REGIONE DEL VENETO

3° CORSO REGIONALE SUI PRODOTTI FITOSANITARI

14 NOVEMBRE | 22 NOVEMBRE 2017

Palazzo Grandi Stazioni – Sala Polifunzionale | VENEZIA

Vulnerabilità intrinseca e specifica delle acque: strumenti conoscitivi e casi di studio

Lorenzo Altissimo
Centro Idrico Novoledo srl

Indice

- Vulnerabilità intrinseca, integrata e specifica
- Trasporto e diffusione degli inquinanti in falda
- Gli acquiferi vicentini: piani di monitoraggio
- Carte dell’uso del suolo
- Stima del carico inquinante da fonti diffuse
- Evoluzione spazio-temporale di prodotti triazinici e metaboliti in falda

Vulnerabilità di un acquifero all'inquinamento

vulnerabilità naturale o intrinseca: *"la suscettibilità specifica dei sistemi acquiferi, nelle loro diverse parti componenti e nelle diverse situazioni geometriche e idrodinamiche, ad ingerire e diffondere, anche mitigandone gli effetti, un inquinante fluido o idroveicolato tale da produrre impatto sulla qualità dell'acqua sotterranea, nello spazio e nel tempo"* (Civita, 1987).

Il metodo per il calcolo della v. intrinseca oggi utilizzato è **SINTACS R5** (Civita M. e De Maio M., 2000).

E' un sistema parametrico a *"punteggi e pesi"* (Point Court System Model = PCSM) che deriva dal metodo DRASTIC messo a punto da Aller et al. negli anni 1985-1987 per l'USEPA *(United States Environment Protection Agency)*.

I sistemi a *"punteggi e pesi"* sono un'evoluzione dei sistemi a punteggio semplice e, rispetto a quest'ultimi, introducono una o più linee di pesi, fattore di moltiplicazione che amplifica il punteggio attribuito al parametro stesso in maniera preordinata.

Ciò allo scopo di **evidenziare le zone con particolari situazioni idrogeologiche e/o d'impatto antropico**.

SINTACS R5

SINTACS, come DRASTIC, è l'acronimo delle iniziali dei sette parametri dipendenti dalle caratteristiche idrogeologiche di un sito che si prendono in considerazione per il calcolo della vulnerabilità:

- **S**oggiacenza
- **I**nfiltrazione efficace
- Effetto di autodepurazione del **N**on-saturo
- **T**ipologia della copertura
- Caratteristiche idrogeologiche dell'**A**cquifero
- **C**onducibilità idraulica dell'acquifero
- Acclività della **S**uperficie topografica

Tali parametri devono essere definiti dall'operatore in maniera qualitativa e quantitativa.
A ciascun parametro viene assegnato un **punteggio compreso tra 1 e 10 utilizzando alcuni grafici** predefiniti e appositamente calibrati.

Soggiacenza e Infiltrazione efficace

Soggiacenza: distanza della falda da piano campagna

Informazione reperibile da: carte idrogeologiche del PAT; rete di monitoraggio quantitativa, misure piezometriche in condizioni di piena normale su pozzi e piezometri (alcune delle quali ripetute nel tempo); prove geognostiche, carta delle unità morfologiche; indagini di dettaglio su alcuni siti per progetti di cave, discariche, per utilizzo agronomico di fanghi; carta delle aree a franco di bonifica insufficiente (PTP-PGBTTR).

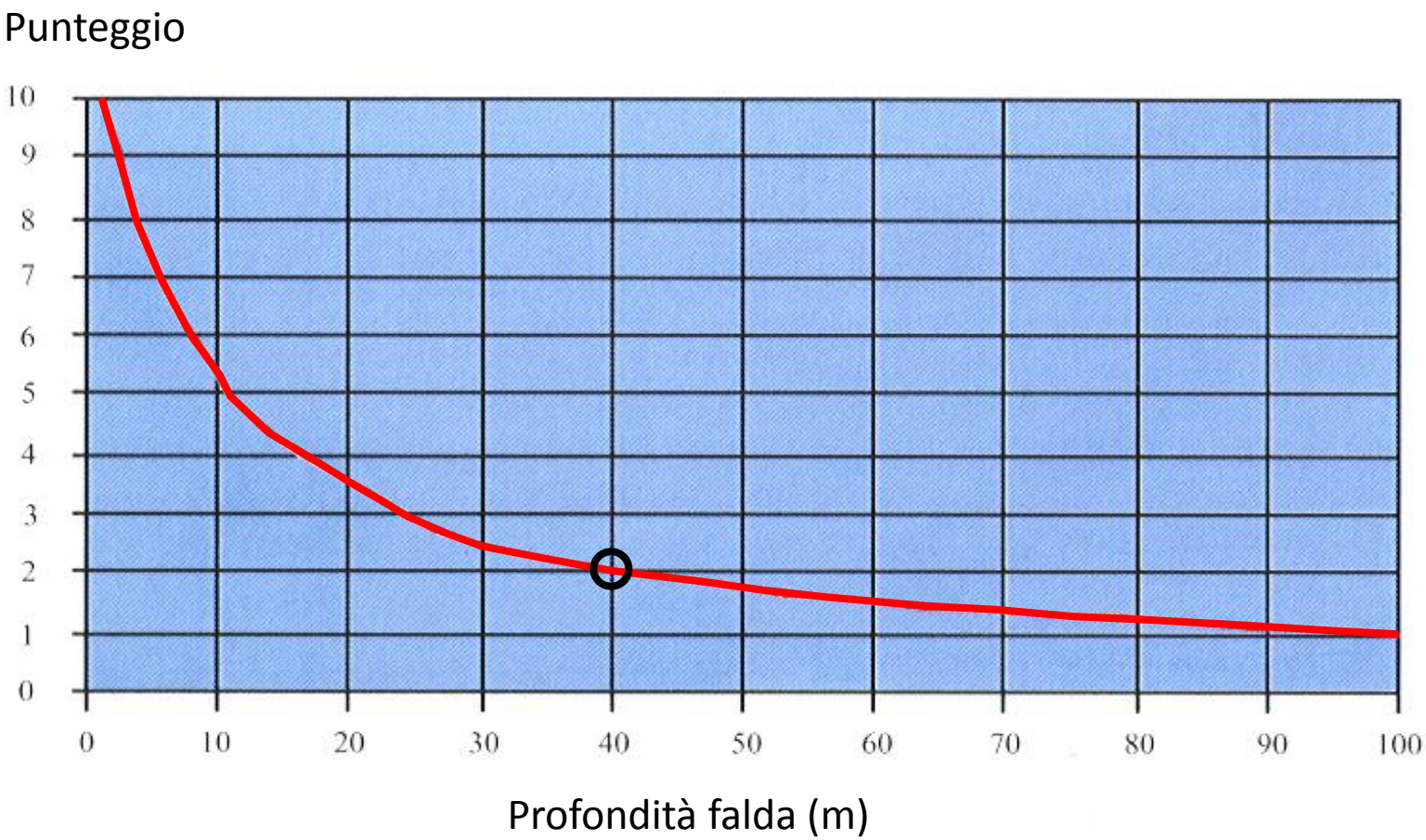
Punteggio basso (pericolo scarso) **con profondità falda > 30 m**

Infiltrazione efficace: quantità di acqua che si infiltra in un anno

Informazione reperibile da: dati meteo-climatici; carta geolitologica

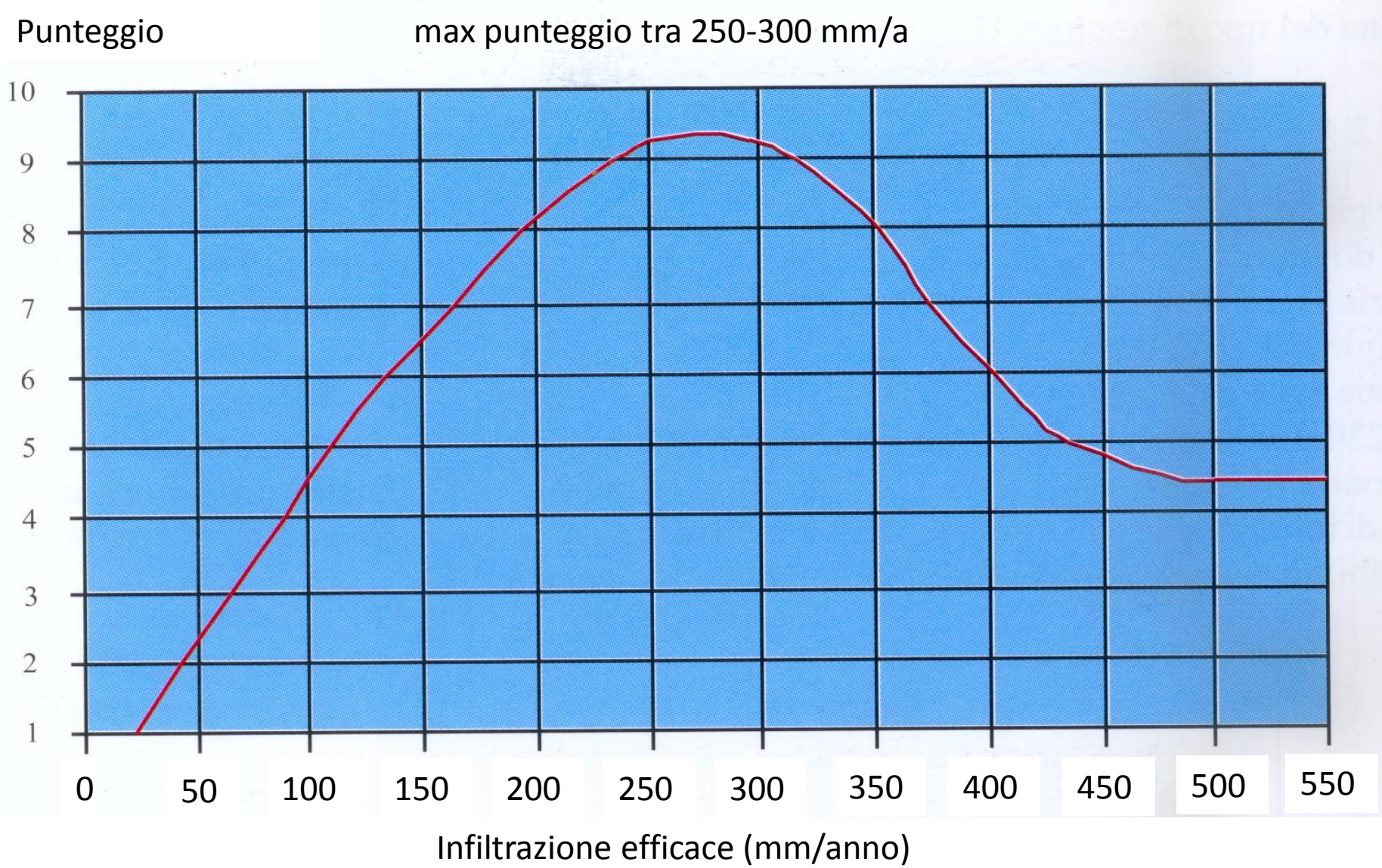
Il punteggio aumenta con l'aumento dell'infiltrazione: il **massimo** si ha **con 250-300 mm di infiltrazione annua.**

Grafico per il punteggio soggiacenza falda



Valori della Soggiacenza e relativi punteggi. *(Depth to water range values and ratings).*

Grafico per il punteggio infiltrazione efficace



Non saturo (effetto di autodepurazione) e **T**ipologia della copertura

Non saturo *(effetto autodepurante)*: descrive la capacità di trattenere, adsorbire e metabolizzare gli inquinanti da parte dalla zona insatura

Informazione reperibile da: prove geognostiche, profili geologici.

Punteggio massimo (pericolo elevato) per i calcari carsificati e le vulcaniti fessurate

Punteggio minimo (pericolo basso) per le marne, argille, limi, torbe

Tipologia della copertura: descrive la capacità del primo strato di terreno di attenuare l'inquinamento

Informazione reperibile da: carta della permeabilità dei suoli non urbanizzati (PTP), aggiornata sulla base di nuovi dati disponibili.

Valori alti (pericolo elevato) **per ghiaia-sabbia**

Valori bassi (pericolo basso) **per argille e limi**

Grafico per il punteggio "mitigazione dell'insaturo"

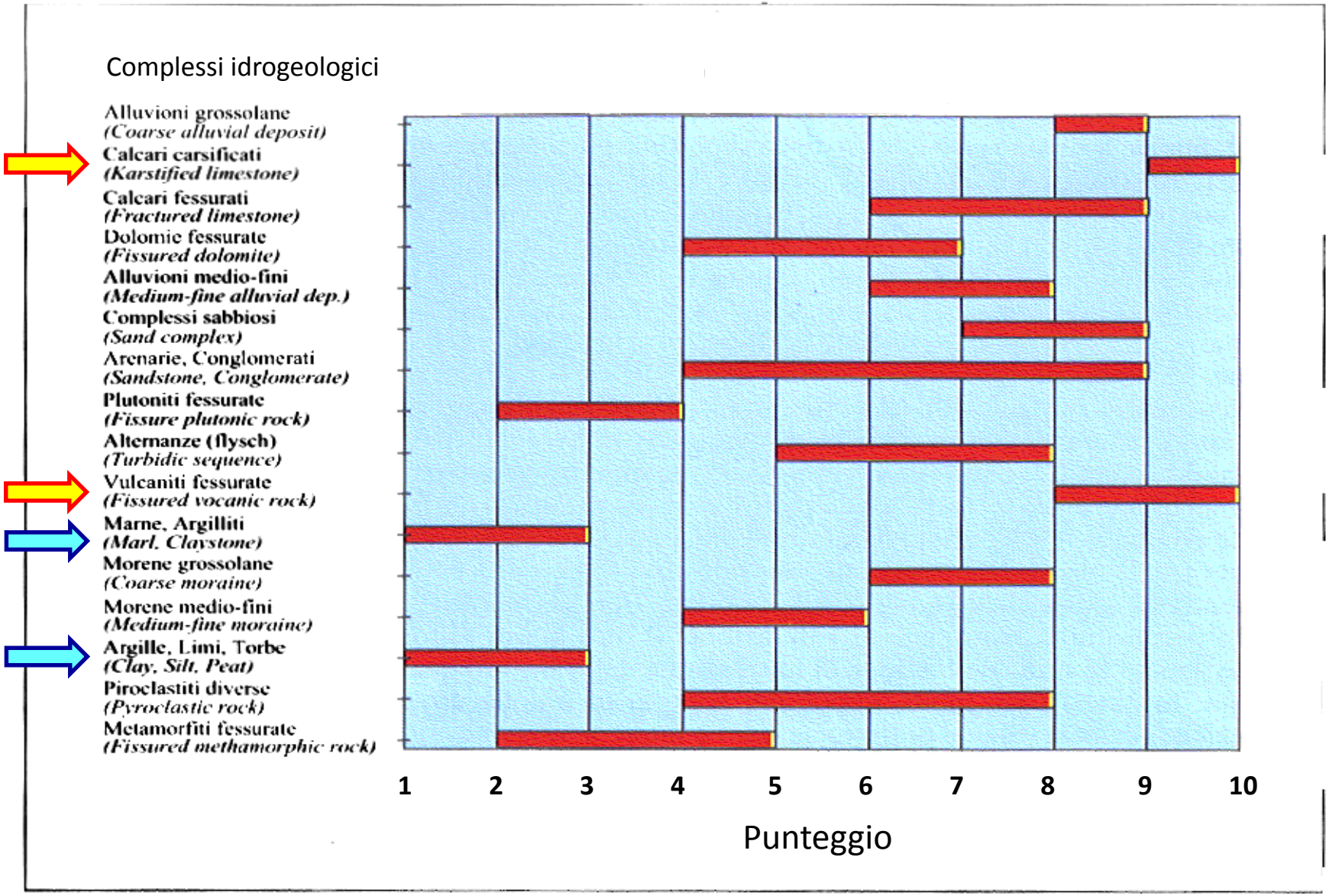
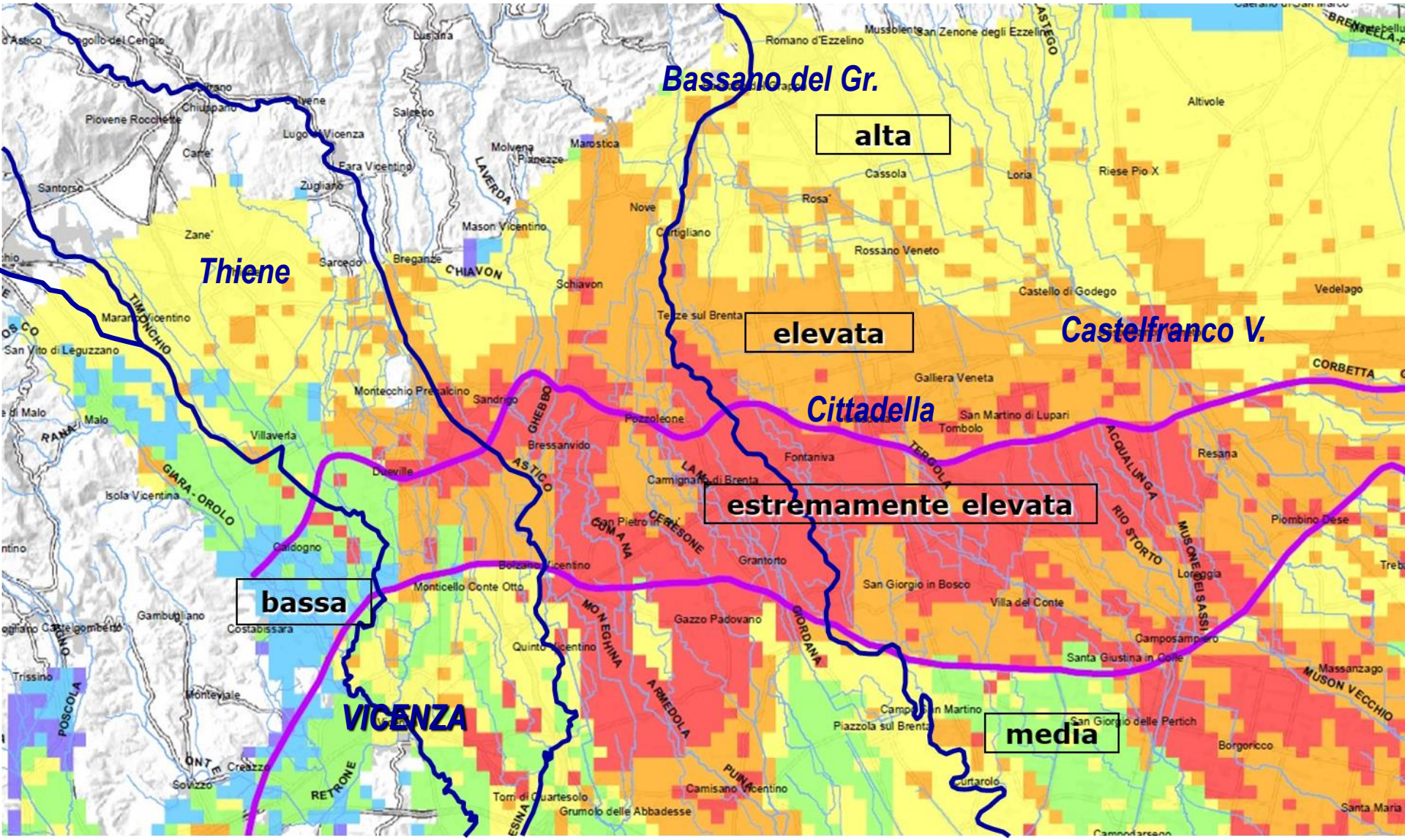


Figura 2.8. Azione di mitigazione delle rocce componenti l'insaturo e relativi punteggi. ***(Attenuation action of rock media in the unsaturated zone and ratings).***

Indici di vulnerabilità

Punteggio SINTACS$_{norm}$	*Grado di vulnerabilità*
0 - 24	**Molto basso (Bb)**
25 - 35	**Basso (B)**
36 - 49	**Medio (M)**
50 - 69	**Alto (A)**
70 - 79	**Elevato (E)**
80 - 100	**Estremamente elevato (Ee)**

Vulnerabilità Intrinseca della falda freatica dell'Alto Vicentino (2006)



discretizzazione: 0,5 x 0,5 km

Dalla vulnerabilità intrinseca alla **vulnerabilità integrata**

Quando alla vulnerabilità intrinseca di una zona è associata la presenza di centri di pericolo *(potenziali fonti di inquinamento)*, esistenti o dei quali è prevista la realizzazione, la vulnerabilità intrinseca acquista carattere applicativo e si parla allora di ***vulnerabilità integrata***.

Tale concetto sottintende l'interazione tra le condizioni naturali di un sistema idrogeologico e i centri di pericolo ad esso associati, coincidendo quindi con il concetto di **potenziale di inquinamento**.

Dalla vulnerabilità intrinseca alla **vulnerabilità integrata**

La *vulnerabilità intrinseca* di un acquifero è un <u>fattore predisponente</u> all'inquinamento della falda, ma da sola non è sufficiente a giustificare l'esistenza di un **"rischio di inquinamento"**

"sorgenti" di inquinamento o "centri di pericolo"

"percorsi"

mezzo di trasporto degli inquinanti → direttrici di flusso della falda

"bersagli": pozzi e risorgive

La **vulnerabilità specifica**

Per ***vulnerabilità specifica*** si intende invece la vulnerabilità valutata in rapporto alla singola tipologia di inquinante, in termini: di composizione chimica, mobilità e persistenza nel sistema acquifero.

Concettualmente una valutazione di ***vulnerabilità specifica*** trova giustificazione nel fatto che il potenziale di attenuazione di ogni sistema acquifero, cioè la sua capacità di autodepurazione, dipende:

- dalle sue caratteristiche intrinseche
- dal tipo di inquinante *(conservativo/non conservativo)*,
- dalla sorgente *(puntiforme/diffusa)*,
- dal meccanismo di rilascio *(suolo/sottosuolo)*,
- dalla quantità e dalla velocità di immissione.

Tuttavia realizzare una valutazione di vulnerabilità specifica per ogni singolo inquinante non è conveniente in termini di dispendio temporale e di risorse finanziarie, inoltre bisogna considerare che spesso non è possibile conoscere a priori quale sarà il tipo di inquinamento per un certo territorio, dipendendo questo fenomeno da numerosissimi fattori anche accidentali.

Equazione del trasporto e diffusione del contaminante in zona satura

Grandezza	Simbolo	u.m.
densità dell'acqua	ρ_w	[M/V]
porosità efficace	θ_{te}	[adimensionale]
n° di Reynolds (moto laminare o turbolento)	**Re**	[adimensionale]
velocità di Darcy	v_D	[m/s]
conducibilità idraulica	**K**	[m/s]
concentrazione dell'inquinante	**C**	[M/V]
dispersione idrodinamica	D_h	[m^2/s]
spessore dell'acquifero	**b**	[m]

Legge di Darcy

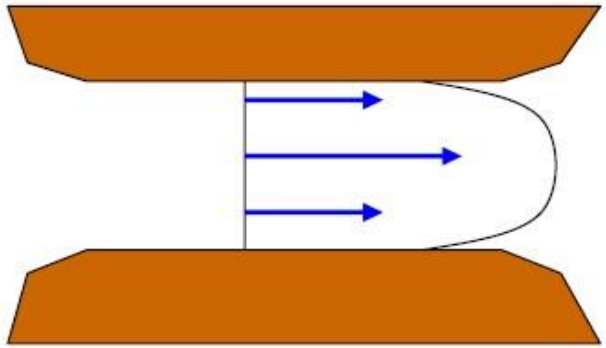
$$v_D = \frac{Q}{A} = -K i$$

Q = portata,
A = sezione di flusso
i = gradiente idraulico
K = coefficiente di permeabilità

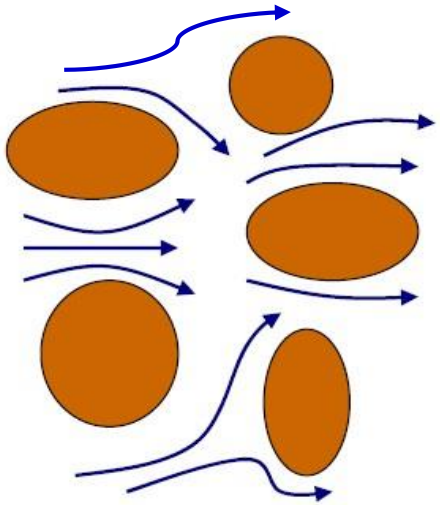
Equazione del trasporto e diffusione del contaminante in zona satura

- Il processo fisico che genera il moto di un inquinante entro il terreno acquifero poroso è dovuto a fenomeni di:
- **advezione**: è un processo per cui un soluto viene trasportato dalla massa d'acqua in movimento. Il suo moto avviene solo lungo la direzione del flusso dell'acqua e la sua velocità è uguale a quella effettiva dell'acqua;
- **diffusione**: è un processo per cui alcuni costituenti, in forma ionica o molecolare, si muovono sotto l'influenza della loro attività cinetica → il moto avviene lungo la direzione del gradiente di concentrazione *(da punti a concentrazione più elevata verso punti a conc. più bassa)*;
- **dispersione idrodinamica**: è un fenomeno per cui avviene una miscelazione meccanica del soluto in acqua, dovuta alla presenza di particelle solide *(può essere longitudinale o trasversale)*

Equazione del trasporto e diffusione del contaminante in zona satura



La *dispersione longitudinale* avviene lungo la direzione del vettore velocità dell'acqua nel mezzo poroso.
E' dovuta al fatto che, per effetto della *viscosità*, alcune particelle d'acqua e di soluto si muovono più lentamente della media della massa.



La ***dispersione trasversale*** avviene lungo direzioni perpendicolari al vettore velocità.
E' dovuta alla *tortuosità dei canalicoli* formati dai pori interstiziali del terreno.

Proprietà chimico-fisiche dei soluti

Grandezza	**Simbolo**	**u.m.**
Peso molecolare	**MW**	(g/mole)
Pressione di vapore	**VP**	(mm Hg)
Solubilità	**S**	(mg/L)
Coefficiente di diffusione in acqua	D_{wat}	(cm^2/s)
Coefficiente di diffusione in aria	D_{air}	(cm^2/s)
Punto di ebollizione	**BP**	(°C)
Costante di Henry	**H**	(adimensionale)
Coefficiente di partizione acqua/aria	K_w **(= 1/H)**	(adimensionale)
Coefficiente di partizione ottanolo/acqua	K_{ow}	(adimensionale)
Coefficiente di adsorbimento carbonio-acqua	K_{oc}	(mL/g)
Coefficiente di partizione suolo/acqua	K_d **(=**f_{oc} **x** K_{oc}**)**	(mL/g)
Fattore di bio-concentrazione	**BCF**	(adimensionale)
Coefficiente di decadimento dell'inquinante in fase liquida	**λ**	[1/s]

Caratteristiche del terreno

Il terreno è un **sistema eterogeneo** in cui coesistono tre diverse fasi:

- **solida** (43-57%),
- **liquida** (15-35%),
- **gassosa** (15-35%).

La fase solida si suddivide, in base alla composizione, in una frazione minerale inorganica (38-45%) ed una organica (5-12%).

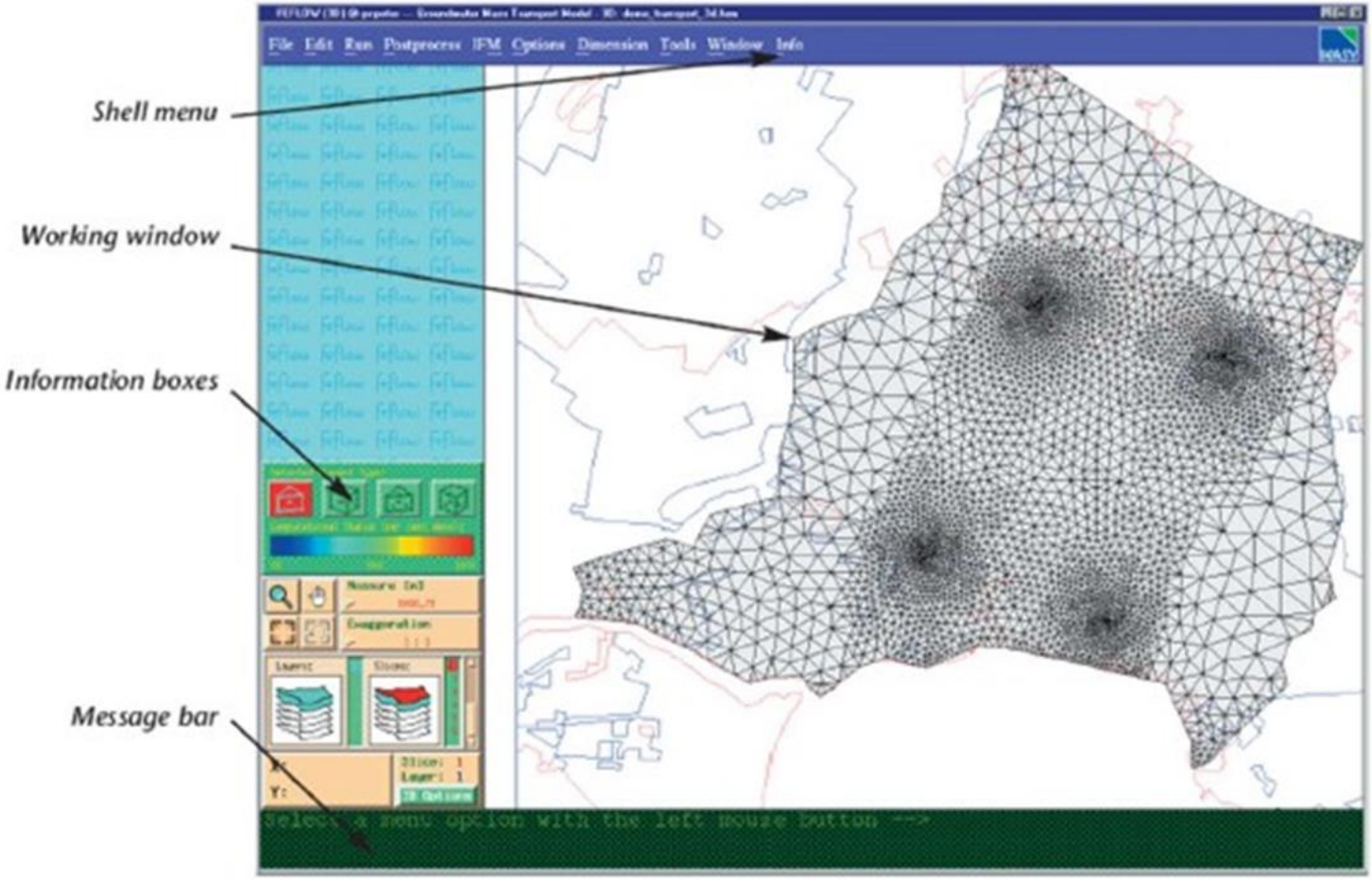
Nella frazione minerale inorganica del suolo, le **componenti più reattive** sono le argille e gli idrossidi. E' invece praticamente **nulla la reattività** delle sabbie quarzifere, che hanno una superficie specifica molto bassa (0,04 m^2/g), mentre le argille presentano superfici specifiche comprese tra 150-700 m^2/g (3.500-17.500 volte maggiore).

Destino ambientale dei prodotti fitosanitari

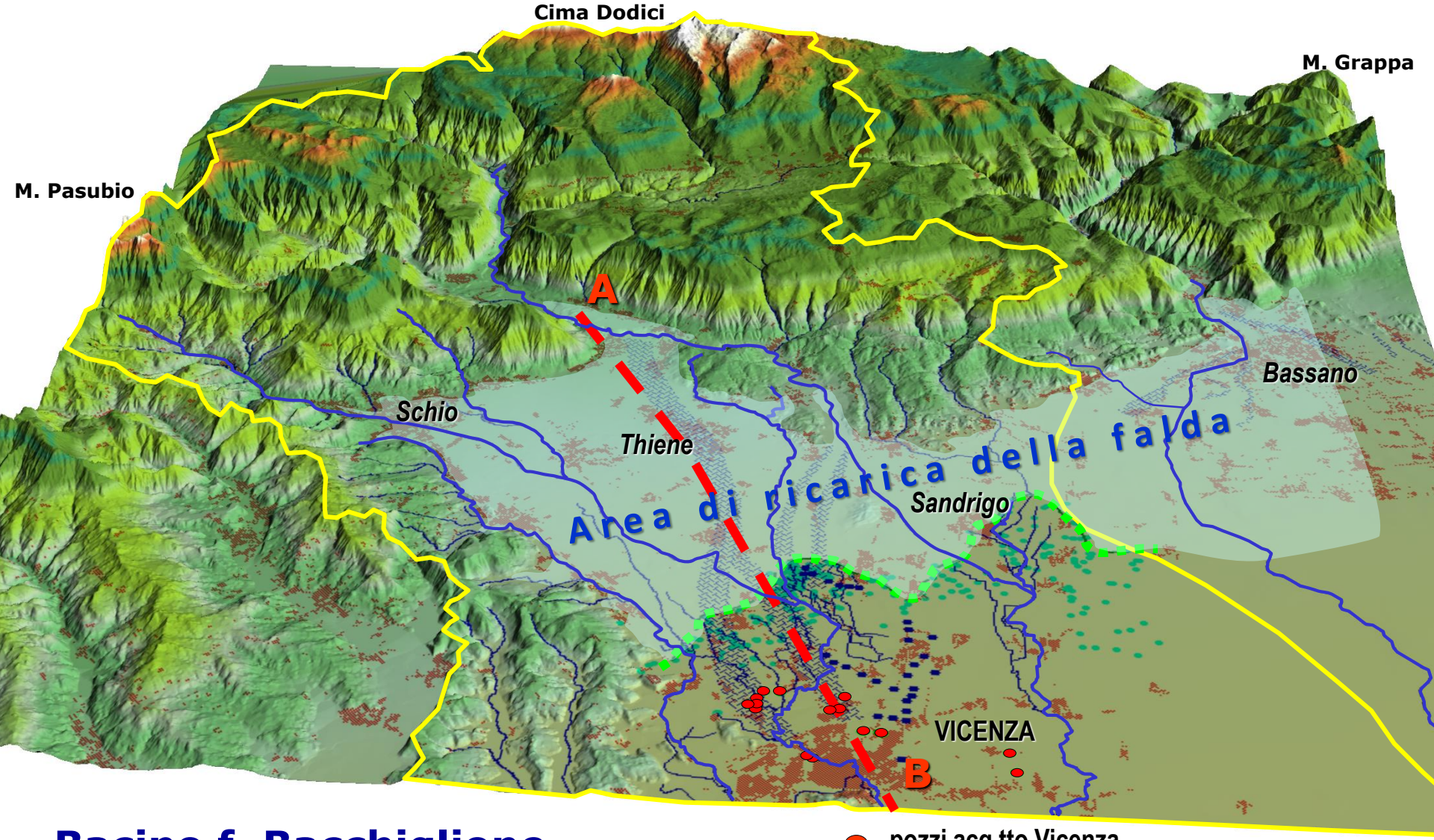
Modelli numerici per simulare flusso e trasporto di soluti in falda

FEFLOW

FEFLOW *(Finite Element subsurface FLOW system)*: realizzato e messo in commercio dal WASY GmbH (Institute for Water Resources Planning and Systems Research) di Berlino.



Caso di studio: l'acquifero dell'Alto Vicentino

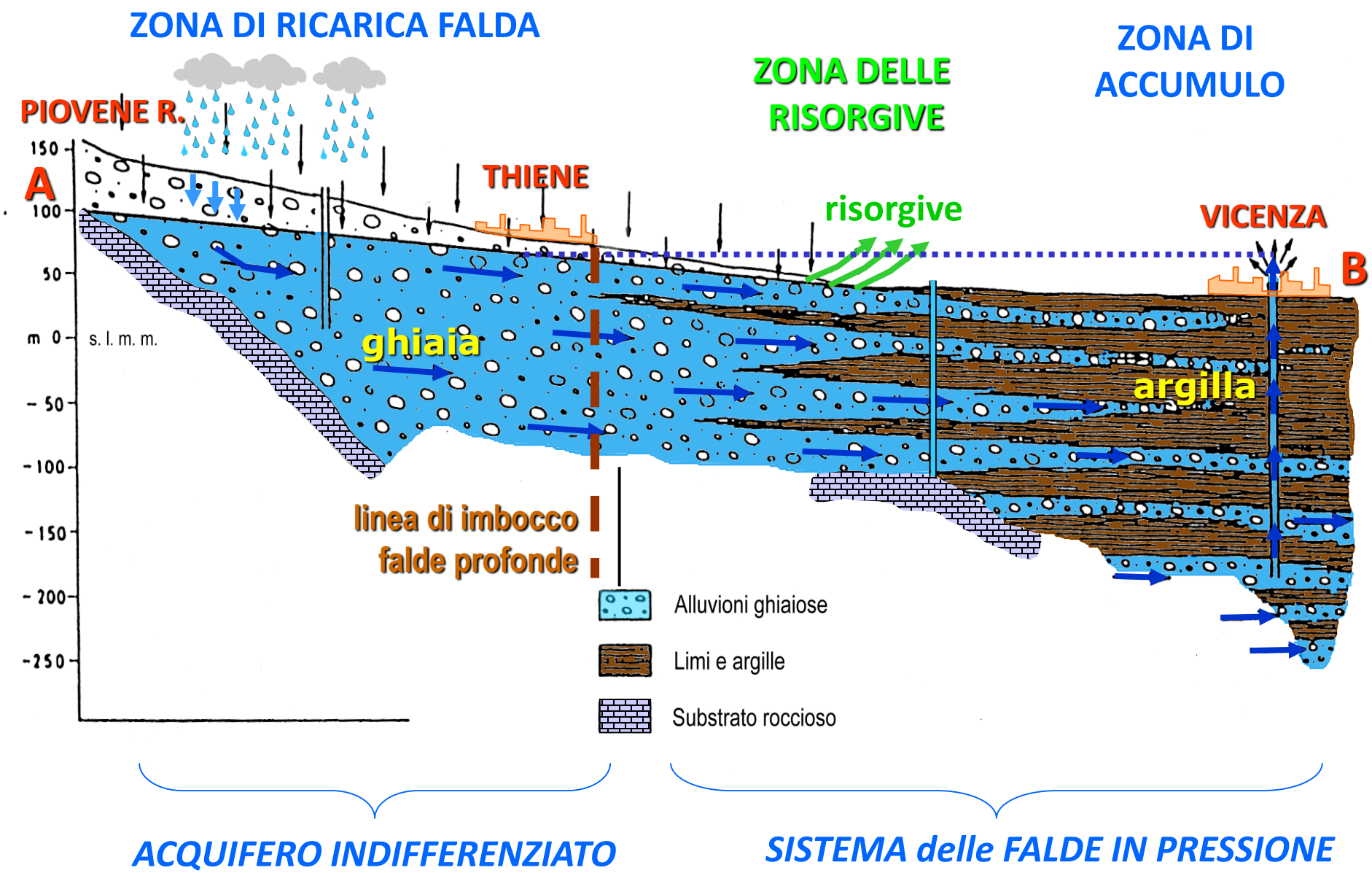


Bacino f. Bacchiglione

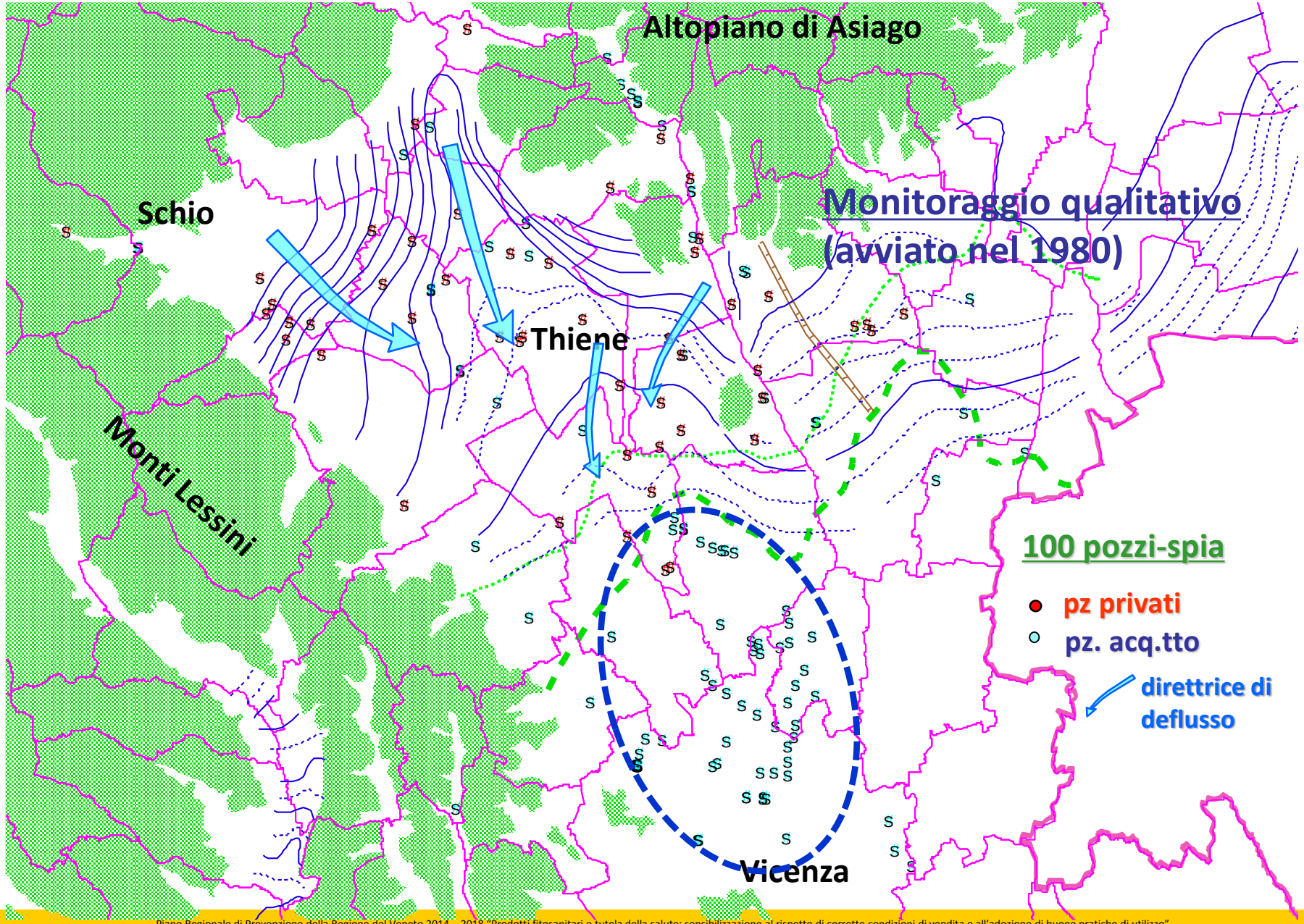
Astico-Posina → Tesina + (Leogra-Timonchio + Giara-Orolo + Igna + Retrone) → Bacchiglione

- pozzi acq.tto Vicenza
- pozzi acq.tto Padova
- risorgive
- limite super. risorgive
- paleoalvei

PROFILO IDROGEOLOGICO



Freatimetria, direttrici di deflusso, rete di monitoraggio (250 km²)



Stima del Carico inquinante da fonti diffuse

Tesi di Laurea di Pesavento Federico Università Ca' Foscari, A.A. 2000-2001

1. raccolta di dati relativi ai **prodotti fitosanitari** *(prodotti commerciali)* venduti nell'anno **1999** (dati forniti dal *Consorzio Agrario Interprovinciale* e *Agroveneta*; complessivamente, non meno del 60% del venduto)
2. dal prodotto commerciale, in base alla composizione percentuale, si ricava il quantitativo in massa dei singoli **principi attivi** contenuti nel prodotto
3. i singoli principi attivi vengono **aggregati** tra loro
4. a seconda del prodotto fitosanitario e delle modalità di applicazione viene stimata la **percentuale di ricaduta al suolo**:
   - erbicida utilizzato in pre-emergenza: **100%**
   - geodisinfestante: **100%**
   - erbicida di post-emergenza: **30-60%**
   - antiparassitario (fungicida, insetticida,…): **30-50%**
5. dalle partite IVA degli acquirenti viene individuato il **comune di utilizzo**

Carico inquinante da fonti diffuse (Tesi di Laurea di Pesavento F. - 2000)

6. l'indagine ha evidenziato che i **principi attivi** utilizzati nel **1999** nella pratica agronomica sono stati in tutto **132**, con una massa complessiva di principio attivo arrivato al suolo (**M_o**) di **18.957 kg**

7. applicando il **Fattore di Attenuazione** (**AF** proposto da *Rao et al*. nel 1985), fattore che tiene conto di alcune proprietà chimico-fisiche dei p.a. (K_{oc}, $t_{1/2}$) e delle principali proprietà del suolo (profond. falda, macro-porosità, densità apparente, contenuto del carbonio organico, velocità di ricarica), è stato meglio definito il <u>numero e la massa dei principi attivi</u> in grado di arrivare inalterati sul piano di falda (**M_z**) : →
   → **49 p.a.** per una massa complessiva di **1.238,6 kg**

8. In base all'**estensione delle superfici agrarie** a diversa destinazione d'uso ed alla loro **ubicazione nel territorio** dei comuni presenti nell'area di studio, è stata fatta una **<u>verifica della congruità</u>** dei quantitativi utilizzati di p.a./ha di superficie coltivata.
   I valori sono risultati in linea con quanto previsto dalla pratica agronomica

Carico inquinante da fonti diffuse (Tesi di Laurea di Pesavento F. - 2000)

Principio attivo	M_o (kg)	AF	M_z (kg)
Metolachlor	3.276,5	0,2104	689,4
Terbutilazina	2.124,3	0,1348	286,3
Pendimethalin (*)	831,9	0,1418	118,0
Dimethomorph (*)	70,2	0,9057	63,6
Linuron (*)	323,6	0,0902	29,2
Aclonifen (*)	206,4	0,0941	19,5
Fomesafen	37,3	0,2577	9,6
Metalaxyl (*)	54,7	0,1452	7,9
Oxadiazon (*)	124,4	0,0612	7,6
Paraquat dichloride	13,7	0,5496	7,5
TOTALE	**7.269,4**		**1.238,6**

M_o: quantità di principio attivo "al suolo"; **M_z**: principio attivo che arriva sul "piano di falda"

(*) principi attivi aggiunti nei protocolli di analisi a seguito di questa indagine

Carico inquinante da fonti diffuse (Tesi di Laurea di Pesavento F. - 2000)

- A seguito di questa indagine, nei protocolli di analisi del laboratorio sono stati inseriti **5 nuovi principi attivi**
- E' stato messo a confronto il carico inquinante ***teorico*** di principio attivo "al suolo" e "sul piano di falda", con quello rilevato ***sperimentalmente*** mediante analisi dei pozzi-spia dell'acquifero
- Il confronto tra carico inquinante **previsto** e quello **reale** ha mostrato un buon accordo tra i due valori
- L'utilizzo, nell'area di studio, di circa **3 t di metolachlor** *(corrispondenti ad un carico specifico medio di 0,20 kg/ha)*, dà origine a concentrazioni residue nell'acqua di falda comprese tra **0,02 µg/L** (LOD) e **0,10 µg/L**, mentre circa **2 t di terbutilazina** *(corrispondenti a un carico specifico di 0,13 kg/ha)*, producono concentrazioni residue comprese tra **0,02 µg/L** (LOD) e **0,04 µg/L**

Evoluzione spazio-temporale di prodotti triazinici e loro metaboliti

Tesi di Laurea di Bano Cristian, Università di Padova - TESAF, A.A. 2016-2017

Obiettivi del lavoro:

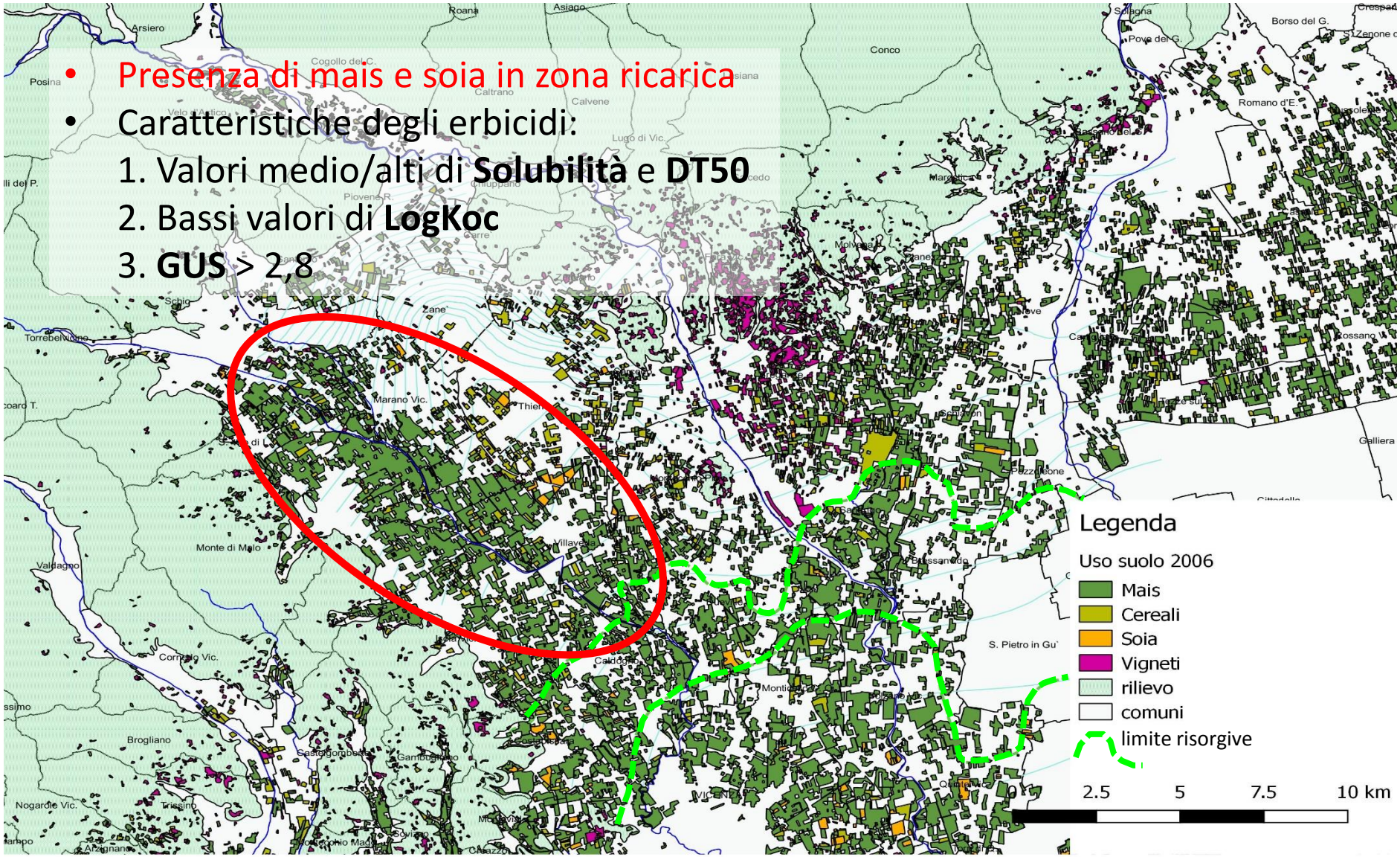
- Determinare la dinamica spaziale e temporale di **atrazina**, de-etilatrazina (**DEA**), **terbutilazina**, de-etilterbutilazina (**DET**), diaminoclorotriazina (**DACT**), **simazina**, **alachlor** e **metolachlor** sulla base di dati storici relativi alla contaminazione nell'acquifero dell'Alto Vicentino (20 anni di monitoraggi)

- Stimare il **tempo di autodepurazione** dell'acquifero

- Verificare l'esistenza di una correlazione tra la variazione temporale della concentrazione degli erbicidi nei pozzi monitorati e l'oscillazione del livello freatimetrico dell'acquifero

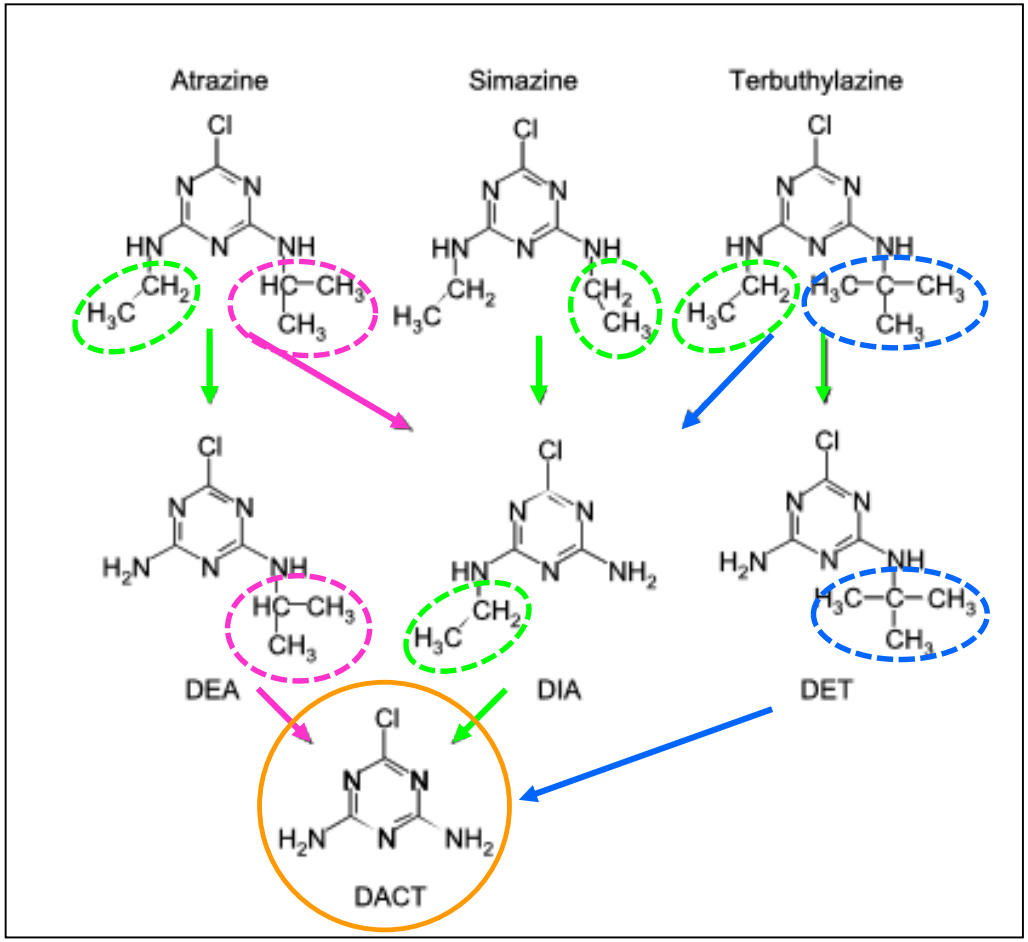
Carta dell'Uso del suolo (2006)

- Presenza di mais e soia in zona ricarica
- Caratteristiche degli erbicidi:
  1. Valori medio/alti di **Solubilità** e **DT50**
  2. Bassi valori di **LogKoc**
  3. **GUS** > 2,8



Il problema dei metaboliti triazinici

- **DEA**, **DIA**, **DET** e **DACT** si formano a seguito di processi abiotici/biotici *(Dealchilazioni)*
- **DACT** è l'ultimo metabolita clorurato
- I metaboliti sono **più mobili e persistenti** delle molecole di origine



Elaborazione dei dati analitici relativi a 20 anni di monitoraggio

- Dataset completo → **10.439** dati analitici (*) di erbicidi + metaboliti
- Per le successive elaborazioni, i valori < LOD sono stati sostituiti con → **LOD*0,5**
- Ad ogni pozzo sono state assegnate le coordinate Gauss Boaga
- Sono state ricavate carte tematiche in **QGIS** con dataset ristretto → utilizzando solo analisi tra marzo e settembre
- Carte iso-concentrazione elaborate in ***Surfer 13***® con dataset ristretto ed omogeneo

(*) il monitoraggio è frutto di una proficua collaborazione trentennale tra l'*Azienda ULSS n. 7 "Pedemontana"* e *Centro Idrico Novoledo srl*. Tecnici dell'ULSS prelevano i campioni dai pozzi-spia della rete di controllo e l'acqua viene poi analizzata nei laboratori di CIN.

Per quanto riguarda il parametro **Fitofarmaci**, il set analitico prevede la ricerca di una ventina di principi attivi.

Elaborazione dei dati analitici relativi a 20 anni di monitoraggio

La molecola rinvenuta con maggior frequenza è stata la **de-etil atrazina (DEA)**, analizzata **1600 volte** nel periodo considerato, nei circa **150 pozzi** esaminati.

Il LOD è stato superato **646 volte** (40,4%) e il limite di legge **64 volte** (4%).

La molecola parentale (**atrazina**), analizzata **1615 volte**, ha superato il LOD **573 volte** (35,5%), ma non ha mai superato il limite di legge.

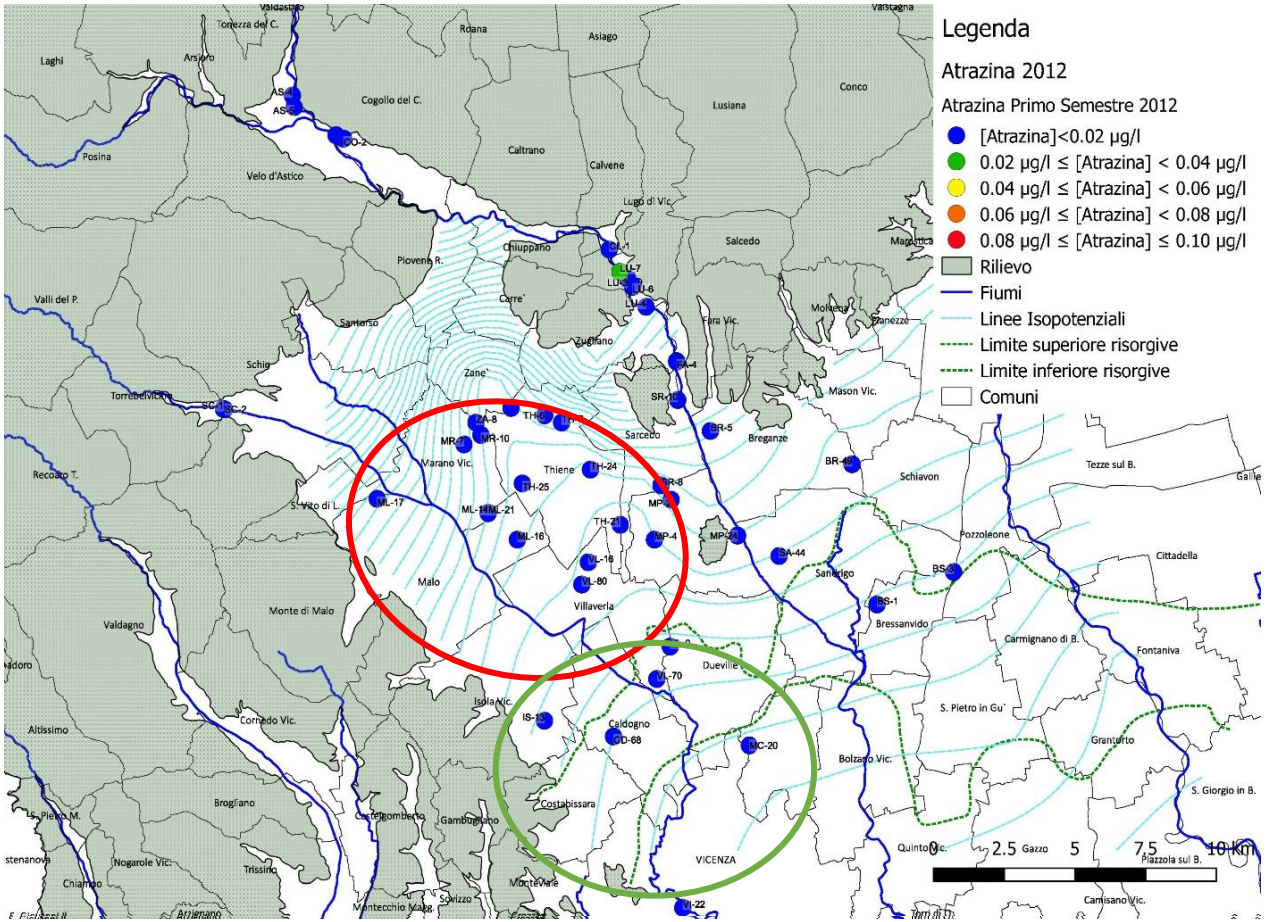
La **terbutilazina**, nel totale di **1601 analisi**, ha superato il LOD **221 volte** (13,8%) e mai il limite di legge.

La **simazina**, nel totale di **1614 analisi**, ha superato il LOD **70 volte** (4,5%) e mai il limite di legge.

Erbicida	LOD	Min	Max	Media	% > LOD	**% > 0,10 µg/L**	**Anno con [ ] > 0,10 µg/L**
Atrazina	0,01	<LOD	0,09	0,01	35,5	0,0	2001
DEA	0,02	<LOD	**0,33**	0,03	40,4	4,0	**2003**
Terbutilazina	0,01	<LOD	0,10	0,01	13,8	0,0	2008
DET	0,02	<LOD	0,07	0,01	18,5	0,0	2008
Simazina	0,01	<LOD	0,08	0,01	4,5	0,0	2001
Alachlor	0,01	<LOD	**0,17**	0,01	1,1	0,3	2004
Metolachlor	0,01	<LOD	**0,21**	0,01	8,3	1,0	2007
DACT	0,01	<LOD	0,07	0,02	66,0	0,0	2017

Variazione spazio-temporale dell'**Atrazina** (1998-2012)

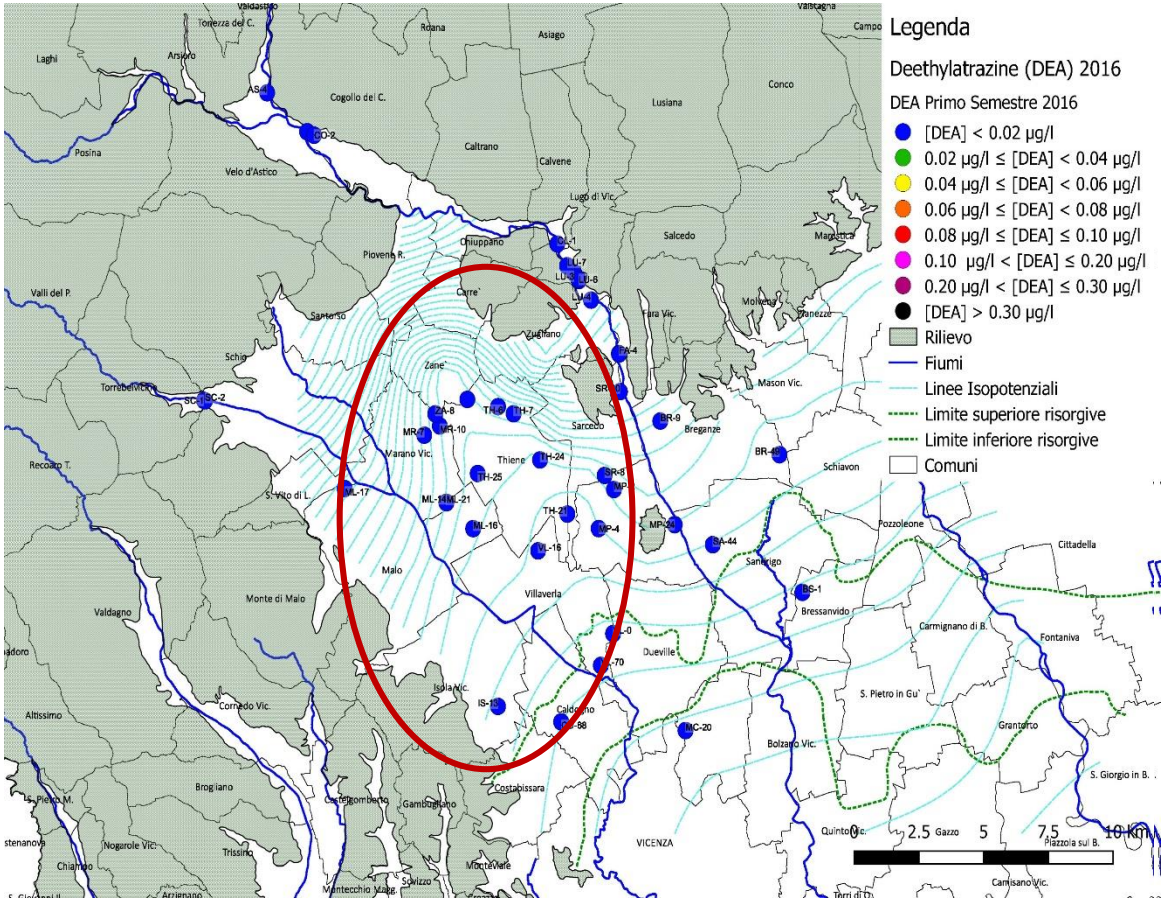
- **Atrazina** presente da vecchi utilizzi → **DAR > 1**
- **Contaminazione iniziale**: pozzi della zona di ricarica
- **Dal 2006** si osserva lo spostamento verso Sud della contaminazione
- Nel **2012**: tutti i pozzi presentano conc. < LOD
- Il tempo di depurazione dell'acquifero: **circa 20 anni**



DAR = [DEA]/[atrazina]; se DAR > 1, l'atrazina non è stata utilizzata di recente e ha avuto modo di essere metabolizzata.

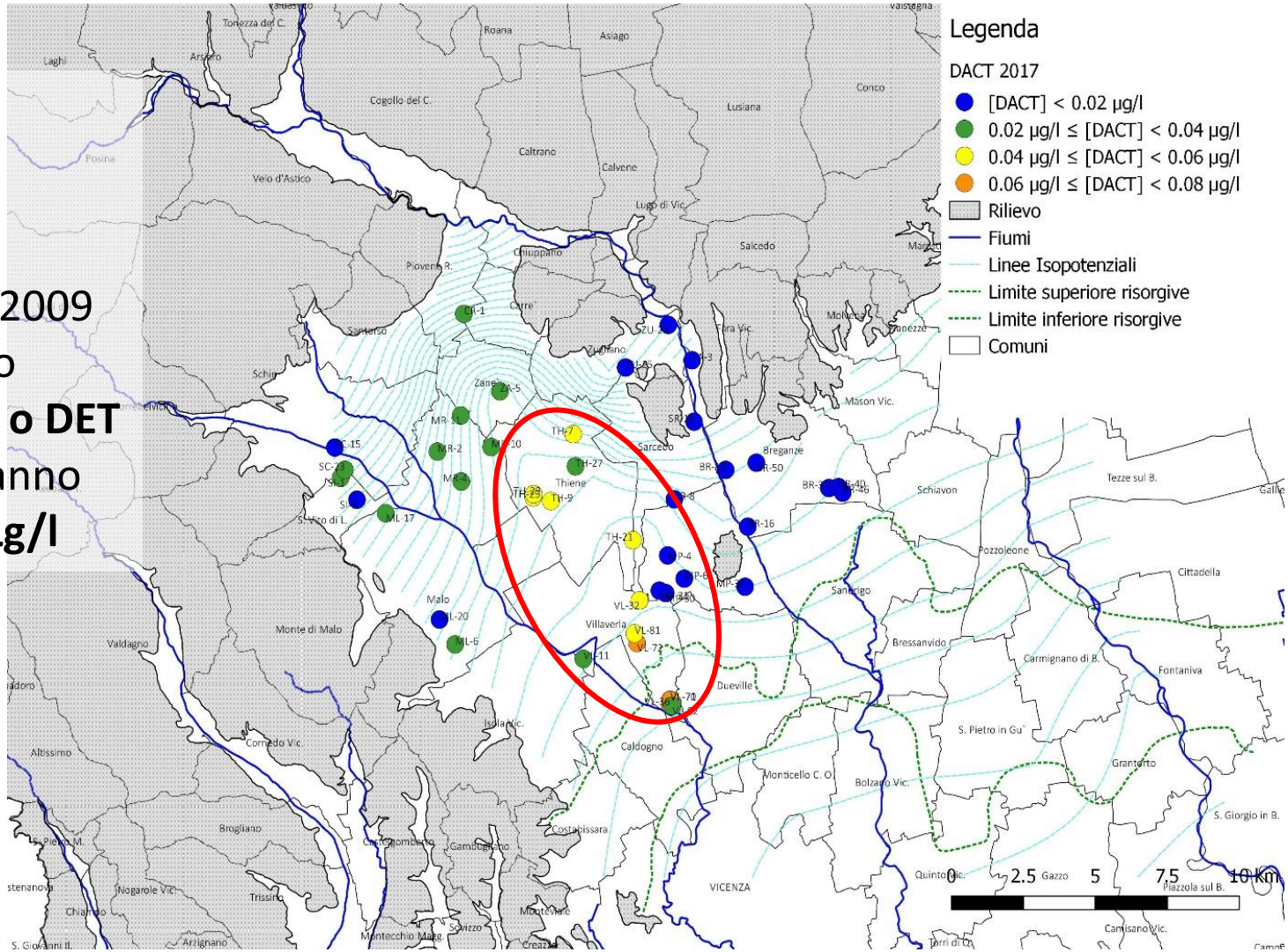
Variazione spazio-temporale della **DEA** (2000-2016)

- **Nel 2000** supera il limite di legge in molti pozzi
- Quando atrazina > LOD → DEA almeno **doppia**
- Nel **2003** il metabolita sembra migrare verso Sud
- Solo nel **2016** tutti i pozzi presentano conc. <LOD
- Tempo autodepurazione ≈ **24 anni**
- DEA è più **persistente**

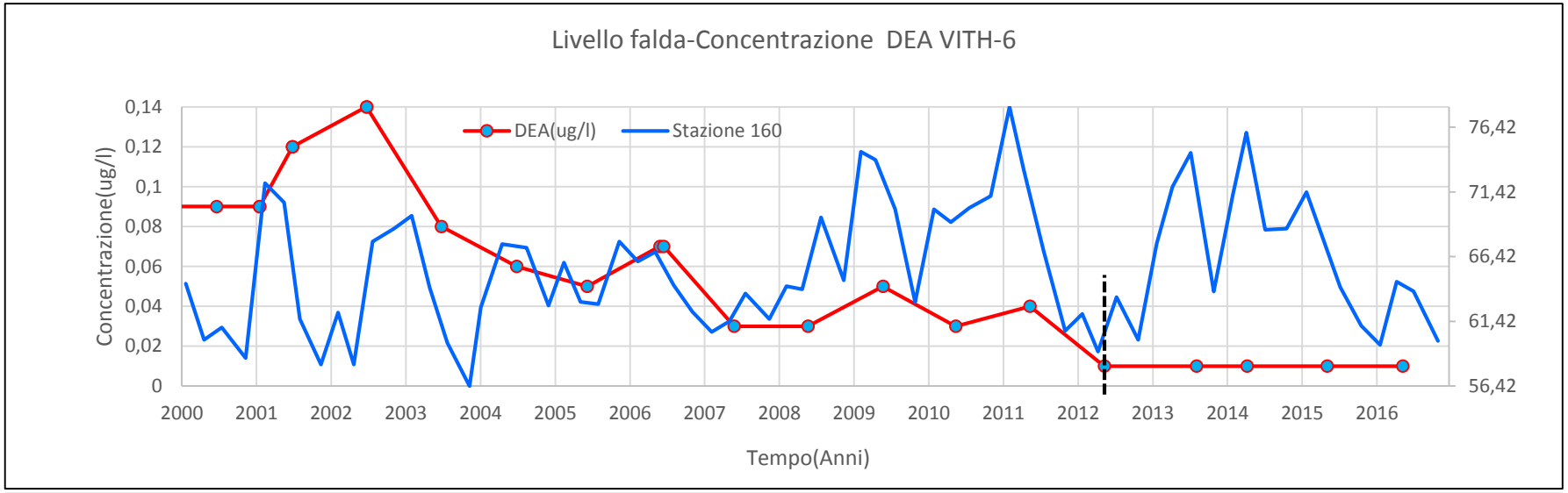


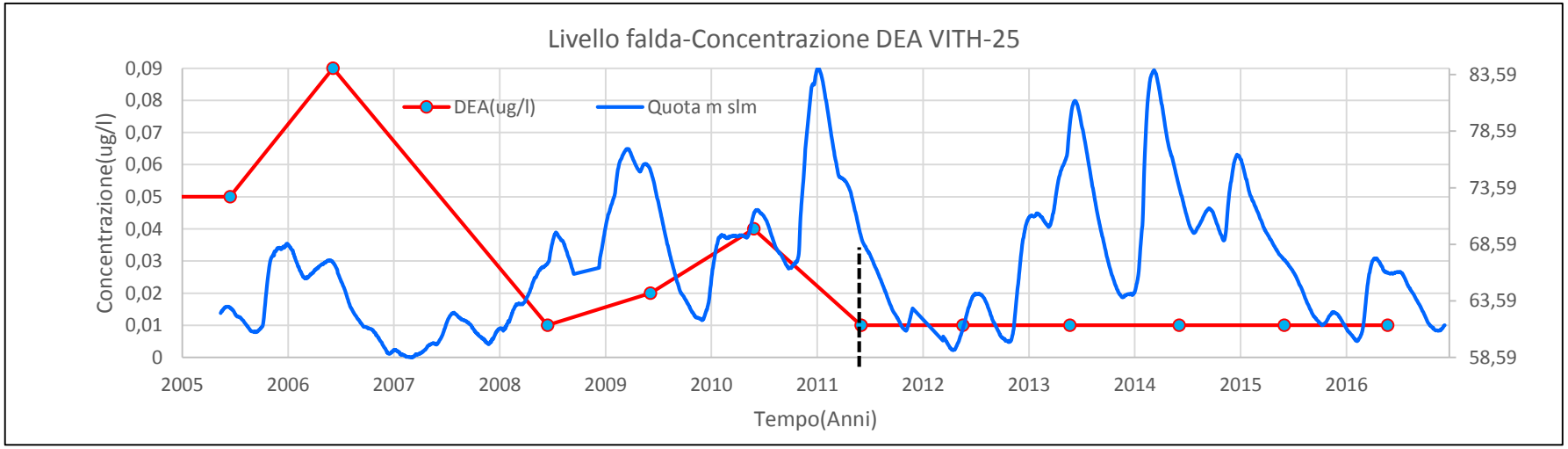
Distribuzione spaziale della diaminoclorotriazina **DACT** (2017)

- Al 2017→ è la molecola **più presente**
- Pozzi che, dal 2009 al 2013, hanno mostrato **DEA o DET > LOD,** oggi hanno **DACT ≥ 0,05 µg/l**



Correlazione tra freatimetria e concentrazione di DEA





Per valori di concentrazione > LOD, sembrerebbe esserci una correlazione tra oscillazione dei livelli di falda e concentrazione del metabolita.

Conclusioni - 1

L’acquifero dell’Alto Vicentino è caratterizzato da una "vulnerabilità intrinseca" compresa tra alta ed elevata.

Oltre alla presenza di sorgenti puntuali di potenziale inquinamento, è esposto all’apporto di inquinanti di origine diffusa: azoto nitrico e, in particolare, prodotti **fitosanitari**.

Grazie al costante monitoraggio dei pozzi-spia, è stato possibile accertare che nell’acquifero sono presenti sia principi attivi messi al bando *(atrazina, simazina, alachlor),* sia molecole attualmente consentite *(terbutilazina)*, con i relativi metaboliti e seguirne l’evoluzione nel tempo.

Come prevedibile, le concentrazioni di erbicidi sono più elevate nelle zone dove c’è un’intensa coltura di mais.

Rispetto a 20 anni fa e con riferimento a questi composti, la qualità dell’acquifero è migliorata sensibilmente e, nel 2016, quasi tutti i pozzi-spia mostrano concentrazioni al di sotto del LOD.

Conclusioni - 2

Per l'**atrazina**, la cui presenza è dovuta a vecchi utilizzi, è stato possibile calcolare il tempo di scomparsa: **circa 20 anni**.

Il metabolita **DEA**, oltre ad essere più mobile e persistente della molecola madre, è presente a concentrazioni maggiori e, negli anni, ha superato più volte il limite di legge *(in pozzi ad uso privato).*

Il suo tempo di scomparsa è stimato in **24 anni**.

Come prevedibile, nel corso degli anni atrazina e DEA sono migrate verso S-SE, seguendo le linee di flusso dell'acquifero.

La **DACT**, analizzata nel 2017, presenta concentrazioni superiori al LOD nei pozzi in cui, in passato, erano state rilevate concentrazioni elevate di DEA e DET.

Nel 2017 il set analitico è stato allargato ad altri prodotti fitosanitari (Glyphosate, Glufosinate, AMPA) che, tranne in un caso (per AMPA), non sono stati rinvenuti nell'acqua dei pozzi-spia.

Ringraziamenti

Si ringrazia:

- il personale tecnico del SIAN dell'ULSS n. 7 - *Pedemontana*
- i tecnici del Laboratorio del *Centro Idrico di Novoledo*
- il prof. Pino Zanin (TESAF-UNIPD)
- il dott. Federico Pesavento e il dott. Cristian Bano per aver messo a disposizione il materiale delle loro tesi di laurea