



# **Stato chimico dei corpi idrici sotterranei**

**Proposta classificazione quinquennio 2010-2014**

**luglio 2015**

<b>1</b>	<b>Introduzione.....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Stato chimico acque sotterranee .....</b>	<b>3</b>
2.1	Standard di qualità e valori soglia .....	4
2.2	Valori di fondo naturale.....	4
2.3	Metodologia di calcolo dello stato chimico .....	5
2.4	Stato chimico corpi idrici sotterranei dati 2010-2014 .....	7
<b>3</b>	<b>Individuazione di tendenze significative e durature all'aumento delle concentrazioni di inquinanti .....</b>	<b>10</b>
3.1	Valutazione dei trend sul singolo punto.....	10
3.2	Valutazione del trend a livello di corpo idrico .....	11
3.3	Parametri analizzati .....	11
3.4	Determinazione del trend.....	11
3.4.1	Nitrati .....	12
3.4.2	Pesticidi.....	12
3.4.3	Composti alifatici alogenati .....	12
3.4.4	Metalli .....	13
3.4.5	Cloruri, solfati, ione ammonio e nitriti .....	13
3.4.6	Risultati analisi trend .....	13

**Allegato A1: Stato chimico per singola stazione nel periodo 2010-2014**

**Allegato A2: Risultati dell'applicazione del test di Mann-Kendall ai singoli punti di monitoraggio**

## 1. Introduzione

Il documento rappresenta l'aggiornamento di quanto presentato nel documento "Proposta di classificazione del quadriennio 2010-2013", ovvero, stato chimico dei corpi sotterranei, definizione dei valori di fondo e analisi dei trend, con il dettaglio delle metodologie utilizzate. Il reporting 2016 prevede infatti la trasmissione non solo dei risultati delle tre valutazioni, ma anche tutta una serie di informazioni sulle metodologie e i criteri utilizzati. Nella stesura dell'elaborato è stato utilizzato come riferimento la "WFD REPORTING GUIDANCE 2016 ver. 4.0".

## 2. Stato chimico acque sotterranee

La definizione dello stato chimico delle acque sotterranee, secondo le direttive 2000/60/CE e 2006/118/CE, si basa sul rispetto di norme di qualità, espresse attraverso concentrazioni limite, che vengono definite a livello europeo per nitrati e pesticidi (standard di qualità), mentre per altri inquinanti, di cui è fornita una lista minima all'Allegato 2 parte B della direttiva 2006/118/CE, spetta agli Stati membri la definizione dei valori soglia, oltre all'onere di individuare altri elementi da monitorare, sulla base dell'analisi delle pressioni.

I valori soglia (VS) adottati dall'Italia sono quelli definiti all'Allegato 3, tabella 3, DLgs 30/2009.

Per quanto riguarda la conformità, la valutazione si basa sulla comparazione dei dati di monitoraggio (in termini di concentrazione media annua) con gli standard numerici (tabella 2 e tabella 3, Allegato 3, DLgs 30/2009). In linea di principio, a nessun corpo idrico sotterraneo è permesso di eccedere questi valori. Si riconosce tuttavia che il superamento dei valori standard può essere causato da una pressione locale (ad esempio inquinamento da fonte puntuale) che non altera lo stato di tutto il corpo idrico sotterraneo in questione. Pertanto c'è la possibilità di investigare le ragioni per le quali i valori sono superati e decidere sulla classificazione dello stato chimico sulla base dei rischi effettivi per l'intero corpo idrico sotterraneo (ad esempio i rischi per la salute umana, per gli ecosistemi acquatici associati o i relativi ecosistemi terrestri, per gli usi legittimi e le funzioni dell'acqua sotterranea).

Schematizzando, un corpo idrico sotterraneo è considerato in buono stato chimico se:

- i valori standard (SQ o VS) delle acque sotterranee non sono superati in nessun punto di monitoraggio o
- il valore per una norma di qualità (SQ o VS) delle acque sotterranee è superato in uno o più punti di monitoraggio---che comunque non devono rappresentare più del 20% dell'area totale o del volume del corpo idrico--- ma un'appropriata indagine dimostra che la capacità del corpo idrico sotterraneo di sostenere gli usi umani non è stata danneggiata in maniera significativa dall'inquinamento.

Per stabilire lo stato, i risultati ottenuti nei singoli punti di monitoraggio all'interno di un corpo idrico sotterraneo devono essere aggregati per il corpo nel suo complesso (WFD, allegato V, sezione 2.4.5), e la base per l'aggregazione è la concentrazione aritmetica media su base annua dei pertinenti inquinanti in ciascun punto di monitoraggio (GWD, allegato III, 2 (c)).

La procedura di valutazione dello stato chimico deve essere espletata per tutti i corpi idrici sotterranei caratterizzati come a rischio e per ciascuno degli inquinanti che contribuiscono a tale caratterizzazione; è condotta alla fine del ciclo di un piano di gestione, utilizzando i dati raccolti con il monitoraggio operativo e di sorveglianza, per verificare l'efficacia dei programmi di misura adottati. Visto che la pubblicazione del primo aggiornamento del Piano di Gestione del distretto Idrografico dovrà avvenire a dicembre 2015, i dati di monitoraggio utilizzati sono riferibili al massimo periodo disponibile, ovvero il quinquennio 2010-2014; quindi, lo stato indicato può non necessariamente riflettere lo stato atteso per il 2015.

Per poter attribuire uno stato del quinquennio 2010-2014 a ciascuna stazione di monitoraggio, è stato considerato, per ciascuna stazione di monitoraggio, lo stato prevalente e come sostanze critiche per lo stato chimico, sono state elencate tutte le sostanze riscontrate nella stazione che hanno causato uno stato scarso.

Per stimare l'entità del corpo idrico che supera uno SQ/VS è stata utilizzata la percentuale (%) del numero di siti di monitoraggio in stato scarso rispetto al numero totale di siti di monitoraggio del GWB.

La Direttiva 2000/60/CE prevede che venga definita anche “una stima del livello di attendibilità e precisione dei risultati ottenuti con i programmi di monitoraggio” necessaria a valutare l'affidabilità e la robustezza della classificazione dello stato chimico dei corpi idrici sotterranei.

I livelli riportati nella “WFD REPORTING GUIDANCE 2016” per indicare la fiducia sullo stato chimico assegnato sono: 0 = nessuna informazione o sconosciuto, 1 = scarsa fiducia, 2 = fiducia media, 3 = alta fiducia. È stato pertanto attribuito un livello di fiducia, definito come alto, medio e scarso, sia allo stato della singola stazione di monitoraggio che a quello ciascun corpo idrico.

## **2.1 Standard di qualità e valori soglia**

Per la valutazione dello stato chimico si è fatto riferimento agli standard di qualità e ai valori soglia definiti a livello nazionale e indicati nell'allegato 3 al DLgs 30/2009, tabelle 2 e 3. I valori soglia di tabella 3 si basano sui seguenti elementi: l'entità delle interazioni tra acque sotterranee ed ecosistemi acquatici associati ed ecosistemi terrestri che dipendono da essi; l'interferenza con legittimi usi delle acque sotterranee, presenti o futuri; la tossicità umana, l'ecotossicità, la tendenza alla dispersione, la persistenza e il loro potenziale di bioaccumulo. Per i dettagli sui criteri di definizione si rimanda alla relazione nazionale.

## **2.2 Valori di fondo naturale**

Nei corpi idrici sotterranei in cui è dimostrata scientificamente la presenza di metalli e altri parametri di origine naturale in concentrazioni di fondo naturale superiori ai limiti fissati a livello nazionale, tali livelli di fondo costituiscono i valori soglia per la definizione del buono stato chimico.

Il compito della definizione di questi valori è affidato alle regioni (art.2, comma 1 lettera b), dal D.lgs 30/2009).

La determinazione dei livelli di fondo assume pertanto una rilevanza prioritaria al fine di non classificare le acque di scarsa qualità come in cattivo stato; nel Veneto è il caso dei corpi idrici di bassa pianura. La presenza in concentrazioni elevate di ammoniaca, ferro, manganese ed arsenico deriva, infatti, da litotipi caratteristici e/o da particolari condizioni redox. Situazioni analoghe si trovano anche nelle falde profonde degli acquiferi confinati di Friuli Venezia Giulia, Emilia Romagna e Lombardia. Ad esempio per il corpo idrico dell'Emilia Romagna 0640-PCC Pianura Alluvionale Costiera – confinato è stato determinato un valore di fondo naturale per l'ammoniaca pari a 42.1 mg/l e per l'arsenico di 34.7 µg/l.

Arsenico, ma soprattutto ione ammonio presentano frequenti superamenti dei valori soglia anche nei corpi idrici di media pianura e in quelli superficiali di bassa pianura. Le acque si presentano, in generale, in condizioni anossiche (assenza di ossigeno) e riducenti; condizioni che si incontrano naturalmente in acquiferi ricchi di sostanza organica e/o con scarsa capacità di ricarica della falda, come del resto è prevedibile per questi corpi idrici in relazione alla bassa conducibilità idraulica (depositi di media-bassa pianura) e al contenuto di sostanza organica (depositi recenti).

La recente direttiva 2014/80/UE del 20 giugno 2014 che modifica l'allegato II della direttiva 2006/118/CE del Parlamento europeo e del Consiglio sulla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento, prevede che “[...]b) in caso di dati di monitoraggio limitati, dovrebbero essere raccolti ulteriori dati. Nel contempo si dovrebbe procedere a una determinazione dei livelli di fondo basandosi su tali dati di monitoraggio limitati, se del caso mediante un approccio semplificato che prevede l'uso di un sottoinsieme di campioni per i quali gli indicatori non evidenziano nessuna influenza risultante dall'attività umana. Se disponibili, dovrebbero essere tenute in considerazione anche le informazioni sui trasferimenti e i processi geochimici” oppure “c) in caso di dati di monitoraggio delle acque sotterranee insufficienti e di scarse informazioni in materia di trasferimenti e processi geochimici, dovrebbero essere raccolti ulteriori dati e informazioni. Nel contempo si dovrebbe procedere a una stima dei livelli di fondo, se del caso basandosi su risultati statistici di riferimento per il medesimo tipo di falda acquifera in altri settori per cui sussistono dati di monitoraggio sufficienti”.

I valori di fondo sono stati calcolati con il metodo della pre-selezione proposto nel progetto BRIDGE (Deliverable 18: Final proposal for a methodology to set up groundwater threshold values in Europe). Si

tratta di una procedura semplificata che prevede la selezione di campioni per i quali sia identificabile una trascurabile influenza antropica, per ciascun punto di monitoraggio si valuta quindi la mediana delle serie temporali formate dai campioni non influenzati antropicamente e si calcola il 90° percentile della distribuzione delle mediane così ottenute (NBL90). Se il valore stimato NBL è superiore al valore soglia individuato dalla normativa, allora il valore soglia per il corpo idrico è posto uguale al NBL.

Per il calcolo dei valori di fondo sono stati usati i dati della rete di monitoraggio chimico regionale relativi al periodo 2009-2013 per l'ammoniaca e 2010-2013 per l'arsenico (prima del 2010 le concentrazioni dei metalli erano riferite al totale e non alla fase disciolta). La preselezione dei campioni si è basata sull'esclusione dei campioni con nitrati superiori ai 10 mg/l, cloruri e solfati superiori a 250 mg/l (ove non legati alla vicinanza alla costa o alle lagune), presenza (intesa come concentrazione superiore al limite di quantificazione) di pesticidi o composti alogenati o aromatici.

Per valutare i livelli di fondo del corpo idrico IT05BPSB oltre ai dati del monitoraggio ai sensi della direttiva acque sono stati utilizzati altri dati di monitoraggio eseguiti sempre da ARPA nel periodo 2013-2014 sull'acquifero freatico della bassa pianura. Il pannello analitico non prevedeva però la ricerca di sostanze di sicura origine antropica come pesticidi o altri composti di sintesi, pertanto la preselezione dei campioni si è basata sull'esclusione dei campioni con nitrati superiori ai 10 mg/l, cloruri e solfati superiori a 250 mg/l.

Una volta eliminati i campioni con evidenza di influenza antropica per ciascuna stazione è stato determinato il valore mediano di ammoniaca e arsenico, e per ciascun corpo idrico il relativo 90° percentile. Dei corpi idrici di media e bassa pianura solo tre, IT05BPSA, IT05BPSB e IT05BPV, hanno un numero di punti ritenuto sufficiente per una prima stima dei valori di fondo (Tabella 1), per gli altri essendo il numero di punti inferiore a 10 i valori ottenuti non sono stati ritenuti rappresentativi. Per la classificazione delle stazioni ricadenti nei corpi idrici di media pianura si è fatto riferimento ai valori di fondo determinati per il corpo idrico IT05BPV se appartenenti alle falde confinate e al IT05BPSB se appartenenti alla falda superficiale, previa verifica dell'assenza di indicatori di contaminazione antropica. Per i corpi idrici IT05BPST e IT05BPSP si è fatto riferimento ai valori del corpo idrico IT05BPSB.

Un limite del metodo è che essendo il valore di fondo calcolato sostanzialmente sugli stessi dati utilizzati per calcolare lo stato chimico, risulterà che le stazioni con concentrazioni più alte (appartenenti al 91°-100° percentile) supereranno il nuovo valore soglia e saranno comunque classificate come scadenti. Se il numero di stazioni nel corpo idrico è elevato l'impatto di questi superamenti nella classificazione globale del GWB diventa trascurabile e il corpo è comunque classificato buono, se il numero di stazioni è ridotto invece potrebbe risultare ancora in stato non buono.

Dovendo utilizzare un unico valore per l'intero corpo idrico, tale valore rappresenterà il comportamento mediano del sistema, ma non sarà in grado di descrivere le variazioni spaziali locali che una specie chimica può presentare nel sistema. La suddivisione in corpi idrici di minori dimensioni risulta poco praticabile in quanto le distribuzioni spaziali dei parametri chimici di origine naturale sono diverse e non sovrapponibili.

Gwb	n. punti	As ( $\mu\text{g/L}$ )	n. punti	NH <sub>4</sub> (mg/L)
IT05BPSA	25	<b>133</b>	25	<b>6,7</b>
IT05BPSB	47	<b>69</b>	48	<b>9,6</b>
IT05BPV	42	<b>29</b>	55	<b>10,2</b>

Tabella 1. Valori di fondo (NBL) per arsenico e ione ammonio nei corpi idrici BPSA, BPSB e BPV.

### 2.3 Metodologia di calcolo dello stato chimico

1. Per ogni stazione e per ogni anno viene calcolata la concentrazione media annua (AM) di tutti i parametri per i quali è definito uno SQA/VS. Ai fini dell'elaborazione della media, i dati analitici inferiori al limite di quantificazione (LOQ) della metodica analitica utilizzata sono stati considerati pari al 50% del LOQ (i.e. LOQ/2). Nel caso in cui il valore medio annuo calcolato fosse inferiore a

LOQ (es. due valori, il primo <1 ed il secondo pari a 1, danno un valore medio di 0.75 inferiore al limite di quantificazione 1) il valore è stato indicato come “<LOQ”<sup>1</sup>.

2. Se la concentrazione media annua di uno o più parametri supera lo SQA/VS la qualità del punto per quell’anno viene definita scarsa, se è compresa tra 75% SQA/VS e SQA/VS “buona\*”, se <75% SQA/VS buona; per le stazioni appartenenti a corpi idrici per i quali sono stati definiti valori di fondo (NBL), se la concentrazione è compresa tra VS e NBL, il punto viene classificato come “buono nbl”.
3. Per ogni punto i valori dello stato dei diversi anni vengono aggregati sulla base dello stato prevalente e viene attribuito un livello di fiducia sulla base della Tabella 2. Come sostanze critiche vengono riportate tutte le sostanze che hanno determinato uno stato non buono.
4. Per stabilire lo stato del corpo idrico ne viene valutata la percentuale in stato non buono sulla base della percentuale di stazioni in stato scadente. Se la percentuale supera il 20% lo stato è non buono e le sostanze che causando il fallimento del raggiungimento del buono stato chimico, sono derivate dalle sostanze che hanno portato alla classificazione non buona dei punti di monitoraggio. Il nuovo schema di reporting prevede che vengano riportati anche i superamenti che non sono conteggiati come fallimento dello stato chimico (casi in cui si applica l'articolo 4 (2, lettera c) della GWD), corrispondente al campo PollutantsExceedancesNotCounted della scheda di reporting. Il livello di fiducia assegnato allo stato del corpo idrico tiene conto: del numero di stazioni, del livello di fiducia attribuito allo stato delle stazioni, della variabilità e del tipo di parametri critici per lo stato.

La valutazione dello stato chimico è basata solo sui dati del monitoraggio delle acque sotterranee. Allo stato attuale non si dispone delle informazioni necessarie per stimare:

- la quantità e le concentrazioni degli inquinanti che sono o che è probabile siano trasferiti dal corpo idrico sotterraneo alle acque superficiali connesse o agli ecosistemi terrestri che ne dipendono direttamente;
- l’impatto probabile delle quantità e concentrazioni degli inquinanti trasferiti alle acque superficiali connesse e agli ecosistemi terrestri che ne dipendono direttamente;
- il rischio che la presenza di inquinanti nel corpo idrico sotterraneo rappresenta per la qualità delle acque captate o che si intende captare dal corpo idrico sotterraneo per il consumo umano.

stato punto/numero anni	stato quadriennio	livello di fiducia
buono 5/5	buono	alto
buono 4/4	buono	alto
buono 3/3	buono	alto
buono 2/2	buono	medio
buono 1/1	buono	basso
buono 4/5	buono	alto
buono 3/5	buono	medio
buono 3/4	buono	medio
buono 2/3	buono	medio

<sup>1</sup> Direttiva 2009/90/CE del 31 luglio 2009 che stabilisce, conformemente alla direttiva 2000/60/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, specifiche tecniche per l’analisi chimica e il monitoraggio dello stato delle acque

stato punto/numero anni	stato quadriennio	livello di fiducia
scarso 5/5	scarso	alto
scarso 4/4	scarso	alto
scarso 3/3	scarso	alto
scarso 2/2	scarso	medio
scarso 1/1	scarso	basso
scarso 4/5	scarso	alto
scarso 3/5	scarso	medio
scarso 3/4	scarso	medio
scarso 2/3	scarso	medio
scarso 2/4	scarso	medio se il punto pur essendo in stato buono ha uno o più parametri con concentrazione superiore al 75% dello SQA/VS, basso in caso contrario
scarso 1/2	scarso o buono	basso (se il punto non viene più monitorato ed esistono dati antecedenti al periodo in esame il giudizio tiene conto anche di quei dati)

Tabella 2. Attribuzione dello stato del punto di monitoraggio e relativo livello di confidenza.

## 2.4 Stato chimico corpi idrici sotterranei dati 2010-2014

I risultati della classificazione per ciascun corpo idrico tenendo conto dei risultati del quinquennio 2010-2014 sono riportati in Tabella 3 e rappresentati in Figura 1.

Per i dettagli della classificazione a livello di punto di monitoraggio si veda l' **allegato A1**.

GWB	punti stato buono	punti stato scarso	totale punti	% punti stato scarso	stato	livello fiducia	tutti i parametri che hanno portato allo stato non buono delle stazioni nel GWB (PollutantCausingFailure)	parametri con superamenti, ma non conteggiati come fallimento dello stato chimico buono (PollutantsExceedancesNotCounted)
IT05Dol	13	0	13	0	buono	alto		
IT05PrOc	10	0	10	0	buono	alto		
IT05VB	11	0	11	0	buono	alto		
IT05PrOr	9	0	9	0	buono	alto		
IT05AdG	1	0	1	0	buono	basso		
IT05BL	3	0	3	0	buono	medio		
IT05LBE	6	0	6	0	buono	alto		
IT05CM	1	0	1	0	buono	basso		
IT05CTV	3	1	4	25	scarso	basso	tetracloroetilene, nitrati	
IT05Mon	1	0	1	0	buono	basso		
IT05VRA	3	5	8	63	scarso	medio	triclorometano, tricloroetilene, tetracloroetilene, nitrati, arsenico, esaclorobenzene	
IT05ACA	3	3	6	50	scarso	medio	tetracloroetilene, cromo vi	
IT05APVO	3	2	5	40	scarso	medio	triclorometano, tetracloroetilene, metolachlor	
IT05APVE	3	1	4	25	scarso	basso	tetracloroetilene	
IT05APB	25	2	27	7	buono	alto		triclorometano, bromodichlorometano, tetracloroetilene, dibromodichlorometano
IT05TVA	10	12	22	55	scarso	alto	nitrati, tetracloroetilene, tricloroetilene, terbutilazina-desetil	
IT05PsM	14	1	15	7	buono	alto		nitrati

GWB	punti stato buono	punti stato scarso	totale punti	% punti stato scarso	stato	livello fiducia	tutti i parametri che hanno portato allo stato non buono delle stazioni nel GWB (PollutantCausingFailure)	parametri con superamenti, ma non conteggiati come fallimento dello stato chimico buono (PollutantsExceedancesNotCounted)
IT05APP	7	2	9	22	scarso	basso	tetracloroetilene, piombo	
IT05QdP	4	2	6	33	scarso	basso	nitrati, triclorometano, terbutilazina-desetil	
IT05POM	8	1	9	11	buono	medio		tetracloroetilene
IT05MPVR	4	0	4	0	buono	basso		
IT05MPRT	1	0	1	0	buono	basso		
IT05MPTB	5	1	6	17	buono	medio		ione ammonio, bromodichlorometano, dibromoclorometano
IT05MPBM	3	1	4	25	scarso	basso	ione ammonio, malathion, terbutilazina	
IT05MPMS	10	1	11	9	buono	medio		nitrati, tetracloroetilene
IT05MPSP	3	0	3	0	buono	medio		
IT05MPPM	7	0	7	0	buono	medio		
IT05MPML	4	0	4	0	buono	medio		
IT05BPSA	20	10	30	33	scarso	basso	ione ammonio, cloruri, arsenico, conduttività, nichel, nitriti, triclorometano, toluene	
IT05BPSB	9	5	14	36	scarso	basso	nichel, nitriti, tricloroetilene, tetracloroetilene, cloruro di vinile, ione ammonio, arsenico, cromo vi	
IT05BPSP	2	3	5	60	scarso	basso	conduttività, ione ammonio, arsenico, cloruri, solfati, boro	
IT05BPST	2	1	3	33	scarso	basso	conduttività, ione ammonio, cloruri, boro, solfati	
IT05BPV	36	7	43	16	buono	alto		ione ammonio, arsenico, nichel, cloruri

Tabella 3. Stato chimico corpi idrici sotterranei dati 2010-2014.

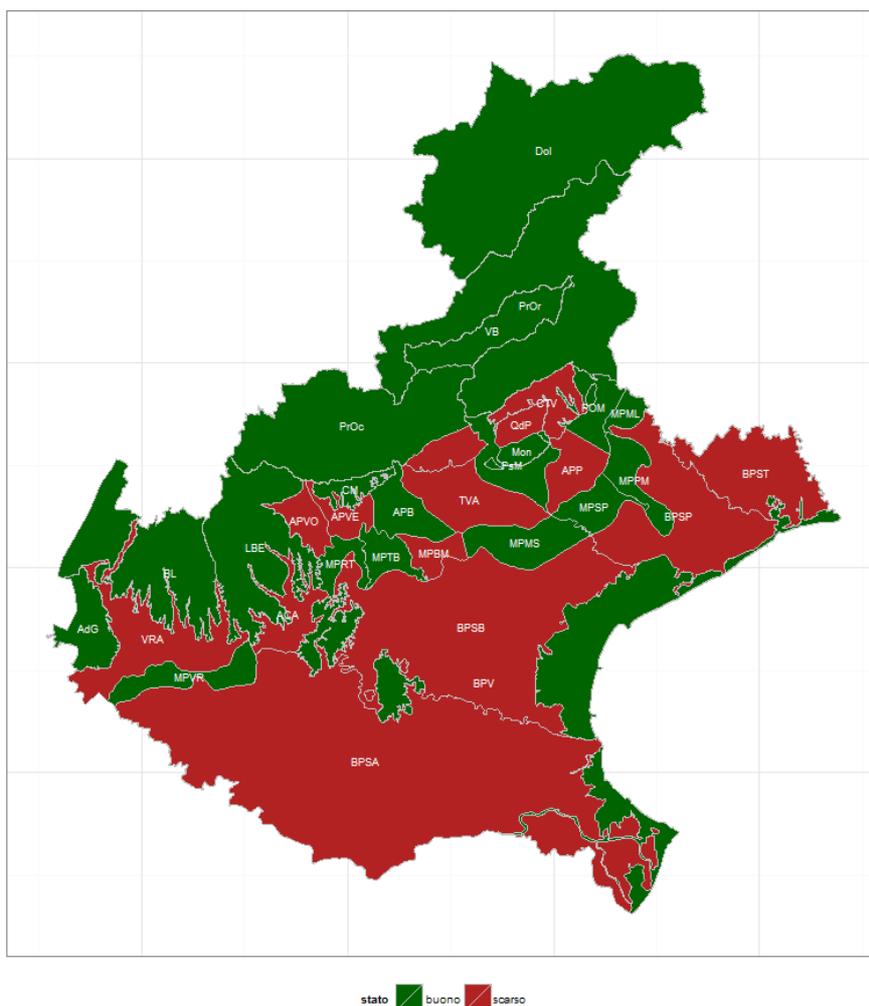


Figura 1. Mappa stato chimico corpi idrici sotterranei dati 2010-2014

### **3. Individuazione di tendenze significative e durature all'aumento delle concentrazioni di inquinanti**

La direttiva 2006/118/CE (GroundWater Directive – GWD) relativa alla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento prevede che siano individuate tutte le tendenze significative e durature all'aumento delle concentrazioni di inquinanti, gruppi di inquinanti e indicatori di inquinamento rilevate nei corpi o gruppi di corpi idrici sotterranei che sono stati identificati come a rischio (art.5, comma 1).

L'identificazione dei trend crescenti deve essere fatta con un anticipo sufficiente a consentire l'attuazione di misure intese a prevenire, o quanto meno ridurre per quanto possibile, cambiamenti significativi della qualità delle acque sotterranee dannosi per l'ambiente.

Per trend significativo si intende qualsiasi aumento significativo dal punto di vista ambientale e statistico. Sulla base degli artt. 2(3) e 5(2) della GWD e degli allegati V (2.4.4) e V (2.4.5) della WFD, un trend significativo sul singolo punto di monitoraggio è quel trend che può essere dimostrato con confidenza statistica usando un metodo statistico riconosciuto, e che presenta un rischio significativo di danno per la qualità degli ecosistemi acquatici o degli ecosistemi terrestri, per la salute umana o per gli usi legittimi, reali o potenziali, dell'ambiente acquatico.

Nei piani di gestione di bacino idrografico deve essere riportata una sintesi della metodologia utilizzata per la valutazione di tendenza nei singoli siti di monitoraggio di un corpo idrico o di un gruppo di corpi idrici sotterranei sulla base della quale gli stessi corpi idrici sono soggetti ad una tendenza significativa e duratura all'aumento della concentrazione di un inquinante.

Dove è stato individuato un trend significativo all'aumento è necessario invertirne la tendenza, e ciò va fatto attraverso i programmi di misure.

Il punto di partenza per l'inversione di tendenza deve essere individuato nel piano di gestione e deve essere espresso come una percentuale del livello delle norme di qualità (o valori soglia) delle acque sotterranee.

Il punto di partenza standard per attuare misure atte a provocare l'inversione delle tendenze significative e durature all'aumento è fissato al 75 % dei valori parametrici degli standard di qualità o dei valori soglia delle acque sotterranee (art. 17(5)-WFD), ma può anche essere scelto diversamente qualora:

- a) sia necessario un punto di partenza più tempestivo per far sì che le misure atte a determinare l'inversione di tendenza evitino, con il minimo dei costi, cambiamenti significativi delle acque sotterranee dannosi per l'ambiente o quanto meno li riducano per quanto possibile;
- b) un diverso punto di partenza sia giustificato qualora il limite di rilevazione non consenta di stabilire la presenza di una tendenza al 75 % dei valori parametrici; o
- c) il tasso di aumento e la reversibilità della tendenza siano tali che un punto di partenza successivo per le misure atte a determinare l'inversione di tendenza consente ancora a tali misure di evitare, con il minimo dei costi, cambiamenti, significativi della qualità delle acque sotterranee dannosi per l'ambiente, o quanto meno di ridurli per quanto possibile. Questo successivo punto di partenza può non portare a ritardi nel raggiungimento degli obiettivi ambientali.

Le metodologie adottate per l'individuazione dei trend sono le stesse utilizzate nel precedente piano di gestione: il test non parametrico Mann-Kendall per l'analisi dei trend alla scala di singolo punto di monitoraggio, il test Kendall regionale per l'analisi a scala di corpo idrico.

#### **3.1 Valutazione dei trend sul singolo punto**

La valutazione dei trend deve essere condotta mediante metodi statistici riconosciuti. Il metodo deve essere adeguato e applicabile ai dati disponibili. I test statistici parametrici presuppongono una particolare forma della distribuzione delle variabili analizzate; gli assunti più frequenti, come nel caso della regressione lineare sono la normalità della distribuzione e l'uguaglianza delle varianze, condizioni difficilmente rispettate nel caso di dati ambientali e poco numerosi. I dati relativi alle acque sotterranee sono infatti spesso asimmetrici o non distribuiti normalmente, ciò indirizza la scelta verso test non parametrici, che non assumono alcuna distribuzione a priori per i dati. I test non parametrici sono molto potenti nell'identificazione di trend in dati

distribuiti non-normalmente e sono potenti quasi come i test parametrici nel caso di dati distribuiti normalmente.

Per l'analisi dei trend alla scala di singolo punto di monitoraggio è stato utilizzato il test non parametrico Mann-Kendall (Mann, 1945; Kendall, 1975) con livello di confidenza del 95%.

Considerando la bassa frequenza di campionamento (due analisi all'anno) la stagionalità è stata rimossa utilizzando il dato medio annuo.

L'entità della pendenza  $b$  delle serie storiche delle variabili con trend crescente statisticamente significativo è stata infine quantificata con lo stimatore non parametrico Theil-Sen (Theil, 1950; Sen, 1968).

Come test di significatività ambientale è stata confrontata la concentrazione prevista al 2021 con il valore standard per lo specifico parametro.

### 3.2 Valutazione del trend a livello di corpo idrico

Alla scala di corpo idrico è stato utilizzato il test Kendall regionale come descritto da Helsel & Frans (2006) la cui statistica test standard (ZR) deriva dalla somma delle statistiche test ottenute con il test Mann-Kendall applicato alle singole stazioni del corpo idrico. Anche per ZR viene calcolata la probabilità  $p$ -value, che, confrontata con la significatività prescelta (5%), permette di determinare se il trend a scala regionale è significativo o meno.

### 3.3 Parametri analizzati

In base all'analisi del rischio sono state individuate come rilevanti le sostanze legate all'attività agricola e all'uso urbano del territorio, sono stati pertanto valutati i trend per nitrati, nitriti, ione ammonio, pesticidi, metalli, composti alifatici alogenati, cloruri, solfati.

### 3.4 Determinazione del trend

La valutazione dei trend è stata eseguita su tutte le stazioni con dati sufficienti, non solo su quelle appartenenti ai corpi idrici a rischio.

Sono state pertanto calcolate le concentrazioni medie annue di tutti i parametri monitorati ricomprese nelle categorie composti azotati, pesticidi, metalli, composti alifatici alogenati.

Sono stati utilizzati i dati di concentrazione raccolti tra il 2003 e il 2014, con frequenza semestrale, grazie alla rete di monitoraggio regionale delle acque sotterranee. La concentrazione media annua per ciascuna stazione è calcolata come media aritmetica; nel caso di concentrazioni inferiori al limite di quantificazione (LQ) viene utilizzato un valore pari a metà del valore del limite di quantificazione (LQ/2, es. <1 sostituito da 0,5). Quando il valore medio calcolato è inferiore ai limiti di quantificazione, il valore viene contrassegnato come "<LQ". In presenza di limiti di quantificazione multipli si assume come limite il valore non quantificato maggiore (LQmax), e tutti i valori inferiori vengono sostituiti con <LQmax (es <1, 3, <0.5, 0.6, <1, 5, diventa <1, 3, <1, <1,<1,5).

Le serie medie così ottenute sono state analizzate con il test non parametrico di Mann-Kendall (MKT) per individuare i trend significativi dal punto di vista statistico.

L'analisi è stata limitata ai punti e alle sostanze con almeno 9 dati nel periodo 2003-2014, primo dato disponibile prima del 2005 e ultimo nel 2014, con non più dell'80% di dati <LQ<sup>2</sup> e con sostituzione dei valori inferiori al limite di quantificazione con il valore LQ/2.

In presenza di dati con un'alta percentuale di valori <LQ la stima dell'entità del trend è poco affidabile in quanto la sostituzione di tutti i valori "minori di" con un numero arbitrario compreso tra zero e il limite di quantificazione (LQ/2 nel nostro caso) introduce un errore nel calcolo della pendenza della retta.

Per i metalli, visto che prima del 2010 le concentrazioni erano riferite al totale e non alla fase disciolta, l'analisi dei trend è stata limitata al periodo 2010-2014. Sono state considerate i punti e i metalli con dati in

<sup>2</sup> Essendo di interesse all'analisi solo i trend crescenti, non sono state considerate le serie con tutti o quasi i dati inferiori al limite di quantificazione, per le quali i trend si può ritenere stazionario.

tutti e cinque gli anni considerati (per raggiungere un livello di significatività del 5% servono almeno cinque dati) e con non più dell'80% di dati <LQ.

Per i punti e i parametri con trend crescente statisticamente significativo ( $p\text{-value} < 0.05$ ) sono stati calcolati i parametri della retta di regressione non parametrica con il metodo di Theil ed è stata estrapolata la concentrazione al 2021. Se il valore stimato al 2021 raggiunge il valore standard per lo specifico parametro, il trend è considerato significativo anche dal punto ambientale e per quel parametro e per il corpo idrico di appartenenza della stazione di monitoraggio è valutato il trend a livello di corpo idrico.

I risultati dell'applicazione del test di Mann-Kendall per ogni punto di monitoraggio considerato, sono riportati in **Allegato A2**.

### 3.4.1 Nitrati

Dei 118 punti di monitoraggio con serie adeguata all'analisi dei trend, 8 mostrano un trend crescente. Per i punti con trend crescente appartenenti a 5 GWB (IT05AdG, IT05APB, IT05MPMS, IT05PsM e IT05TVA) è stato eseguito il test sulla significatività ambientale mediante il calcolo della concentrazione al 2021 (C2021), per 1 degli 8 punti la concentrazione stimata è risultata superiore al valore limite di 50 mg/l. Il punto appartiene al corpo idrico IT05PsM.

Per valutare la significatività dei trend alla scala di corpo idrico è stato utilizzato il test Kendall regionale, i risultati sono riportati in Tabella 4. A livello di corpo idrico il trend risulta stazionario.

GWB	parametro	n punti	n dati	n dati cen	%cen	ZR	pvaluez	trend
IT05PsM	nitrati	13	153	0	0	0.353	0,724	no

Tabella 4 (^). Risultati del test regionale di Kendall peri nitrati nel corpo idrico IT05PsM.

### 3.4.2 Pesticidi

È stato possibile eseguire il test di Mann-Kendall per 6 pesticidi: atrazina, atrazina-desetil, metolachlor, simazina, terbutilazina, terbutilazina-desetil; solo per il metolachlor e solo in un punto nel corpo idrico IT05CTV è risultato un trend significativo all'aumento sia dal punto di vista statistico che ambientale. Poiché nel corpo idrico c'è solo un altro punto con serie storica nel periodo 2003-2014, che però ha mostrato concentrazioni medie annue sempre inferiori al limite di quantificazione, l'analisi a statistica a livello di corpo idrico non è significativa. Tenuto conto nel 2009 e nel 2011 è stato attivato il monitoraggio in altri due punti e che anche questi hanno presentato concentrazione medie annue inferiori al limite di quantificazione, si ritiene che a livello di corpo idrico, il trend all'aumento non sia significativo.

### 3.4.3 Composti alifatici alogenati

È stato possibile eseguire il test di Mann-Kendall per 3 composti alifatici alogenati: tetracloroetilene, tricloroetilene e triclorometano. Solo in un punto del corpo idrico IT05VRA è risultato un trend significativo all'aumento per il triclorometano e il tetracloroetilene.

Per valutare la significatività dei trend alla scala di corpo idrico è stato utilizzato il test Kendall regionale, i risultati sono riportati in Tabella 5. Anche in questo caso il trend a livello di corpo idrico non è risultato significativo.

GWB	parametro	n punti	n dati	n dati cen	%cen	ZR	pvaluez	trend
IT05VRA	triclorometano	5	54	21	39%	-1.224	0.241	no
IT05VRA	tetracloroetilene	5	54	28	52%	-0.223	0.824	no

Tabella 5 (^). Risultati del test regionale di Kendall per il triclorometano nei corpi idrico VRA.

### 3.4.4 Metalli

È stato possibile eseguire il test di Mann-Kendall per: antimonio, arsenico, cadmio, cromo totale, cromo VI, mercurio, nichel e piombo; solo per un punto, il 963, è stato determinato un trend significativo all'aumento per l'arsenico.

Per valutare la significatività dei trend alla scala di corpo idrico è stato utilizzato il test Kendall regionale, i risultati sono riportati in Tabella 6. Anche in questo il trend a livello di corpo idrico non è risultato significativo.

GWB	parametro	n punti	n dati	n dati cen	%cen	ZR	pvaluez	trend
IT05BPSB	arsenico	28	140	40	29	1.53	0.126	no

Tabella 6 (^). Risultati del test regionale di Kendall per l'arsenico nei corpi idrici IT05BSPB.

### 3.4.5 Cloruri, solfati, ione ammonio e nitriti

Per cloruri, solfati, nitriti e ione ammonio non sono stati evidenziati trend significativi a livello di singolo punto e pertanto non è stato necessario eseguire l'analisi a livello di corpo idrico.

### 3.4.6 Risultati analisi trend

Non sono state individuate tendenze significative e durature all'aumento delle concentrazioni di inquinanti in nessun corpo idrico sotterraneo.

-----

#### (^) LEGENDA TABELLE 4-5-6

n dati cen: numero di dati inferiori al limite di quantificazione (cosiddetti censored data)

% cen: percentuale di dati inferiori al limite di quantificazione

ZR: valore della statistica test

pvaluez: pvalue associato alla statistica Z. Può essere chiamato anche solo "pvalue".