

# Studio dell'origine dei nitrati nelle acque sotterranee piemontesi mediante gli isotopi dell'azoto

Manuela Lasagna<sup>1</sup>, Domenico Antonio De Luca<sup>2</sup>, Elisa Sacchi<sup>3</sup>, Sabrina Bonetto<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Autore corrispondente. Dipartimento di Scienze della Terra – Università di Torino, Via Valperga Caluso 35, 10125 Torino (TO) – tel. 0116705137, fax 0116705171, cell. 3284155324, e-mail: manuela.lasagna@unito.it

<sup>2</sup>Dipartimento di Scienze della Terra – Università di Torino, domenico.deluca@unito.it

<sup>3</sup>Dipartimento di Scienze della Terra - Università degli Studi di Pavia, Via Ferrata 1, 27100 Pavia (PV)

<sup>4</sup>Dipartimento di Ingegneria del Territorio, dell'Ambiente e delle Geotecnologie (DITAG) - Politecnico di Torino - Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino (TO)

## *Study of nitrate origin in Piemonte groundwater using nitrogen isotopes*

**ABSTRACT:** Isotopic techniques, using nitrogen and oxygen isotopes, are useful to understand the origin of the nitrate contamination and to recognize denitrification phenomena. A study on nitrate contamination in groundwater was conducted using these techniques in Piemonte plain (Northern Italy); in particular groundwater was sampled in two area between Turin and Cuneo. Nitrate were interpreted as the associated input of synthetic fertilisers and manure or septic tank effluents. Moreover, denitrification phenomena were estimated and their relevance was evaluated.

**Key terms:** nitrate, nitrogen and oxygen isotopes, groundwater, denitrification, synthetic fertilizers, manure

**Termini chiave:** nitrati, isotopi dell'ossigeno e dell'azoto, acque sotterranee, denitrificazione, fertilizzanti sintetici, concimi organici

## **Riassunto**

Le tecniche isotopiche, in particolare l'utilizzo congiunto degli isotopi dell'azoto e dell'ossigeno nella molecola di nitrato, possono contribuire a determinare gli apporti legati a differenti sorgenti di nitrati e a riconoscere e valutare l'impatto della denitrificazione.

A tal fine gli isotopi dell'azoto e dell'ossigeno sono stati utilizzati in uno studio della contaminazione da nitrati nella pianura torinese-cuneese. I nitrati nelle acque sotterranee campionate in corrispondenza a due aree campione (Area di Racconigi e Area dell'Altipiano di Poirino) sono stati interpretati come il contributo congiunto di apporti da fertilizzanti sintetici mineralizzati e da concimi organici/fosse biologiche. Inoltre sono stati verificati fenomeni di denitrificazione in atto e ne è stata valutata l'entità.

## **1. Introduzione**

Il problema della contaminazione da nitrati nelle acque sotterranee sta assumendo in questi ultimi anni dimensioni ragguardevoli. In moltissime realtà agricole e non solo, a livello nazionale e internazionale, sono state evidenziate negli acquiferi non confinati molte situazioni di contaminazione delle acque sotterranee ad opera dei nitrati.

Tuttavia non è sempre facile individuare l'origine di tale contaminazione, in modo tale da realizzare adeguati interventi di attenuazione della stessa.

Recenti studi (Clark e Fritz, 1997; Kendall, 1998) hanno dimostrato che una caratterizzazione isotopica dei nitrati è in grado di distinguere le diverse origini di tale composto. In particolare, l'utilizzo congiunto dell'analisi isotopica dell'ossigeno e dell'azoto è in grado di distinguere i nitrati provenienti da concimi sintetici da quelli originati dalla materia organica naturale del suolo, da quelli ancora provenienti da reflui zootecnici, fosse settiche e reticoli fognari perdenti. Inoltre, la composizione isotopica dell'ossigeno della molecola di nitrato consente di evidenziare fenomeni di nitrificazione e denitrificazione, e di distinguere un nitrato derivante da concime organico da uno proveniente da fertilizzanti sintetici parzialmente denitrificati. Questa distinzione è fondamentale in quanto la denitrificazione costituisce uno dei fenomeni di autodepurazione dell'acquifero, che provoca una riduzione sia della massa sia della concentrazione dell'inquinante.

Nell'ambito di uno studio più generale sulla contaminazione da nitrati in falda della pianura Piemontese (Lasagna, 2005), sono stati selezionati due settori caratterizzati da alte concentrazioni di nitrati nelle acque sotterranee dell'acquifero a superficie libera, per tentare l'individuazione dell'origine della contaminazione tramite le tecniche isotopiche.

## **2. Area di studio**

Le aree di studio sono ubicate nella pianura torinese-cuneese, in Piemonte; tale settore di pianura è delimitato ad

ovest dai massicci cristallini delle Alpi e ad est dalla Collina di Torino, dalle Langhe e dal Monferrato.

In dettaglio sono stati analizzati due settori di pianura caratterizzati da alte concentrazioni di nitrati nelle acque sotterranee dell'acquifero a superficie libera. Un settore è ubicato in Provincia di Torino e comprende i Comuni di Poirino, Santena e Chieri. La seconda area è situata in Provincia di Cuneo ed include parzialmente i Comuni di Racconigi, Cavallermaggiore e Marene. Per semplicità verranno di seguito nominati come Area dell'Altipiano di Poirino e Area di Racconigi (Fig. 1).

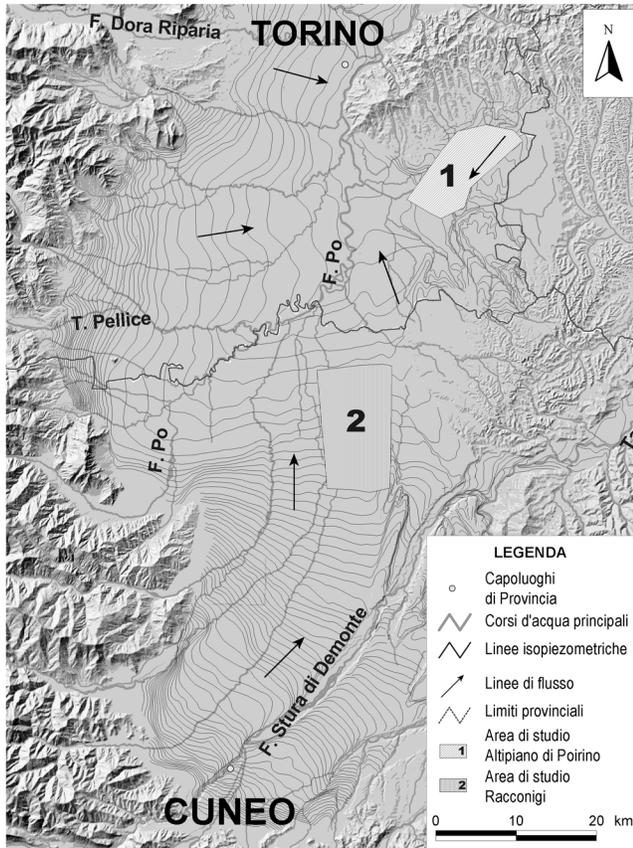


Fig. 1: Ubicazione dei settori in cui sono stati eseguiti studi isotopici dei nitrati presenti nelle acque sotterranee. *Areas of isotopic studies.*

Entrambe le aree risultano intensamente coltivate e caratterizzate dalla presenza di cascine e allevamenti, con conseguente produzione e spandimento di importanti quantità di reflui zootecnici e concimi organici al suolo; inoltre risulta frequente il mancato allacciamento alla rete fognaria e la presenza, quindi, di pozzi perdenti che disperdono i reflui direttamente nel sottosuolo.

Per quanto concerne il sito ubicato sull'Altipiano di Poirino, l'uso del suolo è a seminativi e prati avvicendati; talora sono presenti seminativi a mais e grano. L'area di Racconigi è invece coltivata prevalentemente a mais e grano.

Da un punto di vista geoidrologico e litostratigrafico, la pianura torinese-cuneese può essere suddivisa in un serie di complessi a comportamento omogeneo, rappresentati, dall'alto verso il basso, da: un Complesso Fluviale costituito da sedimenti alluvionali grossolani del Quaternario superiore, ospitanti una falda a superficie libera; un complesso Villafranchiano, costituito da alternanze di depositi fluviali, in genere grossolani e permeabili, e depositi palustri-lacustri, e contenente un sistema multifalde in pressione; un Complesso Pliocenico costituito da depositi sabbiosi marini in facies astiana, contenenti una falda idrica in pressione; un Complesso Prepliocenico costituito da depositi marini a prevalente composizione fine, impermeabili o localmente permeabili per fessurazione; un Complesso Cristallino del Rilievo Alpino caratterizzato da rocce cristalline impermeabili o poco permeabili per fessurazione e rocce calcaree con possibile presenza di circuiti carsici.

La pianura torinese-cuneese rappresenta un serbatoio idrico di grande importanza regionale.

La morfologia della falda superficiale nella pianura torinese-cuneese segue generalmente l'andamento della superficie topografica. Il Fiume Po ha una forte azione drenante e rappresenta il recapito regionale della falda. La ricarica della falda a superficie libera avviene sia direttamente dalle piogge, sia attraverso l'alimentazione proveniente dalle perdite dei corsi d'acqua naturali o dei canali di irrigazione.

Il flusso della falda superficiale assume una direzione da ovest verso est nel settore centro-meridionale della pianura torinese; sull'altipiano di Poirino l'andamento della superficie piezometrica è fortemente condizionata dalla morfologia e dalla presenza di incisioni dei corsi d'acqua che svolgono un'azione drenante nei confronti della falda. In corrispondenza degli alti morfologici si allungano, invece, spartiacque sotterranei. Le linee di flusso presentano un andamento centripeto verso ovest. Più a sud, in Provincia di Cuneo, la falda superficiale mostra una direzione generale di deflusso da sud-ovest verso nord-est nella parte centro meridionale dell'area, e da sud verso nord nel settore settentrionale.

### 3. Campionamento della falda a superficie libera

In entrambe le aree in esame sono stati selezionati 6 punti di captazione (pozzi privati), nei quali nel mese di maggio 2005 è stato eseguito il campionamento delle acque sotterranee.

Su tali campioni sono state condotte le analisi degli ioni maggior, in particolare di nitrati e solfati, e i rapporti isotopici  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  (Tab. 1). Quasi tutti i campioni mostrano elevatissimi livelli di contaminazione, che superano talvolta di quattro volte il limite di potabilità delle acque.

Tab. 1: Analisi chimica di nitrati e solfati nelle acque sotterranee e rapporti isotopici  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ .

*Chemical analyses of nitrate, sulfate,  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  in groundwater.*

Cam pione	Profondità pozzo (m)	Nitrati (mg/l)	Solfati (mg/l)	$\delta^{15}\text{N}$ vs AIR	$\delta^{18}\text{O}$ vs SMOW
P1	5.0	206.4	103.6	7.31	9.3
P2	2.3	153.0	111.8	6.26	8.8
P3	6.0	71.6	50.5	7.31	10.5
P4	17.0	77.1	72.8	12.14	13.7
P5	10.0	32.5	14.5	5.90	12.1
P6	10.0	114.5	71.0	16.66	14.7
RA1	25.0	112.0	123.2	7.64	10.5
RA2	15.0	81.2	100.8	8.18	11.4
RA3	20.0	94.4	121.4	7.99	12.2
RA4	10.0	132.5	112.8	7.83	8.3
RA5	9.0	96.3	128.0	11.29	10.6
RA6	8.0	100.7	127.6	8.45	6.5

Ad eccezione di alcuni campioni con  $\delta^{15}\text{N}$  caratterizzati da valori più elevati ( $\delta^{15}\text{N} = 12.14, 16.66$  e  $11.29\text{‰}$ ), il  $\delta^{15}\text{N}$  generalmente rilevato è compreso all'interno di un piccolo intervallo di valori ( $5.9 - 8.4\text{‰}$ ).

Nell'area dell'altipiano di Poirino i valori di  $\delta^{15}\text{N}$  sono compresi tra  $5.90$  e  $16.66\text{‰}$  (media:  $9.2$ ; deviazione standard:  $4.3\text{‰}$ ) mentre a Racconigi i  $\delta^{15}\text{N}$  ricadono nel range  $7.64 - 11.29\text{‰}$  (media:  $8.56$ ; deviazione standard:  $1.3\text{‰}$ ). I  $\delta^{18}\text{O}$  sono invece compresi tra  $6.5$  e  $13.7\text{‰}$ .

#### 4. Risultati delle analisi isotopiche

##### 4.1 Area dell'Altipiano di Poirino

Lo schema di Fig. 2 evidenzia la distribuzione dei nitrati e del rapporto isotopico  $\delta^{15}\text{N}$  in una porzione dell'Altipiano di Poirino; in particolare sono state rilevate, generalmente, concentrazioni più elevate di nitrati nelle zone più a valle da un punto di vista idrogeologico, rispetto ai punti ubicati più lontano dal Torrente Banna, recapito della falda. Tale arricchimento potrebbe essere connesso al sommarsi progressivo di apporti di nitrati nelle acque sotterranee.

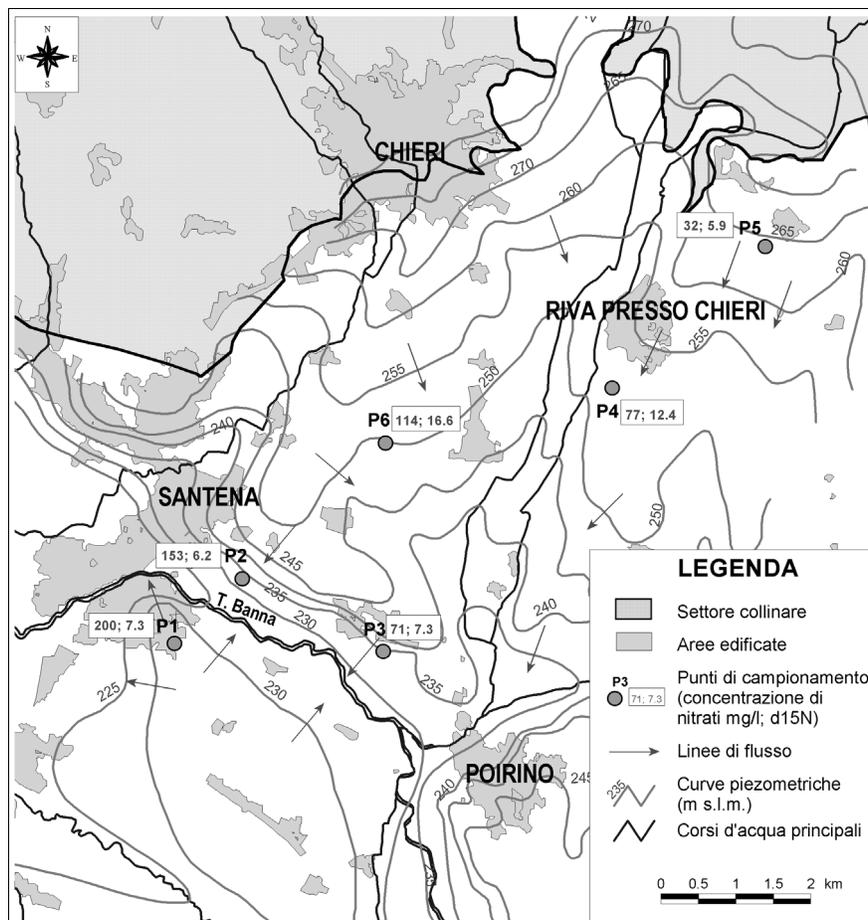


Fig. 2: Schema dell'ubicazione dei punti di campionamento, con indicazione della concentrazione dei nitrati e del rapporto isotopico  $\delta^{15}\text{N}$  nell'area dell'altipiano di Poirino.

*Location of sampling points in the "Altipiano di Poirino" area with the indication of nitrate concentration and isotopic composition ( $\delta^{15}\text{N}$ ).*

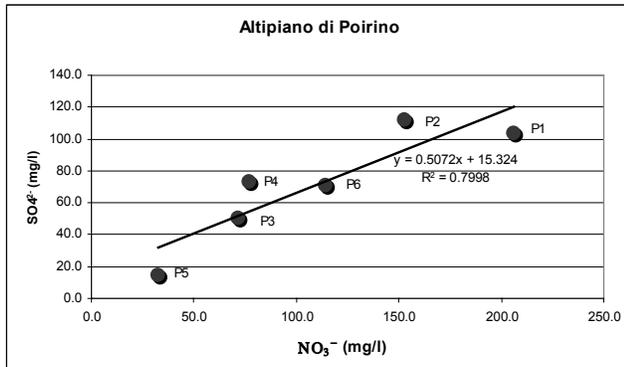


Fig. 3: Diagramma di correlazione tra nitrati e solfati.  
Correlation diagram between nitrate and sulphate.

In effetti, tale ipotesi sembra confermata dal diagramma

di correlazione tra nitrati e solfati (Fig. 3) in cui gli ioni risultano correlati positivamente; tale correlazione diretta è verosimilmente attribuibile ad una progressiva contaminazione della falda da monte verso valle.

La maggior parte delle acque campionate (P1, P2, P3, P5) mostra una composizione isotopica tipica della materia organica del suolo. Tuttavia, le elevate concentrazioni di nitrati presenti nelle acque, variabili tra 32 e 206 mg/l, non sono riconducibili esclusivamente a tale origine. I campioni P4 e P6 presentano una composizione isotopica  $\delta^{15}\text{N}$  differente.

Mediante il diagramma di correlazione tra  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  (Fig. 4), è stato possibile stabilire l'origine dei nitrati rilevati nelle acque sotterranee. In particolare, i nitrati presenti nelle acque sotterranee sono stati interpretati come il contributo congiunto di apporti da fertilizzanti sintetici mineralizzati e da concimi organici/fosse biologiche.

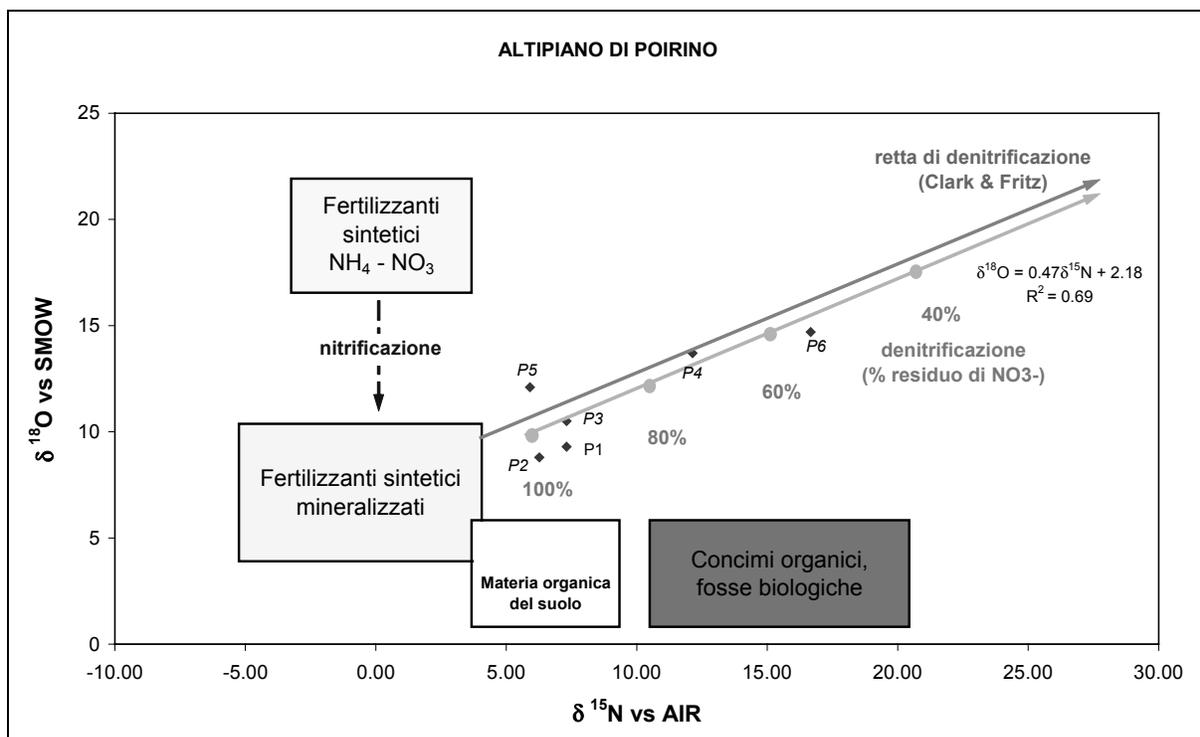


Fig. 4: Diagramma di correlazione tra  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  nei campioni di acqua sotterranea prelevati sull'altipiano di Poirino (modificato da Clark e Fritz, 1997); l'arricchimento in  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  è una indicazione del processo di denitrificazione.

Correlation diagram between  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in the "Altipiano di Poirino" area groundwater (modified after Clark and Fritz, 1997).

Le acque campionate, inoltre, risultano disposte sul diagramma di Clark e Fritz (1997) secondo una retta parallela alla retta di denitrificazione evidenziata dagli Autori, ad indicare un possibile processo di denitrificazione in atto, a partire da campioni con composizione isotopica simile a quella mostrata dai campioni P2 e P5 (percentuale residuo di  $\text{NO}_3^-$  non denitrificato = 100%). I campioni maggiormente denitrificati sono P4 e P6, con percentuale di nitrati denitrificati rispettivamente corrispondente al 25 e

45% rispetto alla concentrazione di origine (percentuale residua di nitrati non denitrificati pari al 75 e 55%).

Poiché i fenomeni di denitrificazione sono accompagnati da una progressiva diminuzione del rapporto  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  e da un aumento di  $\delta^{15}\text{N}$ , l'utilizzo del diagramma di correlazione tra  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  (Fig. 5) per i campioni di acqua analizzati ha consentito di confermare l'ipotesi della presenza di un fenomeno di denitrificazione in atto.

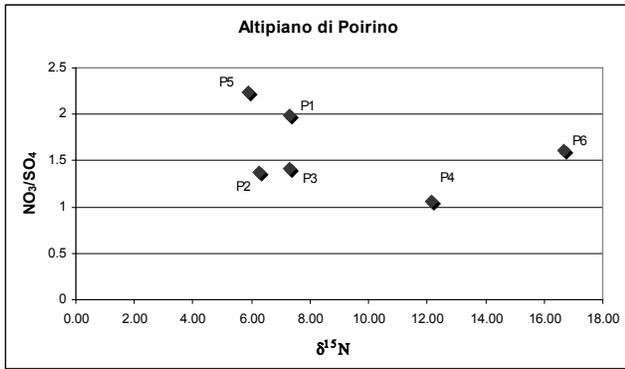


Fig. 5: Diagramma di correlazione tra  $\delta^{15}N$  e  $NO_3/SO_4$ .  
Correlation diagram between  $\delta^{15}N$  and  $NO_3/SO_4$ .

#### 4.2 Area di Racconigi

Nell'area di Racconigi i punti di campionamento delle acque sotterranee sono stati distribuiti lungo un'ipotetica linea di flusso, in modo tale da valutare la presenza di fenomeni di accumulo dei nitrati in falda.

Il settore analizzato di pianura cuneese mostra una maggiore uniformità rispetto alla porzione studiata dell'Altipiano di Poirino, sia per quanto concerne le concentrazioni di nitrati misurate nelle acque sotterranee, variabili tra 80 e 130 mg/l, sia riguardo la composizione isotopica dei nitrati (Fig. 6).

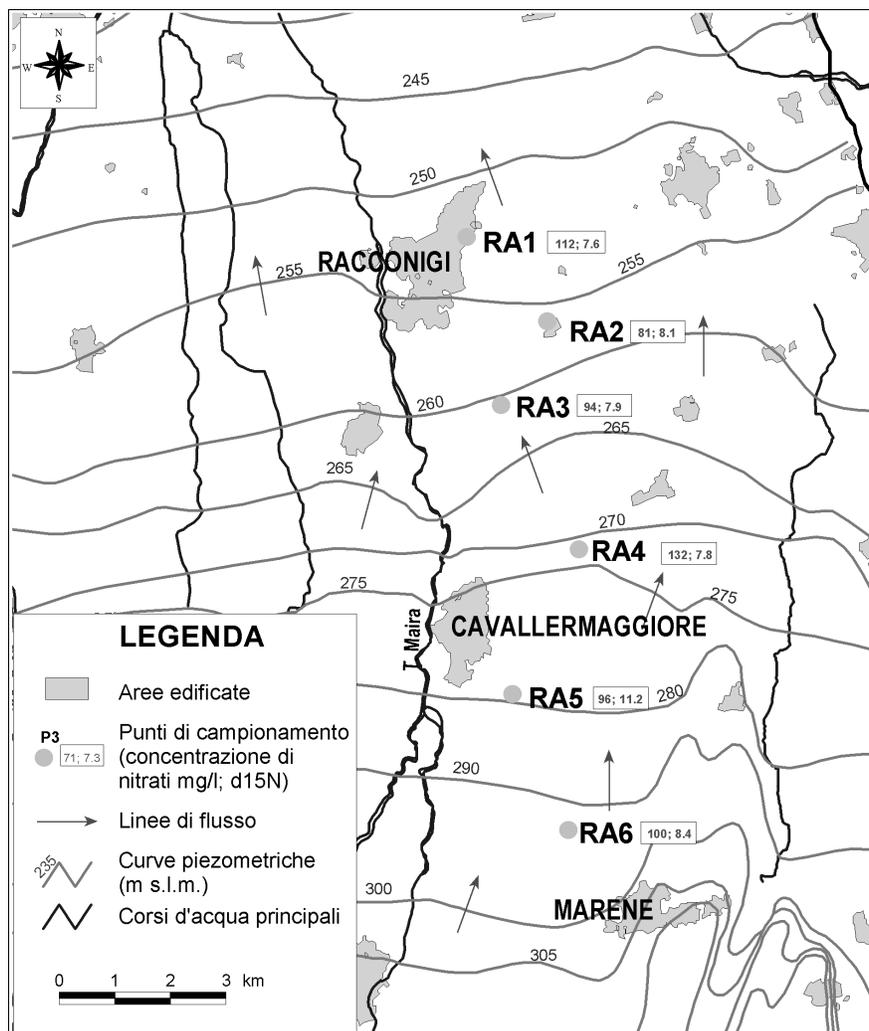


Fig. 6: Schema dell'ubicazione dei punti di campionamento, con indicazione della concentrazione dei nitrati e del rapporto isotopico  $\delta^{15}N$  nell'area di Racconigi.

Location of sampling points in the "Racconigi" area, with the indication of nitrate concentration and isotopic composition ( $\delta^{15}N$ ).

Il diagramma di correlazione nitrati-solfati (Fig. 7) non evidenzia una relazione diretta tra i due parametri, il cui

range di variazione è comunque piuttosto ristretto. In tale contesto, quindi, è ragionevole ammettere la presenza di una

contaminazione diffusa da nitrati nelle acque sotterranee, già presente in falda nei punti di campionamento a monte e persistente in tutta l'area analizzata; solo occasionalmente, verosimilmente a causa di apporti maggiori di composti azotati, tale concentrazione risulta accresciuta.

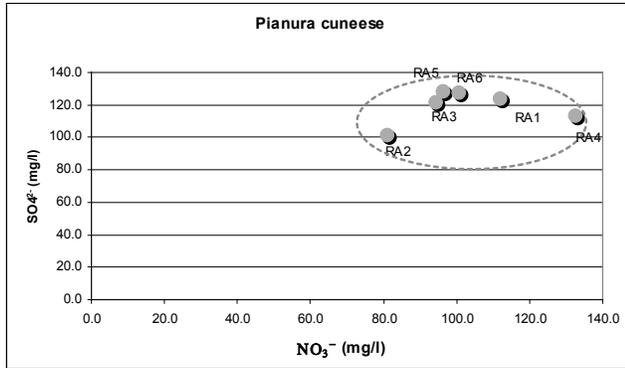


Fig. 7: Diagramma di correlazione tra nitrati e solfati. *Correlation diagram between nitrate and sulphate.*

La situazione descritta è in linea con l'attuale uso del suolo di questa porzione di pianura, intensamente coltivata a mais e grano per tutta la sua estensione.

I solfati nelle acque sotterranee, costanti nel range tra 100 e 140 mg/l, invece, possono attribuirsi verosimilmente al cachet chimico naturale delle acque nella zona in esame, le cui concentrazioni sono localmente accresciute ad opera dei fenomeni di fertilizzazione del suolo.

I campioni prelevati nella pianura cuneese, ad eccezione di RA5, mostrano una composizione isotopica tipica della mineralizzazione della materia organica del suolo. Tuttavia, così come per il sito ubicato nell'Altipiano di Poirino, le elevate concentrazioni di nitrati nelle acque portano ad escludere tale fonte di nitrati come primaria, e a ricondurre l'origine dei nitrati presenti in tali acque come il contributo congiunto di apporti da fertilizzanti sintetici mineralizzati e da concimi organici/fosse biologiche.

Sia le concentrazioni dei nitrati sia i segnali isotopici (Fig. 8) evidenziano l'assenza di fenomeni di denitrificazione in atto nella maggior parte dei campioni di acqua sotterranea.

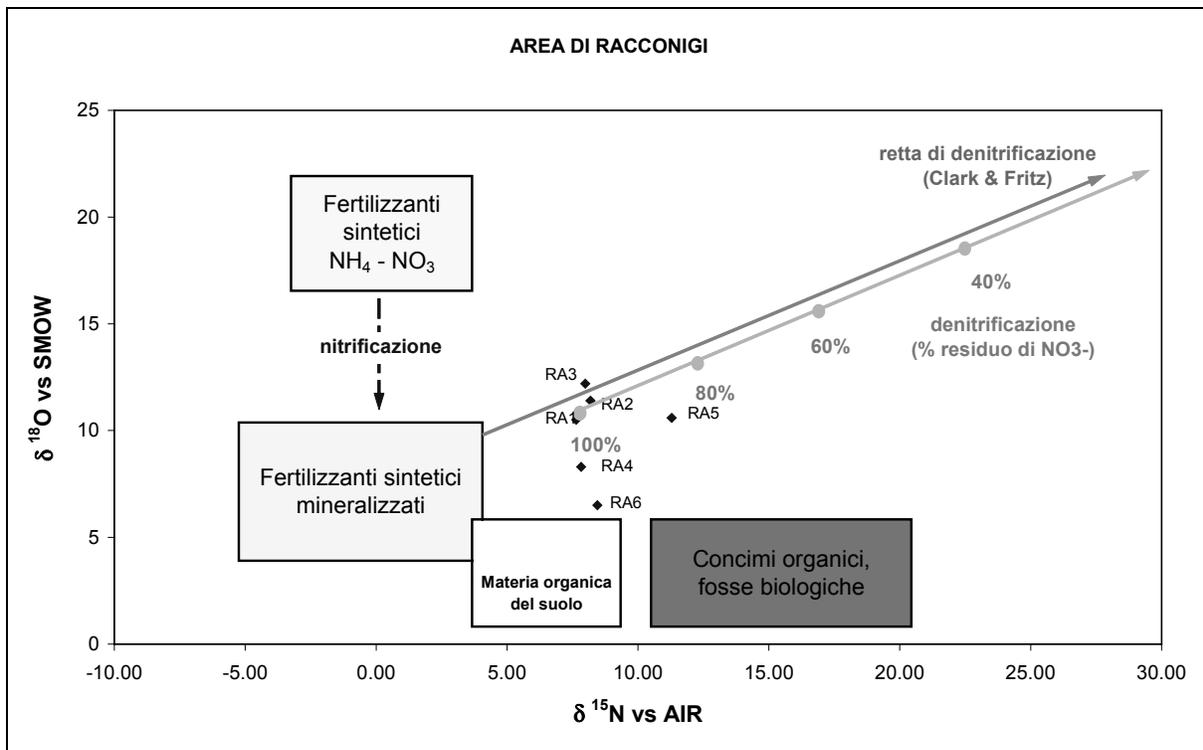


Fig. 8: Diagramma di correlazione tra  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  nei campioni di acqua sotterranea prelevati nella pianura cuneese (modificato da Clark e Fritz, 1997); ad eccezione del punto R5, caratterizzato da una origine differente rispetto agli altri campioni, le acque campionate non mostrano un arricchimento in  $\delta^{15}\text{N}$ , tipico segnale di denitrificazione.

*Correlation diagram between  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  in the "Racconigi" area groundwater (modified after Clark and Fritz, 1997).*

Solamente il campione RA5 mostra una composizione isotopica parzialmente differente rispetto agli altri campioni analizzati, ad indicare la presenza di un locale fenomeno di denitrificazione in atto. La percentuale di denitrificazione

può essere stimata intorno a 15%.

A conferma di tali conclusioni viene riportato il diagramma di correlazione tra  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\text{NO}_3/\text{SO}_4$  (Fig. 9). I fenomeni di denitrificazione sono accompagnati da una

progressiva diminuzione del rapporto  $\text{NO}_3/\text{SO}_4$  e da un aumento di  $\delta^{15}\text{N}$ ; tale fenomeno è osservabile solamente per il campione RA5.

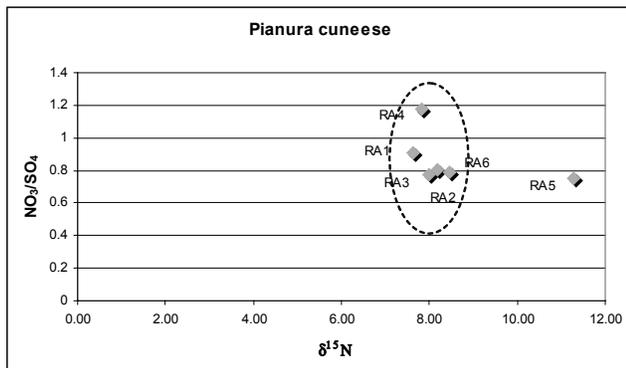


Fig. 9: Diagramma di correlazione tra  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\text{NO}_3/\text{SO}_4$ ; il mancato aumento di  $\delta^{15}\text{N}$  e la costanza del rapporto  $\text{NO}_3/\text{SO}_4$  confermano l'assenza di importanti fenomeni di denitrificazione in atto.

*Correlation diagram between  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\text{NO}_3/\text{SO}_4$ .*

## 5. Conclusioni

Gli isotopi dell'azoto e dell'ossigeno sono stati utilizzati in uno studio della contaminazione da nitrati in Piemonte.

In particolare, le indagini sono state eseguite in due aree campione della pianura torinese-cuneese (Area dell'Altipiano di Poirino e Area di Racconigi), caratterizzate da alte concentrazioni di nitrati nelle acque sotterranee

dell'acquifero a superficie libera. Tali aree risultano intensamente coltivate e caratterizzate dalla presenza di cascine e allevamenti, con conseguente produzione e spandimento di importanti quantità di reflui zootecnici e concimi organici al suolo; inoltre è frequente il mancato allacciamento alla rete fognaria.

La contaminazione da nitrati in questi due settori è elevatissima, e raggiunge talvolta i 200 mg/l. Il rapporto  $\delta^{15}\text{N}$  rilevato nelle acque sotterranee campionate nei due siti è generalmente compreso all'interno di un piccolo intervallo di valori (5.9 – 8.4‰), ad eccezione di alcuni campioni con  $\delta^{15}\text{N}$  più elevati ( $\delta^{15}\text{N} = 12.14, 16.66$  e  $11.29\%$ ). I  $\delta^{18}\text{O}$  sono invece compresi tra 6.5 e 13.7‰.

L'applicazione congiunta dei rapporti isotopici  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  ha permesso di identificare l'origine dei nitrati presenti nelle acque sotterranee e di valutare le fonti di nitrati predominanti.

In particolare, i nitrati presenti nelle acque sotterranee sono stati interpretati, in entrambe le aree, come il contributo congiunto di apporti da fertilizzanti sintetici mineralizzati e da concimi organici/fosse biologiche. Questa osservazione è in accordo con le pratiche agricole in uso nei due settori.

Inoltre, principalmente nell'Area dell'Altipiano di Poirino, è stato evidenziato un processo di denitrificazione in atto, con percentuale massima di nitrati denitrificati pari al 45% rispetto alla concentrazione di origine.

## Bibliografia

Bove A., Casaccio D., Destefanis E., De Luca D. A., Lasagna M., Masciocco L., Ossella L., Tonussi M., 2005. Piezometria della falda superficiale nel territorio di pianura della Regione Piemonte. *Idrogeologia della pianura piemontese*, Regione Piemonte, Mariogros Industrie Grafiche S.p.A., Torino, pp. 10.

Clark I., Fritz P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, New York, pp.328.

Kendall C., 1998. *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. C. Kendall and J. J. McDonnell (Eds.). Elsevier Science B.V., Amsterdam, pp. 519-576.

Lasagna M., 2005. I nitrati nelle acque sotterranee della pianura piemontese: distribuzione, origine, attenuazione e condizionamenti idrogeologici. Tesi di Dottorato inedita. Università di Torino, Dipartimento di Scienze della Terra.