiornamento delle informazioni ambientali con contenuto geografico. Tale banca dati è stata popolata dai dataset disponibili presso ISPRA, MIPAAF e le amministrazioni territoriali interessate.

Essa (Figura 1.2) è organizzata in *feature dataset* tematiche ognuna delle quali contiene le *feature class* relative a dati, tabelle e raster.

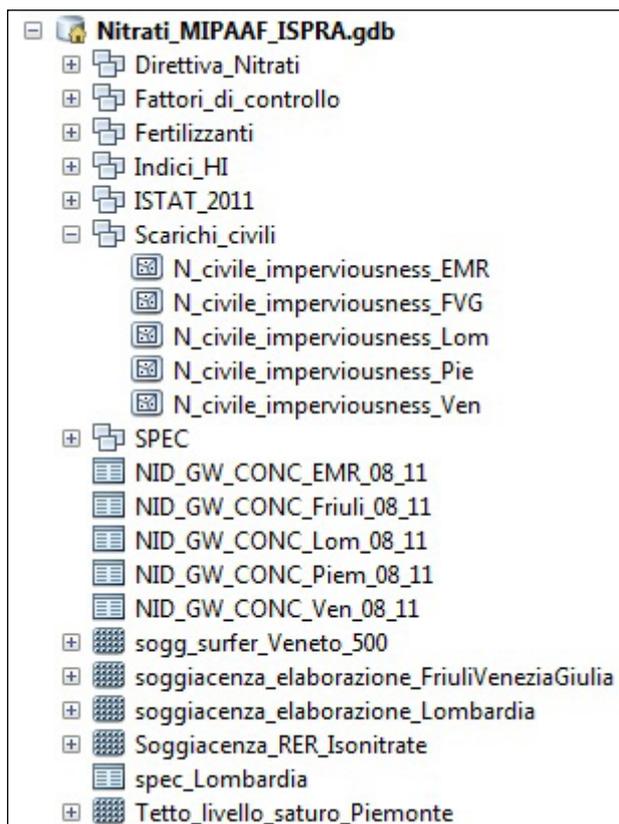


Figura 1.2 - Geodatabase Nitrati_MIPAAF_ISPRA.gdb

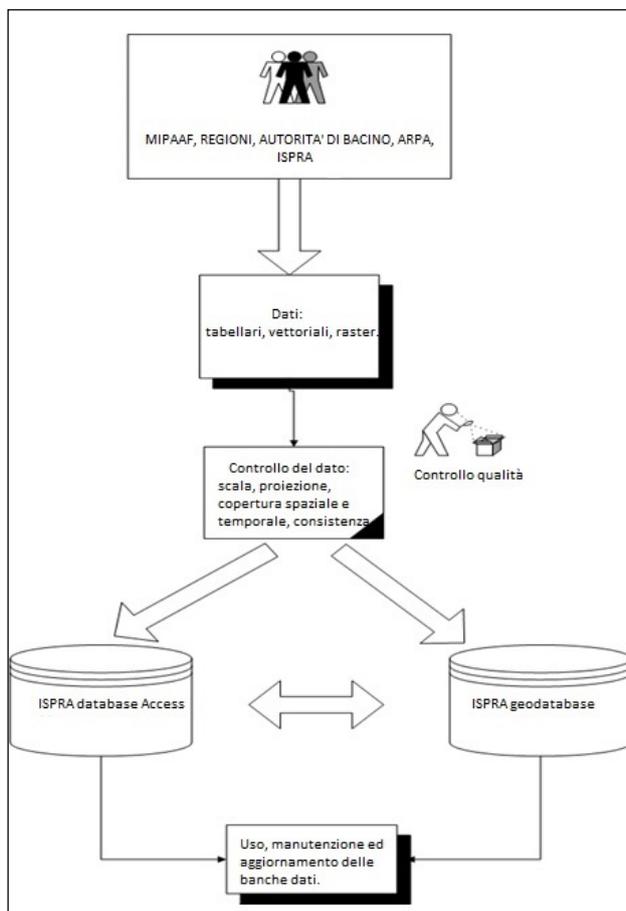


Figura 1.3 - Diagramma di flusso delle informazioni

La banca dati contiene i dati relativi alle analisi effettuate sui punti di (Figura 1.2) campionamento georiferiti, e rappresenta quindi con sufficiente chiarezza il complesso delle informazioni utili alla caratterizzazione del contesto territoriale, tramite la sovrapposizione dei diversi strati informativi, consentendo un'analisi delle relazioni oltre che topologiche, anche tra lo stato delle diverse matrici ambientali e i fattori antropici che possono rappresentarne le cause di un'eventuale compromissione.

La Figura 1.3 sintetizza il flusso delle informazioni finalizzate al popolamento delle banche dati.

Al fine di assicurare l'accuratezza delle informazioni ricevute, ISPRA ha messo in atto procedure di assicurazione e controllo di qualità dei dati per verificare: la scala, il sistema di proiezione e coordinate, la copertura spaziale e temporale, la completezza, la consistenza e la comparabilità dei dati raccolti.

Successivamente ISPRA ha proceduto all'armonizzazione e mosaicatura degli stessi e laddove sono state incontrate criticità per eventuali incongruenze, ha valutato se utilizzare tali dati solo a livello locale.

È in fase di predisposizione la messa on line dei principali dati alfanumerici e cartografici al seguente indirizzo Progetto Nitrati:

<http://www.sintai.sinanet.apat.it/view/index.faces>

Nell'area d'indagine saranno individuati gli scenari riassunti in Tabella 1.1

Tabella 1.1 - Scenari di potenziale contaminazione in funzione dei percorsi

| Scenari | Percorsi riconosciuti attivi |
|----------|---|
| A0 | Nessun percorso attivo: area di bianco |
| A1 | Unico percorso attivo: area "semplice" |
| A2 | Unico percorso attivo: area "semplice" |
| A3 | Unico percorso attivo: area "semplice" |
| A1+A2 | Due o più percorsi attivi: area "complessa" |
| A1+A3 | Due o più percorsi attivi: area "complessa" |
| A2+A3 | Due o più percorsi attivi: area "complessa" |
| A1+A2+A3 | Due o più percorsi attivi: area "complessa" |

L'area di indagine in cui è stato applicato il modello concettuale sopra riportato include la pianura del bacino del Po, la pianura veneta e del Friuli Venezia Giulia.

In Tabella 1.2 sono sintetizzate le informazioni necessarie per l'applicazione del modello concettuale durante lo sviluppo del progetto e la fonte dei dati che andrà a popolare le banche dati.

Tabella 1.2 - Elementi informativi necessari per la caratterizzazione delle sorgenti, percorsi e recettori del parametro nitrati

| Tipologia | Descrizione dell'informazione/dati | Fonte |
|----------------------------------|--|---|
| Dati territoriali | Topografia di base | CTR/ISPRA |
| Dati territoriali | Limiti amministrativi | ISPRA |
| Dati territoriali | Pendenze, geomorfologia | DEM/ISPRA |
| Dati territoriali | Perimetrazione delle aree ZVN | Enti territoriali |
| Dati territoriali | Carta idrografica | ISPRA |
| Dati territoriali | Limiti bacini idrografici | ISPRA |
| Dati territoriali | Centri abitati, densità di popolazione | ISPRA |
| Scarichi civili/ industriali | Scarichi da impianti di depurazione: portata, concentrazione di nitrati, ammonio, nitriti e azoto totale | ISPRA |
| Sistemi fognari e fosse settiche | Localizzazione, rappresentazione su carta in scala | Province |
| Irrigazione | Censimento impianti irrigui: portata, concentrazione di nitrati, ammonio, nitriti e azoto totale | Regioni |
| Irrigazione | Censimento pozzi irrigui | ISPRA, Regioni |
| Irrigazione | Acque irrigue: quantità e concentrazione di nitrati, ammonio, nitriti e azoto totale | Regioni |
| Reflui zootecnici | Spandimenti reflui zootecnici e loro localizzazione: quantità di azoto (kg) per ettaro di superficie agricola utilizzata | Regioni, Istituti zooprofilattici, Province |
| Fertilizzanti | Minerali/organici: quantità di azoto (kg) per ettaro di superficie agricola utilizzata | vendite consorzi, Regioni |
| Fanghi di depurazione | Spandimenti fanghi depurazione: quantità di azoto (kg) per ettaro superficie agricola utilizzata | ARPA, Regioni, Province |
| Corpi idrici superficiali | Portata media, idrogramma quote pelo libero | Regioni, ARPA |
| Corpi idrici superficiali | Parametri chimico-fisici come da Data dictionary EIONET-SOE | ISPRA (SINTAI) |
| Corpi idrici superficiali | Censimento scarichi: portata, concentrazione di nitrati, ammonio, nitriti e azoto totale | Regioni, ISPRA, ARPA, Province |

| Tipologia | Descrizione dell'informazione/dati | Fonte |
|--------------------------|--|-----------------------------------|
| Suolo agricolo | Superficie occupata, censimento delle colture | Regioni, MIPAAF |
| Suolo agricolo | Tessitura, contenuto di carbonio organico, contenuto di azoto totale, pH, capacità di scambio cationico, umidità - | Regioni |
| Suolo agricolo | Parametri meteo climatici medi mensili | ISPRA, ARPA, Regioni |
| Sottosuolo | Litologia, stratificazioni, classificazione granulometrica | Regioni |
| Sottosuolo | Tessitura, contenuto di carbonio organico, contenuto di azoto totale, pH, capacità di scambio cationico, umidità | Regioni |
| Sottosuolo | Infiltrazione efficace (carte stagionali delle isoterme, carta delle isoiete) | Regioni |
| Corpi idrici sotterranei | Perimetrazione dei bacini idrogeologici | ISPRA, Autorità di Bacino |
| Corpi idrici sotterranei | Superficie piezometrica | Regioni, ISPRA |
| Corpi idrici sotterranei | Parametri chimico-fisici come da Data dictionary EIONET-SOE | ISPRA (SINTAI) |
| Corpi idrici sotterranei | Parametri idrogeologici come da Data dictionary EIONET-SOE | ISPRA (SINTAI) |
| Zootecnia | Numero di capi di bestiame | Istituti zooprofilattici, Regioni |

1.2 Sviluppo e popolazione della banca dati Nitrobase

Nell'ambito del progetto il gruppo di lavoro della Seconda Università degli Studi di Napoli ha sviluppato una banca dati in Microsoft Access, denominata NITROBASE, in cui sono state raccolte tutte le informazioni inerenti i campioni sottoposti ad indagini isotopiche.

L'utilizzo di NITROBASE ha avuto numerosi obiettivi:

1. Immagazzinamento dei dati in una struttura ordinata che minimizzi ambiguità ed incongruenze relative all'identificazione ed al trattamento dei campioni.
2. Registrazione di tutte le informazioni in tabelle interconnesse seguendo un flusso logico-cronologico corrispondente ai passaggi realmente effettuati in laboratorio per favorire la standardizzazione delle procedure di trattamento ed analisi del campione.
3. Conservazione delle informazioni in formato digitale per ottenere una più elevata velocità di estrazione ed analisi dei dati raccolti.

Il Database è composto da una serie di tabelle, ognuna delle quali contiene i parametri misurati in ognuna delle fasi del trattamento cui è sottoposto ciascun campione. Le tabelle sono inoltre divise in funzione della tipologia del campione stesso. Tutti i campioni, e le loro caratteristiche, sono registrati in una tabella di "accettazione" e ad ogni campione viene attribuito un numero identificativo (primary key). Da questa tabella il campione è trasferito in una seconda tabella in cui sono riportati i parametri di preparazione del campione: i campioni destinati all'estrazione dei nitrati vengono trasferiti nella tabella "protocollo", mentre la tabella "preparazione campioni" contiene i riferimenti a tutti i campioni di matrici ambientali da sottoporre a pretrattamento. Nelle tabelle "protocollo" e "preparazione campioni" vengono inoltre registrati i materiali di riferimento trattati insieme ai campioni per la calibrazione dei valori misurati. I valori misurati e calibrati vengono inseriti in due tabelle, una per il $\delta^{15}\text{N}$ ed il $\delta^{18}\text{O}$ dei nitrati ed una per il $\delta^{15}\text{N}$ del "bulk" (Azoto totale presente nel suolo).

Tutti i calcoli relativi alla preparazione dei campioni (massa suoli, tenore idrico, taratura concentrazioni di nitrati, volumi caricati in colonna, volumi estratti, etc...) e all'elaborazione dei risultati (calcoli statistici) sono automaticamente effettuati tramite macro e query. Tutti i dati e i risultati elaborati possono essere estratti tramite apposite query e salvati in diversi tipi di formati (.xlsx, .txt, etc...). In Figura 1.4 è riportata la schermata del NITROBASE relativa alla tabella di "Accettazione".

| DATA | ID Campione | COD ISPR | ID C | Data campione | Primary Key | Tipologia An | Se | MATRIC | Regi | Contenitore | Data pass |
|------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|--------------|----|--------|------|-----------------------|-----------|
| 16/04/2014 | ISPRASU001 | ISPRASU001 | ISPRASU001 | 04/04/2014 | 1 | Taratura | c | SU | VEN | Sacchetto polietilene | |
| 16/04/2014 | ISPRASU002 | ISPRASU002 | ISPRASU002 | 04/04/2014 | 2 | Taratura | c | SU | VEN | Sacchetto polietilene | |
| 16/04/2014 | ISPRASU003 | ISPRASU003 | ISPRASU003 | 04/04/2014 | 3 | Taratura | c | SU | VEN | Sacchetto polietilene | |
| 16/04/2014 | ISPRASU004 | ISPRASU004 | ISPRASU004 | 04/04/2014 | 4 | Taratura | c | SU | VEN | Sacchetto polietilene | |
| 16/04/2014 | ISPRASW5206 | ISPRASW5206 | ISPRASW5206 | 09/04/2014 | 5 | Taratura | c | SW | VEN | Colonna anionica | |
| 16/04/2014 | ISPRASW5203 | ISPRASW5203 | ISPRASW5203 | 09/04/2014 | 6 | Taratura | c | SW | VEN | Colonna anionica | |
| 16/04/2014 | ISPRAGW5002 | ISPRAGW5002 | ISPRAGW5002 | 09/04/2014 | 7 | Taratura | c | GW | VEN | Colonna anionica | |
| 16/04/2014 | ISPRAGW5001 | ISPRAGW5001 | ISPRAGW5001 | 09/04/2014 | 8 | Taratura | c | GW | VEN | Bottiglia di plastica | |
| 16/04/2014 | ISPRAGW5006 | ISPRAGW5006 | ISPRAGW5006 | 09/04/2014 | 9 | Taratura | c | GW | VEN | Colonna anionica | |
| 16/04/2014 | ISPRACI5001 | ISPRACI5001 | ISPRACI5001 | 09/04/2014 | 10 | Taratura | c | O | VEN | Tubi Falcon | |
| 16/04/2014 | ISPRACI5000 | ISPRACI5000 | ISPRACI5000 | 09/04/2014 | 11 | Taratura | c | O | VEN | Tubi Falcon | |
| 16/04/2014 | ISPRASU8001 | ISPRASU8001 | ISPRASU8001 | 01/04/2014 | 12 | Taratura | c | SU | EMR | Sacchetto polietilene | |
| 16/04/2014 | ISPRASU8002 | ISPRASU8002 | ISPRASU8002 | 01/04/2014 | 13 | Taratura | c | SU | EMR | Sacchetto polietilene | |
| 16/04/2014 | ISPRASU8003 | ISPRASU8003 | ISPRASU8003 | 01/04/2014 | 14 | Taratura | c | SU | EMR | Sacchetto polietilene | |
| 16/04/2014 | ISPRASU8004 | ISPRASU8004 | ISPRASU8004 | 01/04/2014 | 15 | Taratura | c | SU | EMR | Sacchetto polietilene | |
| 16/04/2014 | ISPRAZO8001 | ISPRAZO8001 | ISPRAZO8001 | 01/04/2014 | 16 | Taratura | c | ZO | EMR | Bottiglia di plastica | |
| 16/04/2014 | ISPRAZO8002 | ISPRAZO8002 | ISPRAZO8002 | 01/04/2014 | 17 | Taratura | c | ZO | EMR | Bottiglia di plastica | |
| 16/04/2014 | ISPRACI8001 | ISPRACI8001 | ISPRACI8001 | 28/03/2014 | 18 | Taratura | c | O | EMR | Tubi Falcon | |
| 16/04/2014 | ISPRACI8002 | ISPRACI8002 | ISPRACI8002 | 28/03/2014 | 19 | Taratura | c | O | EMR | Tubi Falcon | |
| 16/04/2014 | ISPRAGW8002 | ISPRAGW8002 | ISPRAGW8002 | 25/03/2014 | 20 | Taratura | c | GW | EMR | Colonna anionica | |
| 16/04/2014 | ISPRAGW8003 | ISPRAGW8003 | ISPRAGW8003 | 25/03/2014 | 21 | Taratura | c | GW | EMR | Colonna anionica | |
| 16/04/2014 | ISPRAGW8001 | ISPRAGW8001 | ISPRAGW8001 | 25/03/2014 | 22 | Taratura | c | GW | EMR | Colonna anionica | |
| 16/04/2014 | ISPRAGW8002 | ISPRAGW8002 | ISPRAGW8002 | 01/04/2014 | 23 | Taratura | c | GW | EMR | Colonna anionica | |
| 16/04/2014 | ISPRAGW8003 | ISPRAGW8003 | ISPRAGW8003 | 01/04/2014 | 24 | Taratura | c | GW | EMR | Colonna anionica | |
| 16/04/2014 | ISPRAGW8003 | ISPRAGW8003 | ISPRAGW8003 | 01/04/2014 | 25 | Taratura | c | GW | EMR | Colonna anionica | |
| 16/04/2014 | ISPRASW8001 | ISPRASW8001 | ISPRASW8001 | 01/04/2014 | 26 | Taratura | c | SW | EMR | Colonna anionica | |

Figura 1.4 - Tabella "Accettazione" della banca dati Nitrobase

2. MODELLO PARAMETRICO

2.1 Modello parametrico SPEC

L'indice SPEC (Sorgente, Pericolo e Controllo) è un indicatore qualitativo che può essere utilizzato per determinare una scala di pericolosità per gli acquiferi legata alle diverse sorgenti di nitrati che insistono su un determinato territorio. L'indice si basa sull'assegnazione di punteggi alle sorgenti, al carico totale di azoto e alle caratteristiche sito-specifiche legate a parametri climatici, pedologici, idrogeologici e antropici. L'indice SPEC rappresenta una fusione di indici già proposti e validati quali il SINTACS, l'IPNOA e l'IPNOC (Capri et al., 1999; Giardini et al., 1999; Civita & De Maio, 2000; Padovani & Trevisan, 2002; Frullini & Pranzini, 2008; Capri et al., 2009; <http://www.aquanetpc.it/>).

L'indice "ispiratore" è stato l'indice IPNOA basato sull'individuazione delle categorie di fattori che concorrono alla valutazione del pericolo potenziale di contaminazione da nitrati delle acque sotterranee in seguito ad attività agricole.

Nell'indice IPNOA (Capri et al., 1999; Capri et al., 2009; <http://www.aquanetpc.it/>) si considerano "Fattori di pericolo" (Fp) tutte le attività agricole che generano o possono generare un impatto sulle acque sotterranee (carico di azoto prodotto dalle diverse sorgenti legate alle attività agricole), mentre si considerano "Fattori di controllo" (Fc) quei fattori che modificano il pericolo in funzione delle caratteristiche del sito e delle pratiche agricole adottate sul territorio d'indagine. I fattori di controllo considerati nell'indice IPNOA e ripresi nell'ambito dell'indice SPEC sono: il contenuto di azoto nei terreni, il clima, l'irrigazione, le pratiche agronomiche. L'indice IPNOA è calcolato come somma dei tre fattori di pericolo moltiplicati per il prodotto dei quattro fattori di controllo.

La metodologia SINTACS (Civita & De Maio, 2000) è applicabile a qualsiasi scenario geologico ed idrogeologico e prevede una valutazione della vulnerabilità degli acquiferi utilizzando un sistema parametrico che prende in considerazione i seguenti parametri: soggiacenza, infiltrazione, caratteristiche dell'insaturo (effetto di autodepurazione), tipologia della copertura, caratteristiche idrogeologiche dell'acquifero, superficie topografica (acclività della superficie topografica). A questi parametri sono assegnati punteggi che variano tra 1 e 10. Dall'indice SINTACS, ISPRA, in collaborazione con le ARPA partecipanti al progetto, ha estrapolato i punteggi dei fattori ritenuti idonei a rappresentare i fenomeni di migrazione dei nitrati nella zona non satura di suolo, ovvero la granulometria/tessitura dello strato insaturo (inteso come il subsoil, sezione 50-100 cm) e il livello di soggiacenza della falda. Infatti gli altri parametri per certi aspetti si sovrappongono a quello rappresentato dalla granulometria/tessitura dell'insaturo (come ad esempio l'infiltrazione e la tipologia della copertura), per altri la disponibilità e il dettaglio dei dati relativi non consentono di utilizzarli per questo tipo di indice (come ad esempio le caratteristiche idrogeologiche e la conducibilità dell'acquifero).

L'indice IPNOC è basato sull'individuazione del carico di azoto derivante dalle perdite delle fognature e dagli scarichi delle acque nere non allacciati a sistemi fognari. L'assegnazione di punteggi al carico di azoto viene mutuato dall'indice IPNOA, attribuendo al carico di azoto derivante dal contributo "civile" gli indici di pericolosità dovuta ai fertilizzanti organici (Giardini et al., 1999; Frullini e Pranzini, 2008) con una maggiorazione che tiene conto del fatto che gli scarichi civili si originano in profondità e quindi non sono attenuati dalla capacità dello strato superficiale del suolo di trattenere parte dell'azoto. A livello qualitativo la distribuzione dall'indice IPNOC viene quindi confrontata con le carte di vulnerabilità intrinseca ottenute dall'applicazione dell'indice SINTACS. Il modello IPNOC prevede differenti tipologie di calcolo a seconda che si valutino le perdite derivanti da sistemi fognari o da vasche settiche. L'approccio proposto per i sistemi fognari e sviluppato a scala locale è risultato particolarmente complesso da applicare a larga scala, pertanto nell'indice SPEC si è scelto di applicare il calcolo adottato da IPNOC per le vasche settiche anche a livello di sistema fognario.

L'indice SPEC è basato sull'assegnazione di punteggi a 3 tipologie di sorgenti ritenute maggiormente significative come pressione per gli acquiferi, rispetto al carico totale di azoto al suolo, e a 5 fattori di controllo scelti perché ritenuti maggiormente idonei a descrivere la vulnerabilità degli acquiferi.

Sorgenti di azoto (fattori di pericolo)

Sono stati individuati come sorgenti: i fertilizzanti minerali (Sorgente minerale, Sm), i fertilizzanti organici utilizzati in agricoltura, rappresentati principalmente dagli effluenti di allevamento (Sorgente organica, So) e dai fanghi di depurazione (Sorgente fanghi, Sf), e gli scarichi civili (sistemi fognari e fosse settiche; Sorgente civile, Sc). I punteggi di pericolosità di ciascuna sorgente sono assegnati sulla base della tipologia di azoto presente e nel caso dei sistemi fognari e fosse settiche anche della loro profondità (-2m/-1m) (Tabella 2.1).

Tabella 2.1 - Punteggi assegnati alle diverse sorgenti

| Sorgenti | Forme di azoto | Si |
|---------------------------------|--|----|
| Fertilizzanti organici (So, Sf) | azoto in forma mobile e potenzialmente mobile | 1 |
| Fertilizzanti minerali (Sm) | azoto in forma prevalentemente mobile ammonio, nitrati | 2 |
| Scarichi civili (Sc) | forme di azoto assimilabili a quelle presenti nei fertilizzanti organici che non sono soggette ai processi biotici e abiotici che avvengono nel suolo: generalmente i sistemi fognari sono presenti ad 1-2 m di profondità | 3 |

Il punteggio relativo al carico totale di azoto è stato assegnato cercando di uniformare l'ampiezza degli intervalli (Tabella 2.2). Ciò nonostante sono stati considerati intervalli ristretti di carico (N kg/ha da 0 a 120) che tengono conto degli eventuali apporti civili e intervalli di carico che tengono in considerazione i limiti massimi di apporto di azoto per le pratiche agricole (N kg/ha pari a 170 e a 340).

Tabella 2.2 - Punteggio assegnato al carico d'azoto (carico sorgente, Cs)

| Punteggio per il carico di azoto | |
|----------------------------------|-----|
| N kg/ha | Cs |
| $0 < N < 10$ | 0 |
| $10 \leq N < 30$ | 0,5 |
| $30 \leq N < 60$ | 1 |
| $60 \leq N < 90$ | 1,5 |
| $90 \leq N < 120$ | 2 |
| $120 \leq N < 170$ | 2,5 |
| $170 \leq N < 220$ | 3 |
| $220 \leq N < 280$ | 3,5 |
| $280 \leq N < 340$ | 4 |
| $340 \leq N < 500$ | 4,5 |
| $N \geq 500$ | 5 |

Il prodotto dei punteggi (Si) delle sorgenti per i punteggi (Cs) relativi al carico totale di azoto apportato da ciascuna sorgente rappresenta il fattore di pericolo effettivo

$$Fp = Si * Cs.$$

Fattori di controllo

I fattori di pericolo così calcolati vengono quindi moltiplicati ciascuno per i fattori di controllo che intervengono nei fenomeni di mitigazione o di impatto rispetto agli acquiferi.

Il fattore di pericolo (Fp) associato alle sorgenti "agricole" è corretto da fattori di controllo (Fc) mutuati sia dall'indice IPNOA/IPNOC che dal SINTACS. In particolare l'indice SPEC tiene conto di:

- contenuto di azoto nel suolo (Fc_N)
- dati meteo climatici temperatura e precipitazioni (Fc_p)
- metodi di irrigazione (Fc_i)
- tessitura (granulometria) del sottosuolo (Fc_g)
- livelli di soggiacenza della prima falda (Fc_s).

Al fattore di pericolo (Fp) associato alla sorgente civile si applicano solo alcuni fattori di controllo (Fc) relativi a:

- dati meteo climatici temperatura e precipitazioni (Fc_p)
- tessitura (granulometria) del sottosuolo (Fc_g)
- livelli di soggiacenza della prima falda (Fc_s).

Nelle tabelle che seguono sono riportati i punteggi assegnati ai vari fattori di controllo. Le scale dei punteggi assegnati ai singoli fattori di controllo presentano ampiezza diversa, ricompresa, in generale, tra 0,80 e 1,10 (solamente la scala dei punteggi attribuiti al fattore irrigazione assume valori mai inferiori a 1,00). Il criterio seguito è mutuato dalla procedura di calcolo dell'indice IPNOA e prevede l'assegnazione del punteggio 1,00 al livello o condizione caratteristica, per ciascun fattore di controllo, considerata di riferimento. Punteggi maggiori di 1,00 rappresentano condizioni favorevoli alla lisciviazione dei nitrati in falda (pericolo maggiore), punteggi minori di 1,00 rappresentano condizioni sfavorevoli (pericolo minore).

I punteggi relativi al fattore “contenuto di azoto nel suolo” (Tabella 2.3) tengono in considerazione che il 70% dei terreni coltivati in Italia è caratterizzato da un contenuto di azoto che varia dallo 0,1 allo 0,2% (Giardini, 1999). In particolare, si è scelto di associare il punteggio 1,00 all’intervallo di contenuto percentuale d’azoto 0,15-0,20.

Tabella 2.3 - Punteggio assegnato al Fattore di controllo “contenuto di azoto nel suolo” (F_{c_N})

| Contenuto di azoto (%) | Classificazione suoli | Punteggio (F_{c_N}) |
|------------------------|-----------------------|-------------------------|
| $N \geq 0,50$ | Eccessivamente dotati | 1,10 |
| $0,20 \leq N < 0,50$ | Ricchi | 1,05 |
| $0,15 \leq N < 0,20$ | Ben dotati | 1,00 |
| $0,10 \leq N < 0,15$ | Mediamente dotati | 0,95 |
| $N < 0,10$ | Poveri | 0,90 |

Il fattore di controllo “clima” (Tabella 2.4) è espresso in termini di precipitazione efficace calcolata sulla base dei dati meteo-climatici raccolti nella banca dati SCIA (Sistema nazionale per la raccolta, l’elaborazione e la diffusione di dati Climatologici di Interesse Ambientale) di ISPRA. La precipitazione efficace è calcolata come differenza tra la piovosità media annua e l’evapotraspirazione che a sua volta è calcolata mediante l’equazione di Turc (Turc, 1961; Alexandris et al., 2008).

Tabella 2.4 - Punteggio assegnato al Fattore di controllo “clima” (F_{c_c})

| Precipitazione efficace media annua (Q) (mm/anno) | Punteggio (F_{c_c}) |
|---|-------------------------|
| $1000 \leq Q < 1200$ | 1,08 |
| $800 \leq Q < 1000$ | 1,04 |
| $600 \leq Q < 800$ | 1,00 |
| $400 \leq Q < 600$ | 0,96 |
| $200 \leq Q < 400$ | 0,92 |
| $Q < 200$ | 0,88 |

I punteggi assegnati al sistema d’irrigazione tengono in considerazione l’assenza di irrigazione come riferimento, al quale pertanto è assegnato il valore 1,00.

Tabella 2.5 - Punteggio assegnato al Fattore di controllo “irrigazione” (F_{c_i})

| Sistema di irrigazione | Punteggio (F_{c_i}) |
|------------------------|-------------------------|
| Scorrimento | 1,04 |
| Aspersione | 1,02 |
| No irrigazione | 1,00 |

La soggiacenza della falda influenza notevolmente la vulnerabilità degli acquiferi, in quanto dallo spessore dell’insaturo dipende il tempo di “arrivo” di un qualsiasi inquinante trasportato in fase liquida in falda. Il punteggio relativo al parametro in esame, dunque, diminuisce con l’aumentare della profondità, cioè con l’aumentare dello spessore dell’insaturo, assumendo valori compresi tra 1,06 e 0,94.

Tabella 2.6 - Punteggio assegnato al Fattore di controllo “soggiacenza” (F_{c_s})

| Soggiacenza (m) | Punteggio (F_{c_s}) |
|--|-------------------------|
| Insaturo totalmente ghiaioso, qualsiasi sia la soggiacenza | 1,10 |
| $0 \leq$ Soggiacenza < 2 | 1,06 |
| $2 \leq$ Soggiacenza < 5 | 1,04 |
| $5 \leq$ Soggiacenza < 10 | 1,02 |
| $10 \leq$ Soggiacenza < 15 | 1,00 |
| $15 \leq$ Soggiacenza < 20 | 0,96 |
| Soggiacenza ≥ 20 | 0,94 |

Oltre alla soggiacenza, un'altra caratteristica fondamentale nei processi di trasporto in falda è la tessitura (granulometria) dello strato insaturo (Tabella 2.7). I punteggi assegnati a tale caratteristica sono stati mutuati dalla metodologia SINTACS tenendo in considerazione che alla tessitura (granulometria) è indirettamente associato il parametro infiltrazione efficace. Alla matrice ghiaiosa è stato assegnato il punteggio 1,00 come valore di riferimento. A tal proposito si è deciso di considerare come rappresentativi dello strato insaturo i dati di tessitura dello strato definito subsoil in pedologia e desumibile dalle carte pedologiche regionali.

Tabella 2.7 - Punteggio assegnato al Fattore di controllo "granulometria" (F_{c_g})

| Classificazione granulometrica | Punteggio F_{c_g} |
|--------------------------------|---------------------|
| Ghiaioso (scheletro > 35%) | 1,00 |
| Sabbioso (S, SF) | 0,95 |
| Franchi (FS, FSA, FL, F, L) | 0,80 |
| Argillosi (AS, FA, FAL, AL, A) | 0,70 |

L'indice di pericolo SPEC quindi è calcolato come sommatoria degli indici parziali relativi a ciascuna sorgente:

$$HI_{civile} = F_p * F_{c_c} * F_{c_g} * F_{c_s}$$

$$HI_{minerale} = F_p * F_{c_N} * F_{c_c} * F_{c_i} * F_{c_g} * F_{c_s}$$

$$HI_{organico} = F_p * F_{c_N} * F_{c_c} * F_{c_i} * F_{c_g} * F_{c_s}$$

$$HI_{fanghi} = F_p * F_{c_N} * F_{c_c} * F_{c_i} * F_{c_g} * F_{c_s}$$

$$HI_{totale} = HI_{civile} + HI_{minerale} + HI_{organico} + HI_{fanghi}$$

Tenuto conto dell'algoritmo utilizzato per il calcolo dell'indice, si è deciso di attribuire il valore 1 anche all'assenza di informazione territoriale. Tale scelta è scaturita dalla caratteristica del numero 1 di rendere invariabile la produttoria dei fattori.

Per quanto riguarda la stima dei carichi di azoto, essa è stata calcolata tenendo conto del differente uso/copertura di suolo. In particolare, la quantità di azoto (kg di massa in un anno) relativa alle pressioni agricole è stata suddivisa per le superfici di suolo riconducibili a tale attività ed afferenti alla banca dati del *Corine Land Cover 2006*¹. La cartografia *Corine Land Cover* (CLC) costituisce una mappatura completa del territorio nazionale omogenea e confrontabile a livello europeo, le cui principali caratteristiche sono:

- scala 1: 100.000
- unità minima cartografabile²: uso 25 ha e cambiamenti 5 ha
- ampiezza minima elementi lineari 100 m
- accuratezza 100 m
- affidabilità tematica $\geq 85\%$
- sistema di nomenclatura 'standard' con una legenda di 44 classi organizzata su tre livelli gerarchici
- serie storica: 1990 – 2000 – 2006 – 2012.

Sono state attribuite a superficie agricola le classi relative a seminativi in aree non irrigue, seminativi in aree irrigue, risaie, vigneti, frutteti e frutti minori, oliveti, prati stabili, colture temporanee associate a colture permanenti, sistemi colturali e particellari complessi, aree prevalentemente occupate da colture agrarie con presenza di spazi naturali importanti, aree agroforestali ed aree a pascolo naturale e praterie (Figura 2.1).

1 Il progetto *Corine Land Cover* è compreso nel programma CORINE (COOrdination of Information on the Environment) varato nel 1985 dal Consiglio delle Comunità Europee per dotare l'Unione Europea, gli stati associati e i paesi limitrofi dell'area mediterranea e balcanica di informazioni territoriali omogenee sullo stato dell'ambiente. Esso è indirizzato al rilevamento e al monitoraggio, a scala europea, delle caratteristiche del territorio, con particolare attenzione alle esigenze di tutela. Dal 1994, sulla base delle indicazioni del Consiglio Europeo e a seguito della creazione della rete EIONET (European Environment Information and Observation Network), l'implementazione del database CORINE è responsabilità dell'Agenzia Europea dell'Ambiente (EEA). La prima realizzazione del progetto CORINE risale al 1990, cui ha fatto seguito l'aggiornamento al 2000 e al 2006 (è tuttora in corso l'aggiornamento del database al 2012). L'ISPRA, in qualità di National Focal Point della rete europea EIONet è l'Autorità Nazionale di riferimento.

2 L'unità minima cartografabile o *Minimum Mapping Unit* (MMU) è utilizzata in cartografia per definire la più piccola unità rappresentabile sulla mappa. La dimensione della unità minima cartografabile è strettamente correlata alla scala nominale e alla risoluzione di una carta: maggiore è la scala, minore è la MMU, e viceversa.

| | | | |
|---|---|---|----------------------|
| 2. Superfici agricole utilizzate | 2.1. Seminativi | 2.1.1. Seminativi in aree non irrigue | SUP. AGRICOLA |
| | | 2.1.2. Seminativi in aree irrigue | SUP. AGRICOLA |
| | | 2.1.3. Risaie | SUP. AGRICOLA |
| | 2.2. Colture permanenti | 2.2.1. Vigneti | SUP. AGRICOLA |
| | | 2.2.2. Frutteti e frutti minori | SUP. AGRICOLA |
| | | 2.2.3. Oliveti | SUP. AGRICOLA |
| | 2.3. Prati stabili (foraggere permanenti) | 2.3.1. Prati stabili (foraggiere permanenti) | SUP. AGRICOLA |
| | 2.4. Zone agricole eterogenee | 2.4.1. Colture temporanee associate a colture permanenti | SUP. AGRICOLA |
| | | 2.4.2. Sistemi colturali e particellari complessi | SUP. AGRICOLA |
| | | 2.4.3. Aree prevalentemente occupate da colture agrarie con presenza di spazi naturali importanti | SUP. AGRICOLA |
| 2.4.4. Aree agroforestali | | SUP. AGRICOLA | |
| 3. Territori boscati e ambienti semi-naturali | 3.2. Zone caratterizzate da vegetazione arbustiva e/o erbacea | 3.2.1. Aree a pascolo naturale e praterie | SUP. AGRICOLA |

Figura 2.1 - Classi di copertura del suolo CLC utilizzate per il calcolo delle pressioni agricole

Per quanto riguarda invece il calcolo della quantità di azoto di origine civile, si è deciso di utilizzare lo strato *Copernicus HRL Imperviousness*³ relativo al 2012, che rappresenta una copertura omogenea a livello nazionale per le superfici artificiali. Tale scelta è derivata dalla necessità di ottenere una più accurata valutazione delle superfici urbane. Sono state infatti incluse porzioni di territorio urbano a scala anche sub-comunale, inizialmente non rilevabili, recuperando significativamente al calcolo numerosissimi insediamenti abitativi e migliaia di abitanti. Esempio tra i molti ne sia Agliano Terme in Piemonte, sul cui territorio comunale l'ISTAT accredita ben 1673 abitanti, ma la cui superficie urbanizzata non è rilevata dallo strato informativo del *Corine Land Cover* del 2006, mentre attraverso lo strato informativo *Imperviousness* è possibile accreditarne ben 31 ha.

Le principali caratteristiche tecniche dello strato HRL Imperviousness sono:

- risoluzione raster: 20 m
- unità minima cartografabile: 400 m²
- affidabilità tematica $\geq 85\%$
- tipo di classificazione: % di *soil sealing* (0 – 100)
- serie storica: 2006 – 2009 – 2012.

2.2 Acquisizione dei dati per l'indice SPEC

La criticità relativa al reperimento e condivisione dei dati è stata in gran parte superata, adattando il modello laddove non è stato possibile reperire alcune informazioni.

Acquisizione degli strati informativi relativi alle sorgenti

Fanghi di depurazione (Sf): relativamente a tale dato si sono presentate delle criticità dovute alla differente fonte di provenienza. Esistono infatti informazioni relative a dichiarazioni di fanghi classificati come R10 ed indicati nel MUD, richieste di autorizzazione allo spandimento su suolo agricolo e elaborazioni di dati di carichi di azoto. In particolare: la Lombardia ha fornito le richieste di autorizzazione allo spandimento su suolo agricolo, il Veneto, l'Emilia Romagna ed il Friuli Venezia Giulia hanno fornito i dati elaborati di carichi di azoto prodotto da fanghi, per il Piemonte invece, non disponendo di tali dati, sono state utilizzate le informazioni ricavati dai MUD disponibili in ISPRA.

3 *Copernicus* nasce nel 1998 con il nome di GMES ed è un'iniziativa promossa ed attuata dall'Unione Europea e dall'Agenzia Spaziale Europea con lo scopo di implementare i servizi informativi, tra cui il *land monitoring*, basati su dati di Earth Observation ed in-situ, di cui ISPRA cura la componente nazionale. Gli High Resolution Layers (HRL, Strati ad Alta Risoluzione) sono mappe di copertura del suolo riferite al 2012 derivati da immagini tele rilevate e prodotte dall'Agenzia Europea per l'Ambiente (EEA) con lo scopo di monitorare l'impermeabilizzazione del suolo e le coperture naturali quali foreste, praterie, zone umide e corpi idrici permanenti.

Fertilizzanti organici⁴ (So): per la stima delle quantità distribuite di effluenti di allevamento si sono utilizzati, ove disponibili, i dati (fonte ARPA/Regioni) contenuti nelle banche dati delle comunicazioni ai sensi del DM 7/4/2006 che permettono per ciascun Comune di fornire la SAU (ha) interessata dall'utilizzo di effluenti di allevamento suddivisa per classi di carico di azoto zootecnico. Ogni Regione ha fornito ad ISPRA i dati di carico di azoto proveniente dagli effluenti di allevamento, cioè utilizzando i dati della consistenza zootecnica ricavati dal censimento, dall'anagrafe gestita dai servizi veterinari o dalle dichiarazioni rese degli allevatori ai sensi della norma sull'utilizzo agronomico. E' stato concordato che, laddove sia presente la "pollina", il dato sarà abbattuto di una percentuale ricavata dalla quota che gli allevatori dichiarano di cedere a impianti di produzione di fertilizzanti, proprio in considerazione del fatto che una parte di questa tipologia di residuo viene utilizzata per la produzione di concimi destinati all'esportazione.

Fertilizzanti minerali (Sm): per quanto riguarda i carichi di azoto minerale è stata utilizzata la ripartizione colturale derivante dal censimento ISTAT 2010 a livello comunale (fonte ARPA/Regioni). Per il calcolo dei carichi minerali sono stati stimati i fabbisogni regionali con dettaglio comunale, utilizzando anche la tabella MAS dei programmi di azione; successivamente i quantitativi di N minerale rilevati annualmente dall'ISTAT sono stati ripartiti tra i diversi comuni sulla base dei fabbisogni, considerando anche la eventuale integrazione con l'azoto organico derivante dalla utilizzazione agronomica dei reflui zootecnici.⁵

Scarichi civili (Sc): l'informazione relativa al carico di azoto associato agli scarichi civili è stata ottenuta calcolando la quantità di azoto prodotta per abitante per anno (fonte Censimento ISTAT 2011) assumendo per ogni abitante una produzione annuale di azoto pari a 4,5 kg (quaderno CNR-IRSA n.90, 1990) e un fattore di perdita del sistema fognario pari all'8%. Il dato è stato distribuito sulla superficie urbana calcolata da Imperviousness.

Contenuto di azoto nel suolo (Fc_N): i dati (fonte ARPA/Regioni) sono stati forniti come azoto totale in g/kg. Ove non direttamente disponibile, il dato, per le sezioni 0-50 cm, 50-100 cm e 0-100 cm, è desunto dai dati di Carbonio Organico riferiti alle unità tipologiche di suolo (UTS) e ponderati in base alla percentuale di presenza dell'UTS nell'unità cartografica (UC). A tale scopo sono stati utilizzati valori medi di rapporto C/N calcolati a partire dai valori analitici presenti nelle banche dati regionali/nazionali.

Dati meteo climatici (Fc_c): i dati sono presenti in SCIA – Sistema nazionale per la raccolta, l'elaborazione e la diffusione di dati Climatologici di Interesse Ambientale – realizzato dall'ISPRA con la collaborazione del Servizio Meteorologico dell'Aeronautica Militare, del CRA-CMA, delle ARPA, del SIAS, dell'AS-SAM ed altri Enti.

Tessitura del sottosuolo (Fc_g): i dati (fonte ARPA/Regioni) sono stati forniti come classificazione USDA dello strato di sottosuolo 50-100 cm e sono valori medi calcolati a partire dalle unità tipologiche di suolo (UTS) e ponderati in base alla percentuale di presenza dell'UTS nell'Unità Cartografica. La scala di dettaglio del dato è quella della carta pedologica di riferimento. I terreni caratterizzati da una percentuale di scheletro superiore al 35% sono da considerarsi "ghiaiosi" (Soil Survey Staff-USDA, 2010).

Livelli di soggiacenza della prima falda (Fc_s): i dati (fonte ARPA) sono riferiti alla distanza tra il piano campagna e la superficie freatica della falda (spessore dell'insaturo).

Sistema di irrigazione (Fc_i): i dati (fonte INEA) relativi ai sistema di irrigazione sono stati forniti a livello di distretto.

4 Per quanto riguarda le tipologie di sorgenti "fertilizzanti minerali" e "fertilizzanti organici", ISPRA non dispone al momento del dato completo relativo alla copertura delle aziende agricole e zootecniche (fonte (MIPAAF/AGEA/SIN). A tal proposito è stato attivato un Protocollo di intesa tra ISPRA, AGEA e MIPAAF (Prot. 0006381 del 19/03/2014).

5 I carichi di azoto relativi a fanghi, fertilizzanti organici e fertilizzanti minerali, sono stati ridistribuiti, come detto in precedenza, sulle superfici considerate agricole da *Corine Land Cover*.

3. IL PROGETTO

3.1 Aree taratura

Per rendere più efficace la discriminazione dei contributi delle diverse sorgenti, anche sulla base dei risultati della prima fase della Convenzione, sono state selezionate sei aree di taratura caratterizzate da pratiche agricole e processi ambientali diversi allo scopo di definire i parametri necessari per l'elaborazione del modello di miscelamento isotopico. Per l'individuazione delle sei aree sono stati applicati criteri fondati sulla conoscenza:

- delle caratteristiche idrogeologiche (i.e., tipo di acquifero, stratigrafia, conoscenza delle aree di ricarica)
- della geomorfologia
- della connessione tra i diversi corpi idrici e in particolare tra acque superficiali e sotterranee
- dell'idrologia (i.e., portate dei corsi d'acqua, bilancio idrologico)
- delle caratteristiche della zona insatura (i.e., spessore, granulometria)
- della variabilità spaziale e temporale dei parametri chimico-fisici delle acque
- dei valori osservati di inquinamento da fonti azotate (i.e., carico di azoto, nitrico ed ammoniacale)
- delle caratteristiche pedologiche dei suoli
- dell'uso del suolo e della sua storia
- della vicinanza e della tipologia delle sorgenti inquinanti
- della tipologia, tempistica e quantità di acque irrigue apportate
- della tipologia, tempistica e quantità degli apporti di fertilizzazione (e.g., spandimento reflui zootecnici, fanghi di depurazione)
- degli avvicendamenti colturali
- della copertura del suolo
- della mappatura delle ZVN.

Le sei aree di taratura, che verranno descritte in dettaglio di seguito, sono state considerate rappresentative dell'area d'indagine e di sei scenari differenti, dal caso naturale, in cui non insistono sorgenti antropiche che rilascino nitrati nell'ambiente, al caso più complesso, in cui diverse sorgenti (tra le più comuni nell'area d'indagine) causano una contaminazione diffusa da nitrati nelle acque superficiali e sotterranee passando attraverso casi a complessità crescente.

Sono state pertanto individuate le seguenti tipologie di area di taratura:

- bianco: area caratterizzata dall'assenza di pressioni antropiche,
- sorgente singola: area caratterizzata dall'utilizzo di fertilizzanti minerali
- sorgente singola: area caratterizzata dall'utilizzo di effluenti zootecnici
- sorgente multipla: area caratterizzata dall'utilizzo di fertilizzanti minerali e effluenti zootecnici
- sorgente multipla: area caratterizzata dall'utilizzo di fertilizzanti minerali e fanghi di depurazione da reflui urbani
- denitrificazione: area caratterizzata da valori d'impatto da nitrati inferiori a quanto atteso in relazione alle pressioni antropiche cui è soggetta.

I principali obiettivi delle indagini condotte nelle aree di taratura sono stati:

- l'identificazione dei valori di riferimento (i.e., valori di fondo) della concentrazione di NO_3^- e dei relativi rapporti isotopici di $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ e $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$
- l'identificazione della composizione isotopica di $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ e $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ del nitrato presente nella soluzione circolante del suolo
- l'identificazione della composizione isotopica di $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ delle diverse sorgenti inquinanti (fertilizzanti organici, inorganici, reflui civili e/o industriali) e dei suoli tal quali.

La Tabella 3.1 riporta il numero di stazioni selezionate per la caratterizzazione chimico-fisica e isotopica delle diverse matrici nelle differenti aree di taratura.

Tabella 3.1 - Stazioni selezionate per le diverse matrici nelle 6 aree di taratura

| Regione | N° stazioni | Tipologia |
|--|-------------|---|
| Area di taratura di bianco | | |
| Piemonte | 1 | Suolo |
| | 2 | Acque superficiali |
| | 1 | Acque sotterranee |
| Area di taratura soggetta a sorgente singola minerale | | |
| Piemonte | 1 | Suolo fertilizzato a minerale |
| | 2 | Acque superficiali |
| | 3 | Acque sotterranee |
| | 1 | Scarico civile |
| Area di taratura soggetta a sorgente singola zootecnica | | |
| Lombardia | 1 | Suolo fertilizzato a zootecnico bovino |
| | 1 | Suolo fertilizzato a zootecnico bovino/minerale |
| | 3 | Acque superficiali |
| | 3 | Acque sotterranee |
| | 4 | Scarichi civili |
| Aree di taratura soggette a sorgenti miste | | |
| Emilia Romagna | 1 | Suolo fertilizzato a zootecnico suino/minerale |
| | 1 | Suolo fertilizzato a zootecnico bovino |
| | 2 | Acque superfiali |
| | 3 | Acque sotterranee |
| | 4 | Scarichi civili |
| Veneto | 1 | Suolo fertilizzato a fanghi di depurazione/minerale |
| | 1 | Suolo fertilizzato a zootecnico bovino |
| | 2 | Acque superficiali |
| | 3 | Acque sotterranee |
| | 2 | Scarichi civili |
| | 1 | Fanghi di depurazione |
| Area di taratura soggetta a denitrificazione | | |
| Friuli Venezia Giulia | 1 | Torbiera |
| | 1 | Suolo fertilizzato a minerale |
| | 1 | Suolo fertilizzato a zootecnico bufalino |
| | 1 | Suolo fertilizzato a zootecnico bovino |
| | 4 | Acque superficiali |
| | 6 | Acque sotterranee |
| | 1 | Fanghi di depurazione |

Il numero totale di stazioni selezionate è riportato nella Tabella 3.2, suddiviso per tipologia di matrice investigata.

Tabella 3.2 - Numero totale di stazioni selezionate nelle aree di taratura

| Matrice | N° stazioni |
|--------------------|-------------|
| Suolo | 12 |
| Acque superficiali | 15 |
| Acque sotterranee | 19 |

Con riferimento ai suoli essi sono stati campionati a due differenti profondità (0-40 cm e 60-100 cm). La frequenza di campionamento dei suoli, nel periodo aprile-novembre 2014, è stata definita sulla base delle pratiche agricole impiegate (due campagne di prelievo, eccetto in una stazione veneta dove sono state effettuate tre campagne e nella stazione di “bianco” dove è stato effettuato un unico prelievo). La frequenza di campionamento delle acque e delle sorgenti sono riportate nella Tabella 3.3.

Tabella 3.3 - Frequenza di campionamento nelle stazioni selezionate

| Matrice | Frequenza |
|---|-----------|
| Acque sotterranee | mensile |
| Acque superficiali | bimensile |
| Sorgenti (fanghi di depurazione, reflui e scarichi civile, reflui zootecnici) | una volta |

Il numero totale di campioni analizzati nelle aree di taratura è riportato nella Tabella 3.4.

Tabella 3.4 - Numero totale di campioni analizzati nelle aree di taratura

| Matrice | Caratterizzazione chimico-fisica (n. di campioni) | Caratterizzazione isotopica (n. di campioni) |
|---------------------------------------|--|---|
| Suolo | 52 | 52 |
| Eluati suolo | 52 | 34 |
| Fertilizzante minerale | 2 | 2 |
| Fertilizzante organico | 8 | 8 |
| Sorgente civile (reflui non depurati) | 8 | 8 |
| Sorgente civile (scarichi trattati) | 8 | 8 |
| Acque sotterranee | 107 | 107 |
| Acque superficiali | 57 | 57 |

3.2 Aree vulnerate

La finalità principale delle indagini condotte nelle aree vulnerate è stata quella di individuare e quantificare gli apporti da parte delle diverse sorgenti che concorrono alla contaminazione da nitrati nelle acque superficiali e sotterranee mediante l'applicazione di metodologie isotopiche.

Per la selezione delle 84 aree vulnerate, pari a circa il 3% della somma delle superfici delle Regioni interessate dalle attività della Convenzione, sono stati adottati i seguenti criteri:

- studiare punti di monitoraggio per le acque sotterranee caratterizzati da concentrazione significativa di nitrati (generalmente maggiore di 40 mg/l), intendendosi per tenore di nitrati un valore medio calcolato almeno su un triennio di dati consecutivi il più possibile recenti;
- caratterizzare prioritariamente punti di monitoraggio contraddistinti da un trend crescente della concentrazione di nitrati, valutato su un periodo temporale medio-lungo di dati consecutivi il più possibile recenti;
- garantire un'ampia ed omogenea distribuzione dei punti di monitoraggio sul territorio, tenendo in considerazione la definizione dei corpi idrici riportata nei Piani di Gestione distrettuali;
- garantire una ripartizione delle aree vulnerate tra acque sotterranee e acque superficiali tale da rappresentare la distribuzione percentuale delle non conformità registrate sulla base dei dati della rete di monitoraggio utilizzata per la Direttiva Nitrati;
- selezionare punti di monitoraggio nei corpi idrici superficiali tenendo conto anche delle risultanze ottenute con l'applicazione dell'indicatore LIMeco, oltre che del tenore e del trend dei nitrati;
- selezionare punti di monitoraggio caratterizzati da un elevato grado di indeterminatezza rispetto alle potenziali pressioni incidenti.

Nelle suddette aree l'attività è consistita nel prelievo e analisi di campioni di acque superficiali e/o sotterranee in 148 stazioni a due differenti tempi (campionamento bimensile in quattro mesi complessivi di indagine). Nella Tabella 3.5 è riportata la ripartizione per Regione delle aree vulnerate e delle stazioni di campionamento. Le attività sperimentali nelle aree vulnerate sono partite nel Giugno 2014 e proseguite fino a Novembre 2014.

Tabella 3.5 - Numero di stazioni nelle aree vulnerate selezionate in ogni regione

| Regione | N° aree vulnerate | N° stazioni |
|-----------------------|-------------------|-------------|
| Piemonte | 17 | 22 |
| Lombardia | 24 | 45 |
| Emilia Romagna | 18 | 39 |
| Veneto | 15 | 22 |
| Friuli Venezia Giulia | 10 | 20 |

In Tabella 3.6 è riportata la ripartizione delle stazioni selezionate nelle 5 regioni per tipologia di matrice.

Tabella 3.6 - Tipologia di matrice nelle stazioni selezionate nelle 5 regioni

| Regione | N° stazioni | Tipologia |
|-----------------------|-------------|--------------------|
| Piemonte | 20 | Acque sotteranee |
| | 2 | Acque superficiali |
| Lombardia | 33 | Acque sotteranee |
| | 12 | Acque superficiali |
| Emilia Romagna | 38 | Acque sotteranee |
| | 1 | Acque superficiali |
| Veneto | 20 | Acque sotteranee |
| | 2 | Acque superficiali |
| Friuli Venezia Giulia | 11 | Acque sotteranee |
| | 9 | Acque superficiali |

3.3 Attività di campo

Di seguito si riportano le modalità di campionamento e le tipologie di screening analitico applicate per ogni matrice, così come concordato in fase preliminare tra ISPRA, Seconda Università degli Studi di Napoli e le ARPA.

3.3.1 Campionamento acque sotteranee

Le attività eseguite in campo sono state le seguenti:

- misura della temperatura e del potenziale redox mediante sonda multiparametrica
- misura della soggiacenza mediante freatometro
- campionamento dell'acqua.

Il campionamento è stato eseguito con campionatori Bailer o con pompe a basso flusso alla profondità massima possibile evitando di raggiungere il fondo pozzo. Laddove le caratteristiche dell'infrastruttura del pozzo non hanno consentito di effettuare lo spurgo, è stato effettuato il campionamento in condizioni statiche (situazione che si è presentata in alcuni punti delle aree di taratura) al fine di non innescare



Figura 3.1 - Sonde utilizzate durante il campionamento

fenomeni di intorbidimento della matrice con possibile alterazione dei parametri idrochimici dell'acqua. Tutte le procedure di campionamento sono state conformi alle modalità di campionamento delle acque sotteranee adottate nell'ambito del monitoraggio ambientale regionale.

Durante il trasporto è stata mantenuta la refrigerazione a 4 ± 2 °C, i campioni sono stati consegnati ai diversi laboratori nella stessa giornata di campionamento.

3.3.2 Campionamento acque superficiali

Le attività eseguite in campo all'atto del campionamento sono state la misura della temperatura e del potenziale redox mediante sonda multiparametrica (Figura 3.2).

Il campionamento di acque superficiali è stato condotto prelevando il campione al centro del corpo idrico superficiale, sotto il pelo libero dell'acqua, nella zona in cui il flusso ha una maggiore velocità, cercando di evitare zone d'acqua stagnante.

Il campionamento è stato eseguito con l'ausilio di un secchio ed una corda di recupero e prestando attenzione a che il secchio non toccasse il fondo del corso d'acqua. Durante il trasporto è stata mantenuta refrigerazione a $4^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$, i campioni sono stati consegnati ai diversi laboratori nella stessa giornata di campionamento.



Figura 3.2 - Sonda multiparametrica

3.3.3 Campionamento dei suoli

Sono state adottate modalità di prelievo dei campioni secondo quanto previsto nei Metodi di analisi chimica del suolo approvati dal Ministero delle Politiche Agricole e Forestali (D.M. 13/09/99 "Metodi Ufficiali di analisi chimica del suolo").

Le attrezzature utilizzate per il campionamento sono di seguito elencate:

- trivella;
- vanga;
- paletta;
- secchio con volume non inferiore a 10 litri;
- telone asciutto e pulito di circa 2 m^2 ;
- sacchetti in polietilene della capacità di almeno un litro, con adeguato sistema di chiusura;
- etichette.

Nelle aree oggetto di studio è stata individuata una superficie di circa 1 ha all'interno della quale effettuare la raccolta di "campioni compositi", formati dalla miscelazione di sub-campioni prelevati in numero di 10 incrementi per ciascuna area.

I punti di raccolta dei sub-campioni sono stati individuati avendo cura di evitare i bordi dei campi ed eventuali situazioni anomale, procedendo a "zig-zag". In ogni punto individuato, è stato rimosso con la vanga lo strato più superficiale (2-5 cm) quindi, con l'ausilio di una trivella manuale, è stata prelevata la prima carota alla profondità di 0-30 cm e a seguire, nello stesso secchio sono stati posti gli altri 10 sub-campioni relativi a questo spessore. Una volta ultimato il campionamento, il secchio, contenente il campione così formato (10 aliquote relative allo spessore 0-30 cm), è stato svuotato su un telone asciutto e pulito al fine di omogeneizzare e miscelare le differenti aliquote (Figura 3.3). Infine si è proceduto alla quartatura con la successiva formazione delle aliquote da destinare ai diversi laboratori.

Successivamente, sempre con trivella, negli stessi punti di prelievo dello spessore 0-40 cm, sono stati prelevati sub-campioni alla profondità di circa 50-100 cm seguendo la stessa procedura di formazione del campione composito descritta per lo spessore superficiale.



Figura 3.3 - Campionamento del suolo

3.3.4 Campionamento delle sorgenti

Acque reflue urbane

Si è proceduto al campionamento istantaneo per minimizzare il rischio di frazionamento isotopico.

Durante il trasporto è stata mantenuta la refrigerazione a $4 \pm 2 \text{ C}$. I campioni sono stati consegnati ai diversi laboratori nella stessa giornata di campionamento.

Reflui zootecnici

Il prelievo dei reflui zootecnici è stato condotto previa miscelazione dell'effluente in vasca, il campione è stato formato da almeno 3 incrementi.

L'unico digestato analizzato è stato campionato il 02/09/2014 presso l'impianto di biogas del Consorzio Maiscoltori e Cerealicoltori Polesani di Villadose (RO), che tratta esclusivamente trinciato di mais. I 12 incrementi di campione sono stati prelevati a intervalli temporali prefissati, dalla vasca di raccolta del separato liquido (proveniente dal separatore meccanico elicoidale) e, successivamente, sono stati omogeneizzati in un recipiente di adeguata volumetria.

Durante il trasporto è stata mantenuta la refrigerazione a 4 ± 2 C. I campioni sono stati consegnati ai diversi laboratorio nella stessa giornata di campionamento.

Fanghi di depurazione

I fanghi distribuiti nel suolo in Veneto sono stati campionati presso l'impianto di trattamento della ditta Nuova Amit S.r.l., sito nella frazione di Boara Polesine di Rovigo, il 15/09/14; il campione è stato ottenuto da un campione composto ottenuto dal prelievo di 12 incrementi di materiale con l'utilizzo di una pala.

L'altro campione di fanghi utilizzato nel suolo friulano è stato selezionato dall'impianto di trattamento a fanghi attivi delle acque reflue urbane del Comune di Udine, gestito da CAFC S.p.A. ed ubicato a Udine Sud; per il campionamento del fango si è provveduto tramite campionatore manuale al prelievo, per incrementi successivi, di un campione composto.

Campionamento dei campioni destinati alle indagini isotopiche

Per i campioni destinati alle misure dei rapporti isotopici dell'azoto e dell'ossigeno dei nitrati, sono stati utilizzati contenitori in plastica con chiusura ermetica, adeguatamente decontaminati, condizionati e riempiti fino all'orlo, al fine di minimizzare la presenza dello spazio di testa o di bolle d'aria. Durante il trasporto è stata mantenuta la refrigerazione a 4 ± 2 C. Se non trattati immediatamente in laboratorio, i campioni sono stati conservati a una temperatura di -20°C , previa filtrazione a $0,45 \mu\text{m}$ su filtri di policarbonato (evitando membrane in nitrato di cellulosa). Il congelamento rende possibile l'analisi isotopica anche successivamente, senza che ci sia alterazione del campione, e a tal proposito è stato lasciato uno spazio di testa nella bottiglia di campionamento per salvaguardare il contenitore dalla rottura dovuta all'aumento di volume del campione. La procedura di campionamento redatta dalla Seconda Università degli Studi di Napoli è consultabile alla pagina <http://www.sintai.sinanet.apat.it/view/index.faces>

I campioni d'acqua analizzati per l'indagine dei rapporti isotopici del boro sono stati prelevati evitando il contatto con vetro borosilicato - che può causare uno scambio isotopico con il boro presente in soluzione e alterare il risultato dell'analisi - e congelati a una temperatura di -20°C previa filtrazione a $0,45 \mu\text{m}$. Il congelamento infatti rende possibile l'analisi isotopica anche successivamente, senza che ci sia alterazione del campione.

3.4 Attività di laboratorio

3.4.1 Confronto interlaboratorio tra le ARPA partecipanti al progetto "Nitrati"

Nell'ottica di assicurare la confrontabilità e l'accuratezza dei dati analitici derivanti dalle attività di progetto, e non solo, il Servizio Metrologia Ambientale di ISPRA ha organizzato un circuito interlaboratorio (ISPRA-IC026) delle ARPA per i parametri nitrati, solfati, fosfati, cloruri, ammonio, sodio e potassio su due materiali di riferimento. I laboratori partecipanti hanno effettuato sui materiali di prova consegnati tre determinazioni individuali indipendenti per ogni parametro operando in condizioni di ripetibilità e esprimendo la migliore stima, con relativa incertezza, derivante dalle misure eseguite. Le determinazioni analitiche sono state effettuate utilizzando i metodi di misura impiegati da ciascun laboratorio su due materiali di riferimento denominati ISPRA-RM045 e ISPRA RM046 prodotti e certificati presso il Servizio Metrologia Ambientale di ISPRA. Essi sono soluzioni degli analiti di interesse in acqua nano pura (conducibilità elettrica $< 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ ed esenti da particelle aventi diametro $> 0,22 \mu\text{m}$).

La valutazione dell'accettabilità dei dati ottenuti da ciascun laboratorio è stata effettuata sulla base dei punteggi di z-score ed En-score (questi ultimi solo a titolo informativo) calcolati in accordo alle norme ISO 13528:2005 e ISO 17043:2010. Le prestazioni (z-score) delle misure sono state valutate adottando uno scarto obiettivo pari al 10% del valore assegnato di riferimento. In particolare per i nitrati, si sono osservate ottime prestazioni dei laboratori con una frequenza dei valori di z-score accettabili ($z \leq 2$) ben oltre il 90% per entrambi i materiali di riferimento caratterizzati da differenti concentrazioni dei vari parametri. La valutazione delle prestazioni dei laboratori partecipanti, attraverso l'attribuzione di punteggi (z-score), rappresenta un elemento oggettivo in termini di riferibilità del dato permettendo il trattamento dei dati in maniera armonizzata.

Per quanto riguarda le operazioni di pre-trattamento e analisi dei campioni da sottoporre alle indagini chimiche, si riportano nelle seguenti Tabelle 3.7 e 3.8 i metodi di prova utilizzati presso i diversi laboratori.

Tabella 3.7 - Metodi di prova – matrici liquide

| Parametro | Metodo |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| pH | APAT IRSA-CNR 2060 Man29/2003 |
| Cond.el | APAT IRSA-CNR 2030 Man29/2003 |
| Na ⁺ | APAT IRSA-CNR 3270 Man29 2003 |
| K ⁺ | APAT IRSA-CNR 3240 Man 29 2003 |
| Ca ₂ ⁺ | APAT IRSA-CNR 3130 Man29 2003 |
| Mg ₂ ⁺ | APAT IRSA-CNR 3180 Man29 2003 |
| B | EPA 6020 |
| NH ₄ ⁺ | APAT IRSA-CNR 4030/A2 |
| NO ₂ ⁻ | APAT IRSA-CNR 4050 Man29 2003 |
| NO ₃ ⁻ | APAT IRSA-CNR 4050 Man29 2003 |
| Cl ⁻ | APAT IRSA-CNR 4020 Man29 2003 |
| SO ₄ ²⁻ | APAT IRSA-CNR 4020 Man29 2003 |
| PO ₄ ³⁻ | APAT IRSA-CNR 4110/A1 |
| DOC | UNI EN 1484 |
| P _{tot} | APAT IRSA-CNR 4110/A2 Man 29 2003 |

Tabella 3.8 - Metodi di prova - Suolo

| Parametro | Metodo |
|------------------|--|
| Umidità | DM 13/09/99 Metodo II. 2 |
| Scheletro | DM 13/09/99 Metodo II. 1,3,4,5 |
| Tessitura | DM 13/09/99 Metodo II. 1,3,4,5 |
| C.S.C. | DM 13/09/99 Metodo XIII. 2 |
| N _{tot} | DM 13/09/1999 GU n°248 21/10/1999 Met. XIV.1 |
| C.O. | M/C/SR/001/LM rev.4 del 26/03/2012 |

Per lo svolgimento delle operazioni di campionamento, conservazione, filtrazione e pre-trattamento delle acque da sottoporre ad analisi di rapporti isotopici dell'azoto ($\delta^{15}\text{N}$) e dell'ossigeno ($\delta^{18}\text{O}$) dei nitrati disciolti, e del boro ($\delta^{11}\text{B}$) sono state seguite le Procedure Operative Standard del Laboratorio CIRCE IRMS (*Centre for Isotopic Research on Cultural and Environmental heritage*) della Seconda Università degli studi di Napoli (Contributo Università della pagina Progetto Nitrati del sito: <http://www.sintai.sinanet.apat.it/view/index.faces>). L'applicazione della metodica di filtrazione e pre-trattamento dei campioni (effettuata dalle singole ARPA) ha consentito di raccogliere i nitrati disciolti su resine a scambio anionico, che successivamente sono state trasportate al laboratorio di spettrometria di massa convenzionale presso il Laboratorio CIRCE per le successive procedure di trattamento e analisi dei rapporti isotopici.

Le aliquote da prelevare e caricare su ogni colonnina impaccata con resina a scambio anionico sono state calcolate prendendo in considerazione le concentrazioni dei nitrati relative al 2012 e ove possibile anche del 2013. In alternativa si è prelevata un'aliquota approssimativa in attesa dei risultati analitici.

Il volume da campionare è stato tale da caricare su ogni colonnina con resina a scambio anionico 150 – 200 μmol di nitrato (paria a circa 9,3 – 12,4 mg) più una percentuale di volume di sicurezza pari al 30%. Per ogni punto di campionamento è stato prelevato un campione in doppio. Uno dei due campioni è stato congelato (dopo filtrazione) e conservato presso i laboratori ARPA, mentre l'altro campione è stato passato su resina e consegnato a ISPRA, che ha provveduto al trasporto presso il Laboratorio IRMS del CIRCE della SUN. I campioni in replica sono stati poi eliminati a valle della misura dei rapporti isotopici da parte del Laboratorio CIRCE.

La quantità minima di boro presente nel campione di acqua da analizzare per determinare il rapporto isotopico del boro ($\delta^{11}\text{B}$), è pari a 300 μg . Le concentrazioni determinate nelle aree indagate sono risultate troppo basse e ciò ha reso impossibile la determinazione dell'isotopo del boro.

3.4.2 Filtrazione

La filtrazione dei campioni delle acque è stata eseguita entro 24 ore dal prelievo, così come da procedura utilizzando la strumentazione riportata in Tabella 3.9 e rappresentata in Figura 3.4.



Figura 3.4 - Filtrazione dei campioni destinati all'indagine dei rapporti isotopici dell'azoto e dell'ossigeno dei nitrati.

Tabella 3.9 - Strumentazione utilizzata per la filtrazione

| DESTINAZIONE CAMPIONI | ATTREZZATURE |
|--|--|
| Indagine dei rapporti isotopici dell'azoto e dell'ossigeno dei nitrati | Pompa da vuoto; Pompa ad acqua Sistema filtrante in vetro. Filtro in policarbonato, con dimensione dei pori pari a 0,45 μm |
| Indagine dei rapporti isotopici del boro | Pompa da vuoto; Pompa ad acqua Sistema filtrante in plastica. Filtro in policarbonato, con dimensione dei pori pari a 0,45 μm |

3.4.3 Tecnica Solid Phase Extraction (SPE)

I campioni filtrati destinati all'analisi dei rapporti isotopici dell'azoto e dell'ossigeno dei nitrati sono stati caricati su resine a scambio anionico in grado di arricchirli o pre-concentrarli (Tecnica Solid Phase Extraction). La tecnica dell'estrazione in fase solida presenta due vantaggi considerevoli:



Figura 3.5 - Colonnina impaccata con resina cationica sulla colonnina impaccata con resina anionica

-
- pre-concentrazione sufficientemente attendibile, con riduzione al minimo delle perdite degli analiti nei passaggi del processo
 - adeguata efficienza di concentrazione, in grado di portare a incrementi della concentrazione adatti per le metodologie strumentali impiegate per le successive analisi.

È stato utilizzato un sistema di SPE realizzato ad hoc per il Progetto (Figura 3.5), costituito dalle seguenti componenti:

- Manifold da vuoto SUPELCO (cat. No. 57030-U);
- Tubo pescante SUPELCO (cat. No. 57030-U);
- Rubinetti regolatori di flusso Agilent (cat. No. 5982-9102);
- Valvole di controllo di flusso SUPELCO (cat. No. 57028)
- Tappi forati in gomma (es. Kartell, cod. 3826K) diam sup 23, diam.inf.16, alt. 26 mm.

Per i campioni di acque superficiali, in cui la concentrazione di DOC spesso non è trascurabile, i campioni sono stati caricati su una colonnina contenente la resina a scambio cationico che rimuove il DOC cationico protonando il DOC anionico. Vengono in tal modo ridotte le interferenze nel passaggio attraverso la colonna a scambio anionico montata a valle.

I campioni contengono gas che possono causare la formazione di bolle all'interno della resina. Le bolle riducono l'efficienza di adsorbimento della resina. I gas sono stati rimossi con una piccola asta di vetro permettendo che i campioni fossero a temperatura ambiente prima di essere processati.

Nell'eluato ottenuto deve essere assente l'analita. Per valutare la presenza/assenza dei nitrati è stato utilizzato uno spettrofotometro da campo.

Nei rari casi in cui è stata riscontrata presenza di nitrati nell'eluato, lo stesso è stato sottoposto a SPE su una nuova resina a scambio anionico.

Prima di effettuare il passaggio su resina del campione, sono state riempite le colonne anioniche con 5 ml di acqua ultrapura o del campione in modo da facilitare la discesa evitando fenomeni di retro-pressione che ostacolassero la discesa del campione. Il flusso di passaggio del campione è stato di circa 1-2 litri per ora, con regolazione mediante rubinetto. Terminato il procedimento, le colonnine sono state riempite con acqua ultrapura, chiuse con i relativi tappi e conservate in posizione verticale a una temperatura pari a +4 °C.

I campioni di terreno prelevati nelle aree oggetto di studio sono stati inviati ai diversi laboratori ARPA per le analisi chimico-fisiche da effettuare sul campione essiccato (determinazione delle frazioni granulometriche, umidità, presenza di sostanza organica, capacità di scambio cationico, tenore di azoto totale) e sul rispettivo eluato. L'eluato è stato ottenuto per aggiunta di acqua ultrapura in rapporto 1 : 5 al suolo seccato all'aria e setacciato a 2 mm. Dopo agitazione per 60 minuti, il campione è stato centrifugato e filtrato a 0,2 µm.

I campioni di reflui zootecnici sono stati congelati e successivamente inviati ai laboratorio per le analisi chimico-fisiche da effettuare sull'eluato. L'eluato è stato ottenuto per aggiunta di acqua ultrapura in rapporto 1 : 5 al liquame liofilizzato, dopo agitazione per 60 minuti.

Per le analisi isotopiche i campioni sono stati congelati e inviati alla Seconda Università degli Studi di Napoli (Contributo Università pagina Progetto Nitrati <http://www.sintai.sinanet.apat.it/view/index.faces>) In Tabella 3.10 è riportato il quadro riassuntivo delle attività svolte

Tabella 3.10 (A) (B) (C) - Quadro riassunto delle attività di campo e di laboratorio condotte nelle aree di taratura
Tabella 3.10 - A

| Matrici Acquose | N° punti campionamento | Numero Campioni | Quantità campione | Pretrattamento campione | Analisi | Laboratori | N° campagne (frequenza) | | |
|-------------------------------|------------------------|-----------------|-------------------|--|---|------------|-----------------------------|----------|-------|
| GW | 3 | 3 | 1 L | Filtrazione 0,45 µm su filtri di nylon o policarbonato | Ca, Na, Mg, K, Zn, B, Cl, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , N _{tot} | ARPA | 6 (mensile) | | |
| | | | 0,5 L | Filtrazione 0,45 µm su filtri di nylon o policarbonato | | | | DOC, DIC | ISPRA |
| | | | 6 L | <ul style="list-style-type: none"> - Due aliquote da 2 L - Filtrazione 0,45 µm su filtri di nylon o policarbonato - Dopo filtrazione: • 1 aliquota congelata presso lab. ARPA • 1 aliquota trattata mediante SPE e consegnata ISPRA | | | | | |
| SW | 2 | 2 | 1 L | Filtrazione 0,45 µm su filtri di nylon o policarbonato | Ca, Na, Mg, K, Zn, B, Cl, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , N _{tot} | ARPA | 3 (bimensile) | | |
| | | | 0,5 L | Filtrazione 0,45 µm su filtri di nylon o policarbonato. Congelamento -20°C dopo filtrazione | | | | DOC, DIC | ISPRA |
| | | | 6 L | <ul style="list-style-type: none"> - Due aliquote da 2 L - Filtrazione 0,45 µm su filtri di nylon o policarbonato - Dopo filtrazione: • 1 aliquota congelata presso lab. ARPA • 1 aliquota trattata mediante SPE e consegnata ISPRA | | | | | |
| Eluato Suolo (0-30 cm) | 3 | 3 | 0,5 kg | Filtrazione 0,45 µm su filtri di nylon o policarbonato | Ca, Na, Mg, K, Zn, B, Cl, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , N _{tot} | ARPA | 2 (prima/ dopo trattamento) | | |
| | | | 0,5 kg | Filtrazione 0,45 µm su filtri di nylon o policarbonato Congelamento -20°C dopo filtrazione | | | | DOC, DIC | ISPRA |
| | | | 2 kg | Congelamento -20°C | | | | | |
| Eluato Sottosuolo (50-100 cm) | 3 | 3 | 0,5 kg | Filtrazione 0,45 µm su filtri di nylon o policarbonato | Ca, Na, Mg, K, Zn, B, Cl, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , N _{tot} | ARPA | 2 (prima/ dopo trattamento) | | |
| | | | 0,5 kg | Filtrazione 0,45 µm su filtri di nylon o policarbonato Congelamento -20°C dopo filtrazione | | | | DOC, DIC | ISPRA |
| | | | 2 kg | Congelamento -20°C | | | | | |

Tabella 3.10 - B

| Matrici Solide | N° punti campionamento | Numero Campioni | Quantità campione | Pretrattamento campione | Analisi | Laboratori | N° campagne (frequenza) |
|------------------------|------------------------|-----------------|-------------------|-------------------------|---|-------------|----------------------------|
| Suolo (0-30 cm) | 3 (10 incrementi) | 3 | 1 kg | Congelamento -20°C | CSC, B, C _{org} , N _{tot} , tessitura, contenuto idrico | ARPA ISPRA | 2 (prima/dopo trattamento) |
| Sottosuolo (50-100 cm) | 3 (10 incrementi) | 3 | 1 kg | Congelamento -20°C | CSC, B, C _{org} , N _{tot} , tessitura, contenuto idrico | ARPA, ISPRA | 2 (prima/dopo trattamento) |

Tabella 3.10 - C

| Matrici | N° punti campionamento | Numero Campioni | Quantità campione | Pretrattamento campione | Analisi | Laboratori | N° campagne (frequenza) |
|----------------------------|----------------------------|-----------------|---------------------------|--|--|------------|-------------------------|
| Refluo zootecnico | 1 (almeno 3 incrementi) | 1 | 1 kg solido:liquido 1:5 | Filtrazione 0,45 µm su filtri di nylon o policarbonato | Ca, Na, Mg, K, Zn, B, Cl, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , N _{tot} | ARPA | 1 |
| | | | 0,5 kg solido:liquido 1:5 | Filtrazione 0,45 µm su filtri di nylon o policarbonato | DOC, DIC | ISPRA | |
| | | | 0,5 kg | Congelamento -20°C | δ15N | UNI | |
| Refluo civile ingresso | 1 | 1 | 1 kg solido:liquido 1:5 | Filtrazione 0,45 µm su filtri di nylon o policarbonato | Ca, Na, Mg, K, Zn, B, Cl, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , N _{tot} | ARPA | 1 |
| | | | 0,5 kg solido:liquido 1:5 | Filtrazione 0,45 µm su filtri di nylon o policarbonato | DOC, DIC | ISPRA | |
| | | | 0,5 kg | Congelamento -20°C | δ15N | UNI | |
| Scarico civile trattato | 1 | 1 | 1 L | Filtrazione 0,45 µm su filtri di nylon o policarbonato | Ca, Na, Mg, K, Zn, B, Cl, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , N _{tot} | ARPA | 1 |
| | | | 0,5 L | Filtrazione 0,45 µm su filtri di nylon o policarbonato | DOC, DIC | ISPRA | |
| | | | 1 L | SPE e consegnata ISPRA | δ18O, δ15N | UNI | |
| Fango di depurazione | 1 (12 incrementi) | 1 | 1 kg solido:liquido 1:5 | Filtrazione 0,45 µm su filtri di nylon o policarbonato | Ca, Na, Mg, K, Zn, B, Cl, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , N _{tot} | ARPA | 1 |
| | | | 0,5 kg solido:liquido 1:5 | Filtrazione 0,45 µm su filtri di nylon o policarbonato | DOC, DIC | ISPRA | |
| | | | 0,5 kg | Congelamento -20°C | δ15N | UNI | |
| Fertilizzanti minerali (*) | 1 (5 incrementi) | 1 | 0,25 kg | Nessuno | δ15N | UNI | 1 |
| | | | 0,25 kg | Nessuno | δ15N | UNI | |

(*) per le analisi chimiche si useranno i dati di etichetta

3.5 Inquadramento territoriale delle aree di taratura

3.5.1 Piemonte

In Piemonte sono state individuate due aree di taratura:

- Area di bianco;
- Area a prevalente sorgente minerale per le acque sotterranee e civile per le acque superficiali (aggiunta a seguito della decisione presa al tavolo tecnico del progetto).

I criteri base nella selezione delle aree, oltre a quelli legati alla tipologia di pressione/sorgente sono stati:

- presenza di punti di monitoraggio inclusi nelle reti di monitoraggio ambientale WFD sia per le acque superficiali che sotterranee;
- per le acque sotterranee sono stati selezionati solo piezometri di utilizzo esclusivo per la rete WFD appartenenti a corpi idrici (GWB) della falda superficiale.

Questa scelta è stata determinata dalla disponibilità di dati completi di caratterizzazione e di qualità (serie storiche) oltre che, per le acque sotterranee, di punti con opere adeguate allo scopo.

L'area di bianco selezionata è nel comune di Mongrando in provincia di Biella mentre quella a prevalente sorgente minerale è ubicata a sud-est di Pinerolo in provincia di Torino.

Area di Bianco – Mongrando

È stato selezionato 1 punto di monitoraggio per le acque sotterranee 2 punti per le acque superficiali, e 1 sito per il campionamento del suolo (Figura 3.6).

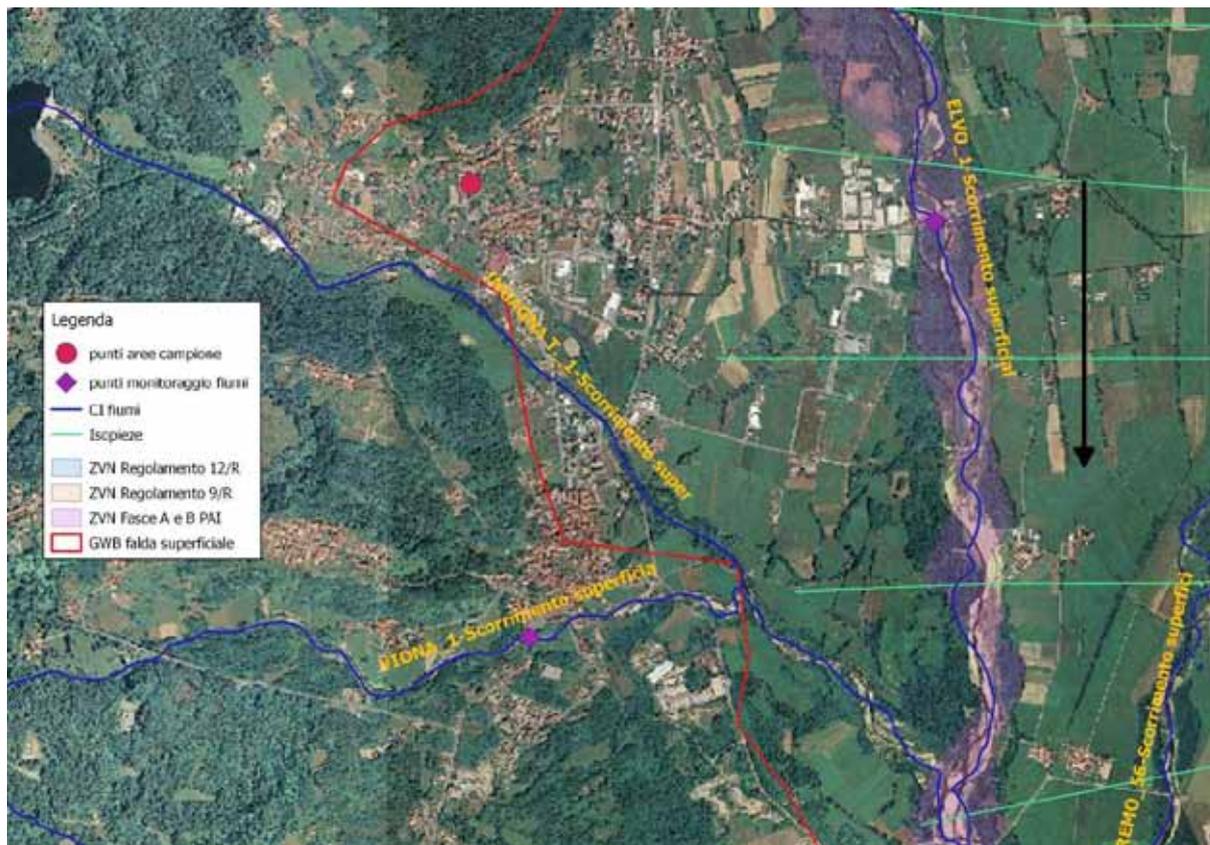


Figura 3.6 – Area Bianco Mongrando

Acque sotterranee

Il punto individuato per le acque sotterranee è relativo alla falda superficiale ricompreso nel GWB-S1, ed è ubicato in un'area marginale non soggetta a pressioni specifiche correlate all'arricchimento di nutrienti (Tabella 3.11).

Tabella 3.11 – Area Bianco – Punto di stazione acque sotterranee

| Codice Reg. punto | Codice ISONITRATE | GWB | Comune | UTM-X | UTM-Y | Quota m s.l.m. | Profondità opera (m p.c.) | Profondità filtri (m p.c.) | Soggiacenza media (m) | Nitrati 2007 (mg/L) | Nitrati 2008 (mg/L) | Nitrati 2009 (mg/L) | Nitrati 2010 (mg/L) | Nitrati 2011 (mg/L) | Nitrati 2012 (mg/L) | Media 2007-2012 (mg/L) |
|-------------------|-------------------|--------|-----------|--------|---------|----------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------------|
| 09603510001 | ISPRA-GW1004 | GWB-S1 | Mongrando | 422136 | 5042143 | 330 | 20 | 2-20 | 2,0 | 1,4 | 1,8 | 2,6 | 1,3 | 1,4 | 1,2 | 1,6 |

Acque superficiali

Sono stati individuati due punti di monitoraggio per le acque superficiali (Elvo e Viona) riferiti a corpi idrici in stato Buono o superiore e assenza di pressioni significative (Tabella 3.12).

Tabella 3.12 – Area Bianco - Punti di stazione acque superficiali

| Codice Reg. punto | Codice ISONITRATE | Corpo Idrico | Descrizione | Comune | UTM-X | UTM-Y | Stato Ecologico triennio 2009-2011 | Stato Chimico triennio 2009-2011 | Nitrati 2011 (mg/L) | Nitrati 2012 (mg/L) | Nitrati 2013 (mg/L) |
|-------------------|-------------------|--------------|--|-----------|--------|---------|------------------------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 007015 | ISPRA-SW1003 | 01SS2N182PI | ELVO_1-Scorrimento superficiale-Piccolo_2 | Mongrando | 423653 | 5042018 | Buono | Buono | 3,8 | 4,9 | 3,0 |
| 934010 | ISPRA-SW1004 | 01SS2N934PI | VIONA_1-Scorrimento superficiale-Piccolo_1 | Mongrando | 422327 | 5040646 | Elevato | Buono | 2,6 | n.d. | n.d. |

Suolo

Il punto di monitoraggio è ubicato in prossimità del punto di campionamento delle acque sotterranee (Tabella 3.13).

Tabella 3.13 – Area Bianco – Caratterizzazione chimico fisica del suolo

| campione (ISPRA) | Data Camp. | Sito | Umidità | Scheletro | Tessitura | | | | | C.S.C. | N _{tot} | C.O. |
|------------------|------------|--|---------|-----------|-----------|---------------|-------------|---------------|-----------------|----------|------------------|--------|
| | | | % | % | Argilla % | Limo gross. % | Limo fino % | Limo totale % | Sabbia totale % | meq/100g | g/kg s.s | % s.s. |
| ISPRASU1003 | 21/05/2014 | Mongrando BI, Cimitero, Suolo Superficiale | 13,6 | 0 | 13 | 14 | 18 | 32 | 55 | 15 | 1,8 | 1,8 |
| ISPRASU1004 | 21/05/2014 | Mongrando BI, Cimitero, Suolo Profondo | 14,8 | 0 | 19 | 12 | 15 | 27 | 54 | 15 | 0,9 | 0,9 |

Area a sorgente singola minerale – Virle, Scalenghe, Buriasco

L'area a prevalente sorgente minerale selezionata, caratterizzata da estese aree monoculturali a mais, è ubicata a sud-est di Pinerolo; nell'area sono stati individuati 3 punti di monitoraggio per le acque sotterranee e 2 punti per le acque superficiali, 1 punto di monitoraggio del suolo e, per quanto riguarda le sorgenti, lo scarico del depuratore di Pinerolo che recapita nel Lemina (Figura 3.7). Questa area, non inizialmente prevista in Piemonte è stata aggiunta al fine di avere un numero maggiore di dati per questa sorgente. Informazioni di dettaglio si possono trovare nel Contributo ARPA Piemonte pagina Progetto Nitrati <http://www.sintai.sinanet.apat.it/view/index.faces>

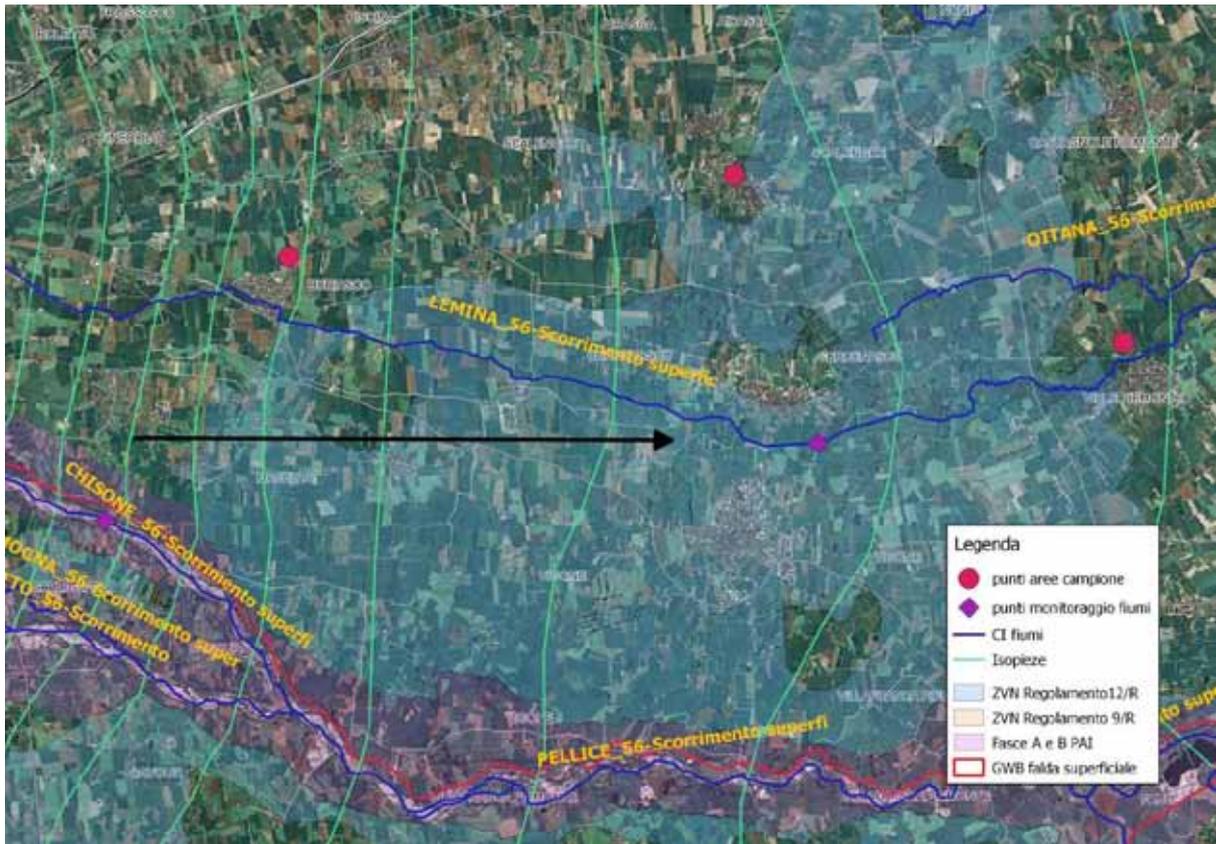


Figura 3.7 – Area Sorgente minerale Virle, Scalenghe, Buriasco

Acque sotterranee

I punti di monitoraggio delle acque sotterranee, ubicati nei comuni di Virle, Scalenghe e Buriasco, sono riferiti alla falda superficiale e ricompresi nel GWB-S5a.

I punti sono prossimi o ricadono in aree designate ZVN (12/R).

L'individuazione dell'area è stata condizionata dalla presenza di piezometri della rete sui quali effettuare il monitoraggio per cui, se a livello di GWB la sorgente minerale è prevalente, nell'area selezionata, in particolare il punto a Scalenghe, si può evidenziare a livello di sito un concomitante contributo della sorgente zootecnica.

Nella scelta è prevalsa l'opportunità di valutare tre piezometri allineati sulla direzione di flusso della falda rispetto ad una valutazione rigida della sorgente singola (Tabella 3.14).

Tabella 3.14 – Area sorgente minerale - Punti acque sotterranee

| Codice Reg. punto | Codice ISONITRATE | GWB | Comune | UTM-X | UTM-Y | Quota m s.l.m. | Profondità opera (m p.c.) | Profondità filtri (m p.c.) | Soggiacenza media (m) | Nitrati 2007 (mg/L) | Nitrati 2008 (mg/L) | Nitrati 2009 (mg/L) | Nitrati 2010 (mg/L) | Nitrati 2011 (mg/L) | Nitrati 2012 (mg/L) | Media 2007-2012 (mg/L) |
|-------------------|-------------------|---------|----------------|--------|---------|----------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------------|
| 00104110001 | ISPRA-GW1003 | GWB-S5a | Buriasco | 374860 | 4970610 | 301 | 35 | 20-35 | 7.0 | 33.5 | 38.7 | 35.4 | 34.8 | 34.0 | 26.5 | 33.8 |
| 00126010001 | ISPRA-GW1002 | GWB-S5a | Scalenghe | 381139 | 4971771 | 258 | 25 | 13-25 | 1.5 | 41.0 | 40.7 | 39.3 | 56.9 | 69.1 | 57.5 | 50.7 |
| 00131010001 | ISPRA-GW1001 | GWB-S5a | Virle Piemonte | 386634 | 4969386 | 246 | 15 | 3-15 | 3.0 | 13.2 | 7.4 | 12.7 | 17.7 | 14.0 | 10.1 | 12.5 |

Acque superficiali

I punti selezionati sono ubicati sul Lemina a Vigone e sul Chisone a Garzigliana.

Il punto sul Lemina ubicato in un'area designata ZVN (12/R) è interessato da pressioni (scarichi urbani e dilavamento agricolo) correlate all'arricchimento di nutrienti mentre per quello sul Chisone ubicato in un'area designata ZVN (fasce A e B PAI Chisone) non si evidenziano pressioni significative specifiche correlate all'arricchimento di nutrienti.

Il Corpo Idrico (CI) al quale è riferito il punto di monitoraggio sul Lemina presenta uno Stato Ecologico Sufficiente con evidenza di impatti specifici a conferma degli effetti determinati in particolare dallo scarico del depuratore di Pinerolo.

La motivazione principale della selezione di questo punto nel progetto e del campionamento dello scarico del depuratore di Pinerolo come sorgente urbana è stata quella di valutare gli effetti della sorgente urbana per quanto riguarda i nitrati nelle acque superficiali (Tabella 3.15).

Tabella 3.15 – Area sorgente minerale - Punti acque superficiale

| Codice Reg. punto | Codice ISONITRATE | Corpo Idrico | Descrizione | Comune | UTM-X | UTM-Y | Stato Ecologico triennio 2009-2011 | Stato Chimico triennio 2009-2011 | Nitrati 2011 (mg/L) | Nitrati 2012 (mg/L) | Nitrati 2013 (mg/L) |
|-------------------|-------------------|--------------|--|-------------|--------|---------|------------------------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 450030 | ISPRA-SW1001 | 06SS2T274PI | LEMINA_56-Scorrimento superficiale-Piccolo_2 | Vigone | 382325 | 4967962 | Sufficiente | Buono | 10.6 | n.d. | n.d. |
| 029010 | ISPRA-SW1002 | 06SS3F121PI | CHISONE_56-Scorrimento superficiale-Medio-Forte107_4 | Garzigliana | 372268 | 4966857 | Sufficiente | Buono | 2.5 | 1.9 | 2.3 |

Suolo

Il punto di monitoraggio è ubicato in prossimità del punto di campionamento delle acque sotterranee (Tabella 3.16).

Tabella 3.16 – Area sorgente minerale – Caratterizzazione chimico fisica del suolo

| campione (ISPRA) | Data Camp. | Sito | Umidità | Scheletro | Tessitura | | | | | C.S.C. | N _{tot} | C.O. |
|------------------|------------|------------------------------------|---------|-----------|-----------|---------------|-------------|---------------|-----------------|----------|------------------|--------|
| | | | % | % | Argilla % | Limo gross. % | Limo fino % | Limo totale % | Sabbia totale % | meq/100g | g/kg s.s | % s.s. |
| ISPRASU1001 | 20/05/2014 | Virle TO, (t0), Suolo Superficiale | 16,8 | 0 | 14 | 25 | 30 | 55 | 31 | 15 | 0,6 | 0,89 |
| ISPRASU1002 | 20/05/2014 | Virle TO, (t0), Suolo Profondo | 17,6 | 0 | 18 | 19 | 30 | 49 | 33 | 15 | 0,6 | 0,29 |
| ISPRASU1001 | 08/07/2014 | Virle TO, (t1), Suolo Superficiale | 15,9 | 0 | 14 | 24 | 34 | 58 | 28 | 12 | 1,1 | 0,78 |
| ISPRASU1002 | 08/07/2014 | Virle TO, (t1), Suolo Profondo | 15,0 | 0 | 17 | 23 | 32 | 55 | 28 | 12 | 0,7 | 0,37 |

Acque reflue urbane

Per le attività del progetto è stato individuato come sorgente urbana riferita all'impatto sulle acque superficiali lo scarico del depuratore di Pinerolo che recapita nel Lemina ed è il più importante nell'area come potenzialità.

Il depuratore ha una potenzialità di 75000 AE (Abitanti Equivalenti), è dotato di trattamento primario e secondario, sistemi di rimozione dell'Azoto e del Fosforo e microfiltrazione. La Tabella 3.17 riporta i risultati delle analisi chimiche condotte sulle acque di scarico.

Tabella 3.17 - Analisi chimiche dell'acqua di scarico

| ID campione (ISPRA XXXYYY) | Data Camp. | Sito | pH | Cond. EL. | O ₂ | ORP | T | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | B | N _{tot} | NH ₄ ⁺ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ | HCO ₃ ⁻ | DOC |
|----------------------------|------------|---|------|------------|----------------|-----|------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------|
| | | | | mS/cm 20°C | mg/l | mV | °C | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| ISPRACI1001 | 20/05/2014 | Pinerolo TO, dep. uscita, Polo ecologico, str. Poirino 45, ACEA | 7,00 | 591 | 10,6 | 205 | 14,7 | 31,0 | 24,3 | 42,8 | 7,9 | 200 | 27,4 | 7,6 | 2,3 | 79,8 | 46,7 | 35,4 | 3,9 | 98,0 | 11,9 |

3.5.2 Lombardia

Area a sorgente singola zootecnica - Calvisano

I punti di campionamento sono stati designati attraverso valutazione complessiva di un territorio non limitato al confine amministrativo del comune di Calvisano, ma riferito anche alle aree limitrofe in cui insistono pressioni e processi in grado di produrre effetti significativi e/o di interesse per la definizione dell'assetto paesistico-ambientale oggetto di indagine. Gli strumenti utilizzati a tale scopo, che hanno riguardato documenti cartografici, dataset e relazioni tecniche disponibili, sono stati integrati con sopralluoghi in situ e con attività di confronto sia con gli Uffici Tecnici del Comune di Calvisano sia con gli imprenditori agricoli locali.

In Figura 3.8 vengono evidenziati su un ortofoto i tre punti di campionamento delle acque sotterranee selezionati; gli appezzamenti colorati in arancione individuano i terreni campionati per lo studio della matrice suolo e i simboli triangolari di colore giallo rappresentano le stazioni di campionamento delle acque superficiali, di cui verranno descritte le peculiarità successivamente.

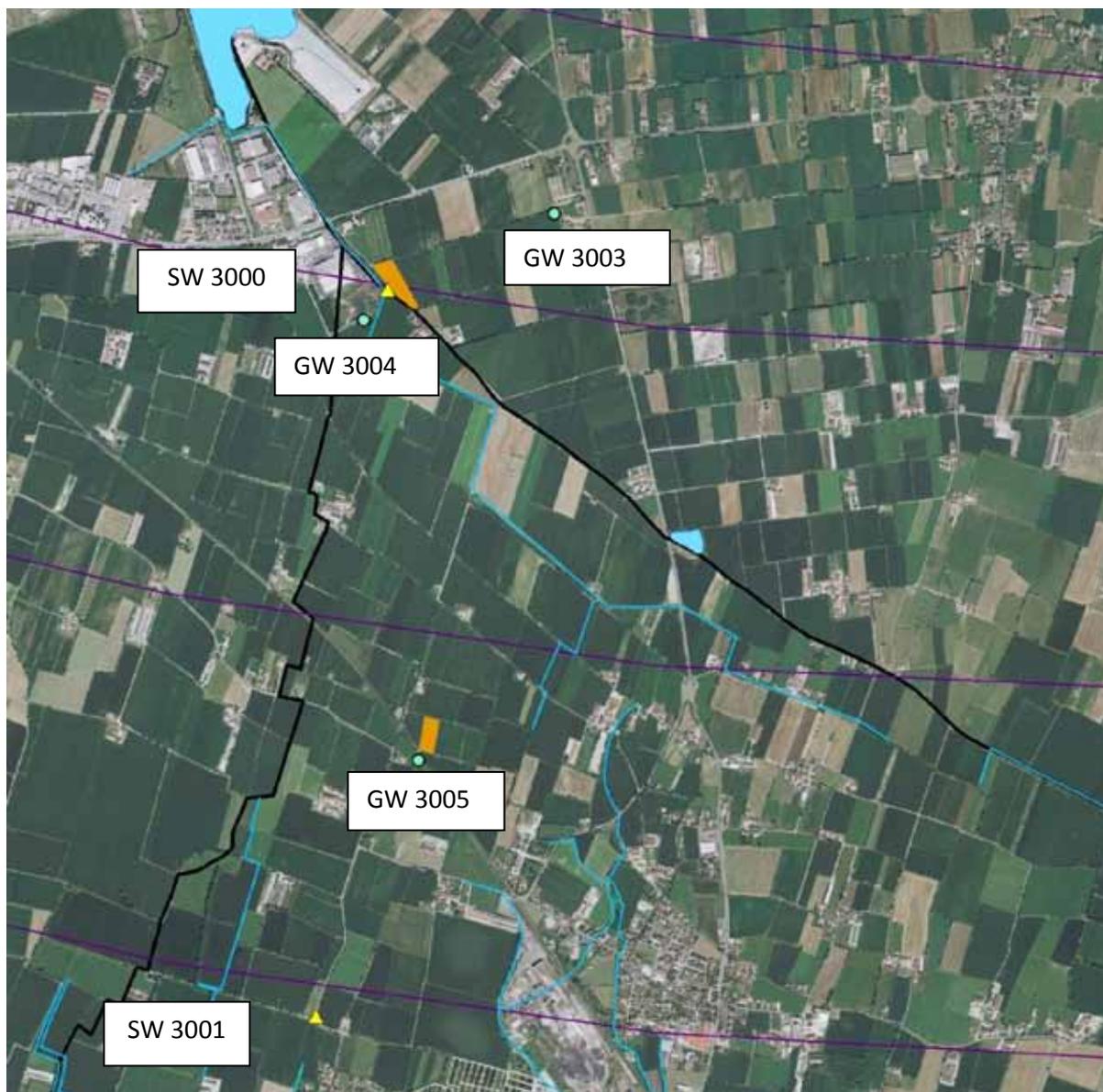


Figura 3.8 - Ubicazione dei punti di monitoraggio delle acque sotterranee e superficiali.

Acque sotterranee

Sono stati individuati punti di campionamento collocati sulla stessa direzione di falda e con profondità modeste, rispettando il criterio stabilito di esaminare solamente pozzi superficiali.

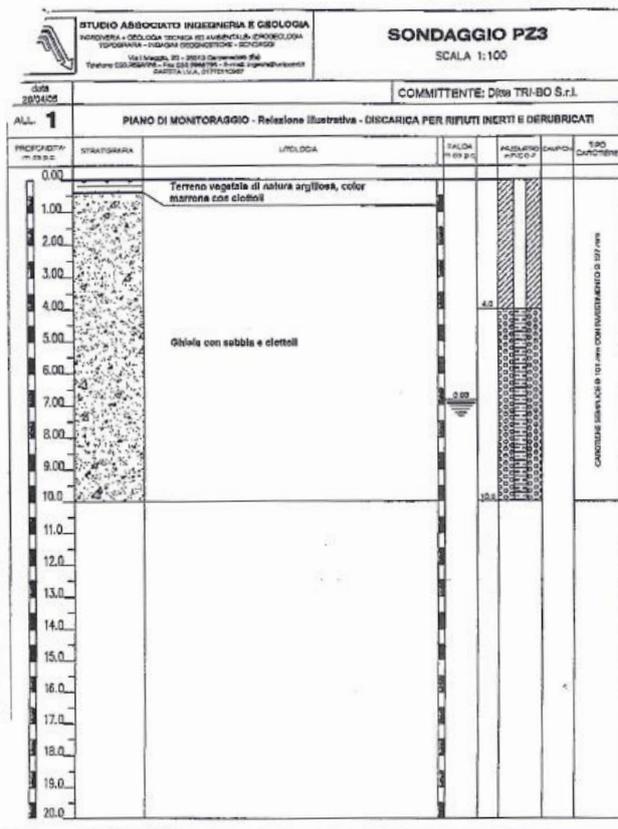


Figura 3.9 - Stratigrafia del piezometro GW3003.



Figura 3.10 - Piezometro GW 3003, designato per l'area di taratura

Trattandosi di un pozzo privato non sono disponibili dati analitici storici ed essendo stato realizzato al fine della captazione con scopo irriguo diversi anni fa non si dispone di documenti che traccino la successione stratigrafica. Effettuando un esame delle unità litostratigrafiche dei pozzi ad esso più prossimi si rinviene uno schema generale rappresentativo di pochi centimetri di terreno vegetale che sovrastano fino a una profondità di 40 metri ghiaia e sabbia e uno strato ancor più profondo rappresentato da argilla. Il pozzo oggetto di studio presenta una profondità di 20-25 metri. Per le sue caratteristiche di utilizzo, collocazione ambientale, contesto paesaggistico e idrogeologico è stato designato punto di campionamento.

Piezometro sito in Calvisano (BS) – Località Villaggio Belvedere. Codice GW3003

In località Villaggio Belvedere è ubicata la discarica di inerti e derubricati inerti della ditta TRI. BO. srl.

In riferimento alla normativa vigente nell'area in cui è sita la discarica sono collocati tre piezometri, al fine di effettuare le misurazioni del livello di falda alla rete di controllo e il monitoraggio dell'impianto.

Il piezometro GW3003 rappresenta il punto di campionamento individuato nell'ambito dell'area di taratura. Tale piezometro è inoltre appartenente alla rete di monitoraggio qualitativo delle Acque Sotterranee svolto da ARPA Lombardia - ai sensi del D.Lgs. 30/2009 - che prevede il campionamento e l'analisi delle acque sotterranee prelevate in corrispondenza dei pozzi/piezometri costituenti la rete regionale di monitoraggio con frequenza semestrale (mesi di Maggio e Novembre). In occasione del campionamento vengono effettuate anche le misure dei dati di campo.

Nella Figura. 3.9 viene riportata la stratigrafia relativa al piezometro oggetto di studio. La profondità del piezometro è pari a 10 m. L'unità stratigrafica che si evidenzia al di sotto di uno strato di pochi centimetri di terreno vegetale superficiale è quella rappresentata da formazioni permeabili

di ghiaia con sabbia e ciottoli.

Oltre alla discarica, i principali elementi di interesse che caratterizzano l'area in cui è collocato il piezometro sono riconducibili al seguente elenco:

- vegetazione arborea e arbustiva e Terreno agricolo (Figura 3.10)
- una Azienda agro-zootecnica
- una Azienda industriale

Pozzo privato in Montichiari (BS), Via Calvisano 12/SP37. Codice GW3004

In una zona al confine con Calvisano, poco distante dal Villaggio Belvedere, è stato designato punto di campionamento un pozzo privato che ricade nel comune di Montichiari, ubicato a nord-est rispetto al piezometro (Figura 3.11).



Figura 3.11 - Pozzo privato GW 3004 - Montichiari (BS)



Figura 3.12 - Pozzo Montichiari (BS) GW 3004

Esso è ubicato in un'area caratterizzata da terreno agricolo, interessato prevalentemente da coltivazioni di mais, e dall'azienda agro-zootecnica il cui proprietario è il medesimo del pozzo.

La Figura 3.12 rappresenta il pozzo oggetto di studio. Una pompa collegata ad un trattore consente di captare l'acqua dal pozzo che confluisce in una tubazione di grande diametro. L'acqua in uscita presenta infatti una portata notevole.

Pozzo in Calvisano – Località Viadana Bresciana. Codice GW 3005

Il terzo pozzo, di proprietà privata, è ubicato in un'area caratterizzata da terreno agricolo e aziende di tipo agro-zootecnico. Si tratta di un pozzo ad anelli dal diametro di 6 m (Figura 3.13), presenta una profondità di 12 m con la seguente stratigrafia:

- 0 m – 0,70 m: Terreno vegetale
- 0,70 m - 17 m: Ghiaia o Ghiaia e sabbia
- >17 m: Argilla



Figura 3.13 - Pozzo ad anelli – Località Viadana Bresciana GW 3005

Il prelievo viene effettuato attraverso una elettropompa fissa attivata solamente nel periodo di irrigazione (aprile-settembre).

Acque superficiali

I punti di campionamento relativi alla matrice "acque superficiali" sono stati definiti con l'obiettivo di caratterizzare i canali artificiali a scopo irriguo presenti in Calvisano -correlandoli con il contributo analitico dei pozzi e del piezometro studiati- e selezionando una stazione fluviale a valle del comune di Calvisano, presso Canneto sull'Oglio (MN) in modo tale da ottenere un quadro conoscitivo delle acque che, nel territorio oggetto di indagine, confluiscono nel canale Naviglio di Isorella, con l'opportunità in tal modo di integrare il quadro d'esame con informazioni inerenti l'inquinamento di origine civile. Nel corso del suo deflusso infatti, il canale risulta interessato da apporti idrici dovuti al convogliamento in asta delle acque di scarico di un numero significativo di impianti di depurazione di acque reflue urbane, presidiati dai comuni più prossimi a Calvisano.

Canale Naviglio di Isorella – Canneto sull'Oglio

Canale Naviglio di Isorella – Canneto sull'Oglio

Il Naviglio di Isorella è un elemento idrografico appartenente alla rete di monitoraggio dei corsi d'acqua di competenza di ARPA Lombardia nel bacino del Fiume Oglio Sublacuale.

Si tratta di un corso d'acqua che, dall'origine alla sua confluenza nel Fiume Oglio, è contraddistinto da variazioni morfologiche e di portata che sono evidenziate da una diversa denominazione associata al Naviglio. Il corso d'acqua nasce come Naviglio di Brescia a Gavardo, come derivazione del Fiume Chiese, ha l'importante ruolo di consentire l'irrigazione dei territori in cui scorre. All'altezza di Sant'Eufemia, frazione di Brescia, si diparte una diramazione di considerevole portata che raggiunge il Torrente Garza, oltrepassandolo e riducendosi di portata. Il canale formatosi, Canale Naviglio, è caratterizzato da uno spagliamento nel territorio di Piffone (BS). Da tali acque si origina il cosiddetto Naviglio di San Zenone, che scorre attraversando il comune di San Zenone sul Naviglio (BS) per poi percorrere la fascia territoriale che costeggia la strada provinciale Brescia-Cremona. Giunto presso Chiaviche di Poncarale (BS) assume la denominazione di Naviglio Inferiore e diviene corpo recettore di rogge derivanti dalle risorgive dell'alta Pianura Padana, alimentando nel contempo altri canali irrigui di minore entità. Acquisisce la denominazione di Naviglio di Isorella nel territorio di Ghedi (BS) raggiungendo successivamente il comune di Isorella, oltrepassato il quale si diparte in tre corsi d'acqua: Vaso Canneta, Seriola Asolana e Canale il Naviglio.

Alla stazione del Naviglio di Isorella monitorata a Canneto sull'Oglio da ARPA Lombardia, nel triennio 2009-2011, è stato attribuito "Stato Ecologico Scarso" e "Stato Chimico Buono". L'applicazione della

metodologia di classificazione sulla base degli elementi chimici a sostegno nel bacino del Fiume Oglio sublacuale nel 2012 ha condotto alla collocazione del canale nella “Classe Sufficiente”.

Le informazioni derivanti dallo storico dei dati analitici e le pressioni insistenti sul territorio attraversato dal Naviglio hanno condotto ad ulteriori approfondimenti, illustrati nei paragrafi successivi, relativamente al contributo delle acque di scarico sull’entità dell’inquinamento di origine civile.

Di seguito, in Figura 3.14, si riporta un’estrazione della carta in cui sono evidenziati gli scaricatori di piena e gli impianti di depurazione che insistono sul Naviglio di Isorella, che percorre in direzione nord-sud dapprima il territorio di Casalromano (MN) e poi quello di Canneto sull’Oglio (MN).

In Figura 3.15 viene rappresentata il punto di campionamento della stazione Naviglio di Isorella.

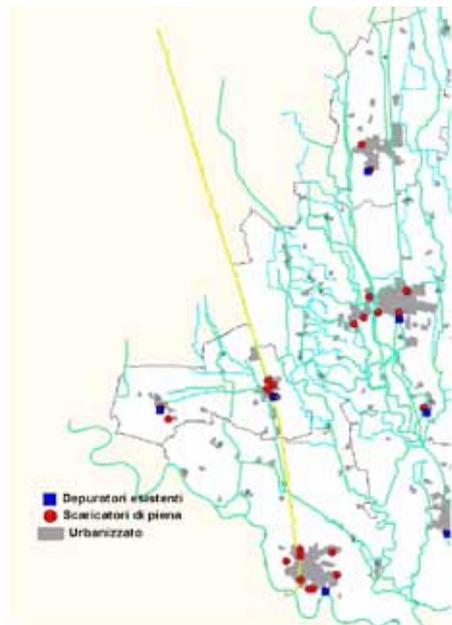


Figura 3.14 - Depuratori e Scaricatori di piena insistenti sul Naviglio di Isorella **Figura 3.15** - Naviglio di Isorella. Punto di campionamento SW 3002

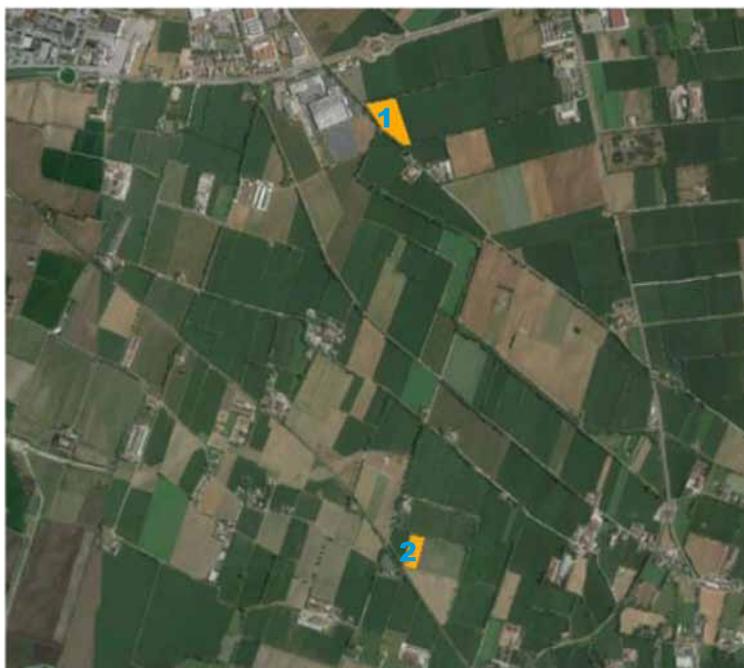


Figura 3.16 – Ortofoto dei suoli selezionati

Suoli

I terreni ricadenti nell’area di indagine su cui è stata realizzata la taratura, sono evidenziati nella seguente ortofoto (Figura 3.16).

I riferimenti catastali dei terreni con l’estensione della superficie in ettari, l’utilizzo colturale e la classificazione della vulnerabilità ai sensi della d.g.r. 7 novembre 2006 n. VIII/3439 sono descritti in dettaglio nel Contributo ARPA Lombardia pagina Progetto Nitrati <http://www.sintai.sinanet.apat.it/view/index.faces>.

I campionamenti di suolo sono stati eseguiti nel suolo “1” su di una porzione con estensione pari a 11.210 mq, mentre nel suolo “2” la porzione è risultata essere di 9.800 mq.

La tabella seguente riporta le date di campionamento e i riscontri delle analisi chimico-fisiche.



Figura 3.17 - Suolo 1 “Rozzini”, Suolo2 “Vitali”

Tabella 3.17 - Area sorgente zootecnica – Caratterizzazione chimico fisica dei suoli

| campione (ISPRA) | Data Camp. | Sito | Umidità | Scheletro | Tessitura | | | | | C.S.C. | N _{tot} | C.O. |
|------------------|------------|-------------------------------------|---------|-----------|-----------|---------------|-------------|-------------|---------------|----------|------------------|--------|
| | | | % | % | Argilla % | Limo gross. % | Limo fino % | Limo tot. % | Sabbia tot. % | meq/100g | g/kg s.s | % s.s. |
| ISPRASU3001 | 08/05/2014 | Suolo 1 Profondo “Rozzini” (t0) | | 37,7 | | | | | | | | |
| ISPRASU3002 | 08/05/2014 | Suolo 1 Superficiale “Rozzini” (t0) | | 34,6 | | | | | | | | |
| ISPRASU3003 | 08/05/2014 | Suolo 2 Superficiale “Vitali” (t0) | | 34,9 | | | | | | | | |
| ISPRASU3004 | 08/05/2014 | Suolo 2 Profondo “Vitali” (t0) | | 35,3 | | | | | | | | |
| ISPRASU3002 | 21/05/2014 | Suolo 1 Superficiale “Rozzini” (t1) | 9,4 | 37,7 | 20,1 | 12,5 | 15,8 | 28,3 | 51,6 | 18,8 | 2,2 | 2,1 |
| ISPRASU3001 | 21/05/2014 | Suolo 1 Profondo “Rozzini” (t1) | 9,5 | 34,6 | 13,7 | 11,4 | 19,5 | 30,9 | 55,4 | 16,1 | 1,5 | 1,3 |
| ISPRASU3003 | 24/06/2014 | Suolo 2 Superficiale “Vitali” (t1) | 11,3 | 34,9 | 21,2 | 12,8 | 16,1 | 28,9 | 49,9 | 22 | 2,6 | 2,5 |
| ISPRASU3004 | 24/06/2014 | Suolo 2, Profondo “Vitali” (t1) | 8,4 | 35,3 | 15,9 | 11,5 | 14,7 | 26,2 | 57,9 | 16 | 1,5 | 1,2 |

La fertilizzazione dei terreni oggetto di studio è stata desunta dalle comunicazioni per l’utilizzazione agronomica degli effluenti di allevamento e degli altri fertilizzanti azotati predisposte dalle aziende agricole sulla base delle disposizioni contenute nel DDG n. 1080 del 12 febbraio 2014. Le informazioni relative alle modalità di fertilizzazione sono state integrate con le notizie riportate nel registro compilato ai sensi dell’art. 27 della d.g.r. 14 settembre 2011 –n. IX/2208 e indicate dai conduttori delle aziende agricole (Contributo ARPA Lombardia pagina Progetto Nitrati <http://www.sintai.sinanet.apat.it/view/index.faces>).

Sorgenti

I campionamenti dei liquami, bovino da carne, bovino da latte e suino, sono stati effettuati direttamente dalle vasche di stoccaggio presenti presso le singole aziende, previa miscelazione.

Di seguito in Tabella 3.18 sono riportati i risultati analitici.

Tabella 3.18 – Risultati analitici effettuati sui reflui zootecnici

| ID campione (ISPRAXXXXX) | Data Camp. | Sito | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | B | N _{tot} | NH ₄ ⁺ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ | DOC |
|-----------------------------|------------|--|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------|
| | | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| ISPRAZO3001 | 08/05/2014 | Zootecnico bovino da carne, Sig. Rozzini | 47,9 | 258,9 | 7,4 | 3,7 | 147 | 54 | 1,78 | 0,51 | 24 | 67 | 22,4 | 130 | 177 |
| ISPRAZO3002 | 08/05/2014 | Zootecnico suino, Sig. Lorenzi, | 66,9 | 283,0 | <2,5 | 5,8 | 65 | 46 | 23,12 | 0,18 | 4 | 127,2 | 46,6 | 52,6 | 110 |
| ISPRAZO3003 | 08/05/2014 | Zootecnico bovino da latte, Sig. Vitali | 46,9 | 314,7 | 2,9 | 6,1 | 176 | 43 | 23,15 | 0,4 | 40 | 96,6 | 3,8 | 114 | 73 |

Acque reflue urbane

Per l'indagine finalizzata ad accertare l'impronta di origine civile dei nitrati mediante analisi isotopica, sono stati effettuati i prelievi in ingresso e in uscita dall'impianto di depurazione di Ghedi e da quello di Isorella. Nell'impianto di Ghedi in entrambi i punti sono state prelevate le aliquote a partire da campionamenti medi ponderati su 24 ore operati dall'auto-campionatore dell'impianto.

Nell'impianto di Isorella invece, in ingresso si è effettuato un campionamento istantaneo e in uscita ci si è avvalsi del campionamento medio ponderato. In Tabella 3.19 sono riportati i risultati delle analisi chimiche condotte.

Tabella 3.19 - Risultati analitici effettuati acque reflue urbane

| ID campione (ISPRAXXXXX) | Data Camp. | Sito | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | B | N _{tot} | NH ₄ ⁺ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ | DOC |
|-----------------------------|------------|--------------------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------|
| | | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| ISPRACI3051 | 16/09/2014 | depuratore Ghedi entrata | 17 | 4,5 | 108 | 27 | <100 | 15,1 | 1,78 | 0,57 | 59 | 23 | 33 | 1,8 | 391 |
| ISPRACI3052 | 16/09/2014 | depuratore Ghedi uscita | 19,0 | 5,4 | 103 | 26 | <100 | 14,7 | 0,19 | <0,02 | 60 | 24 | 41 | 1,7 | 341 |
| ISPRACI3053 | 18/09/2014 | depuratore Isorella entrata | 15 | 6,3 | 100 | 22 | <100 | 23,4 | 24,94 | <0,02 | <4 | 17 | 19 | 13,6 | 494 |
| ISPRACI3054 | 18/09/2014 | depuratore Isorella uscita | 18,0 | 7 | 92 | 25 | <100 | 9,8 | 0,61 | 0,28 | 35 | 22 | 32 | 5,6 | 342 |

3.5 3 Emilia Romagna

Area a sorgente multipla – Guastalla, Gualtieri

Come area di taratura è stata individuata un'area interessata da sorgenti di nitrati multiple e diversificate. Nello specifico si è proceduto col campionamento delle sorgenti identificate (reflui zootecnici e civili/industriali, fertilizzanti minerali), dei terreni ove può avvenire percolamento/trasporto e dei recettori individuati (acque superficiali e sotterranee); successivamente alcune aliquote dei campioni sono state sottoposte all'analisi chimico-fisica, come da programma concordato nei laboratori ARPA di Reggio Emilia e Ravenna, altre aliquote sono state trattate, seguendo le procedure per la preparativa, così come definite dalla Seconda Università degli Studi di Napoli, per essere sottoposte all'analisi isotopica. Di seguito è riportata una sintesi del quadro territoriale che è dettagliato nel Contributo ARPA Emilia Romagna pagina Progetto Nitrati <http://www.sintai.sinanet.apat.it/view/index.faces>.

L'area in questione è situata in provincia di Reggio Emilia, tra le località Guastalla e Gualtieri, a sinistra del fiume Crostolo (Figura 3.18), e corrisponde ad una zona soggetta a pressioni provenienti da sorgenti multiple di tipo zootecnico, da fertilizzanti di sintesi e da fonti di origine civile.

L'area è caratterizzata prevalentemente da sorgenti di tipo agricolo, pertanto sono state campionate le diverse tipologie di fertilizzante apportato (zootecnico, minerale di sintesi ovvero fanghi di depurazione). L'aspetto più critico è la valutazione degli apporti provenienti dalle varie sorgenti e dei fattori che controllano il rilascio dei nitrati nel suolo; per le pressioni agricole sono state recuperate, per l'area in esame, informazioni relative all'entità e al tipo di irrigazione, agli avvicendamenti colturali, alla tipologia di copertura vegetale, alla modalità di concimazione e alle tipologie di concimi utilizzati.



Figura 3.18 - Area di Taratura dell'Emilia-Romagna oggetto di studio

Di seguito nella Tabella 3.20 sono indicati i punti di campionamento e nella Figura 3.19 viene riportata la loro ubicazione nell'area di studio. Nella cartina sono altresì indicati gli agglomerati di Reggio Emilia e Guastalla (poligoni con il perimetro rosso), le località ISTAT (poligoni rosa) presenti nell'area di studio e i confini comunali.

Tabella 3.20 - Elenco dei punti di campionamento

| Simbolo | Codice | Tipologia |
|---------|--------------|---|
| ● | ISPRAW8001 | Pozzo di acqua sotterranea |
| ● | ISPRAW8002 | Pozzo di acqua sotterranea |
| ● | ISPRAW8003 | Pozzo rete regionale di acqua sotterranea |
| + | ISPRACI8001 | Impianto di Guastalla Sud ingresso |
| + | ISPRACI8002 | Impianto di Guastalla Nord ingresso |
| + | ISPRACI8003 | Impianto di Roncoesi ingresso |
| + | ISPRACI8004 | Impianto di Roncoesi uscita |
| + | ISPRACI8005 | Impianto di Mancasale ingresso |
| + | ISPRACI8006 | Impianto di Mancasale uscita |
| ▲ | ISPRASW8001 | Stazione acque superficiali - Begarola |
| ▲ | ISPRASW8002 | Stazione acque superficiali - Ponte Baccanello |
| ■ | ISPRAZO8001 | Liquame suino |
| ■ | ISPRAZO8002 | Liquame bovino |
| ◆ | ISPRAZSU8001 | Suolo azienda con allevamento bovino (profondità 0-30 cm) |
| ◆ | ISPRAZSU8002 | Suolo azienda con allevamento bovino (profondità 50-100) |
| ◆ | ISPRAZSU8003 | Suolo azienda con allevamento suino (profondità 0-30 cm) |
| ◆ | ISPRAZSU8004 | Suolo azienda con allevamento suino (profondità 50-100) |

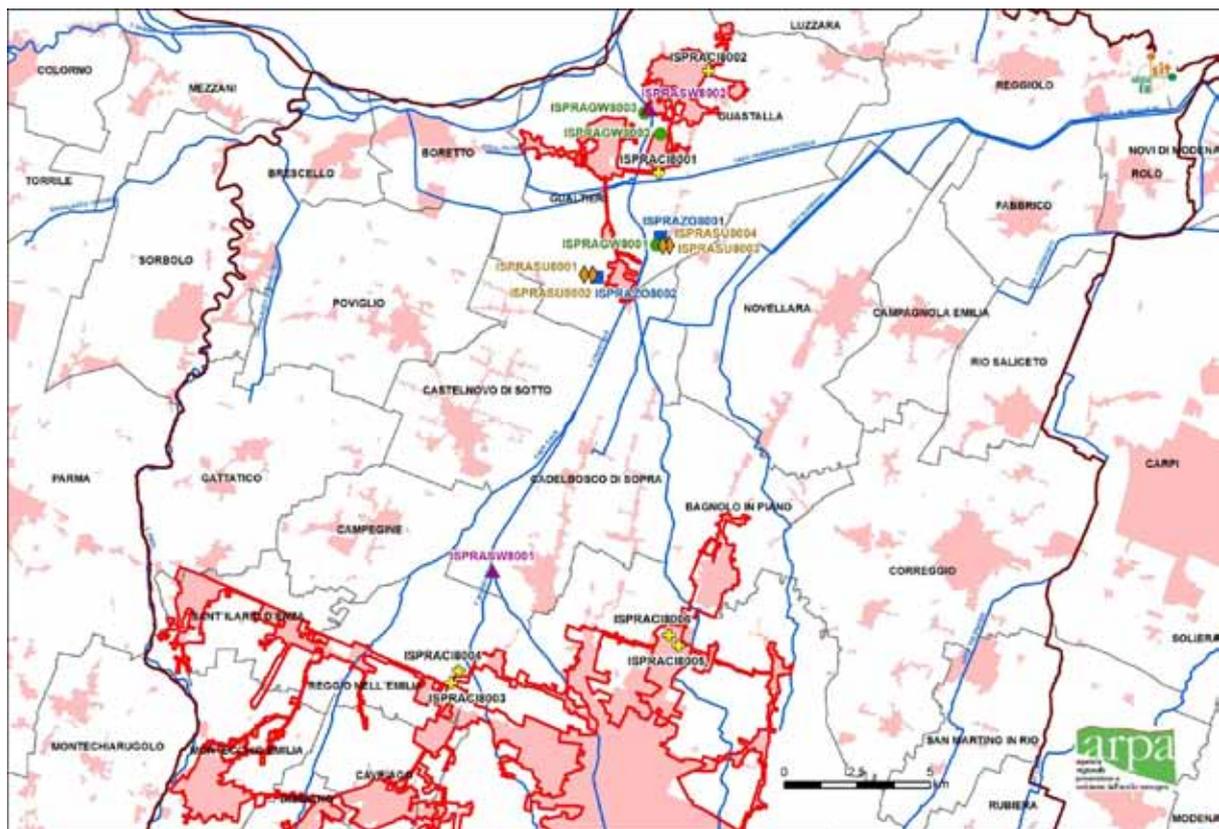


Figura 3.19 - Ubicazione punti di campionamento

Acque sotterranee

Le acque sotterranee individuate per la taratura del modello sono quelle dell'acquifero freatico di pianura, che nella zona ha uno spessore massimo di circa 10 m, e risulta essere l'acquifero recettore delle sorgenti di pressione, non sono stati pertanto indagati gli acquiferi confinati più profondi in quanto non sono connessi idraulicamente alla superficie.

Nell'area di taratura individuata è presente un pozzo (ISPRAGW8003, Figura 3.20) appartenente alle rete regionale di monitoraggio (DGR 350/10) delle acque sotterranee (codice regionale RE-F12-00) che ricade nell'Acquifero freatico di Pianura. Non sono presenti in zona altre stazioni di monitoraggio di questo corpo idrico sotterraneo, sono pertanto state individuate altre due stazioni da monitorare ai fini di questo studio, collocate a monte idrogeologico medio rispetto alla stazione della rete regionale e aventi profondità simili, anche al fine di misurare nel tempo gli effetti in falda delle sorgenti miste di pressione presenti in zona. In particolare il pozzo ISPRAGW8001 (Figura 3.21) è ubicato nelle vicinanze del terreno su cui sono stati effettuati i campionamenti di suolo e il pozzo ISPRAGW8002 (Figura 3.22) è ubicato in un'area compresa tra una zona industriale, servita dalla rete fognaria di Guastalla, e un'azienda agricola con annesso allevamento suinicolo.

I valori di nitrati registrati nel triennio 2010-2012 nella stazione RE-F12-00 evidenziano concentrazioni medie di 21,9 mg/L con valore minimo di 6 mg/L e massimo di 48 mg/L. In zona sono presenti altre stazioni di monitoraggio, come ad esempio la RE64-00, che non sono state considerate ai fini di questo studio in quanto rappresentative di acquiferi più profondi e confinati, caratterizzati da *facies* idrochimica ridotta e assenza di nitrati, che indicano l'assenza di connessione con gli acquiferi freatici superficiali e con i corsi d'acqua e canali. I valori di soggiacenza della falda freatica sono molto variabili nel triennio 2010-2012, da un valore minimo di 0,07 m hanno raggiunto il massimo di 2,60 m, con valore medio nel triennio di 1,57 m. Le variazioni del livello di falda sono da attribuire principalmente alla ricarica diretta derivante dalle precipitazioni e in parte dalla ricarica operata dai canali artificiali che risultano regimentati ad uso irriguo. La connessione con i corsi d'acqua naturali è limitata e comunque prevalente nel senso della ricarica da fiume a falda essendo i corsi d'acqua pensili sulla pianura.

Le informazioni inerenti la stratigrafia ed il tipo di suolo sono state reperite preventivamente al campionamento presso il Servizio Geologico della Regione Emilia-Romagna ed è stata poi descritta durante la fase di campionamento del suolo e riportate in modo completo e dettagliato nel Contributo ARPA Emilia Romagna pagina Progetto Nitrati <http://www.sintai.sinanet.apat.it/view/index.faces>.



Figura 3.20 - Pozzo ISPRAGW8003



Figura 3.21 - Pozzo ISPRAGW8001



Figura 3.22 - Pozzo ISPRAGW8002

so i terreni di due aziende zootecniche localizzate nelle vicinanze delle località Santa Vittoria e San Rocco (Guastalla), limitrofe al torrente Crostolo, soggetti agli spandimenti di liquami zootecnici.

In particolare i due campionamenti sono stati effettuati nei suoli appartenenti rispettivamente all'unità di SANT'OMBONO, a tessitura franco limosa (punto A Azienda agricola – suini) e di TERZANA, a tessitura argillosa o argillosa limosa (punto B – Azienda agricola – bovini).

Suolo SANT'OMOBONO

I suoli SANT'OMOBONO franco argillosi limosi sono molto profondi, molto calcarei, moderatamente alcalini, a tessitura franca argillosa limosa nella parte superiore e franca limosa o franca argillosa limosa in quella inferiore. Il substrato è costituito da alluvioni a tessitura media. I suoli SANT'OMOBONO franco argillosi limosi sono nella pianura alluvionale in ambiente di argine distale e argine naturale. In queste terre la pendenza varia dallo 0,1 allo 0,2%. La densità di urbanizzazione è elevata. L'uso del suolo è a seminativo semplice, vigneto e frutteto. Opere atte a regolare il deflusso delle acque sono necessarie saltuariamen-

Acque superficiali

I due punti di indagine utilizzati per il campionamento delle acque superficiali sono ubicati sul torrente Crostolo; uno denominato “Begarola a valle della confluenza col Modolena – Cadelbosco di S.” (ISPRASW8001 codice regionale 01190400), appartiene alla rete regionale di monitoraggio delle acque superficiali (DGR 350/10), ed è situato nelle vicinanze del centro urbano di Reggio Emilia a monte dell'immissione dell'impianto di depurazione chiamato “Reggio Emilia-Roncocesi”; l'altro, “Ponte Baccanello” (ISPRASW8002 codice regionale 01190700) è localizzato in chiusura di Bacino del T. Crostolo. Nel territorio oggetto di studio sono presenti numerosi corsi d'acqua naturali e artificiali. In particolare si segnala che in quest'area, il torrente Crostolo risulta essere pensile mentre il canale Cartoccio viene utilizzato dal Consorzio Parmigiana – Moglia a scopo prevalentemente irriguo e riceve, nei periodi maggio-settembre, le acque prelevate direttamente dal Fiume Po. La qualità delle acque del torrente Crostolo viene influenzata notevolmente dagli scarichi depurati provenienti dalla città di Reggio Emilia e dalle località ubicate nella Val d'Enza; l'impianto di depurazione di Roncocesi scarica nel torrente San Silvestro che confluisce nel Crostolo subito a monte della stazione di Ponte Begarola mentre quello di Mancasale direttamente nel Canalazzo Tassone che confluisce nel Crostolo qualche chilometro prima della stazione di Ponte Baccanello.

Suoli

I suoli presenti nell'area di indagine (Figura 3.23) sono principalmente franco limosi (Mezzani), molto profondi, molto calcarei moderatamente alcalini, a tessitura franca limosa. Il substrato è costituito da sedimenti alluvionali, calcarei, stratificati a tessitura media (Calcari Hypogleyic Cambisols, secondo WRB). Le informazioni derivano dalla Carta dei suoli della pianura emiliano-romagnola (scala 1:50.000) redatta dal Servizio Geologico, sismico e dei suoli della Regione Emilia-Romagna.

Sono stati condotti campionamenti di suoli pres-

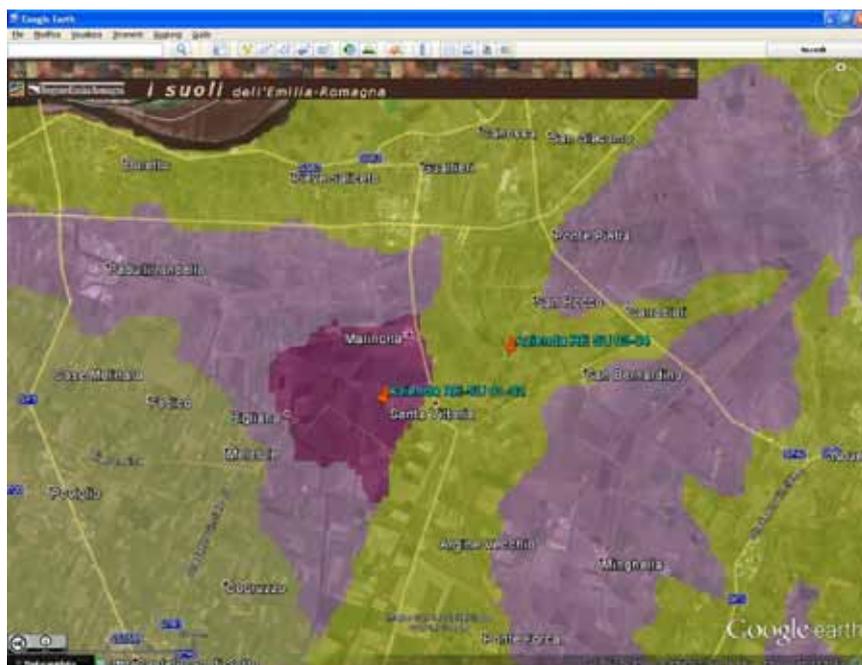


Figura 3.23 - Suoli presenti nell'area di taratura

operazioni di affinamento; offrono un elevato spessore, dotato di buona fertilità naturale ed elevata capacità in acqua disponibile per le piante, privo di restrizioni significative all'approfondimento e all'esplorazione radicale. Dal punto di vista del comportamento chimico, i suoli SANT'OMOBONO franco limosi sono caratterizzati da alta C.S.C., pH moderatamente alcalino e contenuto in calcare elevato: a fronte di una buona disponibilità di alcuni elementi presenti in forma cationica (Ca, K), può verificarsi bassa disponibilità di molti microelementi (in particolare metallici), possono essere favoriti i processi di fissazione a carico del P e può forse manifestarsi carenza di Mg dovuta ad antagonismo con il Ca. Essi non presentano eccessi di sali solubili, di sodio o di altre sostanze potenzialmente dannose alle colture. Mostrano buone attitudini produttive nei confronti delle principali colture praticabili. In Tabella 3.21 sono riportati i risultati di caratterizzazione chimico fisica dei suoli selezionati. Mentre in Figura 3.24 è riportato l'ortofoto con la localizzazione dell'azienda suinicola e nella Figura 3.25 il suolo campionato prima e dopo lo spandimento del liquame suino.

te e solo a livello aziendale (scoline poco profonde, baulature). La Classificazione Soil Taxonomy è Udi-fluventic Haplustept fine silty, mixed, superactive, mesic (2010).

Per quanto riguarda la qualità agronomica, i suoli SANT'OMOBONO franco limosi hanno caratteristiche fisiche condizionate dalla prevalenza della frazione limosa: l'esecuzione delle lavorazioni principali è agevole, sia per i ridotti tempi di attesa necessari per entrare in campo, sia per le modeste potenze richieste; maggiore cautela è invece necessaria, a causa della tendenza a formare crosta superficiale, nelle

Tabella 3.21 – Area a sorgente mista - Caratterizzazione chimico fisica dei campioni di suolo

| campione (ISPRASU) | Data Camp. | Sito | Umidità % | Scheletro % | Tessitura | | | | | C.S.C. meq/100g | N _{tot} g/kg s.s. | C.O. % s.s. |
|--------------------|------------|---|-----------|-------------|-----------|---------------|-------------|-------------|---------------|-----------------|----------------------------|-------------|
| | | | | | Argilla % | Limo gross. % | Limo fino % | Limo tot. % | Sabbia tot. % | | | |
| ISPRASU8003 | 01/04/2014 | Azienda Zambelli, Guastalla RE, loc. S. Rocco, superficiale, t0 | 20,43 | <0,1 | 26,9 | | | 52,2 | 20,9 | 22,19 | 1,7 | 1,4 |
| ISPRASU8004 | 01/04/2014 | Azienda Zambelli, Guastalla RE, loc. S. Rocco, profondo, t0 | 19,95 | <0,1 | 29,4 | | | 54,5 | 16,1 | 18,26 | 1,4 | 0,7 |
| ISPRASU8003 | 05/06/2014 | Azienda Zambelli, Guastalla RE, loc. S. Rocco, superficiale, t1 | 15,12 | <0,1 | 25,4 | | | 50,5 | 24,1 | 21,85 | 2,6 | 1,4 |
| ISPRASU8004 | 05/06/2014 | Azienda Zambelli, Guastalla RE, loc. S. Rocco, profondo, t1 | 19,05 | <0,1 | 24,1 | | | 53 | 22,9 | 16,1 | 0,8 | 0,6 |

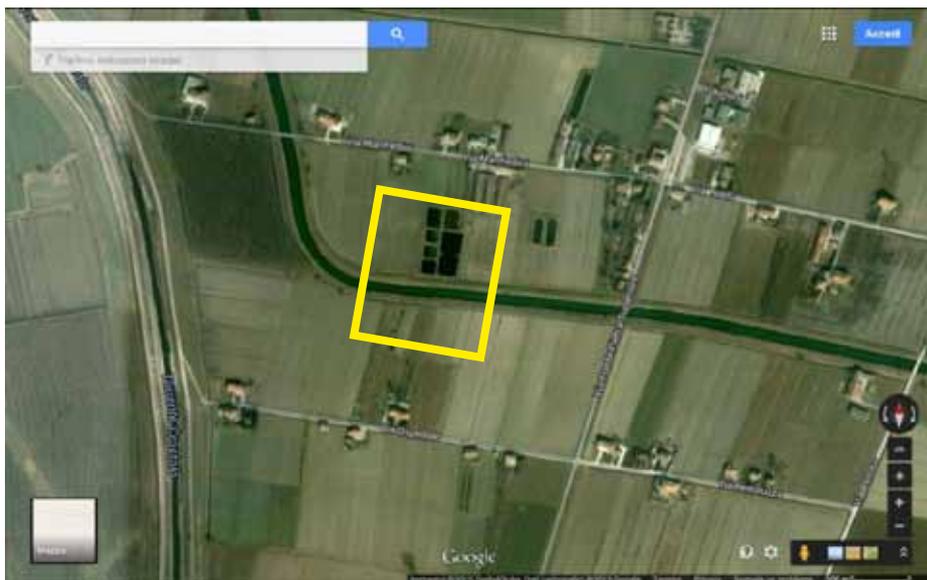


Figura 3.24 - Localizzazione dell'azienda con allevamento di suini (ISPRASU8003, ISPRASU8004)



Figura 3.25 - Suolo concimato con liquame suino - Fase t0 (1 aprile 2014) - Fase t1 (5 giugno 2014)

Suolo Terzana

I suoli Variante a famiglia fine dei suoli TERZANA sono molto profondi, da non calcarei a molto scarsamente calcarei, a tessitura argillosa o argillosa limosa e moderatamente alcalini. Il substrato è costituito da alluvioni a tessitura media e moderatamente fine. I suoli Variante a famiglia fine dei suoli TERZANA si trovano nella bassa piana a copertura alluvionale nell'ambiente delle valli alluvionali di età pre-romana. In queste terre la pendenza è intorno allo 0,05%. L'uso del suolo è in prevalenza a seminativo semplice e colture orticole a pieno campo. L'utilizzazione agricola richiede il mantenimento di opere atte a regolare l'allontanamento delle acque in eccesso. La Classificazione Soil Taxonomy è Ustic Endoaquerts clayey, mixed, active, mesic (2010).

Per quanto riguarda la qualità agronomica, i suoli Variante a famiglia fine dei suoli TERZANA, hanno caratteristiche fisiche condizionate dall'elevato contenuto in argille espandibili: sono soggetti ad intensa fessurazione nel periodo secco, sono molto adesivi e plastici e richiedono notevole tempestività nell'esecuzione delle lavorazioni, che devono essere effettuate in condizioni di umidità buone. L'elevato contenuto di argilla, d'altro canto, conferisce a questi suoli una buona fertilità naturale. Le difficoltà di drenaggio rendono necessaria l'adozione di una efficiente rete scolante per l'allontanamento delle acque in eccesso. Dal punto di vista del comportamento chimico, i suoli Variante a famiglia fine dei suoli TERZANA sono caratterizzati da alta C.S.C., pH moderatamente alcalino e contenuto in calcare elevato: a fronte di una buona disponibilità di alcuni elementi presenti in forma cationica (Ca, K), può verificarsi bassa disponibilità di molti microelementi (in particolare metallici), possono essere favoriti i processi di fissazione a carico del P e può forse manifestarsi carenza di Mg dovuta ad antagonismo con il Ca. Essi possono presentare eccessi di sali solubili potenzialmente dannosi alle colture più sensibili. Se ben lavorati e sistemati, essi mostrano buone attitudini produttive nei confronti delle principali colture erbacee. In Tabella 3.22 sono riportati i risultati della caratterizzazione chimico fisica del suolo in questione.

Tabella 3.22 - Area a sorgente mista - Caratterizzazione chimico fisica dei campioni di suoli

| campione (ISPRA) | Data Camp. | Sito | Umidità | Scheletro | Tessitura | | | C.S.C. | N _{tot} | C.O. |
|------------------|------------|---|---------|-----------|-----------|-------------|---------------|----------|------------------|--------|
| | | | % | % | Argilla % | Limo tot. % | Sabbia tot. % | meq/100g | g/kg s.s | % s.s. |
| ISPRASU8001 | 01/04/2014 | Azienda Agricola CILA, Gualtieri RE, superficiale, t0 | 30,22 | <0,1 | 67,8 | 27,4 | 4,8 | 38,03 | 2,6 | 2,1 |
| ISPRASU8002 | 01/04/2014 | Azienda Agricola CILA, Gualtieri RE, profondo, t0 | 29,37 | <0,1 | 65,5 | 29,4 | 5,1 | 28,32 | 1,7 | 1,2 |
| ISPRASU8001 | 03/07/2014 | Azienda Agricola CILA, Gualtieri RE, superficiale, t1 | 26,2 | <0,1 | 69,5 | 26,9 | 3,6 | 33,32 | 1,7 | 2,1 |
| ISPRASU8002 | 03/07/2014 | Azienda Agricola CILA, Gualtieri RE, profondo, t1 | 27,1 | <0,1 | 72,0 | 21,6 | 6,4 | 33,65 | 1,2 | 1,5 |

In Figura 3.26 è riportata l'ortofoto con la localizzazione dell'azienda bovina e in Figura 3.27 il suolo campionato.



Figura 3.26 - Localizzazione dell'azienda con allevamento di bovini (ISPRASU8001, ISPRASU8002)



Figura 3.27 - Suolo concimato con liquame bovino - Fase t0 (1 aprile 2014) Fase t1 (3 luglio 2014)

Sorgenti

La fertilizzazione dei terreni oggetto di studio è stata desunta dalla documentazione relativa all'utilizzazione agronomica degli effluenti di allevamento e degli altri fertilizzanti azotati predisposta dalle aziende agricole sulla base delle disposizioni contenute nel Regolamento Regionale n. 1 del 28 ottobre 2011. Le informazioni relative alle modalità di fertilizzazione sono state integrate con le dichiarazioni dei conduttori delle aziende agricole. Ai fini del presente studio sono state considerate le epoche di distribuzione degli effluenti di allevamento e degli altri fertilizzanti azotati, con le relative quantità per ettaro, eseguite in prearatura e copertura per la coltura del mais riferita all'annata agraria 2013-2014.

Nel caso del terreno concimato con liquame suino è stato prelevato un campione di terreno la settimana dopo la semina e la prima concimazione chimica mentre per il terreno concimato con liquame bovino nelle settimane precedenti non aveva subito alcun trattamento di concimazione e la pianta non era ancora stata seminata.

I campionamenti dei liquami, sia bovino sia suino, sono stati effettuati direttamente dalle vasche di stoccaggio presenti presso le singole aziende. (Figura 3.28 e Figura 3.29), i risultati analitici sono riportati in Tabella 3.23.



Figura 3.28 - Vasca di stoccaggio liquami bovini, stalla allevamento bovini



Figura 3.29 - Vasca di stoccaggio liquami suini, porcilaia allevamento suini

Tabella 3.23 - Risultati analitici effettuati sui reflui zootecnici

| ID campione (ISPRAXXXXX) | Data camp. | Sito | pH | Cond. | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | B | N _{tot} | NH ₄ ⁺ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ | DOC |
|-----------------------------|---------------|----------------------|-----|---------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|--------|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------|
| | | | | mS/cm 20°C | | | | | | | | | | | | | |
| ISPRAZO8001 | 01/04/2014 | Zootecnico suino | 9,5 | 7750,0 | 497,0 | 2380,0 | 5,6 | 29,4 | 1177,0 | 101,0 | 44,0 | <0,1 | 8,5 | 1775,0 | 9,1 | 88,1 | 1135,0 |
| ISPRAZO8002 | 01/04/2014 | Zootecnico bovino | 8,8 | 2761,0 | 117,0 | 913,0 | 12,4 | 32,0 | 627,0 | 75,0 | 17,7 | <0,1 | 1,3 | 727,8 | 5,1 | 56,2 | 1064,0 |

Acque reflue urbane

Per la valutazione della sorgente civile si sono analizzate le caratteristiche dei reflui veicolati dalle reti fognarie degli agglomerati di Guastalla e di Reggio Emilia e dei corrispondenti scarichi degli impianti di depurazione per questo motivo sono stati effettuati campionamenti in ingresso agli impianti di Guastalla

Sud di consistenza pari a circa 9.000 AE; in particolare tutti i reflui prodotti nelle località Santa Vittoria, Gualtieri e Guastalla (area sud) vengono inviati all'impianto di depurazione di Guastalla Sud, come evidenziato nella Figura 3.30 (nella quale vengono indicati anche i pozzi della taratura con dei pallini verdi). La località San Rocco, di ridotta consistenza (circa 500 residenti) invece presenta una rete fognaria servita da un impianto di trattamento a biodischi. Inoltre sono state analizzate anche le acque in ingresso e uscita agli impianti di Reggio Emilia (Roncocesi e Mancasale). Tutte le informazioni di dettaglio sugli impianti sono riportati nel Contributo ARPA Emilia Romagna pagina Progetto Nitrati <http://www.sintai.sinanet.apat.it/view/index.faces>.



Figura 3.30 - Sistemi fognari presenti nell'area di studio

Si può notare come attorno al pozzo ISPRAGW8001 non vi sia una particolare concentrazione di area urbanizzata, diversamente dagli altri 2 pozzi che sono inseriti in un contesto urbano più densamente popolato.

Sono stati effettuati i prelievi dei reflui fognari in ingresso ai depuratori di Guastalla Sud e Nord e in ingresso/uscita dagli impianti di Reggio Emilia-Roncocesi e Reggio Emilia-Mancasale. I risultati analitici sono riportati in Tabella 3.24.

Tabella 3.24 - Risultati analitici effettuati acque reflue urbane

| ID campione (ISPRAXXXXX) | Data Camp. | Sito | pH | Cond. El. | O ₂ | ORP | T | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | B | N _{tot} | NH ₄ ⁺ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ | HCO ₃ ⁻ | DOC |
|--------------------------|------------|----------------------------|-----|------------|----------------|------|------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------|
| | | | | mS/cm 20°C | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ISPRACI8001 | 28/03/2014 | Guastalla Sud in ingresso | 8,0 | 1380 | n.d. | n.d. | n.d. | 105,6 | 16,4 | 122,4 | 43,8 | 279 | 18,5 | 19,70 | 0,26 | 4,0 | 156,0 | 79,0 | 6,40 | 657,0 | 6,0 |
| ISPRACI8002 | 28/03/2014 | Guastalla Nord in ingresso | 8,1 | 1550 | n.d. | n.d. | n.d. | 134,0 | 17,7 | 122,0 | 40,6 | 281 | 25 | 30,60 | <0,03 | <1 | 203,0 | 59,0 | 12,72 | 709,0 | 13,4 |
| ISPRACI8003 | 02/07/2014 | Roncocesi in ingresso | 7,3 | 2750 | n.d. | n.d. | n.d. | 502,0 | 34,8 | 141,0 | 19,1 | 180 | 26,7 | 28,10 | <0,03 | <1 | 333,0 | 77,0 | 34,63 | 1224,0 | |
| ISPRACI8004 | 02/04/2014 | Roncocesi in uscita | 8,2 | 2290 | n.d. | n.d. | n.d. | 430,0 | 47,3 | 108,0 | 17,7 | 192 | 13,5 | 0,12 | <0,03 | 43,0 | 310,0 | 73,0 | 11,03 | 1014,0 | 29,7 |
| ISPRACI8005 | 02/07/2014 | Mancasale in ingresso | 7,6 | 1780 | n.d. | n.d. | n.d. | 191,2 | 15,4 | 126,0 | 23,5 | 190 | 32,1 | 38,40 | <0,03 | <1 | 271,0 | 87,0 | 9,99 | 597,0 | |
| ISPRACI8006 | 02/07/2014 | Mancasale in uscita | 7,8 | 1480 | n.d. | n.d. | n.d. | 150,0 | 18,5 | 147,0 | 21,5 | 237 | 8,4 | 0,16 | 0,10 | 31,0 | 250,0 | 108,0 | 2,15 | 420,0 | 7,1 |

3.5.4 Veneto

Area a sorgente multipla – Pozzonovo, Ceregnano, Rovigo

L'individuazione delle aree rappresentative della pianura Veneta su cui realizzare la taratura sono state identificate nella bassa pianura padovana, nell'intorno del comune di Pozzonovo (PD). Poiché nelle aree prossime al comune di Pozzonovo era presente un solo piezometro, sono state individuate altre due aree, in prossimità dei comuni di Ceregnano (RO) e Rovigo.

L'area individuata è compresa tra la porzione meridionale della provincia di Padova e quella settentrionale della provincia di Rovigo.

Il territorio si presenta come un tessuto artificiale di canali, idrovore, argini fluviali, terreni costipati, che una volta bonificati tornarono ad allagarsi a causa di forti fenomeni di subsidenza. Un territorio che si colloca tra i 3 ed i 5 metri sul livello medio del mare, ma che nella sua porzione orientale rimane quasi

completamente al di sotto del livello del mare, eccezion fatta per argini, scanni e dune fossili. Il territorio è soggetto ad un rischio idraulico in gran parte riconducibile al recente sviluppo del territorio caratterizzato dalla impermeabilizzazione di ampie superficie, accompagnate dalla sistematica eliminazione degli invasi disponibili nei fossi e nei fossati della rete idraulica minore e dalla realizzazione di reti di fognatura di tipo misto, spesso sovradimensionate, senza la preventiva verifica delle capacità di carico dei corpi idrici ricettori (Contributo ARPA Veneto pagina Progetto Nitrati <http://www.sintai.sinanet.apat.it/view/index.faces>).

Il territorio è caratterizzato da un uso agricolo del suolo, con una Superficie Agricola Utilizzata (SAU) che nel comune di Pozzonovo rappresenta l'85% di quella dell'intero territorio comunale. Per quanto riguarda invece il comune di Rovigo, la SAU rappresenta circa il 64% della superficie comunale totale.

In prevalenza, l'agricoltura praticata nell'area è di tipo tradizionale estensivo, con colture prevalenti rappresentate da mais e soia.

Sulla base delle caratteristiche territorio, dei risultati derivanti dall'applicazione dell'indice SPEC e dei criteri forniti da ISPRA, è stato programmato il campionamento delle matrici ambientali di cui in Figura 3.31 sono riportati i punti di prelievo delle acque sotterranee (codice GW) e delle acque superficiali (codice SW).



Figura 3.31 - Ubicazione punti di prelievo acque sotterranee e superficiali (scala 1:100.000)

Acque sotterranee

Sono stati individuati 3 punti di campionamento.

Si tratta di 3 piezometri terebrati ad hoc nel 2012 nell'ambito del "Programma complementare per le attività di studio, il controllo ed il monitoraggio degli effetti dell'applicazione di direttive e regolamenti comunitari per le zone vulnerabili ai nitrati nel Veneto". Tali piezometri sono stati appositamente installati in prossimità di aziende agricole.

Di seguito sono riportate in modo sintetico le caratteristiche tecniche di ogni singolo piezometro.

Piezometro A ISPRAGW5000 (codice ARPAV 1040)

Data di perforazione: 28 Febbraio 2012.

Cantiere: Az. Agricola Duse Marin Valcorba, via Canaletta, 1 - Pozzonovo (PD)

Perforazione: Distruzione di nucleo fino a 20.00 m da p.c..

Strumentazione: Piezometro in HDPE Ø 4" – fessurazione da -14.00 a -20.00 m da p.c..

Protezione con pozzetto carrabile in ghisa.

Realizzazione di tappo in bentonite tra 10 e 13 m da p.c.

- Stratigrafia: da 0.00 a 1.00 – Argilla limosa, compatta, colore marrone;
- da 1.00 a 4.50 – Sabbia, limosa colore marrone;
 - da 4.50 a 5.00 – *Torba*;
 - da 5.00 a 6.00 – Limo, colore nocciola;
 - da 6.00 a 15.00 – Sabbia fine colore grigio deb. limosa;
 - da 15.00 a 18.00 – Sabbia fine colore grigio;
 - da 18.00 a 20.00 – Limo colore grigio chiaro.

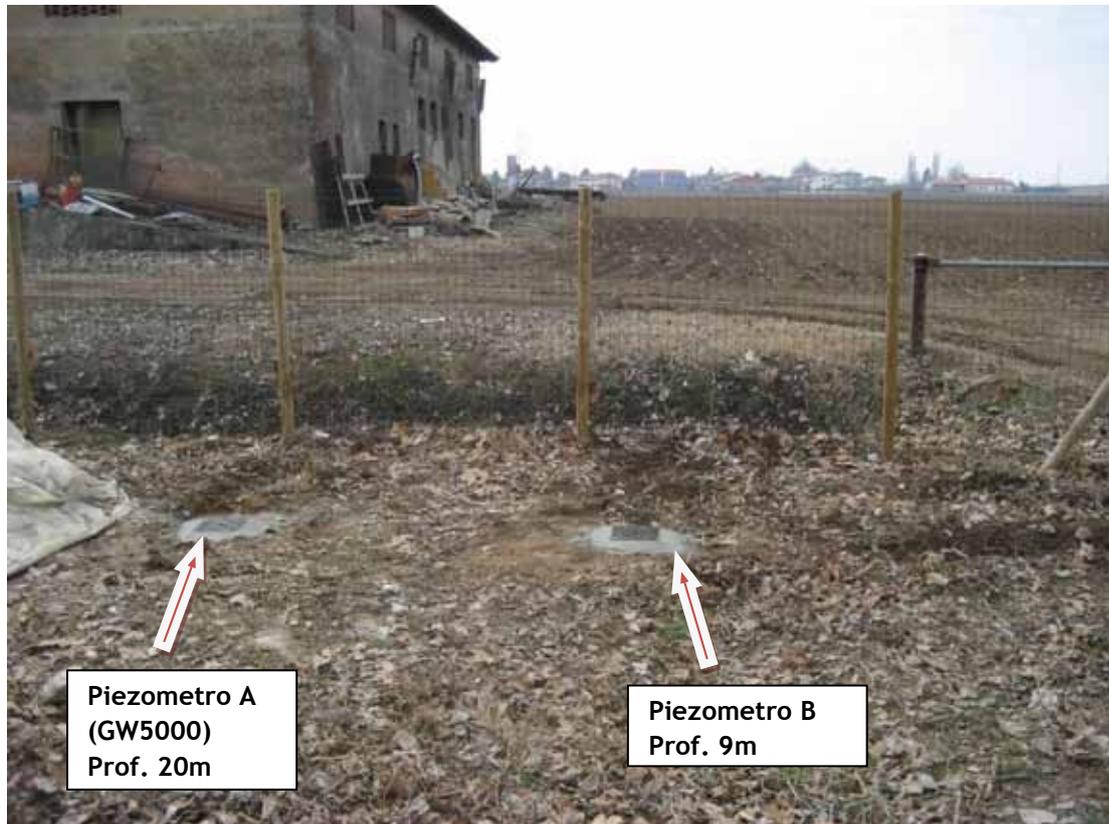


Figura 3.32 - Ubicazione del piezometro GW5000



Figura 3.33 - Posizionamento del piezometro GW5000

Piezometro ISPRAGW5001 (Codice ARPAV 1053)

Data: 29 Febbraio 2012.

Cantiere: CRA Colture Industriali Rovigo. via G. Amendola 82 – Rovigo.

Perforazione: carotaggio Ø 152mm fino a 1.50 m da p.c. a distruzione di nucleo fino a 8.50m da p.c..

Strumentazione: Piezometro in HDPE Ø 4" – fessurazione da -3.00 a 8.50m da p.c.. Protezione con chiusino in acciaio rosso.

Stratigrafia:

- da 0.00 a 1.00 – Argilla limosa, compatta, colore marrone chiaro;
- da 1.00 a 3.00 – argilla, deb. Sabbiosa, colore marrone;
- da 3.00 a 4.50 – Limo argilloso poco compatto colore grigio;
- da 4.50 a 8.50 – Argilla limosa colore marrone scuro.



Figura 3.34 - Ubicazione del piezometro GW5001



Figura 3.35 - Ubicazione del piezometro GW5002

Piezometro ISPRAGW5002 (Codice ARPA 1059)

Data: 05 Marzo 2012.

Cantiere: Az. Sperimentale "Sasse Rami".
via Verdi, 867 – 45010 Ceregnano (RO).

Perforazione: carotaggio Ø 152mm
fino a 1.50 m da p.c. a distruzione di nucleo
fino a 8.50m da p.c..

Strumentazione: Piezometro in HDPE
Ø 4" – fessurazione da -3.00 a 8.50m da
p.c.. Protezione con chiusino in acciaio
rosso.

Stratigrafia:

- da 0.00 a 0.20 – Argilla limosa, colore marrone scuro;
- da 0.20 a 0.70 – argilla, deb. sabbiosa, colore marrone chiaro;
- da 3.00 a 4.50 – Limo sabbioso colore grigio;
- da 4.50 a 8.50 – Argilla limosa colore marrone scuro.



Figura 3.36 - Posizionamento del piezometro GW5002

Acque superficiali

Si riportano di seguito (Figure 3.3.7 e 3.38) le schede anagrafiche delle due stazioni di monitoraggio delle acque superficiali.



Figura 3.37 – Scheda anagrafica della stazione di campionamento ISPRASW5202



Figura 3.38 – Scheda anagrafica della stazione di campionamento ISPRASW5206

Suoli

Per le aree di taratura sono stati individuati 3 appezzamenti localizzati in prossimità di due dei piezometri scelti tra quelli della rete regionale, il 1039 (ISPRA GW5000) nel comune di Pozzonovo (PD) e il 1059 (ISPRA GW5002) nel comune di Ceregnano (RO).

Ai 3 appezzamenti corrispondono 3 tipi di trattamento:

| SITO | MATERIALE | TIPO CAMPIONAMENTO |
|-----------|-----------------------|---|
| Pozzonovo | Fanghi depurazione | campionamento in 3 tempi (prima della semina del mais, dopo la concimazione di copertura, dopo la distribuzione dei fanghi) |
| Ceregnano | Concimazione minerale | campionamento in 2 tempi (prima della semina del mais e dopo la concimazione di copertura) |
| Ceregnano | Digestato | campionamento in 2 tempi (prima e dopo la distribuzione del digestato) |

Sito Pozzonovo

Nel sito di Pozzonovo (Figura 3.39) è stato campionato un solo appezzamento coltivato a mais nel quale sono stati distribuiti fanghi di depurazione trattati e destinati all'uso agronomico.

L'appezzamento ricade nella pianura dell'Adige a cui si sovrappongono le deposizioni dei corsi d'acqua provenienti dai Lessini, Agno-Guà, Frassine e Gorzone: poco a sud dell'appezzamento campionato scorre il Gorzone.

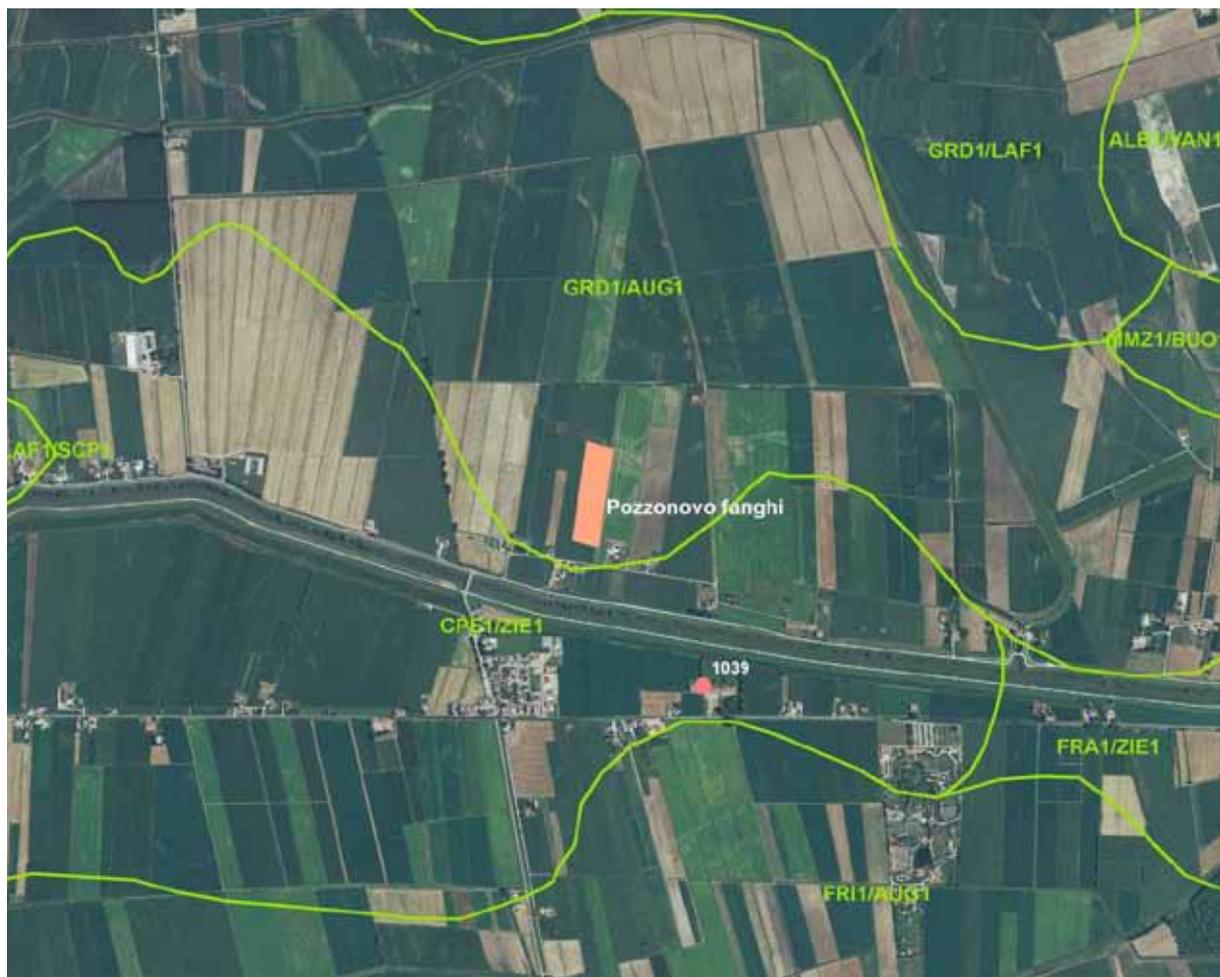


Figura 3.39 - Ortofoto dell'area di taratura di Pozzonovo (PD) con evidenziati gli appezzamenti campionati; il pallino rosso rappresenta il piezometro per il campionamento delle acque sotterranee; in verde i limiti della carta dei suoli in scala 1:50.000 della provincia di Padova.



Figura 3.40 - Inquadramento dei terreni campionati a Pozzonovo (PD) nella carta dei suoli in scala 1:50.000 (ARPAV 2013) con evidenziati a colore i bacini deposizionali (distretti di suolo).

Il campionamento è stato eseguito in 3 tempi secondo le seguenti modalità (Tabella 3.25):

Tabella 3.25 – Cronoprogramma del campionamento

| tempo prelievo | momento prelievo | data | id campione superficiale | id campione profondo | RdP |
|----------------|---|------------|--------------------------|----------------------|---------------|
| T0 | terreno nudo | 09/04/2014 | SU5001 | SU5002 | 362502/362503 |
| T1 | mais dopo levata (concimazione minerale con 3q/ha urea seconda decade maggio) | 12/06/2014 | SU5005 | SU5006 | 374752/374554 |
| T2 | dopo distribuzione fanghi 09/09/14 | 01/10/2014 | SU5013 | SU5014 | 395552/395554 |

Tabella 3.26 – Risultati analitici della caratterizzazione chimico fisica del suolo

| campione (ISPRA) | Umidità | Scheletro | Tessitura | | | | | C.S.C. | N _{tot} | C.O. |
|------------------|---------|-----------|-----------|---------------|-------------|-------------|---------------|----------|------------------|--------|
| | % | % | Argilla % | Limo gross. % | Limo fine % | Limo tot. % | Sabbia tot. % | meq/100g | g/kg s.s | % s.s. |
| ISPRASU5001 | 22,4 | < 1 | 32,3 | 14,9 | 39 | 53,9 | 13,8 | 35,8 | 2,0 | 2,0 |
| ISPRASU5002 | 26,3 | < 1 | 25,8 | 15,8 | 44,2 | 60,0 | 14,2 | 33,9 | 2,2 | 2,3 |
| ISPRASU5005 | 22,2 | < 1 | 33,2 | 13,2 | 39,3 | 52,5 | 14,3 | 38,6 | 2,2 | 2,2 |
| ISPRASU5006 | 27,2 | | 25,7 | 16,4 | 44,4 | 60,8 | 13,5 | 35,7 | 1,6 | 1,8 |
| ISPRASU5013 | 20,8 | | 28,8 | 14,4 | 45,6 | 60,0 | 11,2 | 38,7 | 2,0 | 2,0 |
| ISPRASU5014 | 26,4 | | 27,3 | 15,3 | 49,3 | 64,6 | 8,1 | 38,4 | 2,0 | 2,1 |

Sito Ceregnano

Nel sito di Ceregnano (Figura 3.41) sono stati campionati 2 appezzamenti, uno coltivato a mais e trattato soltanto con concimazione minerale e un secondo che era stato coltivato a frumento nel quale è stato distribuito del digestato in estate. Entrambi gli appezzamenti appartengono all'azienda sperimentale dell'agenzia regionale Veneto Agricoltura e pertanto sono coltivati seguendo dei precisi protocolli sperimentali.



Figura 3.41 - Ortofoto dell'area di taratura di Ceregnano con evidenziati gli appezzamenti campionati (Ortofoto Terra Italy 2006); il pallino rosso rappresenta il piezometro per il campionamento delle acque sotterranee; in verde i limiti della carta dei suoli in scala 1:50.000 della provincia di Rovigo in corso di realizzazione.

I suoli (Figura 3.42) sembrano essere sviluppati principalmente su sedimenti del Po, in un'area compresa tra due antichi dossi dell'Adige (lungo l'attuale Adigetto, a nord, e il Canal Bianco, a sud). In provincia di Rovigo è ancora in corso il rilevamento dei suoli, pertanto la carta dei suoli attualmente disponibile è una prima bozza che può subire variazioni con l'acquisizione di nuovi dati.

Si riportano nelle Tabelle 3.27 e 3.28 3.29 e 3.30 le modalità di campionamento e i risultati analitici della caratterizzazione chimico fisica nei 2 appezzamenti campionati:

Tabella 3.27 - Cronoprogramma del campionamento

| TESI | tempo prelievo | momento prelievo | data | id campione superficiale | id campione profondo | RdP |
|-----------------------|----------------|---|------------|--------------------------|----------------------|---------------|
| Concimazione minerale | T0 | terreno nudo | 09/04/2014 | SU5003 | SU5004 | 362502/362503 |
| | T1 | mais dopo levata (concimazione minerale alla semina 11/04/14 con 2q/ha di urea e alla sarchiatura con 2 q/ha di urea il 27/05/14) | 12/06/2014 | SU5007 | SU5008 | 374555/374756 |

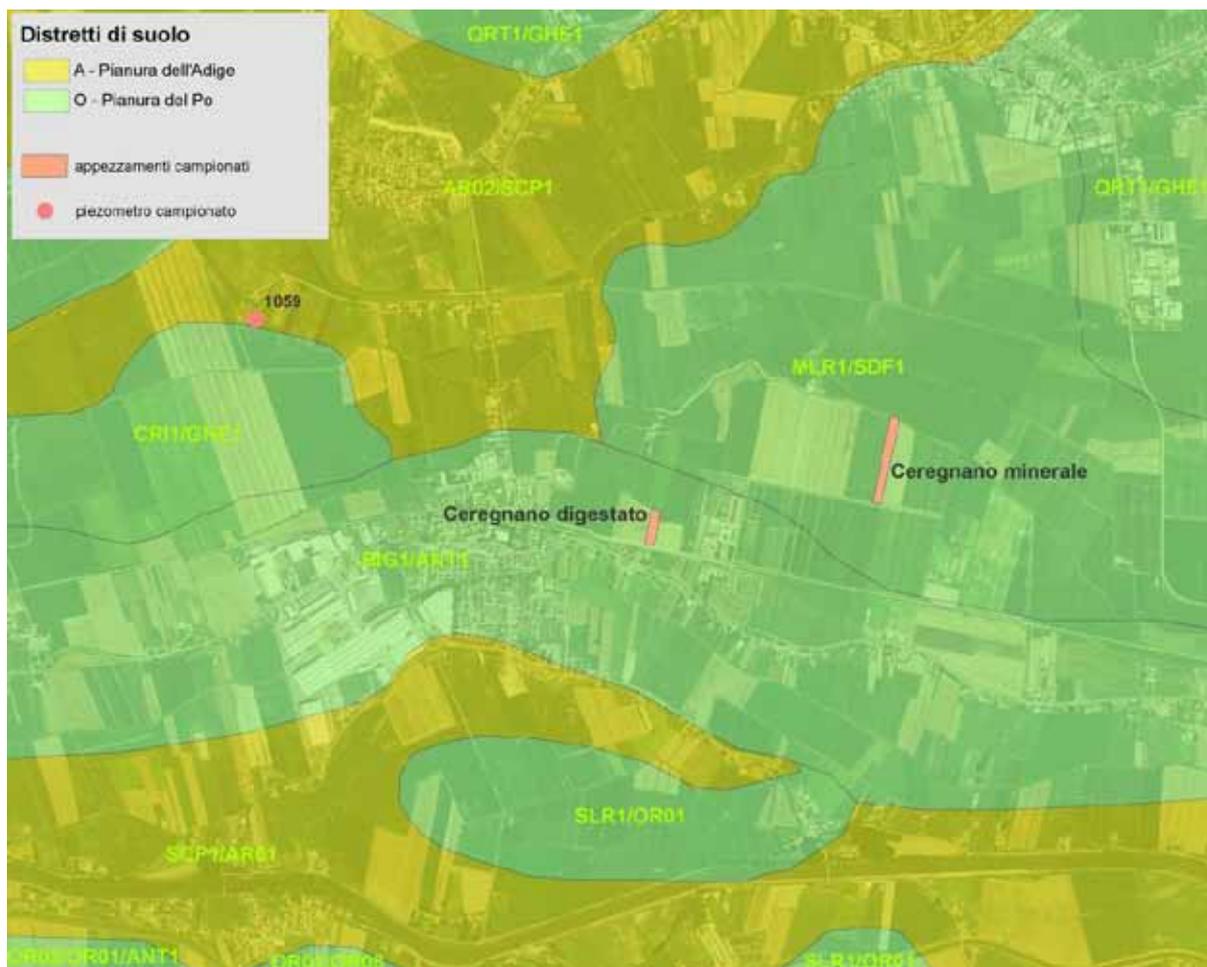


Figura 3.42 - Inquadramento dei terreni campionati a Ceregnano nella carta dei suoli in scala 1:50.000 (in corso di realizzazione) con evidenziati a colore i bacini deposizionali (distretti di suolo).

Tabella 3.28 – Risultati analitici della caratterizzazione chimico fisica del suolo

| campione (ISPRA) | Umidità | Scheletro | Tessitura | | | | C.S.C. | N _{tot} | C.O. | |
|------------------|---------|-----------|-----------|---------------|-------------|-------------|---------------|------------------|----------|--------|
| | % | % | Argilla % | Limo gross. % | Limo fine % | Limo tot. % | Sabbia tot. % | meq/100g | g/kg s.s | % s.s. |
| ISPRASU5003 | 16,3 | < 1 | 29,3 | 18,2 | 32,3 | 50,5 | 20,2 | 20,8 | 1,0 | 0,90 |
| ISPRASU5004 | 17,3 | < 1 | 24,7 | 19,5 | 27,9 | 47,4 | 27,9 | 17,6 | 0,7 | 0,55 |
| ISPRASU5007 | 12,4 | | 29,2 | 17,9 | 32,7 | 50,6 | 20,2 | 22,0 | 1,1 | 0,96 |
| ISPRASU5008 | 5,5 | | 21,6 | 20,3 | 30,3 | 50,6 | 27,8 | 18,4 | <0,5 | 0,37 |

Tabella 3.29 – Cronoprogramma del campionamento

| TESI | tempo prelievo | momento prelievo | data | id campione superficiale | id camp. profondo | RdP |
|-----------|----------------|---|------------|--------------------------|-------------------|---------------|
| Digestato | T0 | terreno nudo dopo raccolta frumento | 09/07/2014 | SU5009 | SU5010 | 380173/380174 |
| | T1 | terreno lavorato con distribuzione di 400 q/ha di digestato il 19/08/14; il frumento era stato concimato il 12/03/14 con 2,3 q/ha di nitrato ammonico e l'8/04/14 con 1,95 q/ha di urea | 02/09/2014 | SU5011 | SU5012 | 389911/389912 |

Tabella 3.30 – Risultati analitici della caratterizzazione chimico fisica del suolo

| campione (ISPRA) | Umidità | Scheletro | Tessitura | | | | | C.S.C. | N _{tot} | C.O. |
|---------------------|---------|-----------|--------------|------------------|----------------|----------------|------------------|----------|------------------|--------|
| | % | % | Argilla % | Limo gross. % | Limo fine % | Limo tot. % | Sabbia tot. % | meq/100g | g/kg s.s | % s.s. |
| ISPRASU5009 | 11,2 | | 20,0 | 20,2 | 24,2 | 44,4 | 35,6 | 17,0 | 1,3 | 1,1 |
| ISPRASU5010 | 12,3 | | 18,1 | 21,5 | 24,0 | 45,5 | 36,4 | 13,1 | <0,5 | 0,36 |
| ISPRASU5011 | 15,7 | | 22,6 | 20,3 | 27,1 | 47,4 | 30,0 | 17,8 | 0,13 | 1,1 |
| ISPRASU5012 | 14,3 | | 18,4 | 20,3 | 26,5 | 46,8 | 34,8 | 32,3 | 0,07 | 0,53 |

Sorgenti

Parallelamente al campionamento dei suoli è stato eseguito il campionamento del materiale distribuito in campo nei due siti di Pozzonovo e Ceregnano, rispettivamente, fanghi di depurazione e digestato anaerobico. I fanghi distribuiti sono stati campionati presso l'impianto di trattamento della ditta Nuova Amit S.r.l., sito nella frazione di Boara Polesine di Rovigo, il 15/09/14; il campione composito è stato ottenuto dal prelievo di 12 incrementi di materiale con l'utilizzo di una pala.

Il digestato è stato campionato presso l'impianto di biogas del Consorzio Maiscoltori e Cerealcoltori Polesani di Villadose (RO) il 2/09/2014 attraverso il prelievo, a intervalli temporali prefissati, di 12 incrementi dalla vasca di raccolta del separato liquido proveniente dal separatore meccanico elicoidale, successivamente, omogeneizzati in un recipiente di adeguata volumetria e prelievo di 12 incrementi per ciascuna aliquota confezionata. Si precisa che l'impianto tratta esclusivamente trinciato di mais. I risultati analitici sono riportati in Tabella 3.31.

Tabella 3.31 – Risultati analitici della caratterizzazione chimica delle sorgenti

| ID campione (SPRAXXXXX) | Data Camp. | Materiale | Colore | Residuo secco a 105°C | Ammonio (NH4 ⁺) | Fosfati (PO4) | Nitriti (NO2) | Sodio (Na) | Potassio (K) | Magnesi o (Mg) | Calcio (Ca) | Cloruri (Cl) | Nitrati (NO3) | Solfati (SO4) | Carbonio Organico Disciolto (DOC) | Azoto totale (N) | Bicarbon ati (HCO3) | Boro disciolto (B) |
|----------------------------|------------|-----------|---------------|-----------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|---------------|-----------------|-------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|--|------------------------|---------------------------|--------------------------|
| | | | | % | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Z05001 | 02/09/2014 | DIGESTATO | marrone/bruno | 7,1 | 6 | 36,8 | <1 | <10 | 550 | 4,5 | 8 | 235 | <5 | <5 | 494 | 59,6 | | 260 |
| FN5001 | 15/09/2014 | FANGHI | bruno | 22,6 | 28,5 | 13,95 | 0,01 | 10 | 14 | 2 | 10 | 11 | <5 | 37 | 68,8 | 35,17 | 97,6 | 60 |

3.5.5 Friuli Venezia Giulia

Area di denitrificazione – Torbiera di Lazzacco

In Friuli Venezia Giulia è stato individuato un territorio sito a cavallo dei Comuni di Pagnacco e Moruzzo e caratterizzato dalla presenza del biotopo “Torbiera di Lazzacco”, designato quale Area di taratura per la denitrificazione. L'area indagata ricade nella zona dell'Anfiteatro morenico del Tagliamento, geologicamente ascrivibile alle morfologie residuali del ghiacciaio tilaventino. Le formazioni rocciose che lo contraddistinguono sono costituite da una bassa permeabilità generale; esso è sede di falde superficiali solitamente di modesta entità le cui superfici freatiche hanno andamento irregolare, anche se seguono, attenuandola, la morfologia superficiale. Il quadro idrogeologico è complicato dalle variazioni di permeabilità dei depositi morenici: la non uniformità litologica e la presenza di lenti argillose impermeabili danno luogo talora a locali falde sospese. I deflussi sotterranei superficiali hanno andamento radiale dagli alti ai bassi morfologici. Localmente si hanno venute a giorno delle acque sotterranee in prossimità delle vallecole intramoreniche. Nell'inquadramento regionale descrittivo del Piano di Tutela delle Acque, il corpo idrico individuato nell'area porta il codice *P02 - Anfiteatro morenico: falda freatica con artesianesimo locale* ed è caratterizzato, dato lo scarso ricambio idrico combinato con la pressione antropica, da una contaminazione significativa: i nitrati, l'atrazina ed il suo metabolita, la desetilatrazina, infatti, sono un indice di inquinamento superficiale e di scarsa protezione della falda. La loro presenza è determinata dall'uso di fertilizzanti azotati, per quanto riguarda i primi, e di erbicidi, per quanto riguarda le seconde due sostanze: la parte che non viene assorbita dalle piante subisce un dilavamento ad opera delle piogge e va a percolare nelle falde. La falda freatica è di conseguenza quella più coinvolta nell'inquinamento, tanto più se il suolo ha permeabilità elevata e se l'acquifero viene ricaricato prevalentemente dalle precipitazioni e quindi ha basso ricambio idrico.

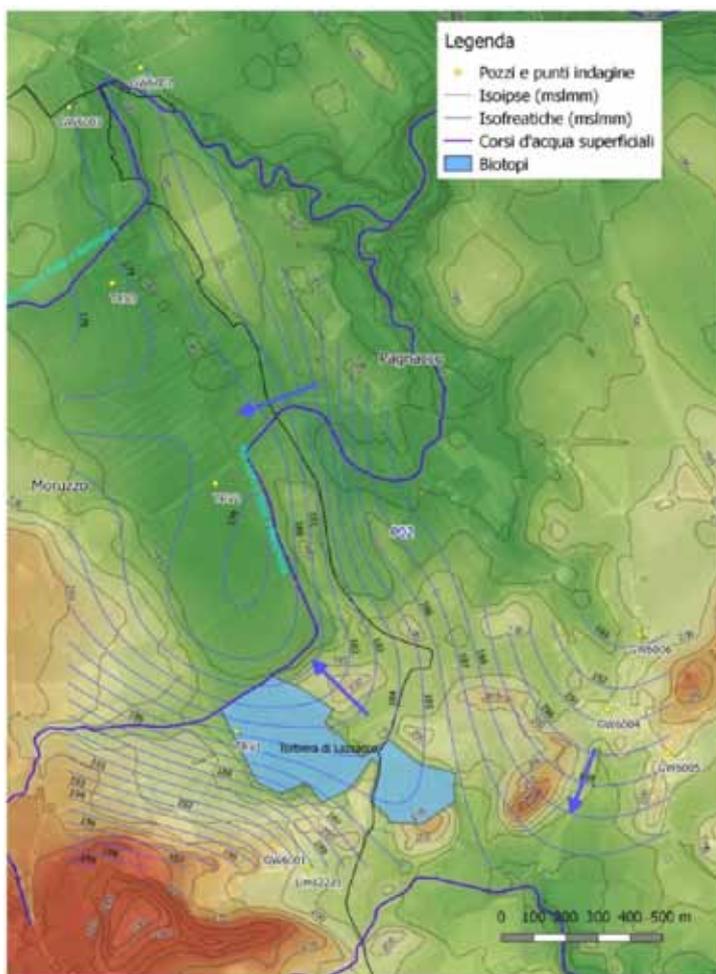


Figura 3.43 – Area di taratura FVG: ricostruzione del gradiente idrogeologico locale

stica dei terreni limoso-argillosi presenti. La misura della risalita del livello di falda, eseguita in tre punti di trivellazione, ha consentito di correlare i livelli locali di falda (Tabella 3.32).

Ulteriori punti indagati, localizzati nella parte sud-orientale dell'area, confermano la natura di spartiacque sotterraneo del modesto arco collinare presente, in quanto il gradiente idraulico assume direzione contraria e orienta il deflusso in direzione SW.

Per quanto riguarda lo stato della rete fognaria e la possibile pressione derivante da scarichi civili non collettati, da verifiche effettuate è stato possibile escludere interferenze tra eventuali scarichi di case isolate ed i punti interni al biotopo. Per quanto riguarda i tre pozzi scelti per il monitoraggio nella zona sud-orientale dell'area (fraz. Modoletto), si rileva il collettamento a rete fognaria dell'abitato di Modoletto.

Tabella 3.32 – Punti d'indagine e relativi valori di quota della falda (in mslmm)

| Codice | Est GB | Nord GB | Boccapozzo (mslmm) | Q. falda 10/2014 (mslmm) |
|----------|---------|---------|--------------------|--------------------------|
| GW6001 | 2377806 | 5110075 | 203,6 | 191,6 |
| GW6002 | 2377392 | 5112510 | 182,15 | 180,86 |
| GW6003 | 2377171 | 5112387 | 180 | 178,97 |
| GW6004 | 2378842 | 5110500 | 197 | 191,4 |
| GW6005 | 2379030 | 5110364 | 201 | 189,47 |
| GW6006 | 2378940 | 5110735 | 196 | 193,25 |
| Lims2221 | 2377910 | 5110006 | 199,5 | 190,43 |
| TRV1 | 2377692 | 5110430 | 184,5 | 183,8 |
| TRV2 | 2377626 | 5111206 | 180,7 | 179,6 |
| TRV3 | 2377298 | 5111836 | 179 | 178,7 |

Nella zona dell'Anfiteatro morenico si sono confermate le ipotesi che indicano in tale area una falda freatica notevolmente influenzata dalla morfologia e dalla litologia dei depositi, con acque che dai punti più elevati migrano verso le zone depresse, dove tendono a ristagnare anche a lungo visto lo scarso ricambio legato alle sole precipitazioni locali. I valori di durezza, in tali aree, risultano elevati soprattutto per l'apporto delle acque di percolazione meteorica e per la natura dei terreni. Nei punti d'indagine individuati nel presente progetto si è potuto dare riscontro alle premesse di cui sopra, in quanto i valori di soggiacenza in essi misurati, una volta rapportati alla quota topografica ed interpolati, dimostrano una natura "sospesa" degli acquiferi, governata prevalentemente dalla morfologia.

Nell'area d'indagine emerge pertanto una situazione di deflusso sotterraneo con prevalente direzione NW (in controtendenza rispetto alla prevalente direzione regionale Sud), in cui l'area di torbiera e le più settentrionali aree coltivate, depresse rispetto ai modesti rilievi collinari circostanti (Figura 3.43), fungono da zona di drenaggio. Il deflusso sotterraneo in tali aree assume un carattere semi-confinato a causa della pseudo-impermeabilità caratteri-

Nel suo complesso il territorio oggetto di indagine è contraddistinto da insediamenti di origine rurale e caratterizzato da attività di tipo agricolo. I suoli della zona sono coltivati perlopiù a seminativo e fra le colture domina, ormai da anni, quella del mais in mono-successione o in avvicendamento libero stretto.

Punti di campionamento

Sulla base delle caratteristiche del territorio, delle conoscenze pregresse e dei criteri definiti, è stato programmato il campionamento, nell'area, delle matrici acque superficiali, sotterranee e suolo.

La scelta dei punti di campionamento è derivata da sopralluoghi *in situ*, attività di confronto con imprenditori agricoli ed altri soggetti locali e la collaborazione di tecnici dell'ERSAF (Ente Regionale per i Servizi all'Agricoltura e alle Foreste).

In Figura 3.44 vengono evidenziati su ortofoto i punti di campionamento delle acque sotterranee, superficiali e dei suoli selezionati (contraddistinti rispettivamente con i prefissi GW, SW e SU).

La localizzazione dei punti individuati in stretta prossimità della torbiera, nella fattispecie SW6001, SW6002, SW6003, SW6004 e GW6001, è funzionale alla descrizione delle complesse dinamiche alle quali il biotopo è soggetto. (Contributo ARPA Friuli Venezia Giulia pagina Progetto Nitrati <http://www.sintai.sinanet.apat.it/view/index.faces>)

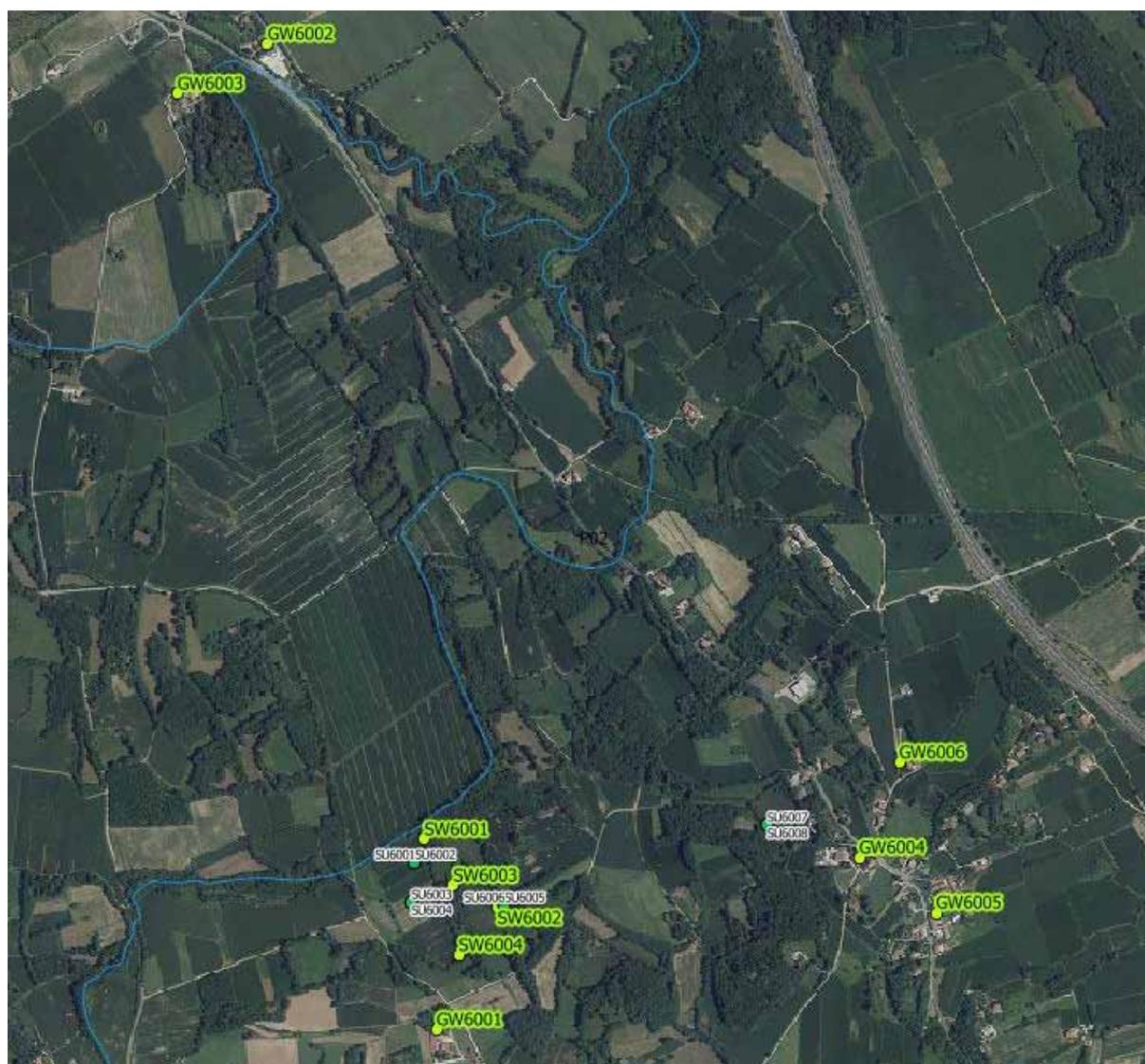


Figura 3.44 – Ubicazione dei punti di campionamento di acque superficiali (SW), sotterranee (GW) e suoli (SU) nell'area di taratura

Acque sotterranee

Il pozzo GW6001 è da considerarsi rappresentativo delle acque di sgrondo della conca morenica (punto di monte), coltate in ragione della morfologia locale verso la bassura di torbiera e da qui verso un'ampia bassura coltivata caratterizzante la parte N-O dell'area.

I due gruppi di punti GW6002, GW6003 (direzione falda NW) e GW6004, GW6005, GW6006 (direzione falda S-SW) sono stati selezionati in quanto pozzi di modesta profondità, rappresentativi del contesto idrologico locale; i pozzi GW6002 e GW6003 in particolare rappresentano i primi pozzi disponibili a valle idrologica dell'ambito di torbiera.



Figura 3.45 – Alcuni dei pozzi selezionati: a sx Pozzo GW6004 a dx Pozzo GW6005

Acque superficiali

Il punto SW6004 rappresenta le acque superficiali convogliate direttamente dal sistema di capifossoline locali verso l'impluvio a margine della torbiera. I punti SW6002 e SW6003 si collocano, rispettivamente, il primo nell'area umida del biotopo ed il secondo nel rivolo di troppo pieno a margine dello specchio d'acqua. Il punto SW6001 è situato a valle dei flussi idrici sopra descritti e raccoglie le acque in uscita dal biotopo, come anche parte di quelle provenienti direttamente da SW6004.

Suoli

Per quanto concerne i suoli oggetto d'indagine, questi sono stati selezionati, in funzione del trattamento agronomico, rimanendo all'interno del contesto geo-pedologico analizzato, perlopiù in prossimità dei punti sopradescritti. Ciascuna delle coppie di punti SU6001 e SU6002, SU6003 e SU6004, SU6005 e SU6006, SU6007 e SU6008 è rappresentativa di orizzonti di suolo posti a profondità di 0-30 e 50-100 cm, rispettivamente. Nell'insieme, tali coppie di punti descrivono suoli coltivati caratterizzati da differenti utilizzazioni agronomiche (SU6001 SU6002 SU6003 SU6004 SU6007 SU6008) ed un suolo naturale acquitrinoso a ridosso della torbiera (SU6005 SU6006) (Figura 3.46).



Figura 3.46 – Panoramica dell'ambito di torbiera a dx Punto SW6003

Con l'eccezione di quest'ultimo, non coltivato, i suoli indagati costituiscono situazioni tipo della gestione agricola ed agro-zootecnica dell'ambito territoriale considerato con i relativi tipi di fertilizzazione dei fondi:

- SU6001 e SU6002 (profondità 0-30 e 50-100): circa 11.800 kg di letame bufalino su 0,5 ha, pari a circa 85 unità di N/ha (coltura: soia; precessione: mais);
- SU6003 e SU6004 (prof. 0-30 e 50-100): circa 220 kg di concime minerale complesso 15-15-15 e 200 kg di nitrato ammonico su 0,66 ha, pari a circa 130 unità di N/ha totali (coltura: mais; precessione: mais);
- SU6007 e SU6008 (prof. 0-30 e 50-100): circa 10.400 kg di liquame bovino su 0,1 ha, pari a circa 114 unità di N/ha (coltura: sorgo; precessione: sorgo).

Foto relative al campionamento sono riportate di seguito e in Tabella 3.33 sono riportati i risultati analitici della caratterizzazione chimico fisica dei suoli selezionati.



Figura 3.47 – Prelievo campioni nei suoli dell'area di taratura (SU6004 e SU6008)



Figura 3.48 – A sx panoramica del fondo agricolo con suolo SU6003-4 al tempo T0 (coltura assente e fondo non ancora concimato); a dx particolare di trivellazione durante il prelievo del campione SU6007-8 al tempo T1 (dopo semina e concimazione)

Tabella 3.33 – Risultati analitici della caratterizzazione chimico fisica del suol

| ID campione (ISPRAXYYYY) | Data Camp. | - | - | Umi- | Sche- | Tessitura | | | | | C.S.C. | N _{tot} | C.O. |
|-----------------------------|------------|---|-----------|------|--------|-----------|-------------|--------|-------------|-------------|----------|------------------|--------|
| | | | | dità | le-tro | Argilla | Limo | Limo | Limo | Sabbia | meq/100g | g/kg s,s | % s,s, |
| | | Sito | Tipologia | % | % | % | gross, % | fino % | totale % | totale % | | | |
| ISPRASU6001 | 03/04/2014 | Moruzzo UD, Torbiera di Lazzacco. Suolo non arato precessione mais, previsione soia (t0) | 0-30 | 25,4 | 0 | 28 | 16 | 47 | 63 | 9 | 26 | 2,6 | 2,54 |
| ISPRASU6002 | 03/04/2014 | Moruzzo UD, Torbiera di Lazzacco. Suolo non arato precessione mais, previsione soia (t0) | 50-100 | 39,5 | 0 | 27 | 16 | 48 | 64 | 9 | 35 | 4,3 | 5,03 |
| ISPRASU6003 | 03/04/2014 | Moruzzo UD, Torbiera di Lazzacco. Suolo arato verrà distribuito solo fert. minerale, precessione e previsione mais (t0) | 0-30 | 31 | 0 | 27 | 14 | 53 | 67 | 6 | 41 | 3,8 | 3,8 |
| ISPRASU6004 | 03/04/2014 | Moruzzo UD, Torbiera di Lazzacco. Suolo arato verrà distribuito solo fert. minerale, precessione e previsione mais (t0) | 50-100 | 54,6 | 0 | 22 | 17 | 39 | 56 | 22 | 52 | 6,8 | 8,66 |
| ISPRASU6005 | 03/04/2014 | Moruzzo UD, Torbiera di Lazzacco. Torbiera (t0) | 0-30 | 77 | 0 | 13 | 36 | 42 | 78 | 9 | 105 | 16,4 | 20,2 |
| ISPRASU6006 | 03/04/2014 | Moruzzo UD, Torbiera di Lazzacco. Torbiera (t0) | 50-100 | 82,4 | 0 | 14 | 32 | 33 | 65 | 21 | 100 | 14,9 | 21,2 |
| ISPRASU6007 | 08/04/2014 | Pagnacco UD, loc. Modoleto, campo adiacente Torbiera. Suolo non arato destinato a concimaz. zoot. (t0) | 0-30 | 21,6 | 11,5 | 12 | 19 | 26 | 45 | 43 | 21 | 2,2 | 2,15 |
| ISPRASU6008 | 08/04/2014 | Pagnacco UD, loc. Modoleto, campo adiacente Torbiera. Suolo non arato destinato a concimaz. zoot. (t0) | 50-100 | 19,4 | 12,5 | 20 | 18 | 21 | 39 | 41 | 22 | 0,6 | 0,44 |
| ISPRASU6001 | 03/07/2014 | Moruzzo UD, Torbiera di Lazzacco. Suolo coltivato a soia distribuito letame bufalino (t1) | 0-30 | 24,7 | 0 | 24 | 20 | 44 | 64 | 12 | 25 | 2,5 | 2,4 |
| ISPRASU6002 | 03/07/2014 | Moruzzo UD, Torbiera di Lazzacco. Suolo coltivato a soia distribuito letame bufalino (t1) | 50-100 | 26,1 | 0 | 29 | 21 | 41 | 62 | 9 | 25 | 2,3 | 2,42 |
| ISPRASU6003 | 03/07/2014 | Moruzzo UD, Torbiera di Lazzacco. Suolo coltivato a mais è stato distribuito fert. minerale (t1) | 0-30 | 27,4 | 0 | 28 | 15 | 51 | 66 | 6 | 32 | 3,6 | 3,53 |
| ISPRASU6004 | 03/07/2014 | Moruzzo UD, Torbiera di Lazzacco. Suolo coltivato a mais è stato distribuito fert. minerale (t1) | 50-100 | 42,7 | 0 | 24 | 21 | 39 | 60 | 16 | 41 | 5,5 | 6,36 |
| ISPRASU6005 | 03/07/2014 | Moruzzo UD, Torbiera di Lazzacco. Torbiera (t1) | 0-30 | 80,6 | 0 | 10 | 50 | 23 | 73 | 17 | 109 | 20,9 | 28,9 |
| ISPRASU6006 | 03/07/2014 | Moruzzo UD, Torbiera di Lazzacco. Torbiera (t1) | 50-100 | 83,2 | 0 | 6 | 62 | 15 | 77 | 17 | 93 | 19,5 | 31,6 |
| ISPRASU6007 | 03/07/2014 | Pagnacco UD, loc. Modoleto, campo adiacente Torbiera. Suolo coltivato a sorgo, distribuito letame bovino (t1) | 0-30 | 21,6 | 12,0 | 14 | 17 | 25 | 42 | 44 | 15 | 1,8 | 1,8 |
| ISPRASU6008 | 03/07/2014 | Pagnacco UD, loc. Modoleto, campo adiacente Torbiera. Suolo coltivato a sorgo, distribuito letame bovino (t1) | 50-100 | 56 | 13,6 | 18 | 17 | 23 | 40 | 42 | 14 | 0,8 | 0,88 |

Sorgenti

Allo scopo di poter applicare gli algoritmi di apporzionamento sui risultati delle analisi isotopiche si è reso necessario il campionamento delle sorgenti (*endmember*) principali riportate in letteratura scientifica. ARPA FVG si è fatta carico del campionamento delle seguenti matrici:

- letame (bufalino) (ZO6002)
- liquame zootecnico (bovino) (ZO6001)
- fango di depurazione (FN6001)

Per il prelievo del fango si è provveduto tramite campionatore manuale al prelievo, per incrementi successivi, di un campione composto; analoga procedura è stata seguita per la raccolta dell'altra matrice solida "letame"; il prelievo del campione di liquame è avvenuto previa adeguata miscelazione dell'effluente in vasca.

Gli effluenti zootecnici sono state selezionate in virtù della collocazione aziendale degli appezzamenti di destino (area di taratura) e della rappresentatività di tali sorgenti nella realtà agro-zootecnica caratterizzante l'area. I risultati delle analisi chimiche sono riportati in Tabella 3.34.

Tabella 3.34 – Risultati analitici della caratterizzazione chimica delle sorgenti

| ID campione (ISPRAXYYYY) | Data Camp. | Sito | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | B | N _{tot} | NH ₄ ⁺ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ | HCO ₃ ⁻ |
|--------------------------|------------|---|-----------------|----------------|------------------|------------------|-------|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| ISPRAZO6001 | 26/08/2014 | refluo allevamento bovini az.agr. Merlino Roberto, Pagnacco UD, loc. Modoletto, via Colloredo 69 | 80,2 | 2515,4 | 846,4 | 861,1 | 45920 | | 605 | 1 | 887 | 286,3 | 43,5 | 51 | 5978 |
| ISPRAZO6002 | 25/09/2014 | refluo allevamento bufalini az.agr. Peressotti Guido e Betto Elisabetta, Pagnacco UD, via Vanelis | 8,5 | 208,6 | <2,5 | 5,3 | 40 | 39 | 2,73 | 4,53 | 7 | 80,6 | 20,7 | 29,2 | 122 |
| ISPRAFN6001 | 23/07/2014 | fango di depurazione (palabile) prodotto e stoccato presso impianto CAFCC del <u>depuratore della città di Udine</u> , via Gonars -Udine sud, pronto per l'utilizzazione in agricoltura | 1,6 | 1,8 | 63,5 | 7,0 | 81 | 27 | 6,5 | 0,04 | 65,0 | 1 | 131,9 | 1,03 | 31 |

Acque reflue urbane

Per il campionamento acque reflue urbane è stato selezionato l'impianto di trattamento a fanghi attivi delle acque reflue urbane del Comune di Udine, gestito da CAFCC S.p.A., ubicato a Udine Sud, in considerazione anche della sua collocazione ed influenza sull'area.

- refluo civile in entrata all'impianto di depurazione (rappresentativo della firma isotopica degli scarichi civili non depurati) (CI6001)
- refluo civile in uscita dall'impianto di depurazione (rappresentativo della firma isotopica degli scarichi civili depurati) (CI6002)

le matrici acquose sono state prelevate tramite campionamento istantaneo.

I risultati analitici della caratterizzazione chimica delle acque reflue urbane sono riportati in tabella 3.34-A.

Tabella 3.34-A – Risultati analitici della caratterizzazione chimica delle acque reflue urbane

| ID campione (ISPRAXXXXX) | Data Camp. | Sito | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | B | N _{tot} | NH ₄ ⁺ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ | HCO ₃ ⁻ |
|--------------------------|------------|---|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| ISPRACI6001 | 23/07/2014 | Depuratore UD, ingresso, via Gonars, 38 | 27 | 7,4 | 44,2 | 11,3 | 39 | 24,6 | 31,2 | 0,005 | <0,5 | 40 | 25 | 6,72 | 338 |
| ISPRACI6002 | 23/07/2014 | Depuratore UD, scarico, via Gonars, 38 | 39 | 9 | 39,1 | 12,8 | 45 | 2,8 | 0,38 | 0,138 | 8,41 | 52 | 27 | 2,9 | 177 |

Nella Tabella 3.35 sono riportati tutti i punti di campionamento dell'area di taratura con specifiche morfologiche.

Tabella 3.35 – Punti di campionamento dell'area di taratura

| CODICE ISPRRA | Prov | Comune | X_GB | Y_GB | Nickname / Descrizione identificativa del punto | Codice CI Sott | Nome CI Sott | Corso d'acqua | Profondità pozzo (m) | Altezza pozzo da pc (m) | Quota boccapozzo slm (m) | Quota PC slm (m) |
|---------------|------|---------------------------|---------|---------|---|----------------|--|--|----------------------|-------------------------|--------------------------|------------------|
| SW6001 | UD | Moruzzo | 237776 | 5110545 | Valle torbiera | P02 | Anfiteatro morenico: falda freatica con artesianesimo locale | acque sup. sversanti nel T. Liola, tributario del T. Comario, affluente di dx del Torrente Comòr | | | | |
| SW6002 | UD | Moruzzo | 2377955 | 5110377 | Canoeto interno torbiera | P02 | Anfiteatro morenico: falda freatica con artesianesimo locale | acque sup. sversanti nel T. Liola, tributario del T. Comario, affluente di dx del Torrente Comòr | | | | |
| SW6003 | UD | Moruzzo | 2377847 | 5110438 | Troppo pieno torbiera | P02 | Anfiteatro morenico: falda freatica con artesianesimo locale | acque sup. sversanti nel T. Liola, tributario del T. Comario, affluente di dx del Torrente Comòr | | | | |
| SW6004 | UD | Moruzzo | 2377860 | 5110259 | Canale tangente torbiera | P02 | Anfiteatro morenico: falda freatica con artesianesimo locale | acque sup. sversanti nel T. Liola, tributario del T. Comario, affluente di dx del Torrente Comòr | | | | |
| GW6001 | UD | Moruzzo | 2377806 | 5110075 | Pozzo Geroni Giovanni | P02 | Anfiteatro morenico: falda freatica con artesianesimo locale | | ? | 0,00 | 203,60 | 203,60 |
| GW6002 | UD | Colloredo di Monte Albano | 2377392 | 5112510 | Pozzo Gressani Giacomo | P02 | Anfiteatro morenico: falda freatica con artesianesimo locale | | 3,7 | 0,00 | 182,15 | 182,15 |
| GW6003 | UD | Moruzzo | 2377171 | 5112387 | Pozzo Bobonello Stefano | P02 | Anfiteatro morenico: falda freatica con artesianesimo locale | | 7,2 | 0,00 | 180,00 | 180,00 |
| GW6004 | UD | Pagnacco | 2378842 | 5110500 | Pozzo Merlini Roberto | P02 | Anfiteatro morenico: falda freatica con artesianesimo locale | | 10,48 | 0,00 | 197,00 | 197,00 |
| GW6005 | UD | Pagnacco | 2379030 | 5110364 | Pozzo Minetti Gabriele | P02 | Anfiteatro morenico: falda freatica con artesianesimo locale | | 15,59 | 1,00 | 201,00 | 200,00 |
| GW6006 | UD | Pagnacco | 2378940 | 5110735 | Pozzo De Liva Gianni | P02 | Anfiteatro morenico: falda freatica con artesianesimo locale | | 9,80 | 0,00 | 196,00 | 196,00 |
| SU6001 | UD | Moruzzo | 2377753 | 5110489 | suolo Peressotti (accanto Torbiera Lazzacco); prof. 0 - 0,3 m, solo letame bufalino | P02 | Anfiteatro morenico: falda freatica con artesianesimo locale | | | | | |
| SU6002 | UD | Moruzzo | 2377753 | 5110489 | suolo Peressotti (accanto Torbiera Lazzacco); prof. 0,5 - 1,0 m, solo letame bufalino | P02 | Anfiteatro morenico: falda freatica con artesianesimo locale | | | | | |
| SU6003 | UD | Moruzzo | 2377744 | 5110391 | suolo Zampa Sandrino (accanto Torbiera Lazzacco); prof. 0 - 0,3 m, solo concimazione minerale | P02 | Anfiteatro morenico: falda freatica con artesianesimo locale | | | | | |
| SU6004 | UD | Moruzzo | 2377744 | 5110391 | suolo Zampa Sandrino (accanto Torbiera Lazzacco); prof. 0,5 - 1,0 m, solo concimazione minerale | P02 | Anfiteatro morenico: falda freatica con artesianesimo locale | | | | | |
| SU6005 | UD | Moruzzo | 2377972 | 5110383 | suolo caneto Torbiera Lazzacco; prof. 0 - 0,3 m, area non coltivata | P02 | Anfiteatro morenico: falda freatica con artesianesimo locale | | | | | |
| SU6006 | UD | Moruzzo | 2377972 | 5110383 | suolo caneto Torbiera Lazzacco; prof. 0,5 - 1,0 m, area non coltivata | P02 | Anfiteatro morenico: falda freatica con artesianesimo locale | | | | | |
| SU6007 | UD | Pagnacco | 2378616 | 5110581 | suolo Merlini Roberto (accanto giacca torbiera, Mobilatt); prof. 0 - 0,3 m, solo liquame bovino | P02 | Anfiteatro morenico: falda freatica con artesianesimo locale | | | | | |
| SU6008 | UD | Pagnacco | 2378616 | 5110581 | suolo Merlini Roberto (accanto giacca torbiera, Mobilatt); prof. 0,5 - 1,0 m, solo liquame bovino | P02 | Anfiteatro morenico: falda freatica con artesianesimo locale | | | | | |

3.6 Inquadramento territoriale delle aree vulnerate

3.6.1 Piemonte

Complessivamente sono state individuate 15 aree per le acque sotterranee e 2 CI per le acque superficiali. Nelle Figure 3.49, 3.50 e 3.51 sono riportati i punti di monitoraggio selezionati.

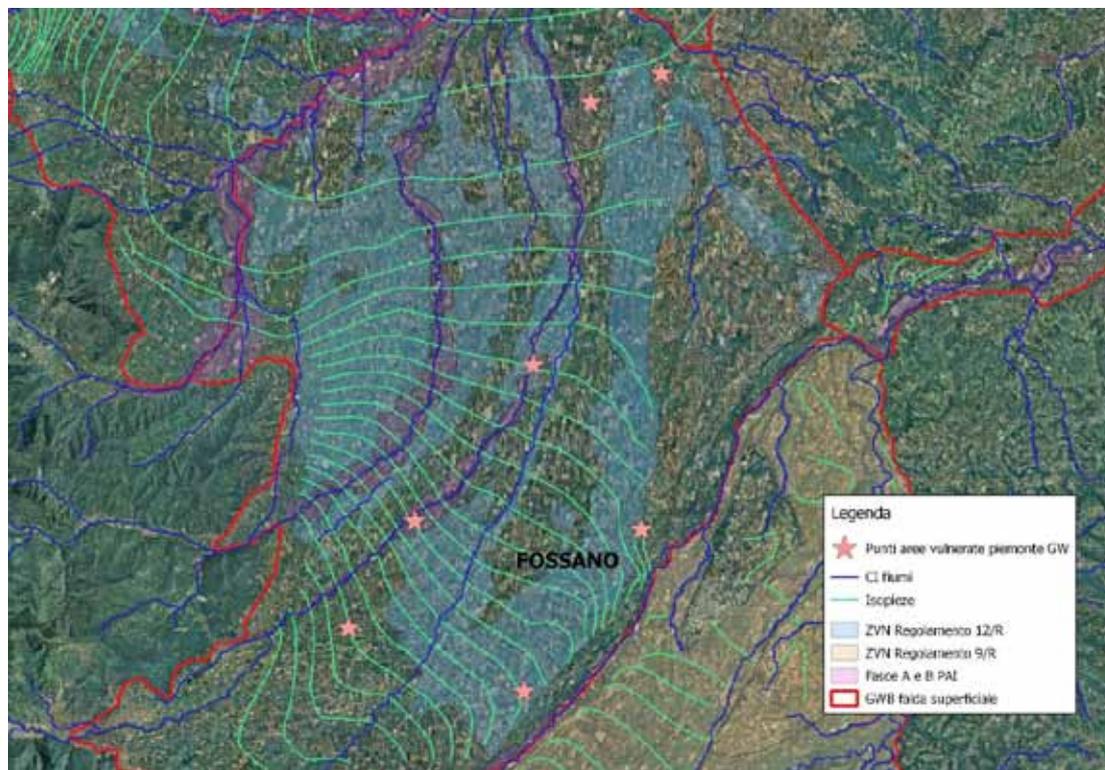


Figura 3.49 – Zone vulnerate macroarea A

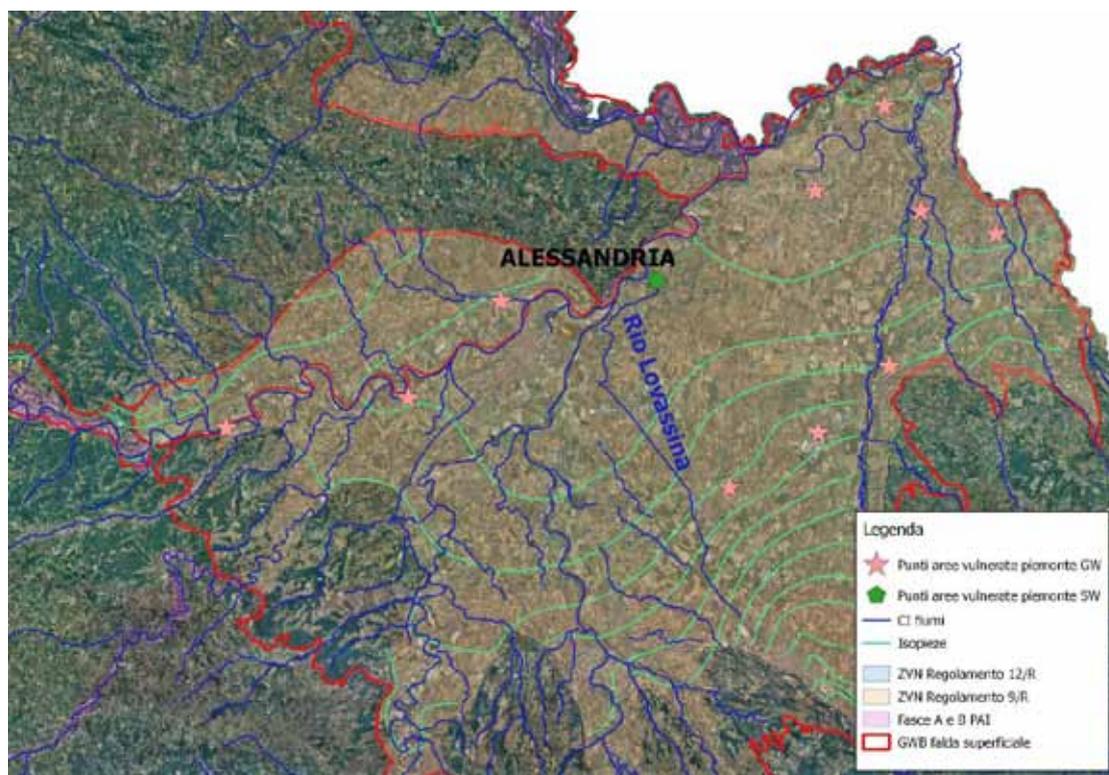


Figura 3.50 – Zone vulnerate macroarea B e Rio Lovassina

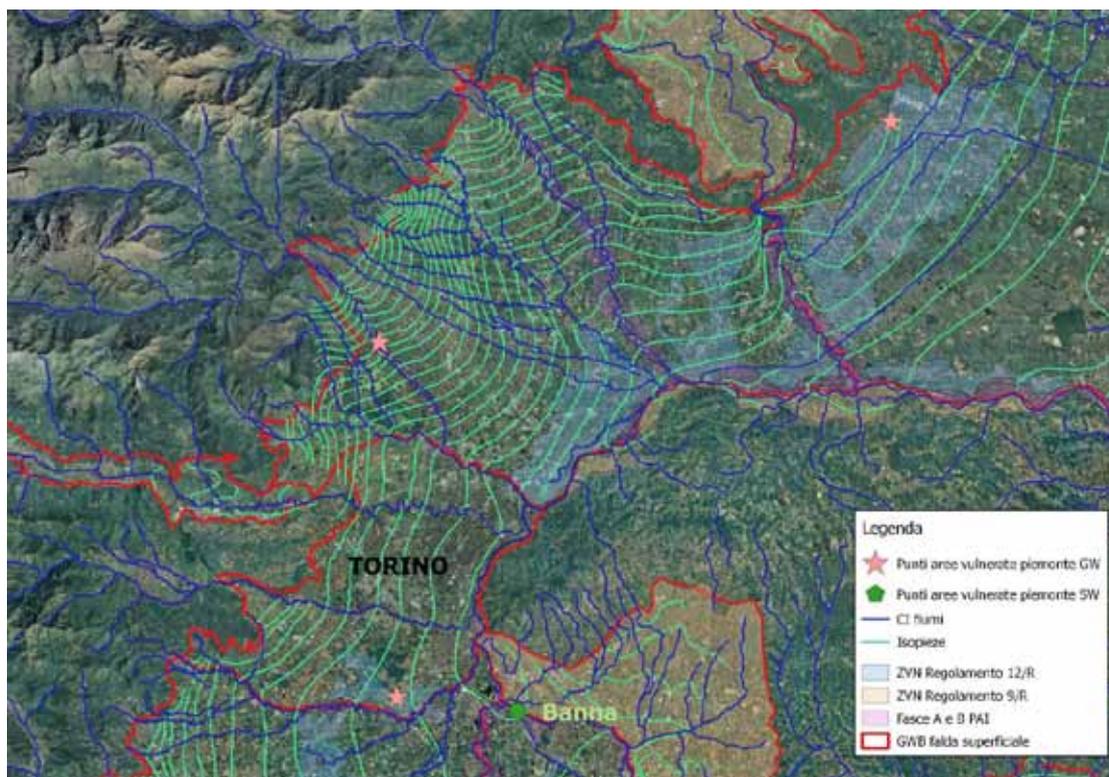


Figura 3.51 – Zone vulnerate aree 1, 2 e 3 e Banna

Acque sotterranee

Le aree e i relativi punti di monitoraggio individuati sono prossimi o ricadono in aree designate ZVN (9/R o 12/R). La maggior parte delle aree possono essere ulteriormente aggregate in macroaree in relazione al GWB di appartenenza e alla prevalenza della caratterizzazione di dettaglio della pressione agricola in relazione alla sorgente prevalente.

Tabella 3.36 – Aree vulnerate – Punti acque sotterranee

| Punto | Codice Regionale Punto monitoraggio | Codice ISONITRATE | GWB | Macroarea | Area | Comune | UTM-X | UTM-Y | Quota m s.l.m. | Profondità opera (m p.c.) | Soggiacenza media (m) | Nitrati 2013 media (mg/L) | Nitrati 2013 massimo (mg/L) |
|-------|-------------------------------------|-------------------|---------|-----------|------|---------------------|--------|---------|----------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 1 | 00200410001 | ISPRA-GW1024 | GWB-S1 | n.d. | 1 | Alice Castello | 428085 | 5024356 | 244 | 43 | 39.7 | 55.9 | 71.0 |
| 2 | 00108610001 | ISPRA-GW1023 | GWB-S3a | n.d. | 2 | Ciriè | 388117 | 5007013 | 330 | 20 | 9.3 | 33.9 | 50.8 |
| 3 | 00105110001 | ISPRA-GW1015 | GWB-S3b | n.d. | 3 | Candiolo | 389473 | 4979080 | 237 | 20 | 3.1 | 40.6 | 44.5 |
| 4 | 00404110001 | ISPRA-GW1022 | GWB-S6 | A | 4 | Caramagna Piemonte | 399941 | 4960070 | 257 | 15 | 5.1 | 49.2 | 53.9 |
| 5 | 00417910001 | ISPRA-GW1021 | GWB-S6 | A | 4 | Racconigi | 396181 | 4958533 | 258 | 25 | 4.8 | 63.3 | 68.3 |
| 6 | 00408910001 | ISPRA-GW1016 | GWB-S6 | A | 5 | Fossano | 398869 | 4935731 | 349 | 20 | 4.1 | 34.7 | 64.2 |
| 7 | 00408910002 | ISPRA-GW1017 | GWB-S6 | A | 5 | Fossano | 392630 | 4927079 | 412 | 30 | 10.6 | 45.8 | 63.9 |
| 8 | 00421510001 | ISPRA-GW1020 | GWB-S6 | A | 6 | Savigliano | 393138 | 4944505 | 315 | 20 | 3.7 | 34.4 | 44.7 |
| 9 | 00422510001 | ISPRA-GW1018 | GWB-S6 | A | 7 | Tarantasca | 383355 | 4930476 | 455 | 54 | 23.9 | 33.1 | 38.0 |
| 10 | 00425010001 | ISPRA-GW1019 | GWB-S6 | A | 8 | Vottignasco | 386854 | 4936185 | 388 | 20 | 4.3 | 31.0 | 41.0 |
| 11 | 00600310004 | ISPRA-GW1011 | GWB-S8 | B | 9 | Alessandria | 468396 | 4975811 | 89 | 15 | 2.9 | 78.3 | 95.0 |
| 12 | 00600310002 | ISPRA-GW1012 | GWB-S9 | B | 10 | Alessandria | 463501 | 4970664 | 95 | 15 | 6.5 | 29.3 | 51.1 |
| 13 | 00602110001 | ISPRA-GW1014 | GWB-S9 | B | 11 | Bosco Marengo | 480469 | 4965911 | 130 | 30 | 15.1 | 84.7 | 89.9 |
| 14 | 00617410001 | ISPRA-GW1005 | GWB-S9 | B | 11 | Tortona | 485148 | 4968822 | 128 | 25 | 10.7 | 42.7 | 49.7 |
| 15 | 00617410002 | ISPRA-GW1006 | GWB-S9 | B | 11 | Tortona | 488905 | 4972351 | 114 | 21 | 7.6 | 34.9 | 44.0 |
| 16 | 00605310001 | ISPRA-GW1007 | GWB-S9 | B | 12 | Castelnuovo Scrivia | 490576 | 4980600 | 84 | 25 | 6.6 | 31.8 | 48.4 |
| 17 | 00613210001 | ISPRA-GW1008 | GWB-S9 | B | 12 | Pontecurone | 494541 | 4979380 | 95 | 25 | 16.7 | 30.4 | 45.0 |
| 18 | 00608710001 | ISPRA-GW1009 | GWB-S9 | B | 13 | Isola S. Antonio | 488640 | 4986198 | 76 | 15 | 5.6 | 40.5 | 51.7 |
| 19 | 00609110001 | ISPRA-GW1013 | GWB-S9 | B | 14 | Masio | 453899 | 4969083 | 101 | 8 | 4.9 | 35.1 | 56.2 |
| 20 | 00615110001 | ISPRA-GW1010 | GWB-S9 | B | 15 | Sale | 485007 | 4981677 | 80 | 15 | 2.7 | 82.2 | 127.0 |

Tale caratterizzazione di dettaglio deriva da studi pregressi di ARPA e sostanzialmente confermata dalla applicazione dell'indice SPEC.

Le 5 aree e i relativi punti di monitoraggio (7) del cuneese sono tutti ricompresi nel GWB-S6 nel quale è presente una pressione agricola significativa e una sorgente mista con predominanza zootecnica; queste aree, ricadenti in ZVN (12/R), possono essere raggruppate in una macroarea (A).

Le aree (7) e i punti (10) dell'alessandrino sono ricompresi nel GWB-S9 (6 aree e 9 punti) e nel GWB-S8 (1 area e 1 punto); il GWB-S8 è separato dal GWB-S9 dal Fiume Tanaro ma le pressioni agricole e le sorgenti sono sostanzialmente confrontabili con netta prevalenza della sorgente minerale; le aree, ricadenti in ZVN (9/R), possono essere raggruppate in una macroarea (B).

Le tre aree restanti sono rappresentative di altri contesti territoriali designati come ZVN.

L'area 1 è ubicata a sud-est del lago di Viverone, ricompresa nel GWB-S1 e caratterizzata da una piccola porzione di territorio designata come ZVN (12/R) con coltivazioni diverse dalla risicoltura (seminativi frutticoltura) che invece è predominante nel GWB-S1.

L'area 2 è ubicata nel basso Canavese nel GWB-S3A in una ZVN designata nel 2006 (fasce A e B PAI Stura di Lanzo).

L'area 3 è ubicata nel GWB-S3-b a sud-ovest della città di Torino in un contesto territoriale caratterizzato da una ampia urbanizzazione con presenza di aree agricole/zootecniche designate come ZVN (12/R). In Tabella 3.36 sono riportati i dati anagrafici delle stazioni di campionamento.

Acque superficiali

I CI e i relativi punti di monitoraggio selezionati ricadono in aree designate ZVN anche se sulle acque superficiali la pressione puntuale determinata dagli scarichi urbani può essere significativa o anche prevalente rispetto alla pressione derivante dall'agricoltura.

Valutando i dati del monitoraggio del rio Lavassina (LIMEco, COD, Ntotale, Ptotale, Escherichia coli) si evidenzia un contributo evidente della sorgente urbana.

Il punto sul Banna ricade in una ZVN (9/R) nella quale non sono presenti piezometri della rete regionale utilizzabili e quindi non considerata per le acque sotterranee. In tabella 3.37 sono riportati i dati anagrafici delle stazioni.

Tabella 3.37 – Aree vulnerate – Punti acque superficiali

| Codice Reg. punto | Codice ISONITRATE | Corpo Idrico | Descrizione | Comune | UTM-X | UTM-Y | Pressione puntuale Scarichi Urbani (da PdG) | Pressione diffusa Agricoltura (da PdG) | Stato Ecologico triennio 2009-2011 | Stato Chimico triennio 2009-2011 | Nitrati 2012 media (mg/L) | Nitrati 2013 massimo (mg/L) |
|-------------------|-------------------|--------------|---|---------------|--------|---------|---|--|------------------------------------|----------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 037010 | ISPRA-SW1005 | 06SS2T034PI | BANNA_56-Scorrimento superficiale-Piccolo_2 | Moncalieri | 398885 | 4978019 | Non significativa | Significativa | Cattivo | Buono | 11.3 | 21.7 |
| 089020 | ISPRA-SW1006 | 06SS2T607PI | RIO LAVASSINA_56-Scorrimento superficiale-Piccolo_2 | Montecastello | 476629 | 4976919 | Significativa | Significativa | Cattivo | Buono | 10.0 | 19.9 |

3.6.2 Lombardia

I punti di campionamenti riportati in Tabella 3.38 sono di seguito rappresentati cartograficamente (Figura 3.52). La maggiore concentrazione dei punti risulta focalizzata lungo la linea delle risorgive, dove la falda è più vulnerabile a causa di una minore protezione (presenza di numerose emergenze, falda priva di significativi livelli protettivi), mentre la maggior parte dei punti selezionati per "Copertura territoriale" risultano posizionati nell'area della bassa pianura lombarda, dove la falda è generalmente caratterizzata da un alto livello protettivo ed è più profonda. I punti rappresentanti il reticolo idrico superficiale sono stati selezionati per la loro posizione lungo la linea di flusso di falda, in relazione con vicini punti d'indagine relativi alle acque sotterranee.

Tabella 3.38 – Elenco punti di campionamento per area d'indagine

| ID Area | N° Punti Acque sotterranee | N° Punti Acque superficiali | Criteri di selezione dell'area e dei punti in essa ricadenti |
|---------|---|---|--|
| 1 | 1 Pozzo in Casei Gerola (PV) PO018030U0002 | 1 - Torrente Scriveria, Stazione di Cornale (PV) N0080841r1 - CI018055NU0001 | Concentrazioni elevate di nitrati |
| | 1 Piezometro in Cervestina (PV) PO018047NR0001 | | Correlazione acque superficiali-sotterranee Necessità di indagine territoriale (Presenza di discarica e depuratori) |
| 2 | 1 Pozzo in Varano Borghi (VA) PO012132NU0003 | | Conc. Nitrati in soglia di pericolo Zona di torbiera Acquifero locale |
| | | | |
| 3 | 1 Pozzo attrezzato con piezometro in Busto Arsizio (VA) PO012026NU3021 | | Conc. Nitrati in soglia di pericolo /forte inquinamento |
| | 1 Pozzo in Arconate (MI) PO0150070R0006 | | Necessità di approfondimento fonte inquinamento (industriale o civile) |
| 4 | 1 Pozzo in San Vittore Olona (MI) PO015201NR0013 | 1 - Fiume Olona, Stazione in Legnano (MI) N008044002012lo1 - CI015118NU0001 | Conc. Nitrati in soglia di attenzione e pericolo Correlazione acque superficiali-sotterranee Necessità di approfondimento fonte inquinamento (probabilmente civile) |
| | | | |
| 5 | 1 Pozzo in Paderno Dugnano (MI) PO0151660U0001 | 1 - Torrente Seveso, Stazione in Lentate sul Seveso (MB) N008001091013lo1 - CI015119NU0001 | Concentrazioni elevate di nitrati Correlazione acque superficiali-sotterranee |
| | | | |
| 6 | 1 Pozzo in Osnago (LC) PO0970610U0001 | 1 - Torrente La Molgora, Stazione in Carnate (MB) N008001191012lo1 - CI015049NU0001 | Conc. Nitrati in soglia di attenzione e pericolo Necessità di approfondimento fonte inquinamento, che risulta essere diffusa Correlazione acque superficiali-sotterranee |
| | | | |
| 7 | 1 Pozzo in Mezzago (MB) PO1080310U0001 | | Forte inquinamento da nitrati |
| | 1 Pozzo in Cavenago di Brianza (MB) PO108017NR0055 | | |
| 8 | 1 Pozzo in Cortenuova (BG) PO0160830R0001 | | Forte inquinamento da nitrati |
| | 1 Pozzo Martinengo (BG) PO0161330R0158 | | Necessità di approfondimento fonte inquinamento (probabilmente zootecnica) |
| | 1 Pozzo in Isso (BG) PO0161220R0519 | | |
| 9 | 1 Pozzo in Lurano (BG) PO0161290R0001 | | Conc. Nitrati in soglia di pericolo |
| | 1 Pozzo in Pagazzano (BG) PO0161540R0001 | | Necessità di approfondimento indagine territoriale |
| 10 | 1 Pozzo in Travagliato (BS) PO0171880UC033 | | Conc. Nitrati in soglia di pericolo |
| | 1 Pozzo in Mairano (BS) PO0170990UC583 | | Copertura Territoriale |
| 11 | | 1 - Torrente Garza, Stazione in Castenedolo (BS) N008060008353lo1 - CI017043NU0001 | Forte inquinamento da nitrati Correlazione acque superficiali-sotterranee |
| | | | |
| 12 | 1 Pozzo in Castiglione delle Stiviere (MN) PO0200170R0001 | | Forte inquinamento da nitrati |
| | 1 Pozzo in Medole (MN) PO0200340R0001 | | Foti pressioni di tipo zootecnico |
| 13 | 1 Pozzo in Cavriana (MN) PO0200180R0037 | | Forte inquinamento da nitrati |
| | 1 Pozzo in Solferino (MN) PO0200630R0001 | | |
| 14 | 1 Pozzo in Rodigo (MN) PO0200510R0001 | 1 - Canale Goldone (Caldone), Stazione in Rodigo (MN) POMI3G0CA1lo1 - CI020051NU0001 | Forte inquinamento da nitrati Correlazione acque superficiali-sotterranee |
| | | | |
| 15 | 1 Piezometro in Leno (BS) PO0170880RC541 | 1 - Vaso Vedetti, Stazione in Leno (BS) POOG3MEVDCA1lo1 - CI017088NPED041 | Conc. Nitrati in soglia di pericolo |
| | | 1 - Fiume Mella, Stazione in Pralboino (BS) N0080600085lo1 - CI017152NU0001 | Correlazione acque superficiali-sotterranee Copertura Territoriale |
| 16 | 1 Piezometro in Trigolo (CR) PO019110NRA001 | | Forte inquinamento da nitrati |
| | 1 Piezometro in Annico (CR) PO019003NRA001 | | Necessità di approfondimento fonte inquinamento |
| 17 | 1 Pozzo in Codogno (LO) PO098019NR0307 | | Conc. Nitrati in Soglia di pericolo Copertura territoriale |
| | | | |
| 18 | 1 Piezometro in Castelvico (CR) PO019027NRA001 | 1 - Fiume Oglio, Stazione in Castelvico (CR) N0080606lo1 - CI019027NU0001 | Conc. Nitrati in Soglia di attenzione e di pericolo Correlazione acque superficiali-sotterranee Copertura territoriale |
| | | | |
| 19 | 1 Pozzo in Opera (MI) PO015159NR0012 | 1 - Fiume Lambro Meridionale, Stazione in S. Angelo Lodigiano (LO) N0080440022lo1 - CI098050NU0001 | Conc. Nitrati in soglia di attenzione e pericolo Correlazione acque superficiali-sotterranee |
| | | | |
| 20 | 1 Pozzo in Mozambano (MN) PO0200360R0070 | 1 - Torrente Redone, Stazione in Ponti sul Mincio (MN) N0080560052lo1 - CI020044NU0001 | Conc. Nitrati in soglia di pericolo /forte inquinamento Correlazione acque superficiali-sotterranee |
| | | | |
| 21 | 1 Pozzo in Gonzaga (MN) PO0200270R0053 | | Forte inquinamento da nitrati Copertura territoriale |
| | | | |
| 22 | 1 Pozzo in Adro (BS) PO0170020RC545 | | Forte inquinamento da nitrati Probabile attribuzione dell'inquinamento alla presenza nelle vicinanze di un vivaio |
| | | | |
| 23 | 1 Pozzo in Saronno (VA) PO012119NU0009 | 1 - Torrente Lura, Stazione in Lomazzo (CO) N00804400201012lo1 - CI013133NU0001 | Conc. Nitrati in soglia di pericolo /forte inquinamento Correlazione acque superficiali-sotterranee |
| | | | |
| 24 | 1 Pozzo in Garlasco (PV) PO0180690U0002 | | Copertura territoriale |



Fig 3.52 - Distribuzione aree di indagine

3.6.3 Emilia Romagna

In Emilia-Romagna sono state individuate 18 aree vulnerate, di seguito elencate, per un totale di 38 pozzi della rete di monitoraggio delle acque sotterranee e di una stazione della rete delle acque superficiali. I punti da sottoporre a monitoraggio sono stati individuati in base a criteri omogenei per tutta l'area di studio, condivisi dal tavolo tecnico (vedi capitolo 3).

L'individuazione delle aree in cui effettuare la sperimentazione in oggetto, si è basata sulle numerose conoscenze acquisite durante il monitoraggio ambientale delle acque sotterranee che ne ha permesso la definizione del modello concettuale a scala regionale, descritto nel Piano di Tutela delle Acque della Regione Emilia-Romagna (2005) e perfezionato nel Piano di Gestione dei Distretti idrografici Padano e Appennino Settentrionale. Il monitoraggio ambientale viene svolto sui corpi idrici sotterranei tenendo conto della tipologia di acquifero (libero o confinato), della vulnerabilità intrinseca, dell'età e velocità di rinnovamento delle acque nei corpi idrici, del carico di azoto al suolo (pressioni antropiche). Nella recente revisione del monitoraggio regionale delle acque sotterranee sono stati individuati e caratterizzati per la prima volta i corpi idrici nella porzione montana del territorio regionale, mentre in pianura i corpi idrici sono stati distinti anche con la profondità in 3 livelli: in superficie il corpo idrico freatico di pianura rappresentato dai primi 10 metri circa di sedimenti per l'intera porzione di pianura che sovrasta i corpi idrici confinati superiori e inferiori, distinti a loro volta nel sistema delle conoidi alluvionali e delle pianure alluvionali appenninica e padana. La definizione dei corpi idrici con la profondità è stata effettuata sulla base sia delle caratteristiche geologiche e idrogeologiche sia delle pressioni antropiche che insistono sui corpi idrici e che diminuiscono con l'aumentare della profondità. Le conoidi alluvionali appenniniche risultano pertanto distinte, a seconda della loro dimensione, in un massimo di 3 corpi idrici, di cui due nella porzione confinata (superiore e inferiore) e uno in apice di conoide che rappresenta la porzione di acquifero libero (monostrato). Le aree di ricarica degli acquiferi profondi sono prevalentemente ubicate in queste ultime tipologie di corpi idrici, e il flusso idrico sotterraneo procede verso le porzioni confinate di conoide e poi, con gradienti ancora più bassi, verso la pianura alluvionale appenninica o quella padana nella porzione occidentale della regione. Per tale ragione sono state individuate come aree vulnerate ai fini

di questo studio i corpi idrici sotterranei di conoide libera e il freatico di pianura.

Le caratteristiche idrogeologiche descritte e il monitoraggio chimico delle acque sotterranee permettono di identificare nella fascia delle conoidi alluvionali appenniniche (in particolare la porzione libera di conoide) la principale zona di ricarica degli acquiferi profondi e pertanto è la zona nella quale possono facilmente infiltrarsi i nitrati e dove le condizioni idrochimiche ossidanti ne permettono la stabilità chimica (ione nitrato) durante il trasporto in falda. Condizioni idrochimiche che evolvono naturalmente e progressivamente verso condizioni riducenti, con acque mediamente più antiche, si riscontrano invece nelle porzioni confinate di conoide e di pianura alluvionale, dove l'azoto è presente nella forma di ione ammonio. Nei corpi idrici sotterranei confinati e profondi dell'Emilia-Romagna sono stati valutati e quantificati i valori di fondo naturale dello ione ammonio, oltre ad altri parametri chimici, derivante dalle particolari condizioni idrochimiche esistenti e dalla presenza di sostanza organica sepolta durante le diverse fasi geologiche che hanno portato alla formazione della pianura padana.

Le conoidi alluvionali appenniniche costituiscono pertanto le zone nelle quali si concentrano i prelievi ad uso acquedottistico per la presenza di acque con qualità medio-alta e sono contestualmente individuate come le principali Zone Vulnerabili ai Nitrati (ZVN) definite dalla Regione Emilia-Romagna, come previsto dalla Direttiva Nitrati (91/676/CEE). Nelle ZVN sono previsti particolari divieti e regolamentazioni circa la gestione e lo spandimento di reflui zootecnici, e in generale è prevista l'ottimizzazione dell'uso di azoto in funzione della tipologia di coltivazione attraverso l'adozione di Programmi di Azione.

Nella Tabella 3.39 sono indicate le aree vulnerate considerate ricadenti all'interno dei corpi idrici sotterranei indicati e definiti nell'ambito del monitoraggio ambientale regionale, mentre nella Tabella 3.40 viene riportato elenco completo dei punti di campionamento, suddiviso per area vulnerata. In Figura 3.53 è stata riportata l'ubicazione dei punti di campionamento.

Tabella 3.39 - Elenco aree vulnerate

| Area vulnerata | Provincia | Nome Corpo idrico sotterraneo | Codice Corpo idrico sotterraneo |
|----------------|-----------|--------------------------------|---------------------------------|
| 1 | PC | Freatico di pianura fluviale | IT089010ER-DQ1-FPF |
| 2 | PC | Conoide Luretta - libero | IT080020ER-DQ1-CL |
| 3 | PC | Conoide Trebbia - libero | IT080030ER-DQ1-CL |
| 4 | PC | Conoide Trebbia - libero | IT080030ER-DQ1-CL |
| 5 | PC | Conoide Nure - libero | IT080040ER-DQ1-CL |
| 6 | PR | Conoide Taro - libero | IT080070ER-DQ1-CL |
| 7 | PR | Conoide Parma-Baganza - libero | IT080080ER-DQ1-CL |
| 8 | PR | Conoide Parma-Baganza - libero | IT080080ER-DQ1-CL |
| 9 | PR | Conoide Enza - libero | IT080090ER-DQ1-CL |
| 10 | MO | Conoide Secchia - libero | IT080120ER-DQ1-CL |
| 11 | MO | Conoide Panaro - libero | IT080140ER-DQ1-CL |
| 12 | BO | Conoide Reno-Lavino - libero | IT080160ER-DQ1-CL |
| 13 | RA | Conoide Senio - libero | IT080220ER-DQ1-CL |
| 14 | RA | Conoide Lamone - libero | IT080230ER-DQ1-CL |
| 15 | FC | Conoide Ronco - libero | IT080260ER-DQ1-CL |
| 16 | FC | Conoide Savio - libero | IT080270ER-DQ1-CL |
| 17 | RN | Conoide Marecchia - libero | IT080280ER-DQ1-CL |
| 18 | RN | Conoide Conca - libero | IT080290ER-DQ1-CL |

Tabella 3.40 - Elenco stazioni presenti nelle aree vulnerate

| Numero Progressivo | Area vulnerata | Codice ISPRA | Codice RER | Tipol. stazione | Prov | Ubicazione e corpo idrico | Uso suolo |
|--------------------|----------------|--------------|------------|-----------------|------|---|-----------|
| 1 | 1 | ISPRAGW8004 | PC-F01-00 | Acqua sott | PC | Sarmato PC, loc. Chiappone, freatico di pianura fluviale | Agricolo |
| 2 | 2 | ISPRAGW8005 | PC03-02 | Acqua sott | PC | Gragnano Trebbiese PC, loc. Campremoldo Sopra 105, pozzo privato, Conoide Luretta-libero | Agricolo |
| 3 | 3 | ISPRASW8043 | 01050400 | Acqua superf. | PC | Pontetidone | Agricolo |
| 4 | 4 | ISPRAGW8006 | PC56-02 | Acqua sott | PC | Piacenza, loc. Barriera Torino 3, via XXIV maggio 53, gestore IREN, Conoide Trebbia-libero | Urbano |
| 5 | | ISPRAGW8007 | PC56-00 | Acqua sott. | PC | Piacenza, loc. Galleana, via Labò angolo via Pacchiotti, gestore IREN, Conoide Trebbia-libero | Urbano |
| 6 | | ISPRAGW8008 | PC81-00 | Acqua sott. | PC | Podenzano PC, loc. Casoni di Gariga, via Alfieri angolo via Foscolo, gestore IREN, Conoide Trebbia-libero | Urbano |
| 7 | 5 | ISPRAGW8009 | PC07-00 | Acqua sott | PC | Gragnano Trebbiese PC, Piazza Marconi, gestore IREN, Conoide Trebbia-libero | Urbano |
| 8 | | ISPRAGW8010 | PC77-01 | Acqua sott. | PC | Gazzola PC, loc. Rivalta ex scuole, gestore IREN, Conoide Trebbia-libero | Urbano |
| 9 | 6 | ISPRAGW8011 | PC56-06 | Acqua sott | PC | Piacenza, loc. Farnesiana 108, gestore IREN, Conoide Nure-libero | Urbano |
| 10 | | ISPRAGW8012 | PC23-02 | Acqua sott. | PC | Pontenure PC, loc. Pontenure scuole medie, via San Gragorio, gestore IREN, Conoide Nure-libero | Urbano |
| 11 | | ISPRAGW8013 | PC96-00 | Acqua sott | PC | Via Bachelet 1 - localita' Crocetta, San Polo di Podenzano (PC) | Urbano |
| 12 | 7 | ISPRAGW8014 | PR23-00 | Acqua sott | PR | Fontevivo PR, loc. Bianconese, via Bolsi, gestore Peri-Boselli, Conoide Taro-libero | Agricolo |
| 13 | | ISPRAGW8015 | PR44-01 | Acqua sott | PR | Noceto PR, loc. San Lazzaro, propr. Immobiliare Ronchi, Conoide Taro-libero | Agricolo |
| 14 | | ISPRAGW8017 | PRA0-00 | Acqua sott | PR | Collecchio PR, loc. Gaiano, via Molinara, propr. Elettari, Conoide Taro-libero | Agricolo |

| Numero Progressivo | Area vulnerata | Codice ISPRA | Codice RER | Tipol. stazione | Prov | Ubicazione e corpo idrico | Uso suolo |
|--------------------|----------------|--------------|------------|-----------------|------|---|---------------------|
| 15 | 8 | ISPRAGW8018 | PRA1-00 | Acqua sott | PR | Parma, loc. Corcagnano, via Langhirano 159, Azienda Agricola Costa, Conoide Parma-Baganza-libero | Agricolo |
| 16 | | ISPRAGW8019 | PR73-00 | Acqua sott | PR | Langhirano PR, loc. Arola di Pilastro, str. Prov. per Torrechiara 41, propr. Sig. Padovani Marino, Conoide Parma-Baganza-libero | Agricolo |
| 17 | | ISPRAGW8020 | PR47-01 | Acqua sott | PR | Parma, loc. Alberi di Vigatto, str. Martinella 248, gestore Peroni, Conoide Parma-Baganza-libero | Agricolo |
| 18 | | ISPRAGW8021 | PR54-01 | Acqua sott | PR | Parma, loc. Marore, str. Santa Margherita, gestore IREN, Conoide Parma-Baganza-libero | Agricolo |
| 19 | 9 | ISPRAGW8022 | PR69-00 | Acqua sott | PR | Montechiarugolo PR, loc. Monticelli Terme, via Montepelato nord 41, propr. Clinica Villa Maria Luigia, Conoide Enza-libero | Agricolo |
| 20 | | ISPRAGW8023 | RE71-00 | Acqua sott | RE | Montecchio RE, SS San Polo 78/1/A, propr. Sig. Pisi Dante, Conoide Enza-libero | Agricolo |
| 21 | 10 | ISPRAGW8024 | MO26-01 | Acqua sott | MO | Sassuolo MO, Cà Marta, via Regina Pacis 116, Sig. Alessandro Meglioli, Conoide Secchia-libero | Urbano |
| 22 | | ISPRAGW8025 | MO36-00 | Acqua sott | MO | Modena, loc. Baggiovara, st.llo Degli Orsi 28, Sig. Vecchi Ermanno, Conoide Secchia-libero | Agricolo |
| 23 | | ISPRAGW8026 | MO61-02 | Acqua sott | MO | Formigine MO, loc. Corlo, via Pacinotti 3, propr. OPOCRIN srl pozzo 2, Conoide Secchia-libero | Agricolo/ Urbano |

| Numero Progressivo | Area vulnerata | Codice ISPRA | Codice RER | Tipol. stazione | Prov | Ubicazione e corpo idrico | Uso suolo |
|--------------------|----------------|--------------|------------|-----------------|------|---|-----------|
| 24 | 11 | ISPRAGW8027 | MO30-00 | Acqua sott | MO | Spilamberto MO, via del Carmine 8, gestore HERA, Conoide Panaro-libero | Urbano |
| 25 | | ISPRAGW8028 | MO29-01 | Acqua sott | MO | Castelvetro MO, via S. Eusebio 15, gestore HERA, Conoide Panaro-libero | Agricolo |
| 26 | | ISPRAGW8029 | MO57-01 | Acqua sott | MO | Vignola MO, via De Amicis (Modenese 1650) propr. Sig. Salusti Augusto, Conoide Panaro-libero | Urbano |
| 27 | | ISPRAGW8030 | MO53-00 | Acqua sott | MO | San Cesario sul Panaro MO, via Imperiale 655, propr. Luisa Turrini-Zanasi Roberta, Conoide Panaro-libero | Agricolo |
| 28 | | ISPRAGW8031 | MO31-02 | Acqua sott | MO | Castelfranco Emilia MO, loc. Piumazzo, via Muzza Corona 11, Az. Agr. Nizzi Luigi, Conoide Panaro-libero | Agricolo |
| 29 | 12 | ISPRAGW8032 | BO21-01 | Acqua sott | BO | Zola Pedrosa BO, loc. zona Industriale, via Roma 73, propr. ALCISA, Conoide Reno-Lavino-libero | Urbano |
| 30 | | ISPRAGW8033 | BO88-02 | Acqua sott | BO | Zola Pedrosa BO, loc. Zolamotel, via Garibaldi 4, VIRO SPA, Conoide Reno-Lavino-libero | Urbano |
| 31 | 13 | ISPRAGW8034 | RA77-00 | Acqua sott | RA | Castel Bolognese RA, loc. Campo sportivo, via Lughese, gestore HERA, Conoide Senio-libero | Urbano |
| 32 | 14 | ISPRAGW8035 | RA90-00 | Acqua sott | RA | Faenza RA, loc. Sarna, via Croce di Ferro 1, Sig. Silvestrini Giampaolo, Conoide Lamone-libero | Agricolo |
| 33 | | ISPRAGW8036 | RA78-00 | Acqua sott | RA | Faenza RA, via Chiarini, gestore HERA, Conoide Lamone-libero | Urbano |
| 34 | 15 | ISPRAGW8037 | FC89-00 | Acqua sott | FC | Cesena FC, loc. Magliano, via Maglianella 28, Sig. dradi Giacomo, Conoide Ronco-libero | Agricolo |
| 35 | 16 | ISPRAGW8038 | FC28-02 | Acqua sott | FC | Cesena FC, loc. Diegaro, via Moschina 869, propr. Piraccini Primo e Benvenuti Maria, Conoide Savio-libero | Agricolo |

| Numero Progressivo | Area vulnerata | Codice ISPRA | Codice RER | Tipol. stazione | Prov | Ubicazione e corpo idrico | Uso suolo |
|--------------------|----------------|--------------|------------|-----------------|------|---|-------------|
| 36 | 17 | ISPRAGW8039 | RN21-02 | Acqua sott | RN | Rimini RN, loc. S. Ermete, via Valdazze, gestore Romagna Acque Soc. Delle Fonti, Conoide Marecchia-libero | Agricolo |
| 37 | | ISPRAGW8040 | RN33-01 | Acqua sott | RN | S. Arcangelo di Romagna RN, loc. Stadio Comunale, via della Resistenza 5, Conoide Marecchia-libero | Urbano |
| 38 | 18 | ISPRAGW8041 | RN38-01 | Acqua sott | RN | S. Giovanni in Marignano RN, via al Mare, gestore Romagna Acque Soc. delle Fonti, Conoide Conca-libero | Urbano |
| 39 | | ISPRAGW8042 | RN76-00 | Acqua sott | RN | S. Clemente RN, loc. S. Andrea in Casale, via Cerro, propr. Stadio Comunale, Conoide Conca-libero | Aree libere |

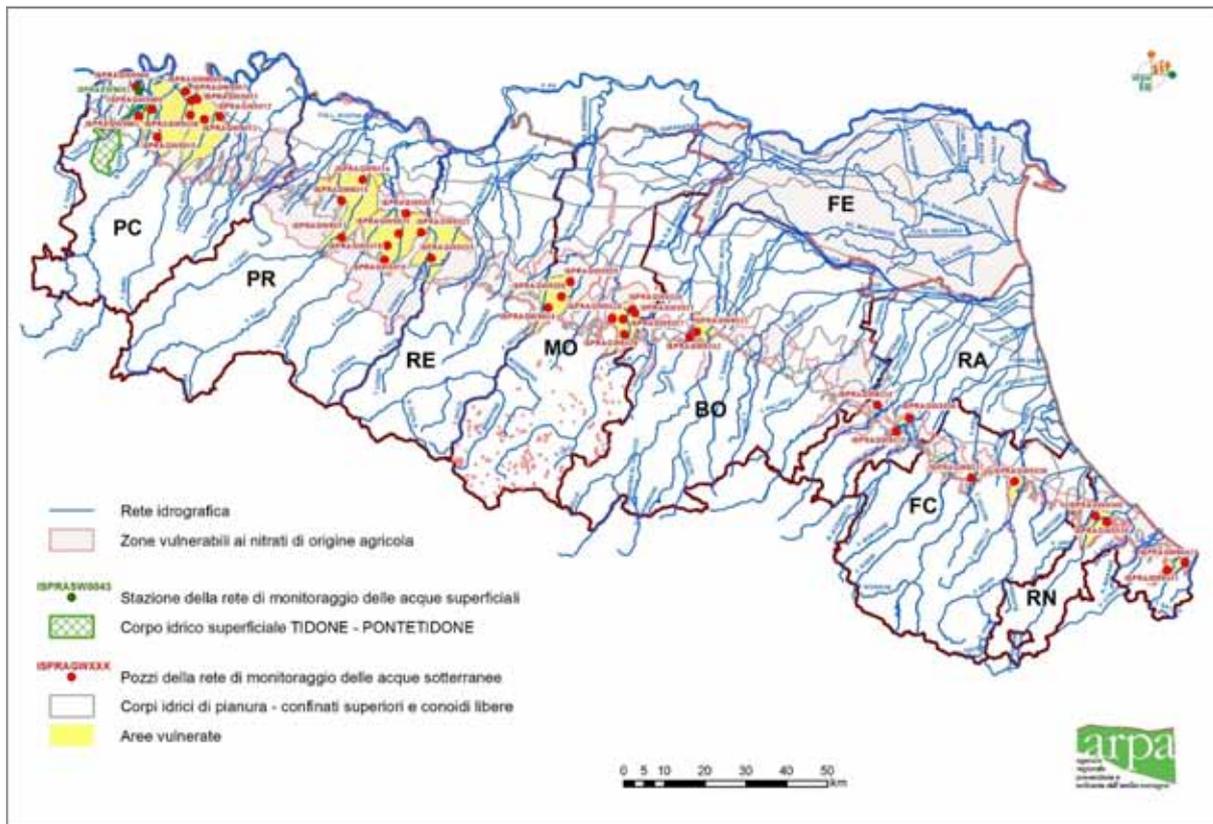


Figura 3.53 - Ubicazione delle aree vulnerate

Campionamenti nelle aree vulnerate

Nella prima campagna sono stati effettuati 39 campionamenti (Tabella 3.41), 38 hanno riguardato le acque sotterranee prelevate da pozzi appartenenti alla rete di monitoraggio regionale, mentre un campione è stato raccolto presso una stazione delle acque superficiali di Piacenza (ISPRASW8043). Durante la II campagna (Tabella 3.42) non è stato effettuato il campionamento presso il pozzo ISPRAGW8023 per impossibilità ad accedere all'area privata in cui è ubicato.

Nelle tabelle successive sono indicati i campioni prelevati e le date di campionamento.

Tabella 3.41 - Campionamenti effettuati durante la I campagna

| Data | Campionamento | N° campioni |
|-------------|---|--------------------|
| 10/07/2014 | Acqua sotterranea (7 pozzi PR) | 7 |
| 14/07/2014 | Acqua sotterranea (1 pozzo freatico PC) | 1 |
| 14/07/2014 | Acqua superficiale (1 stazione PC) | 1 |
| 15/07/2014 | Acqua sotterranea (4 pozzi PC) | 4 |
| 16/07/2014 | Acqua sotterranea (3 pozzi PC) | 3 |
| 16/07/2014 | Acqua sotterranea (1 pozzo FC) | 1 |
| 16/07/2014 | Acqua sotterranea (2 pozzi RN) | 2 |
| 17/07/2014 | Acqua sotterranea (1 pozzo RE) | 1 |
| 22/07/2014 | Acqua sotterranea (2 pozzi BO) | 2 |
| 23/07/2014 | Acqua sotterranea (2 pozzi RN) | 2 |
| 29/07/2014 | Acqua sotterranea (1 pozzo PC) | 1 |
| 29/07/2014 | Acqua sotterranea (5 pozzi MO) | 5 |
| 30/07/2014 | Acqua sotterranea (3 pozzi MO) | 3 |
| 06/08/2014 | Acqua sotterranea (1 pozzo PR) | 1 |
| 07/08/2014 | Acqua sotterranea (1 pozzo PC) | 1 |
| 27/08/2014 | Acqua sotterranea (3 pozzo RA) | 3 |
| 27/08/2014 | Acqua sotterranea (1 pozzo FC) | 1 |
| | Totale I campagna | 39 |

Tabella 3.42 - Campionamenti effettuati durante la II campagna

| Data | Campionamento | N° campioni |
|-------------|--|--------------------|
| 27/08/2014 | Acqua sotterranea (1 pozzo FC) | 1 |
| 22/09/2014 | Acqua sotterranea (5 pozzi MO) | 5 |
| 23/09/2014 | Acqua sotterranea (4 pozzi PR, MO, RN) | 4 |
| 24/09/2014 | Acqua sotterranea (10 pozzi PC, PR) | 10 |
| 24/09/2014 | Acqua superficiale (1 stazione PC) | 1 |
| 25/09/2014 | Acqua sotterranea (1 pozzo RN) | 1 |
| 29/09/2014 | Acqua sotterranea (6 pozzi PC) | 6 |
| 01/10/2014 | Acqua sotterranea (2 pozzi BO) | 2 |
| 06/10/2014 | Acqua sotterranea (7 pozzi MO, RA, FC, RN) | 7 |
| 22/11/2014 | Acqua sotterranea (1 pozzo PC) | 1 |
| | Totale II campagna | 38 |

3.6.4 Veneto

La fase di individuazione delle aree vulnerate ha consentito di selezionare 22 punti di campionamento delle acque (Figura 3.54): 20 per le acque sotterranee e 2 per le acque superficiali, per un totale di 15 aree totali.

Per la scelta dei punti sono stati stabiliti criteri di selezione raggruppabili nelle seguenti categorie:

- *Elevate concentrazioni di Nitrati*. Punto di campionamento che, nel corso degli anni di monitoraggio, è stato caratterizzato da acque con elevati e continuativi superamenti al limite di legge per quanto riguarda il parametro nitrati;
- *Concentrazioni di Nitrati in soglia di pericolo*. Punto di campionamento che, nel corso degli anni di monitoraggio, è stato caratterizzato da acque con continuativi superamenti del limite d'attenzione;
- *Copertura territoriale*. Punto di campionamento ubicato un'area geografica poco rappresentata e che nel corso degli anni di monitoraggio è stato caratterizzato da acque con superamenti sporadici, oppure rappresenta, nell'area di indagine, il punto con maggiori concentrazioni medie del parametro Nitrati.
- *Necessità d'approfondimento*. Punto di campionamento le cui analisi sono tali da richiedere un maggior grado di dettaglio analitico per poter stabilire l'origine della fonte d'inquinamento.
- *Correlazione acque superficiali-sotterranee*. Punto di campionamento riferito ad un corpo idrico superficiale che manifesta concentrazioni di nitrati elevate ed è posto in diretto contatto con altri pozzi o piezometri. Inoltre tale punto è d'interesse allo studio al fine di stabilire eventuali correlazioni esistenti tra le due matrici d'indagine.

PUNTI DI CAMPIONAMENTO

La Tabella 3.43 riassume i punti di campionamento scelti.

Tabella 3.43 - Elenco aree vulnerate

| prov. | comune | codice ISPRA | tipologia | Corpo idrico | profondità | area | Motivazione |
|---------|--------------------------|---------------|--------------------|---------------------------|------------|---------------|--|
| Padova | Candiana | GW5003 | piezometro | falda libera superficiale | 9,0 | area 1 | Elevate concentrazioni di Nitrati |
| Padova | Correzzola | GW5004 | piezometro | falda libera superficiale | 9,0 | | Necessità di approfondimento |
| Rovigo | Giacciano con Baruchella | GW5005 | piezometro | falda libera superficiale | 7,0 | area 2 | Concentrazione di Nitrati in soglia di pericolo |
| Rovigo | Trecenta | GW5006 | piezometro | falda libera superficiale | 6,0 | | |
| Rovigo | Giacciano con Baruchella | SW5203 | Acqua superficiale | Canalbianco | | | Correlazione acque superficiali-sotterranee |
| Vicenza | Asigliano Veneto | GW5007 | piezometro | falda libera superficiale | 8,0 | area 3 | Elevate concentrazioni di Nitrati |
| Vicenza | Asigliano Veneto | GW5008 | piezometro | falda semiconfinata | 25,0 | | Necessità di approfondimento |
| Verona | Albaredo d'Adige | GW5009 | piezometro | falda libera superficiale | 9,0 | area 4 | Elevate concentrazioni di Nitrati Necessità di approfondimento |
| Verona | Gazzo Veronese | GW5010 | piezometro | falda libera superficiale | 6,0 | area 5 | Elevate concentrazioni di Nitrati Necessità di approfondimento |

| prov. | comune | codice ISPRA | tipologia | Corpo idrico | profondità | area | Motivazione |
|---------|-----------------------|---------------|--------------------|---------------------------|------------|----------------|---|
| Verona | San Giovanni Lupatoto | GW5011 | pozzo | falda libera superficiale | 9,0 | area 6 | Copertura territoriale |
| Verona | Illasi | GW5012 | pozzo | falda libera | 98,2 | area 7 | Concentrazione di Nitrati in soglia di pericolo |
| Vicenza | Caldogno | GW5013 | pozzo | falda libera superficiale | 5,9 | area 8 | Concentrazione di Nitrati in soglia di pericolo |
| Vicenza | Mason Vicentino | GW5014 | pozzo | falda libera | 60,0 | area 9 | Copertura territoriale |
| Treviso | Casale sul Sile | GW5015 | pozzo | falda libera superficiale | 7,6 | area 10 | Concentrazione di Nitrati in soglia di pericolo |
| TV | Altivole | GW5016 | pozzo | falda libera | 86,0 | area 11 | Concentrazione di Nitrati in soglia di pericolo |
| TV | Altivole | GW5017 | pozzo | falda libera | 49,2 | | Elevate concentrazioni di Nitrati Necessità di approfondimento |
| TV | Castelfranco Veneto | GW5018 | pozzo | falda libera | 17,0 | area 12 | Concentrazione di Nitrati in soglia di pericolo |
| TV | Castelfranco Veneto | GW5019 | pozzo | falda libera | 18,0 | area 13 | Necessità di approfondimento |
| TV | Vedelago | GW5020 | pozzo | falda libera | 30 | | Concentrazione di Nitrati in soglia di pericolo e superamento pesticidi |
| TV | Vedelago | SW5204 | acqua superficiale | Sile | | area 14 | Correlazione acque superficiali-sotterranee |
| TV | Paese | GW5021 | pozzo | falda libera | 35 | | Concentrazione di Nitrati in soglia di pericolo |
| TV | Volpago del Montello | GW5022 | pozzo | falda libera | 85 | area 15 | Elevate concentrazioni di Nitrati Necessità di approfondimento |



Figura 3.54 - Distribuzione aree d'indagine

3.6.5 Friuli Venezia Giulia

La fase di individuazione delle aree studio vulnerate nelle quali effettuare i campionamenti previsti dal Piano Operativo di Dettaglio, ha portato, in Friuli Venezia Giulia, alla selezione di 11 punti di indagine per le acque sotterranee e 9 punti riferiti alle acque superficiali, per un totale di 20 punti d'analisi distribuiti in 10 "aree vulnerate" studio. In Tabella 3.44 è riportata una sinossi con le principali informazioni relative ai punti d'indagine in acque sotterranee e superficiali proposti da ARPA FVG, a comporre tali aree studio vulnerate rappresentative delle condizioni fisiche, dello stato d'impatto nei Corpi Idrici e delle pressioni su di essi gravanti (in tabella 3.45 i valori storici medi annui per i punti d'indagine in acque sotterranee). Gli stessi punti di campionamento e le aree identificate come vulnerate (per gli scopi del progetto) in cui essi rientrano, sono rappresentati nell'estratto cartografico di Figura 3.55; essi ricadono nell'Alta, Media (a ridosso della Linea delle Risorgive) e Bassa pianura friulana.

L'applicazione dei criteri di selezione condivisi dal Tavolo tecnico di coordinamento del Progetto, ha condotto ad identificare, per il Friuli Venezia Giulia, la maggior parte delle aree studio come ricadenti nel territorio del Bacino scolante in Laguna di Marano e Grado, areale caratterizzato da elevata vulnerabilità intrinseca delle acque sotterranee (metodo parametrico SINTACS), in generale da ridotta capacità di attenuazione del suolo nei confronti degli inquinanti e, al contempo, da rilevante concentrazione di carichi di nutrienti da fonte agricola. Tale bacino è contraddistinto dalla presenza della Linea delle Risorgive che, correndo in corrispondenza del bordo superiore dei corpi idrici sotterranei P23A, P23B, P23C e P23D, separa i corpi idrici freatici dell'Alta Pianura da quelli freatici citati della Bassa Pianura e dai sottostanti acquiferi artesiani (P11, P12, P13; P14, P15, P16; P17, P18, P19; P20, P21, P22).

Con delibere DGR 1246/2008 e DGR 1920/2008 la Regione ha ricompreso il Bacino scolante della Laguna di Marano e Grado nelle Zone Vulnerabili ai Nitrati di origine agricola (ZVN) ex art.92 D.Lgs. 152/2006.

Di seguito si presenta una descrizione schematica dell'inquadramento idrogeografico e delle principali pressioni caratterizzanti i territori delle diverse Aree studio vulnerate.

Tabella 3.45 – Valori storici della concentrazione di nitrato nei punti di campionamento delle aree studio vulnerate

| CODICE ISPR | Prov. | Comune | Nickname | AREA STUDIO VULNERATA | Nitrati - contenuto medio annuo (mg/l) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------|---------------------|----------------------------|-----------------------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | | | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | |
| GW6007 | UD | Fagagna | Plasencis P1 | A | | | | | | | | 37,0 | 43,2 | 36,9 | 43,0 | 34,4 | 35,2 | 38,7 | 51,0 | 46,6 | 45,1 | 40,0 | 42,7 | 56,6 |
| GW6008 | UD | Martignacco | Martignacco Lif P21 | A | | | | | | | | | | | | | | | 52,2 | 45,9 | 48,7 | 47,2 | 44,3 | 46,1 |
| GW6009 | UD | Povoletto | Marsure Euroamerican | B | 43,4 | 44,7 | 44,4 | 42,7 | 34,5 | 37,7 | 28,8 | 24,9 | 25,7 | 27,4 | 22,9 | 22,1 | 31,1 | 44,8 | 38,8 | 34,0 | 30,1 | 35,8 | 35,6 | |
| GW6010 | UD | Cividale del Friuli | Cividale II Casone | C | | | | | | | 38,9 | 27,8 | 10,3 | 12,4 | 43,5 | 34,7 | 46,2 | 32,7 | 32,5 | 28,3 | 14,4 | 26,1 | 35,8 | |
| GW6011 | UD | Premariacco | Firmano Prefir F2 | C | | | | | | | | | | | | | | | 44,9 | 38,0 | 38,0 | 38,0 | 37,7 | |
| GW6012 | UD | Premariacco | Premariacco Casanova | C | | | | | | | | 8,4 | 16,6 | 43,5 | 43,9 | 36,7 | 53,8 | 51,9 | 56,1 | 51,9 | 48,5 | 39,5 | 43,7 | |
| GW6013 | UD | Bagnaria Arsa | Bagnaria Antonini | D | 36,7 | 39,8 | | 34,6 | 33,5 | 34,6 | 32,4 | 29,9 | 33,3 | 36,2 | 34,0 | 30,5 | 36,5 | 40,0 | 39,0 | 39,4 | 41,5 | 35,0 | 36,1 | |
| GW6014 | UD | Mortegliano | Mortegliano Via Talmassons | E | 39,8 | 40,1 | 38,4 | 40,1 | 35,8 | 44,7 | 36,9 | 40,0 | 38,0 | 44,0 | 42,1 | 41,5 | 37,4 | 53,9 | 48,2 | 47,0 | 44,1 | 45,3 | 44,8 | |
| GW6015 | UD | Talmassons | Talmassons Scuole A | E | | | | | | | | 33,0 | 37,2 | 40,9 | 41,0 | 37,8 | 36,1 | 38,3 | 37,0 | 37,6 | 28,4 | 35,4 | 34,0 | |
| GW6016 | PN | Fontanafredda | Fontanafredda Bellini | F | | | | | | | | | | | | | 33,8 | 41,3 | 58,6 | 31,5 | 62,2 | 39,8 | 47,2 | 62,3 |
| GW6017 | PN | Maniago | Maniago Cossana P1 | G | | | | | | | 31,7 | 36,8 | 29,4 | | 26,8 | 16,4 | 25,5 | 46,8 | 40,2 | 44,8 | 40,1 | 49,5 | 48,4 | |

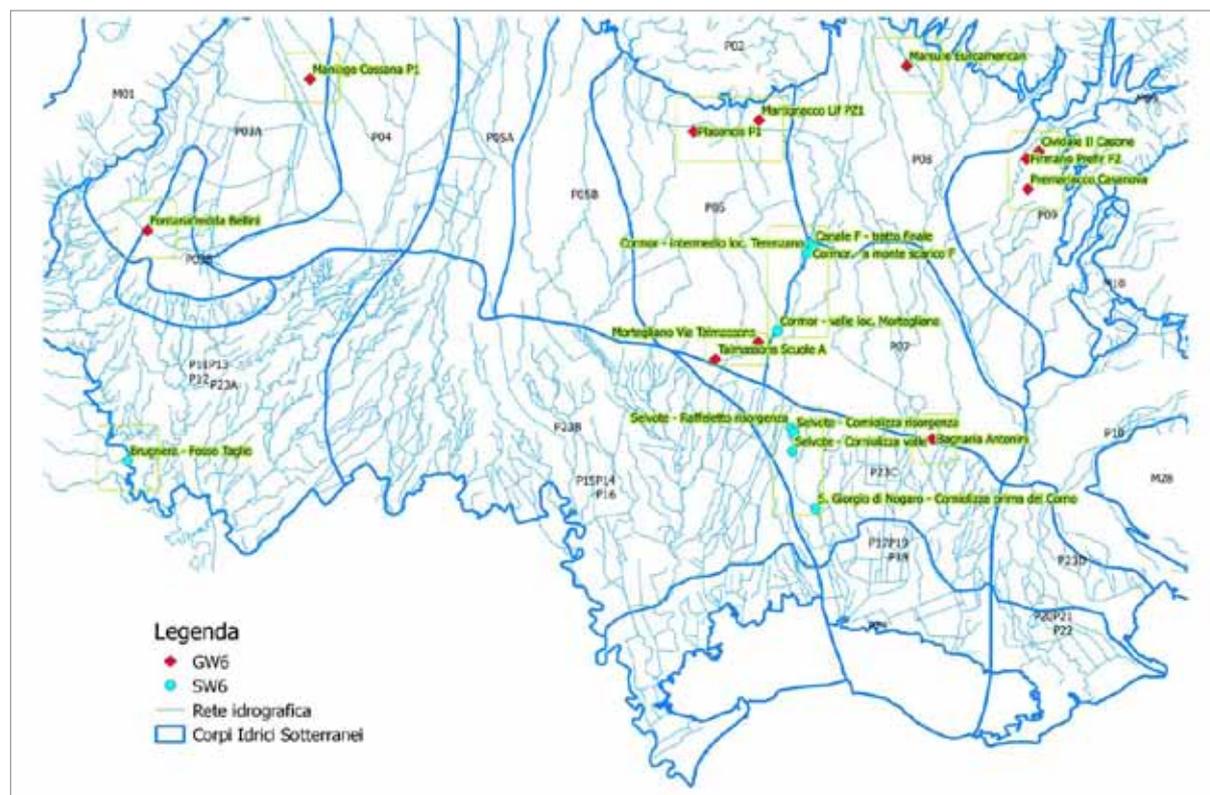


Figura 3.55 – Carta d’inquadramento delle Aree studio vulnerate in rapporto ai Corpi Idrici sotterranei e alla rete idrografica

L’area A si compone di n. 2 punti in corrispondenza di piezometri della rete di monitoraggio di classificazione delle acque sotterranee ARPA FVG, situati nel lembo settentrionale dell’Alta pianura friulana centrale (Comuni di Fagagna e Martignacco) immediatamente a valle della prima delle tre cerchie dell’Anfiteatro morenico del Tagliamento. Tali pozzi ricadono all’interno del corpo idrico denominato P06 - “Alta pianura friulana centrale”, con presenza di pressione agricola diffusa contraddistinta da distribuzione di fertilizzanti minerali e zootecnici e concomitanti elevate concentrazioni di nitrati ed erbicidi nelle acque. L’area B è rappresentata da n. 1 pozzo della rete di monitoraggio di classificazione delle acque sotterranee ARPA FVG, situato in sinistra Torre, nell’Alta pianura friulana orientale (Comune di Povoletto). Il punto è ricompreso all’interno del corpo idrico sotterraneo P08 - “Alta pianura friulana orientale”, con presenza

di pressione agricola diffusa contraddistinta da distribuzione consistente di reflui zootecnici oltre che di concimi di sintesi e caratterizzato da concentrazioni di nitrati sostenute nel tempo.

L'area C comprende n. 3 punti corrispondenti a tre piezometri della rete di monitoraggio di classificazione delle acque sotterranee ARPA FVG, situati in sinistra Natisone, nell'Alta pianura friulana cividalese (Comuni di Cividale e Premariacco). I punti ricadono all'interno del corpo idrico sotterraneo P09 – "Alta pianura friulana cividalese", con presenza di pressione agricola diffusa caratterizzata dal prevalente uso di concimi di sintesi e da un possibile contributo di origine civile-industriale (Analisi della significatività delle pressioni nell'ambito dell'aggiornamento del Piano di Gestione del Distretto Alpi Orientali).

L'area D è descritta da n. 1 pozzo della rete di monitoraggio di classificazione delle acque sotterranee ARPA FVG, in prossimità della Linea delle Risorgive, nella Bassa pianura friulana orientale (Comune di Bagnaria Arsa). Il punto ricade all'interno del corpo idrico sotterraneo P23C – "Falda freatica di bassa pianura - Bassa pianura friulana orientale", gravato da pressione agricola diffusa caratterizzata dal prevalente utilizzo di fertilizzanti minerali.

L'area E è descritta da n. 2 pozzi della rete di monitoraggio di classificazione delle acque sotterranee ARPA FVG, situati nella Media pianura friulana (Comuni di Mortegliano e Talmassons). I punti ricadono all'interno del corpo idrico sotterraneo P06 – "Alta pianura friulana centrale" e, più precisamente, nella porzione meridionale di esso, prossima alla Linea delle Risorgive. Trattasi di area con presenza di pressione agricola diffusa consistente e caratterizzata dal marcato utilizzo di fertilizzanti minerali oltre che da distribuzioni di reflui zootecnici, e da concomitanti elevate concentrazioni di nitrati ed erbicidi.

L'area F è descritta da n. 1 pozzo della rete di monitoraggio di classificazione delle acque sotterranee ARPA FVG, sito nell'Alta pianura pordenonese occidentale (Comune di Fontanafredda). Il punto è ricompreso nel corpo idrico sotterraneo P03B "Alta pianura pordenonese occidentale", con pressione agricola diffusa e caratterizzato da una falda freatica con valori importanti di inquinamento da nitrati, erbicidi e clorurati.

L'area G è descritta da n. 1 piezometro della rete di monitoraggio di classificazione delle acque sotterranee ARPA FVG, situato nell'Alta pianura pordenonese occidentale (Comune di Maniago). Il punto ricade nel corpo idrico sotterraneo P03A "Alta pianura pordenonese occidentale", con pressione agricola diffusa, caratterizzata da un cospicuo utilizzo di effluenti di allevamento, e concomitanti importanti valori di inquinamento da nitrati ed erbicidi.

L'area H è rappresentata da un punto di campionamento della rete di monitoraggio di classificazione delle acque superficiali ARPA FVG, posto lungo il corso del fosso Taglio, nella Bassa pianura pordenonese (Comune di Brugnera). Si riporta di seguito l'inquadramento territoriale relativo al corso d'acqua indagato, come descritto nella Scheda stazione ARPA PN73.

"Il fosso Taglio è un corso d'acqua dalla portata costante, ma notevolmente limitata. Il tratto oggetto di monitoraggio si estende per la sua totalità nel territorio del comune di Brugnera sino al confine con il Veneto dove, poco oltre, il corso d'acqua si immette nel fiume Livenza. Il territorio circostante è caratterizzato da terreni ad intensa attività agricola e industriale, mentre la vegetazione riparia risulta notevolmente ridotta. Le condizioni dell'alveo, ricco di accumuli di sostanza anossica e fortemente rimaneggiato, non permettono la formazione di una comunità macrobentonica sufficientemente strutturata e stabile, composta da taxa fortemente tolleranti all'inquinamento. Anche la comunità diatomica risente delle condizioni in cui versa il corpo idrico, mentre la comunità macrofittica risulta troppo poco estesa per permettere un risultato attendibile da parte del corrispettivo indice."

| INDICI | ICMI | RQE_IBMR | STAR_ICMI+MTS | LIM _{tot} |
|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------|--------------------|
| PN73 | SUFFICIENTE | - | CATTIVO | CATTIVO |
| Potenziale ecologico | | CATTIVO | | |
| NO ₃ ⁻ (mg/l) | N _{tot} (mg/l) | P _{tot} (mg/l) | N/P | |
| 8.18 | 3.23 | 0.30 | 10.66 | |
| GIUDIZIO ESPERTO | | CATTIVO | | |

L'area I si compone di n. 4 punti di campionamento in acque superficiali che costituiscono un transetto afferente al corso del torrente Cormôr, nell'Alta pianura friulana centrale (Comuni di Pozzuolo del Friuli e Mortegliano). Da monte a valle i punti sono SW6006, SW6007, SW6008 e SW6009; tre di essi si collocano in prossimità dell'abitato di Terenzano (Comune di Pozzuolo di Friuli) mentre il quarto (SW6009) è posto circa 7 km più a valle, a nord dell'abitato di Mortegliano. Si evidenzia che, mentre i punti SW6006-8-9 sono situati nel corso del Cormôr, il punto SW6007 è ubicato alla fine del Canale F, poco a monte della confluenza col Cormôr stesso (collocato dopo il punto SW6006 e prima del punto SW6008). Il Canale F costituisce il canale di scarico finale dell'impianto di depurazione della città di Udine, che attualmente riceve portata per circa 100.000 A.E. e che, dopo circa 4,3 km, consegna le sue acque nel torrente Cormôr.

Nel suo complesso il torrente Cormôr risulta contraddistinto da una pluralità di pressioni tra le quali, oltre allo scarico di impianti di depurazione, emerge quella agricola tipica delle colture intensive caratterizzanti la generalità degli areali della Pianura Friulana e che, per l'ambito in esame, è connotata da elevati carichi di fertilizzanti preminentemente minerali.

L'area J si compone di n. 4 punti di campionamento in acque superficiali afferenti al corso della roggia Corniolizza, nella Bassa pianura friulana centrale (Comuni di Castions di Strada e San Giorgio di Nogaro). I punti SW6010 ed SW6011 sono situati alla risorgenza della falda freatica che contraddistingue il Biotopo Torbiera Selvote, rispettivamente nei rami denominati Roggia Raffeletto e Roggia Corniolizza prima della loro confluenza. Il punto intermedio SW6012 si colloca circa 800 m a valle della confluenza dei due rami d'acqua, in piano contesto agricolo intensivo. L'ultimo punto SW6013 è situato circa 5 km a valle del precedente, nell'abitato di S. Giorgio di Nogaro, poco a monte della confluenza della Roggia con il F. Corno.

Nel suo complesso la roggia Corniolizza risulta contraddistinta da una pluralità di pressioni tra le quali spicca quella relativa all'agricoltura intensiva che, oltre a contraddistinguere il corso della roggia stessa, si palesa altresì alla risorgiva, sotto forma di elevate concentrazioni di nitrati nelle acque freatiche emergenti. Si segnala infine per il punto più a valle, posto nel centro abitato di San Giorgio di Nogaro (SW6013), la presenza di diversi scarichi civili non collettati e recapitanti nella Roggia stessa.

In virtù della presenza di una stazione di campionamento ARPA per le acque superficiali della roggia Corniolizza, vale la pena riportare in questa sede le risultanze del monitoraggio triennale (2010-12) per lo stato ecologico, in quanto sicuramente rappresentative dei 3 punti a nord del transetto considerato.

“Complessivamente la funzionalità fluviale è scadente, a causa della presenza di colture stagionali, di una vegetazione riparia semplificata e di una banalizzazione della morfologia dell'alveo.

Lo stato ecologico del corpo idrico individuato dagli indici è coerente con quanto espresso dal giudizio esperto. La principale criticità rilevata dalle comunità analizzate è legata all'elevato carico trofico evidenziato, in particolar modo, dalle macrofite.”

| INDICI | ICMi | RQE IBMR | STAR ICMi | LIMeco |
|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------|--------|
| UD57 | ELEVATO | SUFFICIENTE | BUONO | BUONO |
| Potenziale ecologico | SUFFICIENTE | | | |
| NO ₃ ⁻ (mg/l) | N _{tot} (mg/l) | P _{tot} (mg/l) | N/P | |
| 47.07 | 11.00 | 0.010 | 2432 | |
| GIUDIZIO ESPERTO | SUFFICIENTE | | | |

4. ANALISI ISOTOPICHE

4.1 Introduzione all'analisi isotopica

In natura esistono due isotopi stabili dell'azoto: ^{14}N e ^{15}N ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}=1/272$ rapporto in atmosfera). In genere le abbondanze isotopiche dei composti dell'azoto sono riportate rispetto al rapporto isotopico dell'azoto molecolare atmosferico, utilizzando la notazione delta (‰):

$$\delta^{15}\text{N} (\text{‰}) = \left\{ \left[\frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_X}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{AIR}}} \right] - 1 \right\} \times 1000$$

dove X è il campione e AIR è il gas di riferimento internazionale, N_2 atmosferico ($\delta^{15}\text{N}=0$).

L'ossigeno ha tre isotopi stabili: ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O . Il riferimento internazionale per l'ossigeno ($\delta^{18}\text{O}$) è il valore medio dell'acqua oceanica V-SMOW ($\delta^{18}\text{O}=0$)

$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = \left\{ \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_X}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{VSMOW}}} \right] - 1 \right\} \times 1000$$

Processi chimici, fisici e biologici possono alterare la marcatura isotopica dei composti coinvolti nelle reazioni provocando un frazionamento isotopico tra i reagenti e i prodotti, producendo una variazione del delta isotopico dei prodotti rispetto ai reagenti.

I processi di scambio isotopico all'equilibrio implicano una redistribuzione degli isotopi di un elemento tra le varie specie, composti o fasi in modo che i rapporti dei differenti isotopi in ciascuna fase si mantengano costanti ad una data temperatura.

Se le reazioni non sono allo stato di equilibrio, si ha frazionamento cinetico che di solito negli ambienti a basse temperature, ha effetti più sensibili del frazionamento all'equilibrio.

Il frazionamento isotopico di tipo cinetico si verifica in quei processi chimico-fisico irreversibili, lontani dalle condizioni di equilibrio, o quando per esempio, i "prodotti" vengono isolati fisicamente dai reagenti. Il frazionamento cinetico, a parità di condizioni di temperatura, è generalmente più marcato di quello all'equilibrio.

In genere, gli isotopi più leggeri hanno legami che sono più facili da rompere degli equivalenti legami degli isotopi pesanti. La magnitudo del frazionamento cinetico dipende dal tipo di reazione, dalla velocità della reazione e dall'energia dei legami. Il fattore di frazionamento isotopico può essere definito:

$$a_{p-s} = R_p / R_s$$

dove R_p e R_s sono i rapporti dell'isotopo più raro rispetto all'isotopo più abbondante nel prodotto e nel reagente o substrato, rispettivamente.

Il fattore di arricchimento può essere definito:

$$\epsilon_{p-s} = (a_{p-s} - 1) \times 1000$$

ϵ_{p-s} rappresenta la deviazione di a_{p-s} rispetto ad 1 espressa in per mille, e rappresenta l'arricchimento ($\epsilon > 1$), o l'impovertimento ($\epsilon < 1$), dell'isotopo più raro nei prodotti rispetto ai reagenti.

Le principali reazioni che controllano le dinamiche dell'azoto nel suolo e nelle acque sotterranee sono la mineralizzazione, la volatilizzazione, la nitrificazione e la denitrificazione, per la maggior parte mediate da microrganismi. Il processo di trasformazione dell'azoto, in gran parte organico, in nitrato è schematizzato in Figura 4.1.

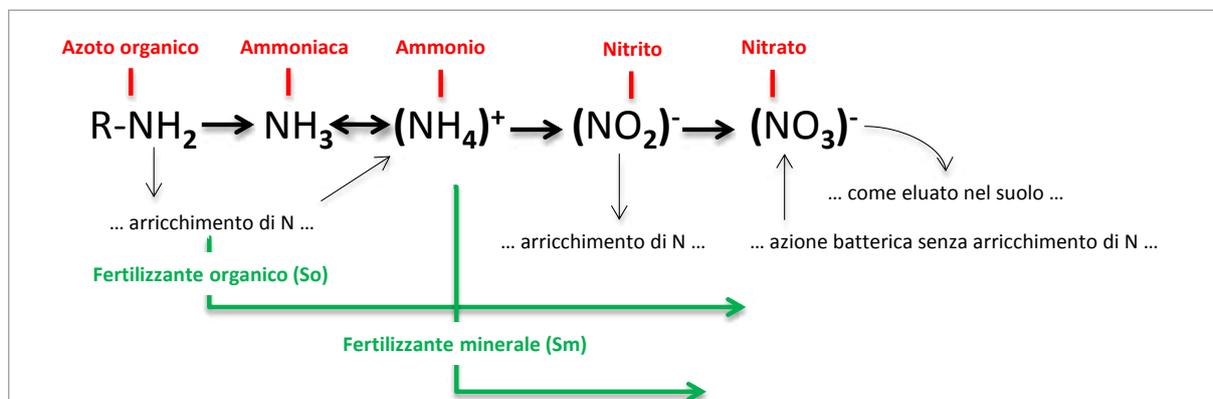


Figura 4.1 – Schema del processo di trasformazione dell'azoto

Il processo di mineralizzazione della sostanza organica conduce alla produzione di ammonio. Generalmente tale processo determina un piccolissimo frazionamento ($\pm 1\text{‰}$).

La volatilizzazione è legata alla perdita di ammoniaca in atmosfera; questo processo è caratterizzato da un elevato frazionamento che produce ammoniaca impoverita in ^{15}N , lasciando lo ione ammonio residuo del suolo arricchito. Il fattore di arricchimento (equivalente alla differenza dei delta di substrato e prodotto) assume valori fino a 30 ‰.

L'intero processo di trasformazione dell'azoto in nitrato coinvolge differenti step di reazione ognuno dei quali produce un arricchimento nel substrato azotato residuo:

- l'equilibrio tra ammoniaca in soluzione e quella in fase gassosa genera un arricchimento a carico della frazione solubilizzata in quanto la frazione gassosa leggera viene persa più rapidamente in atmosfera;
- l'equilibrio in soluzione tra ione ammonio e ammoniaca genera un arricchimento a carico dello ione ammonio.

Il processo di volatilizzazione è particolarmente significativo nello spandimento di fertilizzanti ureici e durante la fase di stoccaggio degli effluenti zootecnici.

Nell'ultimo step del processo di nitrificazione, il fattore di arricchimento dell'azoto è da imputarsi alla reazione cineticamente più sfavorita ovvero il passaggio da ammonio a nitrito, dato che l'ulteriore ossidazione dell'azoto da nitrito a nitrato è molto rapida e pertanto ininfluenza dal punto di vista del frazionamento isotopico.

La denitrificazione (i.e. l'utilizzo del nitrato al posto dell'ossigeno quale substrato per l'ossidazione della materia organica) è un processo, mediato da batteri, in grado di provocare anche un elevato frazionamento nella composizione isotopica del nitrato residuo. In base alle condizioni ambientali, il frazionamento, ovvero la discriminazione operata dai batteri verso le specie più "leggere", può variare da 1,8 a 40 ‰ (i.e., il nitrato residuo risulta essere più arricchito nell'isotopo più pesante rispetto all'azoto molecolare prodotto). Si deve comunque tenere presente che la velocità dei processi che coinvolgono l'azoto dipende da numerosi fattori ambientali, quali ad esempio, la tessitura e la percentuale di umidità dei suoli, ecc.

L'esistenza di una differenza isotopica significativa tra le potenziali sorgenti è il prerequisito per l'utilizzo di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{15}\text{N}$ nell'identificazione delle fonti di nitrati nelle acque sotterranee.

Il campo di variazione della composizione isotopica dell'azoto nitrico può variare tra -20 e + 30 ‰ ed in particolare:

- valori di ^{15}N intorno allo zero (-10; +5) individuano i fertilizzanti azotati (nitrici e ammoniacali) che vengono prodotti per sintesi
- valori di ^{15}N compresi tra +3 e +25 ‰ individuano liquami di origine animale. L' ^{14}N viene preferenzialmente espulso con l'urina e lo ione ammonio presente nei liquami isotopicamente arricchito in ^{15}N rappresenta la frazione residua di azoto che non è volatilizzata: da qui il marcato arricchimento in ^{15}N .

I composti azotati di origine atmosferica (piogge) hanno campi di variazione del $\delta^{15}\text{N}$ così ampi (-20 a +15 ‰) da non poter offrire informazioni conclusive e comunque non contribuiscono sensibilmente all'aumento della concentrazione di nitrati nei terreni agricoli.

I nitrati provenienti da fertilizzanti sintetici e l'azoto del suolo possono quindi essere differenziati dai nitrati provenienti da deiezioni animali o domestiche usando il $\delta^{15}\text{N}$. Inoltre l'andamento di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{15}\text{N}$ osservato nel nitrato residuo durante la denitrificazione rende tali traccianti utili per differenziare il processo di diluizione (miscelamento) dalla denitrificazione, processo molto importante nel ridurre le concentrazioni di nitrati in falda. Tuttavia, è importante sottolineare, che l'utilizzo delle tecniche isotopiche non può prescindere dalla conoscenza dello schema di deflusso della falda e della geochimica delle acque sotterranee.

Campionamento per le indagini isotopiche

Le matrici ambientali su cui sono state effettuate le analisi isotopiche sono: acque sotterranee, acque superficiali, suoli, soluzione del suolo e sorgenti (fertilizzanti minerali, organici, reflui industriali/civili). La procedura di campionamento delle acque è una fase molto importante e delicata nella caratterizzazione isotopica di una matrice ambientale. In particolare, nella fase di campionamento essere sono state rispettate alcune regole fondamentali quali:

- la quantità minima di NO_3^- da misurare è pari a 100-200 μmol (6,2-12,4 mg); da ciò deriva che la quantità di campione da prelevare per l'indagine isotopica non può essere stabilita a priori, ma in seguito ad una informazione anche approssimativa della concentrazione di nitrato. In caso di mancanza di informazione, sono stati prelevati grandi volumi di campione;
- le concentrazioni di carbonio organico disciolto (DOC) e di altri anioni maggiori (i.d., Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , etc.) devono essere conosciute a priori, al fine di valutare la quantità di resina da utilizzare per il recupero dei nitrati, tenuto conto che tali anioni possono competere sui siti di scambio delle resine;

I campioni d'acqua analizzati per $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ e $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ sono stati trattati mediante la procedura descritta nel Capitolo 3 (Attività di laboratorio).

Per il campionamento dei suoli e delle sorgenti è stata seguita la medesima procedura descritta nel Capitolo 3 (Attività di campo). Il rapporto isotopico $\delta^{15}\text{N}$ nel caso dei suoli è stato determinato sul campione essiccato all'aria, mentre nel caso delle sorgenti è stato determinato sul campione liofilizzato essiccato in stufa a 60°C .

Sono stati inoltre determinati i rapporti isotopici dell'azoto e dell'ossigeno caratteristici del nitrato presente negli eluati dei suoli.

Gli eluati sono stati ottenuti dopo dibattimento di 1 h del suolo con acqua distillata (rapporto solido:liquido pari a 1:5) seguito poi da centrifugazione a 4000 giri per 30', quindi da filtrazione a $0,45\ \mu\text{m}$ e passaggio dell'eluato in colonna anionica secondo la procedura applicata per i campioni acquosi (Contributo Università pagina Progetto Nitrati <http://www.sintai.sinanet.apat.it/view/index.faces>).

Protocollo di preparazione dei campioni acquosi per la determinazione di $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ e $\delta^{18}\text{O-NO}_3$

Il protocollo di preparazione di soluzioni acquose contenenti nitrati è basato sul metodo di Silva et al. (2000) sviluppato nei laboratori dell'USGS (United States Geological Survey, Menlo Park, CA), tra i più utilizzati dalla comunità scientifica internazionale per le analisi isotopiche di N e O nei nitrati disciolti in quanto richiede una sola preparazione per l'analisi dei rapporti isotopici di azoto e ossigeno, operando una conversione chimica dei nitrati disciolti in nitrato d'argento (AgNO_3 , solido) (Chang et al., 1999; Silva et al., 2000).

In breve, il campione acquoso (es. acqua superficiale, sotterranea, estratto di suolo, scarico civile) filtrato a $0,45\ \mu\text{m}$ viene fatto passare attraverso resine a scambio anionico (Bio-Rad AG1X-X8) dalle quali il nitrato viene desorbito mediante HCl (3 M). L'eluato viene poi neutralizzato con Ag_2O e filtrato per rimuovere il precipitato AgCl.

Per l'analisi del $\delta^{15}\text{N}$ e del $\delta^{18}\text{O}$, alla soluzione di AgNO_3 viene aggiunto BaCl_2 per far precipitare le specie interferenti SO_4^{2-} e PO_4^{3-} . La soluzione viene quindi filtrata attraverso filtri di nylon per rimuovere BaSO_4 , AgCl e $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$. La soluzione rimanente viene passata attraverso una resina a scambio cationico per rimuovere l'eccesso di Ba^{2+} e di Ag^+ . Il campione viene ancora una volta neutralizzato (pH=6) con Ag_2O . Il precipitato AgCl e l'eccesso di Ag_2O sono rimossi con filtri di nylon $0,2\ \mu\text{m}$. La soluzione rimanente è liofilizzata ottenendo AgNO_3 solido, che permetterà l'analisi di $\delta^{15}\text{N}$ e del $\delta^{18}\text{O}$ mediante conversione termica ad alta temperatura in assenza di ossigeno che produce N_2 e CO, i cui rapporti isotopici vengono misurati dallo spettrometro di massa (sistema TC/EA-IRMS).

La procedura di misurazione dei rapporti isotopici dell'azoto in matrici solide avviene attraverso la metodologia di analisi definita Continuous Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry (EA-IRMS) (Carter & Borwick, 2011).

Il sistema di misurazione controllato dall'interfaccia software ISODAT fornisce in automatico dati calibrati in unità δ :

$$\delta = \frac{R_s - R_{\text{std}}}{R_{\text{std}}} - 1000 \text{ [‰]}$$

utilizzando come riferimento di normalizzazione (R_{std}), il rapporto isotopico del gas di riferimento iniettato durante la misura dello stesso campione.

Procedure QA/QC

Le procedure di QA/QC nella fase di campionamento hanno previsto la predisposizione dei protocolli di campionamento e l'uso di schede di campionamento definite a priori. Nelle schede sono state riportate tutte le informazioni necessarie ad assicurare la tracciabilità del campione prelevato (e.g., data e ora del campionamento, foto del punto di campionamento, profondità della zona filtrante del pozzo o piezometro, sistema di pompaggio, condizioni meteorologiche, etc.), i risultati delle misure dei parametri chimico-fisici effettuate in campo (Thomson & Wood, 1995). Possibili effetti di contaminazione incrociata durante le fasi di campionamento e trasporto sono stati valutati mediante la preparazione di bianchi di campo.

Le procedure di QA/QC di laboratorio per le misure isotopiche hanno previsto l'utilizzo di soluzioni acquose standard di nitrato di potassio (KNO_3), precedentemente caratterizzato isotopicamente con materiali di riferimento certificati (IAEA N1, N2, NO3, USGS-32) mediante combustione diretta dei sali realizzata da un analizzatore elementare accoppiato ad un sistema CF-IRMS (spettrometria di massa convenzionale in flusso continuo).

A valle della preparazione del campione con produzione di AgNO_3 , sono state realizzate delle prove per determinare fondo, precisione e accuratezza di diversi trattamenti di conversione del nitrato d'argento a CO_2 (o CO) ed N_2 gassosi: a) analisi di campioni di AgNO_3 mediante il sistema EA-CF-IRMS (analizzatore elementare accoppiato ad uno spettrometro di massa convenzionale in flusso continuo) per l'analisi

del $\delta^{15}\text{N}$; b) analisi di campioni di AgNO_3 mediante il sistema TC/EA-CF-IRMS (analizzatore elementare mediante conversione ad alta temperatura in assenza di ossigeno accoppiato ad uno spettrometro di massa convenzionale in flusso continuo) per l'analisi di $\delta^{18}\text{O}$.

La precisione del protocollo di preparazione di campioni acquosi, determinata come deviazione standard (1 s) delle misure di AgNO_3 ottenuto a valle del protocollo, è pari allo 0,8‰ e 1,3‰, per l'analisi del $\delta^{15}\text{N}$ e del $\delta^{18}\text{O}$, rispettivamente. L'accuratezza del protocollo, determinata come deviazione dalla pendenza 1:1 ottenuta dal confronto del metodo di combustione diretta (riferimento) e il protocollo di preparazione, è risultata essere $14,3 \pm 1,7\%$ per il $\delta^{15}\text{N}$ e $4,9 \pm 0,3\%$ per il $\delta^{18}\text{O}$.

L'affidabilità dei turni di misura e/o preparazione è stata valutata ricorrendo a campioni di controllo (Quality Check), campioni incogniti che subiscono lo stesso destino analitico di quelli da misurare ad ogni turno. I risultati raccolti per i QC costituiscono un database atto alla valutazione dell'affidabilità del turno di misura/preparazione attraverso la verifica della coerenza statistica dei QC con la serie storica dei valori osservati (procedura di Quality Assurance).

5. MODELLO DI MISCELAMENTO

5.1 Modello di miscelamento isotopico

L'approccio ISONITRATE (<http://isonitrate.brgm.fr/>) è stato il modello di riferimento, che ISPRA ha inizialmente scelto, nell'ambito della Convenzione. Tale approccio prevede la caratterizzazione isotopica di ogni sorgente in termini di $\delta^{15}\text{N}$ e/o $\delta^{18}\text{O}$ allo scopo di discriminare il contributo relativo delle stesse nelle acque superficiali e sotterranee. A tale fine, in casi particolari, accanto alla composizione isotopica dell'azoto e/o dell'ossigeno caratteristica della sorgente da cui derivano, ISONITRATE proponeva l'utilizzo dei rapporti isotopici di altri elementi in traccia che hanno un comportamento ambientale simile a quello dei nitrati e quindi possono fornire informazioni aggiuntive su alcune tipologie di sorgenti.

In particolare, la discriminazione della sorgente derivante da scarichi civili dalle altre sorgenti minerali e zootecniche richiede la misura del rapporto isotopico del Boro, $\delta^{11}\text{B}$. Tale indagine isotopica prevede il prelievo e il trattamento di quantità di acqua tali da permettere l'isolamento di una massa di boro pari a 300-500 microgrammi (metodologia analitica utilizzata dalla Seconda Università degli Studi di Napoli). La concentrazione registrata nella maggior parte dei punti di monitoraggio è risultata talmente bassa da prevedere il prelievo di quantità d'acqua troppo elevate e pertanto è stato praticamente impossibile procedere alla determinazione del terzo isotopo con la conseguente necessità di ricorrere a strumenti più complessi di elaborazione statistica dei dati isotopici.

A seguito di ciò è stato identificato, messo a punto ed applicato un modello metodologico ed interpretativo delle indagini chimico-fisiche e isotopiche effettuate nelle stazioni di monitoraggio, che ha permesso di quantificare la marcatura isotopica caratteristica delle diverse sorgenti insistenti sulle acque sotterranee e superficiali e di quantificarne i contributi in aree interessate soprattutto a sorgenti multiple.

Negli ultimi decenni, la comunità scientifica interessata a studi ecologici ha proposto diversi modelli di miscelamento (Mixing Models) isotopico per identificare i contributi delle diverse fonti di cibo nelle diete dei consumatori.

Phillips & Koch (2002) proposero di utilizzare un set di equazioni algebriche (Linear Mixing Models) per identificare tali contributi. Partendo da tali equazioni Phillips e Gregg (2001) svilupparono il modello di miscelamento ISOSOURCE in grado di restituire una serie di possibili valori di ripartizione delle fonti. La principale limitazione del modello ISOSOURCE consiste nel fatto che esso non permette di incorporare le incertezze e le variazioni che caratterizzano i dati di input (incertezza associata ai rapporti isotopici delle fonti di cibo e ai fattori di arricchimento dovuti al trasferimento lungo la catena trofica), ovvero non permette di considerare la variabilità naturale.

Al fine di superare tale limitazione, sono stati sviluppati dei nuovi modelli di miscelamento isotopico quali ad esempio il MixSIR (Moore and Semmens, 2008) e il SIAR (Parnell, 2008; Parnell et al., 2010). Entrambi i modelli, considerati di nuova generazione, sono basati sulla risoluzione di un sistema di equazioni lineari indeterminato mediante l'utilizzo di tecniche di statistica Bayesiana avanzata per identificare i contributi proporzionali delle fonti di cibo utilizzate dagli organismi. I modelli Bayesiani restituiscono i valori dei contributi proporzionali sotto forma di distribuzione di probabilità (descrittori di tendenza centrale e intervalli di confidenza) (Moore et al., 2006; Moore and Semmens, 2008; Jackson et al., 2009; Parnell et al., 2010; Fry, 2013).

Essi consentono di introdurre oltre che le incertezze legate ai dati di input anche eventuali informazioni disponibili a priori, rappresentandoli in maniera più realistica.

Tali modelli basati sulla statistica Bayesiana sono in continua evoluzione, e negli ultimi anni hanno visto alcune applicazioni anche ai problemi ambientali, quali appunto la definizione dell'apporto di nitrati nelle acque (Xue et al. 2009, 2014).

È necessario evidenziare che tutti i modelli di miscelamento isotopico sono soggetti ad alcune limitazioni quali:

- le sorgenti devono essere caratterizzate da intervalli isotopici il più possibile diversi tra loro; più gli intervalli isotopici sono simili minore è la potenza del modello nel discriminare le sorgenti
- in molti casi è necessario operare dei raggruppamenti a priori al fine di limitare l'incertezza delle soluzioni probabilistiche (e ciò è possibile solo avendo una conoscenza approfondita del sistema indagato)
- la qualità dei dati di ingresso deve essere precisa e accurata
- l'utilizzo di informazioni a priori nei modelli che applicano la statistica Bayesiana può portare a risultati incerti, a seconda della natura dei dati di input (Moore and Semmens, 2008).

5.2 Elaborazione con il modello di miscelamento isotopico SIAR

ISPRA ha identificato, messo a punto ed applicato il modello di miscelamento isotopico SIAR, che ha permesso di quantificare la marcatura isotopica caratteristica delle diverse sorgenti insistenti sulle acque

sotterranee e superficiali e di quantificarne i contributi in aree interessate soprattutto da sorgenti multiple. Esso è liberamente accessibile on-line ed è piuttosto semplice nel suo utilizzo (<http://cran.r-project.org/web/packages/siar/index.html>).

In generale, nel caso di presenza di nitrati nelle acque potenzialmente attribuibile a sorgenti multiple si definisce un sistema di equazioni:

$$\delta^{15}N_{mix} = f_1 \times (\delta^{15}N_1 + \varepsilon_1) + f_2 \times (\delta^{15}N_2 + \varepsilon_2) + f_3 \times (\delta^{15}N_3 + \varepsilon_3) + f_4 \times (\delta^{15}N_4 + \varepsilon_4)$$

$$\delta^{18}O_{mix} = f_1 \times (\delta^{18}O_1 + \gamma_1) + f_2 \times (\delta^{18}O_2 + \gamma_2) + f_3 \times (\delta^{18}O_3 + \gamma_3) + f_4 \times (\delta^{18}O_4 + \gamma_4)$$

$$1 = f_1 + f_2 + f_3 + f_4$$

dove:

- i pedici 1, 2, 3, 4 si riferiscono alle sorgenti individuate
- f_i rappresentano il contributo percentuale di ciascuna sorgente al campione d'acqua
- $\delta^{15}N_i$ e $\delta^{18}O_i$ sono i rapporti isotopici delle sorgenti
- $\delta^{15}N_{mix}$ e $\delta^{18}O_{mix}$ sono i rapporti isotopici dei campioni di acqua
- ε_i e γ_i rappresentano i fattori di correzione (ovvero gli arricchimenti che gli isotopi possono subire a seguito dei processi ambientali in cui sono coinvolti)

I risultati dell'applicazione del modello rappresentano delle distribuzioni di probabilità (Figura 5.1) che, in questo caso, sono descritti da indicatori di tendenza centrale e dai rispettivi intervalli di confidenza. Tra i vari descrittori statistici si è scelto di utilizzare il valore della MODA ovvero il valore più frequente. Generalmente ad esso non è associabile un tipo di incertezza specifico ma è possibile descrivere un intervallo di variazione all'interno del quale è possibile determinare il valore più probabile.

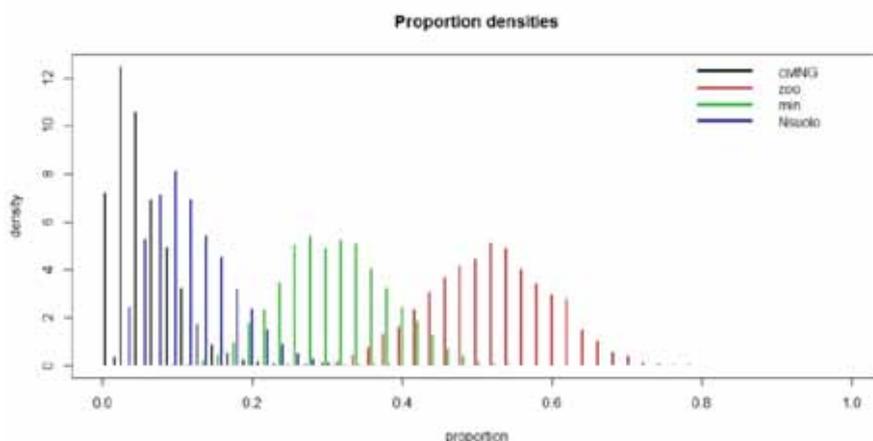


Figura 5.1 – Esempio di distribuzione di probabilità; reflui civili non trattati (*civING*), reflui zootecnici (*zoo*), fertilizzanti (*min*), azoto naturalmente presente nei suoli (*Nsuolo*).

Il modello SIAR restituisce, come già esposto precedentemente, la funzione di distribuzione di probabilità della presenza di nitrato derivante da ciascuna sorgente in acqua (massa di nitrato attribuibile a una specifica sorgente/massa di nitrato totale). Per ottenere ciò è necessario:

- ipotizzare il numero di sorgenti presenti nella miscela;
- stimare i valori di marcatura isotopica delle sorgenti con le relative incertezze;
- stimare, con le relative incertezze, i fattori di correzione da applicare ai valori del delta isotopico di N e O delle sorgenti;
- misurare il valore del $\delta^{15}N$ e $\delta^{18}O$ dei nitrati disciolti nelle acque da apporzonare;
- stimare le pressioni insistenti nell'area in cui ricade il punto di monitoraggio.

Le sorgenti individuate ai fini dell'applicazione del modello di miscelamento isotopico sono: nel caso delle acque sotterranee, fertilizzanti minerali, reflui zootecnici, reflui civili non depurati e azoto naturalmente presente nei suoli; nel caso delle acque superficiali, fertilizzanti minerali, reflui zootecnici, scarichi civili depurati e azoto naturalmente presente nelle acque.

Come verrà esposto in seguito, la maggior parte delle sorgenti è stata caratterizzata isotopicamente per via sperimentale.

In particolare, le analisi condotte sugli eluati dei suoli superficiali e profondi relativi all'area di bianco hanno permesso di valutare il valore di fondo del nitrato derivante dai processi naturali a carico dell'azoto nel suolo. In effetti ai fini di tale elaborazione, si è considerata oltre all'area prescelta di "bianco" in Piemonte, anche i risultati ottenuti sugli eluati dei suoli definibili "nudi", cioè che non avevano subito trattamenti minerali e/o zootecnici da almeno 8 mesi e che sono risultati simili ai dati ottenuti per l'area di "bianco" piemontese (non sono state trovate differenze statisticamente significative ad un livello di confidenza del 95%). Sono stati quindi considerati suoli in Emilia Romagna, FVG e Veneto ottenendo una concentrazione media di nitrato nei suoli "nudi", rappresentativa del valore di fondo da assumere nelle successive analisi, ed i relativi rapporti isotopici dell'azoto e dell'ossigeno.

Nel caso della definizione dell'azoto naturalmente presente nelle acque sono stati elaborati i dati delle acque superficiali analizzati sempre nell'area di "bianco" piemontese.

La determinazione dei fattori di correzione, da applicare agli intervalli dei rapporti isotopici delle sorgenti, è stata ottenuta analizzando gli eluati dei suoli caratterizzati da trattamenti specifici (fertilizzazione minerale o zootecnica). Il confronto tra i risultati ottenuti "ante" e "post" trattamento (fertilizzazione) ha consentito di quantificare il conseguente frazionamento azoto isotopico subito dai composti azotati in tali suoli.

In particolare, sono stati elaborati i risultati provenienti dalle misure isotopiche sugli eluati di:

- suoli minerali, prelevati in Piemonte, Friuli Venezia Giulia ed Emilia Romagna, per ricavare i fattori di correzione delle sorgenti minerali;
- suoli zootecnici, prelevati in Lombardia, Emilia Romagna, Veneto e Friuli Venezia Giulia per ricavare i fattori di correzione delle sorgenti zootecniche.

Intervalli isotopici delle sorgenti

I valori dei rapporti isotopici di azoto e ossigeno delle sorgenti di nitrato che insistono sulle aree di studio selezionate per il presente progetto sono riportati nella Tabella 5.1.

Tabella 5.1 – Valori isotopici dell'azoto e dell'ossigeno delle sorgenti selezionate

| Sorgenti | $\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$ | Dev.st $\delta^{15}\text{N}$ | $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ | Dev.st $\delta^{18}\text{O}$ |
|----------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| CivING | 1,0 | 4,5 | 0,0 | 5,0 |
| CivUSC | 19,9 | 8,7 | 2,3 | 5,5 |
| ZOO | 10,6 | 2,5 | 0,0 | 5,0 |
| MIN | 0,1 | 2,2 | 0,0 | 5,0 |
| Nsuolo | 1,8 | 2,8 | 4,5 | 6,0 |
| Nacqua | 2,1 | 2,1 | 1,6 | 1,5 |

CivING=acque reflue civili in ingresso al depuratore ($\delta^{15}\text{N}$ è stato determinato sperimentalmente su 8 campioni più due dati ricavati dalla letteratura Roger, 2003 e relativi a due fosse settiche; $\delta^{18}\text{O}$ è stato ricavato dalla letteratura, Xue, 2009 e bibliografia citata in esso)

CIVUSC= acque reflue civili in uscita dal depuratore ($\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ sono stati determinati sperimentalmente su 8 campioni)

ZOO=reflui zootecnici($\delta^{15}\text{N}$ è stato determinato sperimentalmente su 8 campioni; $\delta^{18}\text{O}$ è stato ricavato dalla letteratura, Xue, 2009 e bibliografia citata in esso)

MIN=fertilizzanti minerali ($\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ sono stati ricavati dalla letteratura più due campioni determinati sperimentalmente per l'azoto)

Nsuolo=azoto naturalmente presente nei suoli ($\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ sono stati ricavati dalla letteratura)

Nacqua=azoto naturalmente presente nelle acque superficiali ($\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ sono stati determinati sperimentalmente su 6 campioni)

I dati ottenuti per l'isotopo dell'azoto dalle analisi sperimentali (Figura 5.2) condotte durante il presente studio sono risultati coerenti con i dati riportati in letteratura e mostrati in Figura 5.3.

Al fine di rendere statisticamente più robusto l'intervallo dei valori caratterizzante sia la sorgente "fertilizzanti minerali" che la sorgente "azoto dei suoli", si è deciso di utilizzare gli intervalli isotopici ricavati dalla letteratura. I dati determinati sperimentalmente sono risultati concordi ai dati di letteratura. Inoltre, in letteratura non si è trovato (se non in pochissimi lavori) la differenziazione isotopica caratteristica dei reflui civili non ancora depurati da quelli caratteristici degli scarichi trattati in impianto di depurazione. Nel presente studio si è deciso di discriminare i due, e le analisi condotte hanno evidenziato che i re-

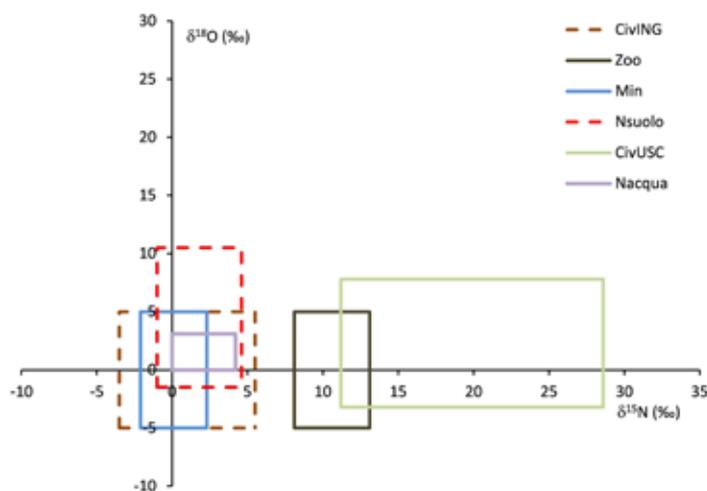


Figura 5.2 – Intervalli isotopici del $\delta^{15}\text{N}$ e del $\delta^{18}\text{O}$ relativi alle sorgenti e determinati sperimentalment

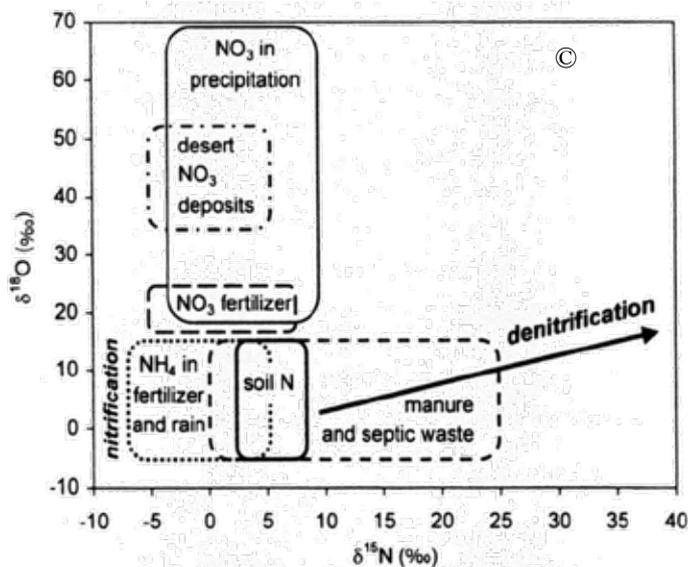


Figura 5.3– Intervalli isotopici del $\delta^{15}\text{N}$ e del $\delta^{18}\text{O}$ riportati in letteratura

sono rappresentati dai pesi da attribuire alle sorgenti (assegnabili in un intervallo da 0,01 a 1). Nel caso delle sorgenti agricole (zootecnia e fertilizzanti minerali) sono state stimate le proporzioni tra le due sorgenti sulla base delle pressioni specifiche presenti nei comuni in cui ricadono i punti di monitoraggio delle acque, tale scelta è basata sull'assunzione che il principale impatto sia legato a fenomeni di ruscellamento e pertanto direttamente ascrivibile alle aree limitrofe al punto di monitoraggio stesso. Nel caso della sorgente civile si è tenuto conto sia della tipologia di regime idrico dei corsi d'acqua monitorati (ovvero rogge e canali di scolo, torrenti e fiumi) sia del tipo di scarico puntuale incidente sui corsi d'acqua (nelle rogge e canali di scolo si è assunta l'assenza di scarichi civili, nei torrenti la presenza di scarichi da piccoli/medi impianti di depurazione e nei fiumi l'incidenza di impianti di grandi dimensioni), il peso assegnato al bianco rappresenta invece un valore medio calcolato dal dato di concentrazione del valore di fondo misurato nell'area di bianco.

Per quanto riguarda l'isotopo dell'ossigeno, i dati riportati nella Tabella 5.1 sono stati ottenuti sperimentalmente sia per le sorgenti civili in uscita dagli impianti di depurazione, sia per l'azoto naturalmente presente nei suoli e nelle acque; nel caso delle altre sorgenti caratterizzate da un contenuto trascurabile della forma nitrica dell'azoto, i dati dell'ossigeno sono stati calcolati partendo dall'assunzione che in fase di nitrificazione sono coinvolti due atomi di ossigeno dell'acqua (intervallo isotopico di caratterizzazione $-12\text{‰} \div -8\text{‰}$) e uno dell'aria ($23,5\text{‰}$).

flui civili in ingresso presentano un $\delta^{15}\text{N}$ minore rispetto ai reflui in uscita. Tale differenza ha permesso di valutare la presenza di azoto di origine civile nelle acque sotterranee mediante la marcatura isotopica dei reflui civili non trattati (CivING) e nelle acque superficiali mediante la marcatura isotopica degli scarichi civili trattati (CivUSC).

Nel caso dei reflui civili non trattati (CivING) gli intervalli isotopici dell'azoto e dell'ossigeno del nitrato sono risultati sovrapposti a quelli dei fertilizzanti minerali ed a quelli del nitrato naturalmente presente nei suoli.

Tali sovrapposizioni hanno reso necessario introdurre nel modello di miscelamento isotopico delle informazioni a priori ovvero una stima delle pressioni insistenti sull'area di monitoraggio, al fine di ridurre la variabilità delle distribuzioni di probabilità ottenute alla fine del processo di calcolo. In particolare la stima delle pressioni è stata ottenuta calcolando la distribuzione dei carichi di azoto per ettaro di superficie a specifica destinazione d'uso.

Gli intervalli definiti per gli scarichi civili trattati (CivUSC) sono risultati essere sovrapposti agli intervalli definiti per le sorgenti zootecniche. Gli intervalli relativi ai fertilizzanti minerali sono risultati anch'essi sovrapposti a quelli relativi all'azoto naturalmente presente nelle acque superficiali, pertanto anche nel caso delle acque superficiali si è deciso di utilizzare le informazioni a priori relative alla stima delle pressioni.

I dati di input necessari per l'applicazione del modello di apportionamento alle acque superficiali cioè le condizioni a priori dell'elaborazione statistica bayesiana

Definizione dei fattori di correzione

Nella Tabella 5.2 sono riportate le tipologie di suolo indagate nelle aree di tarature e i relativi tassi di applicazione dei fertilizzanti utilizzati, mentre nella Tabella 5.3 sono riportati i valori medi dei fattori di arricchimento e le relative deviazioni standard.

Tabella 5.2 - Tipologie di suolo indagate nelle aree di tarature e i relativi tassi di applicazione dei fertilizzanti utilizzati

| t0 | prof | concim | t1 | prof | concim | Minerale | Zootecnico | t2 | prof | concim | Minerale | Zootecnico | fanghi digestato |
|-----------|------|--------------|-----------|------|--------------|---|-----------------------|-----------|------|--------------|--------------|--------------|------------------|
| ISPRA1003 | sup | bianco | | | | | | | | | | | |
| ISPRA1004 | prof | bianco | | | | | | | | | | | |
| ISPRA1001 | sup | terreno nudo | ISPRA1005 | sup | Minerale | N-R4 | | | | | | | |
| ISPRA1002 | prof | terreno nudo | ISPRA1006 | prof | Minerale | | | | | | | | |
| | | | ISPRA3001 | prof | Zootecnica | | bovino (234KgN/ha) | ISPRA3001 | prof | Minerale | urea | | |
| | | | ISPRA3002 | sup | Zootecnica | | | ISPRA3002 | sup | Minerale | (161 kN/ha) | | |
| ISPRA3003 | sup | terreno nudo | ISPRA3003 | sup | Miner e Zoot | urea | bovino | | | | | | |
| ISPRA3004 | prof | terreno nudo | ISPRA3004 | prof | Miner e Zoot | (166kgN/ha) | (35KgN/ha) | | | | | | |
| ISPRA5001 | sup | terreno nudo | ISPRA5005 | sup | Minerale | urea | | ISPRA5013 | sup | Fanghi | | | 0,6 t ss/ha |
| ISPRA5002 | prof | terreno nudo | ISPRA5006 | prof | Minerale | (138 kgN/ha) | | ISPRA5014 | prof | Fanghi | | | |
| ISPRA5003 | sup | terreno nudo | ISPRA5007 | sup | Minerale | urea | | | | | | | |
| ISPRA5004 | prof | terreno nudo | ISPRA5008 | prof | Minerale | (184kgN/ha) | | | | | | | |
| | | | ISPRA5009 | sup | Minerale | urea (897 kgN/ha) | | ISPRA5011 | sup | Digestato | | | 400 q/ha |
| | | | ISPRA5010 | prof | Minerale | NH ₄ NO ₃ (805 kgN/ha) | | ISPRA5012 | prof | Digestato | | | |
| ISPRA6001 | sup | terreno nudo | ISPRA6001 | sup | Zootecnica | | bufalino | | | | | | |
| ISPRA6002 | prof | terreno nudo | ISPRA6002 | prof | Zootecnica | | (85kgN/ha) | | | | | | |
| ISPRA6003 | sup | terreno nudo | ISPRA6003 | sup | Minerale | NH ₄ NO ₃ | | | | | | | |
| ISPRA6004 | prof | terreno nudo | ISPRA6004 | prof | Minerale | (130 kgN/ha) | | | | | | | |
| ISPRA6007 | sup | terreno nudo | ISPRA6007 | sup | Zootecnica | | bovino | | | | | | |
| ISPRA6008 | prof | terreno nudo | ISPRA6008 | prof | Zootecnica | | (114kgN/ha) | | | | | | |
| ISPRA8001 | sup | terreno nudo | ISPRA8001 | sup | Miner e Zoot | Nslow | bovino | | | | | | |
| ISPRA8002 | prof | terreno nudo | ISPRA8002 | prof | Miner e Zoot | (152 kgN/ha) | (600 kgN/ha) | | | | | | |
| | | | ISPRA8003 | sup | Miner | DAP | | ISPRA8003 | sup | Miner e Zoot | urea | suino | |
| | | | ISPRA8004 | prof | Miner | | | ISPRA8004 | prof | Miner e Zoot | (138 kgN/ha) | (288 KgN/ha) | |

Tabella 5.3 - Fattori di arricchimento relativi alle varie sorgenti

| Sorgente | δ ¹⁵ N(‰) | Dev.st δ ¹⁵ N | δ ¹⁸ O(‰) | Dev.st δ ¹⁸ O |
|----------|----------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
| CivING | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| CivUSC | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| ZOOT | 2,7 | 0,2 | 0,0 | 0,0 |
| MIN | 5,0 | 1,0 | 0,0 | 0,0 |
| Nsuolo | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Nacqua | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

Il fattore di arricchimento (ε) è stato calcolato risolvendo l'equazione:

$$\delta^{15}N_{mix} = f_1 \times (\delta^{15}N_1 + \epsilon_1) + f_2 \times (\delta^{15}N_2)$$

tenuto conto che si conoscono i rapporti isotopici delle sorgenti (fertilizzante minerale e Nsuolo nel caso dei suoli minerali, e refluo zootecnico e Nsuolo nel caso dei suoli zootecnici), le frazioni *f* (calcolati in base alla quantità di fertilizzante utilizzata e alla quantità di nitrato derivante dalle trasformazioni dell'azoto naturalmente presente nel suolo) e i rapporti isotopici del nitrato presente nell'eluato quale prodotto dei processi di trasformazione dell'azoto immesso come sorgente.

Nel caso delle sorgenti civili e dell'azoto naturalmente presente nelle acque e nei suoli sono stati attribuiti dei fattori di correzione pari a zero. Nello specifico nel caso dei reflui civili non trattati (CivING) si è assunto che fenomeni di volatilizzazione dell'ammoniaca (principale processo che può indurre arricchimento isotopico nel substrato) possano essere trascurati dato che le eventuali perdite dai sistemi fognari piuttosto che la diffusione dalle vasche settiche avvengono direttamente nel sottosuolo. Nel caso degli

scarichi civili trattati (CivUSC), i processi di trattamento generano già arricchimento nel nitrato prodotto; nel caso dell'azoto naturalmente presente nelle acque superficiali e nei suoli il rapporto isotopico attribuito alla sorgente registra già i fattori di arricchimento derivanti dalle reazioni di formazione di nitrato. Diversamente, nel caso dei suoli il contributo del fondo (denominato Nsuolo) è stato valutato, come già detto precedentemente, elaborando i risultati ottenuti dalle analisi degli eluati dei suoli superficiali e profondi relativi all'area di bianco e dei suoli definibili "nudi", la concentrazione media di nitrato negli eluati è pari a $5,1 \pm 2,0$ mg/l, l'intervallo isotopico è stato calcolato dai dati di letteratura ed è per il $\delta^{15}\text{N}$ pari a $1,8 \pm 2,8$ ‰ e per il $\delta^{18}\text{O}$ pari a $4,5 \pm 6,0$ ‰). I dati ottenuti sono stati utilizzati come dati di ingresso al modello di miscelamento isotopico per la valutazione dell'apportamento del nitrato nelle acque sotterranee.

Nel caso delle acque superficiali il contributo del fondo (denominato Nacqua) è stato valutato dall'analisi delle acque superficiali monitorate nell'area di bianco (area di taratura ricadente nel comune di Mongrando, Piemonte), da cui è stato calcolato il valore medio della concentrazione di nitrato ovvero 3 ± 1 mg/l e

la sua impronta isotopica ($\delta^{15}\text{N}=2,1 \pm 2,1$ ‰ e $\delta^{18}\text{O}=1,6 \pm 1,5$ ‰). I dati ottenuti sono stati utilizzati come dati di ingresso al modello di miscelamento isotopico per la valutazione dell'apportamento del nitrato nelle acque superficiali. Il modello SIAR utilizza i fattori di correzione, per costruire un dominio isotopico entro cui devono cadere i dati isotopici dei campioni d'acqua da apportare. In base alla regola definizione di fattore di arricchimento, secondo la quale il nitrato è generalmente arricchito rispetto all'azoto reagente, i fattori di correzione andranno sommati algebricamente al rapporto isotopico della sorgente e le loro incertezze propagate. La rielaborazione degli intervalli isotopici corretti delle sorgenti è rappresentata nella Figura 5.4.

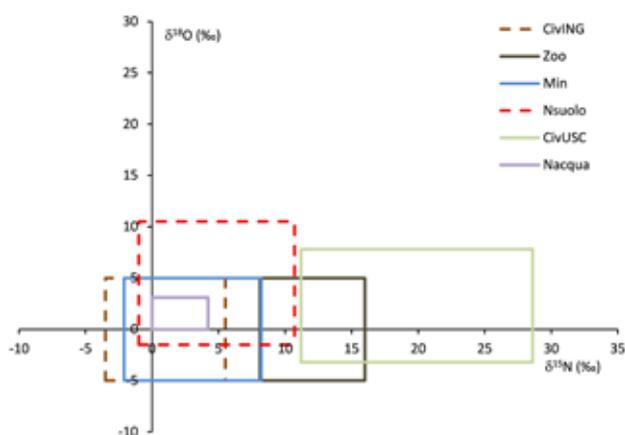


Figura 5.4 - Intervalli isotopici corretti del $\delta^{15}\text{N}$ e del $\delta^{18}\text{O}$ relativi alle sorgenti

6. RISULTATI

6.1 Risultati Indice SPEC

I risultati ottenuti elaborando i carichi di azoto (pressioni) sulle porzioni di superficie comunale a diversa copertura (SAU e URB) sono stati poi normalizzati alla superficie comunale totale (capitolo 2). E' possibile notare la variazione dell'indice SPEC, cioè l'HI totale, in un intervallo di valori compreso tra 0 e 13,56. Nella Tabella 6.1 sono riportati i principali descrittori statistici riferiti agli HI totali ottenuti per singola Regione e all'intero insieme degli HI totali.

Tabella 6.1 - *Principali descrittori statistici delle popolazioni di HI totale*

| | | |
|------------------------------|-----------|-------|
| Piemonte | N° comuni | 1206 |
| | Val. min | 0 |
| | Val. max | 6,76 |
| | media | 1,50 |
| | mediana | 0,74 |
| Lombardia | N° comuni | 1544 |
| | Val. min | 0 |
| | Val. max | 13,56 |
| | media | 2,32 |
| | mediana | 1,64 |
| Emilia Romagna | N° comuni | 348 |
| | Val. min | 0 |
| | Val. max | 4,05 |
| | media | 1,70 |
| | mediana | 1,59 |
| Veneto | N° comuni | 581 |
| | Val. min | 0 |
| | Val. max | 6,72 |
| | media | 2,72 |
| | mediana | 3,00 |
| Friuli Venezia Giulia | N° comuni | 218 |
| | Val. min | 0 |
| | Val. max | 6,48 |
| | media | 2,07 |
| | mediana | 2,09 |
| Totale | N° comuni | 3897 |
| | Val. min | 0 |
| | Val. max | 13,56 |
| | media | 2,06 |
| | mediana | 1,5 |

I valori dell'indice SPEC che si ottengono seguono una distribuzione asimmetrica spostata verso i valori bassi. Alla luce di tali risultati, sono state pertanto definite cinque classi di valori e rispettivamente:

- $HI_{tot} = 0$ (minimo)
- $0 < HI_{tot} < 1$ (basso)
- $1 \leq HI_{tot} < 2$ (medio)
- $2 \leq HI_{tot} < 3$ (alto)
- $HI_{tot} \geq 3$ (elevato)

Per quanto riguarda la distribuzione della percentuale di superficie territoriale rispetto alla ripartizione nelle differenti classi, i risultati ottenuti sono rappresentati nella Tabella 6.2.

Come è possibile notare la maggior parte della superficie per tutte le regioni è caratterizzata da un basso indice di pericolo di impatto.

Tabella 6.2 - Percentuale di territorio associata a ciascuna classe di pericolo

| Classi | Percentuale di territorio ricadente nelle differenti classi di pericolo | | | | |
|---------|---|-----------|----------------|--------|-----------------------|
| | Piemonte | Lombardia | Emilia Romagna | Veneto | Friuli Venezia Giulia |
| Minimo | 21 | 4 | 0 | 1 | 10 |
| Basso | 37 | 41 | 32 | 27 | 44 |
| Medio | 10 | 14 | 30 | 15 | 8 |
| Alto | 7 | 12 | 28 | 16 | 12 |
| Elevato | 25 | 29 | 10 | 41 | 26 |

Nella Tabella 6.3 sono riportati i risultati ottenuti per ciascuna regione dall'elaborazione dei dati relativi al contributo delle varie sorgenti attraverso gli indici parziali all'indice totale.

Tabella 6.3 - Ripartizione percentuale del territorio regionale in base al contributo delle sorgenti

| contributo delle sorgenti* | % superficie | | | | | |
|----------------------------|-------------------|----------|-----------|-----------------|---------|-----------------------|
| | intero territorio | Piemonte | Lombardia | Emilia Romagna | Veneto | Friuli Venezia Giulia |
| contributo misto | 40 | 25 | 51 | 43 | 45 | 32 |
| zootecnico prevalente | 10 | 21 | 10 | 5 | 2 | 7 |
| minerale prevalente | 39 | 29 | 26 | 52 | 48 | 49 |
| fanghi prevalente | assente** | assente | assente | assente | assente | assente |
| civile prevalente | 12 | 24 | 13 | trascurabile*** | 5 | 12 |

*prevalente: sorgente singola ovvero una percentuale di contributo $\geq 75\%$ dell'indice totale

**assente: non presente come sorgente singola

***trascurabile: presente con un contributo $\leq 0,5\%$

Dall'analisi dei dati ottenuti è risultato che i contributi derivanti dalla presenza di sorgenti multiple e di sorgente minerale prevalente sembrano essere, quelli maggiormente significativi. Nonostante ciò, l'utilizzo dello strato informativo Copernicus HRL Imperviousness del 2012 per il calcolo della pressione civile, ha permesso di evidenziare la presenza di percentuali non trascurabili di territorio caratterizzato da un contributo prevalentemente civile; tale evidenza è stata riscontrata in tutte le regioni ad eccezione dell'Emilia Romagna. Per l'intera area di studio il contributo civile prevalente, derivante dalla presenza di aree urbanizzate, interessa una superficie pari al 12%.

In Tabella 6.4 è rappresentata la percentuale di superficie regionale ascrivibile alle diverse sorgenti in riferimento alla pericolosità. Come è possibile notare il contributo civile prevalente è sempre legato ad aree comunali caratterizzate da basso pericolo da nitrati in Piemonte, Lombardia, Veneto e Friuli Venezia Giulia, mentre solo in Lombardia una percentuale molto limitata della superficie comunale si colloca anche tra le aree di media pericolosità.

Tabella 6.4 - Caratteristiche di distribuzione dei comuni nelle classi di pericolo

| | contributo delle sorgenti* | % superficie | | | | |
|------------------|----------------------------|--------------|-----------|--------------|-----------|-----------|
| | | minimo | basso | medio | alto | elevato |
| Piemonte | Superficie totale | 21 | 37 | 10 | 7 | 25 |
| | contributo misto | | 4 | 4 | 3 | 8 |
| | zootecnico prevalente | | 19 | 1 | 0,5 | 1 |
| | minerale prevalente | | 5 | 5 | 3 | 16 |
| | civile prevalente | | 9 | assente | 0,5 | assente |
| Lombardia | Superficie totale | 4 | 41 | 14 | 12 | 29 |
| | contributo misto | | 14 | 8 | 8 | 21 |
| | zootecnico prevalente | | 7 | trascurabile | assente | 3 |
| | minerale prevalente | | 10 | 6 | 3 | 5 |
| | fanghi prevalente | | assente | assente | assente | assente |
| | civile prevalente | | 10 | assente | 1 | assente |

| | contributo delle sorgenti* | % superficie | | | | |
|------------------------------|----------------------------|--------------|--------------|-----------|--------------|-----------|
| | | minimo | basso | medio | alto | elevato |
| Emilia Romagna | Superficie totale | 0 | 32 | 30 | 28 | 10 |
| | contributo misto | | 11 | 15 | 15 | 2 |
| | zootecnico prevalente | | 2 | 3 | trascurabile | assente |
| | minerale prevalente | | 19 | 12 | 13 | 8 |
| | fanghi prevalente | | assente | assente | assente | assente |
| | civile prevalente | | trascurabile | assente | assente | assente |
| Veneto | Superficie totale | 1 | 27 | 15 | 16 | 41 |
| | contributo misto | | 9 | 7 | 6 | 23 |
| | zootecnico prevalente | | 2 | assente | assente | assente |
| | minerale prevalente | | 12 | 8 | 10 | 18 |
| | fanghi prevalente | | assente | assente | assente | assente |
| | civile prevalente | | 4 | assente | assente | assente |
| Friuli Venezia Giulia | Superficie totale | 10 | 44 | 8 | 12 | 26 |
| | contributo misto | | 13 | 3 | 7 | 8 |
| | zootecnico prevalente | | 7 | assente | assente | assente |
| | minerale prevalente | | 21 | 5 | 5 | 18 |
| | fanghi prevalente | | assente | assente | assente | assente |
| | civile prevalente | | 3 | assente | assente | assente |

*prevalente: sorgente singola ovvero una percentuale di contributo $\geq 75\%$ dell'indice totale

**assente: non presente come sorgente singola

***trascurabile: presente con un contributo $\leq 0,5\%$

Le potenzialità dell'indice SPEC rispetto alla capacità di descrivere non solo il grado di pericolo d'impatto sull'acquifero, ma anche di associare ad esso il potenziale contributo delle diverse sorgenti sono confermate dalle elaborazioni condotte.

Il confronto tra la ripartizione territoriale condotta mediante l'applicazione dell'indice SPEC e i dati del monitoraggio dei nitrati in falda, così come mostrato nella Tabella 6.5, evidenzia la presenza delle "aree impattate" (comuni caratterizzati da una concentrazione di nitrato nelle acque maggiore di 45 mg/l calcolata come il 90° percentile delle concentrazioni medie relative ai punti di monitoraggio ricadenti in ciascun comune) principalmente nella classe ad alta ed elevata pericolosità.

Si può inoltre osservare che alcune "aree impattate" ricadono nelle classi a basso pericolo, ma certamente in misura minore.

Tabella 6.5 - Caratteristiche di distribuzione delle "aree impattate" da nitrati nelle classi di pericolo

| Classi | N° aree impattate ricadenti nelle classi di pericolo | | | | |
|--------------------|--|-----------|----------------|-----------|-----------------------|
| | Piemonte | Lombardia | Emilia Romagna | Veneto | Friuli Venezia Giulia |
| Minimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Basso | 2 | 1 | 1 | 3 | 0 |
| Medio | 3 | 1 | 18 | 2 | 0 |
| Alto | 5 | 0 | 13 | 1 | 1 |
| Elevato | 32 | 10 | 4 | 10 | 5 |
| Totale aree | 42 | 12 | 36 | 16 | 6 |

Nella Tabella 6.6 è riportato il numero di aree impattate per ciascuna classe ripartito sulla base dei contributi delle sorgenti determinati con l'indice SPEC.

Tabella 6.6 - Distribuzione regionale delle "aree impattate" da nitrati nelle classi di pericolo relative ai contributi delle sorgenti

| Regione | Contributo delle sorgenti alle aree impattate | Pericolo | | | | |
|------------------------------|---|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| | | minimo | basso | medio | alto | elevato |
| Piemonte | Aree impattate | 0 | 2 | 3 | 5 | 32 |
| | contributo misto | | 0 | 2 | 2 | 10 |
| | zootecnico prevalente | | 2 | 0 | 1 | 2 |
| | minerale prevalente | | 0 | 1 | 2 | 20 |
| | civile prevalente | | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Lombardia | Aree impattate | 0 | 1 | 1 | 0 | 10 |
| | contributo misto | | 0 | 0 | 0 | 5 |
| | zootecnico prevalente | | 0 | 0 | 0 | 4 |
| | minerale prevalente | | 0 | 1 | 0 | 1 |
| | fanghi prevalente | | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | civile prevalente | | 1 | 0 | 0 | 0 |
| Emilia Romagna | Aree impattate | 0 | 1 | 18 | 13 | 4 |
| | contributo misto | | 0 | 11 | 6 | 1 |
| | zootecnico prevalente | | 0 | 3 | 1 | 0 |
| | minerale prevalente | | 1 | 4 | 6 | 3 |
| | fanghi prevalente | | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | civile prevalente | | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Veneto | Aree impattate | 0 | 3 | 2 | 1 | 10 |
| | contributo misto | | 2 | 0 | 1 | 7 |
| | zootecnico prevalente | | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | minerale prevalente | | 0 | 2 | 0 | 3 |
| | fanghi prevalente | | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | civile prevalente | | 1 | 0 | 0 | 0 |
| Friuli Venezia Giulia | Aree impattate | 0 | 0 | 0 | 1 | 5 |
| | contributo misto | | 0 | 0 | 1 | 2 |
| | zootecnico prevalente | | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | minerale prevalente | | 0 | 0 | 0 | 3 |
| | fanghi prevalente | | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | civile prevalente | | 0 | 0 | 0 | 0 |

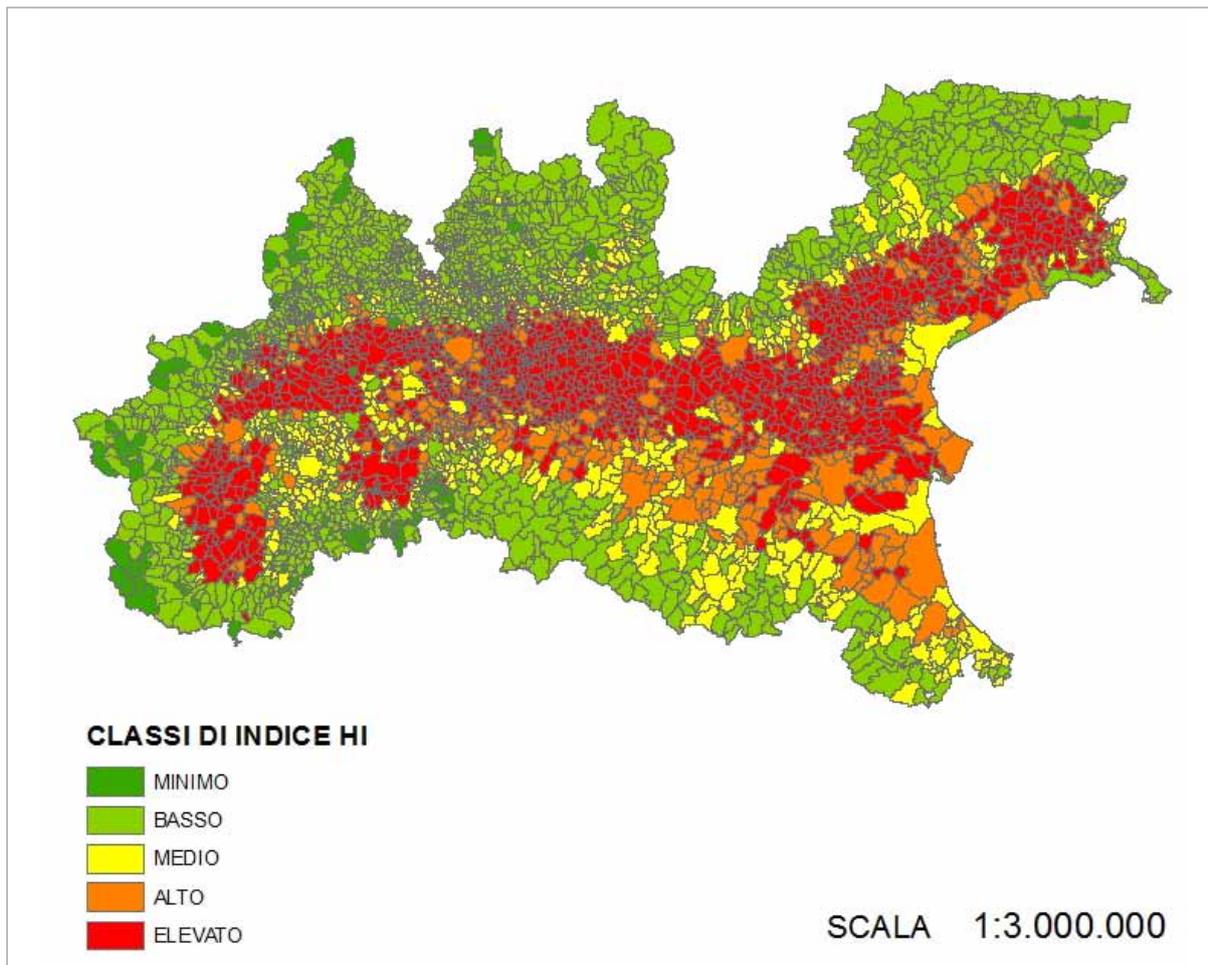


Figura 6.1 - Rappresentazione cartografica dei risultati ottenuti in base all'applicazione dell'indice SPEC

6.2 Risultati Metodo isotopico

Aree di taratura-acque sotterranee

La classificazione chimica permette di distinguere varie tipologie di acque sulla base dell'interazione acqua-roccia. Generalmente la classificazione delle acque utilizza le concentrazioni delle principali specie ioniche Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . In particolare i diagrammi di Piper permettono di visualizzare le composizioni dei cationi e degli anioni di molti campioni su un unico grafico, in cui sono immediatamente distinguibili i principali raggruppamenti e/o possibili trends evolutivi.

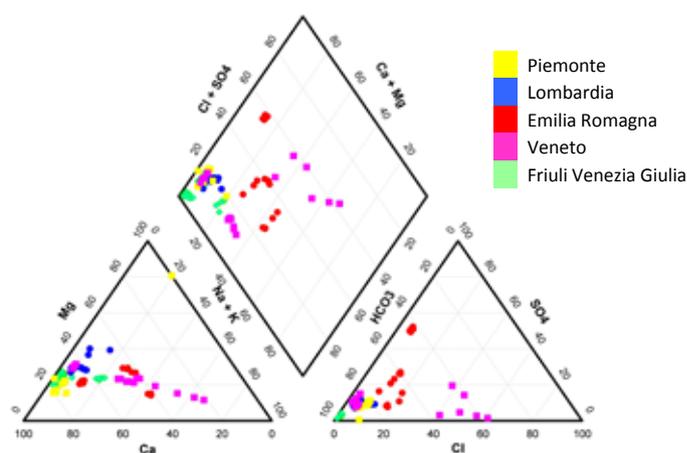


Figura 6.2 - Diagramma di Piper delle acque sotterranee relative alle aree di taratura

Nella Figura 6.2 è riportato il diagramma di Piper costruito per le acque di taratura.

Le acque di Piemonte, Friuli Venezia Giulia e Lombardia mostrano una *facies* idrochimica spiccatamente bicarbonato-alcantino terrosa laddove le acque della Emilia Romagna e Veneto mostrano chimismi misti che evidenziano, in modo particolare per le acque del Veneto una chiara deriva verso termini clorurato sodici.

Anche in base all'ambiente ossido-riduttivo, si evidenzia una distinzione tra le acque piemontesi, lombarde e friulane che sono caratterizzate da valori di ossigeno mediamente più alti (da 2 a 9 mg/l con un valore

medio pari a 6 mg/l), e quelle emiliane e venete caratterizzate da valori mediamente inferiori (da 0,5 a 7 mg/l con un valore medio pari a 3 mg/l).

La speciazione chimica dell'azoto (differenti specie chimiche) sembra confermare tale distinzione; nelle acque piemontesi, lombarde e friulane l'azoto disciolto è presente quasi esclusivamente in forma nitrica (nitriti e azoto ammoniacale sono stati frequentemente trovati inferiori ai limiti di quantificazione) mentre nelle acque emiliane e venete sono state, in alcuni casi, determinate concentrazioni non trascurabili di azoto ammoniacale e nitroso (Tabella 6.7).

Tabella 6.7 – Speciazione chimica dell'azoto e valori di DOC in tutti i punti campionati

| Regione | Code | N _{tot} | NH ₄ ⁺ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | DOC |
|-----------|-------------|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------|
| | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Piemonte | ISPRAGW1001 | 3,0 | < 0,04 | < 0,01 | 11 | 2,3 |
| | ISPRAGW1001 | 3,3 | < 0,04 | < 0,01 | 10 | 5,1 |
| | ISPRAGW1001 | 3,2 | < 0,04 | < 0,01 | 12 | <1,0 |
| | ISPRAGW1001 | 3,5 | < 0,04 | < 0,01 | 13 | 2,9 |
| | ISPRAGW1001 | 3,6 | < 0,04 | 0,01 | 12 | 3,0 |
| | ISPRAGW1002 | 12 | < 0,04 | < 0,01 | 51 | 1,9 |
| | ISPRAGW1002 | 12 | < 0,04 | < 0,01 | 53 | 2,2 |
| | ISPRAGW1002 | 13 | < 0,04 | < 0,01 | 53 | 1,2 |
| | ISPRAGW1002 | 13 | < 0,04 | < 0,01 | 52 | 2,9 |
| | ISPRAGW1002 | 12 | < 0,04 | < 0,01 | 52 | 0,8 |
| | ISPRAGW1003 | 5,9 | < 0,04 | < 0,01 | 24 | 2,6 |
| | ISPRAGW1003 | 6,6 | < 0,04 | < 0,01 | 25 | 2,1 |
| | ISPRAGW1003 | 6,8 | < 0,04 | < 0,01 | 26 | 2,9 |
| | ISPRAGW1003 | 6,8 | < 0,04 | < 0,01 | 26 | 2,3 |
| | ISPRAGW1003 | 6,8 | < 0,04 | < 0,02 | 28 | 1,1 |
| | ISPRAGW1004 | < 1,0 | < 0,04 | < 0,01 | 2,0 | 1,6 |
| | ISPRAGW1004 | 1,0 | < 0,04 | < 0,01 | 1,6 | 1,9 |
| | ISPRAGW1004 | < 1,0 | < 0,04 | 0,0 | 1,8 | 1,3 |
| | ISPRAGW1004 | < 1,0 | < 0,04 | < 0,01 | 2,3 | 2,4 |
| | ISPRAGW1004 | < 1,0 | < 0,04 | < 0,01 | 2,9 | 3,0 |
| Lombardia | ISPRAGW3003 | 10 | < 0,1 | < 0,02 | 41 | nd |
| | ISPRAGW3003 | 10 | < 0,1 | < 0,02 | 41 | 0,7 |
| | ISPRAGW3003 | 9,2 | < 0,1 | < 0,02 | 39 | 1,1 |
| | ISPRAGW3003 | 11 | 0,6 | < 0,02 | 44 | 0,2 |
| | ISPRAGW3003 | 11 | < 0,1 | < 0,02 | 45 | 0,9 |
| | ISPRAGW3003 | 9,4 | 0,3 | < 0,02 | 40 | 1,0 |
| | ISPRAGW3004 | 22 | < 0,1 | < 0,02 | 97 | nd |
| | ISPRAGW3004 | 17 | 0,1 | < 0,02 | 75 | 1,1 |
| | ISPRAGW3004 | 18 | < 0,1 | < 0,02 | 80 | 1,2 |
| | ISPRAGW3004 | 20 | 1,3 | < 0,02 | 81 | 0,8 |
| | ISPRAGW3004 | 21 | 1,0 | < 0,02 | 81 | 1,0 |
| | ISPRAGW3004 | 18 | < 0,1 | < 0,02 | 78 | 1,0 |
| | ISPRAGW3005 | 11 | < 0,1 | < 0,02 | 46 | nd |
| | ISPRAGW3005 | 12 | < 0,1 | 0,0 | 52 | 0,4 |
| | ISPRAGW3005 | 13 | < 0,1 | < 0,02 | 57 | 1,0 |
| | ISPRAGW3005 | 11 | < 0,1 | < 0,02 | 46 | 0,7 |

| | Code | N _{tot} | NH ₄ ⁺ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | DOC |
|-----------------------------|-------------|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------|
| | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Lombardia | ISPRAGW3005 | 15 | < 0,1 | < 0,02 | 60 | 1,4 |
| | ISPRAGW3005 | 13 | < 0,1 | < 0,02 | 57 | 1,7 |
| Friuli Venezia Giulia | ISPRAGW6001 | 5,0 | < 0,05 | < 0,01 | 20 | < 3 |
| | ISPRAGW6001 | 5,0 | < 0,05 | < 0,01 | 20 | < 3 |
| | ISPRAGW6001 | 5,0 | < 0,05 | < 0,01 | 21 | < 3 |
| | ISPRAGW6001 | 5,3 | < 0,05 | < 0,01 | 23 | < 3 |
| | ISPRAGW6001 | 11 | < 0,05 | < 0,01 | 31 | < 3 |
| | ISPRAGW6001 | 7,5 | < 0,05 | < 0,01 | 32 | < 3 |
| | ISPRAGW6002 | 8,0 | < 0,05 | 0,2 | 32 | < 3 |
| | ISPRAGW6002 | 10 | < 0,05 | 0,0 | 37 | < 3 |
| | ISPRAGW6002 | 8,0 | < 0,05 | 0,1 | 32 | < 3 |
| | ISPRAGW6002 | 5,8 | < 0,05 | 0,1 | 24 | < 3 |
| | ISPRAGW6002 | 7,5 | < 0,05 | 0,1 | 17 | < 3 |
| | ISPRAGW6002 | 5,9 | < 0,05 | 0,0 | 21 | < 3 |
| | ISPRAGW6003 | 2,0 | < 0,05 | <0,01 | 7,1 | < 3 |
| | ISPRAGW6003 | 2,0 | < 0,05 | < 0,01 | 3,4 | < 3 |
| | ISPRAGW6003 | 1,0 | < 0,05 | < 0,01 | 4,3 | < 3 |
| | ISPRAGW6003 | 1,8 | < 0,05 | < 0,01 | 7,2 | < 3 |
| | ISPRAGW6003 | 2,0 | < 0,05 | < 0,01 | 6,5 | < 3 |
| | ISPRAGW6003 | 3,4 | < 0,05 | < 0,01 | 14 | < 3 |
| | ISPRAGW6004 | 3,0 | < 0,05 | < 0,01 | 8,5 | < 3 |
| | ISPRAGW6004 | 4,2 | < 0,05 | < 0,01 | 18 | < 3 |
| | ISPRAGW6004 | 5,6 | < 0,05 | < 0,01 | 25 | < 3 |
| | ISPRAGW6004 | 2,9 | < 0,05 | < 0,01 | 13 | < 3 |
| | ISPRAGW6004 | 2,9 | < 0,05 | < 0,01 | 7,3 | < 3 |
| | ISPRAGW6005 | 9,0 | < 0,05 | 0,1 | 38 | < 3 |
| | ISPRAGW6005 | 8,3 | < 0,05 | 0,02 | 36 | < 3 |
| | ISPRAGW6005 | 4,4 | < 0,05 | 0,01 | 19 | < 3 |
| | ISPRAGW6005 | 3,7 | < 0,05 | 0,01 | 15 | < 3 |
| | ISPRAGW6005 | 5,0 | < 0,05 | 0,1 | 22 | < 3 |
| | ISPRAGW6006 | 5,0 | < 0,05 | < 0,01 | 19 | < 3 |
| | ISPRAGW6006 | 5,0 | < 0,05 | < 0,01 | 21 | < 3 |
| | ISPRAGW6006 | 5,2 | < 0,05 | < 0,01 | 23 | < 3 |
| | ISPRAGW6006 | 5,0 | < 0,05 | < 0,01 | 22 | < 3 |
| | ISPRAGW6006 | 4,7 | < 0,05 | < 0,01 | 20 | < 3 |
| Veneto | ISPRAGW5000 | 1,7 | 0,4 | 0,4 | 2,0 | 9,6 |
| | ISPRAGW5000 | 1,9 | 0,5 | 0,0 | 2,9 | 8,7 |
| | ISPRAGW5000 | 1,7 | 0,8 | 0,0 | 0,6 | 12 |
| | ISPRAGW5000 | 1,4 | 0,7 | < 0,01 | 0,6 | 11 |
| | ISPRAGW5000 | 1,7 | 0,9 | 0,2 | < 0,5 | 11 |
| | ISPRAGW5000 | 1,3 | 0,6 | 0,0 | < 0,5 | 10 |
| | ISPRAGW5001 | 8,1 | 7,8 | < 0,01 | < 0,5 | 14 |

| | Code | N _{tot} | NH ₄ ⁺ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | DOC |
|----------------|-------------|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------|
| | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Veneto | ISPRAGW5001 | 4,3 | 4,4 | 0,1 | < 0,5 | 11 |
| | ISPRAGW5001 | 8,6 | 9,5 | < 0,01 | < 0,5 | 15 |
| | ISPRAGW5001 | 1,9 | 0,6 | 0,0 | 5,9 | 6,5 |
| | ISPRAGW5001 | 1,0 | 0,4 | 0,0 | 0,8 | 5,2 |
| | ISPRAGW5001 | 0,8 | 0,6 | < 0,01 | < 0,5 | 5,6 |
| | ISPRAGW5002 | 7,7 | 3,6 | 0,0 | 12 | 14 |
| | ISPRAGW5002 | 6,0 | 5,5 | 0,0 | 3,0 | 14 |
| | ISPRAGW5002 | 6,6 | 5,8 | 0,0 | 2,2 | 15 |
| | ISPRAGW5002 | 4,6 | 3,9 | 0,0 | 2,7 | 16 |
| | ISPRAGW5002 | 6,4 | 6,4 | 0,0 | < 0,5 | 11 |
| | ISPRAGW5002 | 4,1 | 3,5 | < 0,01 | < 0,5 | 12 |
| Emilia Romagna | ISPRAGW8001 | 5,1 | < 0,02 | 0,0 | 20 | 6,3 |
| | ISPRAGW8001 | 4,8 | < 0,02 | < 0,03 | 19 | 1,8 |
| | ISPRAGW8001 | 4,1 | 0,03 | < 0,03 | 16 | 1,6 |
| | ISPRAGW8001 | 2,5 | 0,02 | 0,1 | 13 | 1,7 |
| | ISPRAGW8001 | 2,3 | < 0,02 | 0,1 | 9,0 | 3,3 |
| | ISPRAGW8001 | 2,3 | < 0,02 | 0,1 | 8,0 | 2,6 |
| | ISPRAGW8002 | 6,5 | < 0,02 | 0,7 | 24 | 12 |
| | ISPRAGW8002 | 3,3 | < 0,02 | 0,4 | 12 | 3,2 |
| | ISPRAGW8002 | 1,7 | 0,1 | < 0,03 | 5,0 | 2,2 |
| | ISPRAGW8002 | 1,0 | 0,4 | 0,03 | 1,0 | 2,3 |
| | ISPRAGW8002 | 1,3 | 0,6 | 0,02 | < 1 | 4,3 |
| | ISPRAGW8002 | 1,0 | 0,4 | < 0,03 | < 1 | 6,2 |
| | ISPRAGW8003 | 4,9 | < 0,02 | 0,04 | 19 | 12 |
| | ISPRAGW8003 | 5,1 | 0,1 | 0,1 | 19 | 5,1 |
| | ISPRAGW8003 | 4,5 | < 0,02 | < 0,03 | 17 | 4,3 |
| | ISPRAGW8003 | 5,4 | 0,5 | 0,3 | 15 | 3,6 |
| | ISPRAGW8003 | 4,0 | 0,2 | 0,03 | 14 | 5,2 |
| | ISPRAGW8003 | 6,2 | < 0,02 | < 0,03 | 24 | 5,1 |

Si deve evidenziare inoltre che le acque emiliane e venete sono caratterizzate da un contenuto medio di sostanza organica disciolta (DOC) maggiore rispetto alle acque piemontesi, lombarde e friulane. Il maggior contenuto in sostanza organica potrebbe spiegare in parte le condizioni meno ossidate evidenziate per tali acque.

La presenza elevata di sostanza organica può infatti instaurare un aumento di biomassa microbica, in grado di generare le condizioni di anossia dell'acquifero, favorendo lo sviluppo di specie batteriche, tipo i batteri denitrificanti in grado di utilizzare accettori di elettroni diversi dall'ossigeno, come ad esempio i nitrati, operando ulteriori riduzioni chimiche (ad esempio formazione di azoto ammoniacale).

È noto infatti che, nel caso di un elevato tenore di materiale organico ossidabile in ambiente deficitario in ossigeno, i microrganismi seguono un preciso ordine gerarchico nell'utilizzo dei potenziali accettori di elettroni: il primo ad essere utilizzato è l'O₂ eventualmente disponibile, seguito dallo ione NO₃⁻, la riduzione del quale produce ione ammonio nella riduzione dissimilativa del nitrato (DNRA), oppure N₂O e N₂ nella denitrificazione, avendo in entrambi i casi come intermedio il nitrito, quindi dagli ossidi di Mn(IV) e Fe(III) presenti in fase solida nel suolo e infine in carenza di tali specie chimiche possono instaurarsi processi di solfato-riduzione e metanogenesi (acquiferi anaerobici). Le acque monitorate nelle aree di taratura sono state anche analizzate dal punto di vista isotopico.

La rappresentazione qualitativa dei risultati isotopici è riportata nella Figura 6.3.

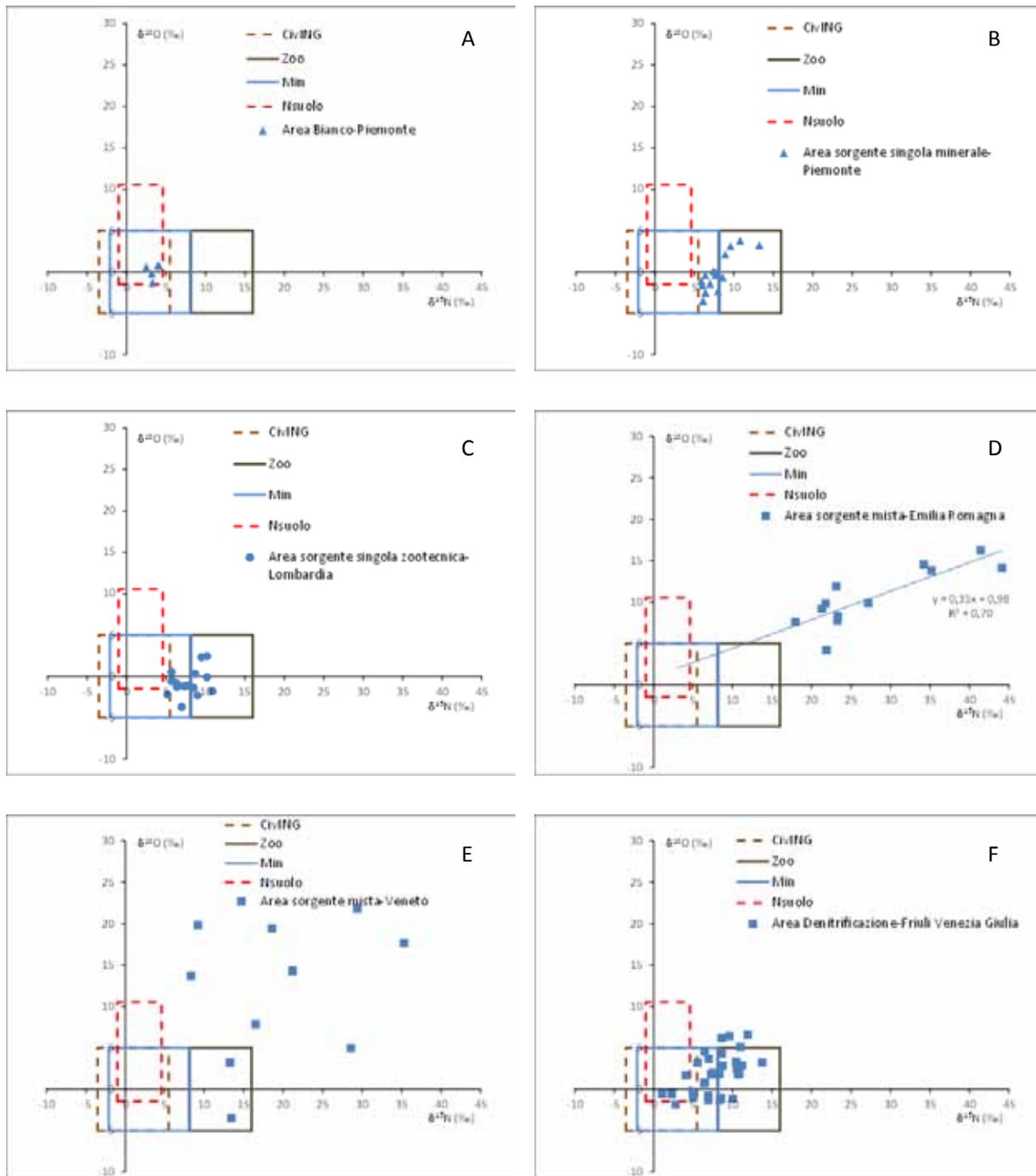


Figura 6.3 - Rappresentazione qualitativa dei risultati isotopici. A) Area di bianco-Piemonte; B) Area sorgente singola minerale - Piemonte; C) Area sorgente singola zootecnica-Lombardia; D) Area sorgente mista - Emilia Romagna; E) Area sorgente mista-Veneto; F) Area Denitrificazione-Friuli Venezia Giulia

Si può notare che i punti delle acque sotterranee relative all'area di bianco (Figura 6.3 A) cadono tutte all'interno del box caratterizzante l'impronta isotopica dell'azoto naturalmente presente nei suoli. Nel caso dell'area caratterizzata da prevalente utilizzo di fertilizzazione minerale (Figura 6.3 B), la maggior parte dei campioni di acqua sotterranea cadono all'interno del box caratterizzante i fertilizzanti minerali eccetto qualche campione che appare più spostato verso i reflui zootecnici. D'altra parte si ricorda che le aree a sorgente singola sono caratterizzate dalla prevalenza di un tipo di fertilizzazione e non dalla sola presenza di questa. Nel caso dell'area a sorgente minerale infatti due dei tre piezometri scelti per le indagini di taratura erano caratterizzati da una pressione non trascurabile di zootecnia.

Un discorso analogo può essere fatto nel caso dell'area a sorgente singola zootecnica (Figura 6.3 C) per la quale la maggior parte dei campioni ricadono nel box relativo ai reflui zootecnici con un paio di campioni più spostati verso il box caratteristico dei reflui civili non trattati. Anche in questo caso l'approfondimento

delle conoscenze relative all'area ovvero l'assenza di sistemi fognari nel comune di Calvisano, ha suffragato le evidenze isotopiche.

Per quanto si riferisce alle due aree a sorgente mista (Figura 6.3 D e E) in entrambi i casi le indagini isotopiche relative alle acque sotterranee hanno evidenziato un fenomeno di denitrificazione in atto. Nel caso dell'area mista emiliana la denitrificazione si evince dai punti che si dispongono lungo una retta avente coefficiente angolare pari a 0,35 ovvero vicino a quello caratteristico della retta di denitrificazione (0,5) (Clark e Fritz, 1997; Kendall, 1998).

Nel caso dell'area mista veneta, i punti sono molto più dispersi e in parte si dispongono in una regione del bi-plot caratteristica dei fertilizzanti minerali nitrici ($\delta^{15}\text{N} = -4$ a $+7\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = +17$ a $+25\text{‰}$; Kendall et al., 2007). In effetti tale evidenza risulta confermata dall'utilizzo di nitrato di ammonio (Tabella 5.2) nell'area indagata.

I risultati ottenuti dalle indagini isotopiche sono risultati perfettamente in accordo con le indagini chimiche che già avevano evidenziato delle condizioni di anossia negli acquiferi indagati.

L'area di denitrificazione selezionata in Friuli (Figura 6.3 F) non ha invece evidenziato marcati fenomeni di denitrificazione. Al contrario i campioni si dispongono tra il box relativo ai fertilizzanti minerali e quello caratteristico dei reflui zootecnici. Si deve sottolineare, però, che i punti sono disposti lungo una retta caratterizzata da un coefficiente pari a circa 0,5; tale risultato potrebbe essere spiegato con un processo di denitrificazione a carico di nitrati derivanti da fertilizzanti minerali.

L'applicazione del modello di miscelamento isotopico alle aree di taratura ha confermato i trend che avevamo già osservato in termini qualitativi.

Mediante l'applicazione del modello SIAR è stato determinato il contributo percentuale delle differenti sorgenti di nitrati in falda.

Come già esposto in precedenza i risultati restituiti dal modello rappresentano delle distribuzioni di probabilità che si è scelto di descrivere utilizzando la MODA come descrittore statistico.

Si deve evidenziare inoltre, che i valori delle MODE sono caratterizzati da una certa variabilità e pertanto i valori di nitrato attribuiti alle varie sorgenti per ciascun punto di monitoraggio risultano affetti da un'incertezza che può variare dal 10 al 50 %.

La variabilità associata alle soluzioni del modello può dipendere da una serie di fattori quali:

- numerosità campionaria disponibile per ciascun punto di monitoraggio; all'aumentare del numero di determinazioni disponibili per ogni singolo punto, diminuisce l'incertezza associata al risultato;
- la sovrapposizione degli intervalli isotopici delle sorgenti genera un certo grado di incertezza associato al risultato; maggiore è la sovrapposizione, maggiore risulterà l'incertezza associata al risultato;
- maggiore è l'incertezza associata ai valori dei rapporti isotopici del punto da apporzonare, maggiore può risultare l'incertezza associata al risultato ottenuto dal modello.

L'applicazione del modello di calcolo SIAR alle aree di taratura, ha evidenziato la necessità di utilizzare le informazioni a priori inerenti la stima delle pressioni calcolate come percentuale dei carichi di azoto per ettaro di superficie a specifica destinazione d'uso a livello comunale, al fine di ridurre l'incertezza associata ai risultati del modello.

I risultati ottenuti mostrano che tale processo porta alla determinazione di valori percentuali dei singoli contributi delle sorgenti diversi se pur caratterizzati dalle stesse informazioni a priori (nei casi in cui più punti di monitoraggio ricadano nello stesso comune, le informazioni a priori ovvero le pressioni stimate a livello comunale sono le stesse). Il test di Kolmogorov-Smirnov, applicato ai pozzi ricadenti nei comuni di Calvisano, Moruzzo e Pagnacco, (Tabella 6.8) ha evidenziato una differenza statisticamente significativa (livello di confidenza del 95%) tra le distribuzioni di ciascun fattore.

Tabella 6.8 – Risultato del test di Kolmogorov-Smirnov

| Codice | Comune | % CIV | % ZOO | % MIN | % Nsuo |
|--------|-----------|-------|-------|-------|--------|
| GW3004 | Calvisano | 0 | 78 | 19 | 3 |
| GW3005 | Calvisano | 0 | 47 | 45 | 8 |
| GW6001 | Moruzzo | 37 | 32 | 30 | 1 |
| GW6003 | Moruzzo | 43 | 14 | 40 | 2 |
| GW6004 | Pagnacco | 9 | 48 | 36 | 7 |
| GW6005 | Pagnacco | 6 | 47 | 44 | 3 |
| GW6006 | Pagnacco | 14 | 40 | 43 | 4 |

Si deve inoltre notare che l'apporzonamento ottenuto partendo dai nitrati nelle acque segue lo stesso trend ipotizzato mediante l'applicazione dello SPEC seppur a livello qualitativo può discostarsi da esso;

i punti di monitoraggio di Virle, Scalenghe e Buriasco sono ad esempio stati scelti perché rappresentativi di un'area a prevalenza minerale ($\geq 75\%$ dell'indice SPEC) quando invece l'apportamento ricavato dal modello isotopico mostra un contributo misto caratterizzato dalla predominanza di minerale (40-60 %). Nel caso dei comuni di Montichiari e Calvisano rappresentativi di un'area a prevalenza zootecnica ($\geq 75\%$ dell'indice SPEC) troviamo confermata tale prevalenza in uno solo dei tre punti di monitoraggio (GW3004).

Le acque monitorate nelle aree emiliana e veneta (aree a sorgenti miste) caratterizzati da evidenti processi di denitrificazione non sono state trattate con il modello SIAR. I processi di denitrificazione possono produrre un arricchimento del substrato residuo di NO_3^- fino a 50-60% (processo di distillazione di "tipo Reyleigh"). La criticità legata all'applicazione del modello SIAR ad acque denitrificate consiste nel fatto che il processo avviene a carico del nitrato già formato che ha perso la sua impronta originaria e pertanto è difficile risalire ai contributi originali delle sorgenti.

Aree di taratura-acque superficiali

Il chimismo delle acque superficiali (diagramma di Piper, Figura 6.4) ha evidenziato un trend simile a quello riscontrato per le acque sotterranee.

Le acque di Friuli Venezia Giulia, Lombardia e Piemonte mostrano un chimismo sostanzialmente bicarbonato alcalino terroso mentre le acque del Veneto variano da bicarbonato alcalino terroso verso termini a maggior componente clorurato sodica. Nelle acque dell'Emilia Romagna questa componente clorurato sodica è sempre presente e mentre manca una *facies* prettamente bicarbonato alcalino terrosa.

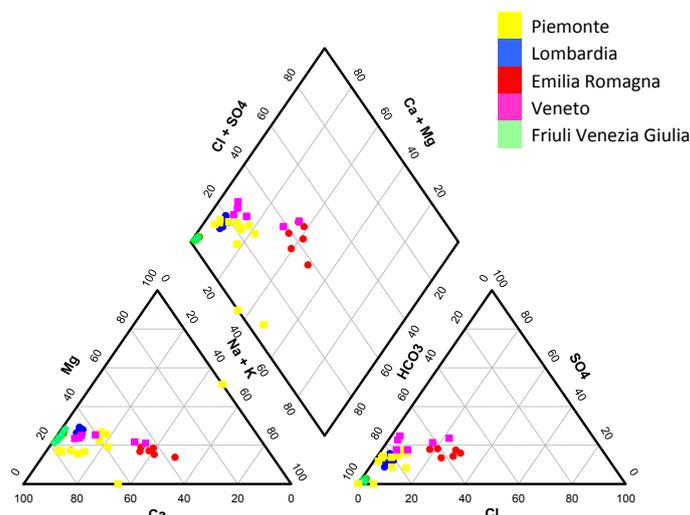


Figura 6.4 - Diagramma di Piper delle acque superficiali relative alle aree di taratura

Nel caso delle acque superficiali non sono state registrate condizioni di anossia.

Nel caso delle acque superficiali emiliane è confermato un tenore in sostanza organica disciolta (DOC, Tabella 6.9) maggiore rispetto alle altre aree eccetto per le acque superficiali friulane, per le quali i valori medi maggiori di sostanza organica sono certamente ascrivibili alle caratteristiche dell'area stessa (torbiera).

Tabella 6.9 - Concentrazioni di azoto totale, specie chimiche dell'azoto e sostanza organica disciolta nelle acque di taratura

| | Code | N_{tot} | NH_4^+ | NO_2^- | NO_3^- | DOC |
|----------|-------------|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|
| | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Piemonte | ISPRASW1003 | <1,0 | <0,04 | <0,01 | 2,2 | 1,3 |
| | ISPRASW1003 | 1,6 | <0,04 | <0,01 | 2,6 | 2,1 |
| | ISPRASW1003 | 1,3 | <0,04 | <0,01 | 4,0 | 3,4 |
| | ISPRASW1004 | <1,0 | <0,04 | <0,01 | 1,9 | 1,5 |
| | ISPRASW1004 | 1,3 | <0,04 | <0,01 | 3,2 | 2,4 |
| | ISPRASW1004 | 1,0 | 0,05 | 0,02 | 3,4 | 3,5 |
| | ISPRASW1001 | 2,0 | 0,1 | 0,1 | 7,0 | 3,7 |
| | ISPRASW1001 | 2,3 | 0,2 | 0,2 | 6,2 | 3,8 |
| | ISPRASW1001 | 1,8 | 0,1 | 0,1 | 4,4 | 4,0 |

| | Code | N _{tot} | NH ₄ ⁺ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | DOC |
|-----------------------|-------------|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------|
| | | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Piemonte | ISPRASW1002 | <1,0 | 0,05 | 0,02 | 2,3 | 2,7 |
| | ISPRASW1002 | 1,0 | <0,04 | 0,03 | 1,9 | 2,0 |
| | ISPRASW1002 | <1,0 | <0,04 | 0,02 | 2,8 | 2,2 |
| Lombardia | ISPRASW3000 | 1,8 | 0,3 | 0,1 | 6,2 | nd |
| | ISPRASW3000 | 1,9 | 0,3 | 0,3 | 6,0 | 2,4 |
| | ISPRASW3000 | 2,1 | <0,1 | 0,2 | 7,1 | 1,2 |
| | ISPRASW3001 | 11,9 | 0,06 | <0,02 | 49,8 | nd |
| | ISPRASW3001 | 15,8 | 0,14 | 0,05 | 67,0 | 0,6 |
| | ISPRASW3001 | 15,7 | <0,1 | <0,02 | 67,7 | 1,2 |
| | ISPRASW3002 | 9,9 | 0,14 | 0,17 | 41 | nd |
| | ISPRASW3002 | 11 | 0,15 | 0,26 | 45 | 1,3 |
| Emilia Romagna | ISPRASW8001 | 4,4 | 0,60 | 0,60 | 13 | 8,0 |
| | ISPRASW8001 | 5,2 | 0,94 | 0,63 | 11 | 11 |
| | ISPRASW8001 | 7,7 | 0,20 | 0,28 | 27 | 5,3 |
| | ISPRASW8002 | 4,3 | 0,5 | 0,5 | 15 | 6,3 |
| | ISPRASW8002 | 7,2 | 1,0 | 1,4 | 18 | 6,2 |
| | ISPRASW8002 | 7,0 | 0,2 | 0,3 | 23 | 5,3 |
| Veneto | ISPRASW5202 | 4,1 | 0,13 | 0,12 | 13,0 | 3,1 |
| | ISPRASW5202 | 2,3 | 0,19 | 0,14 | 7,2 | 2,6 |
| | ISPRASW5202 | 0,9 | 0,03 | 0,01 | 3,0 | 0,8 |
| | ISPRASW5206 | 1,3 | <0,02 | 0,02 | 5,0 | 1,7 |
| | ISPRASW5206 | 0,9 | 0,1 | 0,04 | 3,1 | 1,5 |
| | ISPRASW5206 | 2,2 | 0,1 | 0,1 | 7,0 | 1,6 |
| Friuli Venezia Giulia | ISPRASW6001 | 1,9 | <0,05 | 0,01 | 7,0 | 5,2 |
| | ISPRASW6001 | 2,2 | 0,10 | 0,19 | 5,1 | 4,6 |
| | ISPRASW6001 | 2,0 | 0,15 | 0,07 | 3,7 | 6,5 |
| | ISPRASW6001 | 1,9 | <0,05 | 0,01 | 8,1 | 4,1 |
| | ISPRASW6001 | 2,6 | <0,05 | 0,02 | 7,6 | 4,3 |
| | ISPRASW6001 | 2,2 | <0,05 | 0,04 | 6,0 | 10 |
| | ISPRASW6002 | 3,0 | <0,05 | 0,01 | 13 | 4,4 |
| | ISPRASW6002 | 2,3 | <0,05 | 0,01 | 0,7 | 4,1 |
| | ISPRASW6002 | 1,4 | <0,05 | 0,02 | 1,1 | 7,3 |
| | ISPRASW6002 | 1,4 | <0,05 | 0,02 | 6,0 | 4,1 |
| | ISPRASW6002 | 3,4 | <0,05 | 0,02 | 6,9 | 3,2 |
| | ISPRASW6002 | 2,9 | <0,05 | 0,03 | 11 | 7,9 |
| | ISPRASW6003 | <1,0 | <0,05 | 0,01 | 1,2 | 6,3 |
| | ISPRASW6003 | 1,1 | 0,06 | 0,02 | 1,1 | 8,0 |
| | ISPRASW6003 | <1,0 | <0,05 | 0,02 | 2,8 | 7,4 |
| | ISPRASW6003 | <1,0 | 0,05 | 0,02 | 1,0 | 7,1 |
| | ISPRASW6003 | <1,0 | <0,05 | 0,04 | 2,3 | 9,8 |
| | ISPRASW6004 | 3,7 | <0,05 | <0,005 | 16 | <3 |
| | ISPRASW6004 | 5,9 | <0,05 | 0,01 | 24 | <3 |
| | ISPRASW6004 | 4,8 | <0,05 | 0,02 | 21 | <3 |
| ISPRASW6004 | 3,5 | <0,05 | <0,005 | 15 | <3 | |
| ISPRASW6004 | 4,4 | <0,05 | <0,005 | 18 | <3 | |
| ISPRASW6004 | 4,3 | <0,05 | <0,005 | 18 | <3 | |

Per quanto si riferisce alle indagini isotopiche effettuate per le acque superficiali (Figura 6.5) si può notare che i punti delle acque relative all'area di bianco non sono stati graficati in quanto utilizzati essi stessi per l'elaborazione dell'impronta isotopica relativa alla sorgente "azoto naturalmente presente nelle acque". Nel caso dell'area caratterizzata da prevalente utilizzo di fertilizzazione minerale (Piemonte), la maggior parte dei risultati ottenuti per le acque cadono all'interno del box caratterizzante i fertilizzanti minerali eccetto qualche campione che appare più spostato verso gli scarichi civili. Si ricorda che i punti di monitoraggio scelti nell'area di taratura a sorgente singola minerale (Piemonte, Capitolo 3, Aree di taratura) sono caratterizzati il primo dall'assenza di scarichi da impianti di trattamento di reflui civili (Torrente

Chisone) mentre il secondo (Torrente Lemina) è caratterizzato dalla presenza dello scarico del depuratore di Pinerolo. I dati isotopici sembrano pertanto confermare questa situazione evidenziando allo stesso tempo la possibilità che la metodologia possa fornire informazioni di dettaglio locale (di sito o area ristretta). La maggior parte delle acque relative all'area a sorgente singola zootecnica (Lombardia) cadono nel box relativo ai reflui zootecnici con un paio di campioni più spostati verso il box caratteristico dei fertilizzanti minerali.

Per quanto si riferisce all'area a sorgenti miste dell'Emilia Romagna i risultati isotopici sembrano essere caratterizzati da una prevalenza di impronta civile, mentre i risultati relativi all'area mista veneta si attestano tra i fertilizzanti minerali e i reflui zootecnici.

I campioni friulani sembrano tendenzialmente caratterizzati dalla presenza di contributi misti; nonostante ciò alcuni di essi hanno presentato delle anomalie nei risultati isotopici facendo ipotizzare la presenza di

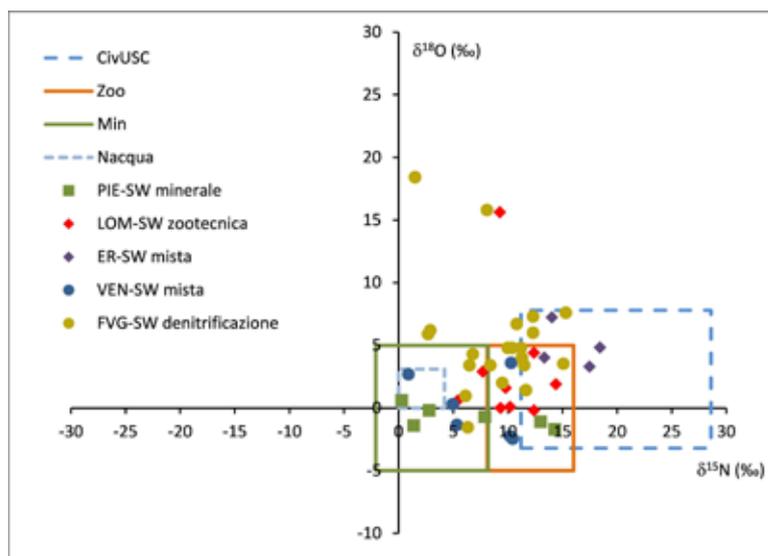


Figura 6.5 - Rappresentazione qualitativa dei risultati isotopici

processi di denitrificazione come, ad esempio, nel punto di monitoraggio SW6003 ubicato in un bacino nella Torbiera di Lazzacco, come è possibile notare dal grafico infatti, i dati isotopici si collocano al di fuori dei box tipici delle sorgenti.

L'applicazione del modello SIAR alle acque superficiali monitorate nelle aree di taratura ha confermato i trend evidenziati in modo qualitativo.

I risultati hanno messo in evidenza che il numero di repliche del punto di monitoraggio è fondamentale per ridurre il grado di incertezza. Nel caso delle acque superficiali per le quali sono state effettuate solo tre campagne di monitoraggio contro

le sei svolte per le acque sotterranee hanno restituito dati affetti da una maggiore incertezza. Di contro, l'utilizzo delle potenziali pressioni incidenti sui corsi d'acqua si è dimostrato quasi influente sul calcolo dei contributi. Nella Figura 6.6 sono riportati alcuni esempi di apportionamento dei nitrati.

Le acque superficiali indagate nelle aree di taratura non sono risultate caratterizzate da elevati contenuti di nitrato, eccetto qualche punto di monitoraggio come ad esempio SW3001 rappresentato in Figura 6.6. E' importante sottolineare comunque, che non sempre un contributo elevato della pressione espresso in percentuale significa un elevato impatto nelle acque espresso in massa. Si può notare, infine, come ad esempio nel caso dell'area a sorgente singola minerale (SW1001-Torrente Lemina e SW1002-Torrente Chisone, Piemonte) i contributi risultano diversi ma in accordo con le informazioni a livello territoriale (Capitolo 3 Aree di taratura) in nostro possesso.

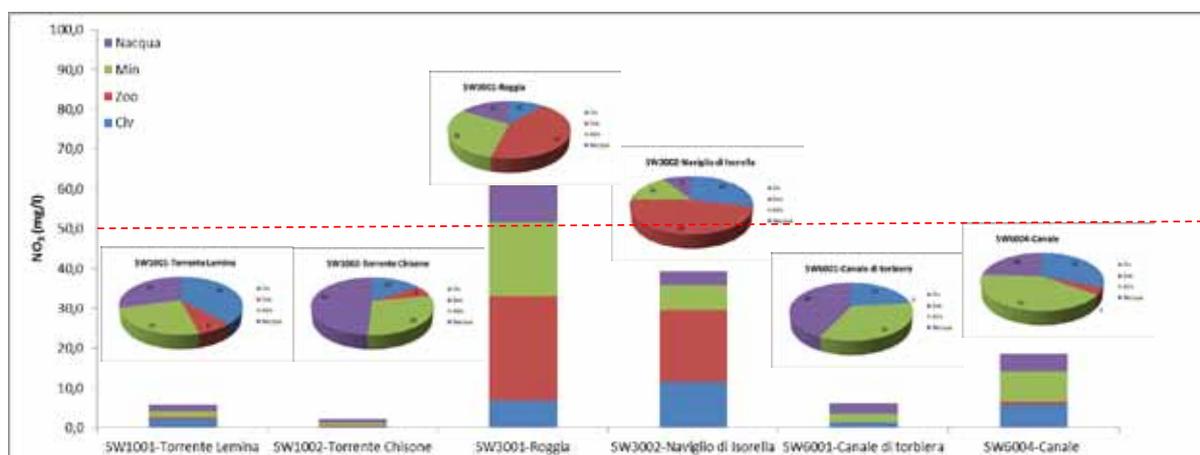


Figura 6.6 – Esempi di apportionamento dei nitrati in alcune delle stazioni di campionamento delle acque superficiali

Aree vulnerate- acque sotterranee

Il chimismo generale (Figura 6.7) è analogo a quello riscontrato nelle aree di taratura; si tratta di una *facies* bicarbonato alcalino terrosa prevalente in tutte le regioni di interesse. Nel caso in esame due acque della Lombardia sono caratterizzate da un chimismo intermedio con arricchimento della componente alcalina (K, Na) rispetto a Ca, e, fra gli anioni del Cl rispetto a HCO_3^- .

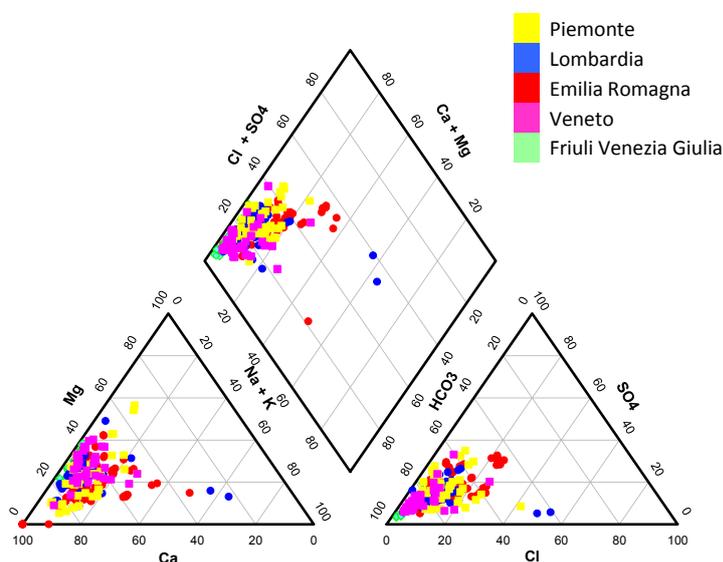


Figura 6.7 - Diagramma di Piper delle acque di falda nelle aree vulnerate

sembrerebbe essere suffragata dai dati di concentrazione di nitrato determinato nelle acque risultando comunque elevati nonostante l'ipotesi di denitrificazione. Infine gli isotopi dei nitrati misurati in alcuni punti di monitoraggio sembrano caratteristici dei fertilizzanti chimici a base di nitrato ovvero caratterizzati da bassi rapporti isotopici dell'azoto e alti rapporti isotopici dell'ossigeno.

Alcune considerazioni preliminari possono essere formulate, per quanto riguarda l'apportamento ottenuto con il modello SIAR partendo dai dati isotopici delle aree vulnerate, seppur caratterizzati da un certo grado di incertezza.

I risultati di apportionamento relativi alle aree piemontesi, ottenuti mediante il modello SIAR ed espresso in percentuale (Figura 6.9) sembrano confermare le ipotesi di aggregazione delle aree selezionate in macroaree (Tabella 6.10) che, sulla base delle informazioni relative alle pressioni, sostanzialmente confermate dallo SPEC, potevano essere ricondotte a una sorgente prevalente o predominante.

Tabella 6.10 – Aree Vulnerate Piemonte– Apportionamento

| Codice Regionale | Codice Progetto | GWB | Comune | Soggiacenza (m) | Nitrati (mg/L) | ZOO % | MIN % | Civ % | Macroarea |
|------------------|-----------------|---------|--------------------|-----------------|----------------|-------|-------|-------|-----------|
| 00200410001 | ISPRA-GW1024 | GWB-S1 | Alice Castello | 39,7 | 55,9 | 52 | 48 | 0.0 | n.d. |
| 00108610001 | ISPRA-GW1023 | GWB-S3a | Ciriè | 9,3 | 33,9 | 39 | 46 | 16 | n.d. |
| 00105110001 | ISPRA-GW1015 | GWB-S3b | Candiolo | 3,1 | 40,6 | 43 | 55 | 2 | n.d. |
| 00404110001 | ISPRA-GW1022 | GWB-S6 | Caramagna Piemonte | 5,1 | 49,2 | 51 | 49 | 0 | A |
| 00417910001 | ISPRA-GW1021 | GWB-S6 | Racconigi | 4,8 | 63,3 | 67 | 12 | 21 | A |
| 00408910001 | ISPRA-GW1016 | GWB-S6 | Fossano | 4,1 | 34,7 | 86 | 0.0 | 14 | A |
| 00408910002 | ISPRA-GW1017 | GWB-S6 | Fossano | 10,6 | 45,8 | 76 | 0.0 | 24 | A |
| 00421510001 | ISPRA-GW1020 | GWB-S6 | Savigliano | 3,7 | 34,4 | 74 | 22 | 3 | A |
| 00422510001 | ISPRA-GW1018 | GWB-S6 | Tarantasca | 23,9 | 33,1 | 95 | 5.0 | 0.0 | A |
| 00425010001 | ISPRA-GW1019 | GWB-S6 | Vottignasco | 4,3 | 31,0 | 100 | 0.0 | 0.0 | A |
| 00600310004 | ISPRA-GW1011 | GWB-S8 | Alessandria | 2,9 | 78,3 | 16 | 73 | 12 | B |
| 00600310002 | ISPRA-GW1012 | GWB-S9 | Alessandria | 6,5 | 29,3 | 17 | 71 | 12 | B |
| 00602110001 | ISPRA-GW1014 | GWB-S9 | Bosco Marengo | 15,1 | 84,7 | 0 | 100 | 0 | B |
| 00617410001 | ISPRA-GW1005 | GWB-S9 | Tortona | 10,7 | 42,7 | 11 | 82 | 7 | B |

I dati isotopici relativi alle aree vulnerate per le Regioni Piemonte, Lombardia ed Emilia Romagna (Figura 6.8) si dispongono tra i fertilizzanti minerali e i reflui zootecnici; quelli relativi al Friuli Venezia Giulia (Figura 6.8) cadono invece tra la sorgente minerale e i reflui civili non trattati. Il Veneto presenta invece una situazione anomala in quanto la maggior parte dei campioni si attestano al di fuori delle impronte isotopiche caratterizzanti le sorgenti individuate per l'applicazione del modello di apportionamento (Figura 6.8).

In effetti nel caso del Veneto i rapporti isotopici relativi a molti punti di monitoraggio sono risultati caratterizzati da un arricchimento imputabile a processi di denitrificazione.

In alcuni casi però tale evidenza non

| Codice Regionale | Codice Progetto | GWB | Comune | Soggiacenza (m) | Nitrati (mg/L) | ZOO % | MIN % | Civ % | Macroarea |
|------------------|-----------------|--------|---------------------|-----------------|----------------|---------|---------|---------|-----------|
| 00617410002 | ISPRA-GW1006 | GWB-S9 | Tortona | 7,6 | 34,9 | 5 | 87 | 8 | B |
| 00605310001 | ISPRA-GW1007 | GWB-S9 | Castelnuovo Scrivia | 6,6 | 31,8 | 1 | 99 | 0 | B |
| 00613210001 | ISPRA-GW1008 | GWB-S9 | Pontecurone | 16,7 | 30,4 | 0 | 89 | 11 | B |
| 00608710001 | ISPRA-GW1009 | GWB-S9 | Isola S. Antonio | 5,6 | 40,5 | 0 | 90 | 10 | B |
| 00609110001 | ISPRA-GW1013 | GWB-S9 | Masio | 4,9 | 35,1 | denitr. | denitr. | denitr. | B |
| 00615110001 | ISPRA-GW1010 | GWB-S9 | Sale | 2,7 | 82,2 | 3 | 87 | 10 | B |

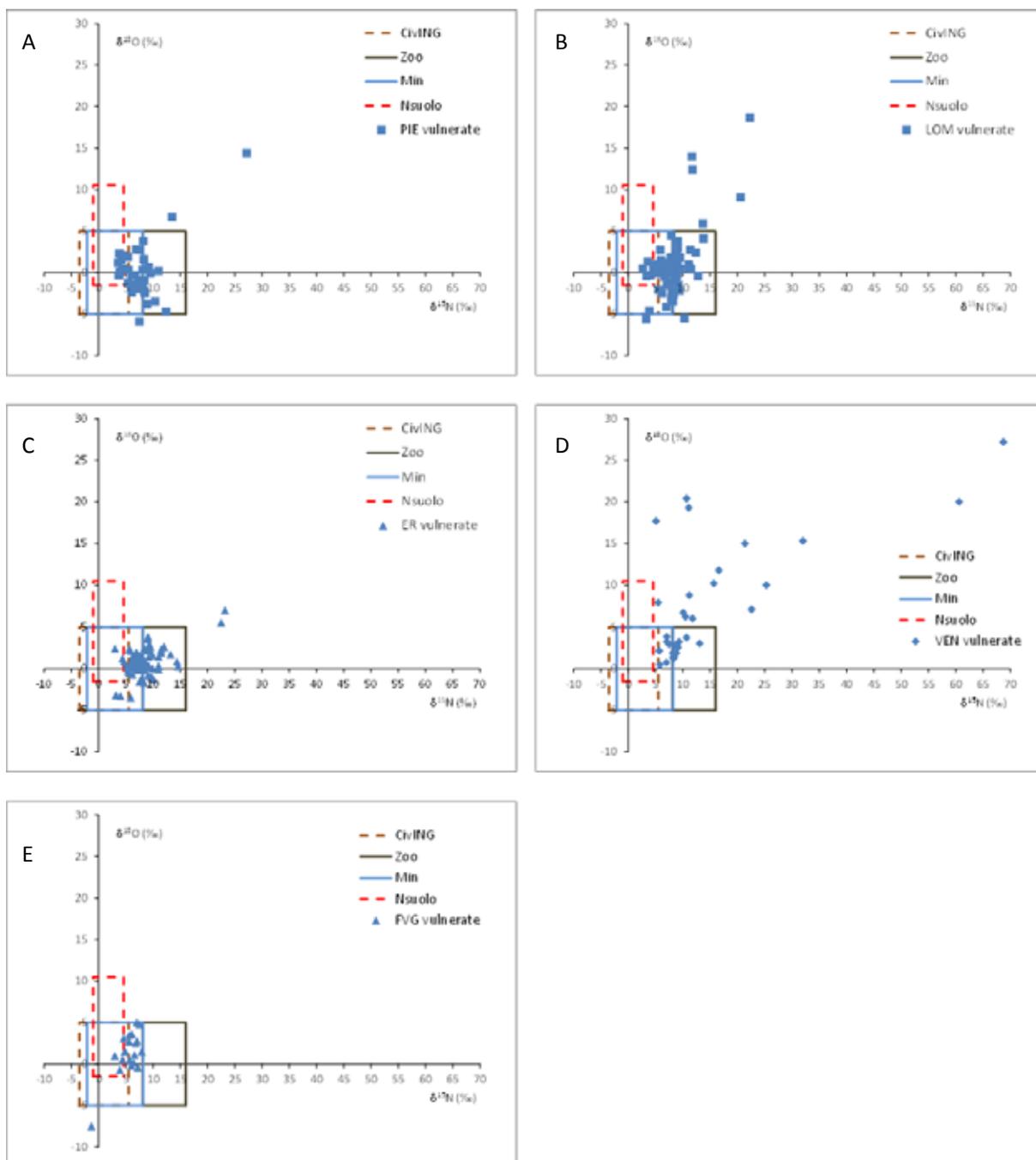


Figura 6.8 - Rappresentazione qualitativa dei risultati isotopici relativi alle aree vulnerate di: A) Piemonte; B) Lombardia; C) Emilia Romagna; D) Veneto; E) Friuli Venezia Giulia

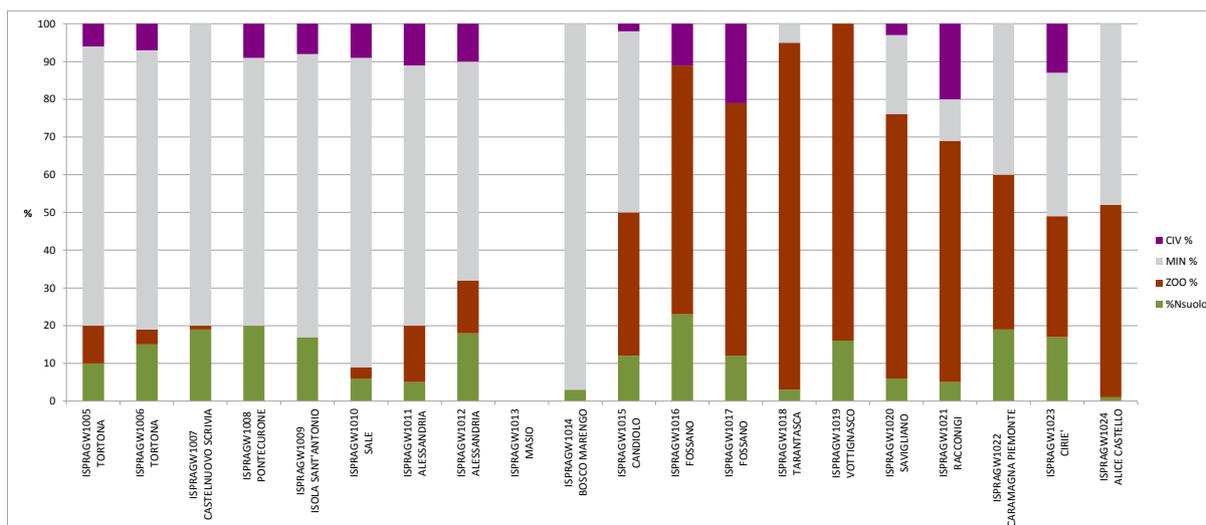


Figura 6.9 – PIEMONTE apporcionamiento mediante modello SIAR espresso in percentuale

In particolare i dati isotopici relativi alla macroarea B, corrispondente a punti del GWB-S9 (alessandrino), confermano una prevalente sorgente minerale. Viceversa per i punti della macroarea A (GWB-S6 cuneese) si evidenzia una situazione di sorgenti miste con significativa predominanza della sorgente zootecnica, eccetto le aree ricadenti nei comuni di Vottignasco, Tarantasca e uno dei due punti di monitoraggio nel comune di Fossano, in cui il contributo zootecnico risulta prevalente. Il contributo civile è sempre inferiore rispetto a quello derivante dall'agricoltura (zootecnico e minerale).

Nella Figura 6.10 sono rappresentati i risultati in termini di concentrazione di nitrato (mg/l) ascrivibile a ciascuna sorgente nei punti di monitoraggio. Come si può notare la concentrazione di nitrato attribuibile alla zootecnia nei punti indagati, non supera mai i 20 mg/l eccetto i punti ricadenti nei comuni di Raccogni, Tarantasca e uno dei due punti di monitoraggio nel comune di Fossano. Anche il punto ricadente nel comune di Vottignasco che come contributo percentuale era descritto dal 100% di zootecnia non raggiunge i 20 mg/l in falda.

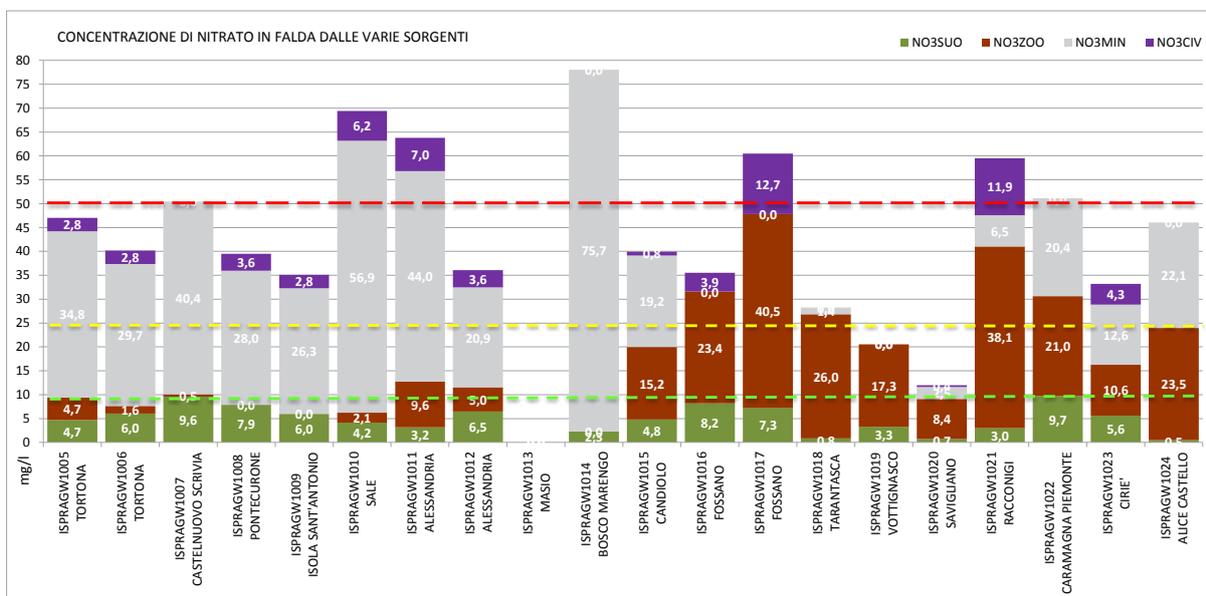


Figura 6.10 – PIEMONTE apporcionamiento in massa dei nitrati nei punti di campionamento

Viceversa il contributo dei fertilizzanti chimici, nei punti indagati, risulta sempre maggiore di 20 mg/l (eccetto in due punti) e anzi in alcuni supera da solo i 45 mg/l.

Per quanto riguarda i risultati relativi alle aree lombarde, l'apporcionamiento ottenuto mediante il modello SIAR ed espresso in percentuale (Figura 6.11) sembra confermare le informazioni territoriali delle aree indagate.

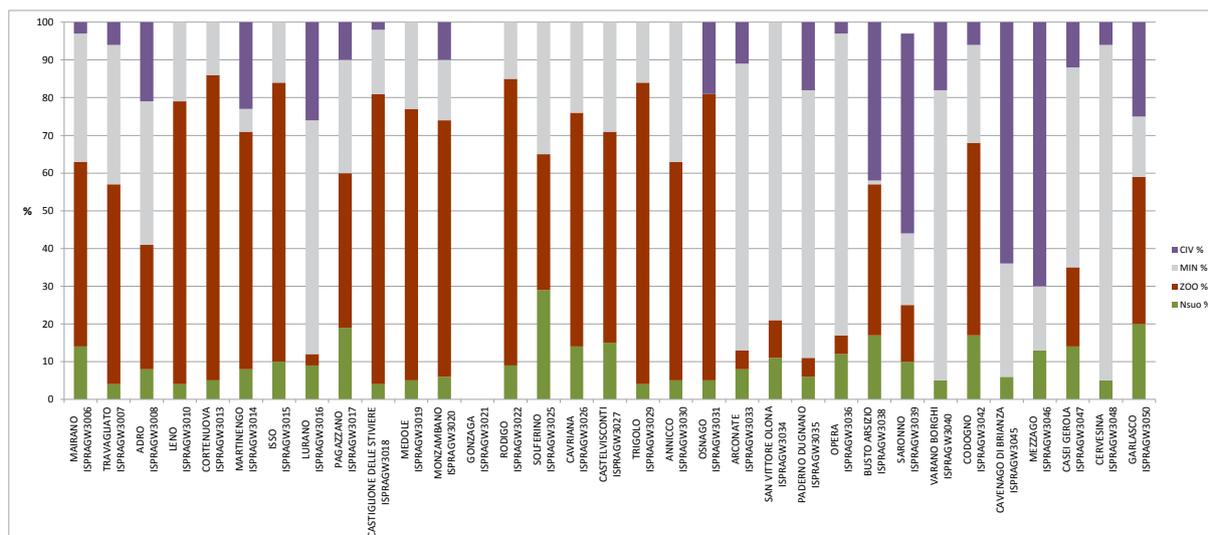


Figura 6.11 - LOMBARDIA apporzionamento mediante modello SIAR espresso in percentuale

In particolare, il pozzo di Busto Arsizio (VA) è ubicato in una zona industriale e residenziale alternata a vaste aree verdi coltivate prevalentemente a mais; questo è compatibile con i risultati dell'applicazione del modello SIAR per le componenti di nitrato più elevate ovvero quella zootecnica ($40 \pm 10\%$) e quella civile ($42 \pm 12\%$).

Il pozzo di Saronno (VA) è ubicato all'interno di una vasta area caratterizzata da una contaminazione storica da nitrati interconnessa anche con l'area di alimentazione delle falde idriche proveniente dall'adiacente Provincia di Como. La presenza di tricloroetilene e tetracloroetilene depone per una presenza di nitrati di origine prevalentemente civile ($53 \pm 8\%$).

Il pozzo di Varano Borghi (VA) è ubicato in prossimità di una vasta area di torbiera (palude Brabbia) e questo giustifica la prevalente componente minerale dei nitrati pari al $77 \pm 15\%$.

Il pozzo di Osnago (LC), risulta avere, dai risultati emersi dal modello SIAR, una presenza prevalente di nitrati imputabile al reparto zootecnico ($76 \pm 6\%$), subordinatamente al civile ($18 \pm 10\%$), alla fertilizzazione minerale (praticamente assente) e naturale ($5 \pm 3\%$). Gli allevamenti intensivi più vicini distano oltre un chilometro. Il pozzo si trova al confine con campi coltivati sui quali in passato venivano autorizzati spandimenti di liquami e letame, naturalmente con i divieti e le prescrizioni imposti dalla presenza dell'area di salvaguardia del pozzo. Si evidenzia inoltre che il pozzo si trova nell'abitato di Osnago e che in passato l'area era interessata da scarichi fognari nel torrente Molgora (distante alcune centinaia di metri) e che ancor oggi permangono gli scolmatori di piena (oltre alla tubazione fognaria sovracomunale che passa poco al di fuori della zona di tutela assoluta). Per cui l'apporzionamento isotopico determinato si ritiene possa essere plausibile.

Anche i risultati relativi ai pozzi ricadenti nei comuni di Codogno (LO) e Garlasco (PV), Rodigo (MN) Castiglione (MN), Caverna (MN) sembrano plausibili, considerando per esempio la forte presenza di capi di suini e bovini che giustificerebbe la prevalenza di contributo zootecnico attribuita con il SIAR. Anche i pozzi ricadenti nei comuni di Cortenuova (BG), Martinengo (BG), Isso (BG) e Pagazzano (BG) risultano caratterizzati dal contributo maggiore di natura zootecnica suffragato da una vocazione zootecnica dominante nel territorio.

Il pozzo ricadente nel comune di Lurano (BG) è caratterizzato da un maggior contributo di origine minerale, in accordo con la presenza di estese aree agricole adibite a serre, nel territorio.

Il comune di Castelvico (CR) è caratterizzato principalmente da un territorio a vocazione agricola-zootecnica e i risultati dell'apporzionamento hanno confermato le informazioni relative all'uso del suolo, imputando le percentuali più elevate di nitrato a fonti zootecniche e minerali.

Il pozzo di Travagliato (BS) è situato nel centro abitato, a differenza dei pozzi di Adro (BS) e Leno (BS); il pozzo di Leno è quello circondato da un'area agricola più estesa. Leno ha la maggiore vocazione zootecnica; supera di 1,3 volte quella di Travagliato e di 4,9 volte quella di Adro. Ciò in accordo con la percentuale di apporzionamento stimata per la zootecnia in quest'area. Il contributo minerale e civile in Leno parrebbe però sottostimato, considerando la vastità delle aree seminate e la carenza locale della depurazione.

Contrariamente a quanto riscontrato per le aree piemontesi, i risultati delle aree lombarde riportati in ter-

mini di concentrazione di nitrato (mg/l) ascrivibile a ciascuna sorgente nei punti di monitoraggio (Figura 6.12), mostrano che, in alcuni casi, il solo contributo zootecnico supera i 20 mg/l, come pure in alcuni punti il contributo minerale sembra da solo poter generare delle situazioni di grave impatto. Busto Arsizio, Cavenago, Mezzago e Saronno presentano un contributo ai nitrati maggiore di 20 mg/l ascrivibile alla fonte civile.

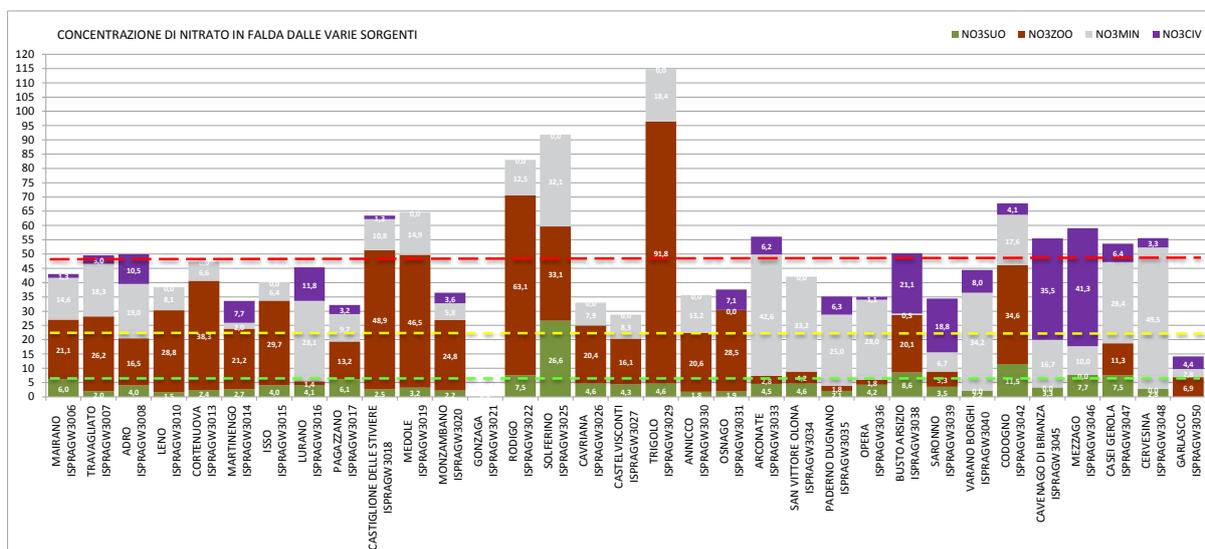


Figura 6.12 – LOMBARDIA apportionamento in massa dei nitrati nei punti di campionamento

Per quanto riguarda i risultati relativi alle aree emiliane, l'apportionamento ottenuto mediante il modello SIAR ed espresso in percentuale (Figura 6.13) evidenzia un contributo misto, eccetto alcuni pozzi quali ad esempio Formigine che mostra una prevalenza zootecnica e Castel Bolognese che presentando una prevalenza minerale. Si osserva un contributo di origine civile in quasi tutti i punti di monitoraggio, mediamente di modesta entità tranne nella stazione di San Giovanni in Marignano dove risulta significativo.

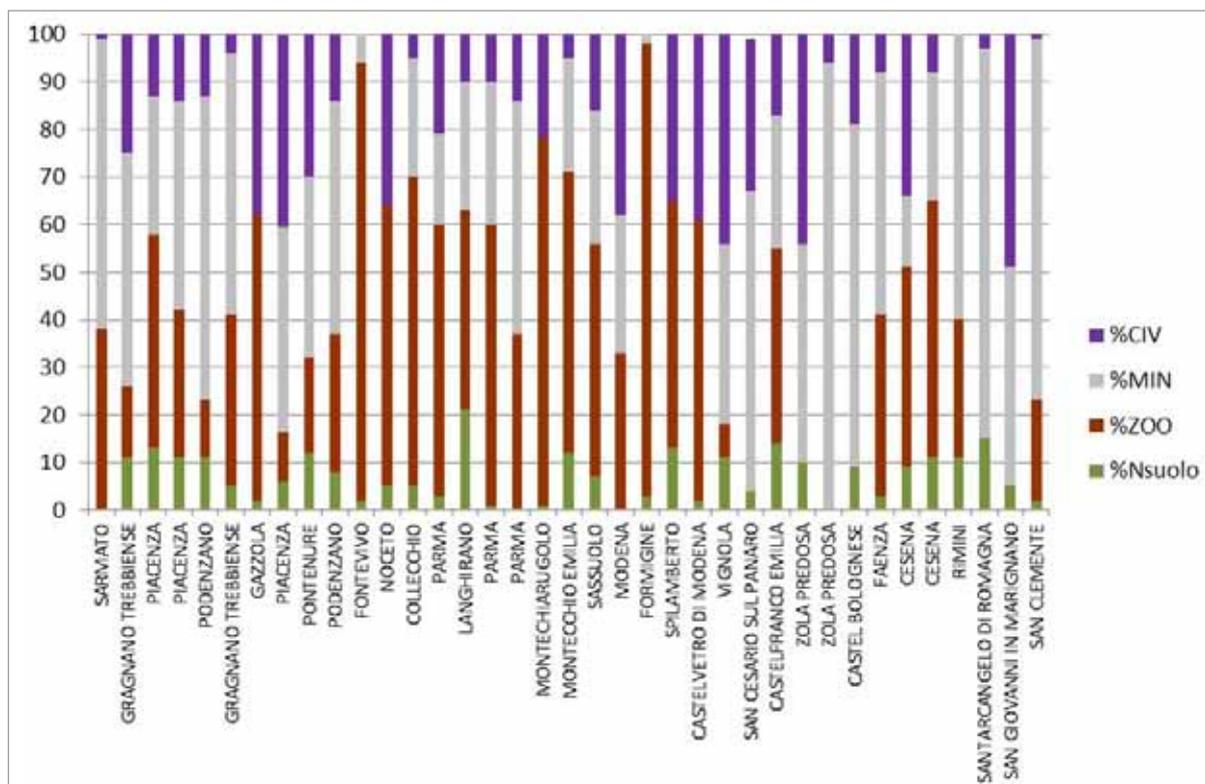


Figura 6.13 – Emilia Romagna apportionamento mediante modello SIAR espresso in percentuale

Le percentuali attribuite al carico civile, se espresse in termini di concentrazione di nitrato (mg/l) (Figura 6.14), sono risultate solo in alcuni casi corrispondenti ad un impatto significativo (concentrazione maggiore di 25 mg/l).

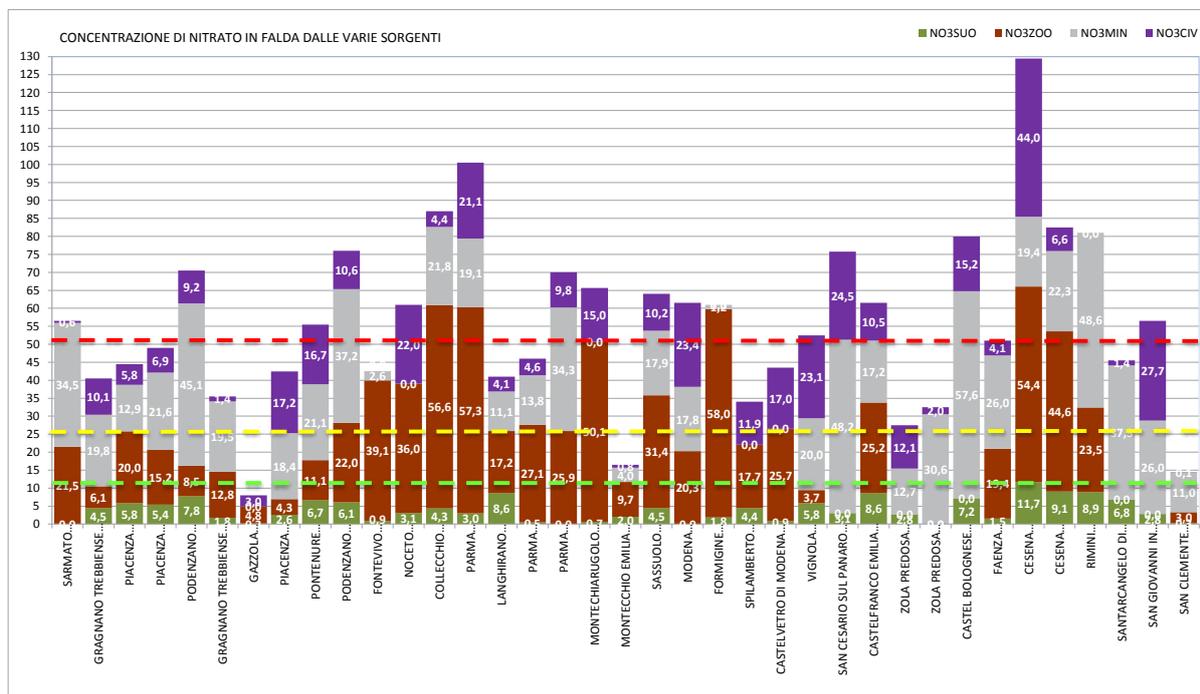


Figura 6.14 - EMILIA ROMAGNA apporzione in massa dei nitrati nei punti di campionamento

In alcuni punti di monitoraggio la concentrazione di nitrato ascrivibile al carico zootecnico o a quello minerale è risultata particolarmente elevata (maggiore di 45 mg/l).

In generale si osserva, relativamente ai carichi agricoli stimati nei comuni in cui sono ubicati i pozzi delle aree vulnerate, che il carico zootecnico risulta maggiore nelle aree vulnerate delle province di Parma, Reggio Emilia e Modena, mentre risulta maggiore quello minerale nei pozzi situati a est di Bologna e in Provincia di Piacenza. Tale caratteristica territoriale è confermata dai risultati ottenuti dall'applicazione del modello di miscelamento isotopico.

Un'eccezione alla validità dei risultati del modello isotopico, sembrano essere i punti di monitoraggio ricadenti nei comuni di Formigine e Rimini; tali comuni insieme ai comuni di Piacenza, Modena, Sassuolo presentano le aree con maggior densità abitativa, ma in termini di contributo civile la percentuale di impatto a carico di tale sorgente sembra essere praticamente nulla.

D'altra parte per avere una conferma della validità e della robustezza del modello di apporzione e dell'attribuzione alle diverse sorgenti di nitrato delle percentuali di impatto, si dovrebbe disporre di un maggior numero di dati di monitoraggio aumentando il numero di campagne per periodi temporali più lunghi, in tal modo si potrebbe ridurre l'incertezza associata al risultato.

Alcune aree vulnerate in Veneto sono risultate caratterizzate da denitrificazione. In particolare sono apparsi anomali i risultati relativi ai pozzi ricadenti nei comuni di Giacciano con Baruchella, Gazzo Veronese e Albaredo D'Adige in cui la concentrazione media di nitrato nelle acque è risultata alta rispettivamente 49, 87 e 44 mg/l, nonostante la denitrificazione in atto. Le altre aree indagate sono risultate invece caratterizzate da un contributo misto (Figura 6.15). I contributi espressi in termini di concentrazione di nitrato (mg/l) (Figura 6.16) hanno evidenziato che quello civile e il fondo naturale non superano mai i 10 mg/l (eccetto i pozzi ricadenti nei comuni di Illasi e Altivole in cui il contributo civile risulta superiore), il contributo della zootecnia varia da 10 a 28 mg/l mentre quello attribuibile alla fertilizzazione minerale varia da 12 a 24 mg/l. Si deve tenere presente, però, che i pozzi indagati non presentano impatti particolarmente significativi di nitrati.

Infine i risultati dell'applicazione del modello isotopico alle aree vulnerate del Friuli (Figura 6.17), pur essendo un numero esiguo di campioni (11), sembrano confermare le principali conclusioni derivanti dall'analisi dei carichi e della significatività delle pressioni. In particolare, si evidenzia che:

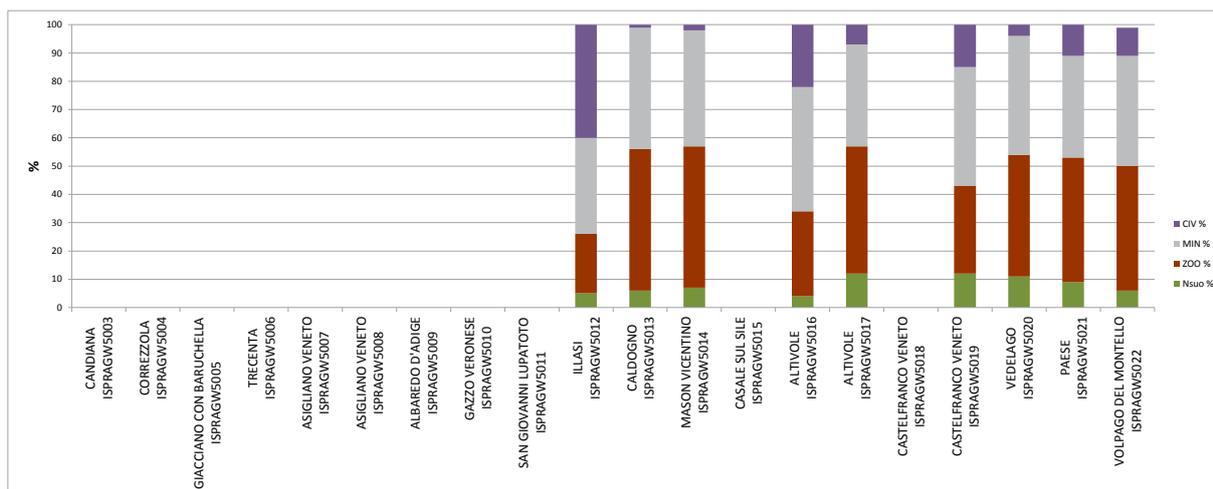


Figura 6.15 – VENETO apporzionamento mediante modello SIAR espresso in percentuale

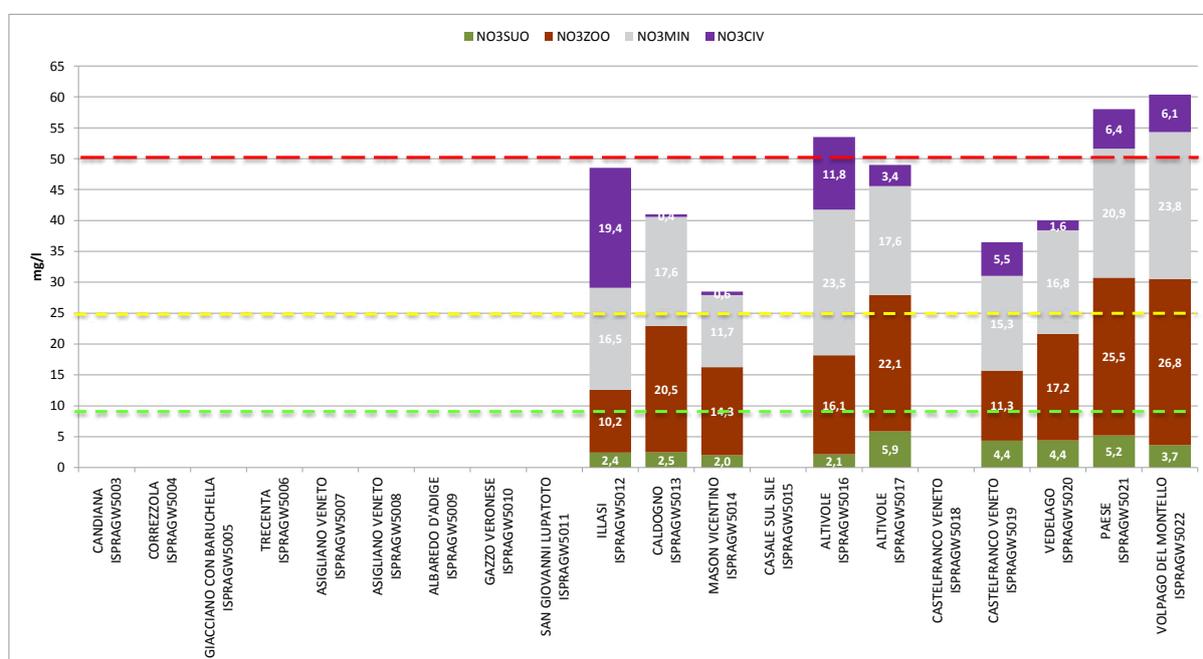


Figura 6.16 – VENETO apporzionamento in massa dei nitrati nei punti di campionamento

- il contributo misto, quale concorso e combinazione di diverse sorgenti, rappresenta una situazione diffusa e caratterizzante per il territorio indagato della Pianura Friulana, eccetto per i pozzi ricadenti nel comune di Premariacco in cui risulta prevalente il contributo minerale (maggiore del 75%);
- il contributo zootecnico in Friuli Venezia Giulia non risulta mai prevalente.

Per quanto riguarda, in particolare, la distribuzione dell'impatto delle sorgenti al contributo misto, in un solo punto (Comune di Povoletto) degli undici analizzati il carico zootecnico risulta il principale responsabile dell'impatto da nitrati; il contributo della zootecnia al totale, nei rimanenti casi, varia dal 4% al 37%. Tale risultato risulta in accordo con la stima dei carichi relativi all'utilizzo agronomico degli effluenti zootecnici.

Per quanto riguarda il contributo della fertilizzazione minerale, esso si conferma in generale sempre il maggiore, variando tra il 35% e il 60% (nel 70% dei casi esso risulta superiore al 50%), in accordo con il quadro generale delineato mediante l'applicazione dell'indice parametrico SPEC per l'attribuzione di indici di rischio ai diversi ambiti territoriali della Pianura Padana e Veneto-Friulana.

In generale, la somma delle componenti dei contributi di origine zootecnica e minerale rappresenta in Friuli Venezia Giulia una quota variabile tra il 64% ed il 92%. Per quanto si riferisce al contributo "di fondo", ascrivibile presumibilmente alla quota d'azoto presente naturalmente nei suoli e coinvolta nei cicli di umificazione e mineralizzazione, esso varia tra il 5% ed il 18%. Il contributo civile è generalmente

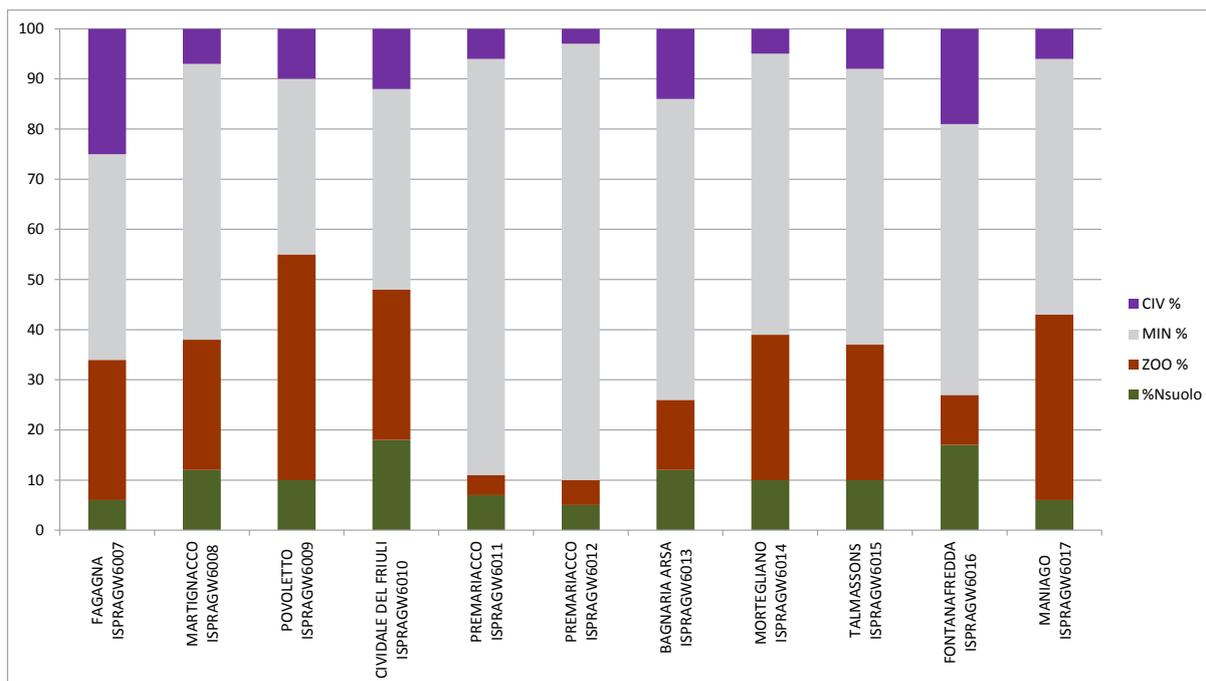


Figura 6.17 – FRIULI VENEZIA GIULIA aporzionamento mediante modello SIAR espresso in percentuale

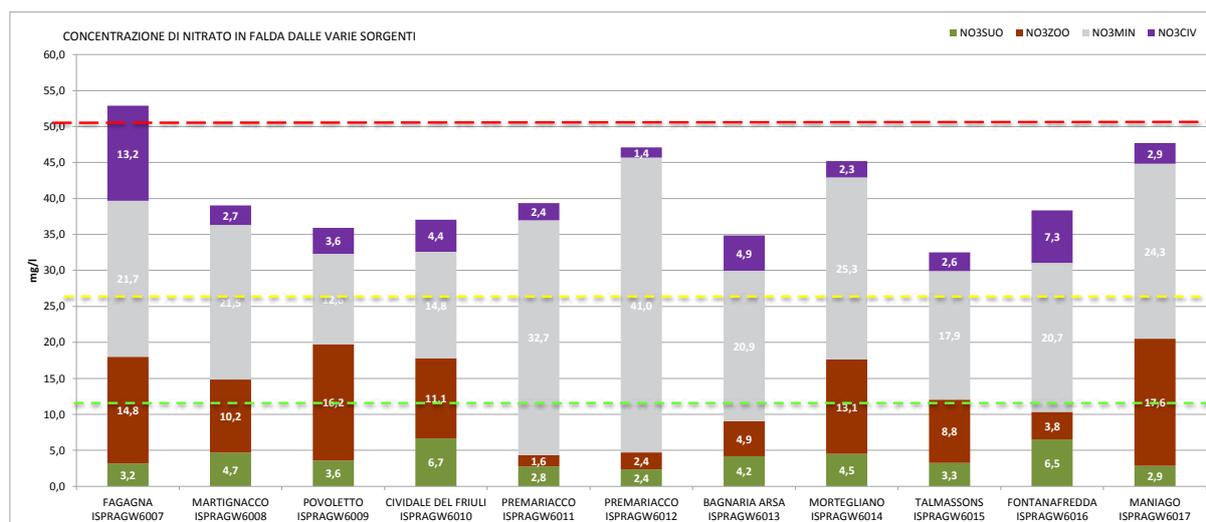


Figura 6.18 - FRIULI VENEZIA GIULIA aporzionamento in massa dei nitrati nei punti di campionamento

marginale (mediamente pari al 10%) e mai prevalente: il suo concorso a quello misto è sempre largamente inferiore alla quota “zootecnico+minerale”.

Per quanto riguarda i risultati espressi in termini di concentrazione di nitrato (mg/l) (Figura 6.18) si evidenzia che il contributo dovuto alla zootecnia non supera mai i 20 mg/l, mentre quello relativo alla fertilizzazione chimica varia da 13 a 44 mg/l; solamente in due punti localizzati nei comuni di Povoletto e Talmassons il contributo minerale produce una concentrazione di nitrato in falda inferiore a 20 mg/l.

Per concludere si deve evidenziare che, nel complesso, i risultati ottenuti sono da interpretare tenuto conto della sensibilità della risposta isotopica a specifiche condizioni locali e sulla base del confronto con l’analisi delle pressioni e dei carichi, pur senza pretesa di esatta corrispondenza quantitativa.

Inoltre, la caratterizzazione delle sorgenti, pur essendosi avvalsa di una consistente base dati sperimentale appositamente raccolta allo scopo di svincolarsi dall’utilizzo di sole informazioni bibliografiche (non necessariamente rappresentative dei territori indagati), risente dell’effetto dell’acquisizione di dati a livello di macroarea e potrebbe essere quindi ulteriormente implementata ed affinata con la raccolta di un maggior numero di dati locali, per esempio a scala regionale.

L’esame delle risultanze fin qui ottenute con l’applicazione del metodo isotopico, ed in particolare dell’algoritmo SIAR, per l’aporzionamento delle sorgenti di nitrati porta ad osservare una buona rispondenza

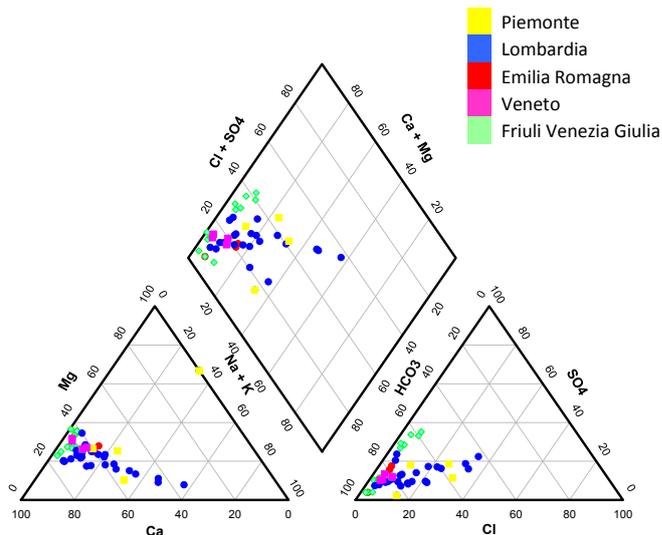


Figura 6.19 - Diagramma di Piper delle acque superficiali nelle aree vulnerate

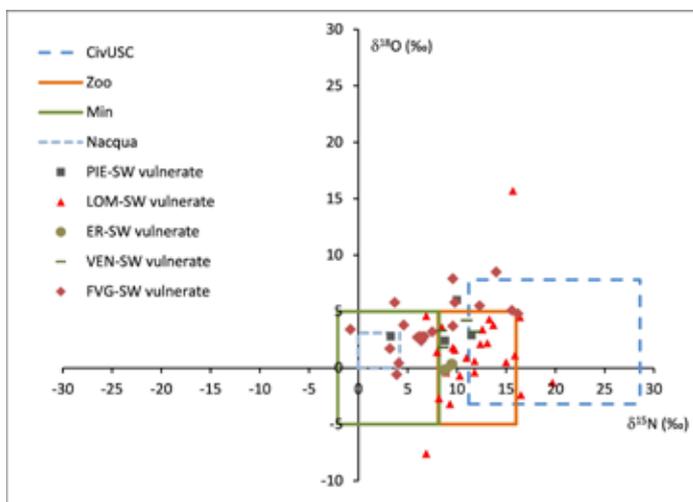


Figura 6.20 - Rappresentazione qualitativa dei risultati isotopici delle acque superficiali

nel box relativo agli scarichi civili facendo presupporre un'incidenza di tale sorgente assolutamente non secondaria rispetto alle fonti agricole.

L'elaborazione del modello isotopico mediante l'algoritmo SIAR, evidenzia apportionamenti espressi in percentuale (Tabella 6.11) caratteristici di un contributo misto.

di tale attribuzione alla preventiva valutazione dei carichi/pressioni.

Allo strumento SIAR va riconosciuta una generale validità, per quanto, stante la non trascurabile incertezza statistica e a fronte delle risultanze di apportionamento ottenute, si imponga come prima conseguenza la necessità di una prosecuzione del programma collegiale di ricerca anche allo scopo di aumentare la numerosità campionaria riducendo la quota di incertezza dei risultati. Tale approfondimento e l'implementazione della base dati consentiranno di giungere ad una caratterizzazione mirata anche delle particolari situazioni contraddistinte da fenomeni afferenti al ciclo dell'azoto (denitrificazione, etc.) e di tener conto dell'alterazione delle firme isotopiche delle sorgenti indotta da simili condizioni, oltre che di forzanti quali il trasporto monte-valle e la diluizione.

Aree vulnerate-acque superficiali

A partire da un "polo" bicarbonato alcalino terroso che interessa le acque provenienti da tutte le regioni, il diagramma evidenzia l'evoluzione di alcune acque della Lombardia e subordinatamente del Piemonte verso un chimismo intermedio con una evidente componente clorurato sodica (Figura 6.19).

Per quanto attiene alle acque superficiali, l'elaborazione qualitativa (Figura 6.20) dei dati isotopici delinea una situazione nell'insieme paragonabile a quella delle acque sotterranee per l'intero territorio indagato. Nel caso delle acque superficiali molti punti sembrano ricadere

Tabella 6.11 - Apporzionamenti espressi in percentuale di un contributo misto

| Regione | Codice | Ubicazione | Nacqua % | ZOO % | MIN % | CIV % |
|-----------------------|-------------|---|---------------------------|-------|-------|-------|
| Piemonte | ISPRASW1005 | Moncalieri TO, Fiume Banna - Ponte SS393 Tetti Sapini | 26 | 17 | 37 | 20 |
| | ISPRASW1006 | Montecastello AL, Rio Lavassina - loc. Cascina Casalina | 31 | 7 | 53 | 9 |
| Lombardia | ISPRASW3009 | Castenedolo BS, Torrente Garza | 39 | 33 | 21 | 7 |
| | ISPRASW3011 | Leno BS, Vaso Vedetti | 9 | 66 | 25 | 0 |
| | ISPRASW3012 | Pralboino BS, Fiume Mella | 0 | 49 | 13 | 38 |
| | ISPRASW3023 | Rodigo MN, Canale Goldone (Caldone), str, Camignana | 4 | 50 | 46 | 0 |
| | ISPRASW3024 | Ponti sul Mincio MN, Torrente Redone superiore 88, SP 74 | Sospetta denitrificazione | | | |
| | ISPRASW3028 | Castelvisconti CR, Ponte sull'Oglio, SP 65 | 30 | 41 | 16 | 13 |
| | ISPRASW3032 | Lomazzo CO, Torrente Lura, Ponte per Cascina Bissago | 3 | 54 | 42 | 1 |
| | ISPRASW3037 | Legnano MI, Fiume Olona, via San Vittore | 10 | 16 | 61 | 13 |
| | ISPRASW3041 | Sant'Angelo Lodigiano LO, Fiume Lambro meridionale, Ponte centrale | 9 | 48 | 9 | 34 |
| | ISPRASW3043 | Carnate MB, Torrente la Molgora, via Fornace | 12 | 0 | 58 | 30 |
| | ISPRASW3044 | Lentate sul Seveso MB, Torrente Seveso, loc, Catinago, via Bernina | 2 | 76 | 0 | 22 |
| | ISPRASW3049 | Carnale PV, Torrente Scrivia | 11 | 0 | 71 | 18 |
| Emilia Romagna | ISPRASW8003 | Rottofreno PC, loc. Pontetidone, Tidone | 30 | 22 | 39 | 9 |
| Veneto | ISPRASW5203 | Giacciano con Baruchella RO, Canalbianco | 8 | 1 | 52 | 39 |
| | ISPRASW5204 | Vedelago TV, Sile | 32 | 22 | 40 | 6 |
| Friuli Venezia Giulia | ISPRASW6005 | Brugnera PN, Fosso Taglio, loc. via Ronche | 10 | 24 | 66 | 0 |
| | ISPRASW6006 | Pozzuolo del Friuli UD, Torrente Cormor, a monte scarico canale F | 30 | 21 | 48 | 1 |
| | ISPRASW6007 | Pozzolo del Friuli UD, Canale F, tratto finale confluenza con torrente Cormor | 16 | 6 | 52 | 26 |
| | ISPRASW6008 | Pozzolo del Friuli UD, Torrente Cormor, punto intermedio, loc. Terenzano | 17 | 39 | 40 | 4 |
| | ISPRASW6009 | Mortegliano UD, Torrente Cormor, punto a valle | 12 | 40 | 44 | 4 |
| | ISPRASW6010 | Castions di Strada UD, Roggia Raffeletto monte confluenza R. Corniolizza, Selvate-Raffeletto risorgenza | 12 | 22 | 66 | 0 |
| | ISPRASW6011 | Castions di Strada UD, Roggia Corniolizza, monte confluenza R. Raffeletto, Selvate-Corniolizza risorgenza | 28 | 29 | 43 | 0 |
| | ISPRASW6012 | Castions di Strada UD, Roggia Corniolizza, valle confluenza R. Raffeletto, Selvate-Corniolizza valle | 14 | 14 | 72 | 0 |
| | ISPRASW6013 | San Giorgio di Nogaro UD, Roggia Corniolizza, monte confluenza F. Corno | 11 | 43 | 46 | 0 |

L'incertezza associata ai dati può variare dal 10 al 50 %

Da una valutazione preliminare dei contributi percentuali di ciascuna sorgente alle aree caratterizzate da impatto misto si evince che:

- il contributo civile varia da 0 a 40%
- il contributo della zootecnia varia da 0 a 76% (in un solo punto di monitoraggio si è registrato un contributo prevalente legato alla zootecnia)
- la fertilizzazione minerale varia da 0 a 72% (nella maggior parte dei punti monitorati il contributo minerale supera gli altri in percentuale)

In particolare, per il Friuli Venezia Giulia si evidenzia una situazione nell'insieme paragonabile a quella delle acque sotterranee, con la maggior quota di nitrati ripartita tra le origini minerale e zootecnica (intervalli di variazione tra 40-68% e 7-58% rispettivamente) e bassi valori di azoto proveniente da fonte civile (media 7%, valore massimo intorno al 30% in comune di Pozzuolo del Friuli).

L'espressione dei dati in termini di concentrazione di nitrato in falda, evidenzia tuttavia che l'apporto di nitrati alle acque superficiali non risulta particolarmente significativo nei punti indagati eccetto in un punto del vaso Vedetti (Leno, Lombardia) in cui la concentrazione di nitrati dovuta al contributo zootecnico si attesta a circa 25 mg/l.

7. CONCLUSIONI

L'applicazione del metodo isotopico in generale, ed in particolare del modello SIAR, ha dimostrato la sua efficacia per ottenere una stima, seppur probabilistica ed affetta da una ineludibile quota d'incertezza, dell'apportamento e dell'attribuzione alle relative sorgenti potenziali che determinano la presenza di nitrati nelle acque superficiali e sotterranee rilevati con le reti di monitoraggio (essenzialmente quella ai sensi della WFD) nelle Regioni del Bacino del Po della Pianura Veneta e del Friuli Venezia Giulia; ciò nonostante risulta necessario ridurre l'incertezza dell'apportamento aumentando il numero di dati modellizzati.

I risultati ottenuti nelle aree vulnerate oggetto del presente studio hanno evidenziato:

- la presenza di un valore di fondo di nitrati imputabile al processo di mineralizzazione della sostanza organica naturalmente presente nei suoli;
- la presenza, in alcuni casi, di un contributo di origine civile non trascurabile;
- la discriminazione dei contributi minerale e zootecnico;
- aree caratterizzate da fenomeni di denitrificazione.

Il confronto tra il metodo parametrico ed il metodo isotopico ha evidenziato, tenuto conto anche delle incertezze associate ad entrambe le metodologie, un sufficiente accordo tra i due.

I punti di forza del progetto sono stati:

- l'applicazione su vasta area del modello e delle metodologie di lavoro;
- la possibilità di trasferire le metodologie basate sugli isotopi, sviluppate in contesti territoriali diversi;
- la possibilità di integrare e/o modificare la rete e i programmi di monitoraggio delle acque superficiali e sotterranee gestiti dal Sistema Nazionale per la Protezione Ambientale ISPRA, ARPA e APPA;
- la stretta e proficua collaborazione sul piano tecnico-scientifico e operativo tra ISPRA e le ARPA mantenendo il necessario raccordo con le Regioni coinvolte nello studio;
- il contributo tecnico-scientifico della Seconda Università degli Studi di Napoli per l'esperienza maturata in ambito di analisi isotopiche.

Il progetto, inoltre, ha portato in risalto che è necessario migliorare:

- relativamente all'indice parametrico SPEC:
 - ✓ con il superamento del riferimento amministrativo comunale con l'inserimento di analisi a livello di sottobacino e bacino e con l'integrazione di un approccio geostatistico;
 - ✓ con la necessità di introdurre un parametro per le acque sotterranee che tenga conto della diluizione in falda;
 - ✓ con la necessità di inserire un parametro che consideri, in particolare per le acque superficiali, l'effetto della situazione delle aree a monte.
- relativamente al modello SIAR:
 - ✓ necessità di aumentare il numero di campionamenti per la riduzione dell'incertezza di misura.
 - ✓ l'integrazione dei metodi geostatistici a supporto del modello parametrico.

In conclusione, l'integrazione dei metodi geostatistici a supporto del modello parametrico, la conoscenza del contributo delle varie sorgenti ad integrazione dei dati derivanti dai monitoraggi delle acque superficiali e sotterranee potrà essere di supporto alla pianificazione e alla definizione di misure di tutela che promuovano lo sviluppo e l'incontro di politiche coordinate e condivise di tutela ambientale e di sviluppo rurale e territoriale sostenibile.

8. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Alexandris, S., Stricevic, R., Petkovic, S. 2008. Comparative analysis of reference evapotranspiration from the surface of rainfed grass in central Serbia, calculated by six empirical methods against the Penman-Monteith formula. *European Water* 21/22: 17-28.
- Amberger, A., Schmidt, H.L., 1987. Natural isotope contents of nitrate as indicators for its origin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 2699–2705.
- Aravena, R. Evans, M.L. and Cherry, J.A., 1993. Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems, *Ground water*, 31: 180-186
- Aravena, R., and W.D. Robertson. 1998. Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: Study of nitrate from a large-flux septic system plume. *Ground Water* 36:975–982.
- Bateman, A.S., Kelly, S.D., 2007. Fertilizer nitrogen isotope signatures. *Isot. Environ. Health Stud.* 43, 237–247.
- Berto, D., Rampazzo, F., Noventa, S., Cacciatore, F., Gabellini, M., Bernardi Aubry, F., Girolimetto, A., Boscolo Brusà, R. 2013. Stable carbon and nitrogen isotope ratios as tools to evaluate the nature of particulate organic matter in the Venice lagoon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 135, 66-76.
- Billy, C., Billen, G., Sebilo, M., Birgand, F., Tournebize, J. 2010. Nitrogen isotopic composition of leached nitrate and soil organic matter as an indicator of denitrification in a sloping drained agricultural plot and adjacent uncultivated riparian buffer strips. *Soil Biology & Biochemistry* 42, 108–117
- Bronders, J., Tirez, K., Desmet, N., Widory, D., Petelet-Giraud, E., Bregnot, A., Boeckx, P. 2012. Use of Compound-Specific Nitrogen (d15N), Oxygen (d18O), and Bulk Boron (d11B) Isotope Ratios to Identify Sources of Nitrate-Contaminated Waters: A Guideline to Identify Polluters. *Environmental Forensics*, 13, 32–38
- Cao, Y.C., Sun, G.Q., Xing, G.X., Xu, H., 1991. Natural abundance of 15N in main N-containing chemical fertilizers of China. *Pedosphere* 1, 377–382.
- Capri, E., Civita, M., Corniello, A., Cusimano, G., De Maio, M., Ducci, D., Fait, G., Fiorucci, A., Hauser, S., Pisciotta, A., Pranzini, G., Trevisan, M., Delgado Huertas, A., Ferrari, F., Frullini, R., Nisi, B., Offi, M., Vaselli, O., Vassallo, M. 2009. Assessment of nitrate contamination risk: The Italian experience, *Journal of Geochemical Exploration* 102, 71–86
- Capri, E., Padovani, L., Trevisan, M. 1999. La previsione della contaminazione delle acque sotterranee da prodotti fitosanitari. Ed. Pitagora, Bologna,
- Carter, J.F., and Barwick, V.J., (Eds), 2011. Good practice guide for isotope ratio mass spectrometry, FIRMS. ISBN 978-0-948926-31-0
- Chang, C.C.Y., Langston, J., Riggs, M., Campbell, D.H., Silva, S.R., Kendall, C., 1999. A method for nitrate collection for 15N and 18O analysis from waters with low nitrate concentrations. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 56, 1856–1864.
- Choi, W.J., Han, G.H., Lee, S.M., Lee, G.T., Yoon, K.S., Choi, S.M., Ro, H.M., 2007. Impact of land-use types on nitrate concentration and d15N in unconfined ground water in rural areas of Korea. *Agric. Ecosyst. Environ.* 120, 259–268.
- Choi, W.J., Han, G.H., Ro, H.M., Yoo, S.H., Lee, S.M., 2002a. Evaluation of nitrate contamination sources of unconfined groundwater in the North Han River basin of Korea using nitrogen isotope ratios. *Geosciences* 6, 47–55.
- Choi, W.J., Lee, S.M., Ro, H.M., 2003a. Evaluation of contamination sources of ground water NO₃ – using nitrogen isotope data: a review. *Geosciences* 7, 81–87.
- Choi, W.J., Lee, S.M., Ro, H.M., Kim, K.C., Yoo, S.H., 2002b. Natural 15N abundances of maize and soil amended with urea and composted pig manure. *Plant Soil* 245, 223–232.
- Choi, W.J., Ro, H.M., Lee, S.M., 2003b. Natural 15N abundances of inorganic nitrogen in soil treated with fertilizer and compost under changing soil moisture regimes. *Soil Biol. Biochem.* 35, 1289–1298.
- Civita, M., De Maio, M., 2000. SINTACS R5 - Valutazione e cartografia automatica della vulnerabilità de-

gli acquiferi all'inquinamento con il sistema parametrico. Ed. Pitagora, Bologna

Curt, M.D., Aguado, P., Sa´nchez, G., Biegeriego, M., Ferna´ndez, J., 2004. Nitrogen isotope ratios of synthetic and organic sources of nitrate water contamination in Spain. *Water Air Soil Pollut.* 151, 135–142.

Deutsch, B., Kahle, P., Voss, M., 2006. Assessing the source of nitrate pollution in water using stable N and O isotopes. *Agron. Sustain. Dev.* 26, 263–267.

Deutsch, B., Liskow, I., Kahle, P., Voss, M., 2005. Variation in the d15N and d18O values of nitrate in drainage water of two fertilized fields in Mecklenburg-Vorpommern (Germany). *Aquat. Sci.* 67, 156–165.

Fogg, G.E., Rolston, D.E., Decker, D.L., Louie, D.T., Grismer, M.E., 1998. Spatial variation in nitrogen isotope values beneath nitrate contamination sources. *Ground Water* 36, 418–426.

Frullini, R., Pranzini, G., 2008. L'indice di pericolo d'inquinamento delle falde da nitrati di origine civile (I.P.N.O.C.), *Rendiconti online Soc. Geol. It.*, 2, 1-3

Fry, B. 2013. Alternative approaches for solving underdetermined isotope mixing problems. *Mar Ecol Prog Ser*, 472, 1–13

Fukada, T., Hiscock, K.M., Dennis, P.F., Grischek, T., 2003. A dual isotope approach to identify denitrification in ground water at a river bank infiltration site. *Water Res.* 37, 3070–3078.

Giardini, L., Borin, M., Berti, A. 1999. Effetti del letame e del liquame bovino in avvicendamenti colturali a diverso livello di concimazione. *Riv. Agron.* 33, 118-129.

Hales, H.C., Ross, D.S., Lini, A., 2007. Isotopic signature of nitrate in two contrasting watersheds of Brush Brook, Vermont, USA. *Biogeochemistry* 84, 51–66.

Heaton, T.H.E., 1986. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)* 59, 87–102.

Jackson, A.L., R. Inger, S. Bearhop, and A. Parnell. 2009. Erroneous behaviour of MixSIR, a recently published Bayesian isotope mixing model: A discussion of Moore & Semmens (2008). *Ecol. Lett.* 12:E1–E5.

Jun, S.C., Bae, G.O., Lee, K.K., Chung, H.J., 2005. Identification of the source of nitrate contamination in ground water below an agricultural site, Jeungpyeong, Korea. *J. Environ. Qual.* 34, 804–815.

Karr, J.D., Showers, W.J., Wendell Gilliam, J., Scott Andres, A., 2001. Tracing nitrate transport and environmental impact from intensive swine farming using delta nitrogen-15. *J. Environ. Qual.* 30, 1163–1175.

Katz, B.G., Chelette, A.R., Pratt, T.R., 2004. Use of chemical and isotopic tracers to assess nitrate contamination and groundwater age, Woodville Karst Plain, USA. *J. Hydrol.* 289, 36–61.

Kellman, L.M., 2005. A study of tile drain nitrate-delta N-15 values as a tool for assessing nitrate sources in an agricultural region. *Nutr. Cycle Agroecosyst.* 71, 131–137.

Kendall, C. 1998. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. In Kendall, C., and McDonnell, J.J. (Eds), *Isotope tracers in catchment hydrology*, Elsevier, Amsterdam, 517-576.

Kendall, C., Elliott, E.M., and Wankel, S.D., 2007. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems, Chapter 12, In: R.H. Michener and K. Lajtha (Eds.), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, 2nd edition, Blackwell Publishing, p. 375-449.

Kohl, D.H., Shearer, G.B., Commoner, B., 1971. Fertilizer nitrogen: contribution to nitrate in surface water in a corn belt watershed. *Science* 174, 1331–1334.

Komor, S.C., 1997. Boron contents and isotopic compositions of hog manure, selected fertilizers, and water in Minnesota. *J. Environ. Qual.* 26, 1212–1222.

Lee, K.S., Bong, Y.S., Lee, D., Kim, Y., Kim, K., 2008. Tracing the sources of nitrate in the Han River watersheds in Korea, using d15N-NO₃⁻ and d18O-NO₃⁻ values. *Sci. Total Environ.* 395, 117–124.

Lehmann, M.F., Reichert, P., Bernasconi, S.M., Barbieri, A., McKenzie, A., 2003. Modelling nitrogen and oxygen isotope fractionation during denitrification in a lacustrine redoxtransition zone. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 2529–2542.

Li, X.D., Masuda, H., Koba, K., Zeng, H.A., 2007. Nitrogen isotope study on nitrate-contaminated groundwater in the Sichuan Basin, China. *Water Air Soil Pollut.* 178, 145–156.

-
- Lindau, C.W., Delaune, R.D., Alford, D.P., 1997. Monitoring nitrogen pollution from sugarcane runoff using ^{15}N analysis. *Water Air Soil Pollut.* 89, 389–399.
- Mariotti, A., Germon, J.C., Hubert, P., Kaiser, P., Letolle, R., Tardieux, A., Tardieux, P., 1981. Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles: illustration for the denitrification and nitrification processes. *Plant Soil* 62, 423–430.
- Mariotti, A., Landreau, A., Simon, B., 1988. ^{15}N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in ground water: application to the chalk aquifer in northern France. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1869–1878.
- Mayer, B., Boyer, E.W., Goodale, C., Jaworski, N.A., Breemen, N.V., Howarth, R.W., Seitzinger, S., Billen, G., Lajtha, K., Nadelhoffer, K., Dam, D.V., Hetling, L.J., Nosal, M., Paustian, K., 2002. Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern U.S.: isotopic constraints. *Biogeochemistry* 57/58, 171–197.
- Mengis, M., Schiff, S.L., Harris, M., English, M.C., Aravena, R., Elgood, R.J., Maclean, A., 1999. Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water NO_3^- elimination in a riparian zone. *Ground Water* 37, 448–457.
- Modelli indice IPNOA <http://www.aquanetpc.it/>
- Moore, J.W., Semmens, B.X., 2008. Incorporating uncertainty and prior information into stable isotope mixing models. *Ecol. Lett.* 11, 470–480.
- Moore, K.B., Ekwurzel, B., Esser, B.K., Bryant Hudson, G., Moran, J.E., 2006. Sources of ground water nitrate revealed using residence time and isotope methods. *Appl. Geochem.* 21, 1016–1029.
- Padovani, L., Trevisan, M., 2002. I nitrati di origine agricola nelle acque sotterranee. Un indice parametrico per l'individuazione di aree vulnerabili. Ed. Pitagora, Bologna
- Pardo, L.H., Carol Kendall, C., Jennifer Pett-Ridge J., Chang, C. C. Y. 2004. Evaluating the source of streamwater nitrate using d^{15}N and d^{18}O in nitrate in two watersheds in New Hampshire, USA. *Hydrol. Process.* 18, 2699–2712
- Parnell, A., Jackson, A., 2008. SIAR: Stable isotope analysis in R Available from: <http://cran.r-project.org/web/packages/siar/index.html>
- Parnell, A.C., R. Inger, S. Bearhop, and A.L. Jackson. 2010. Source partitioning using stable isotopes: Coping with too much variation. *PLoS ONE* 5(3):E9672.
- Phillips, D.L., and P.L. Koch. 2002. Incorporating concentration dependence in stable isotope mixing models. *Oecologia* 130:114–125.
- Phillips, D.L., Gregg, J.W. 2003. Source partitioning using stable isotopes: coping with too many sources. *Oecologia* 136, 261–269
- Piatek, K.B., Mitchell, M.J., Silva, S.R., Kendall, C., 2005. Sources of nitrate in snowmelt discharge: evidence from water chemistry and stable isotopes of nitrate. *Water Air Soil Pollut.* 165, 13–35.
- Progetto ISONITRATE <http://isonitrate.brgm.fr/>
- Roadcap, G.S., Hackley, K.C., Hwang, H.H., Johnson, T.M., 2001. Application of nitrogen and oxygen isotopes to identify sources of nitrate. Illinois Groundwater Consortium Conference.
- Sebilo, M., Billen, G., Grably, M., Mariotti, A., 2003. Isotopic composition of nitrate-nitrogen as a marker of riparian and benthic denitrification at the scale of the whole Seine river system. *Biogeochemistry* 63, 35–51.
- Sequi, P. 1989. *Fondamenti di Chimica del Suolo*, Patron Editore, Bologna
- Silva, S.R., Kendall, C., Wilkinson, D.H., Ziegler, A.C., Chang, C.C.Y., and Avanzino, R.J., 2000. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios, *J Hydrol* 228, 22–36.
- Singleton, M.J., Esser, B.K., Moran, J.E., Hudson, G.B., McNab, W. W., Harter, T., 2007. Saturated zone denitrification: potential for natural attenuation of nitrate contamination in shallow groundwater under dairy operations. *Environ. Sci. Technol.* 41, 759–765.
- Spoelstra, J., Schiff, S.L., Elgood, R.J., Semkin, R.G., Jeffries, D.S., 2001. Tracing the sources of ex-

ported nitrate in the Turkey lakes watershed using $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotopic ratios. *Ecosystems* 4, 536–544.

Spoelstra, J., Schiff, S.L., Hazlett, P.W., Jeffries, D.S., Semkin, R.G., 2007. The isotopic composition of nitrate produced from nitrification in a hardwood forest floor. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 3757–3771.

Thompson, M., Wood, R., 1995. Harmonized guidelines for internal quality control in analytical chemistry laboratories, *Pure Appl. Chem.*, 67, 4, 649-665.

Turc, L. 1961. Estimation of irrigation water requirements, potential evapotranspiration: a simple climatic formula evolved up to date. *Annals of Agronomy* 12: 13-49

U.S. EPA. 1985. Drinking Water Criteria Document for Nitrates/Nitrites. Office of Drinking Water, Washington, DC.

Umezawa, Y., Hosono, T., Onodera, S., Siringan, F., Buapeng, S., Delinom, R., Yoshimizu, C., Tayasu, I., Nagata, T., Taniguchi, M., 2008. Sources of nitrate and ammonium contamination in ground water under developing Asian megacities. *Sci. Total Environ.* 404, 361–376.

Verstraeten, I.M., Fetterman, G.S., Meyer, M.T., Bullen, T., Sebree, S.K., 2005. Use of tracers and isotopes to evaluate vulnerability of water in domestic wells to septic waste. *Ground Water Monit. Remediation* 25, 107–117.

Wassenaar, L.I., 1995. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- . *Appl. Geochem.* 10, 391–405.

Widory, D., W. Kloppmann, L. Chery, J. Bonnin, H. Rochdi, and J.L. Guinamant. 2004. Nitrate in groundwater: An isotope multi-tracer approach. *J. Contam. Hydrol.* 72:165–188.

World Health Organization (WHO), 1985. Health hazards from nitrate in drinking-water. Report on a WHO meeting, Copenhagen, 5–9 March 1984. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe (Environmental Health Series No. 1).

Xue, D., B. De Baets, O. Van Cleemput, C. Hennessy, M. Berglund, and P. Boeckx. 2012. Use of a Bayesian isotope mixing model to estimate proportional contributions of multiple nitrate sources in surface water. *Environ. Pollut.* 161:43–49.

Xue, D., J. Botte, B. De Baets, F. Accoe, A. Nestler, P. Taylor, O. Van Cleemput, M. Berglund, and P. Boeckx. 2009. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater. *Water Res.* 43:1159–1170.

