



**Verifica e aggiornamento
dei Valori di Fondo Naturale
definiti per Nichel e Cromo esavalente
nelle acque sotterranee
ai sensi della DQA.**

Struttura Specialistica Idrologia e Qualità delle Acque

A cura di: Claudia Vanzetti, Stefano Buratto* (per le metodologie statistiche e gli aspetti geostatistici) e con la collaborazione di Tommaso Niccoli*, Gabriele Nicolò* e Luca Mallen** (per gli aspetti geostatistici e cartografia).

(* *B.AT.01 – Sistema informativo ambientale e geografico, comunicazione e educazione ambientale*

(** *P.22.00 – Dipartimento valutazioni ambientali*

Data: febbraio 2020

INDICE

1. PREMESSA.....	4
2. INTRODUZIONE	4
3. RICHIAMI A QUANTO DEFINITO NELLA PRECEDENTE RELAZIONE	6
3.1. Sostanze selezionate.....	6
3.2. GWB selezionati.....	6
3.3. Sub-aree di interesse selezionate.....	7
3.4. Valori di fondo naturale definiti (nello studio precedente)	14
4. VERIFICA DEI VALORI DI FONDO CON DATI PIÙ RECENTI	15
4.1. Base dati numerica adottata e valutazione dati anomali.....	15
4.2. Conferma della rilevanza dei GWB selezionati	15
4.3. Conferma delle aree di interesse	16
4.4. Conferma delle stime dei VFN	30
4.4.1. <i>GWB-S1 – Nichel</i>	31
4.4.2. <i>GWB-S3a – Nichel</i>	32
4.4.3. <i>GWB-S9 – Nichel</i>	34
4.4.4. <i>GWB-P3 – Cromo VI</i>	35
4.4.5. <i>GWB-P4 – Cromo VI</i>	36
4.4.6. <i>GWB-S9 – Cromo VI</i>	37
5. CONCLUSIONI.....	38
6. GLOSSARIO	39

1. PREMESSA

Il presente documento è un aggiornamento del lavoro effettuato da ARPA Piemonte riguardo la determinazione dei valori di fondo di contaminanti di origine naturale: *“Definizione dei valori di fondo naturale per i metalli nelle acque sotterranee come previsto dalla Direttiva 2006/118/CE e dal Decreto Legislativo 16 marzo 2009 n.30”*, anno 2012.

Per quanto riguarda la parte introduttiva, descrittiva e di metodologie di lavoro è utile far riferimento alla relazione precedente, in quanto nel presente documento sono riportati soltanto alcuni richiami sintetici propedeutici alla comprensione di quanto definito in questo aggiornamento.

2. INTRODUZIONE

La presenza di elevati livelli di fondo di sostanze contaminanti presenti nell'acqua per motivi idrogeologici naturali può andare ad alterare la definizione dello stato chimico del corpo idrico sotterraneo. Pertanto, la determinazione dei Valori di Fondo Naturale (VFN) riveste carattere di notevole importanza nell'ambito della definizione degli effettivi Valori Soglia (VS) da considerare per un inquinante nel calcolo dello Stato Chimico.

Infatti la normativa prevede che, nel caso sia dimostrata la presenza di metalli o altri parametri di origine naturale in concentrazioni di fondo naturale superiori ai limiti fissati per i VS, tali livelli di fondo costituiscono i nuovi Valori Soglia per la definizione del BUONO Stato Chimico, ed è con tale finalità che si è proceduto ad effettuare questa verifica.

Definire i VFN, cioè la soglia di concentrazione di una sostanza corrispondente all'assenza di alterazioni antropogeniche, o alla presenza di alterazioni estremamente limitate, permette quindi una più corretta interpretazione delle anomalie riscontrate e una loro attribuzione più consapevole all'eventuale origine antropica.

Nel contesto idrico sotterraneo piemontese le problematiche inerenti la determinazione dei valori di fondo naturale riguardano esclusivamente i **metalli**. Infatti, la presenza di metalli nelle acque sotterranee può essere ricondotta sia a cause di origine antropica che a un'origine naturale legata alla composizione delle formazioni geologiche che costituiscono l'acquifero, al tempo di permanenza/interazione acqua/roccia e alle condizioni chimico-fisiche del sistema.

Nella precedente relazione si sono quindi definiti i VFN per alcuni metalli e nel presente documento si è verificata la loro stabilità nel tempo utilizzando dati più recenti.

La fonte dati per l'implementazione delle attività previste dal presente lavoro di verifica dei VFN è sempre la Rete di Monitoraggio Regionale delle Acque Sotterranee (RMRAS), per avere continuità con quanto definito nel lavoro precedente.

Nel corso degli anni la RMRAS si è in parte modificata per esigenze di adeguamento alla normativa, per revisione periodica e aggiornamento dei punti di monitoraggio, dovuto anche a situazioni non prevedibili essendo in gran parte sostenuta da pozzi privati.

Nella Figura 2.1 è illustrata la configurazione della rete attuale: in blu scuro sono raffigurate le stazioni di monitoraggio insistenti nelle falde profonde, in verde-acqua quelle nella falda superficiale e sistemi collinari-montani.

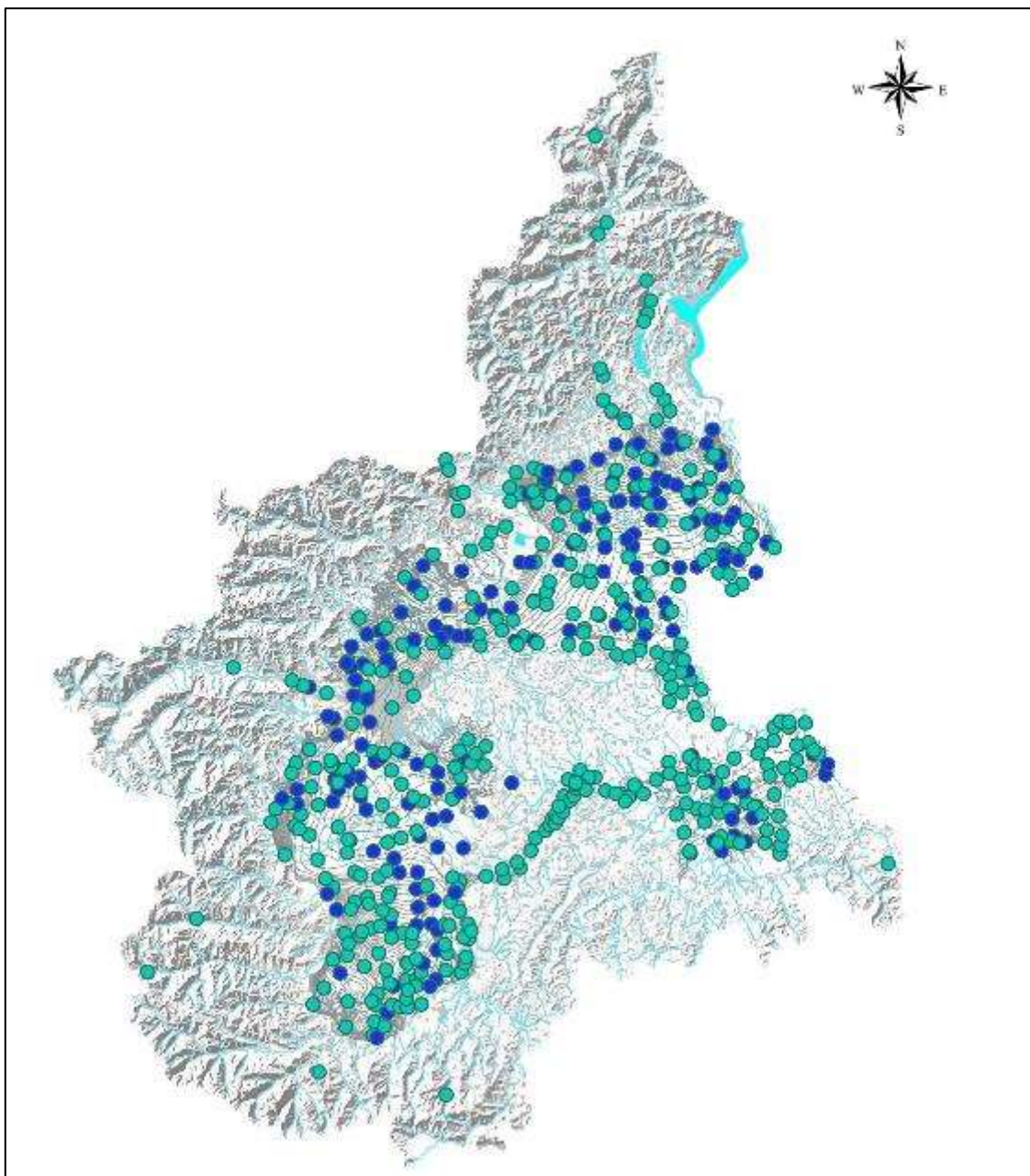


Figura 2.1: Distribuzione dei punti di monitoraggio della RMRAS

3. RICHIAMI A QUANTO DEFINITO NELLA PRECEDENTE RELAZIONE

Lo studio originale ha previsto un lavoro approfondito per arrivare a definire i Valori di Fondo Naturali, lavoro e risultati su cui ci si è basati per verificare la loro stabilità nel tempo illustrata nel presente documento.

Le attività svolte per avere un quadro generale propedeutico alla definizione dei VFN sono riassunte nei seguenti step principali:

- ✓ è stato definito il **modello concettuale** a seguito di un **inquadramento geologico e idrogeologico** che spiega lo sviluppo e la formazione delle unità idrogeologiche e le conseguenti caratteristiche geochemiche delle acque sotterranee circolanti al loro interno;
- ✓ è stato definito l'**assetto idrostratigrafico** di riferimento prendendo in considerazione gli acquiferi indagabili attraverso le captazioni esistenti;
- ✓ le risultanze relative al modello concettuale e all'assetto idrostratigrafico sono poi state correlate e adattate al contesto della Rete di Monitoraggio delle Acque Sotterranee (RMRAS) e dei corpi idrici sotterranei (GWB) che rappresentano gli oggetti del monitoraggio ai sensi della WFD e normativa inerente, semplificando necessariamente situazioni complesse sotto il profilo geidrologico;
- ✓ sono state individuate le principali **facies idrochimiche** delle falde acquifere utilizzando opportuni diagrammi di correlazione;
- ✓ sono stati identificati processi di **interazione acqua-roccia** che possono dar luogo ad arricchimenti naturali di sostanze, dovuti essenzialmente alla composizione delle rocce incassanti gli acquiferi;
- ✓ sono state prese in considerazione le **pressioni antropiche** per valutare il loro eventuale contributo alla presenza dei contaminanti di possibile origine naturale.

Tutte queste informazioni sono state declinate per i vari GWB esaminando le peculiarità di ognuno.

3.1. Sostanze selezionate

Considerando quanto già esposto nell'introduzione, la determinazione dei Valori di Fondo Naturale riguarda esclusivamente i metalli.

La selezione di quali metalli considerare è stata effettuata nel lavoro precedente, valutando per ogni metallo la percentuale di stazioni di misura con presenza di concentrazioni di metalli superiori al LOQ e la percentuale di stazioni di misura dove il valore medio risultava effettivamente superiore al Valore Soglia legislativo. I due metalli che hanno evidenziato superamenti significativi sono il Nichel e il Cromo esavalente, che pertanto sono stati considerati rilevanti ai fini dello studio e quindi della successiva verifica.

3.2. GWB selezionati

La selezione dei GWB è stata effettuata tenendo conto degli scenari sensibilmente diversi che si configurano sia per i metalli esaminati (Nichel e Cromo esavalente), sia per il contesto idrico sotterraneo di riferimento, tenendo conto di un'attendibilità maggiore per il sistema superficiale rispetto al profondo.

Per quanto riguarda il **Nichel**, sulla base dei dati riscontrati nel monitoraggio, si è notato che la presenza del metallo interessa, a parte situazioni isolate, sostanzialmente il contesto idrico sotterraneo superficiale.

Le maggiori occorrenze sono localizzate in alcuni corpi idrici sotterranei e l'analisi e la sintesi di tutti i fattori esaminati concorrono a delineare uno scenario per il quale l'anomalia del metallo in questi GWB è riconducibile essenzialmente a un'origine naturale.

Pertanto i corpi idrici sotterranei selezionati per la definizione dei VFN sono risultati i seguenti:

- GWB-S1 (Pianura Novarese, Biellese e Vercellese);
- GWB-S3a (Pianura Torinese e Canavese tra Dora Baltea e Stura di Lanzo);
- GWB-S9 (Pianura Alessandrina in destra Tanaro).

Per quanto riguarda il **Cromo**, la valutazione dell'interazione tra fattori naturali e antropici, sulla base dei dati del monitoraggio, viene affrontata per quei GWB che presentano anomalie significative. È importante rimarcare che a prescindere della ripartizione esistente tra Cromo totale ed esavalente,

la specie che presenta le maggiori criticità dal punto di vista ambientale (e del relativo VS), è la forma esavalente pertanto è per questa che sono stati definiti i VFN.

Quindi i GWB presi in considerazione, sulla base delle anomalie evidenziate e dell'analisi di tutti i fattori coinvolti, sono i seguenti:

- GWB-P3 (settore Cuneese del sistema profondo);
- GWB-P4 (settore Alessandrino del sistema profondo);
- GWB-S9 (settore Alessandrino del sistema superficiale).

3.3. Sub-aree di interesse selezionate

All'interno dei GWB rilevanti sono stati individuati alcuni settori di anomalia specifica per i metalli considerati, denominate sub-aree, sufficientemente omogenee all'interno del singolo corpo idrico sotterraneo. L'individuazione delle sub-aree si è operata seguendo un approccio multidisciplinare comprendente metodi statistici e geostatistici:

- ✓ la curva di Lorentz e l'indice di concentrazione di Gini (per l'analisi della equidistribuzione di una grandezza quantitativa);
- ✓ l'ellisse deviazionale standard (fornisce utili indicazioni sulla distribuzione spaziale di un set di punti di misura);
- ✓ l'analisi di autocorrelazione spaziale con presenza di hot-spot (identifica cluster di valori alti o bassi di una variabile spazialmente distribuita);
- ✓ il grafico box-plot (descrive i valori assunti da una variabile in maniera sintetica ed evidenzia gli outliers).

Le sub-aree così individuate sono illustrate di seguito.

GWB-S1 – Nichel

Il corpo idrico sotterraneo GWB-S1 (settore Novarese-Vercellese) è stato suddiviso in due sub-aree, in relazione alle concentrazioni medie riscontrate per il Nichel. Infatti le anomalie del Nichel (punti di colore giallo, arancione e rosso) sono concentrate nella porzione occidentale del corpo idrico, mentre i punti con assenza del fenomeno (in colore azzurro) sono ubicati prevalentemente nel settore NE. La prima sub-area, denominata GWB-S1-A (Figura 3.1) è la sub-area d'interesse nella quale è stato valutato il VFN, mentre la seconda area, che comprende la superficie rimanente di GWB-S1, non è considerata zona di interesse per questa finalità.

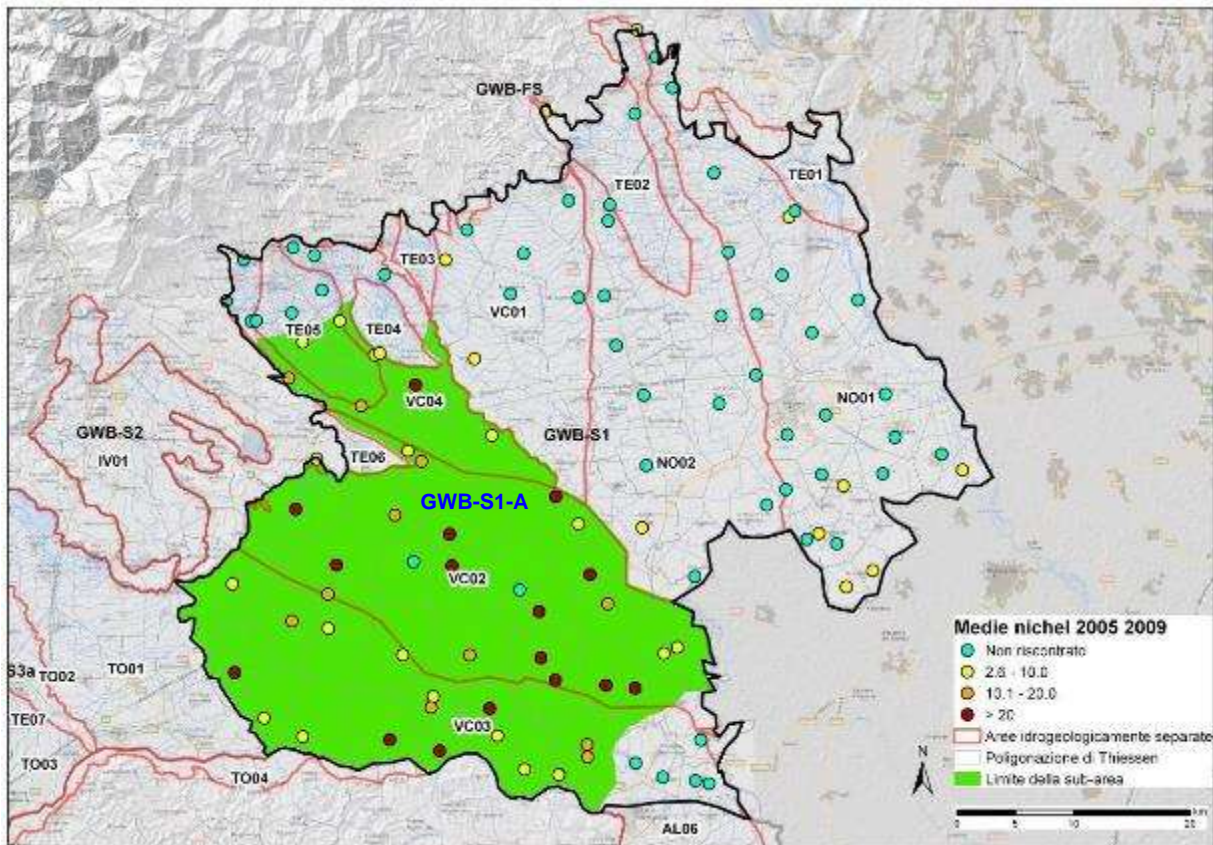


Figura 3.1: Superficie areale indicativa della sub-area GWB-S1-A sulla quale è stimato il VFN del Nichel

GWB-S3a – Nichel

Per quanto concerne invece il GWB-S3a, relativo all'area del Canavese, la distribuzione delle anomalie ha permesso d'individuare due sub-aree principali, caratterizzate da anomalie di Nichel a diversa intensità e una marginale, nel settore sud-ovest, con una sostanziale assenza del fenomeno (Figura 3.2). La sub-area in cui il fenomeno si presenta con maggior intensità è ubicata in posizione centrale all'interno del corpo idrico e viene denominata GWB-S3a-A, quella a minor intensità è denominata GWB-S3a-B.

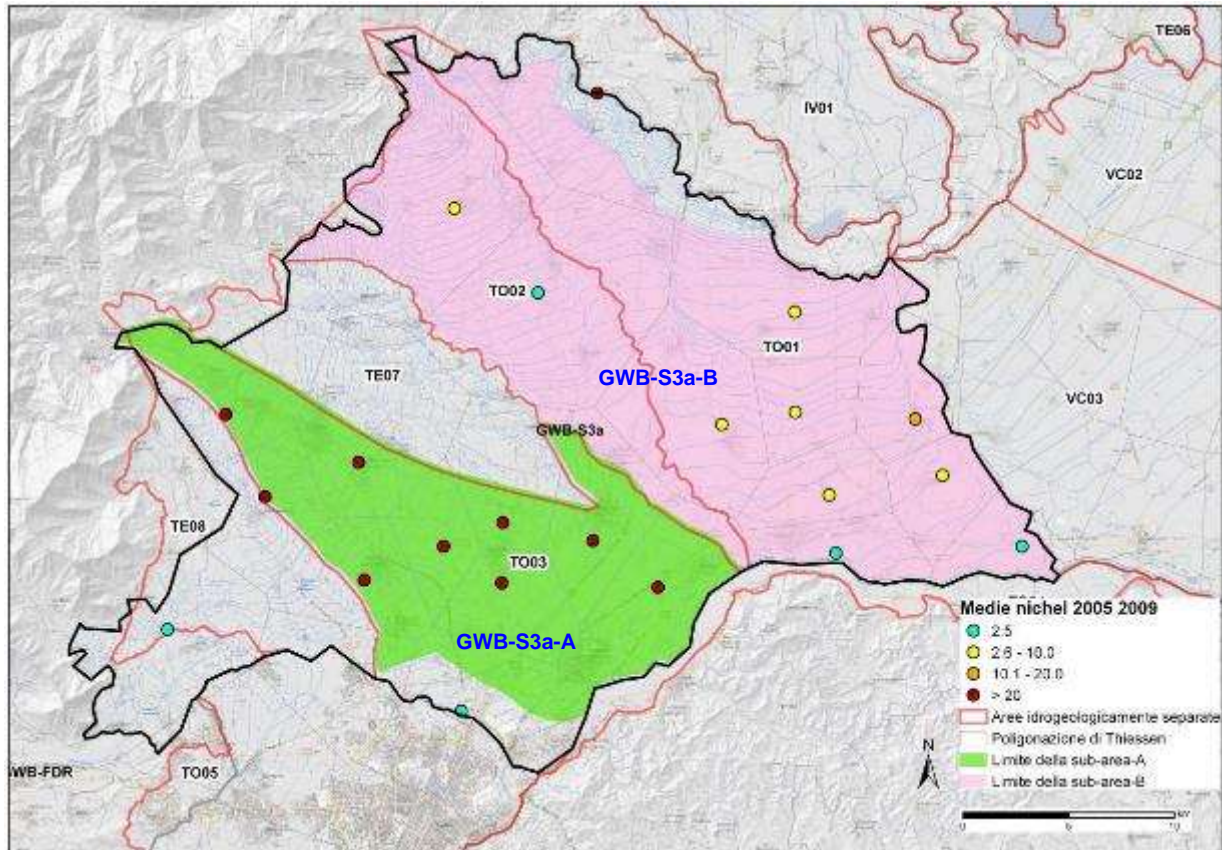


Figura 3.2: Superficie areale indicativa delle sub-aree di GWB-S3a sulle quali è stimato il VFN del Nichel

GWB-S9 – Nichel

Per il corpo idrico GWB-S9 (settore Alessandrino) la distribuzione spaziale del Nichel e dei relativi settori di anomalia è prevalentemente collocata nella zona meridionale, individuando così la sub-area di interesse GWB-S9-A (Figura 3.3).

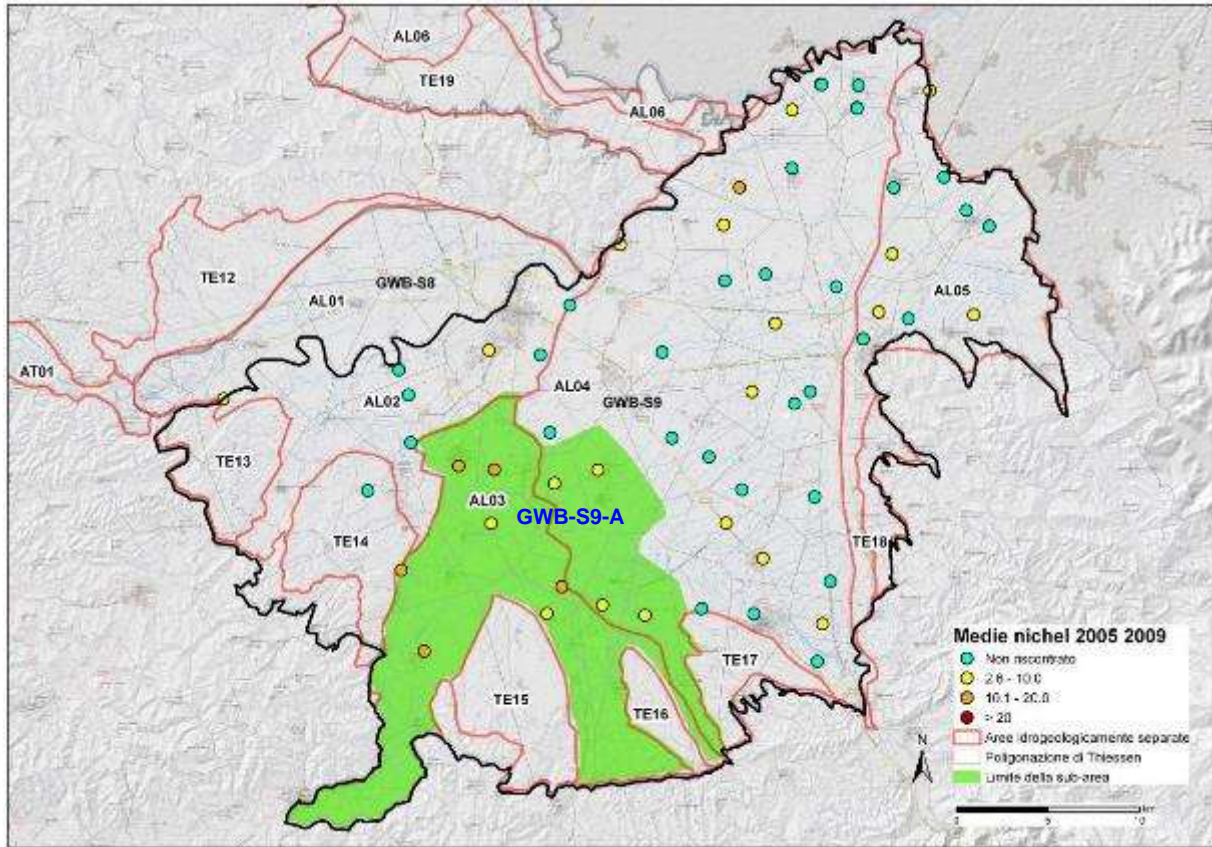


Figura 3.3: Superficie areale indicativa della sub-area GWB-S9-A sulla quale è stimato il VFN del Nichel

GWB-P3 – Cromo VI

Per il corpo idrico sotterraneo profondo GWB-P3 (Pianura cuneese – Torinese meridionale – Astigiano ovest) la delimitazione della sub-area d'interesse comporta una maggiore difficoltà a causa delle minori informazioni idrogeologiche di supporto (aree idrogeologiche e piezometria) risultate invece indispensabili nell'ambito delle valutazioni condotte sul contesto idrico sotterraneo superficiale. Pertanto, la sub-area è stata sostanzialmente delimitata tenendo conto delle anomalie riscontrate (Figura 3.4).

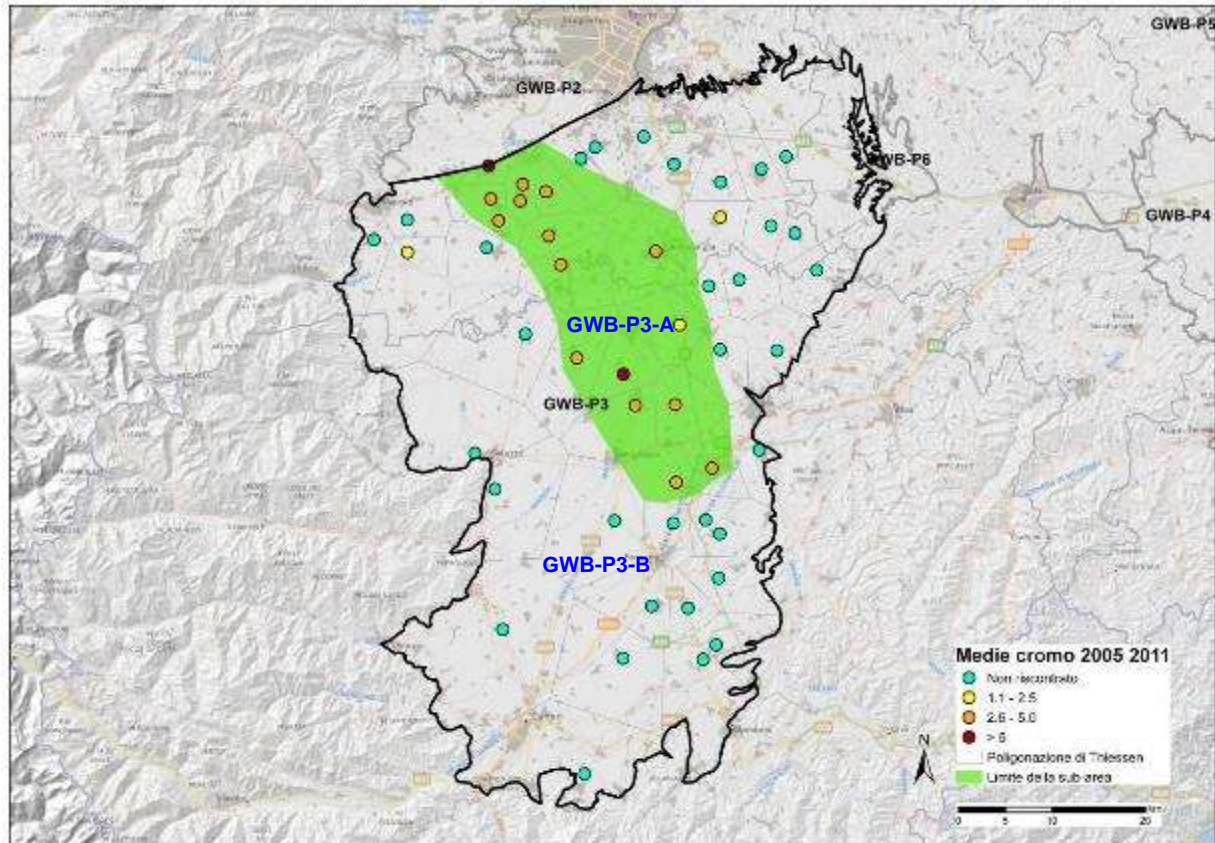


Figura 3.4: Superficie areale indicativa della sub-area GWB-P3-A sulla quale è stimato il VFN del CromoVI

GWB-P4 - Cromo VI

Anche per GWB-P4 (Pianura Alessandrina Tortonese) valgono le stesse considerazioni espresse per GWB-P3 sul tema delle limitate informazioni di supporto idrogeologico e degli altri elementi disponibili per la delimitazione delle sub-aree d'interesse. Nel caso in questione la situazione è ulteriormente complicata dall'asimmetria evidenziata dalla distribuzione dei punti di monitoraggio che esclude da qualsiasi valutazione il settore centro-occidentale del GWB. Inoltre sulla zona in esame sussistono vari siti contaminati da Cromo esavalente per cui le potenziali aree d'influenza, anche se prevalentemente incidenti sul contesto idrico sotterraneo superficiale, sono state escluse in via precauzionale dal processo di delimitazione della sub-area d'interesse.

Alla luce di quanto esposto viene delimitata una superficie areale indicativa denominata GWB-P4-A (Figura 3.5) sulla quale si sono stimati i VFN.

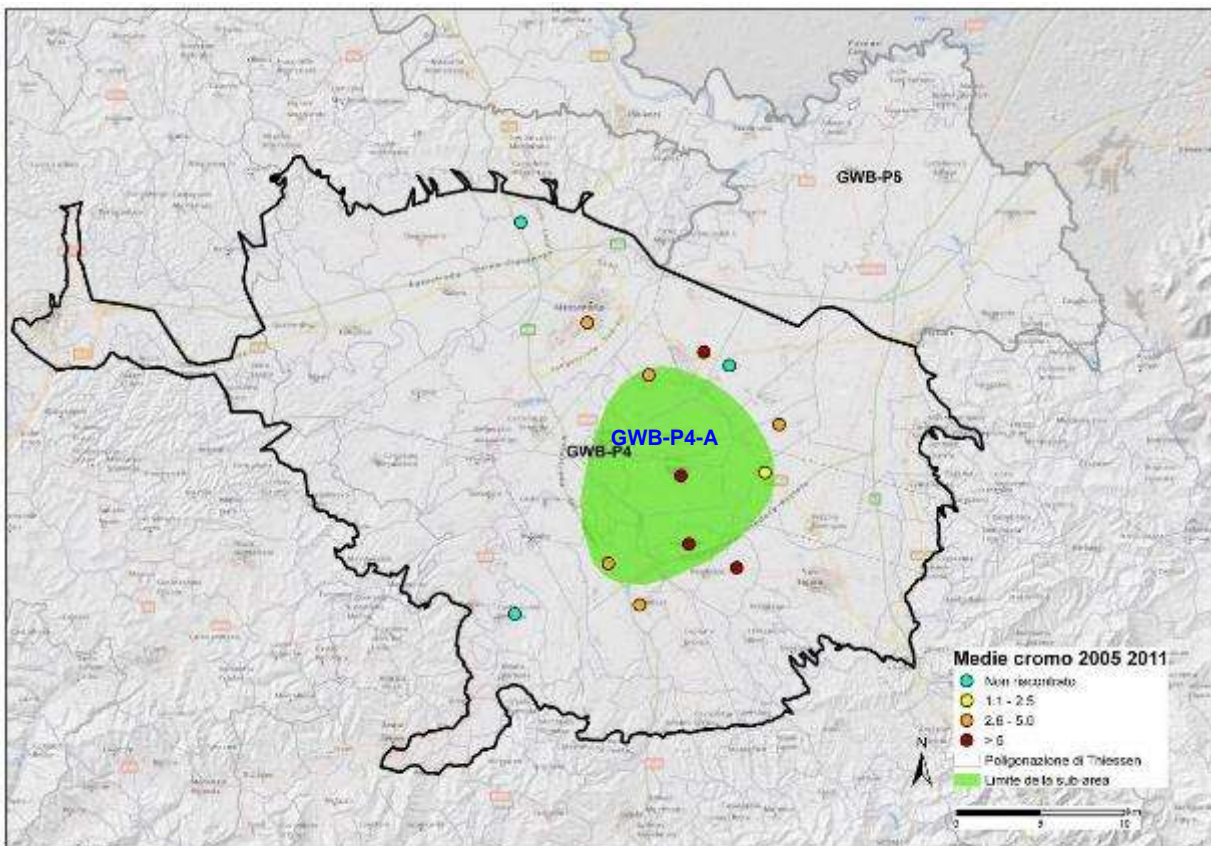


Figura 3.5: Superficie areale indicativa della sub-area GWB-P4-A sulla quale è stimato il VFN del CromoVI

GWB-S9 – Cromo VI

Nel corpo idrico sotterraneo GWB-S9 (settore Alessandrino) la distribuzione spaziale del Cromo esavalente e dei relativi punti di anomalia è prevalentemente collocata nella zona centrale, individuando così la sub-area di interesse GWB-S9-A_{Cr} (Figura 3.6).

La sub-area individuata è molto simile a quella definita per il Nichel (sempre in GWB-S9) in quanto le anomalie di ambedue i metalli hanno origine dagli stessi processi genetici che coinvolgono geologia, mineralogia e petrografia delle formazioni ofiolitiche che caratterizzano i rilievi a sud del corpo idrico sotterraneo.

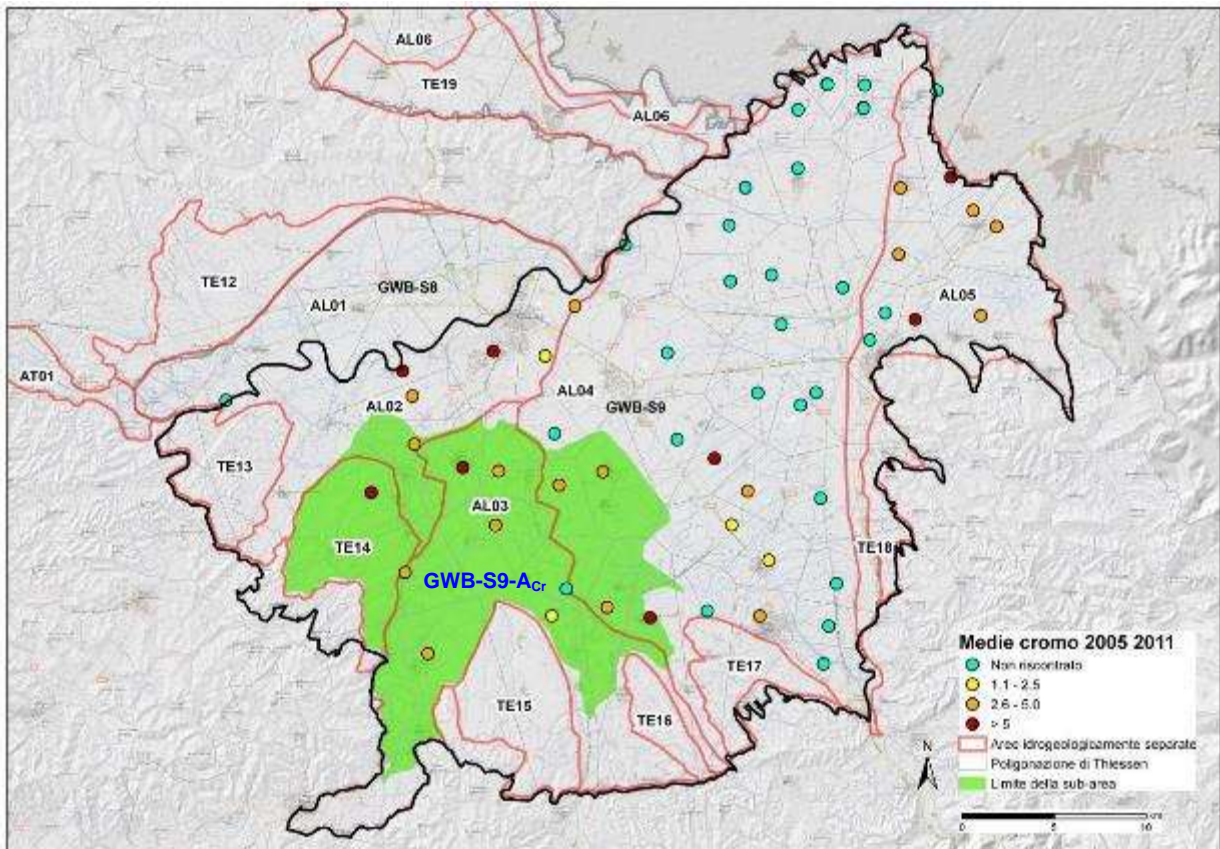


Figura 3.6: Superficie areale indicativa della sub-area GWB-S9-A_{Cr} sulla quale è stimato il VFN del CromoVI

3.4. Valori di fondo naturale definiti (nello studio precedente)

Si riporta di seguito una sintesi dei risultati ottenuti nel processo di definizione dei valori di Fondo naturale per Nichel e Cromo esavalente.

In particolare, il processo di calcolo statistico ha portato a stimare con un intervallo di valori il VFN per il Nichel nelle sub-aree GWB-S1-A, GWB-S3a-B e GWB-S9-A, e il VFN per Cromo esavalente nelle sub-aree GWB-P3-A e GWB-S9-A_{Cr}.

Le sub-aree GWB-S3a-A e GWB-P4-A non hanno invece a disposizione un numero sufficiente di punti d'indagine per applicare il metodo statistico di stima del VFN e ciò ha richiesto di operare al di fuori di una procedura puramente statistica. Per quanto riguarda il VFN del Nichel nella sub-area GWB-S3a-A, sia a causa del ridotto numero di punti che delle forti tipicità locali, si è indicato solamente un valore che delimita inferiormente il VFN in tale settore. Un'analogha modalità è stata adottata per il Cromo esavalente nella sub-area GWB-P4-A, che gode forse di una maggiore omogeneità ma dispone di un numero di punti più esiguo.

Nella tabella seguente si riporta la sintesi delle stime dei VFN per i GWB rilevanti nelle sub-aree di interesse.

Metallo	GWB	Sub-Area	Stima intervallo VF (µg/L)
Nichel	GWB-S1	GWB-S1-A	66.2 - 77.2
	GWB-S3a	GWB-S3a-A	> 100
	GWB-S3a	GWB-S3a-B	16.5 - 19.6
	GWB-S9	GWB-S9-A	21.9 - 35.3
Cromo VI	GWB-P3	GWB-P3-A	7.9 - 10.4
	GWB-P4	GWB-P4-A	> 13
	GWB-S9	GWB-S9-A _{Cr}	16.2 - 19.2

Tabella 3.1: Sintesi delle stime di calcolo del VFN per Nichel e Cromo VI

4. VERIFICA DEI VALORI DI FONDO CON DATI PIÙ RECENTI

4.1. Base dati numerica adottata e valutazione dati anomali

La determinazione dei VFN, nello studio precedente, è stata effettuata utilizzando come base dati l'insieme delle misure analitiche, relative ai punti di monitoraggio previsti dalla RMRAS, riferite al periodo 2005–2009 per il Nichel, utilizzando poi i dati del successivo biennio 2010-2011 come primo riscontro dei risultati ottenuti. Per il Cromo esavalente invece si sono utilizzati i dati del periodo 2005-2011 per integrare quelli aventi un nuovo LOQ, più basso.

La verifica della stabilità nel tempo dei VFN definiti nel precedente lavoro è stata effettuata utilizzando come base dati di riferimento l'insieme di tutte le misure analitiche riferite al periodo **2012-2016**, sempre relative alle stazioni di monitoraggio della RMRAS. I dati sono stati raccolti e sistematizzati; inoltre si sono individuate e valutate eventuali anomalie al fine di definire una base dati robusta per le successive elaborazioni.

Lo studio delle **anomalie statistiche** è stato condotto in due fasi.

Nella prima fase è stato effettuato lo studio dei dati anomali "intra-punto", analizzando, per ciascun punto, la serie delle medie annuali del parametro di interesse. Infatti, l'affidabilità e la rappresentatività del singolo punto di monitoraggio derivano proprio dallo studio e dall'eventuale rimozione delle anomalie statistiche, in quanto potrebbero essere sintomo di una situazione troppo localizzata nel tempo (singola media annuale anomala), o fortemente instabile. In entrambi i casi non risulterebbero affidabili la serie delle medie annuali e gli indicatori statistici derivati per il punto. Per i metalli indagati si è focalizzato l'esame sui punti della rete le cui serie di medie annuali presentavano una dispersione significativa ($RSD\% > 40\%$), qualora tale dispersione non fosse dovuta esclusivamente alle basse concentrazioni riscontrate, le quali hanno un effetto amplificativo sulla dispersione, anche se l'escursione delle misure è limitata. I dati anomali statisticamente, se confermati tali dalle successive valutazioni, hanno comportato l'esclusione di uno o più valori della stazione di misura per il metallo in esame.

I dati sono poi stati strutturati in modalità aggregata calcolando, per ciascun punto di campionamento, le medie annuali del periodo di interesse 2012-2016.

La serie delle medie annuali è stata affiancata dagli indicatori statistici di base, ivi compresi deviazione standard assoluta e relativa ($RSD\%$ come rapporto espresso in percentuale tra la deviazione standard e la media del punto).

Tali indicatori statistici sono stati utilizzati sia per l'individuazione dei dati statisticamente anomali, che per verificare le sub-aree di interesse e confermare le stime dei VFN. In particolare, la media aritmetica delle medie annuali (media di periodo) è stata utilizzata come indicatore fondamentale per verificare le sub-aree di interesse del metallo, mentre per verificare la stima del VFN sono state valutate congiuntamente la serie delle medie di periodo e quella dei massimi delle medie annuali per ciascun punto.

4.2. Conferma della rilevanza dei GWB selezionati

È stata effettuata una disamina dei valori di concentrazione dei metalli selezionati in tutte le stazioni della rete di monitoraggio delle acque sotterranee per confermare la rilevanza dei GWB selezionati ai fini della verifica dei Valori di Fondo Naturali.

Tale disamina ha dato come risultato l'effettiva conferma che le problematiche maggiori inerenti il Nichel e il Cromo esavalente si riscontrano nei GWB selezionati nello studio precedente, i quali vengono pertanto confermati anche per la verifica dei Valori di Fondo Naturali.

Tuttavia, durante questa disamina, è emerso che anche un altro corpo idrico sotterraneo presenta elevate concentrazioni di Cromo esavalente in una percentuale di area superiore al 20%: si tratta del GWB-S8 (Pianura Alessandrina sinistra Tanaro). Sarebbe quindi opportuno effettuare uno studio più approfondito per valutare l'origine del metallo in questo GWB, ed eventualmente discretizzare la componente antropica da quella naturale, se possibile.

Quindi i corpi idrici sotterranei su cui viene effettuata la verifica dei VFN per il Nichel sono:

- GWB-S1 (Pianura Novarese, Biellese e Vercellese);
- GWB-S3a (Pianura Torinese e Canavese tra Dora Baltea e Stura di Lanzo);

- GWB-S9 (Pianura Alessandrina in destra Tanaro).

Mentre per il Cromo esavalente sono:

- GWB-P3 (settore Cuneese del sistema profondo);
- GWB-P4 (settore Alessandrino del sistema profondo);
- GWB-S9 (settore Alessandrino del sistema superficiale).

4.3. Conferma delle aree di interesse

Per la conferma della dislocazione spaziale delle concentrazioni significative di Nichel e Cromo VI all'interno dei GWB rilevanti, e quindi della conferma delle sub-aree di interesse, si sono applicati metodi geostatistici e statistici.

In particolare si è provveduto a comparare l'ellisse deviazionale standard per le medie del nuovo quinquennio 2012-2016 con la sub-area identificata nel lavoro precedente. Si è inoltre effettuata l'analisi di autocorrelazione spaziale e la verifica di hot-spot significativi congruenti con la sub-area designata. Di seguito sono illustrati i risultati ottenuti.

GWB-S1 – Nichel

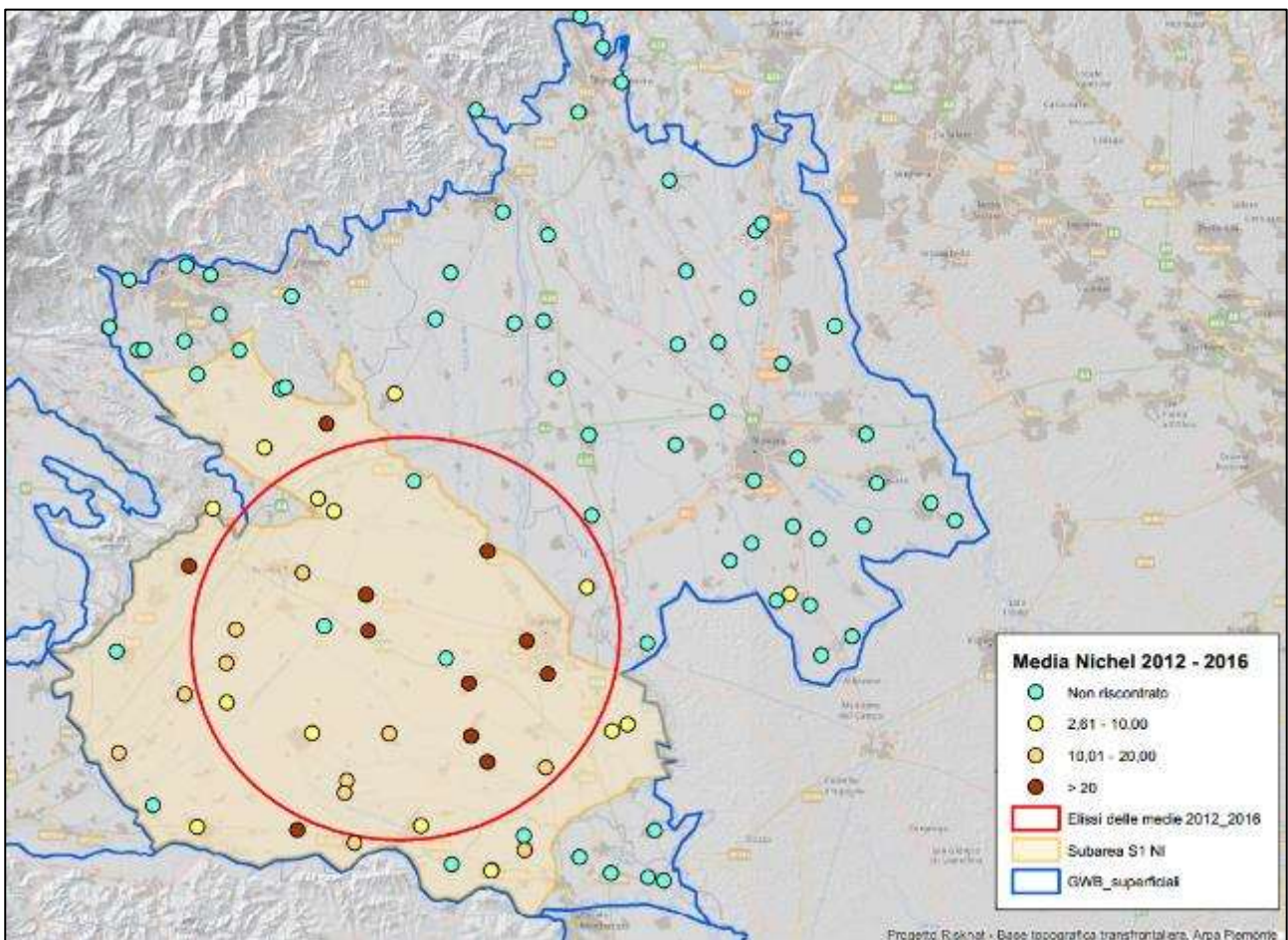


Figura 4.1: Confronto ellisse deviazionale standard del periodo 2012-2016 con la sub-area GWB-S1-A

L'ellisse deviazionale standard identifica in modo sintetico la porzione di spazio che contiene la maggior parte della concentrazione del Nichel misurato sull'intero corpo idrico. Poiché la regione ellittica è coerente con la sub-area GWB-S1-A, in quanto praticamente tutta interna ad essa (Figura 4.1), questo costituisce un buon elemento di conferma della sub-area di interesse.

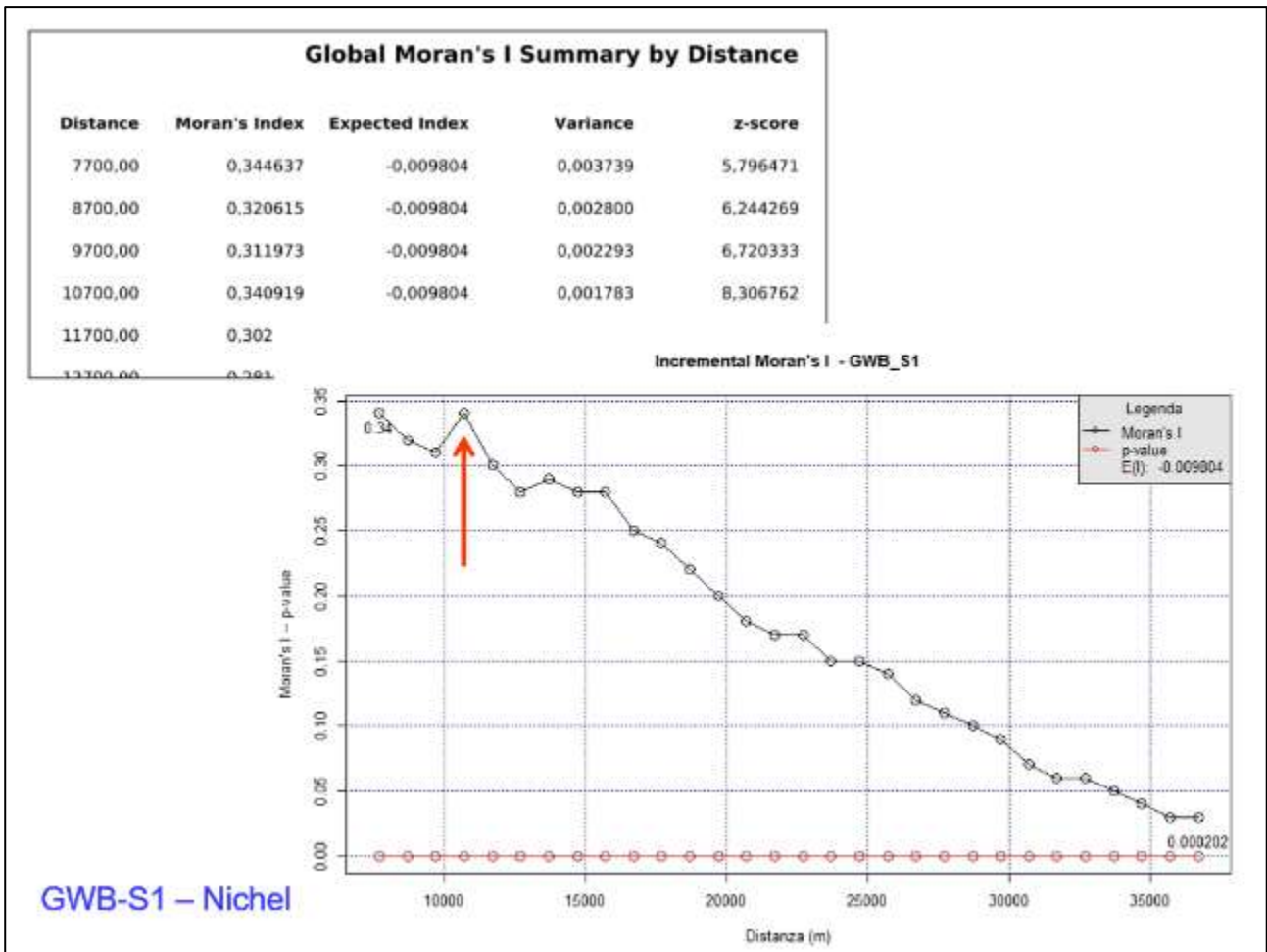


Figura 4.2: Analisi di autocorrelazione spaziale in GWB-S1 per il Nichel

Nella Figura 4.2 è riportato, nella parte inferiore, il diagramma incrementale dell'indice I di Moran (serie in nero), calcolato per ciascun valore di distanza riportato sull'asse delle x. Inoltre è stato riportato (serie in rosso) il valore di significatività in termini di pseudo p-value per l'ipotesi nulla di completa casualità spaziale (CSR). L'indice I di Moran misura il grado di autocorrelazione di una data variabile nello spazio, ovvero della "somiglianza" di ciascun valore puntuale rispetto ai suoi vicini. Nel caso specifico è stato individuato un valore di picco significativo, in senso statistico, pari a 0.34 in corrispondenza della distanza di 10700 m ad indicare una discreta autocorrelazione positiva. Questa distanza è stata inoltre utilizzata per effettuare la successiva analisi hot spot.

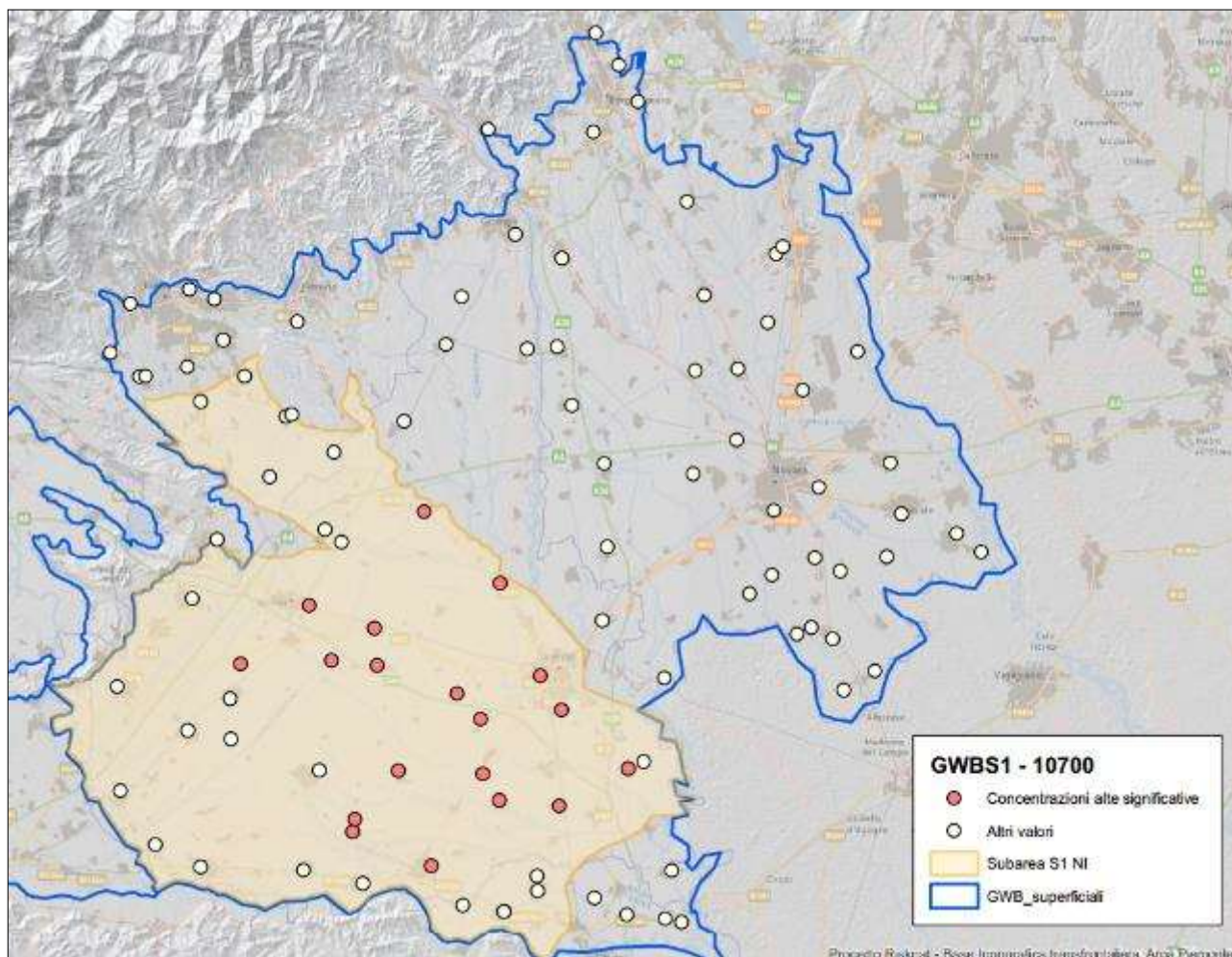


Figura 4.3: Verifica presenza di cluster hot-spot congruenti con la sub-area in GWB-S1-A (distanza usata = 10700m, autocorrelazione spaziale = 0.34)

La Figura 4.3 mostra il risultato dell'analisi di autocorrelazione Hot-spot, una tecnica geostatistica che consente di identificare cluster significativi di valori alti o bassi di una variabile spazialmente distribuita. Nel caso particolare si è evidenziato il clustering di valori alti, cioè raggruppamenti di concentrazioni significativamente più elevate nel GWB-S1. Come si può notare tali raggruppamenti di valori alti sono posizionati nella sub-area già identificata.

A valle delle considerazioni espresse finora la sub-area precedentemente definita viene confermata.

GWB-S3a - Nichel

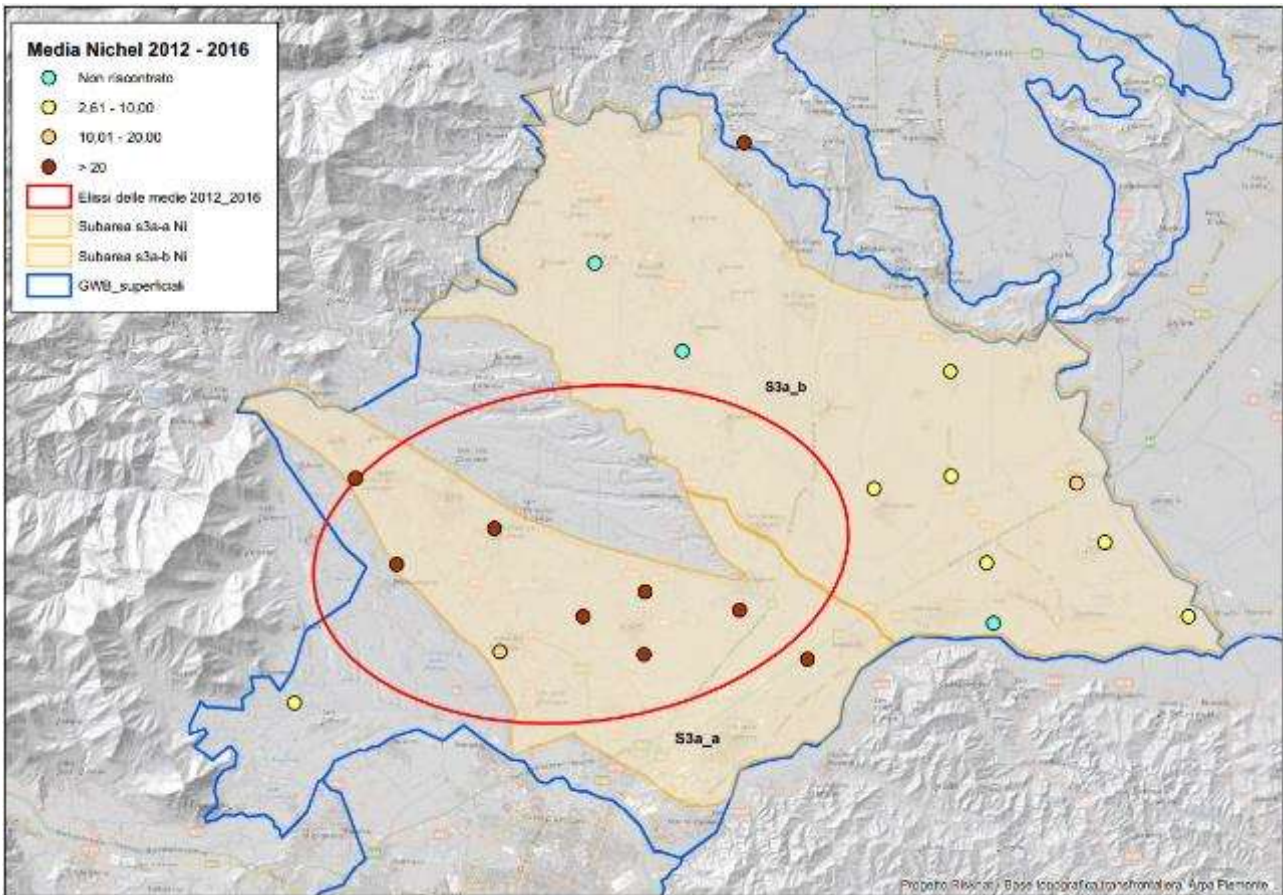


Figura 4.4: Confronto ellisse deviazionale std del periodo 2012-2016 con le sub-aree GWB-S3a-A e S3aB

In questo caso le sub-aree selezionate sono due: la sub-area GWB-S3a-A e la GWB-S3a-B ma, come si può notare dalla Figura 4.4, la sub-area GWB-S3a-A presenta concentrazioni di Nichel significativamente più elevate rispetto alla sub-area GWB-S3a-B, per questo motivo l'ellisse deviazionale standard risulta sostanzialmente interna a tale sub-area. Il suo orientamento non è coerente con la forma della sub-area GWB-S3a-A in quanto anche i punti della sub-area GWB-S3a-B agiscono come polo attrattivo nel definire la direzione degli assi.

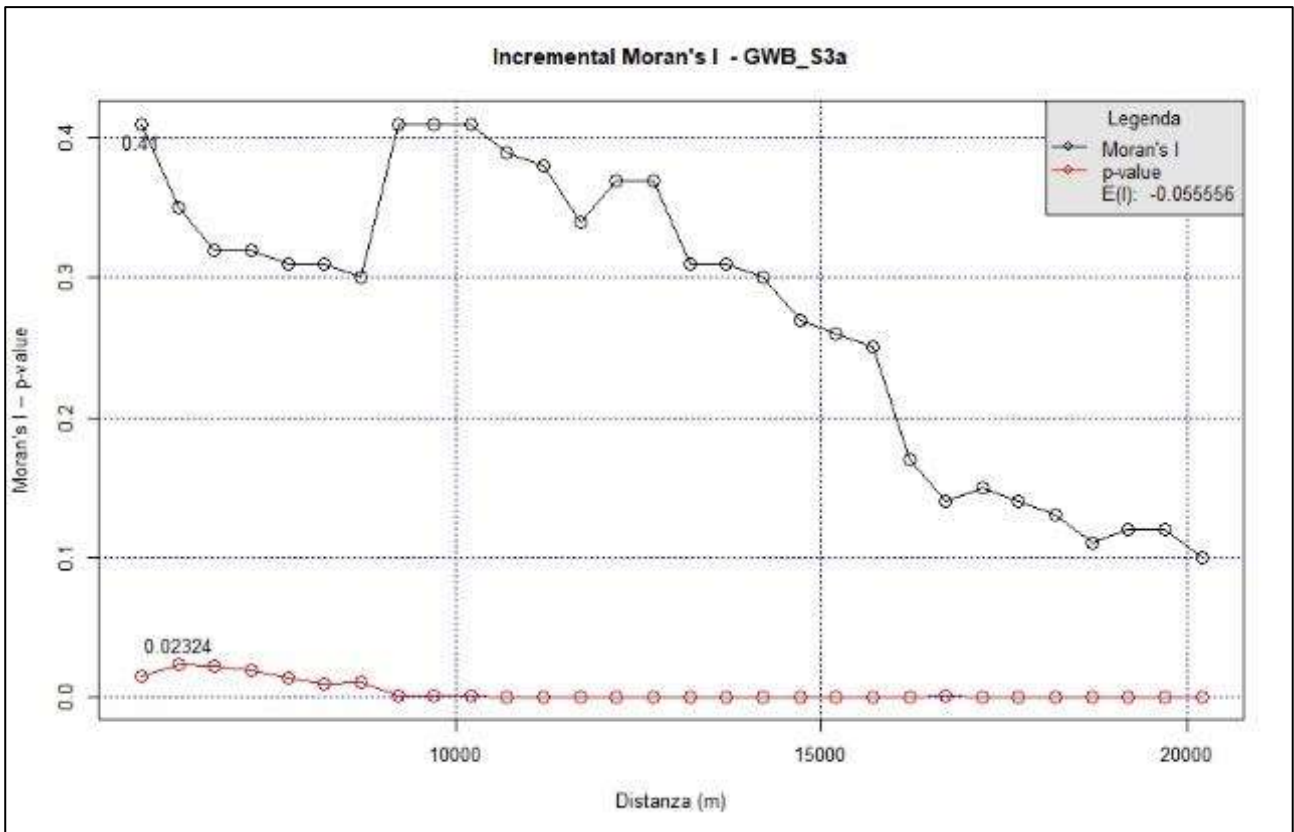


Figura 4.5: Analisi di autocorrelazione spaziale in GWB-S3a

Nella Figura 4.5 viene riportato il diagramma incrementale dell'indice I di Moran nel GWB-S3a per il Nichel. In questo caso è stato individuato un picco del valore di I pari a 0.41 in corrispondenza della distanza di 12700 m ad indicare una autocorrelazione positiva. Questa distanza è stata utilizzata per effettuare la successiva analisi hot spot.

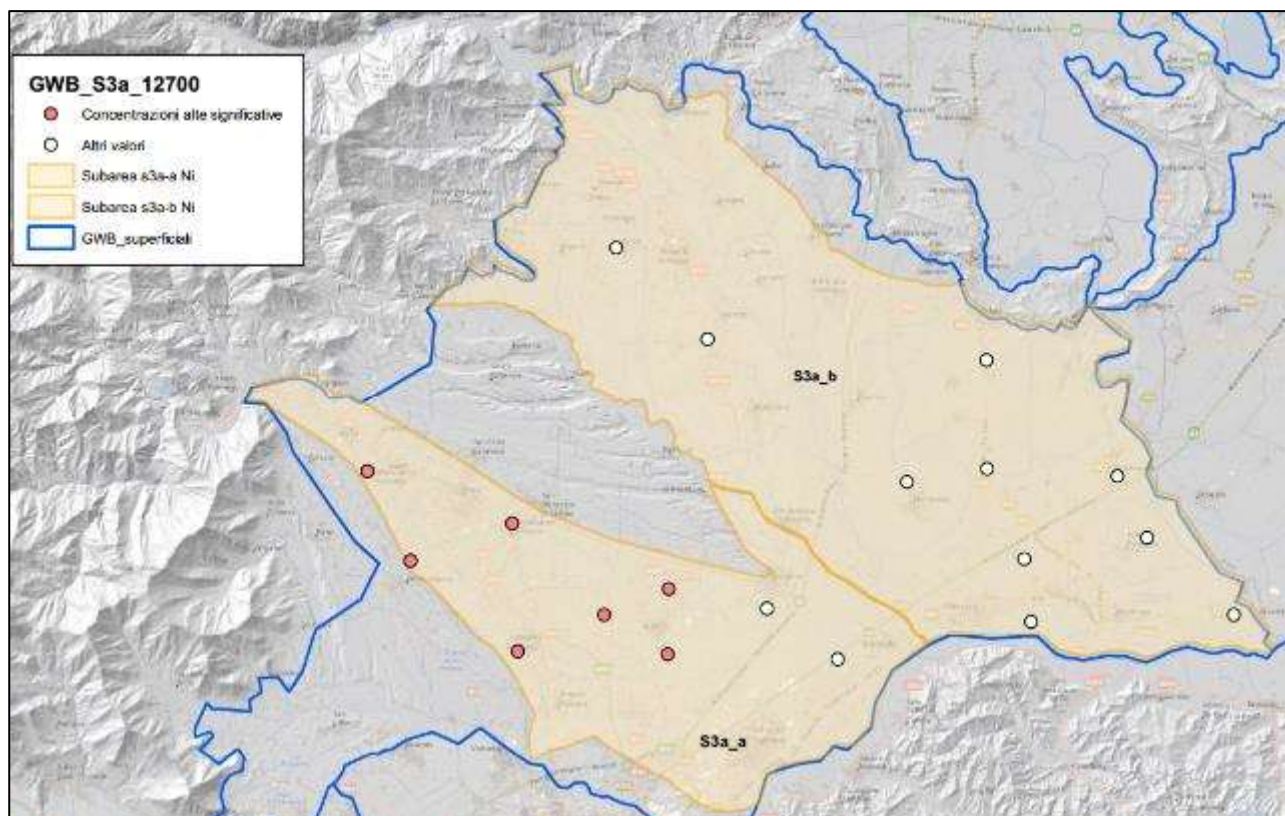


Figura 4.6: Verifica presenza di cluster hot-spot congruenti con le sub-aree in GWB-S3a-A e GWB-S3a-B (distanza usata = 12700 m, autocorrelazione spaziale = 0.41)

L'analisi hot spot non aggiunge nulla di rilevante rispetto alla tematizzazione dei valori misurati, perché mostra semplicemente che il raggruppamento significativo di valori più elevati nell'intero corpo idrico si trovano ubicati nella sub-area GWB-S3a-A, come già noto dalla tematizzazione delle medie puntuali riportate in Figura 4.4. La situazione è perfettamente analoga a quella della prima individuazione, pertanto le sub-aree precedentemente definite vengono confermate.

GWB-S9 - Nichel

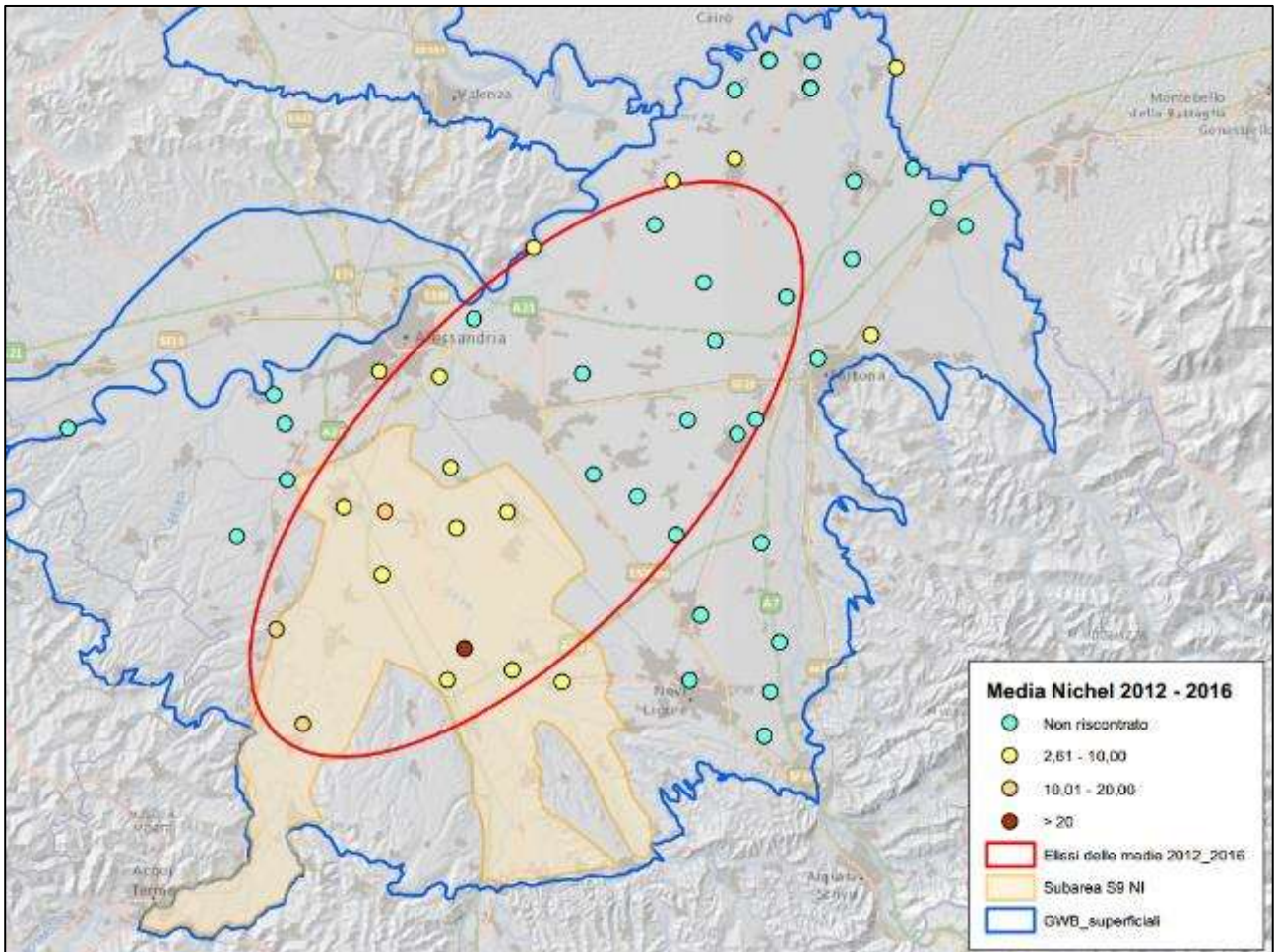


Figura 4.7: Confronto ellisse deviazionale standard del periodo 2012-2016 con la sub-area GWB-S9-A

In questo caso (Figura 4.7) l'ellisse deviazionale standard non è concorde in toto con la sub-area definita in precedenza, in quanto si allunga anche nell'area esterna alla sub-area GWB-S9-A, ma ciò è dovuto principalmente alle concentrazioni del metallo che nella sub-area di interesse non assumono valori molto elevati e quindi prevale la geometria dei punti. Tale situazione è analoga a quanto già riscontrato in fase di definizione della sub-area nel lavoro precedente.

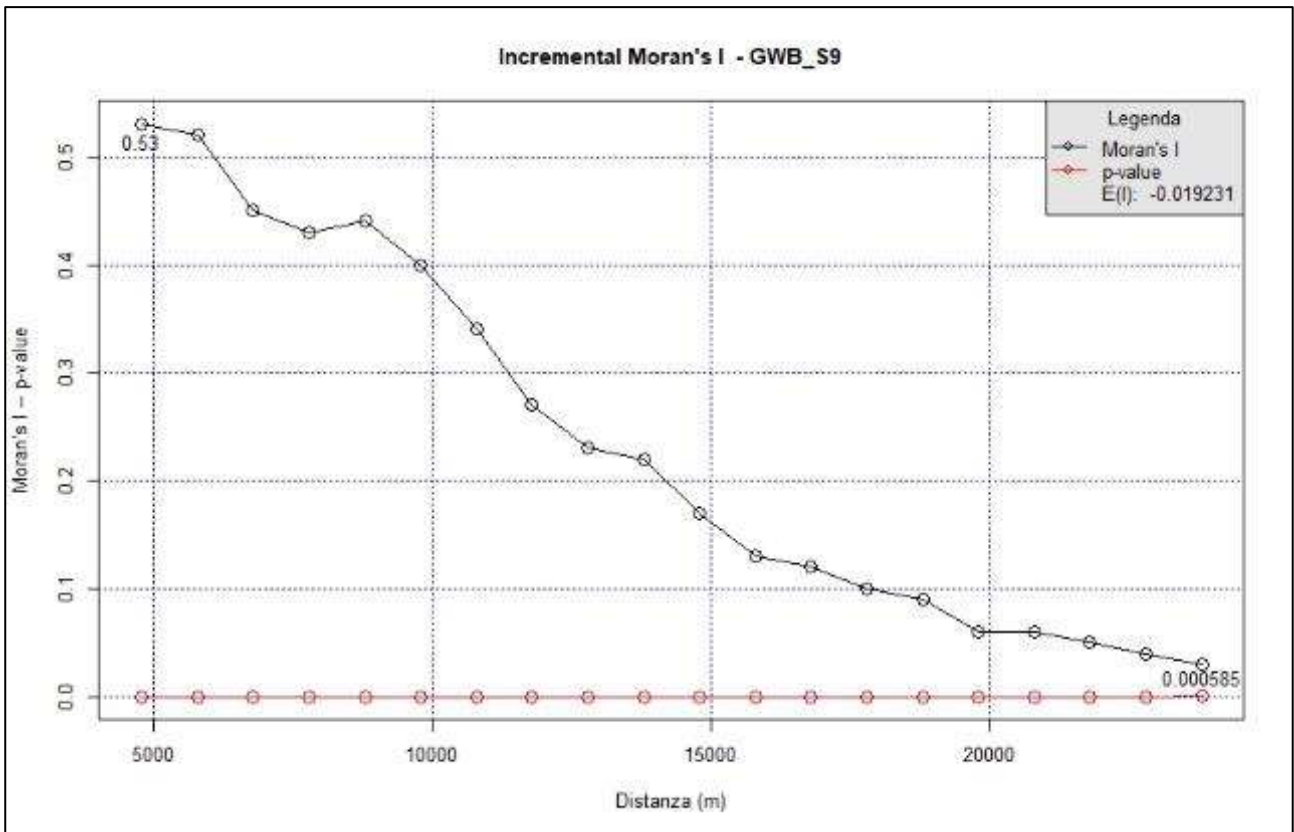


Figura 4.8: Analisi di autocorrelazione spaziale in GWB-S9

Nella Figura 4.8 viene riportato il diagramma incrementale dell'indice I di Moran nel GWB-S9 per il Nichel. Nel caso specifico è stato individuato un picco del valore di I pari a 0.44 in corrispondenza della distanza di 8800 m ad indicare una significativa autocorrelazione positiva. Questa distanza è stata infine utilizzata per effettuare la successiva analisi hot spot.

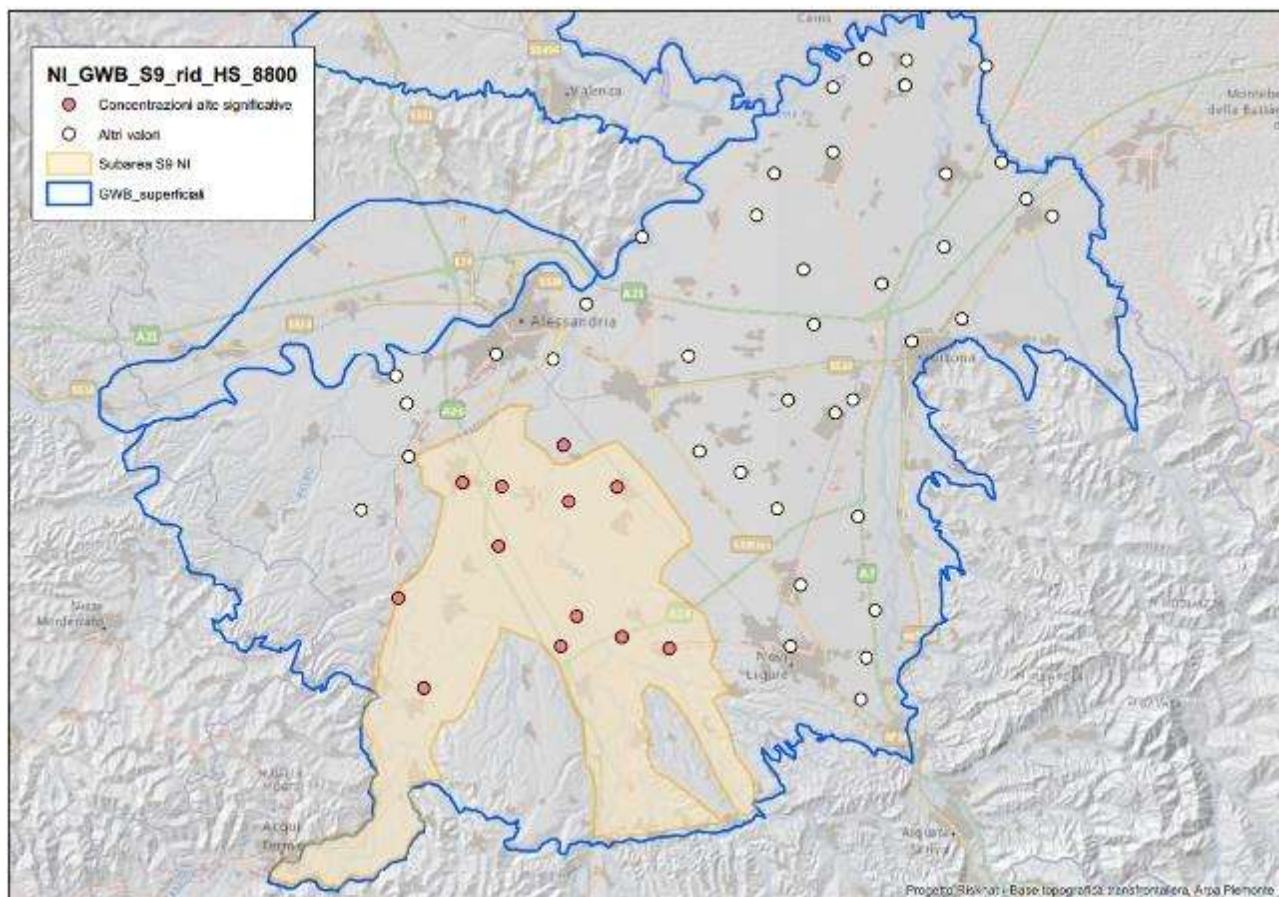


Figura 4.9: Verifica presenza di cluster hot-spot congruenti con la sub-area in GWB-S9-A (distanza usata = 8800m, autocorrelazione spaziale = 0.44)

Anche in questo caso l'analisi hot spot evidenzia come i punti con concentrazioni alte e significative sono posizionati nella sub-area già identificata (Figura 4.9), pertanto la sub-area definita nel lavoro precedente viene confermata.

GWB-P3 - Cromo VI

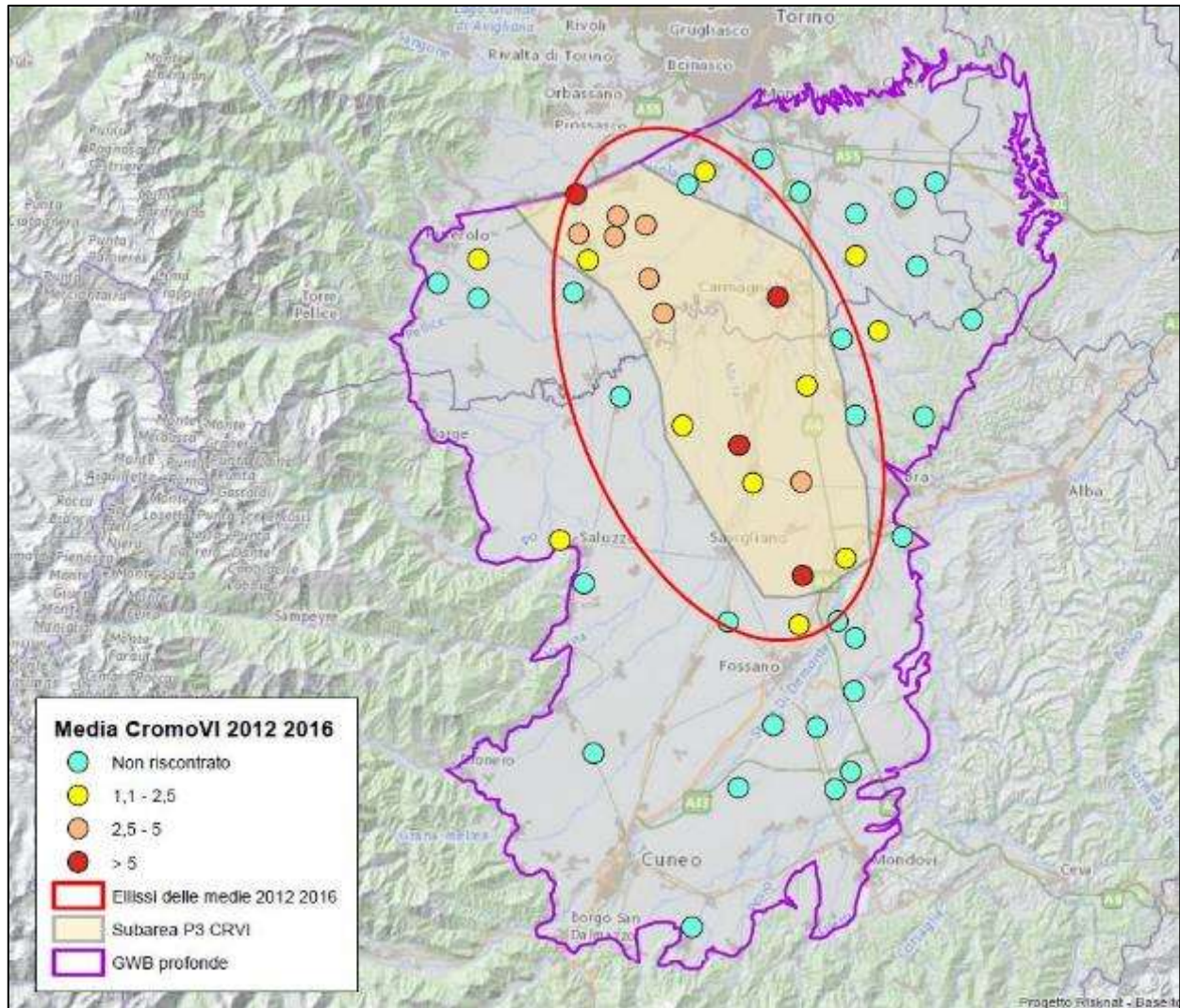


Figura 4.4: Confronto ellisse deviazionale standard del periodo 2012-2016 con la sub-area GWB-P3a-A

L'ellisse deviazionale standard, come si nota nella Figura 4.10, coincide sostanzialmente con la sub-area identificata in precedenza, sia come orientamento che come posizione.



Figura 4.5: Analisi di autocorrelazione spaziale in GWB-P3

Nella Figura 4.11 viene riportato il diagramma incrementale dell'indice I di Moran nel GWB-P3 per il Cromo esavalente. In questo caso è stato individuato un picco del valore di I pari a 0.2 in corrispondenza della distanza di 8350 m ad indicare una autocorrelazione positiva. Questa distanza è stata poi utilizzata per effettuare la successiva analisi hot spot.

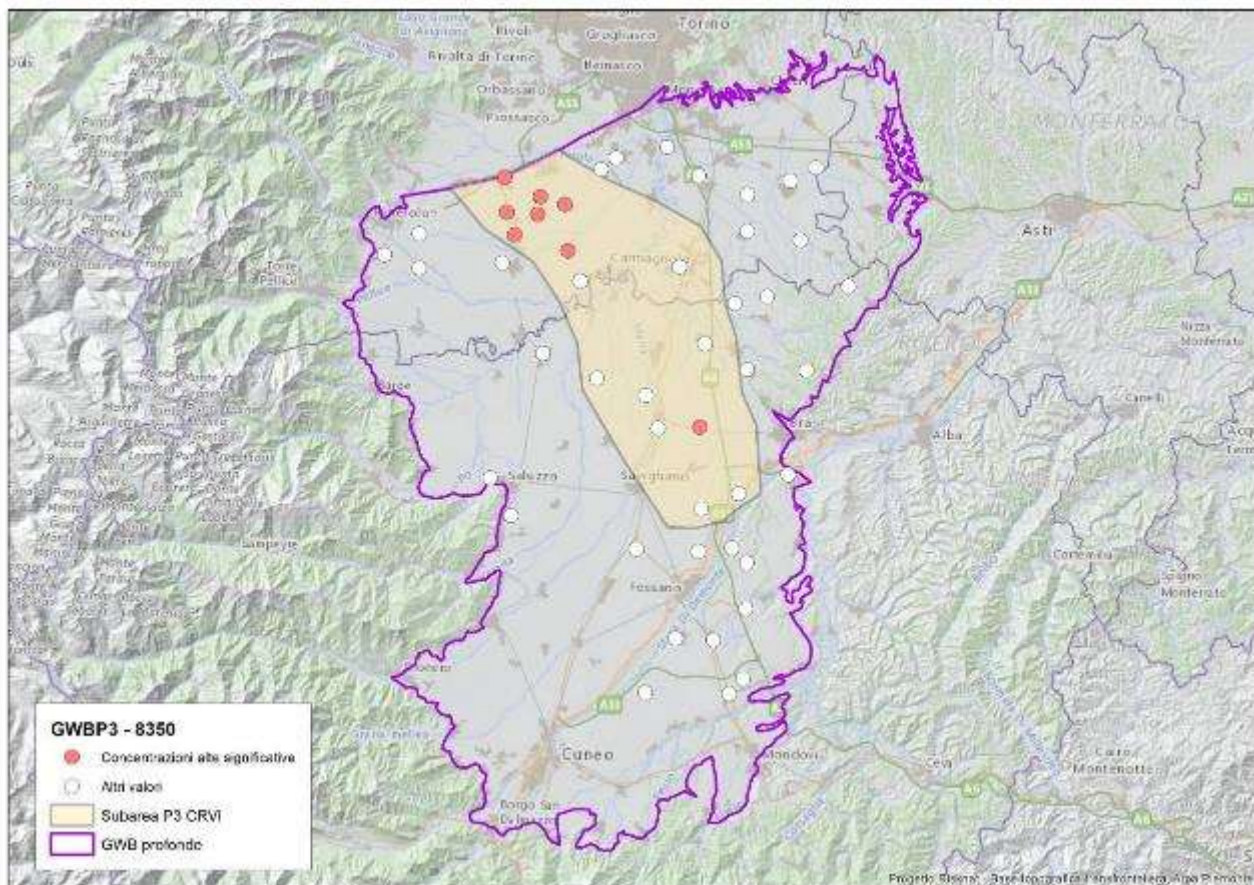


Figura 4.6: Verifica presenza di cluster hot-spot congruenti con la sub-area in GWB-P3 (distanza usata = 8350m, autocorrelazione spaziale = 0.2)

La successiva analisi hot spot, condotta utilizzando la distanza definita con l'indice di Moran, mostra che l'unico cluster di valori alti significativi è tutto interno alla sub-area ipotizzata (Figura 4.12). L'ellisse deviazionale e le risultanze dell'analisi hot-spot contribuiscono a confermare la sub-area GWB-P3-A precedentemente individuata.

GWB-P4 - Cromo VI

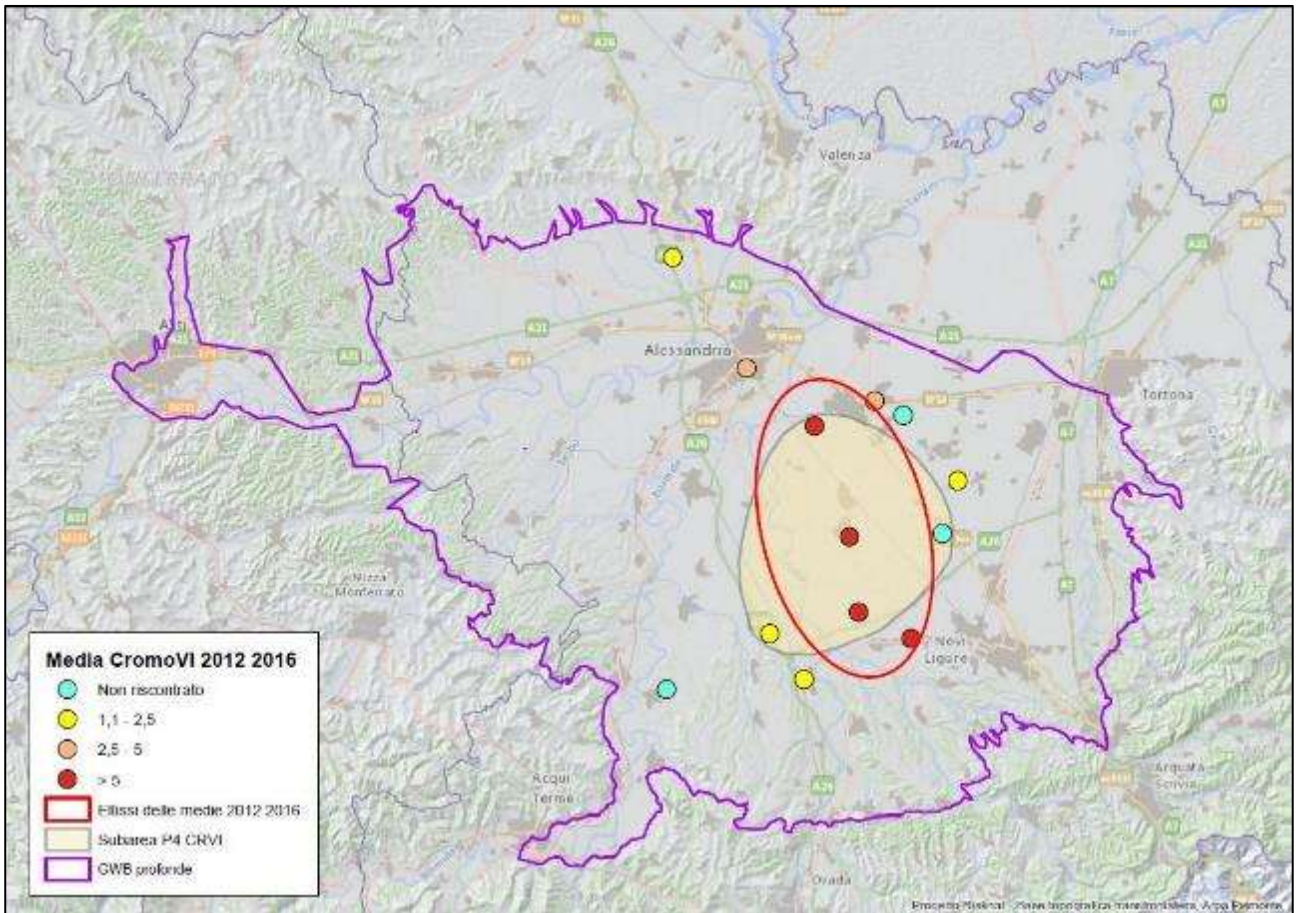


Figura 4.7: Confronto ellisse deviazionale standard del periodo 2012-2016 con la sub-area GWB-P4-A

Come mostrato dalla Figura 4.13 l'ellisse deviazionale standard è sovrapponibile alla sub-area identificata in precedenza, la quale viene perciò confermata per la verifica dei VFN già definiti. Per quanto riguarda gli altri strumenti statistici, in questo caso non sono stati utilizzati stante l'esiguità del numero di stazioni di indagine, che non avrebbe permesso di avere risultati significativi.

GWB-S9 – Cromo VI

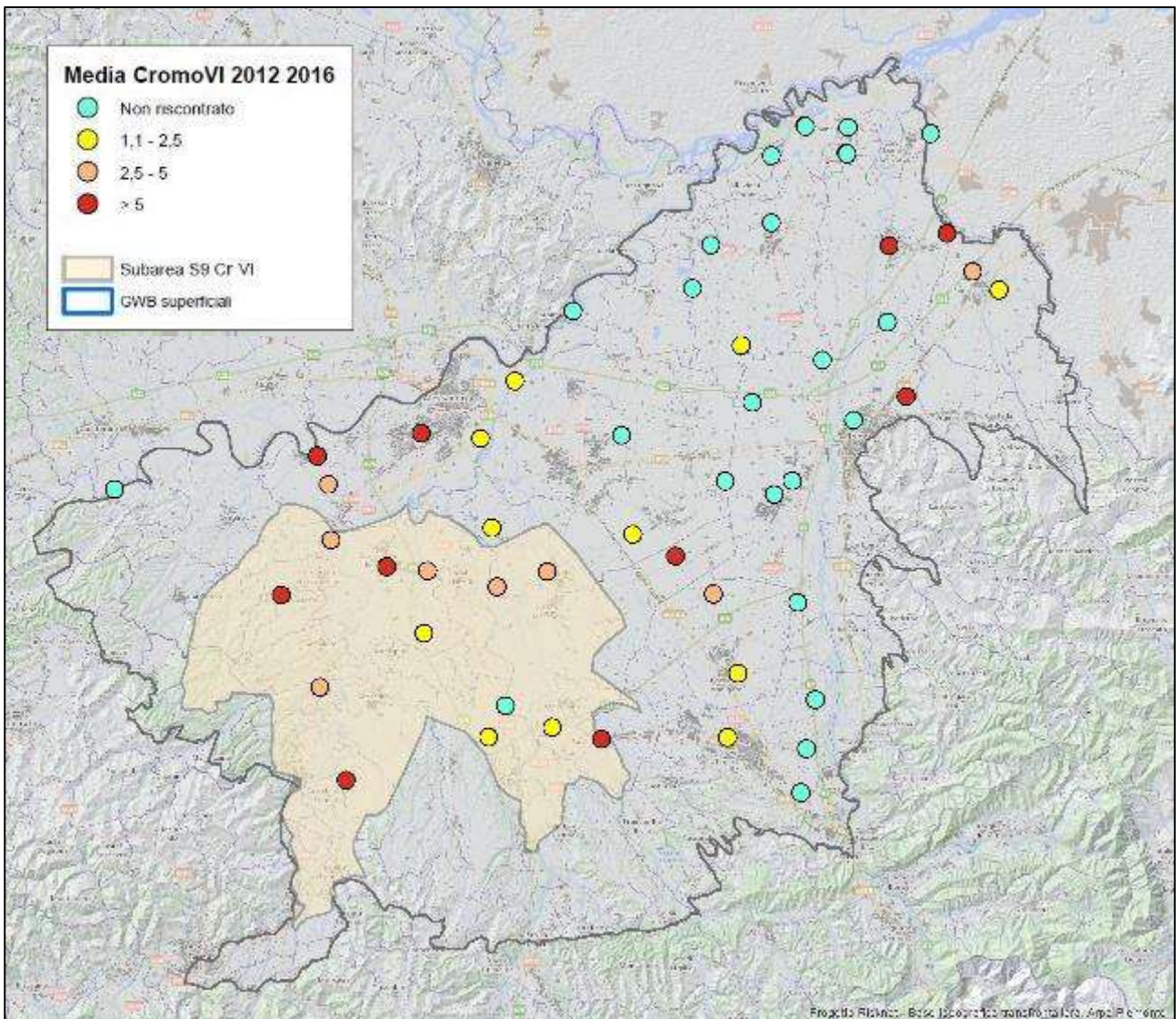


Figura 4.8: Distribuzione della media del Cromo VI nel periodo 2012-2016 e sub-area GWB-S9-A

La distribuzione del Cromo esavalente, come si può notare nella figura 4.14, mostra concentrazioni maggiori soprattutto nella parte centrale del corpo idrico sotterraneo. Tuttavia vi sono alcuni punti ad elevata concentrazione di Cromo VI dislocati nella zona NNE del GWB-S9, zona che è interessata anche da occorrenze di VOC che suggeriscono la presenza di impatti antropici, quindi quest'area e questi punti sono stati esclusi nella definizione della sub-area di interesse e devono essere altresì esclusi dalla verifica della stessa.

Per queste ragioni la conferma della sub-area del GWB-S9A è stata effettuata senza utilizzare strumenti statistici e geostatistici in quanto avrebbero considerato l'insieme dei dati disponibili, senza l'esclusione di una parte di essi operata per le evidenze dell'impatto antropico.

Infatti, a riprova di quanto detto, l'analisi di autocorrelazione spaziale è praticamente pari a zero e l'analisi hot-spot è priva di significato.

Nella definizione della sub-area sono stati pertanto considerati elementi quali le aree di influenza dei punti di monitoraggio e l'ambito di circolazione delle acque sotterranee, elementi che si possono considerare simili anche nel periodo 2012-2016 e quindi la sub-area viene confermata sulla base di questi presupposti.

4.4. Conferma delle stime dei VFN

Metodologia utilizzata

La conferma dei VFN è stata effettuata seguendo un approccio metodologico che considera come risultato primario l'individuazione dell'intervallo tipico di variazione dei metalli selezionati, Nichel e Cromo esavalente, nelle aree d'interesse individuate. È stato pertanto ricercato il cosiddetto "valore limite di background" mediante tecniche statistiche, dopo aver definito l'effettivo set rappresentativo dei dati da utilizzare, come indicato al paragrafo 4.1.

Si è proceduto alla valutazione congiunta del comportamento del set di dati delle massime medie annuali di ciascun punto e del set di dati della media generale di periodo di ciascun punto (media delle medie annuali), ottenendo così una delimitazione dei valori limite di background.

La distribuzione di riferimento poteva essere la "Normale" oppure, in caso negativo, una delle distribuzioni asimmetriche positive tipiche dei dati ambientali (distribuzioni "Gamma" o "Lognormale").

Si sono quindi definiti il valore limite superiore e inferiore dell'intervallo tipico di variazione del metallo in ciascuna area di interesse, stimandolo con il 95° percentile della popolazione statistica, secondo le regole della statistica inferenziale.

Si è preferito questo approccio al semplice utilizzo del 95° percentile del set di dati, in quanto quest'ultimo è relativo ai dati stessi e non alla popolazione statistica da essi rappresentata, e produce una distorsione in termini di sottostima tanto maggiore quanto minore è la quantità di dati disponibili. Si è pertanto utilizzato come stimatore il valore UTL-95% (stima cautelativa del 95° percentile della popolazione) in funzione della distribuzione di riferimento, calcolato con un livello di fiducia pari a 0.95.

La stima del 95° percentile ha riguardato sia le medie di periodo dei punti di indagine, che le massime medie annuali.

Risultati ottenuti

In estrema sintesi la verifica numerica dell'appropriatezza dei VFN definiti è stata effettuata valutando l'escursione delle medie di periodo 2012-2016 (media delle medie) per il livello inferiore, e delle massime medie nel medesimo periodo (per il livello superiore) in ogni singola sub-area di interesse. Tali escursioni sono descritte graficamente dai box plot presentati nei paragrafi seguenti e comparate con l'intervallo di stima dei VFN ottenuto con i dati del periodo 2005-2009 (rappresentato graficamente nelle figure da una coppia di linee rosse).

4.4.1. GWB-S1 – Nichel

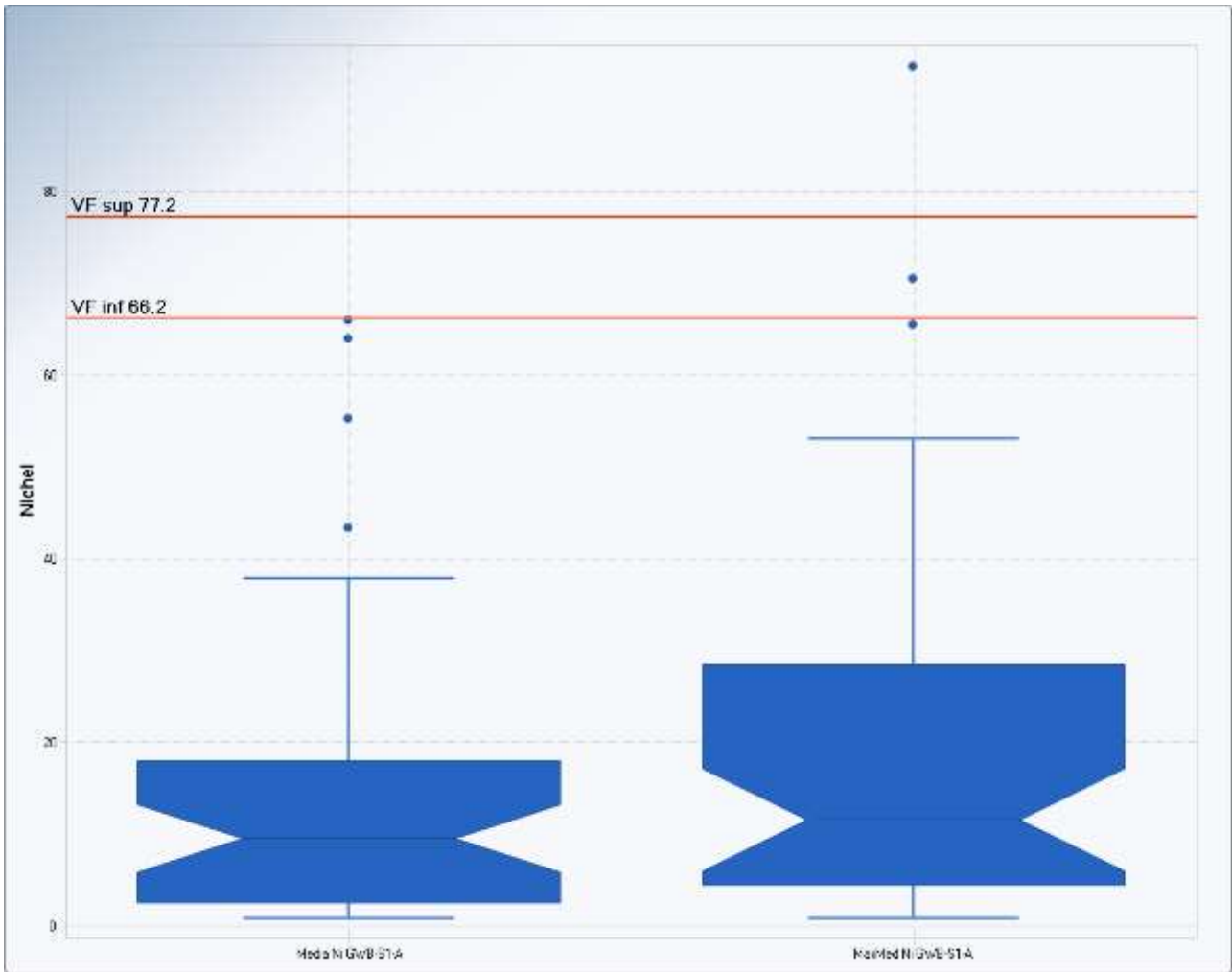


Figura 4.9: Box plot comparativo media e massimo della media per Nichel GWB-S1-A, anni 2012-2016

VF media (2012-2016) (*distr. statistica "Gamma"*) UTL-95% = 69.1 µg/L

VF max media (2012-2016) (*distr. statistica "Gamma"*) UTL-95% = 77.6 µg/L

La stima del 95° percentile della popolazione, che delimita superiormente l'intervallo tipico di variazione del Nichel nella sub-area GWB-S1-A, viene effettuata in funzione della distribuzione di riferimento che è di tipo "Gamma" e precisamente con la coppia di stimatori WH (Wilson – Hilferty, 1931) e HW (Hawkins – Wixley, 1986).

Come si può notare dalla Figura 4.15 vi è congruenza fra l'intervallo dei VFN definito nel lavoro precedente e l'intervallo calcolato per la verifica con i nuovi dati. Infatti si può osservare come, anche a livello geometrico, i box plot sono coerenti con l'intervallo del VFN, in quanto i box plot stessi non si posizionano oltre le due linee rosse (la coda superiore dei box plot non le oltrepassa) e nemmeno si trovano troppo al di sotto, lontani dalle medesime linee; pertanto si può considerare valido il livello di stima precedentemente definito per la sub-area GWB-S1-A [66.2 – 77.2] µg/L.

4.4.2. *GWB-S3a – Nichel*

Il GWB-S3a è stato suddiviso in due sub-aree per indagare i VFN relativi al Nichel, in quanto vi sono situazioni peculiari e diversificate nella presenza del metallo, come descritto nei paragrafi precedenti. Esaminiamo prima la sub-area **GWB-S3a-A**.

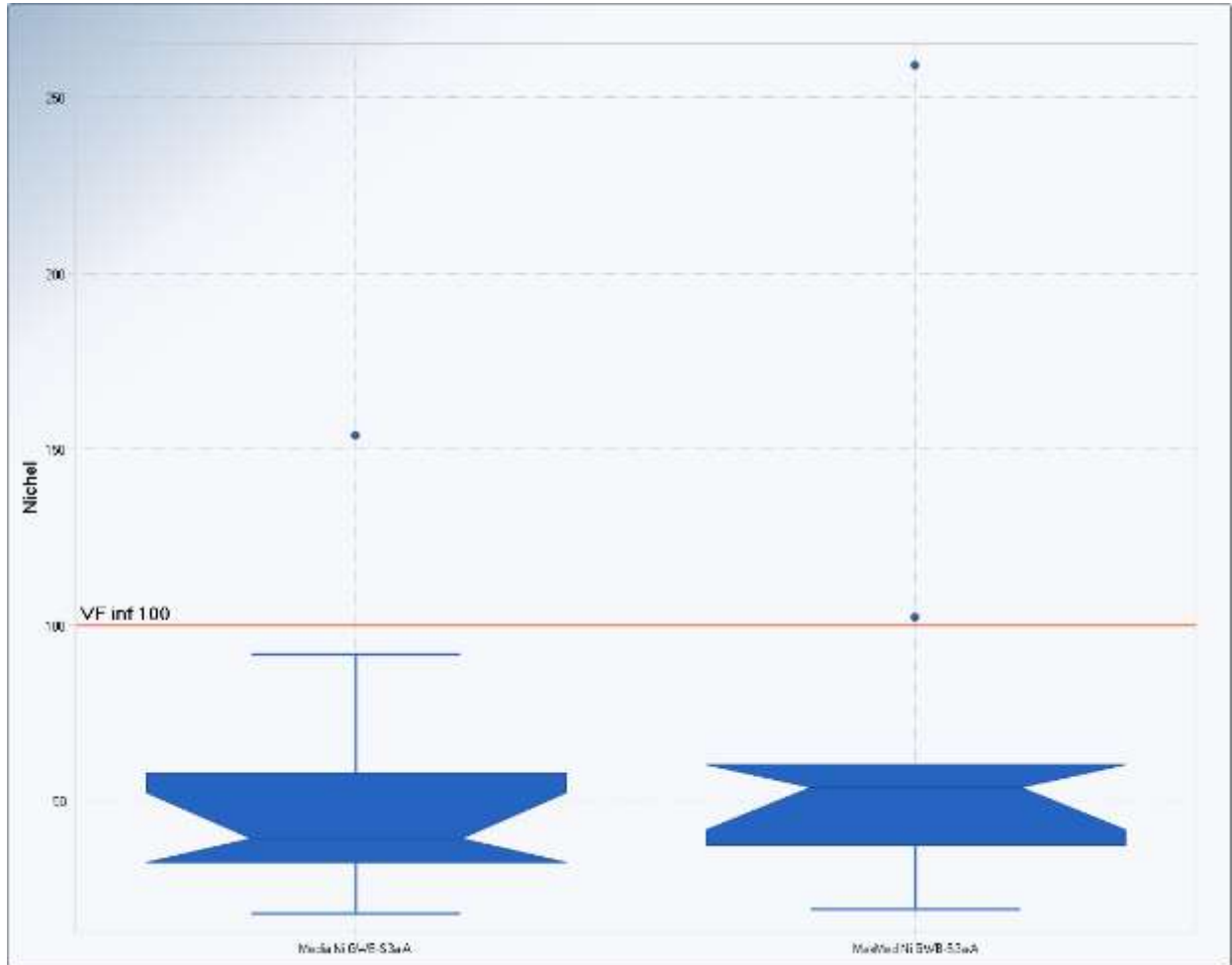


Figura 4.16: Box plot comparativo media e massimo della media per Nichel GWB-S3a-A anni 2012-2016

VF media (2012-2016): 95° percentile = 128.9 µg/L

VF max media (2012-2016): 95° percentile max media = 196.2 µg/L

Per quanto riguarda il GWB-S3a-A, si può notare che è stato definito solo un limite, sia a causa del ridotto numero di dati sia perché le forti tipicità locali non hanno consentito di considerare la sub-area sufficientemente omogenea. Operando quindi al di fuori di una procedura puramente statistica, l'osservazione dei valori medi e massimi delle medie annuali di periodo sul contesto territoriale ha suggerito che il VFN si potesse ritenere superiore a 100 µg/L.

La verifica dei VFN risente delle medesime criticità incontrate nella definizione degli stessi. Inoltre, come si può notare dal box-plot in Figura 4.16, si è riscontrato un punto di campionamento (piezometro situato a Ciriè) che mostra valori di concentrazione superiori al 95° percentile. Dopo alcune indagini si è visto che in quel punto la concentrazione di Nichel derivante da elementi naturali è affetta dall'influenza di attività antropiche (derivanti da una azienda di frantumazione di inerti) che durante particolari situazioni ambientali possono aumentare la concentrazione del metallo nell'acqua sotterranea.

Pertanto si è deciso di escludere tale stazione di misura dal calcolo della verifica dei VFN in quanto la criticità localizzata non è rappresentativa dell'intera sub-area.

I nuovi valori calcolati dopo l'esclusione di quella stazione di misura sono:

VF media (2012-2016): 95° percentile = 80 µg/L
--

VF max media (2012-2016): 95° percentile max media = 87 µg/L
--

Passiamo ora ad esaminare la situazione relativa alla sub-area **GWB-S3a-B** che presenta un livello superiore e uno inferiore, come si evince dalla Figura 4.17.

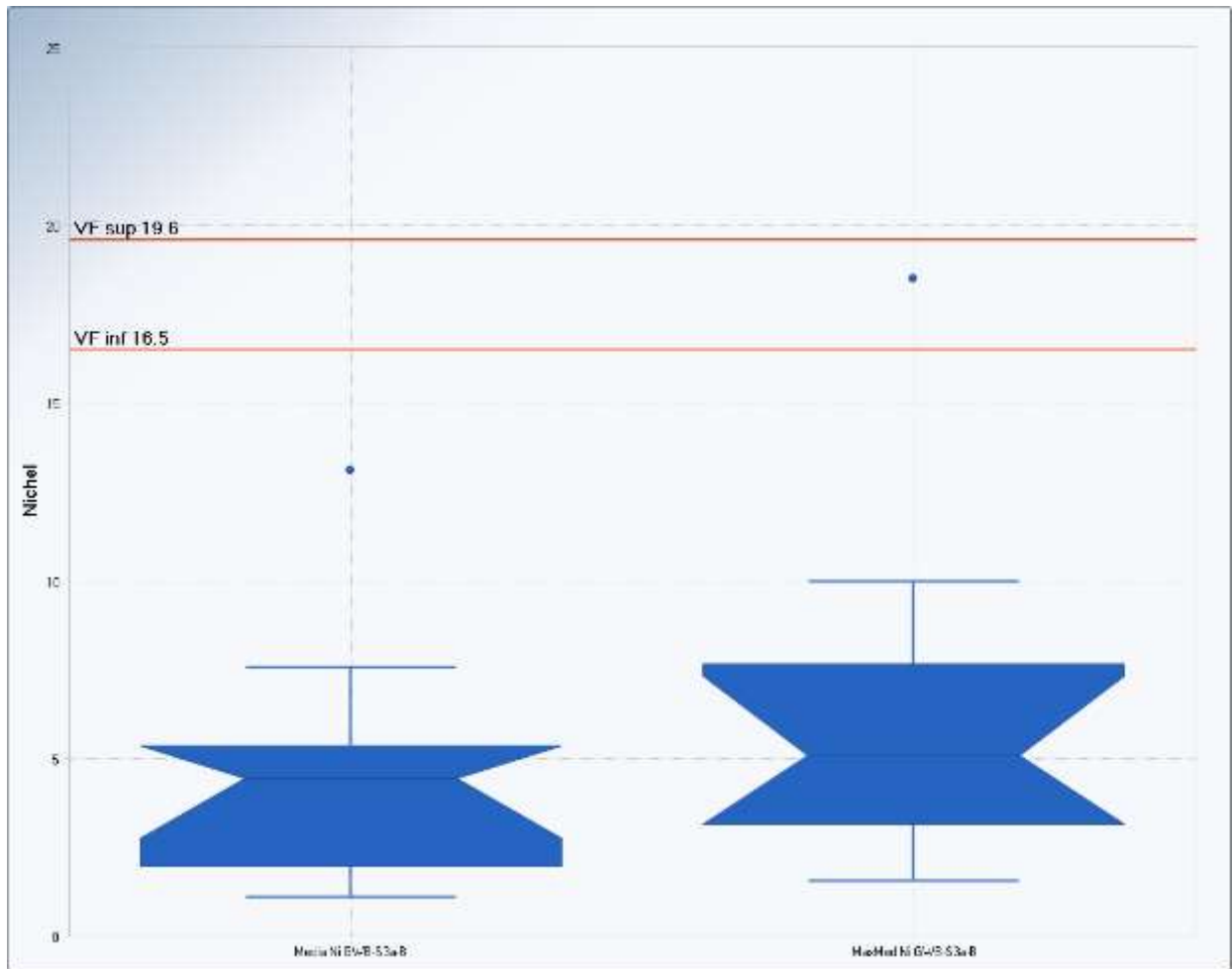


Figura 4.17: Box plot comparativo media e massimo della media per Nichel GWB-S3-B anni 2012-2016

VF media (2012-2016) (<i>distr. statistica "Normale"</i>) UTL-95% = 15.0 µg/L

VF max media (2012-2016) (<i>distr. statistica "Normale"</i>) UTL-95% = 20.7 µg/L

La verifica dei VFN mostra una situazione sostanzialmente concorde con quelli definiti in precedenza, a parte un lieve innalzamento relativo al livello superiore dovuto al contributo di un piezometro sito nel Comune di Rondissone, che tuttavia non sposta di molto il limite definito in precedenza, pertanto i VFN già definiti risultano confermati [16.5-19.6] µg/L.

Occorre tuttavia notare che il Valore Soglia per il Nichel definito dalla normativa vigente è pari a 20 µg/L, di conseguenza, poiché i VFN definiti per la sub-area GWB-S3-B sono pari o inferiori a tale valore, di fatto si utilizza il VS nazionale in vigore.

4.4.3. GWB-S9 – Nichel

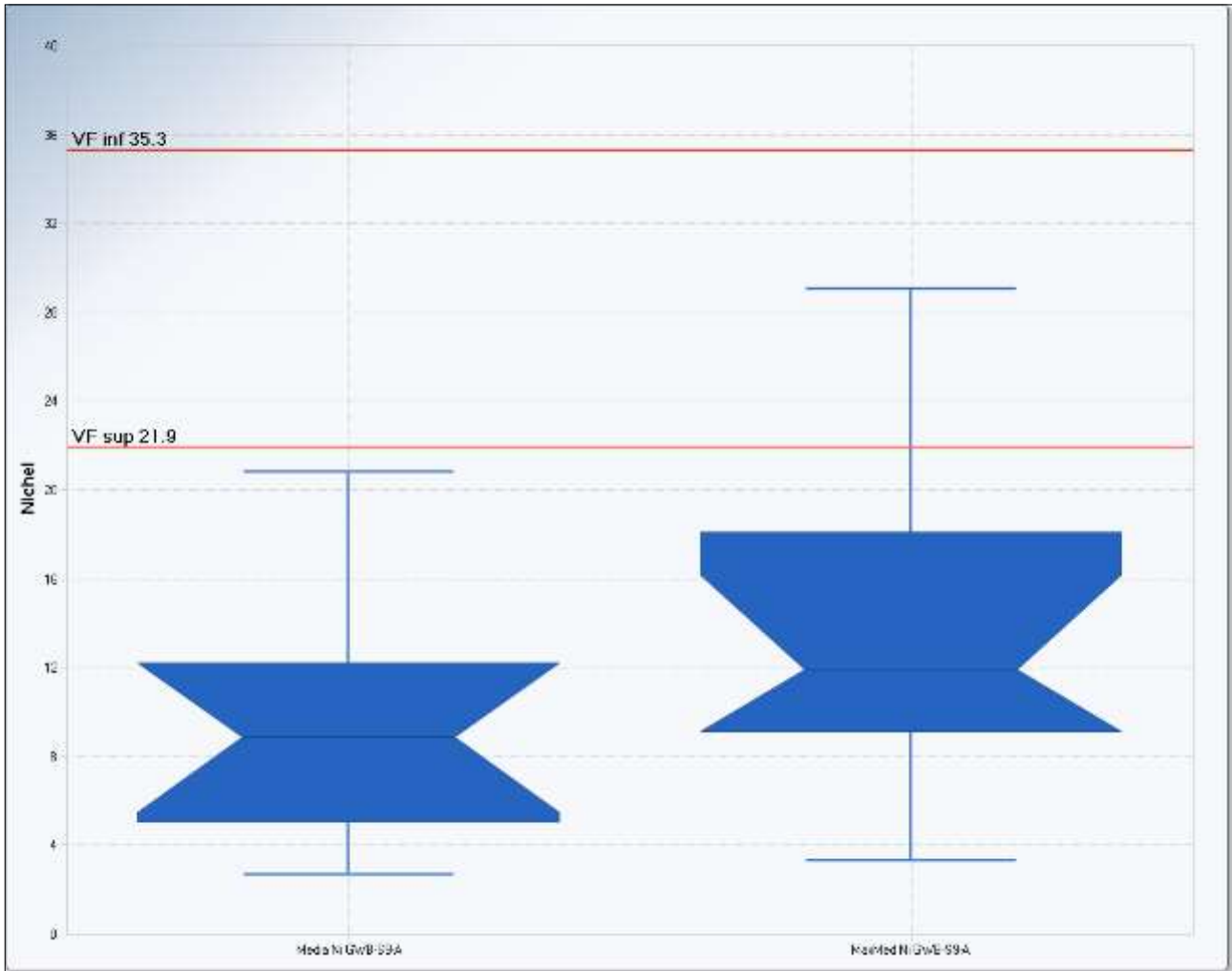


Figura 4.18: Box plot comparativo media e massimo della media per Nichel GWB-S9-A, anni 2012-2016

VF media (2012-2016) (*distr. statistica "Normale"*) UTL-95% = 23.3 µg/L

VF max media (2012-2016) (*distr. statistica "Normale"*) UTL-95% = 33.0 µg/L

La distribuzione statistica di riferimento in questo caso è la "Normale", sia per il set di dati delle medie di periodo che per il set di dati delle massime medie annuali, ed entrambi i set di dati non presentano alcun dato outlier, come mostrato dai diagrammi Box plot di Figura 4.18.

Anche per il GWB-S9 vi è congruenza fra i VFN definiti nel lavoro precedente e il calcolo effettuato per la verifica, come si evince dai box plot, pertanto si può considerare valido il livello di stima precedentemente definito per la sub-area GWB-S9-A [21.9 – 35.3] µg/L.

4.4.4. GWB-P3 – Cromo VI

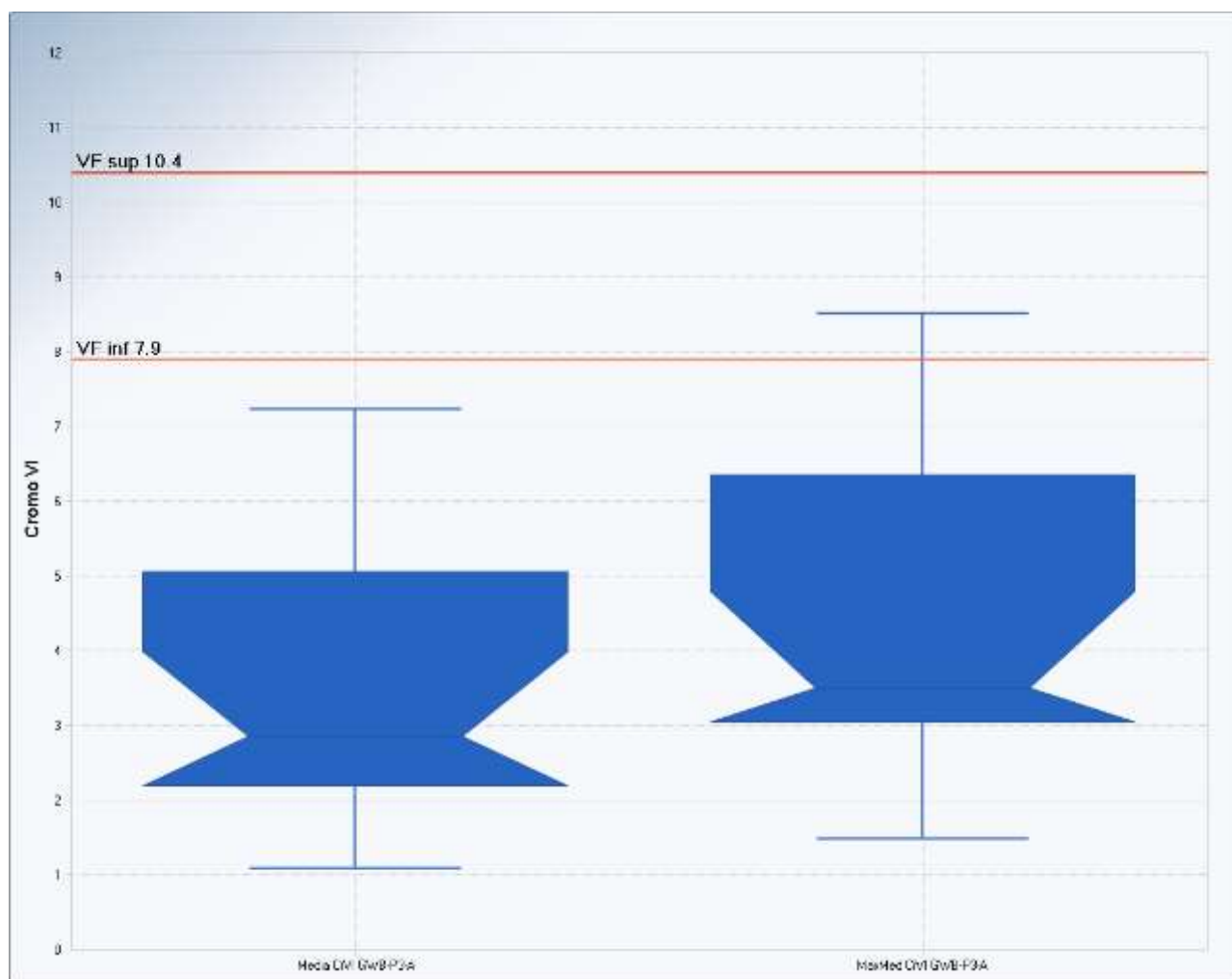


Figura 4.10: Box plot comparativo media e massimo della media per Cromo VI GWB-P3-A anni 2012-2016

VF media (2012-2016) (<i>distr. statistica "Normale"</i>) UTL-95% = 8.16 µg/L

VF max media (2012-2016) (<i>distr. statistica "Normale"</i>) UTL-95% = 10.12 µg/L
--

Come si può notare dalla Figura 4.19 vi è congruenza fra i VFN definiti nel lavoro precedente e il calcolo effettuato per la verifica in quanto si riscontra solo un lievissimo aumento della media inferiore, compatibile con le incertezze analitiche, e che quindi non inficia il risultato ottenuto nella definizione dei VFN. Entrambi i set di dati sono riferibili ad una distribuzione statistica "Normale". In conclusione si può considerare valido il livello di stima precedentemente definito per la sub-area GWB-P3-A per il Cromo esavalente [7.9 – 10.4] µg/L.

4.4.5. GWB-P4 – Cromo VI

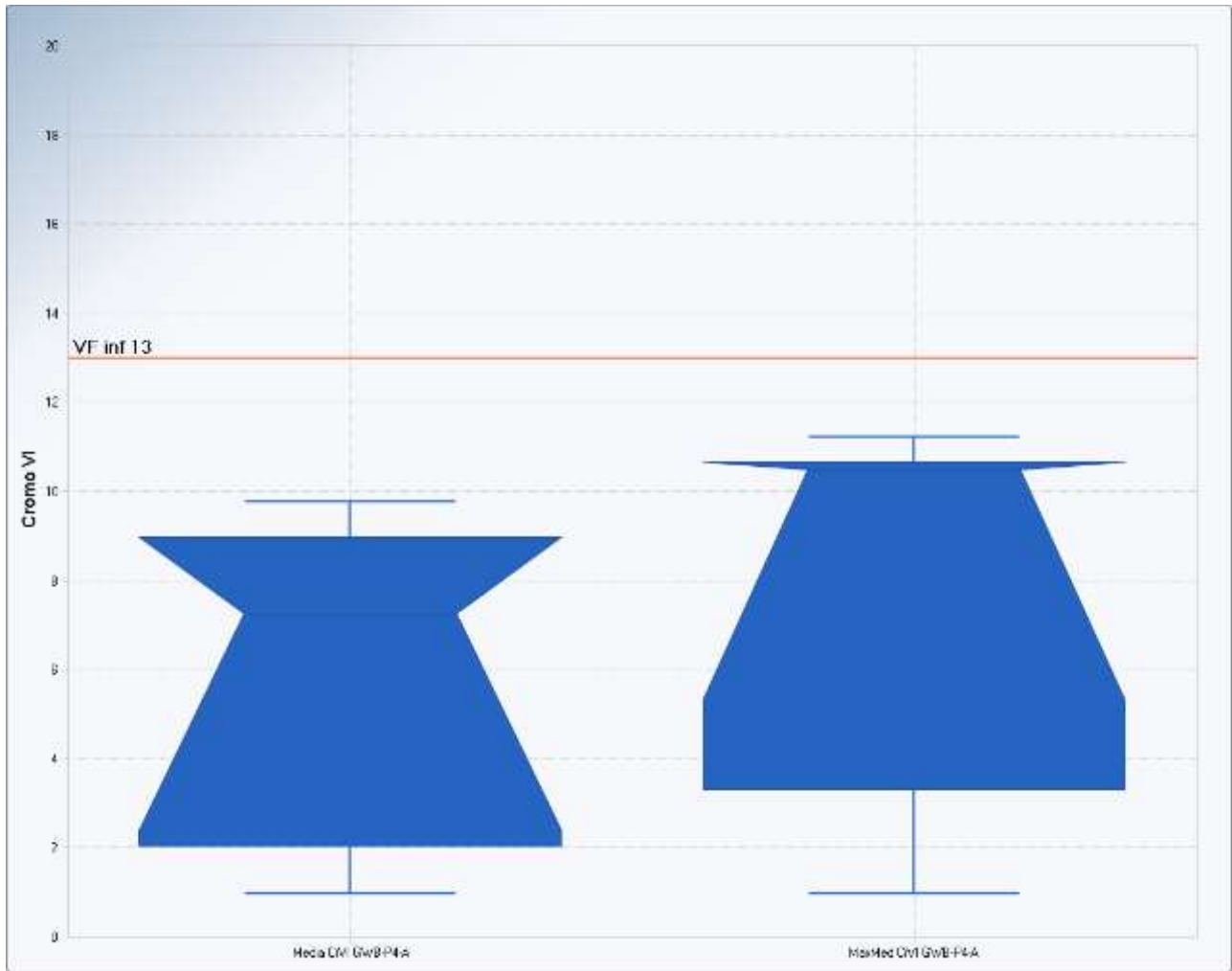


Figura 4.11: Box plot comparativo media e massimo della media per Cromo VI GWB-P4-A anni 2012-2016

VF max media (2012-2016) (*distr. statistica "Normale"*) UTL-95% = 11.1 µg/L

La sub-area d'interesse per il Cromo esavalente GWB-P4-A comprende pochi punti di indagine, quindi il campione statistico a disposizione ha numerosità ridotta, pertanto per la verifica dei VFN (come già avvenuto per la definizione degli stessi) si è operato anche al di fuori di una procedura puramente statistica.

Nella definizione dei VFN, il ridotto numero di dati, accoppiato comunque ad una discreta omogeneità numerica degli stessi, ha portato a considerare come elemento utile il 95° percentile delle massime medie annuali nel periodo, anche se è noto che esso è una sottostima del dato che si avrebbe con un campione di punti più numeroso, quindi si è escluso che il VFN della sub-area fosse inferiore a tale valore.

Tutto ciò premesso, anche per il GWB-P4 vi è congruenza fra il VFN definito nel lavoro precedente e il calcolo effettuato per la verifica, come si evince dalla Figura 4.20, pertanto si può considerare valido il livello di stima precedentemente definito per la sub-area GWB-P4-A [$> 13 \mu\text{g/L}$].

4.4.6. *GWB-S9 – Cromo VI*

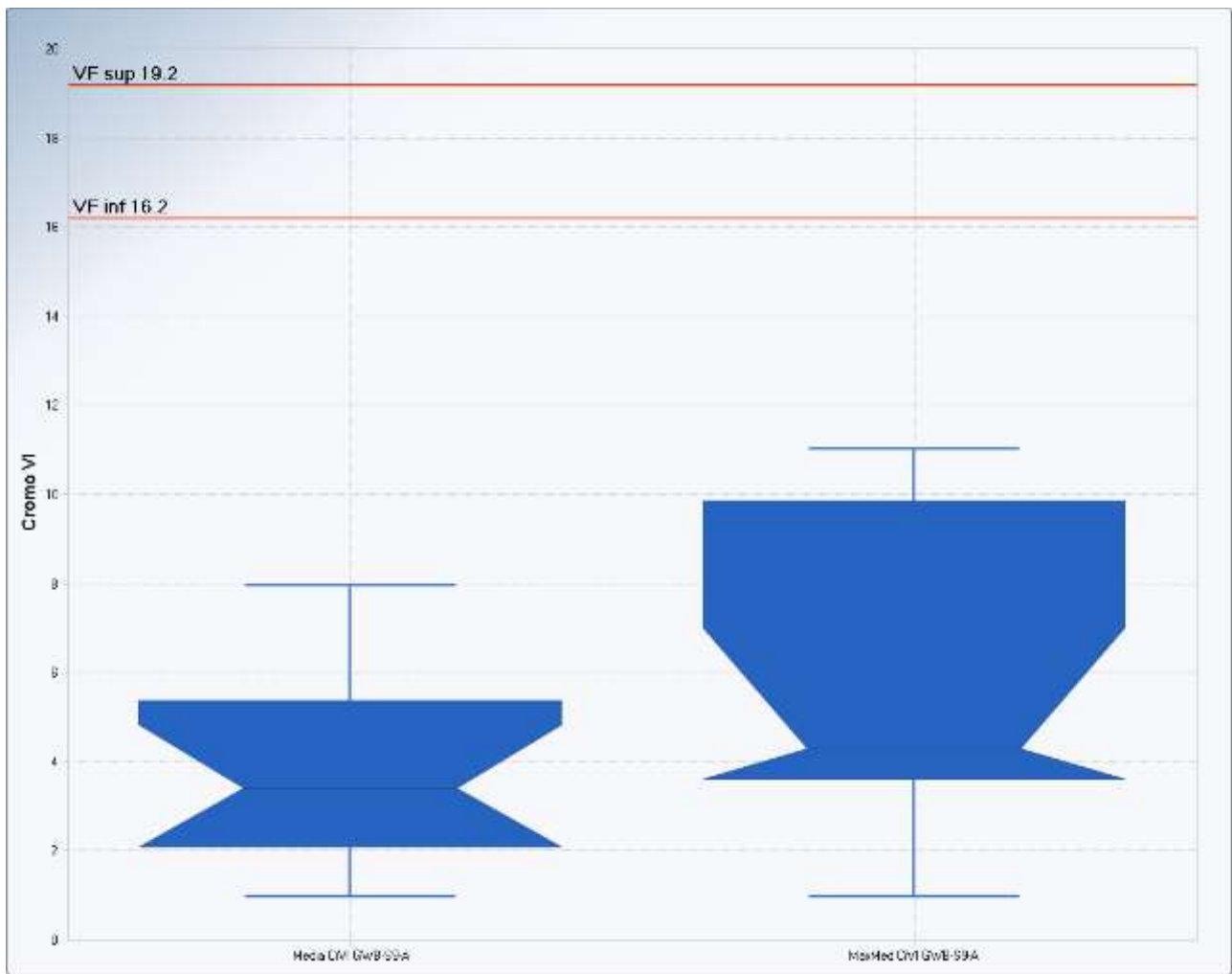


Figura 4.12: Box plot comparativo medie Cromo VI GWB-S9-A_{Cr} anni 2012-2016 e VFN definiti

VF media (2012-2016) (*distr. statistica "Normale"*) UTL-95% = 9.6 µg/L

VF max media (2012-2016) (*distr. statistica "Normale"*) UTL-95% = 15.0 µg/L

La situazione riguardo al GWB-S9-A_{Cr} per quanto riguarda il Cromo esavalente è più complessa in quanto la verifica dei VFN non conferma quelli definiti a suo tempo: infatti, come si può notare dalla Figura 4.21, dai calcoli effettuati con i nuovi dati entrambi i valori limite si sono abbassati.

Esaminando in modo più dettagliato i dati si può notare che i valori di Cromo VI relativi ad alcune stazioni di monitoraggio presentano una oscillazione negli anni, ad indicare una variabilità intrinseca della situazione idrogeologica nella zona.

Potrebbe essere utile effettuare ulteriori approfondimenti per capire meglio le cause di tali oscillazioni, per intanto un'ipotesi ragionevole potrebbe essere quella di scegliere, in via cautelativa, i limiti definiti con i dati più recenti (2012-2016), ovvero un intervallo di stima per il Cromo esavalente pari a [9.6 – 15] µg/L.

Una ulteriore verifica è stata effettuata in questo caso specifico, stante la variabilità di alcuni valori, utilizzando i dati 2017 e 2018 che confermano i VFN ridefiniti con i dati 2012-2016.

5. CONCLUSIONI

Il presente documento è un aggiornamento del lavoro effettuato da ARPA Piemonte riguardo la determinazione dei valori di fondo di contaminanti di origine naturale: “*Definizione dei valori di fondo naturale per i metalli nelle acque sotterranee come previsto dalla Direttiva 2006/118/CE e dal Decreto Legislativo 16 marzo 2009 n.30*”, anno 2012, e racchiude i risultati della verifica nel tempo dei Valori di Fondo Naturale (VFN) definiti per Nichel e Cromo esavalente.

La determinazione dei VFN rappresenta un obiettivo fondamentale nell’ambito della definizione degli effettivi Valori Soglia (VS) da considerare per un determinato contaminante nel calcolo dello Stato Chimico. La normativa infatti prevede che, nel caso sia dimostrata la presenza di metalli o altri parametri di origine naturale in concentrazioni di fondo naturale superiori ai limiti fissati per i VS, tali livelli di fondo naturale costituiscono i nuovi Valori Soglia per la definizione del Buono Stato Chimico.

La definizione, e successiva verifica, dei VFN è stata pertanto condotta con le finalità previste dalla Direttiva Quadro Acque e normative correlate, per l’utilizzo nella determinazione dello Stato Chimico delle acque sotterranee.

Nello studio precedente si sono quindi definiti i VFN per Nichel e Cromo esavalente, mentre in questa analisi si è verificata la loro stabilità nel tempo utilizzando dati più recenti (2012-2016). La verifica ha comportato sia la conferma dei GWB interessati dal fenomeno, che la conferma delle sub-aree considerate sulle quali sono stati definiti i VFN e infine la convalida o meno dell’intervallo dei VFN.

I risultati hanno mostrato una sostanziale stabilità nel tempo dei VFN. Solo in due casi si sono verificate delle variazioni per cui si propone un nuovo intervallo di VFN: in GWB-S3a-A per il Nichel e in GWB-S9-A_{Cr} per il Cromo esavalente.

Nella Tabella 5.1 sono illustrati in modo sintetico e riassuntivo i risultati derivanti da questa verifica.

Metallo	GWB	Sub-Area	Stima intervallo VFN (µg/L)	Conferma/Nuovo intervallo
Nichel	GWB-S1	GWB-S1-A	66.2 - 77.2	confermato
	GWB-S3a	GWB-S3a-A	> 100	80 – 87 µg/L
	GWB-S3a	GWB-S3a-B	16.5 - 19.6	Confermato ma sotto VS nazionale
	GWB-S9	GWB-S9-A	21.9 - 35.3	confermato
Cromo VI	GWB-P3	GWB-P3-A	7.9 – 10.4	confermato
	GWB-P4	GWB-P4-A	> 13	confermato
	GWB-S9	GWB-S9-A _{Cr}	16.2 – 19.2	9.6 – 15.0

Tabella 5.1: risultati della verifica nel tempo dei VFN.

6. GLOSSARIO

GWB: Groundwater bodies (Corpi idrici sotterranei)

GWD: Groundwater Directive (2006/118/CE) - Direttiva acque sotterranee

LOQ: Limite di quantificazione

RMRAS: Rete di Monitoraggio Regionale Acque Sotterranee

SQA: Standard di Qualità Ambientale (definito a livello europeo)

VOC: Volatile Organic Compounds (Composti Organici Volatili)

VFN: Valore di Fondo Naturale

VS: Valore Soglia (definito a livello nazionale)

DQA: Direttiva Quadro sulle acque (Dir 2000/60/CE)