



Convenzione di collaborazione tecnico-scientifica tra ARPAB e ISPRA per l'applicazione delle tecniche isotopiche all'invaso del Pertusillo

MARZO 2021

Convenzione di collaborazione tecnico-scientifica tra ARPAB e ISPRA per l'applicazione delle tecniche isotopiche all'invaso del Pertusillo (03/10/2017)

Autori:

Daniela Berto, Nicoletta Calace, Malgorzata Marcelina Formalewicz, Claudia Gion, Federico Rampazzo, Flavia Saccomandi

RELAZIONE TERZA FASE: elaborazione risultati analitici

Attività di campo ottobre 2019	5
Elaborazione risultati analitici	23
Bibliografia	5

Convenzione di collaborazione tecnico-scientifica tra ARPAB e ISPRA per l'applicazione delle tecniche isotopiche all'Invaso del Pertusillo siglata il 03/10/2017

RELAZIONE TERZA FASE: elaborazione risultati analitici

Attività di campo campagna ottobre 2019

Si riportano di seguito le attività di campo svolte nel 2019 da personale ARPAB e ISPRA. Le attività di campionamento descritte in seguito, inizialmente previste per la seconda fase della convenzione, sono state soggette ad uno slittamento temporale rispetto al cronoprogramma dovuto a questioni amministrative indipendenti dal personale coinvolto, inerenti il contratto per l'imbarcazione.

In questa campagna ad ottobre 2019 non è stato possibile effettuare il campionamento in tutte le 11 stazioni previste dalla convenzione, a causa della scarsa quantità di acqua presente nell'invaso del Pertusillo (Foto 1), e per la stessa ragione è stato usato un natante caratterizzato da un ridotto pescaggio (Foto 2).



Foto 1: Campionamento di ottobre 2019: sono evidenti le rive emerse prive di vegetazione arborea.



Foto 2: Natante impiegato per il campionamento di ottobre 2019.

Il ridotto livello idrico risulta palese dal confronto tra le immagini della campagna di campionamento di maggio 2018 (Foto 3 a, b) e quelle della campagna di campionamento di

ottobre 2019 (Foto 4 a, b). E' possibile, infatti, osservare le rive prive di vegetazione arborea normalmente sommerse, elemento significativo della differenza del livello idrico è rappresentato dalla staccionata indicata con una freccia nelle due diverse campagne.



a



b

Foto 3 a, b: Campionamento maggio 2018.



a



b

Foto 4 a, b: Campionamento di ottobre 2019. Evidente la scarsità d'acqua dell'invaso. La staccionata indicata dalle frecce nere è sempre la stessa del 2018, foto 3 a e b.

Dalle immagini riportate risultano evidenti le rive prive di vegetazione arborea, divenute aride a seguito dell'abbassamento del livello del lago avvenuto nel corso del tempo. Tale fenomeno è particolarmente evidente nelle immagini seguenti, dove si sono palesati artefatti edili: strade, case, ponti, che erano completamente sommersi e celati dal livello delle acque lacustri durante il campionamento di maggio 2018 (Foto 5 a, b; Foto 6 a, b).



a



b

Foto 5 a, b: Artefatti edili emersi dal ritirarsi delle acque del lago: a) una strada asfaltata, b) delle canalizzazioni.



a



b

Foto 6 a, b: Artefatti edili emersi dal ritirarsi delle acque del lago; a) una casa a due piani, b) delle canalizzazioni.

La scarsità d'acqua nell'invaso del Pertusillo nella campagna di ottobre 2019 ha causato alcune difficoltà legate alla "messa in acqua" del natante, in particolare per l'imbarco sia del materiale scientifico, sia del personale. Sempre per la scarsità d'acqua nell'invaso non è stata necessaria l'immersione dell'operatore subacqueo per il prelievo dei campioni di sedimento.

Si riporta comunque, che non sarebbe stato possibile effettuare l'immersione in sicurezza in quanto proprio durante il primo giorno di campionamento si è avuta comunicazione che ENEL (Ente Nazionale per l'Energia Elettrica) stava prelevando acqua dal lago (velocità $10 \text{ m}^3/\text{s}$), per raffreddare le proprie turbine.

Lo scarso livello idrico ha altresì ridotto il numero delle stazioni in cui è stato possibile campionare acqua e sedimento. Le stazioni n. 9 e n. 5 non sono state campionate poiché entrambe totalmente emerse, mentre non è stato possibile raggiungere in sicurezza la stazione n. 11 a causa dei numerosi ostacoli affioranti o presenti appena sotto il pelo dell'acqua.

Il natante utilizzato essendo di ridotte dimensioni non ha permesso di imbarcare il materiale di campionamento necessario per tutte le 9 stazioni, quindi si è proceduto caricando il materiale indispensabile per 3 stazioni e poi tornando a riva per scaricare il materiale usato e prendere il materiale per le successive stazioni.

Campionamento stazione 1 superficiale, 08/10/2019 ore 10:45

Condizioni meteo: soleggiato con qualche nuvola, raffiche di vento.

La stazione 1 è posta in prossimità allo sbarramento dell'invaso (Foto 7) ed è caratterizzata da una elevata profondità (51 m).



Foto 7: Panoramica della stazione 1 posta vicino allo sbarramento.

L'acqua è stata prelevata alle coordinate prestabilite: la quota superficiale è stata prelevata utilizzando un contenitore assicurato ad una cima, costruito nello stesso materiale di cui è fatta la bottiglia Niskin (PVC), sempre avvinato con l'acqua di ciascuna stazione. Sul campione così prelevato sono state eseguite le filtrazioni per: i nutrienti disciolti, il carbonio organico disciolto (DOC), carbonio organico particellato (POC) e per le successive analisi isotopiche.

In ogni stazione il monitoraggio dei parametri chimico-fisici è stato effettuato mediante l'utilizzo della sonda multiparametrica in dotazione ad ARPAB.

Tabella 1: Parametri chimico-fisici della staz 1 determinati con sonda multiparametrica.

Stazione 1	
Parametro	Valore
Profondità	51 m
Trasparenza	2.7 m
Clorofilla	3.05 µg/L
Temperatura	20.4°C
Ossigeno Disciolto	7.5 mg/L
Saturazione Ossigeno	82.5 %
Conducibilità elettrica	350 µS/m

Nell'impossibilità di permettere all'operatore subacqueo di immergersi in sicurezza per il prelievo del sedimento, in quanto durante il campionamento è stata ricevuta la comunicazione che ENEL stava prelevando acqua dal lago, è stato deciso di campionare il sedimento nell'area di campionamento della precedente campagna. Il campione di sedimento è stato quindi prelevato da una zona emersa, che corrispondeva pressappoco alla profondità di prelievo del precedente campionamento (12 m di profondità) in virtù del dislivello dell'acqua. Il sedimento campionato è apparso sabbioso ed ossico (Foto 8 a).

Nella stazione 1 alle 11.30 circa è stata eseguita una retinata orizzontale di circa 1 minuto, per campionare fito e zooplancton lacustri da sottoporre ad analisi isotopiche (Foto 8 b).



Foto 8 a, b: Matrici prelevate nella stazione 1: a) prelievo del sedimento; b) bicchiere per la raccolta di fito e zooplancton.

Campionamento della stazione 1 profonda, 08/10/2019 ore 10:45

Condizioni meteo: soleggiato con poche nuvole, raffiche di vento.

In considerazione dell'elevata profondità che caratterizza questa stazione, la più profonda dell'intero lago (51 m), è stato deciso di campionare anche una quota profonda di acqua a 45 m, mediante bottiglia Niskin (Foto 9). L'acqua raccolta è stata filtrata per i parametri DOC e POC per le successive analisi isotopiche e nutrienti, in profondità la temperatura rilevata era di 18.5°C.



Foto 9: Stazione 1, bottiglia Niskin utilizzata per il prelievo alla quota profonda.

Campionamento stazione 6, 08/10/2019 ore 11:50

Condizioni meteo: soleggiato.

La stazione 6 (Foto 10) è posta in vicinanza dello scarico diretto del depuratore del comune di Spinoso, evidenziato dalle immagini (Foto 11 a, b). Al momento del campionamento lo scarico non era percepibile. La profondità dell'invaso nell'area campionata era di 6 m.

L'acqua è stata prelevata nella quota superficiale utilizzando un contenitore assicurato ad una cima, costruito nello stesso materiale di cui è fatta la bottiglia Niskin, sempre avvinato con l'acqua di ciascuna stazione. Sul campione così prelevato si sono eseguite le filtrazioni per nutrienti disciolti, DOC, POC e per le successive analisi isotopiche. I parametri chimico fisici della colonna d'acqua sono stati registrati mediante l'utilizzo della sonda multiparametrica in dotazione ad ARPAB.



Foto 10: Panoramica della stazione 6.

Dati sonda multiparametrica ARPAB:

Tabella 2: Parametri chimico-fisici della stazione 6 determinati con sonda multiparametrica

Stazione 6	
Parametro	Valore
Profondità	6 m
Trasparenza	2.3 m
Clorofilla	5.10 µg/L
Temperatura	20.6 °C
Ossigeno Disciolto	3.55 mg/L
Saturazione Ossigeno	44.2 %
Conducibilità elettrica	350 µS/m

In questa stazione è stato campionato anche il sedimento: il campione è stato prelevato direttamente da terra su sedimento emerso, il quale presentava resti vegetali in decomposizione, ed era leggermente anossico e di granulometria fine.



a



b

Foto 11 a, b: Matrici campionate nella stazione 6: a) sito di campionamento per acqua superficiale; b) sedimento.

Campionamento stazione 2, 08/10/2019 ore 13:00

Condizioni meteo: soleggiato.

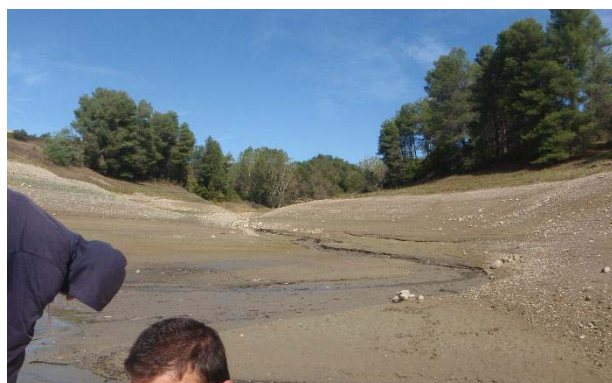
L'acqua nella stazione 2 è stata prelevata nella quota superficiale utilizzando un contenitore assicurato ad una cima, costruito nello stesso materiale di cui è fatta la bottiglia Niskin (PVC), sempre avvinato con l'acqua di ciascuna stazione. Sul campione così prelevato sono state eseguite le filtrazioni per nutrienti disciolti, DOC, POC e per le successive analisi isotopiche.

Questa stazione (Foto 12 a) è posta in vicinanza dello scarico diretto del depuratore del comune di Montemurro. L'area di campionamento era ricca di pesci (tra cui è stato osservato un esemplare morto galleggiante). Nel punto indicato per il prelievo del sedimento, si scorgeva chiaramente un "rivolo" d'acqua dovuto allo scarico del depuratore (Foto 12 b), è stato quindi considerato necessario per lo studio puntuale e specifico della zona e delle pressioni incidenti, prelevare un campione direttamente dal "rivolo" per le analisi isotopiche.

I parametri chimico fisici della colonna d'acqua sono stati registrati mediante l'utilizzo della sonda multiparametrica in dotazione ad ARPAB.



a



b

Foto 12: a, b: Panoramica della stazione 2: a) il depuratore scarica nell'area a sinistra della foto; b) dettaglio del rivolo che arriva al lago dallo scarico del depuratore di Montemurro.

Dati sonda multiparametrica ARPAB:

Tabella 3: Parametri chimico-fisici della stazione 2 determinati con sonda multiparametrica

Stazione 2	
Parametro	Valore
Profondità	6.4 m
Trasparenza	1.4 m
Clorofilla	6.24 µg/L
Temperatura	20.7 °C
Ossigeno Disciolto	4.91 mg/L
Saturazione Ossigeno	52.8 %
Conducibilità elettrica	µS/m

In questa stazione è stato prelevato sia il campione di fito e zooplancton mediante uso di retino, sia il campione di sedimento.

Quest'ultimo è stato campionato scendendo a terra e prelevando sedimento emerso in prossimità dello scarico del depuratore. Il sedimento si presentava sabbioso-limoso, leggermente maleodorante.

Campionamento stazione 3, 08/10/2019 ore 13:40

Condizioni meteo: soleggiato.

Questa stazione si trova al centro del lago di fronte al comune di Spinoso.

L'acqua superficiale è stata campionata come precedentemente descritto.

I parametri chimico fisici della colonna d'acqua sono stati registrati mediante l'utilizzo della sonda multiparametrica in dotazione ad ARPAB, di seguito riportati.

Tabella 4: Parametri chimico-fisici della stazione 3 determinati con sonda multiparametrica

Stazione 3	
Parametro	Valore
Profondità	17 m
Trasparenza	2.0 m
Clorofilla	7.03 µg/L
Temperatura	20.5 °C
Ossigeno Disciolto	4.76 mg/L
Saturazione Ossigeno	53 %

Conducibilità elettrica	$\mu\text{S}/\text{m}$
-------------------------	------------------------

Il sedimento campionato prelevandolo da una riva emersa (Foto 13) appariva sabbioso-ghiaioso con residui vegetali.



Foto 13: Panoramica della stazione 3, evidente il basso livello dell'acqua del lago.

Campionamento stazione 4, 08/10/2019 ore 15:55

Condizioni meteo: soleggiato, leggermente ventilato.

In questa stazione, localizzata in corrispondenza della masseria Crisci, ora in stato di abbandono, è stata campionata l'acqua superficiale come descritto in precedenza.

I parametri chimico fisici della colonna d'acqua sono stati registrati mediante l'utilizzo della sonda multiparametrica in dotazione ad ARPAB.

Dati sonda multiparametrica ARPAB:

Tabella 5: Parametri chimico-fisici della stazione 4 determinati con sonda multiparametrica

Stazione 4	
Parametro	Valore
Profondità	7 m
Trasparenza	2.0 m
Clorofilla	11.03 $\mu\text{g}/\text{L}$
Temperatura	20.3 $^{\circ}\text{C}$
Ossigeno Disciolto	6.25 mg/L
Saturazione Ossigeno	69.8 %

Conducibilità elettrica	340 $\mu\text{S}/\text{m}$
-------------------------	----------------------------

In questa stazione il sedimento è stato prelevato direttamente dalla riva, ed appariva sabbioso-limoso, senza odore (Foto 14).



Foto 14: Panoramica della stazione 4, sono evidenti a terra delle chiazze più scure, che corrispondono a dove c'erano gli affioramenti di liquido iridescente (indicati dalle frecce).

Anche in questa stazione il sedimento è stato campionato nella zona della spiaggetta emersa in relazione al basso livello dell'acqua nel lago. In corrispondenza del punto di prelievo del campione di sedimento, erano visibili molteplici fuoriuscite dal terreno/sedimento di liquido (Foto 15 a, b; Foto 16 a, b). Tale liquido presentava una temperatura minore rispetto all'acqua del lago ed era caratterizzato da sfumature iridescenti. Inoltre alcune di queste fuoriuscite sembravano essere colonizzate da batteri dal colore rossastro (Foto 17 a, b) o da alghe verdi (Foto 18 a, b).



a



b

Foto 15 a, b: Affioramenti liquidi iridescenti sulla spiaggetta della masseria Crisci, stazione 4, percolano fino a raggiungere il lago.

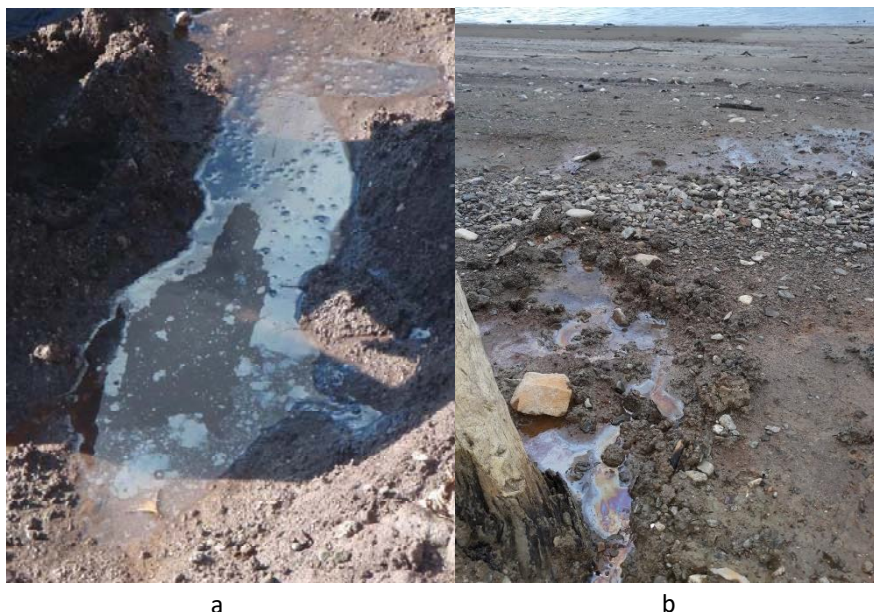


Foto 16 a, b: Affioramenti acquosi iridescenti sulla spiaggetta della masseria Crisci, stazione 4, che nelle zone più pianeggianti formano delle pozze.



Foto 17: a, b: Spiaggetta della masseria Crisci, stazione 4, la colorazione rossastra potrebbe essere dovuta a colonizzazione batterica.



Foto 18 a, b: a) alghe verdi cresciute sul liquido acquoso iridescente che fuoriusciva dal terreno; b) pozza di liquido iridescente.

Campionamento stazione 7, 09/10/2019 ore 09:55

Condizioni meteo: soleggiato.

In questa stazione (Foto 19), localizzata in una delle 2 propaggini laterali del lago, in particolare in quella più vicina alla spiaggetta di Spinoso, dove la profondità era di 5.7 m, è stata campionata l'acqua superficiale secondo le modalità precedentemente descritte.

I parametri chimico fisici della colonna d'acqua sono stati registrati mediante l'utilizzo della sonda multiparametrica in dotazione ad ARPAB.

Dati sonda multiparametrica ARPAB:

Tabella 6: Parametri chimico-fisici della stazione 7 determinati con sonda multiparametrica

Stazione 7	
Parametro	Valore
Profondità	5.7 m
Trasparenza	1.0 m
Clorofilla	10.19 µg/L
Temperatura	19.0 °C
Ossigeno Disciolto	5.49 mg/L
Saturazione Ossigeno	61.6 %
Conducibilità elettrica	340 µS/m
pH	8.51

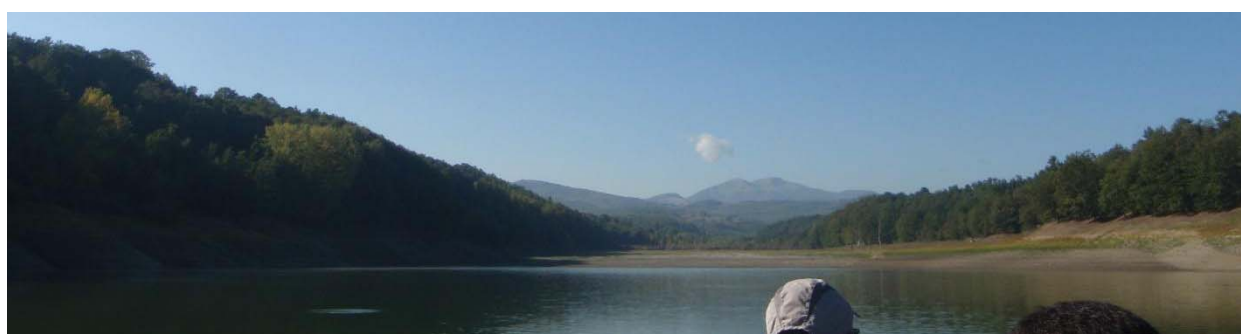


Foto 19: Panoramica della stazione 7

Il sedimento è stato campionato avvicinandosi ad un'area emersa, su una riva in corrispondenza di una piccola sorgente d'acqua dolce (Foto 20). Il sedimento risultava ossico con zone anossiche, di consistenza argillosa, presentava frammenti legnosi, senza odore sulfureo.



Foto 20: Stazione 7 sorgente d'acqua dolce in prossimità della quale è stato campionato il sedimento.

Campionamento stazione 8, 09/10/2019 ore 10:35

Condizioni meteo: soleggiato.

La stazione 8 è posta nell'insenatura di dimensioni maggiori in cui sfocia il fiume Maglie, tra le due propaggini meridionali del lago e si trova vicino al comune di Moliterno (Foto 21 a, b).



a



b

Foto 21 a, b: Stazione 8: a) panoramica; b) filtrazione con siringa per analisi isotopiche sul particellato.

In questa stazione l'acqua è stata campionata come sopra descritto (Foto 21 b), in un'area con la profondità di 5.6 m. Questa insenatura era particolarmente ricca di pesci. I parametri chimico fisici della colonna d'acqua sono stati registrati mediante l'utilizzo della sonda multiparametrica in dotazione ad ARPAB.

Dati sonda multiparametrica ARPAB:

Tabella 7: Parametri chimico-fisici della stazione 8 determinati con sonda multiparametrica

Stazione 8	
Parametro	Valore
Profondità	5.6 m
Trasparenza	0.9 m
Clorofilla	7.71 µg/L
Temperatura	19.9 °C
Ossigeno Disciolto	5.17 mg/L
Saturazione Ossigeno	57.2 %
Conducibilità elettrica	341 µS/m
pH	8.53



Foto 22: Spiaggetta emersa nelle vicinanze della stazione 8 dove è stato prelevato il sedimento.

Il sedimento è stato prelevato direttamente dalla spiaggetta emersa (Foto 22). Il sedimento di questa stazione era argilloso, di colore scuro con molti sassi, anche di ridotte dimensioni.

Campionamento stazione 10, 09/10/2019 ore 10:08

Questa stazione nei campionamenti precedenti era posta di fronte al comune di Viggiano davanti all'ex Hotel Medison ormai in disuso, con vista sul monte Enoc (Foto 23).



Foto 23: Panoramica della stazione 10, vicino ex Hotel Medison, si vede il monte Enoc.

A ottobre 2019, poiché non è stato possibile raggiungere la stazione 11 a causa della scarsità d'acqua dell'invaso, è stato deciso di campionare in un'area intermedia tra la stazione 10 e la 11 campionate nel maggio 2018. La stazione di campionamento così definita è stata chiamata ugualmente stazione 10. Durante il tragitto per raggiungere la "nuova" stazione 10, è stata osservata in quella zona una schiuma biancastra sulla superficie del lago (Foto 24).



Foto 24: Dettaglio della schiuma presente sulla superficie del lago, anche in questa foto sono evidenti le rive scoperte per la scarsità d'acqua.

Nella stazione 10 l'acqua è stata prelevata nella quota superficiale, con la metodologia precedentemente descritta.

I parametri chimico fisici della colonna d'acqua sono stati registrati mediante l'utilizzo della sonda multiparametrica in dotazione ad ARPAB.

Dati sonda multiparametria ARPAB:

Tabella 8: Parametri chimico-fisici della stazione 10 determinati con sonda multiparametrica

Stazione 10	
Parametro	Valore
Profondità	10 m
Trasparenza	2.20 m

Clorofilla	8.43 µg/L
Temperatura	20.2 °C
Ossigeno Disciolto	5.29 mg/L
Saturazione Ossigeno	59.2 %
Conducibilità elettrica	342 µS/m
pH	8.53

In questa stazione il sedimento è stato prelevato mediante un retino trainato fuoribordo, come per il campionamento di maggio 2018, il sedimento raccolto appariva ossico di granulometria fine, senza odore sulfureo.

Campionamento di affioramento naturale di petrolio in località Tramutola, 09/10/2019

Contemporaneamente alla raccolta campioni sul lago, al fine di meglio caratterizzare le eventuali fonti che insistono sull'invaso del Pertusillo è stato campionato nuovamente l'affioramento naturale di petrolio sito in località Tramutola (Foto 25).



Foto 25: Affioramenti naturali di petrolio siti a Tramutola.

Campionamento di carote profonde

Nella Tabella 9 sono riportati campioni di carote nell'invaso del Pertusillo, effettuati da parte di ARPAB nel 2017 a diverse profondità.

Tabella 9: Carote nell'invaso del Pertusillo nel 2017

Codice laboratorio	Codice esterno	Profondità [cm]
2511	E1	2.0 - 9.0
2512	E2	12.0 - 16.0
2513	E3	24 - 28
2514	E4	28 - 37.5
2515	X1	1.0 - 6.0
2516	X2	6.2 - 11.2
2517	X3	12.0 - 15
2518	X4	26 - 31

2519	X5	48.5 – 59
2520	l1_1	1 – 10.5
2521	l1_2	19 – 26
2522	l1_3	35 – 41.5
2523	l1_4	79 – 87.5
2524	V1_1	23.5 – 31
2525	V1_2	32 – 41.5
2526	V1_3	44 - 54
2527	V1_4	57 – 68.5
2528	V1_5	76.5 - 88

Campionamento di sedimenti fluviali

I campionamenti di sedimenti fluviali sono stati effettuati da ARPAB nel gennaio, febbraio, marzo ed aprile 2018. Le posizioni delle stazioni di campionamento sono presentate nella mappa (Figura 1), mentre le coordinate sono riportate nella Tabella 10.

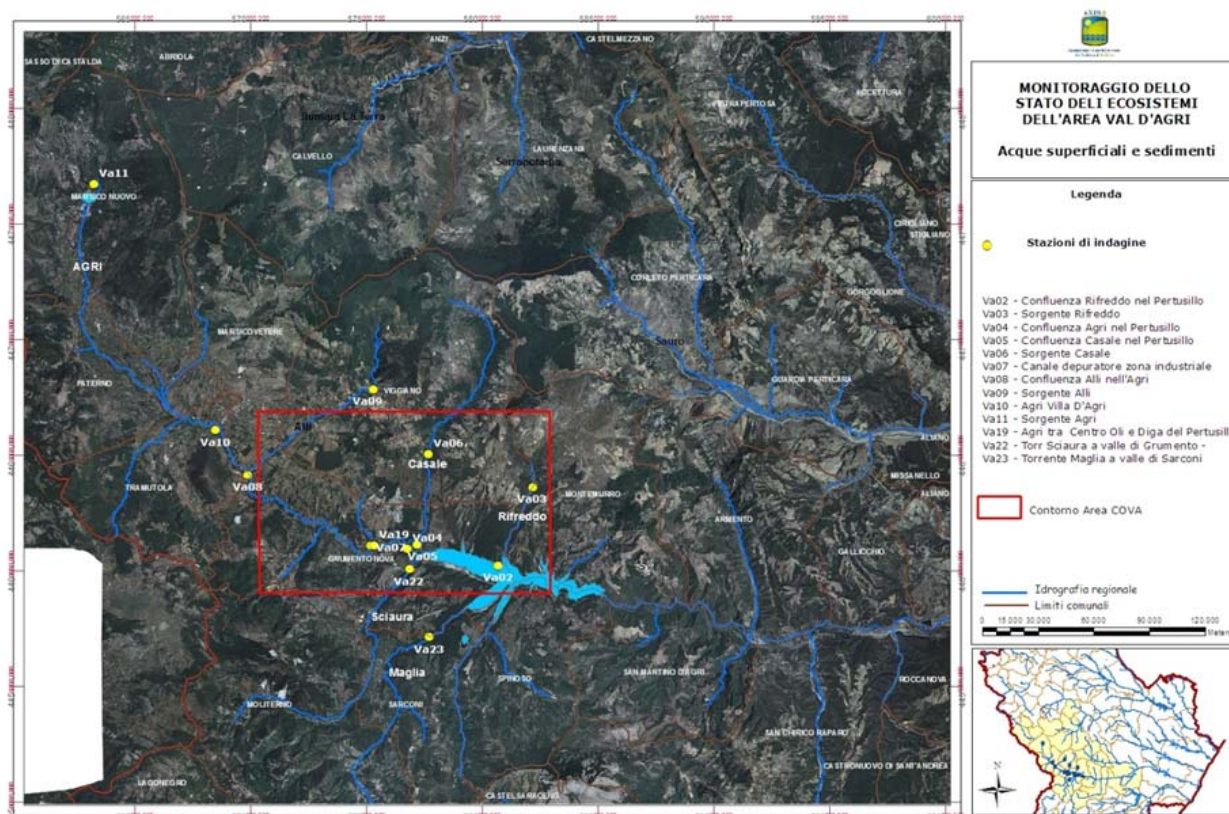


Figura 1: Mappa di campionamento dei sedimenti fluviali

Tabella 10: Stazioni di campionamento del sedimento fluviale effettuate da ARPAB nel 2018

FIUME AGRI E AFFLUENTI			
STAZIONI DI CAMPIONAMENTO SEDIMENTI FLUVIALI			
DESCRIZIONE	CODICE STAZIONE	COORDINATE	
		X_WGS84	Y_WGS84
Sorgente Rifreddo	Va03	582284	4463903
Confluenza Agri nel Pertusillo	Va04	576721	4460990
Confluenza Casale nel Pertusillo	Va05	577388	4461327
Sorgente Casale	Va06	577707	4465059
Canale depuratore zona industriale	Va07	575238	4461535
Confluenza Alli nell'Agri	Va08	569905	4465288
Sorgente Alli	Va09	575309	4467846
Agri Villa D'Agri	Va10	568636	4466285
Sorgente Agri	Va11	563450	4476706
F. Agri - area compresa tra Centro Oli e Diga del Pertusillo	Va19	575289	4460908
Torrente Sciaura a valle di Grumento Nova	Va22	576748	4459740
Torrente Maglia a valle di Sarconi	Va23	577383	4456891

Elaborazioni risultati analitici

Estrazione delle sostanze umiche

Le sostanze umiche sono formate dalla degradazione microbica di tessuti di organismi morti. La loro formazione è stata spiegata da differenti teorie tra le quali la teoria della lignina di Waksman (1932), la teoria dei polifenoli e la teoria della condensazione di zucchero-ammina di Maillard (1911) sono le più accreditate. Le sostanze umiche sono resistenti alla biodegradazione e rappresentano la frazione residuale di sostanza organica, refrattaria ad ulteriori attacchi da parte dei microorganismi. Tali sostanze possono essere suddivise in tre frazioni principali: acidi umici, acidi fulvici e umina.

Gli acidi fulvici e umici vengono estratti dalle fasi solide (suolo, sedimento e particolato) mediante una soluzione acquosa fortemente basica di idrossido di sodio o idrossido di potassio. Gli acidi umici (Figura 2) vengono quindi precipitati portando la soluzione estraente basica fino a pH 1 con acido cloridrico, mentre gli acidi fulvici rimangono solubilizzati nella soluzione acida. L'umina rappresenta la frazione insolubile e rimane pertanto nel residuo solido dopo estrazione.

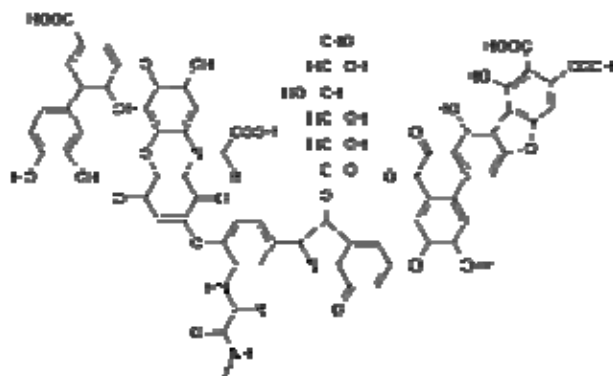


Figura 2: Frammento di struttura di un acido umico

Le sostanze umiche presenti nel suolo sono in grado di creare interferenza in alcuni metodi di analisi nella quantificazione degli idrocarburi, in quanto sono considerate degli idrocarburi non derivati dal petrolio e possiedono molte affinità chimiche.

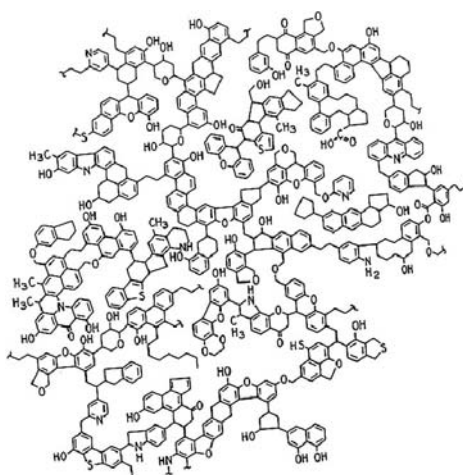


Figura 3: Frammento di prodotto bituminoso

Elaborazioni isotopiche

Prima di effettuare le elaborazioni isotopiche, applicando differenti modelli di calcolo, è fondamentale analizzare la distribuzione isotopica dei dati in funzione delle sorgenti identificate nel modello concettuale.

Nella Figura 4 sono rappresentati i domini isotopici ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) caratteristici delle sorgenti considerate in questo studio e i dati relativi alle 3 matrici analizzate: particolato nelle acque dell'invaso, sedimenti fluviali e sedimenti nell'invaso.

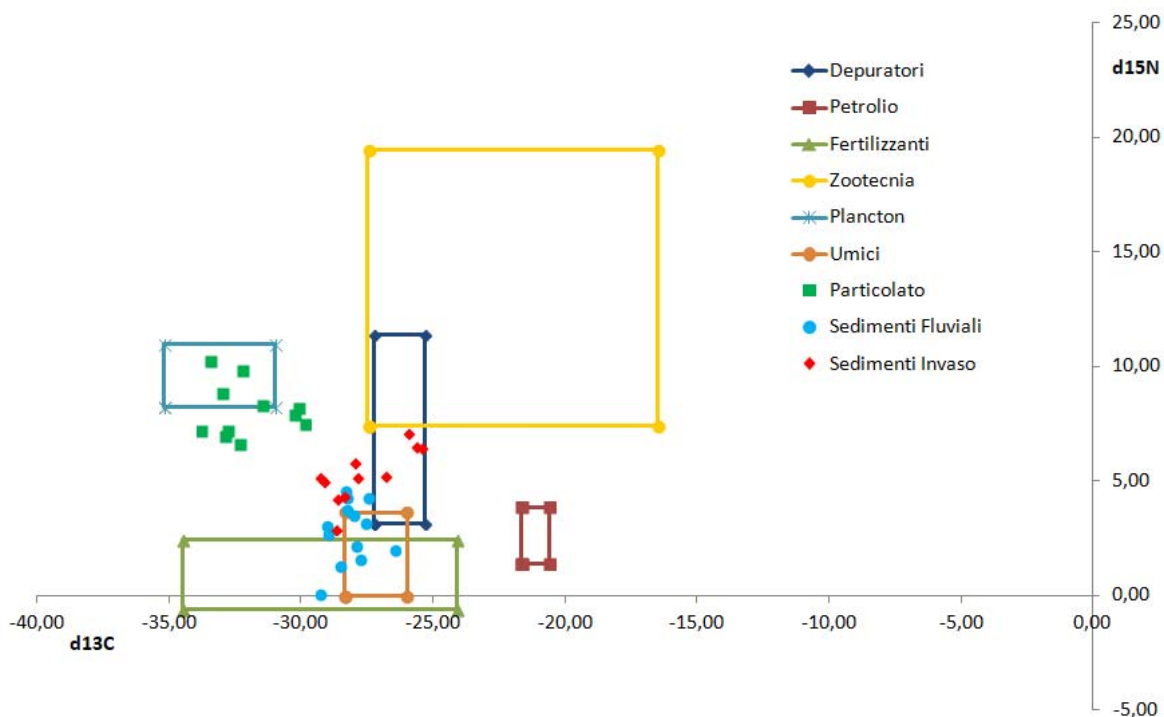


Figura 4: Sono rappresentati i domini isotopici delle sorgenti: depuratori, petrolio, fertilizzanti minerali, attività zootecnica, plancton e sostanze umiche considerate nei diversi modelli concettuali e i dati relativi alle tre matrici analizzate ovvero: particolato nelle acque dell'invaso, sedimenti fluviali e sedimenti nell'invaso.

E' stato analizzato anche lo zolfo isotopico ($\delta^{34}\text{S}$) e i valori medi registrati per i campioni sono: nel particolato $9,35 \pm 1,30$ ‰, nei sedimenti $-0,90 \pm 3,20$ ‰, nel plancton $-4,50 \pm 0,46$ ‰, nelle sostanze umiche $3,37 \pm 0,27$ ‰, nei depuratori $6,42 \pm 0,94$ ‰ ed infine nel petrolio $-8,49 \pm 2,25$ ‰. Il numero di campioni in cui è stato possibile determinare lo zolfo è piuttosto piccolo e per tale motivo si è considerato di non utilizzarlo per elaborare i modelli di mixing.

I modelli concettuali sono stati definiti in funzione delle differenti tipologie di ambiente indagato.

Per quanto riguarda il particolato analizzato nella fase acquosa dell'invaso, sono stati individuati i potenziali *input* derivanti: dalle attività di estrazione (petrolio), dalla presenza degli scarichi di depuratori civili (depuratori), dalle attività agricole (fertilizzanti minerali) e da fonti naturali (plancton).

Per l'individuazione dei contributi nei sedimenti fluviali sono stati considerati i potenziali *input* derivanti: dalle attività di estrazione (petrolio), dalle attività agricole (fertilizzanti minerali e zootecnia), dalla presenza degli scarichi di depuratori civili (depuratori) e da fonti naturali (plancton e sostanze umiche).

Infine, per quanto riguarda i sedimenti dell'invaso, si è individuato tra le potenziali sorgenti: i sedimenti fluviali, il particolato in fase acquosa, l'*input* attribuibile alle attività di estrazione (petrolio), gli scarichi di depuratori civili (depuratori) e le fonti naturali (sostanze umiche).

Il modello concettuale ha pertanto tenuto conto dei processi di diffusione ambientale che vedono l'intero bacino idrografico come recettore primario (fonti primarie) e i sedimenti dell'invaso come recettore finale (mixing di fonti primarie e secondarie). Si intendono per fonti primarie quelle direttamente ascrivibili alle pressioni che insistono sul bacino (attività estrattive, depuratori, attività agricole), per fonti secondarie le matrici già recettore ma, che possono ancora diffondersi nell'ambiente (particolato e sedimenti fluviali).

Modelli di mixing isotopico

L'elaborazione dei dati isotopici può essere finalizzata sia per valutazioni di tipo qualitativo sia di tipo quantitativo. Per rispondere a esigenze di analisi di tipo quantitativo, negli ultimi anni, sono stati elaborati dei modelli di mixing isotopico, in grado di calcolare su base statistica e probabilistica il potenziale contributo delle sorgenti, definite nel modello concettuale, nella matrice indagata. Una più estesa e dettagliata conoscenza dell'applicazione dei modelli isotopici è riportata sul Quaderno ISPRA "*Isotopi: dalla teoria alla pratica*" (Berto et al., 2018).

In generale tutti i modelli di mixing sono basati sullo sviluppo di un sistema indeterminato di equazioni lineari; tenendo fisso l'utilizzo di 2 isotopi, maggiore è il numero di sorgenti considerate, maggiore sarà l'incertezza associata alla soluzione del sistema.

Esistono numerosi software sviluppati per il calcolo dei modelli di mixing isotopico; l'elaborazione dei dati isotopici acquisiti nell'ambito della convenzione è stata effettuata utilizzando il modello ISOSOURCE ed il modello SIAR sviluppato in ambiente R.

Tutti i modelli di miscelamento isotopico sono soggetti ad alcune limitazioni, quali:

- le sorgenti devono essere caratterizzate da intervalli isotopici il più possibile diversi tra loro; più gli intervalli isotopici sono simili, minore è la capacità del modello nel discriminare le sorgenti;
- le sorgenti devono presentare valori isotopici costanti nel tempo;
- in molti casi è necessario operare dei raggruppamenti a priori al fine di limitare l'incertezza delle soluzioni probabilistiche (e ciò è possibile solo avendo una conoscenza approfondita del sistema indagato);
- i dati di ingresso devono essere precisi ed accurati.

Modello ISOSOURCE

Il modello ISOSOURCE si basa sulla costruzione di un dominio isotopico entro cui devono cadere i dati isotopici dei campioni da apporzionare.

I vari passaggi di calcolo sono:

- generazione di combinazioni numeriche di potenziali distribuzioni percentuali applicando un incremento percentuale per i vari contributi. In generale, l'incremento percentuale può variare da 0,5 % a 2 %; un incremento pari all'1% è considerato il migliore (se si tiene conto di 3 o 4 sorgenti con due isotopi). Esso rappresenta il livello di precisione per elaborare le varie combinazioni; un numero elevato di sorgenti fa aumentare in modo esponenziale il numero di possibili combinazioni numeriche e quindi può risultare sufficiente fissarlo pari al 2 %;
- applicazione delle combinazioni generate all'equazione di bilancio di massa isotopica;
- confronto della stima ottenuta dal calcolo combinatorio con la misura isotopica del campione; se la stima risulta uguale o vicino alla misura (entro una tolleranza del bilancio di massa dello 0,1 ‰), essa viene assunta come potenziale soluzione; la tolleranza del bilancio di massa può essere scelta tra $\pm 0,05$ ‰, $\pm 0,1$ ‰ e $\pm 0,2$ ‰;
- trattazione statistica di tutte le soluzioni probabili; vengono cioè calcolati i principali descrittori statistici, la frequenza di ciascuna combinazione, ecc. Generalmente il massimo (MAX) e il minimo (MIN) di ciascuna fonte delimitano l'intervallo del potenziale contributo della fonte al campione; tenendo però in considerazione che il massimo ed il minimo sono altamente sensibili alle code di distribuzione di frequenza, si preferisce definire l'intervallo di variazione con i percentili 1 e 99.

Per le elaborazioni effettuate in questo studio sono stati fissati un incremento pari a 1 % e una tolleranza del bilancio di massa pari a 0,1 ‰.

Il modello ISOSOURCE è caratterizzato da alcune criticità di elaborazione:

- non è in grado di stimare il contributo tenendo conto della varianza dei domini isotopici delle sorgenti. E' sempre necessario costruire a priori un poligono, costituito da punti ricadenti nei domini isotopici delle sorgenti, entro il quale ricadano i campioni da caratterizzare in termini di apporzionamento delle sorgenti stesse (Figura 5);
- non è in grado di introdurre informazioni a priori inerenti la probabile distribuzione percentuale (peso probabile di ciascun contributo alla miscela);
- non è in grado di elaborare i fattori di frazionamento isotopico che possono influenzare i domini delle sorgenti nel mixing. Tali fattori sono imputabili alle reazioni chimiche e ai processi di distribuzione nell'ambiente a cui le sorgenti possono partecipare. Per i dati raccolti non è stato possibile determinare tali fattori di frazionamento.

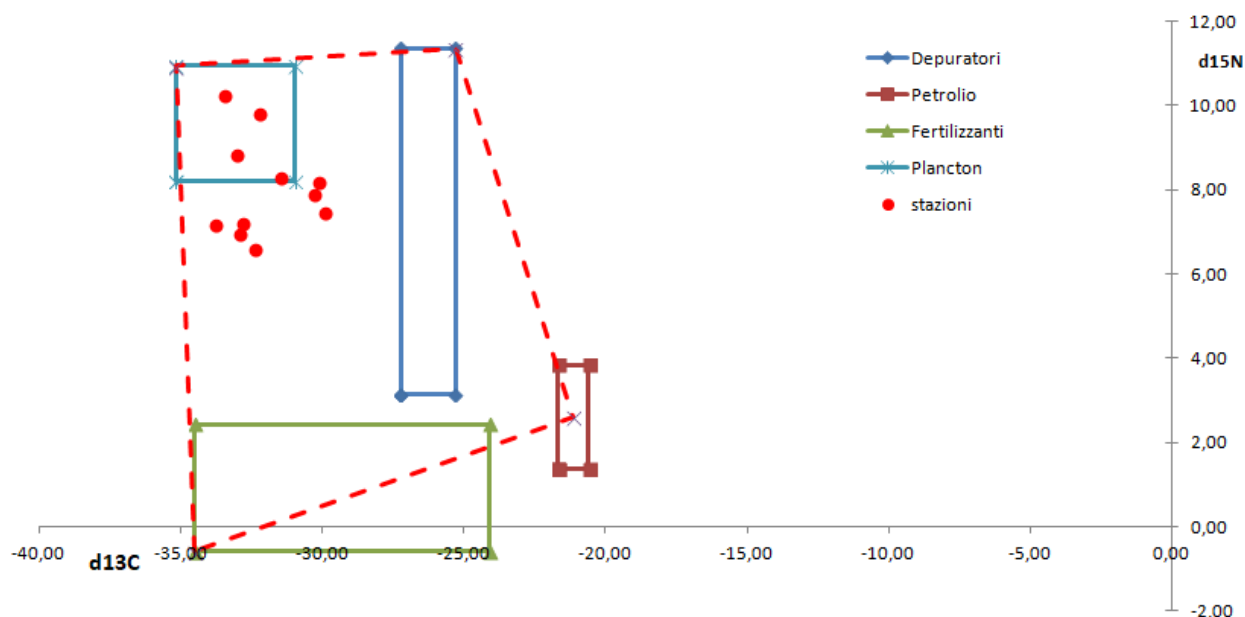


Figura 5: Rappresentazione del poligono (linea rossa tratteggiata) costruito per l'elaborazione dei dati relativi al particolato nell'Invaso (pallini rossi).

Modello SIAR

Il modello SIAR (Parnell, 2008; Parnell et al., 2010) è basato sul calcolo del sistema indeterminato di equazioni lineari mediante l'utilizzo di tecniche di statistica Bayesiana avanzata al fine di identificare i contributi proporzionali delle varie sorgenti potenziali identificate dal modello concettuale. I modelli Bayesiani restituiscono i valori dei contributi proporzionali sotto forma di distribuzione di probabilità (descrittori di tendenza centrale e intervalli di fiducia) (Moore et al., 2006; Moore and Semmens, 2008; Jackson et al., 2009; Parnell et al., 2010; Fry, 2013). Il software è liberamente accessibile on-line (<http://cran.r-project.org/web/packages/siar/index.html>).

Il modello SIAR è:

- in grado di stimare il contributo tenendo conto della varianza dei domini isotopici delle sorgenti;
- in grado di introdurre a priori informazioni inerenti la probabile distribuzione percentuale (peso probabile di ciascun contributo alla miscela);
- in grado di elaborare i fattori di frazionamento isotopico che possono influenzare i domini delle sorgenti nel mixing.

Tuttavia, la maggiore criticità di calcolo evidenziata dal modello SIAR è dovuta al fatto che la miscela da caratterizzare in termini di apporzionamento delle sorgenti deve essere rappresentata da un numero sufficiente di dati; maggiore è il numero dei dati, migliore è la stima dei contributi proporzionali.

Pertanto è stato necessario operare un accorpamento delle stazioni al fine di ottenere la numerosità campionaria sufficiente a rendere significativi i risultati della distribuzione degli input sulla matrice analizzata.

L'accorpamento è stato effettuato sulla base dei seguenti criteri:

- particolare: è stato effettuato l'accorpamento dei campioni non tenendo conto della variabilità stagionale (cioè unendo i dati di anni diversi);
- sedimenti fluviali: è stato effettuato l'accorpamento non tenendo conto della variabilità stagionale e sono state accorpate le stazioni in funzione della distribuzione territoriale nel bacino idrografico (Figura 6). In particolare, sono state accorpate le stazioni:
 - o primo gruppo: Va03 e Va06;
 - o secondo gruppo: Va04, Va05, Va07, Va19;
 - o terzo gruppo: Va08, Va09 e Va10;
 - o quarto gruppo: Va22 e Va23;
 - o le stazioni Va02 e Va11, non essendo associabili a nessuno dei raggruppamenti, non sono state inserite nel modello.

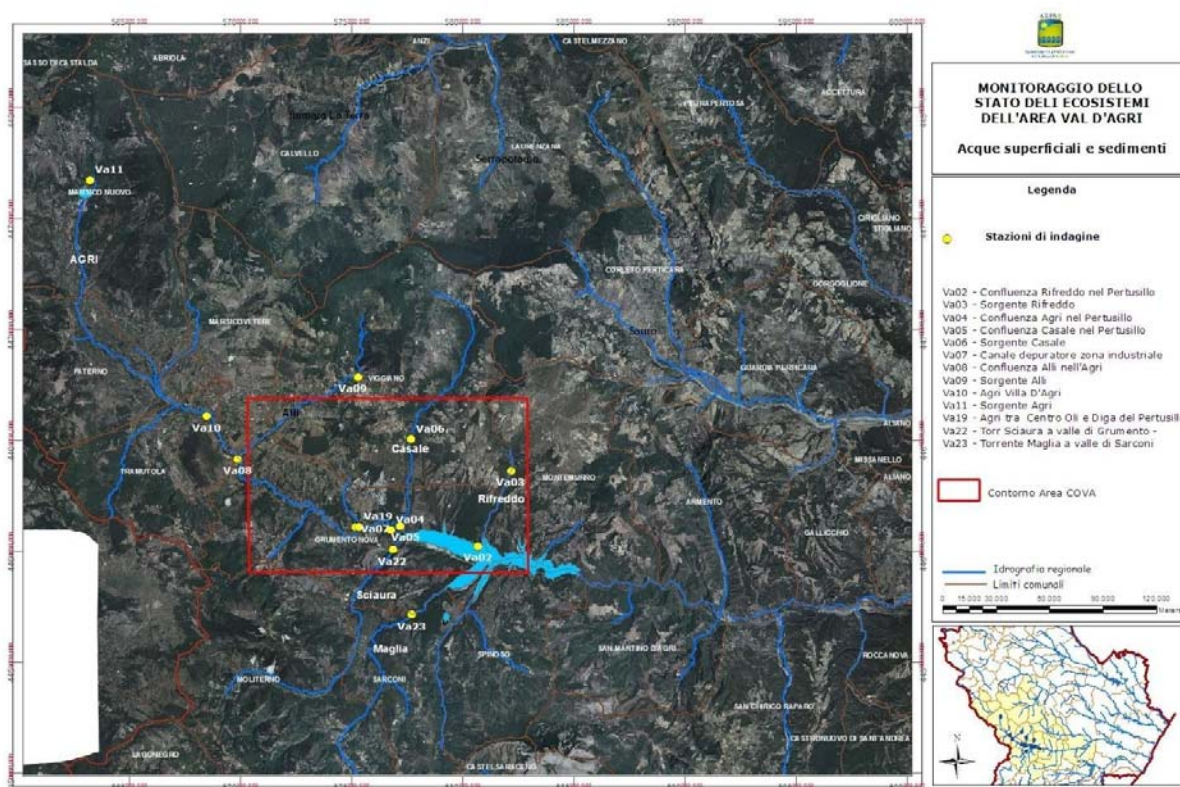


Figura 6: Mappa di distribuzione delle stazioni di monitoraggio nell'area della Val d'Agri relativo ai sedimenti forniti da ARPAB

- sedimenti invasivo: sono stati accorpate i sedimenti superficiali campionati da ISPRA con quelli profondi rispettivamente alle stazioni 11, 8, 2, 6 campionati da ARPAB. E' stato inoltre effettuato l'accorpamento non tenendo conto della variabilità stagionale (Figura 7).

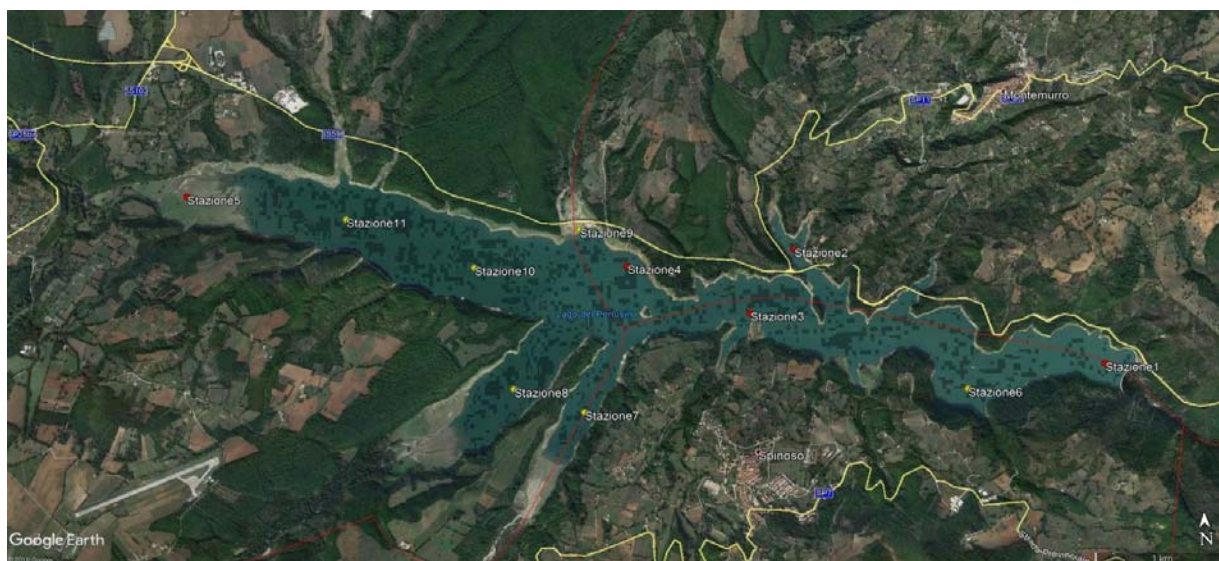


Figura 7: Posizionamento delle 11 stazioni sull’invaso del Pertusillo.

Elaborazione isotopica del particolato in fase acquosa

Nel caso dei campioni del particolato in fase acquosa dell’invaso è stata effettuata l’elaborazione isotopica sia mediante il modello ISOSOURCE che mediante il modello SIAR. Operando un confronto statistico dei risultati ottenuti dai due diversi tipi di elaborazione è stata valutata la presenza di differenze statisticamente significative tra i due modelli al fine di verificare se, in assenza di particolari forzanti di calcolo, sia indifferente la scelta del modello da applicare.

Nel caso del particolato le fonti considerate hanno tutte la stessa probabilità di contribuire alla miscela e per tale motivo è utilizzabile anche il modello ISOSOURCE.

I risultati ottenuti dall’applicazione del modello ISOSOURCE e del modello SIAR sono riportati nella Tabella 11.

Tabella 11: Risultati relativi al contributo percentuale espresso come media e tra parentesi deviazione standard delle sorgenti incidenti sul particolato (elaborazione ISOSOURCE in marrone e SIAR in giallo)

Stazioni	ISOSOURCE				SIAR			
	Media (Deviazione standard) (%)				Media (Deviazione standard) (%)			
	Depuratori	Petrolio	Fert. Minerali	Plancton	Depuratori	Petrolio	Fert. Minerali	Plancton
staz 1	27 (14)	17 (10)	13 (8)	44 (11)	21 (13)	7 (6)	11 (9)	61 (12)
staz 2	20 (6)	7 (4)	5 (3)	68 (5)	18 (12)	6 (5)	8 (7)	67 (11)
staz 3	18 (11)	13 (8)	14 (6)	54 (9)	9 (7)	5 (4)	10 (5)	75 (6)
staz 4	25 (14)	17 (10)	15 (8)	43 (12)	18 (12)	6 (5)	8 (7)	67 (11)
staz 5	26 (15)	19 (11)	18 (9)	38 (13)	22 (13)	8 (7)	17 (10)	52 (12)
staz 6	12 (4)	4 (3)	3 (2)	81 (3)	21 (13)	7 (6)	11 (9)	61 (12)
staz 7	10 (6)	8 (5)	13 (4)	69 (5)	9 (7)	5 (4)	10 (5)	75 (6)
staz 8	11 (6)	7 (5)	30 (4)	52 (5)	9 (7)	5 (4)	10 (5)	75 (6)
staz 9	6 (4)	4 (3)	30 (2)	60 (3)	18 (12)	6 (5)	8 (7)	67 (11)
staz 10	11 (7)	8 (5)	27 (4)	54 (6)	22 (13)	8 (7)	17 (10)	52 (12)
staz 11	13 (8)	9 (6)	32 (5)	46 (7)	22 (13)	8 (7)	17 (10)	52 (12)

L'analisi statistica basata sul confronto delle medie e sulla varianza non ha evidenziato differenze statisticamente significative tra i due modelli. Nella Figura 8 riportiamo la rappresentazione grafica dei risultati ottenuti mediante l'applicazione dei due modelli di mixing.

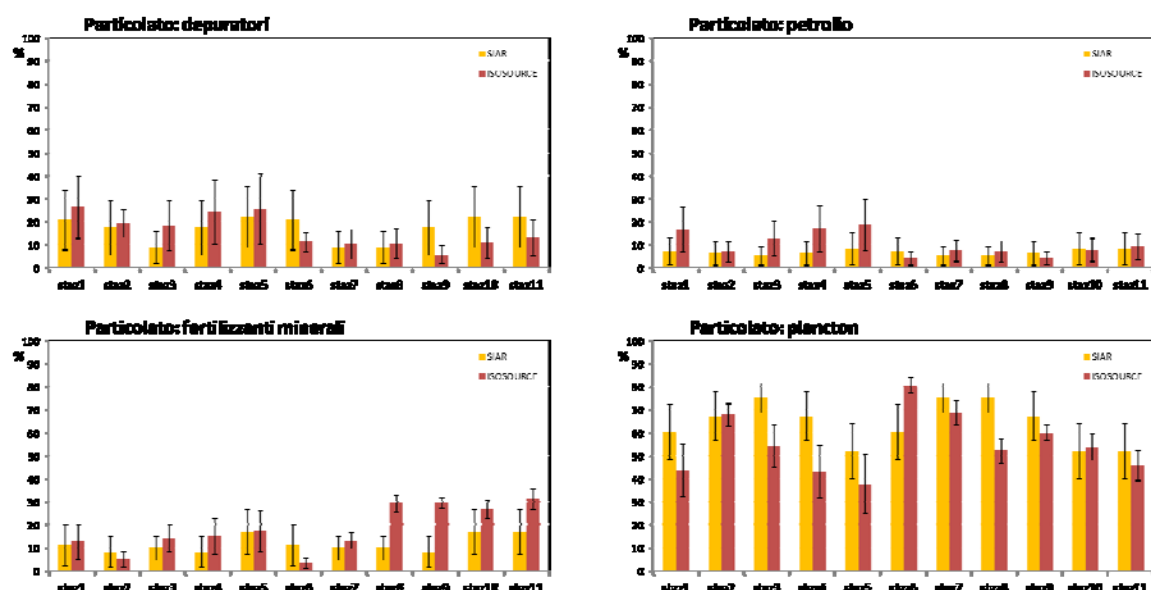


Figura 8: Rappresentazione grafica dei risultati relativi ai contributi percentuali elaborati mediante i due modelli di mixing ISOSOURCE (in marrone) e SIAR (in giallo).

I risultati ottenuti evidenziano che il particolato nelle acque dell'invaso è caratterizzato da una prevalenza di plancton, maggior contribuente alla matrice per tutte le stazioni, per entrambi i modelli di mixing. Seguono i contributi dovuti agli scarichi dei depuratori nelle stazioni 1, 2, 3, 4, 5, 6 in entrambi i modelli e dovuti ai fertilizzanti minerali nelle stazioni 7, 8, 9, 10, 11. Sembra trascurabile il contributo ascrivibile alle attività di estrazione petrolifera (prodotti petroliferi).

Abbiamo quindi effettuato una sorta di "validazione" dell'approccio isotopico, calcolando la frazione di sostanza organica particolata attribuibile ai prodotti petroliferi e mettendola in relazione con la concentrazione di idrocarburi totali determinati da ARPAB.

Per prima cosa la quantità in grammi di carbonio organico particolato è stata convertita in sostanza organica particolata mediante il coefficiente di Van Bemmelen (1,724) (Decreto Ministeriale 13/09/1999); dopodiché è stata calcolata la concentrazione minima e massima dei prodotti petroliferi ($\mu\text{g/l}$), applicando la percentuale minima e massima ottenuta mediante l'approccio isotopico alla concentrazione di sostanza organica particolata. I risultati ottenuti sono evidenziati nella Tabella 12.

Tabella 12: Concentrazioni minima e massima dei prodotti petroliferi ottenute mediante l'approccio isotopico e concentrazione degli idrocarburi totali ottenute mediante il metodo classico.

Stazioni	Prodotti petroliferi (mediante approccio isotopico)		Idrocarburi totali (µg/l)	
	MIN (µg/l)	MAX (µg/l)	MIN (µg/l)	MAX (µg/l)
staz 1	50	191	25	75
staz 2	35	146	25	75
staz 3	75	311	25	75
staz 4	71	286	25	75
staz 5	120	470	25	75
staz 6	16	80	25	75
staz 7	46	194	25	75
staz 8	38	168	25	75
staz 9	13	60	25	75
staz 10	42	179	25	75
staz 11	43	181	25	75

Tenuto conto che quando si parla di idrocarburi (o prodotti petroliferi) ci si deve necessariamente riferire ad una miscela complessa di composti chimici organici e che proprio per questa complessità ed indeterminatezza non è detto che cambiando metodo di determinazione si vadano ad analizzare esattamente le stesse componenti, risulta molto significativa la comparazione tra i metodi in quanto l'ordine di grandezza ottenuto è praticamente lo stesso. Infatti, in molte stazioni l'intervallo di concentrazione ottenuto mediante l'approccio isotopico contiene il dato determinato con il metodo diretto, anche se in alcuni casi la stima isotopica risulta eccessiva rispetto all'analisi diretta (in rosso nella Tabella 12).

Elaborazione isotopica nei sedimenti dell'invaso e fluviali

Nel caso delle elaborazioni dei sedimenti è stato necessario tenere in considerazione che la sostanza organica sedimentaria è composta da una elevata percentuale di sostanza umica. E' noto infatti come la sostanza organica sedimentaria sia composta in prevalenza dalle sostanze umiche.

Per valutare il contributo medio di sostanza umica in termini di carbonio nei sedimenti si è analizzata la componente umica (in particolare acidi umici ed umina) nei sedimenti prelevati nel 2017 nelle stazioni 1, 2, 3, 4, 5. Il contenuto percentuale delle sostanze umiche è riportato nella Tabella 13.

Tabella 13: Contenuto percentuale delle sostanze umiche estratte dai campioni di sedimento dell'invaso (anno 2017)

Sedimenti 2017	Sost. Umiche (%)
staz 1	81
staz 2	71
staz 3	37
staz 4	71
staz 5	45

Sulla base dei risultati ottenuti è stato definito un potenziale contributo medio di sostanza umica sedimentaria pari al 70 % ($\pm 20\%$).

Tale valore è stato utilizzato per fare un'ipotesi della probabile distribuzione percentuale. Nel caso del modello SIAR è infatti possibile inserire questo "peso a priori" al fine di tenere in considerazione tutte le informazioni che si hanno circa il contributo delle sorgenti, mentre nel modello ISOSOURCE questo tipo di calcolo non è possibile e per tale ragione nel caso dei sedimenti si è utilizzato solo il modello SIAR.

Il modello SIAR restituisce i vari contributi come somma a 1; quindi nel caso delle sostanze umiche è stato assegnato un "peso a priori" pari a 0,7. Per le altre fonti, non avendo informazioni a priori, è stato ipotizzato un probabile contributo di ciascuna sorgente alla miscela pari a $(1-0,70)/N-1$ dove N è il numero di sorgenti identificate dal modello concettuale. Quindi nel caso dei sedimenti fluviali N=6, nel caso dei sedimenti dell'invaso N=5.

I risultati ottenuti per i sedimenti fluviali sono mostrati nella Tabella 14.

Tabella 14: Risultati relativi al contributo percentuale espresso come media e deviazione standard, tra parentesi, delle sorgenti incidenti sui sedimenti fluviali (*nd non determinato*).

Stazioni	Media (Deviazione standard) (%)					
	Depuratori	Petrolio	Fert. Minerali	Plancton	Zootecnia	Sost. umiche
Va 02	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Va 03	5 (4)	6 (5)	11 (8)	5 (3)	3 (2)	70 (9)
Va 04	6 (4)	4 (3)	8 (5)	16 (5)	3 (2)	63 (7)
Va 05	6 (4)	4 (3)	8 (5)	16 (5)	3 (2)	63 (7)
Va 06	5 (4)	6 (5)	11 (8)	5 (3)	3 (2)	70 (9)
Va 07	6 (4)	4 (3)	8 (5)	16 (5)	3 (2)	63 (7)
Va 08	5 (4)	4 (3)	11 (7)	12 (5)	2 (2)	66 (8)
Va 09	5 (4)	4 (3)	11 (7)	12 (5)	2 (2)	66 (8)
Va 10	5 (4)	4 (3)	11 (7)	12 (5)	2 (2)	66 (8)
Va 11	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Va 19	6 (4)	4 (3)	8 (5)	16 (5)	3 (2)	63 (7)
Va 22	6 (5)	4 (3)	9 (6)	10 (6)	4 (3)	67 (10)
Va 23	6 (5)	4 (3)	9 (6)	10 (6)	4 (3)	67 (10)

I risultati ottenuti mostrano che tra le fonti antropiche i fertilizzanti minerali hanno un contributo non trascurabile mentre i depuratori, i prodotti petroliferi e la zootecnia non sembrano essere fonti significative.

Tabella 15: Risultati relativi al contributo percentuale espresso come media e deviazione standard, tra parentesi, delle sorgenti incidenti sui sedimenti dell'invaso (*nd non determinato*)

Stazioni	Media (Deviazione standard) (%)				
	Depuratori	Petrolio	Sed.Fluviali	Particolato	Sost.umiche
staz 1	9 (8)	6 (6)	6 (6)	7 (7)	73 (12)
staz 2	13 (9)	3 (3)	6 (6)	23 (8)	55 (12)
staz 3	22 (15)	12 (8)	4 (5)	6 (6)	55 (14)
staz 4	29 (16)	14 (9)	4 (4)	7 (7)	47 (13)
staz 5	20 (14)	18 (9)	4 (4)	6 (6)	52 (13)
staz 6	5 (6)	2 (2)	5 (6)	32 (8)	55 (9)
staz 7	7 (7)	5 (5)	6 (6)	10 (9)	72 (12)
staz 8	8 (6)	3 (3)	7 (7)	18 (8)	64 (10)
staz 9	nd	nd	nd	nd	nd
staz 10	7 (7)	5 (5)	6 (6)	10 (9)	72 (12)
staz 11	8 (6)	3 (3)	8 (7)	22 (8)	59 (11)

Nel caso dei sedimenti dell'invaso, invece, i risultati ottenuti (Tabella 15) evidenziano un apporto degli scarichi dei depuratori nelle stazioni 3, 4, 5 e la presenza di un piccolo contributo di prodotti petroliferi nelle medesime stazioni.

Conclusioni

In conclusione, nell'intero bacino idrografico i risultati evidenziano che il principale contributo alla sostanza organica circolante è ascrivibile a fonti naturali quali plancton e sostanze umiche.

In particolare nel caso del particolato è il plancton il principale contribuente al bulk organico (vedi Tabella 11 e Figura 5) mentre nel caso dei sedimenti la sostanza umica è la componente che descrive in misura maggiore la sostanza organica.

Per quanto riguarda le fonti antropiche, nel caso del particolato nelle acque dell'invaso, si evidenzia un contributo non trascurabile degli scarichi dei depuratori e dei fertilizzanti minerali in tutti i punti indagati.

Bibliografia

Berto, D., Calace, N., Rampazzo, F., Saccomandi, F., *Isotopi: dalla teoria alla pratica*, ISPRA, Quaderni – Laboratorio 2/2018.

Decreto Ministeriale del 13/09/1999. Approvazione dei “*Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo*”.

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

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

Maillard, L.C., 1911. *Condensation des acides amines en presence de la glycerine: Cycloglycylglycine et polypeptides*. C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. 153, 1078-1080.

Moore, J.W., Semmens, B.X., 2008. *Incorporating uncertainty and prior information into stable isotope mixing models*. Ecol. Lett. 11, 470–480.

Moore, K.B., Ekwurzel, B., Esser, B.K., Bryant Hudson, G., Moran, J.E., 2006. *Sources of ground water nitrate revealed using residence time and isotope methods*. Appl. Geochem. 21, 1016–1029.

Parnell, A., Jackson, A., 2008. SIAR: *Stable isotope analysis in R* Available from: <http://cran.r-project.org/web/packages/siar/index.html>

Parnell, A.C., Inger, R., Bearhop, S., and Jackson, A.L., 2010. *Source partitioning using stable isotopes: Coping with too much variation*. PLoS ONE 5(3):E9672.

Waksman S.A., 1932. *Humus*, Wiley, Baltimore.