

21. - I NITRATI PRESENTI NELLE ACQUE SOTTERRANEE DELLA PUGLIA

21.1. - INTRODUZIONE

L'utilizzo dei corpi idrici sotterranei impone particolare attenzione allo stato chimico e sanitario in cui tali acque versano. Il mantenimento di alti standard di qualità dei suddetti corpi idrici è uno strumento indispensabile per il corretto uso del territorio e della risorsa.

Si tratta di una problematica molto importante nel contesto idrogeologico Pugliese, in cui la risorsa idrica sotterranea è esposta, oltre che al fenomeno di intrusione marina, anche a quello dell'infiltrazione di sostanze inquinanti dalla superficie. Le sostanze inquinanti di natura antropica e naturale, veicolate dalle acque meteoriche, raggiungono infatti la circolazione idrica sotterranea, sovente grazie all'elevata permeabilità che in genere caratterizza le formazioni rocciose affioranti.

A questo proposito uno degli indici di più diffuso utilizzo per descrivere lo standard di qualità delle acque sotterranee è la concentrazione dello ione nitrato. Da alcuni anni la concentrazione dello ione nitrato nelle acque superficiali e sotterranee è in netto aumento e tale effetto lo si deve all'uso di fertilizzanti in agricoltura (minerali ed organici), agli scarichi civili ed industriali, alle perdite dalla rete fognaria ed allo smaltimento puntuale da pozzi neri. La costante presenza dello ione nitrato nelle

falde idriche regionali è inoltre indice della significativa vulnerabilità intrinseca degli acquiferi profondi (cap. 10), che caratterizza, allorché in modo variabile, quasi tutti gli acquiferi regionali.

Da un punto di vista sanitario i nitrati non sono tossici, ma possono essere ridotti a nitriti nell'organismo umano, soprattutto nei neonati fino a sei mesi di vita, nelle donne in gravidanza, negli adulti carenti di metaemoglobina ridotta o affetti da acloridria, sviluppando la metaemoglobinemia, malattia caratterizzata da una drastica riduzione della capacità di trasporto di ossigeno ai tessuti. A livello gastrico i nitriti possono reagire con ammine/ammidi endogene o di origine alimentare per formare nitrosammine e nitrosammidi, sostanze ritenute cancerogene.

Si comprende quindi l'importanza di salvaguardare le acque sotterranee regionali dall'inquinamento di tipo antropico, che ne dequalifica i caratteri chimici e sanitari. Questi, con eccezione della zona oggetto di intrusione marina, in origine presentano ottime caratteristiche, tali da renderle quasi sempre idonee anche all'uso potabile (RUSSO *et alii*, 1999).

21.2. - I NITRATI NELL'ATTUALE NORMATIVA ITALIANA

L'attuale normativa che regola la tutela ambientale è il Decreto Legislativo 152/'06 "Norme in materia ambientale", definito come "Testo unico per l'ambiente", il quale abroga il precedente Decreto Legislativo 152/'99 (cap. 11). Il D.Lgs.152/'06 tratta i corpi idrici superficiali e le acque di falda nella Parte Terza: "Norme in materia di difesa del suolo e lotta alla desertificazione, di tutela delle acque dall'inquinamento e di gestione delle risorse idriche". Nello specifico si identificano le finalità e le disposizioni generali relativamente alla tutela delle acque dall'inquinamento ed agli obiettivi di qualità da perseguire. Si definisce sia per lo *stato quantitativo* che per lo *stato chimico* delle acque sotterranee il solo "stato buono". Per lo stato chimico i parametri di riferimento utilizzati sono: tenore di ossigeno, valore di pH, conduttività, nitrati e ione ammonio. Secondo le disposizioni generali del Decreto Legislativo 152/'06, l'obiettivo di qualità da

raggiungere è definito in funzione della capacità dei corpi idrici di mantenere i processi naturali di autodepurazione. In particolare tale Decreto non definisce i valori limite per i parametri utilizzati nella classificazione delle acque sotterranee. Il Decreto Legislativo 16 marzo 2009, n. 30 in attuazione della direttiva 2006/118/CE, che disciplina le norme relative alla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento, individua nei Nitrati uno dei parametri inquinanti per definire lo stato chimico buono, e ciò quando la loro concentrazione non è superiore a 50 mg/l. Analogo valore limite è imposto dal Decreto Legislativo 31/2001, il quale regola la qualità delle acque destinate al consumo umano.

La Direttiva 91/676/CEE (Direttiva Nitrati), relativa alla "protezione delle acque dall'inquinamento provocato da nitrati di origine agricola", è stata recepita a livello nazionale dal D.Lgs. 152/'99 e successivamente dal D.Lgs. 152/06. In particolare l'art. 92 di quest'ultimo Decreto attribuisce alle Regioni i seguenti compiti:

- Designazione delle Zone Vulnerabili da Nitrati di origine agricola, secondo i criteri dell'Allegato 7/A - I della Parte Terza dello stesso Decreto.
- Predisposizione ed attuazione di un programma di controllo per verificare le concentrazioni di nitrati delle acque dolci.
- Definizione ed attuazione dei Programmi d'Azione nelle zone vulnerabili da nitrati.
- Integrazione e definizione della modalità di attuazione del Codice di Buona Pratica Agricola.
- Predisposizione ed attuazione di interventi di formazione e di informazione degli agricoltori sul Programma d'Azione e sul Codice di Buona Pratica Agricola.
- Elaborazione ed applicazione di strumenti di controllo e verifica dell'efficacia dei Programmi di Azione sulla base dei risultati ottenuti.

La Regione Puglia ha attuato quanto segue:

- Ha provveduto alla Designazione e Perimetrazione delle Zone Vulnerabili da Nitrati di origine agricola (ZVN) nel territorio della regione Puglia ed ha, contestualmente, approvato le "Prime misure di salvaguardia" con la Deliberazione della Giunta n. 2036 del 30/12/2005.
- Ha attivato i programmi di monitoraggio quali-

tativo e quantitativo dei corpi idrici (Sistema di Monitoraggio Qualitativo e Quantitativo dei corpi idrici Sotterranei della Puglia-Progetto Tiziano).

- Ha approvato, con la Deliberazione della Giunta n. 19 del 23/01/2007, il Programma d'Azione costituito da tre parti:

1. Inquadramento delle Zone Vulnerabili da Nitrati (ZVN) designate per le Province di Foggia, Bari e Taranto;
2. Disposizione del Programma d'Azione concernente nello specifico le metodologie e buone pratiche nell'utilizzo di fertilizzanti in agricoltura;
3. Piano di Comunicazione dei Nitrati, con il quale, attraverso azioni di informazione e sensibilizzazione, si intende raggiungere una più attenta gestione dell'azoto nel sistema suolo/pianta/acqua, assicurando livelli produttivi e nutrizionali economicamente vantaggiosi ed ambientalmente sostenibili.

21.3. - I NITRATI NELLE ACQUE SOTTERRANEE

Nell'interpretare i dati disponibili riguardanti le concentrazioni dei nitrati nelle acque sotterranee, bisogna considerare la natura carsica del territorio pugliese ed i meccanismi di trasporto delle sostanze inquinanti in generale negli acquiferi. In linea generale, può essere considerato un modello concettuale che considera il sottosuolo suddiviso in sotto-sistemi: Suolo, Epicarso, Zona insatura e Zona satura (FIDELIBUS, 2007). I meccanismi di trasporto, in ragione della struttura e della distribuzione dei detti sottosistemi e del regime pluviometrico, possono differire da luogo a luogo in maniera complessa. Sotto l'influenza d'eventi di precipitazione meteorica intensi e/o di lunga durata, la rimozione dei volumi d'acqua e degli inquinanti immagazzinati nei diversi sottosistemi durante il periodo che precede l'evento, avviene per "effetto pistone" in tempi diversi. Le acque che arrivano alla zona satura portano con se il carico d'inquinanti accumulato nei sotto-sistemi durante il periodo precedente l'evento meteorico, privo di precipitazioni alimentanti. I volumi d'acqua trasferiti alla falda trasportano quindi carichi inquinanti tali da modificare la qualità delle acque sotterranee. Sotto precipitazioni meteoriche prolungate, i sotto-sistemi dell'insaturo sono progressivamente dila-

vati e le acque che continuano ad infiltrarsi rimpiazzano progressivamente le acque residenti. Il ripetersi dell'"effetto pistone" procura il lavaggio dell'epicarso e della zona insatura, che diventano praticamente prive d'inquinanti. Lo stress idrogeologico dovuto al presentarsi di un evento meteorico estremo a valle di un periodo secco, ha permesso di evidenziare, in studi condotti con riferimento all'acquifero cretacoico dell'Alta Murgia (cap. 15), il ruolo esercitato dai sotto-sistemi dell'insaturo nel determinare un pericolo d'esposizione a concentrazioni di picco nei nitrati (FIDELIBUS, 2007). Si è infatti osservato che il pericolo d'inquinamento non sembra esistere nella fase invernale, nella quale gli inquinanti, se presenti, vengono diluiti in volumi consistenti di acque di infiltrazione. Il pericolo d'inquinamento è invece sicuramente ravvisabile quando si verifica un evento meteorico importante e prolungato dopo un periodo di scarse precipitazioni.

I meccanismi di trasporto degli inquinanti nella zona satura dell'acquifero rendono quindi complessa l'interpretazione dei dati qualitativi che si rinvergono dai monitoraggi delle acque di falda. È infatti necessario disporre di dati piezometrici della falda, dati pluviometrici e risultati di analisi chimiche condotte su campioni di acqua di falda prelevati da pozzi e sorgenti, eseguiti con frequenza adeguata (cap. 4).

Vanno poi considerate le trasformazioni che i nitrati subiscono quando presenti nelle acque di falda. Essi possono, in particolari condizioni ambientali, trasformarsi in azoto gassoso (processo di denitrificazione) per cui, per evidenziare tale processo riduttivo, è necessario correlare le variazioni delle concentrazioni dello ione nitrato con quelle di altri ioni, come ad esempio lo ione ferro (MASCIOPI, 2007). La trasformazione dell'azoto nitrico in gas, necessita della disponibilità di sostanza organica biodegradabile. In questo processo, infatti, i batteri denitrificanti preferiscono condizioni anaerobiche e il carbonio organico è utilizzato come fonte di energia. I nitriti si formano come primo prodotto di riduzione, attraverso l'azione di microorganismi nitrato-riducenti e denitrificanti. Questi ultimi utilizzano quindi i nitrati come accettori di elettroni riducendoli a nitriti, os-

sido di azoto e azoto gassoso. Qualche volta, alcuni tipi di batteri azoto-riducenti formano ammoniaca dai nitriti. Mentre può anche accadere, come nel caso dei *Desulfovibrio desulfuricans*, che i nitrati si possano ridurre direttamente in ammoniaca. Nelle acque naturali la concentrazione di queste sostanze dipende dal potenziale di ossido-riduzione; infatti il livello di ossigeno contenuto nelle acque è il fattore fondamentale che determina, ad esempio, la precipitazione del ferro in soluzione. Nello specifico, i batteri responsabili della riduzione dei nitrati ad azoto molecolare possono favorire, durante questo processo, il rilascio di ferro. Questo perché durante la denitrificazione si verifica una produzione di 3-3.6 mg/l di alcalinità (come CaCO₃) per ogni mg/l di azoto nitrico ridotto. Finché sono presenti i nitrati, il livello di ferro si mantiene basso; quando i nitrati cominciano a diminuire (per effetto del processo di denitrificazione), allora la concentrazione di ferro aumenta rapidamente (GUFFANTI *et alii*, 2010) perché un ambiente riducente favorisce la dissoluzione di minerali come la Ghetite e la Pirolusite che contengono gli ossidi di ferro Fe(III) e manganese Mn(IV).

21.4. – ANALISI DELLA DISTRIBUZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DEI NITRATI E DEI RELATIVI RAPPORTI ESISTENTI CON GLI ALTRI IONI PRINCIPALI PRESENTI NELLE ACQUE SOTTERRANEE REGIONALI

La complessità dei meccanismi di trasporto dei nitrati in falda ed i processi di trasformazione dello stesso brevemente riassunti nel paragrafo precedente, rendono molto difficoltosa l'analisi della distribuzione e dell'evoluzione nel tempo della concentrazione dello ione nitrato nelle acque di falda e la ricerca della relativa origine. Allo stato attuale non si dispone infatti di dati a tal riguardo adeguatamente distribuiti nello spazio e nel tempo.

Sulla base dei dati chimici rinvenuti nell'ambito del citato Progetto Tiziano (periodo 2007÷2010), è stato condotto uno studio finalizzato ad individuare aree del territorio regionale particolarmente soggette ad inquinamento da nitrati e, ove possibile, la probabile origine di tale inquinamento.

Lo studio è stato ristretto alle sole analisi chimiche per le quali è risultato verificato il bilancio

ionico (tab. 21.1; CIVITA, 2005), ossia il 18% dei 1858 dati disponibili. Successivamente questi dati sono stati suddivisi per aree che, dal punto di vista idrogeologico, possono ritenersi omogenee, ed in particolare (fig. 21.1):

- Area Idrogeologica del Gargano (6,5% circa dei dati totali);
- Area Idrogeologica del Tavoliere di Foggia (24% circa dei dati totali);
- Area Idrogeologica della Murgia (34% circa dei dati totali);
- Arco Idrogeologica Ionico Tarantino (11,8% circa dei dati totali);
- Area Idrogeologica del Salento (22,7% circa dei dati totali);
- Idrogeologica della Piana di Brindisi (1% circa dei dati totali).

I dati relativi all'Area Idrogeologica del Tavoliere sono afferenti all'acquifero superficiale quaternario ivi presente (cap. 14), quelli dell'Arco Ionico Tarantino sia all'acquifero superficiale presente ad occidente di detta area sia all'acquifero cretacico profondo (cap. 17), mentre per le altre aree idrogeologiche i dati afferiscono all'acquifero cretacico profondo (capp. 13, 16÷18).

Ciascuna delle aree idrogeologiche, ad eccezione della Piana di Brindisi, è stata ulteriormente suddivisa in zona interna e zona costiera, quest'ultima corrispondente alla fascia costiera di larghezza pari a 10 km (tab. 21.2). Detta suddivisione è stata eseguita al fine di tener conto della maggior contaminazione salina presente nelle zone costiere a causa del fenomeno dell'intrusione marina, che può significativamente alterare il rapporto esistente tra le specie ioniche presenti nelle acque di falda (cap. 2).

Tab. 21.1 - Scarti ammissibili per l'errore percentuale

$$\Delta\% = (\Sigma^+ - \Sigma^-) / (\Sigma^+ + \Sigma^-) \times 100 \text{ (da CIVITA, 2005).}$$

- Admissible differences for the percentage error $\Delta\% = (\Sigma^+ - \Sigma^-) / (\Sigma^+ + \Sigma^-) \times 100$ (after CIVITA, 2005).

Σ^+ meq/l	Scarto ammissibile
<3	±0,2 meq/l
>=3;<10	±2%
>=10;<800	±5%

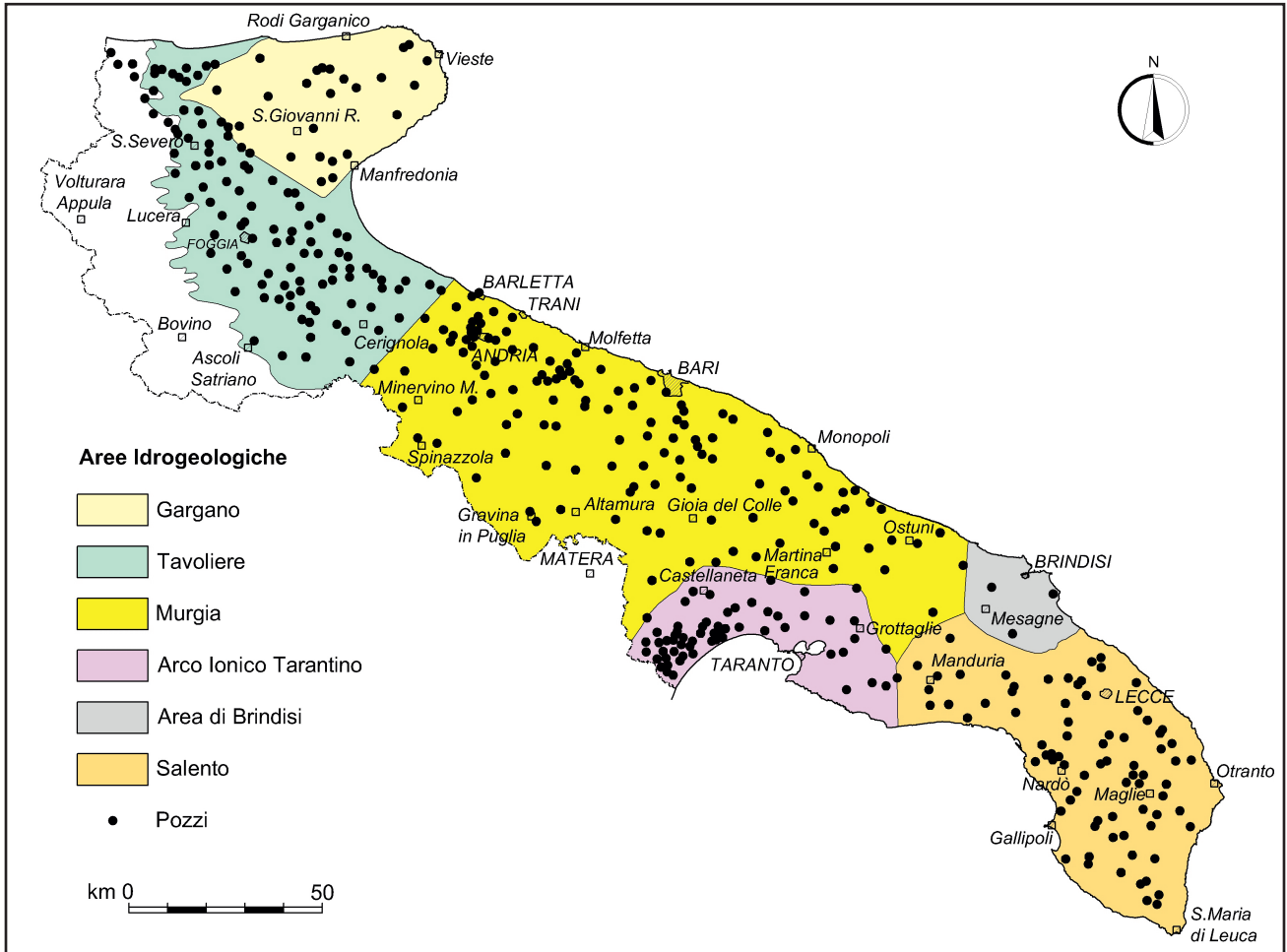


Fig. 21.1 - Pozzi utilizzati per l'analisi dei nitrati presenti nelle acque sotterranee regionali nell'ambito del Progetto Tiziano (2007÷2010).
 - Wells used for analysis of the nitrate pollution in regional groundwater, within the Project "Tiziano" (2007÷2010).

Nella figura 21.2 si riportano, per ciascun area idrogeologica, il valore massimo, il valore medio e la deviazione standard della concentrazione di ione nitrato, per le zone interne e costiere. Il valore medio della concentrazione dei nitrati è compresa nell'intervallo 17÷92 mg/l. Il massimo valor medio di concentrazione di ione nitrato è stato riscontrato nelle aree interne e costiere del Tavoliere di Foggia (91-92 mg/l), cui segue l'area costiera dell'Arco Ionico Tarantino (62 mg/l), del Gargano (54 mg/l). In dette zone il valor medio di concentrazione di ione nitrato è dunque superiore al valore limite normativo (50 mg/l).

In alcune aree idrogeologiche è trascurabile la differenza tra zone interne e zone prossime alla costa, come ad esempio per il Tavoliere, per il Salento e per la Murgia. Nel caso del Gargano e dell'Arco Ionico Tarantino, invece, si nota una netta differenza tra la zona interna e quella prossima alla costa; infatti in

entrambi i casi la concentrazione di ione nitrato è massima nell'area di costiera, ove assume valori compresi tra 55÷65 mg/l, mentre scende a valori prossimi a 20÷25 mg/l nelle zone interne.

Il confronto tra la concentrazione dello ione nitrato e quella degli altri ioni principali presenti nelle acque di falda (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ Cl^- , Br^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}) non ha consentito di ottenere correlazioni stringenti e significative. Si è infatti osservata una notevole dispersione dei dati. In linea generale è stato possibile rilevare un incremento di NO_3^- al crescere di Ca^{2+} per i campioni provenienti dalla Piana di Brindisi, dal Tavoliere e dall'Arco Ionico Tarantino. Ciò è probabilmente da attribuire al contributo del calcio derivante dalla solubilizzazione di carbonati di calcio a causa dell'applicazione in agricoltura di fertilizzanti acidificanti, come perfosfato minerale, solfato potassico e con-

Tab. 21.2 - *Suddivisione dei dati utilizzati nelle analisi dei nitrati delle acque di falda delle aree idrogeologiche regionali, tra zona interna e zona costiera.*

– Division between internal area and the coastal area of the data used in the analysis of nitrate pollution of groundwater hydrogeological regional areas.

Area Idrogeologica	Zona costiera	Zona interna
Gargano	69.70%	30.30%
Tavoliere	28.50%	71.50%
Murgia	52.40%	47.60%
Arco Ionico Tarantino	8.30%	91.70%
Salento	57.10%	42.90%

cimi azotati diversi (solfato ammonico, nitrato ammonico, urea). È stata inoltre osservata una riduzione di NO_3^- al crescere di NH_4^+ nell'area del Tavoliere, dell'Arco Ionico Tarantino e del Salento, il che è attribuibile al naturale processo di ossidazione (o nitrificazione). Detta circostanza indicherebbe che l'origine dell'inquinamento potrebbe essere sia animale sia antropica, quest'ultima dovuta alla diffusa presenza sul territorio di fosse set-

tiche e perdite localizzate sulla rete fognaria.

Al fine di individuare la probabile origine dei nitrati presenti nelle acque di falda sono stati inoltre analizzati i rapporti $[\text{NO}_3^- / \text{PO}_4^{3-}]$ e $[\text{NO}_3^- / \text{O}_2 \text{ disciolto}]$ (COTECCHIA & TULIPANO, 1989). Un inquinamento prevalentemente di tipo civile può essere infatti associato ad un basso rapporto $[\text{NO}_3^- / \text{PO}_4^{3-}]$, dovuto ad una significativa presenza dei fosfati che determina una progressiva diminuzione dell'ossigeno e quindi del rapporto $[\text{NO}_3^- / \text{O}_2 \text{ disciolto}]$. Un inquinamento prevalentemente di tipo agricolo può invece essere associato a valori più modesti e non molto variabili del rapporto $[\text{NO}_3^- / \text{O}_2 \text{ disciolto}]$, dovuto ad una presenza significativa di ossigeno, cui corrisponde un aumento del rapporto $[\text{NO}_3^- / \text{PO}_4^{3-}]$ per la diminuzione della concentrazione dei fosfati, sino alla loro totale assenza. In figura 21.3 è riportato il confronto eseguito tra i sopracitati rapporti per ciascuna area idrogeologica, suddivise in zona interna e zona costiera. È possibile in generale distinguere due andamenti sensibilmente lineari che differenziano l'inquinamento di nitrati di origine agricola (andamento lineare con un elevato coefficiente angolare) da

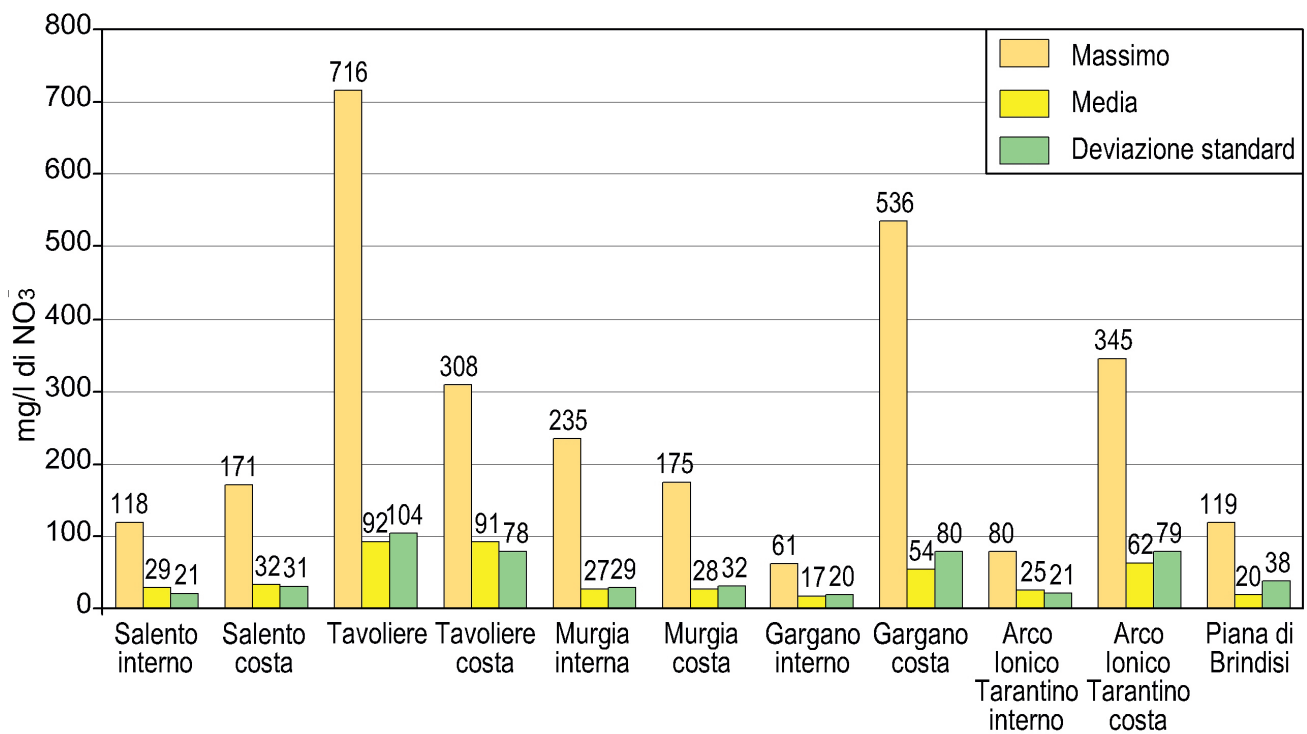


Fig. 21.2 - Valore massimo, valore medio e deviazione standard della concentrazione di ione nitrato rinvenute nelle aree idrogeologiche della regione suddivise in zona interna e zona costiera nell'ambito del Progetto Tiziano (2007÷2010).

- Maximum value, average value and standard deviation of the concentration of nitrate ion found in the hydrogeological region areas. These areas are divided into internal zone and coastal zone within the Project "Tiziano".

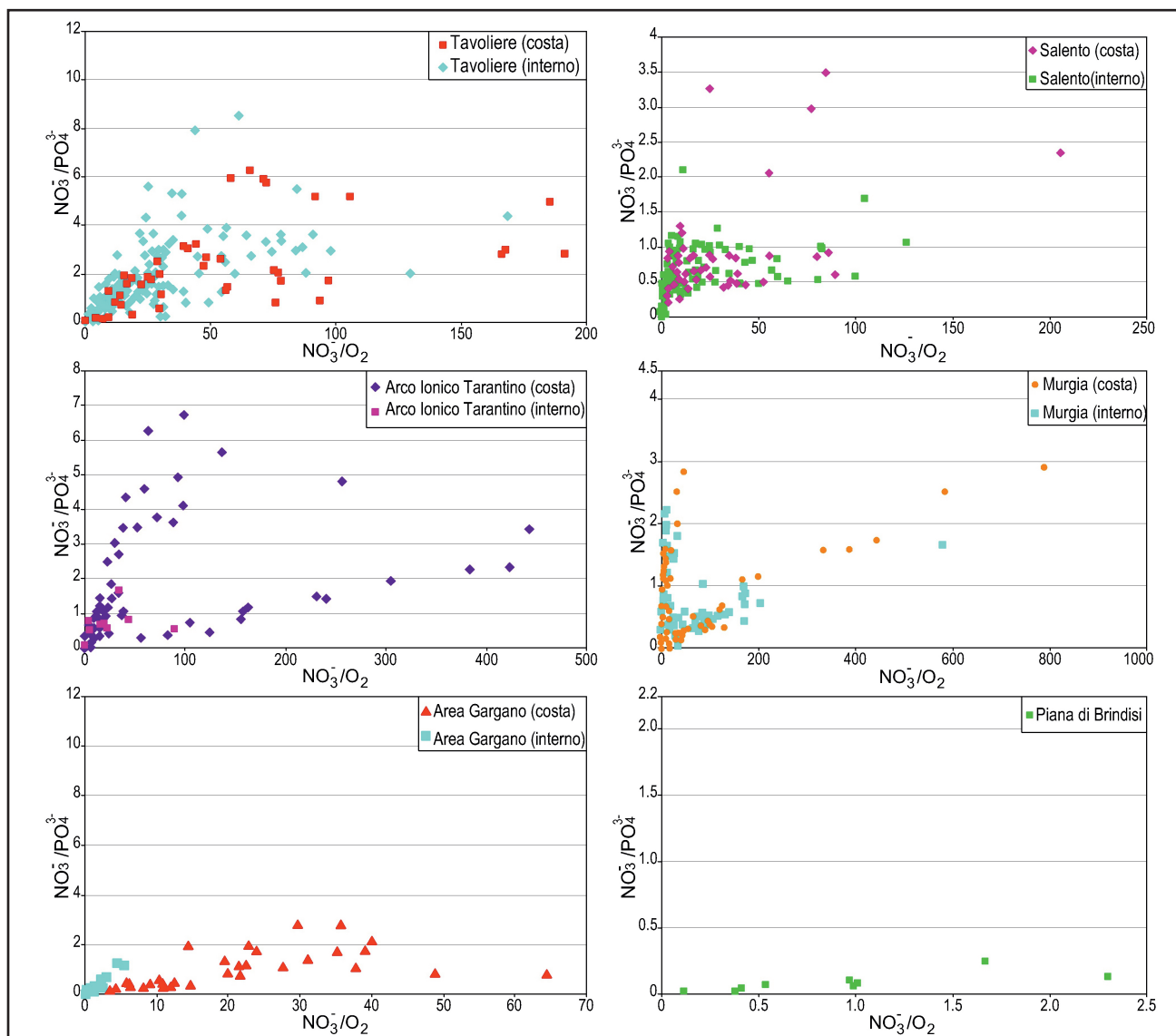


Fig. 21.3 - Confronto tra i rapporti $\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$ e NO_3^-/O_2 , eseguito per le aree idrogeologiche regionali nell'ambito del Progetto Tiziano (2007-2010).
- Comparison between the $\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$ and NO_3^-/O_2 performed for the hydrogeological region areas within the Project "Tiziano".

quello avente origine civile (andamento lineare con un basso coefficiente angolare), anche se in presenza di significativa dispersione dei dati.

Nell'area idrogeologica del Tavoliere è possibile evidenziare un diverso comportamento tra zona interna e zona costiera. In particolare si denota per la zona interna un andamento attribuibile ad inquinamento agricolo, mentre per l'area prossima alla costa un andamento più assimilabile ad un inquinamento civile.

Nell'area idrogeologica dell'Arco Ionico Tarantino si denota come l'inquinamento nella zona prospiciente la costa sia caratterizzato da entrambe le tipologie, sia agricolo che civile, mentre i dati rela-

tivi alla zona interna si dispongono secondo un andamento assimilabile ad un inquinamento agricolo.

Nell'area idrogeologica del Gargano è possibile rilevare un inquinamento di probabile origine civile per la zona costiera, mentre l'area interna ha un andamento più assimilabile ad un inquinamento agricolo.

Nell'aree idrogeologiche della Murgia e del Salento non si denota alcuna differenza tra l'area interna e quella prossima alla costa; infatti, per entrambe le zone, è possibile rilevare un inquinamento sia di origine agricola sia civile.

Infine, nell'area idrogeologica della Piana di Brindisi i dati si dispongono seguendo il solo andamento corrispondente all'inquinamento civile.