

# Organohalogen diffuse contamination in Firenze and Prato groundwater bodies. investigative monitoring and definition of background values

## *Contaminazione diffusa da organo-alogenati dei corpi idrici sotterranei di Firenze e Prato. Monitoraggio d'indagine e definizione dei valori di fondo .*

Stefano Menichetti, Alberto Doni

**Riassunto:** L'esperienza dell'Agenzia per la Protezione Ambientale della Toscana nella determinazione dei valori di fondo inizia nel 2009 con varie sostanze come metalli, non metalli e inorganici, diossine e diverse matrici come il suolo, le acque sotterranee, acque superficiali interne e sedimenti marini costieri.

Le metodologie disponibili in letteratura sono state interpretate ed integrate per soddisfare i requisiti della normativa vigente e le esigenze, in aree specifiche. per le bonifiche, l'inquinamento diffuso e le terre e rocce da scavo

Il metodo per l'inquinamento diffuso qui descritto si concentra sull'uso di strumenti statistici e geostatistici e quanto presentiamo in questo articolo sono alcuni primi risultati di interesse provenienti da due casi di studio in Firenze e nella zona di Prato. Lo studio è stato effettuato sulle concentrazioni di tetracloroetilene nei due corpi sotterranei, identificando un numero di classi di frequenza nella distribuzione. Ogni classe è stata ipotizzata come corrispondente ad un processo distinto. Il verificarsi nello spazio e nel tempo delle classi è stato analizzato e discusso criticamente concludendo per un valore di fondo, che è stato trovato simile tra le due zone.

**Parole chiave:** contaminazione diffusa, qualità delle acque sotterranee. Pianure di Firenze e Prato, analisi geospaziale, analisi di frequenza.

**Keywords:** diffuse contamination, groundwater quality, Firenze and Prato plain, geospatial analysis, frequency analysis.

Stefano MENICHETTI 

Agenzia Regionale di Protezione Ambientale della Toscana ARPAT  
Direzione Tecnica  
Via Nicola Porpora 22 - 50144 Firenze, Italia  
s.menichetti@arpat.toscana.it

Alberto DONI

Agenzia Regionale di Protezione Ambientale della Toscana ARPAT  
Direzione Tecnica - Firenze, Italia  
a.doni@arpat.toscana.it

Ricevuto/Received: 30 January 2017-Accettato/Accepted: 28 March 2017  
Pubblicato online/Published online: 31 March 2017

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license:  
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

© Associazione Acque Sotterranee 2017

L'indagine condotta su due stazioni di monitoraggio che rappresentano hot-spot, con valori che superano il valore di fondo, ha permesso di mappare la distribuzione spaziale delle concentrazioni e di separare i pennacchi dalla zona ad inquinamento diffuso. Le due aree mostrano alcune peculiarità: la zona di Firenze mostra una dealogenazione avanzata e una chiara continuità spaziale, mentre nella zona di Prato la stessa è limitata con scarsa continuità spaziale, suggerendo una diffusione per movimenti verticali da fonti primarie o secondarie ancora attive.

Osservando come la struttura metodologica richiederebbe, per essere pienamente predittiva, un numero maggiore di campioni, tuttavia, il presente lavoro vuole costituire un primo contributo per la gestione delle aree soggette all'inquinamento diffuso.

**Abstract:** *The experience of the Environmental Protection Agency of Tuscany in the determination of background values start from 2009 with various substances such as metals, non-metals and inorganic, dioxins and various matrices such as soil, groundwater, inland surface waters and coastal marine sediments.*

*The methodologies supplied in literature have been interpreted and integrated to meet the requirements of current legislation and needs for remediation, diffuse pollution and excavated earth in specific areas.*

*The method for diffuse pollution described here focuses on the use of statistical and geostatistical tools and what we present in this paper are some early results of interest obtained from two case studies in the Florence and in the Prato area.*

*The study has been carried out on concentrations of tetrachlorethylene in the two groundwater bodies by identifying a number of frequency classes in the distribution. Each class has been hypothesized as corresponding to a distinct process. The occurrence both in space and time of the classes has been analysed and discussed critically concluding for a background value that has been found similar between the two zones.*

*The investigation conducted on two monitoring stations representing hot-spots, with values in excess on background value has enabled to map spatial distribution of concentrations and to separate plumes from diffuse pollution area. The two areas show some peculiarities: Florence area shows advanced dealogenation and a clear spatial continuity, whereas in Prato area it is limited with poor spatial continuity suggesting a spreading with vertical motions from still active primary or secondary sources.*

*Observing how the methodological structure would require, to be fully predictive, a greater number of samples, however, the present work want to constitute a first contribution for management of areas subject to diffuse pollution.*

## Introduzione

L'esperienza di ARPAT nella determinazione dei valori di fondo (VF) ha inizio nel 2009 con due studi del fondo naturale, nei suoli (ARPAT 2009a) del SIN di Massa e nelle acque sotterranee (ARPAT 2009b) dei SIN di Massa, Livorno e Piombino. Gli studi successivi che hanno riguardato varie sostanze come metalli, metalloidi e inorganici (ARPAT 2010, 2011, 2013a, 2013b, 2014a, 2014b), diossine (2013b) e varie matrici come suolo, acque sotterranee, acque superficiali interne e marino costiere, sedimenti e arenili hanno preso spunto da metodologie disponibili in letteratura (Beretta et al. 2003; Muller et al. 2006; APAT-ISS 2006; ISPRA 2009; Bucciante et al. 2011), reinterpretate ed integrate per rispondere a quanto richiesto dall'attuale normativa e dalle necessità di gestione del territorio in materia di bonifiche, inquinamento diffuso e terre da scavo.

E' indubbio che i composti organoalogenati, oggetto del presente contributo, a differenza dei casi più classici di contaminazione diffusa come quelli riferiti ai nitrati, hanno un'origine certamente puntuale e la loro diffusione è soprattutto conseguenza della dispersione massiccia di tali contaminanti negli acquiferi, avvenuta principalmente tra gli anni '60 e '80, che ha portato ad una sempre maggiore sovrapposizione di pennacchi da sorgenti puntuali. Si tratta, in tutti i casi, considerata anche la loro peculiare natura di fase separata, di un tema complesso da trattare, sia in termini di responsabilità di bonifica, sia in termini di effettiva comprensione dei meccanismi di trasporto e ritenzione.

Huling & Weaver (1991) in un lavoro sui Dense Non Aqueous Phase Liquids, cui appartengono tricloroetilene (TCE) e percloroetilene (PCE) hanno osservato, a questo proposito, che oltre alle caratteristiche di immiscibilità di queste sostanze organiche con l'acqua, comportamenti caratteristici di questi contaminanti derivano da una loro diversa e maggiore tensione superficiale, rispetto all'acqua, cui consegue una loro minore adesione e bagnabilità dei grani solidi. Quello che si forma è, infatti, un sistema a due fasi dove l'acqua come liquido prevalente e bagnante occupa certamente anche i pori più minuti. In prevalenza di una delle due fasi l'altra può risultare, di fatto, discontinua e pressoché immobile. In altre parole la sua permeabilità relativa, indicata come il rapporto tra la permeabilità ad un dato livello di saturazione rispetto alla permeabilità del mezzo completamente saturato, tende a ridursi fortemente con il diminuire del suo grado di saturazione. Il DNAPL, dunque, all'interno del mezzo saturo può così trovarsi da un lato disperso, immobilizzato e non in grado di defluire, dall'altro concentrato in discrete quantità all'interno di grandi macropori. La maggiore saturazione residua nel mezzo saturo rispetto all'insaturo, indicata dagli autori, collegata ad una loro relativa immobilità e difficile estrazione può così rappresentare, con probabilità, un ulteriore motivo della loro ampia diffusione.

Altro elemento caratteristico notato dal lavoro di Huling & Weaver (1991) riguarda, sempre per le stesse caratteristiche di minore bagnabilità ed adesione ai grani rispetto all'acqua, la difficoltà di queste fasi, nonostante la loro più alta densità,

ad attraversare sia orizzonti di litologia più fine che possono intercalarsi in sistemi acquiferi multistrato, sia la stessa frangia capillare al di sopra della falda. A fronte, come detto, di una loro maggiore mobilità nel mezzo insaturo, i processi di percolazione verso il basso, sebbene favoriti dalla loro elevata densità, possono risultare impediti o comunque fortemente rallentati da tali orizzonti.

Recentemente, ai numerosi studi sul fondo naturale realizzati sia dal mondo accademico sia dal sistema agenziale si è affiancato un originale contributo del Politecnico di Milano (Alberti et al 2016a, 2016b) (sostenuto da Regione Lombardia e ARPA Lombardia all'interno del PLUMES Project) che ha fornito una migliore comprensione del rapporto tra le fonti hotspot, fonti multiple e inquinamento diffuso in un'area come quella milanese dove, almeno da 40 anni, gli idrocarburi alifatici clorurati rappresentano il principale contaminante delle acque sotterranee e per questo costantemente monitorato. Il metodo combina un approccio tramite modello numerico, per la definizione delle aree interessate da pennacchi di contaminazione, con l'approccio statistico, al fine di identificare sia la contaminazione puntiforme (cioè hot spot) che lo stato di contaminazione diffusa. I dati di partenza raccolti da diverse reti di monitoraggio esistenti in città ed utilizzati per le elaborazioni, contano oltre 45.000 record, includendo 15 parametri raccolti tra 2003 e 2014: pH, conducibilità elettrica, residuo secco, azoto nitrico, cloruro, solfato, sodio, potassio, calcio, magnesio, bicarbonato, PCE, TCE, triclorometano TCM e cromo.

A differenza di tale studio, l'approccio qui illustrato ha potuto contare su un set più ristretto di dati, concentrandosi sulla proposta dell'uso dello strumento statistico/geostatistico e dando per consolidata la necessità primaria della costruzione di un solido modello concettuale geologico, idrogeologico e geochimico di riferimento per le fasi interpretazione dei dati.

Osservando quindi come la struttura metodologica richiederebbe a livello predittivo un campione di dati comunque più sostenuto, presentiamo in questo contributo una sintesi del metodo con alcuni primi risultati di interesse ottenuti dall'analisi della contaminazione diffusa da composti organoalogenati in due casi di studio che si collocano uno nell'area fiorentina e l'altro in quella pratese.

Lo studio è stato orientato nella definizione di un approccio metodologico per definire i valori di fondo e trattare l'inquinamento antropico diffuso nell'ambito di un'area territoriale vasta (definita dai limiti del corpo idrico e/o amministrativi) ricercando strumenti e criteri adeguati per separare aree ad inquinamento diffuso da aree con presenza di pennacchi e/o fonti puntuali primarie e secondarie.

## Inquadramento delle aree di studio

I casi di studio descritti fanno riferimento ai corpi idrici sotterranei delle pianure fiorentina e pratese (figura 1) che presentano uno stato chimico (2000/60/CE, 2006/118/UE) "scarso", diffuso e persistente negli anni, per la contaminazione da composti organoalogenati (TCE e PCE), tali zone sono

incluse dalla Regione Toscana tra le aree ad inquinamento diffuso del Piano regionale bonifiche.

Per l'area fiorentina la contaminazione da organoalogenati costituisce un problema dalla fine degli anni 80 (Garuglieri et al. 1990), nel corpo idrico pratese studi più recenti (Gargini et al. 2011, Angelini et al. 2016) indicano tenori molto elevati e derivati dalle aree della prima industrializzazione. Queste aree, anche in tempi recenti, sono state oggetto di studi e indagini a carattere idrogeologico ed idrogeochimico; queste informazioni sono state incluse nel modello concettuale sulla base del quale sono state condotte le valutazioni e formulati i risultati del lavoro

### Corpo Idrico Firenze

Il corpo idrico sotterraneo di Firenze si sviluppa nella parte occidentale del bacino del Medio Valdarno. Il bacino si è creato come depressione tettonica distensiva ed è stato soggetto al colmamento con depositi fluviali e lacustri di età villafranchiana (Capecchi et al. 1975). Nel Pleistocene si è verificata l'attivazione di faglie trasversali allo sviluppo del bacino tra cui la struttura che ha determinato il sollevamento della parte orientale dove si colloca la città fiorentina. Ciò ha attivato l'erosione dei sedimenti lacustri con formazione di un ampio apparato di conoide ad ovest del blocco rialzato dell'area urbana. Questo corpo sedimentario costituisce l'acquifero presente nel sottosuolo dell'area in esame, di spessore complessivo di circa 10 m ed è costituito da ciottolami ghiaie e sabbie in matrice limo-argillosa. La porzione pelitica a tratti forma un livello continuo che s'interpone alle macroclastiti

separandole in due corpi sovrapposti. Per tale motivo nel complesso si può parlare di sistema multistrato al di sopra del quale si trova una copertura in prevalenza limo-argillosa.

Nell'area fiorentina si trova anche un altro orizzonte macroclastico acquifero più superficiale di natura fluviale prodotto delle migrazioni laterali del Fiume Arno e dei corsi d'acqua minori. Questo livello presenta maggior spessore in prossimità del Fiume Arno, dal quale riceve alimentazione, raggiungendo complessivamente circa 20 m e costituisce l'acquifero fiorentino principale, ma non si estende sufficientemente a nord dell'Arno da interessare l'area esaminata. La profondità del tetto dell'unico acquifero presente nell'area di studio è di 20-25 m dal piano campagna. Le condizioni di copertura non permettono una buona alimentazione per infiltrazione sebbene la presenza di una certa produttività abbia permesso di insediare da decenni un campo pozzi funzionali al pubblico acquedotto. Le condizioni generali di deflusso mostrano un gradiente da nord verso sud, in direzione del Fiume Arno. Locali alterazioni della morfologia piezometrica sono connesse ad emungimenti, più importanti nel passato. Le captazioni disponibili sono rappresentate da pozzi storici di profondità di 15-30 m costruiti filtrando tutti i tratti di acquifero incontrati nel sottosuolo. Questo nel tempo ha sicuramente favorito la migrazione dei contaminanti. La forte contaminazione rilevata dagli anni '80 ha interessato nel complesso tutta l'area indagata conosciuta come Osmannoro che presentava un massimo di concentrazione con valori di trielina tra 800 e 6540 g/L associata a elevato tetracloroetilene. L'origine di questi composti presenti in falda si fa risalire a

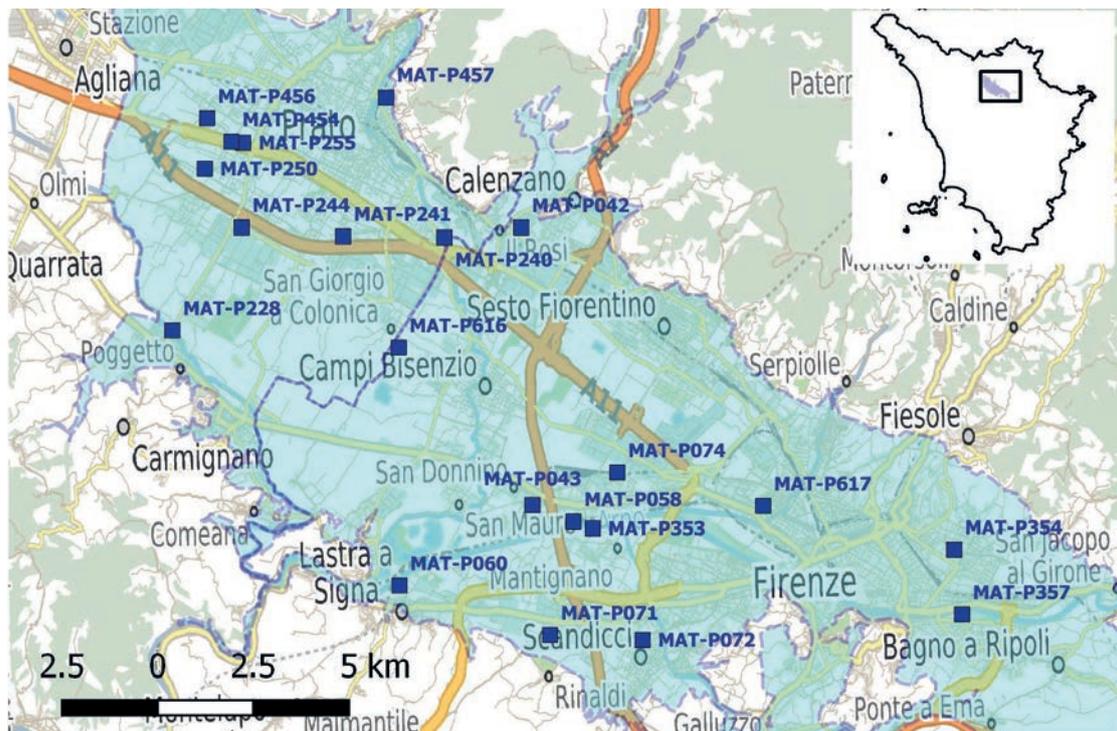


Fig. 1 - Significant Groundwater bodies of Firenze and Prato.

Fig. 1 - Corpi Idrici Sotterranei Significativi di Firenze e Prato.

pregresse attività industriali e artigianali locali che hanno rilasciato i composti organo clorurati sul suolo e anche nel sottosuolo mediante pozzi perdenti o per dispersione dalla rete fognaria (Garuglieri et al. 1990).

### **Corpo Idrico Prato**

Il corpo idrico pratese (Landini et al. 1990) è ospitato nell'ampia conoide creata dal Fiume Bisenzio costituita da macroclastiti attribuite al ciclo deposizionale Plio-Pleistocenico poggianti sui depositi lacustri e sovrastate da una copertura limo-argillosa di natura fluviale di spessore variabile dal metro ai 7 m. La conoide costituisce un sistema multistrato ed è caratterizzato per i primi 50 m di spessore da macroclastiti con buona continuità idraulica e in connessione diretta con il Fiume Bisenzio che ne rappresenta la principale fonte di alimentazione assieme alla ricarica zenitale.

Apporti secondari derivano dai rilievi calcarei dei Monti della Calvana a nord e del Torrente Ombrone a sud. Lo spessore dell'acquifero è di circa 40 m nella parte centrale e si riduce a 10 m nella parte marginale, verso sud presenta una struttura più dispersa dei livelli macroclastici. In profondità, dai 50 fino a 100 m circa, sono presenti orizzonti acquiferi minori confinati negli spessi depositi lacustri. Le condizioni generali di deflusso mostrano un gradiente da nord verso sud, locali alterazioni della morfologia piezometrica sono connesse ad emungimenti. La facies idrochimica prevalente nell'intera conoide è bicarbonato-calcica (Gargini et al. 2011). A causa della dismissione di gran parte dei pompaggi storici che in passato avevano indotto il sovrasfruttamento della falda, da anni si registra un andamento piezometrico positivo.

Il corpo idrico pratese è interessato da una rete di monitoraggio provinciale di 30 pozzi la maggior parte dei quali interessa i primi 50 m di sottosuolo e solo alcuni si approfondiscono sino a circa 100 m interessando anche i livelli acquiferi più profondi. La perforazione dei pozzi, avvenuta in epoche diverse, è sempre stata condotta mettendo in connessione idraulica i tutti livelli produttivi incontrati. La contaminazione delle acque sotterranee da composti organo clorurati è anche qui storica.

### **Modello Concettuale**

Sebbene nelle due aree in oggetto la contaminazione da composti organoalogenati sia avvenuta in tempi diversi, in entrambi i casi si tratta di un fenomeno della durata di alcuni decenni che, allo stato attuale, per l'ampiezza delle aree interessate e l'impossibilità di risalire alle sorgenti originarie, si ritiene possa assumere i caratteri di inquinamento diffuso. Come visto questi composti hanno come principale caratteristica la scarsa solubilità e l'elevata densità che unita ad una maggiore tensione superficiale rispetto all'acqua li rende, di fatto, immiscibili e concentrati in fase separata. Una volta esauriti i processi di trasporto più intensi, avvertiti se non addirittura in fase separata, permane nel mezzo saturo una importante saturazione residua, ritenuta motivo degli stati di contaminazione persistenti e diffusi osservati.

Il movimento nel non saturo e nel saturo di questi composti

sebbene prevalentemente governato dalla gravità può essere inoltre stato influenzato ed arrestato in corrispondenza di livelli a bassa permeabilità, abbastanza comuni viste le caratteristiche di ambedue i siti di sistema multistrato.

Nei casi presentati l'esistenza di pozzi che captano interamente da acquiferi multistrato non rende però possibile evidenziare contributi distinti alla contaminazione riferibili a livelli specifici nel sottosuolo. Tuttavia, per quanto osservato, la posizione di tali livelli può risultare molto varia e dispersa, potendosi realizzare in superficie, dove la discesa del contaminante può arrestarsi su orizzonti pelitici saturi, come in profondità, dove in assenza di ostacoli si completa la discesa favorita dalla maggiore densità di questi composti.

Lo studio condotto come analisi complessiva del sistema sulla base dei dati esistenti assume in tutti i casi un carattere di indagine a ritroso che, partendo dai dati della contaminazione, individua su base statistica e geostatistica le zone di hot spot/pennacchio enucleabili all'interno di un'area vasta ad inquinamento diffuso.

In questo senso quanto presentato è considerato dagli autori come complementare ad un'indagine diretta, ed infatti le aree di hot spot individuate in questo lavoro già indagate con il monitoraggio di indagine possono finalmente essere luogo di investigazioni sul campo tese a indagare posizione e effettiva profondità delle sorgenti di contaminazione.

### **Materiali e Metodi**

Il percorso metodologico adottato (figura 2) si applica da un set di dati disponibili riferiti ad una determinata sostanza contaminante riscontrata in un corpo idrico considerato omogeneo da un punto di vista idrogeologico e idrogeochimico. Presupposto primario è quindi la possibilità di disporre di informazioni tali da poter ricostruire un modello concettuale del corpo idrico da esaminare. I dati, organizzati in un data base, sono generalmente ricavati da un monitoraggio attivo, progettato sulla base del modello concettuale ed attuato su più stazioni per un certo periodo temporale.

Su tali dati è condotta l'analisi statistica con lo studio delle frequenze cumulate in scala di probabilità normale secondo il metodo di Sinclair (Sinclair 1974, 1976). Nel dettaglio, per l'analisi delle frequenze è stato utilizzato il software R e l'algoritmo hclust del cluster gerarchico, affiancato da una verifica della normalità delle popolazioni separate tramite i test di Shapiro-Wilk o Lilliefors; le classi ottenute hanno un numero variabile da tre a sei. L'assunto di base è che a ciascuna classe normale, separata dalla distribuzione generale solitamente plurimodale, sia possibile associare, in ipotesi, una popolazione ed un distinto processo geochimico che potrà essere meglio identificato e indagato sulla base delle conoscenze del modello concettuale. Ciascuna classe rappresenta dunque una distinta popolazione con un Valore di Fondo (VF) associato calcolato con valore pari al 95° percentile.

Successivamente l'analisi consiste nello studio della variabilità spaziale delle classi identificate che sono rappresentate territorialmente nelle varie stazioni di

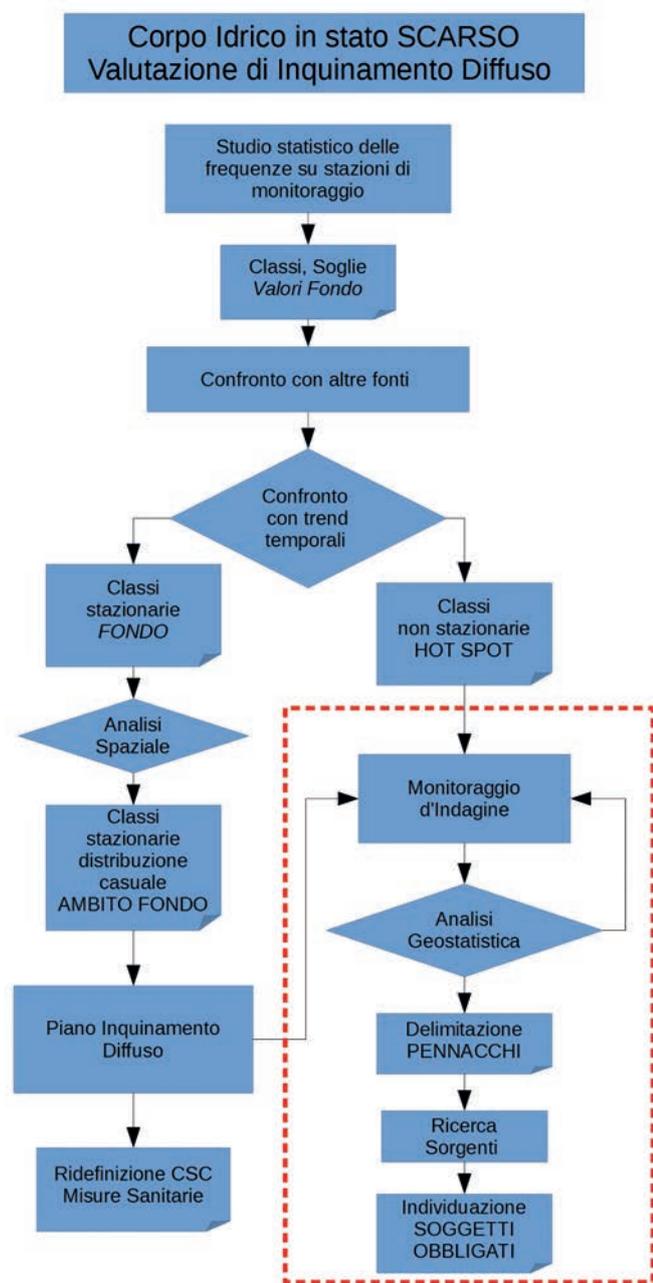


Fig. 2 - Methodology of analysis of the diffuse pollution.

Fig. 2 - Metodologia di analisi della contaminazione diffusa.

monitoraggio indicandone i valori massimo e mediano. Tramite indici statistici geospaziali come l'indice "T" di Moran (Anselin e Rey 1991) si possono distinguere le configurazioni casuali e clusterizzate anche conducendo verifiche separate sulle diverse classi. Questo passaggio assume che le situazioni di inquinamento diffuso riferite alle classi inferiori debbano mostrare distribuzioni casuali dei valori non correlate spazialmente, mentre per le situazioni rappresentative di pennacchi di contaminazione ed hot spots associati, riferite alle classe superiori, è viceversa attesa una continuità spaziale con sviluppo di gradienti di concentrazione definiti.

Le verifiche geospaziali con indice di Moran hanno riguardato il solo corpo idrico fiorentino dove sono risultati disponibili ulteriori dati relativi a 61 punti derivati dalla banca dati dei controlli ARPAT sui siti contaminati "SISBON" assumendo una georeferenziazione approssimata ai centroidi dei siti stessi.

Ulteriore step è quindi rappresentato dallo studio della variabilità temporale delle concentrazioni nelle varie stazioni di monitoraggio al confronto con le classi indicate. In questo caso la stazionarietà, all'interno di determinate classi, solitamente le inferiori, è ritenuta anch'essa indice di contaminazione diffusa. L'esistenza di trend temporali all'interno delle classi superiori ci indica, dall'altro lato, la presenza di processi di trasporto connessi ad una o più sorgenti prossime ed attive.

In considerazione della natura ancora sperimentale e propositiva della procedura presentata va osservato come, al momento, il giudizio finale e complessivo sulla natura di inquinamento diffuso di talune classi rispetto ad altre si è di fatto sostanziato in una valutazione critica e del tipo "esperta", benché affiancata e utilmente supportata dagli strumenti statistici e geostatistici indicati.

Il metodo consente dunque di individuare e separare aree ad inquinamento diffuso cui è assegnato un distinto e specifico valore di fondo dalle aree di hot spots e pennacchi di contaminazione. Il passo successivo consiste nella realizzazione di un monitoraggio di indagine sugli hotspot in modo da definire, con opportuna maglia di campionamento e tenendo conto della stagionalità, geometrie e limiti delle aree dei pennacchi e di possibili sorgenti, primarie o secondarie, ancora attive.

Nei casi di studio presentati il monitoraggio di indagine è consistito nel campionamento in magra e morbida di pozzi reperiti in zona e distribuiti su di un maglia di 5X5 celle di 500 m lato per ciascuno hot spot; l'estensione della maglia d'indagine è stata scelta in relazione alle dimensioni medie (500 m) e massime (2 Km) di pennacchi di solventi clorurati riportate in letteratura (Mc Nabb et alii 1999).

I prelievi sono stati condotti con adeguato spurgo in costanza dei parametri di campo quali pH, redox, T° e conducibilità ed i campioni, raccolti come tal quali in bottiglie di vetro, avviati all'analisi dei composti organoalogenati presso il laboratorio di Area Vasta Centro a Firenze. La metodica analitica (EPA 8260c 2006 + EPA 5030c 2003) è consistita nell'estrazione con tecnica purge and trap e successiva determinazione mediante tecnica gascromatografica con spettrometro di massa (GC/MS).

## Risultati

### Corpo Idrico di Firenze

Per il corpo idrico di Firenze in tabella 1 sono riassunti i dati statistici sul percloroetilene ricavati dalla banca dati della rete regionale di Monitoraggio Ambientale dei Corpi Idrici Sotterranei MAT (ARPAT, 2016) nel periodo 2007-2014. Le concentrazioni di percloroetilene eccedono in 8 stazioni su 12 il Valore Soglia (VS) del buono stato chimico indicato

Tab. 1 - Summary statistics for the concentrations of PCE at the monitoring stations of the groundwater body of Firenze (N number of observations, %ND percentage of value less than limit of quantification, CV variation coefficient).

Tab. 1 - Statistiche generali per le concentrazioni di PCE nelle stazioni di monitoraggio del corpo idrico di Firenze (N numero dati, % ND percentuale valori inferiori limite quantificazione, CV coefficiente di variazione).

Stazione.Id	Stazione.Nome	Periodo	N	% ND	min	max	median	mean	CV
MAT-P042	POZZO ZOPPI 4	2007 - 2014	15	60	< 0,1	0,4	< 0,1	0,10	0,97
MAT-P043	POZZO SAN DONNINO 1	2007 - 2014	15	0	1,6	6,2	3,7	3,59	0,38
MAT-P058	POZZO LE PIAGGE	2007 - 2014	15	0	0,6	2,9	1,1	1,24	0,51
MAT-P060	POZZO NAVANELLA 10	2007 - 2010	6	100	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,05	0,00
MAT-P071	POZZO OLMO	2007 - 2014	14	57	< 0,1	10	< 0,1	1,25	2,32
MAT-P072	POZZO MARZOPPINA 14	2008 - 2014	13	8	< 0,1	8,9	1,9	2,91	0,93
MAT-P074	POZZO OSMANNORO 10	2007 - 2014	16	0	15	80	53,5	47,48	0,42
MAT-P353	POZZO MANTIGNANO 15	2007 - 2012	11	82	< 0,1	0,2	< 0,1	0,08	0,79
MAT-P354	POZZO CERRETI	2007 - 2014	15	13	< 0,1	1,3	0,5	0,42	0,77
MAT-P357	POZZO ANCONELLA 1	2007 - 2014	13	0	0,3	14	1,6	2,78	1,31
MAT-P616	POZZO CHIELLA 2	2010 - 2014	9	0	0,2	113	0,4	17,03	2,17
MAT-P617	POZZO 2 SAN DONATO	2010 - 2014	10	10	< 0,1	10	6,2	5,79	0,58

dal DLgs 39/2009 raggiungendo nella stazione MAT-P074 e MAT-P616 livelli importanti, intorno al centinaio di g/L.

Nella figure 3 e 4 sono riportati i risultati ottenuti sempre per il corpo idrico di Firenze dalle analisi in separazione di frequenza condotte, come prima indicato, tramite algoritmi di clustering gerarchico. Le classi riconosciute sono sei (A-F) con valori del 95° percentile, nel complesso contenuti e che raggiungono al massimo i 97 µg/L.

Le verifiche geospaziali con indice di Moran sul corpo idrico fiorentino (figura 5) osservata in tutti i casi la limitata numerosità e densità dei dati georiferiti (61 siti per oltre 180 Km<sup>2</sup>), non ha consentito di ottenere utili indicazioni. I dati sono risultati nel complesso non autocorrelati spazialmente con un valore dell'indice I di -0,002 ed una p = 0,93 che non consente il rifiuto dell'ipotesi nulla di distribuzione casuale.

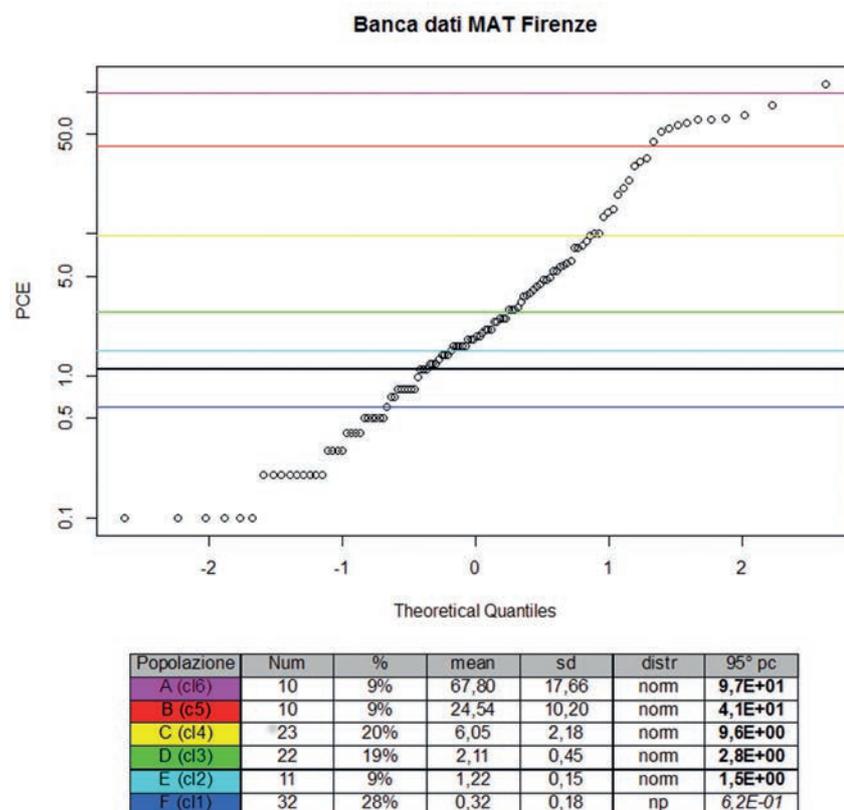


Fig. 3 - Normal quantile plot for the PCE concentrations in the Firenze groundwater body, with lines of separate classes and statistical characterization

Fig. 3 - Diagramma normal quantile per le concentrazioni di PCE del corpo idrico di Firenze con linee di separazione delle classi e caratterizzazione statistica.

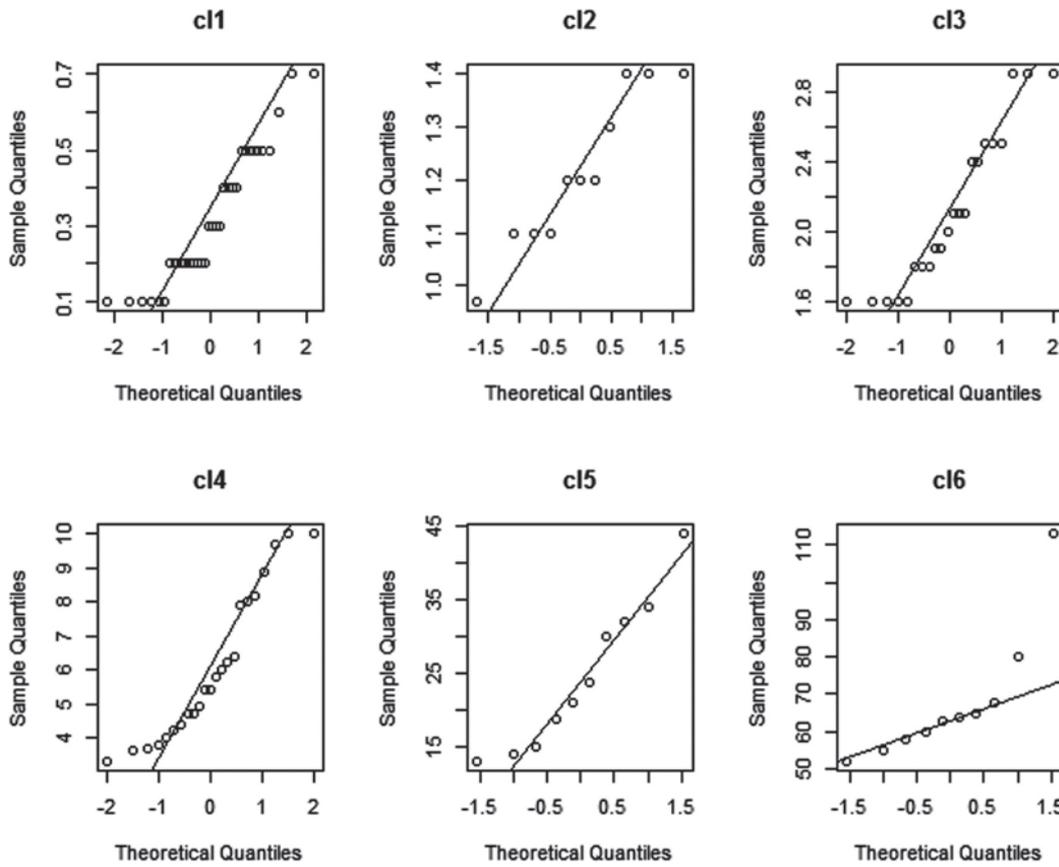


Fig. 4 - Normal quantile plots for separate classes of figure 3.

Fig. 4 - Plots normal quantile per le classi separate indicate in figura 3.

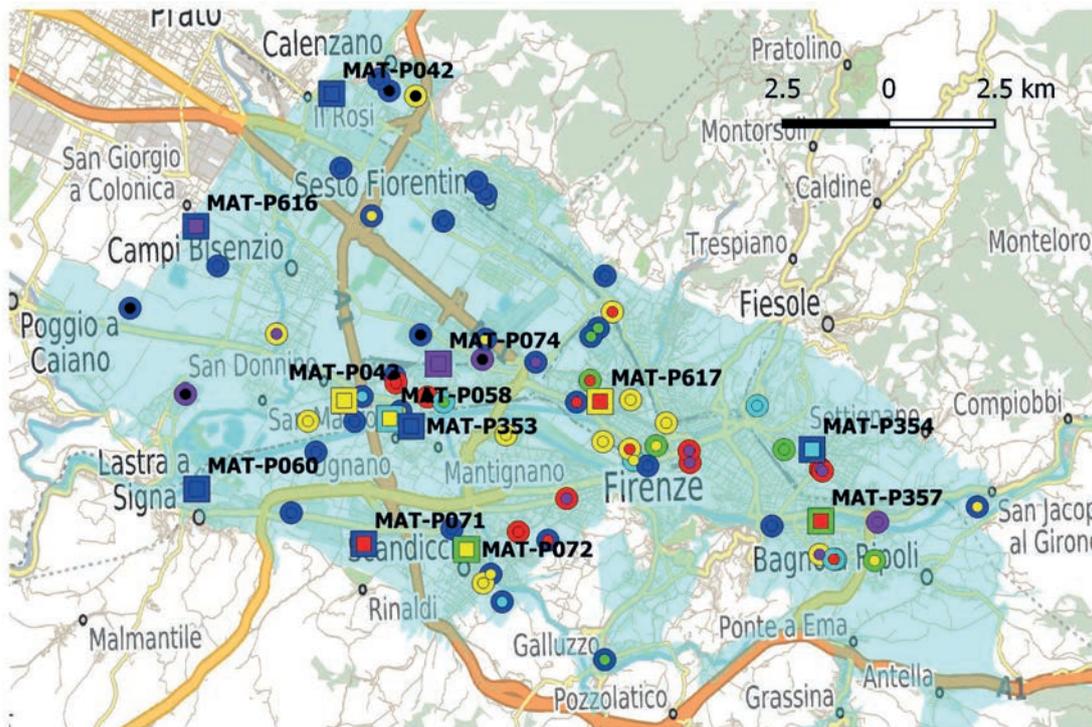


Fig. 5 - Spatial representation of statistics classes in locations of the monitoring stations (large median square, small square, max value) and in remediation sites (large median circle, small circle max value). The colors of the classes correspond to the figure 3, black indicates even higher values, excess Class A.

Fig. 5 - Rappresentazione spaziale delle classi statistiche nelle località delle stazioni di monitoraggio (quadrato grande valore mediano, quadrato piccolo valore max) e dei siti in bonifica (cerchio grande valore mediano, cerchio piccolo valore max). I colori delle classi corrispondono alla figura 3, il nero indica valori ancora superiori, in eccesso sulla classe A.

Maggiori informazioni sono state tratte dallo studio dei plot temporali riportati in figura 6 dove gli andamenti delle concentrazioni sono messi al confronto con i valori soglia del 95° percentile di separazione tra le diverse classi. Trend in incremento o decremento, come atteso, appaiono con evidenza all'interno delle classi più elevate come A, B e C (MAT-P043, MAT-P074 e MAT-P616).

Il monitoraggio di indagine condotto sull'hot spot del corpo idrico fiorentino è consistito nella individuazione di 12 punti di prelievo disponibili all'interno delle 25 maglie di rilievo sui quali è stato realizzato un prelievo ripetuto nei periodi di morbida (giugno 2014) e magra (ottobre 2014) per un totale di 23 campioni di acqua sotterranea. Nella tabella 2 sono riportati i parametri di campo pH, T°, conducibilità ed ossigeno disciolto oltre a 1,2 dicloroetilene DCE, PCE e TCE.

Nel corpo idrico di Firenze i risultati rendono evidenti

sia i rapporti evolutivi di declorinazione di figura 7 sia la continuità spaziale esplorata tramite variogramma riportato in figura 8. Si rileva, infatti, nel diagramma a sinistra, una decisa riduzione della variabilità per distanze inferiori ai 700 m circa, mentre gli esiti della cross validation, riportata nel diagramma di destra, mostrano un apprezzabile correlazioni tra valori predetti ed osservati.

La mappa geostatistica di interpolazione di figura 9 per i dati della campagna 2014 mostra due massimi distinti, cui corrispondono valori primitivi dei rapporti di declorinazione e del rapporto TCE/PCE. Dal più settentrionale (FIQ02) si origina un evidente pennacchio di contaminazione che raggiunge in direzione SSW i pozzi più occidentali della linea di captazione di Osmannoro del comune di Sesto Fiorentino. Il più orientale (FIQ14a) caratterizzato da rapporti più primitivi appare, invece, più contenuto.

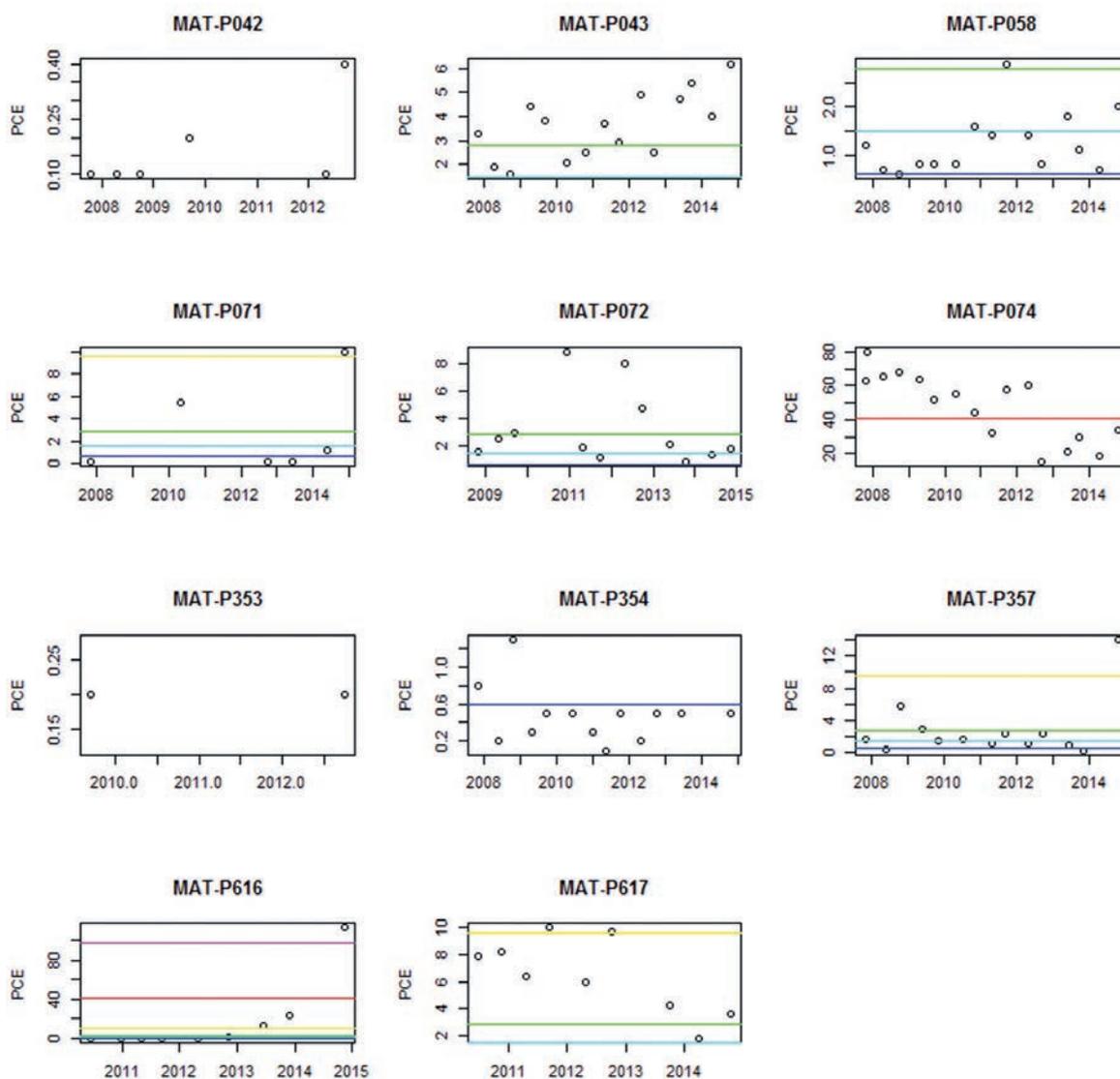


Fig. 6 - Time Plots of the Firenze groundwater body monitoring stations, the colored lines refer to classes and to VF shown in figure 3.

Fig. 6 - Plot temporali delle stazioni di monitoraggio del corpo idrico di Firenze, le linee colorate corrispondono alle classi ed ai VF indicati in figura 3.

Tab. 2 - Data obtained from the survey monitoring in Firenze area.  
 Tab. 2 - Dati ricavati dal monitoraggio d'indagine nell'area di Firenze.

PUNTO_SIGLA	GbEst	GbNord	Campagna	DATA	pH - unità pH	CONDUCIBIL - $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 20°C	TEMPERATURA DELL'ACQUA - °C	OSSIGENO DISCIOLTO - mg/L	1,2-DICLOROETENE - $\mu\text{g}/\text{L}$	TRICLOROETILENE - $\mu\text{g}/\text{L}$	TETRACLOROETILENE - $\mu\text{g}/\text{L}$
FIQ01a	1674489	4853119	morbida	11/06/14	7,24	2122	19,6	6	2	11	5,1
FIQ01a	1674489	4853119	magra	15/10/14	7,3	2042	18	6,4	3,4	19	7,1
FIQ01b	1674380	4853130	morbida	11/06/14	7,3	1940	19,9	7,4			
FIQ01b	1674380	4853130	magra	15/10/14	7,5	1982	18,5	7,7	6,5	34	5,3
FIQ02	1674872	4853015	morbida	11/06/14	6,98	1269	20,7	2,8	7,2	5,7	92
FIQ02	1674872	4853015	magra	24/09/14	7,15	1435	17,9	5,4	10	4,8	69
FIQ07	1674962	4852505	morbida	03/07/14	7,03	2340	22,1	4	2,1	1	24
FIQ07	1674962	4852505	magra	29/10/14	7,1	1942	17	4,4	2,7	1,3	38
FIQ10	1676386	4852608	morbida	19/06/14	7,04	2890	19	5,8	< 0,5	< 0,1	< 0,1
FIQ10	1676386	4852608	magra	29/10/14	7,2	2530	16,9	2,6	< 0,2	< 0,1	0,2
FIQ12	1674798	4852124	morbida	19/06/14	6,89	984	18,4	3,5	< 0,5	1,6	40
FIQ12	1674798	4852124	magra	20/10/14	6,9	1034	17	2	3,4	3,2	35
FIQ13	1675334	4852053	morbida	19/06/14	7,08	1074	18	5,9	< 0,5	49	0,6
FIQ13	1675334	4852053	magra	20/10/14	7	1060	17,2	3,6	2,3	1,5	36
FIQ14a	1675958	4852390	morbida	07/07/14	6,8	999	22,2	3	< 0,5	1,3	77
FIQ14a	1675958	4852390	magra	24/09/14	7	982	18,4	3,3	1,9	1,1	53
FIQ14b	1675671	4852073	morbida	08/07/14	6,86	1010	18,9	3,6	0,8	< 0,1	15
FIQ14b	1675671	4852073	magra	01/10/14	6,9	1022	18,7	1,9	0,8	0,5	25
FIQ19	1675754	4851798	morbida	19/06/14	7,34	1052	18,9	3,7	< 0,5	0,5	9
FIUAQ	1675238	4851401	morbida	27/06/14	6,94	981	18,2	2,91	< 0,5	< 0,1	< 0,1
FIUAQ	1675238	4851401	magra	24/09/14	7	1015	18,1	2,8	0,2	0,4	0,2
MAT-P074	1674435	4852180	morbida	09/04/14	7,03	1059	16,4	4,2	5	19,2	18,7
MAT-P074	1674435	4852180	magra	20/10/14	7,2	1033	16,6	3,7	17	72	33

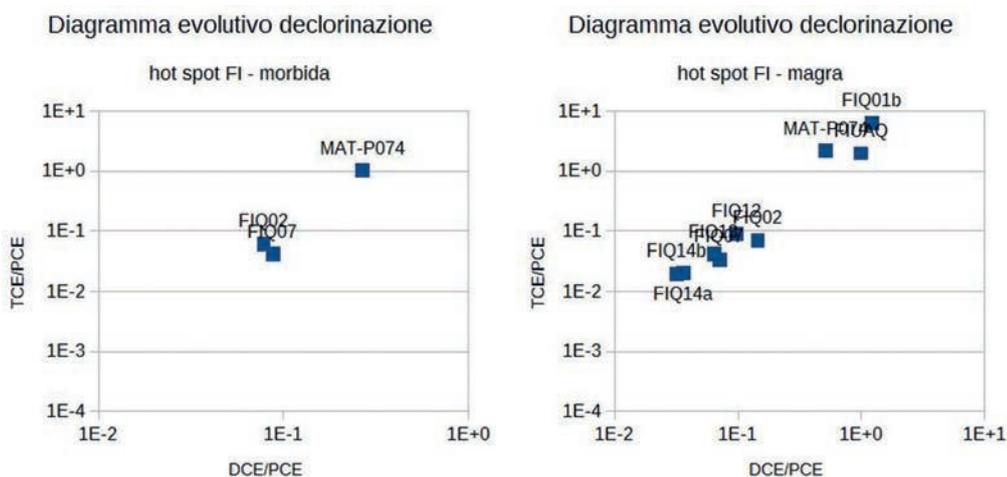


Fig. 7 - Diagrams for the declorination of PCE, concentrations observed in dry and wet season survey campaigns in 2014 for hot spot area of the groundwater body of Firenze.

Fig. 7 - Diagrammi evolutivi della declorinazione per le concentrazioni di PCE osservate nelle campagne di indagine magra e morbida 2014 nella zona hot spot del corpo idrico di Firenze.

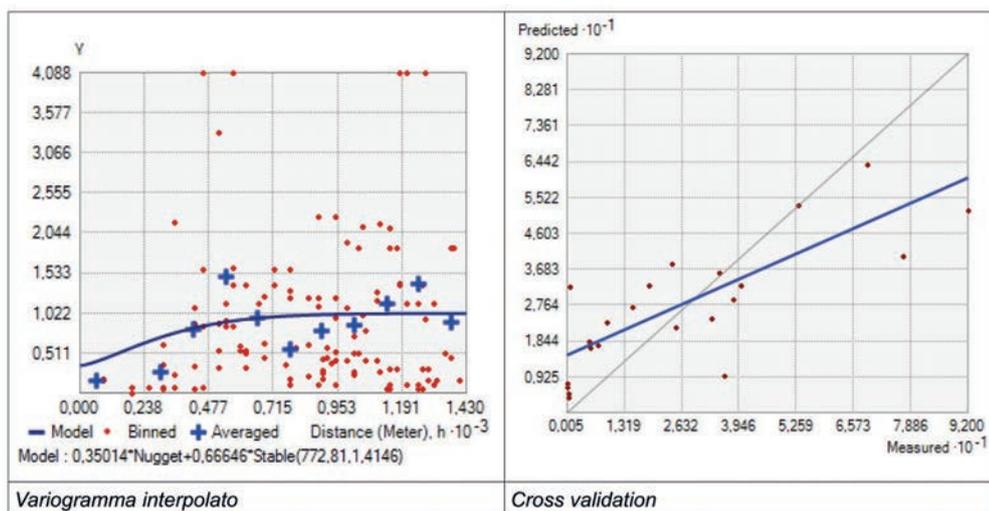


Fig. 8 - Interpolated variogram and cross validation for concentrations of PCE obtained from dry and wet season survey in 2014 in the hot-spot area of the Florence groundwater body.

Fig. 8 - Variogramma interpolato e cross validation per le concentrazioni di PCE ottenute dalle campagne di indagine magra e morbida 2014 nella zona hot-spot del corpo idrico di Firenze.

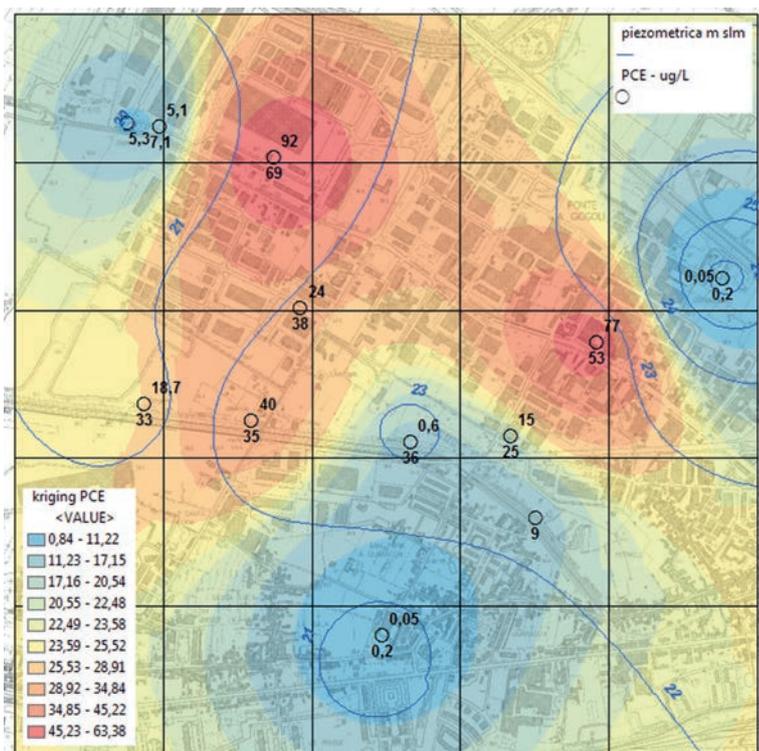


Fig. 9 - Geostatistical kriging map of the concentrations of PCE observed in dry and wet season 2014 survey in the hot spot area of the water body of Firenze. Grid cells of investigation grid have dimensions of 500 m to the side.

Fig. 9 - Mappa geostatistica elaborata tramite kriging delle concentrazioni di PCE osservate nelle campagne di indagine magra e morbida 2014 nella zona hot spot del corpo idrico di Firenze. Le celle del grigliato di indagine hanno dimensione di 500 m di lato.

### Corpo Idrico di Prato

Nella tabella 3 è riassunta la statistica descrittiva del contenuto di percloroetilene nelle stazioni della banca dati MAT (ARPAT, 2016) del corpo idrico pratese nel periodo 2002-2014. Le concentrazioni sono più elevate che nel corpo idrico fiorentino, con massimi che raggiungono 0,5 mg/L e valori medi e mediani sempre in eccesso sul VS di 1,1 µg/L con l'unica eccezione di MAT-P228.

Nelle figure 10, 11 e 12 sono riportati i risultati ottenuti per il corpo idrico di Prato dove si individuano fino a cinque classi di valori con valori del 95° percentile della classe superiore che raggiungono 570 µg/L.

Per il corpo idrico pratese in assenza di sufficienti dati per

l'analisi geospaziale le uniche indicazioni derivano dall'analisi dei plots temporali riportati in figura 12.

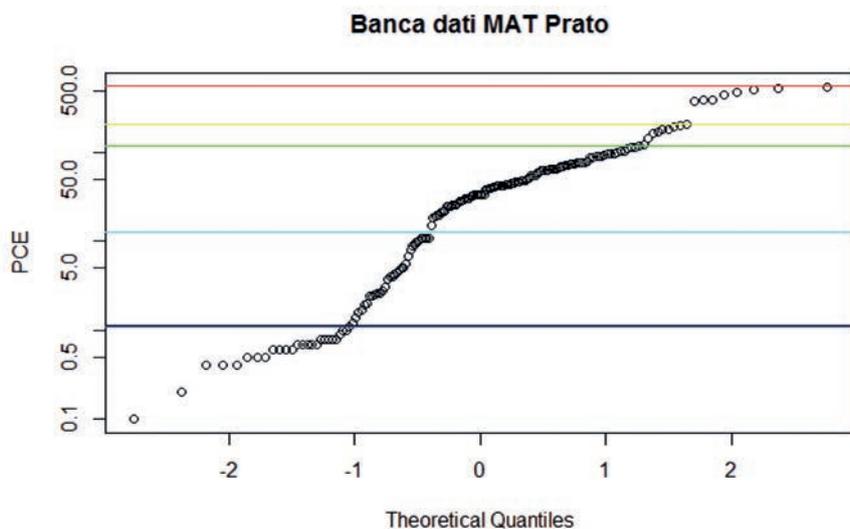
Trend in incremento appaiono con evidenza a carico delle classi più elevate come A, B e C anche per il corpo idrico pratese (MAT-P241, MAT-P250, MAT-P456).

Il monitoraggio di indagine condotto su hot spot del corpo idrico pratese è consistito nella individuazione di 17 punti di prelievo disponibili all'interno delle 25 maglie di rilievo sui quali è stato realizzato un prelievo ripetuto nei periodi di morbida (giugno 2014) e magra (ottobre 2014) per un totale di 34 campioni di acqua sotterranea. Nella tabella 4 sono riportati i parametri di campo pH, T°, conducibilità ed ossigeno disciolto e quindi le concentrazioni di 1,2 DCE, PCE e TCE.

Tab. 3 - Summary statistics for the concentrations of PCE at the monitoring stations of the groundwater body of Prato (N number of observations, %ND percentage of value less than limit of quantification, CV variation coefficient).

Tab. 3 - Statistiche generali per le concentrazioni di PCE nelle stazioni di monitoraggio del corpo idrico di Prato (N numero dati, % ND percentuale valori inferiori limite quantificazione, CV coefficiente di variazione).

Stazione.Id	Stazione.Nome	Periodo	N	%ND	min	max	median	mean	CV
MAT-P228	POZZO CAPEZZANA FATTORIA BOX 1	2002 - 2013	23	96	0,05	0,25	0,2	0,18	0,48
MAT-P240	POZZO GONFIENTI 1	2002 - 2008	14	64	0,2	1,4	0,25	0,41	0,81
MAT-P241	POZZO BADIE 4	2002 - 2014	27	0	0,8	196	42	55,92	0,86
MAT-P244	POZZO MACROLOTTO 9	2002 - 2013	23	9	0,25	182	19	40,06	1,25
MAT-P250	POZZO VIA CILIEGIA	2000 - 2014	28	4	0,05	70	4,85	13,51	1,21
MAT-P255	POZZO CAPEZZANA LAVATOI	2002 - 2014	26	0	10,8	516	47,5	67,87	1,38
MAT-P454	POZZO FONDACCIO	2002 - 2011	18	0	6,9	199	73,5	76,74	0,58
MAT-P456	POZZO LASTRUCCIA	2000 - 2014	27	0	0,4	552	80	171,53	1,04
MAT-P457	POZZO MOLINO DI FILETTOLE	2002 - 2014	26	23	0,05	47,6	0,65	2,40	3,84



Popolazione	Num	%	mean	sd	distr	VF
A (cl5)	8	5%	4,6E+02	6,9E+01	norm	5,7E+02
B (cl4)	7	4%	1,9E+02	1,6E+01	norm	2,1E+02
C (cl3)	97	57%	5,6E+01	2,9E+01	lognorm	1,2E+02
D (cl2)	32	19%	5,5E+00	3,4E+00	lognorm	1,3E+01
E (cl1)	27	16%	6,7E-01	2,6E-01	norm	1,1E+00

Fig. 10 - Normal quantile plot for the PCE concentrations in the Firenze groundwater body, with lines of separate classes and statistical characterization.

Fig. 10 - Diagramma normal quantile per le concentrazioni di PCE del corpo idrico di Firenze con linee di separazione delle classi e caratterizzazione statistica.

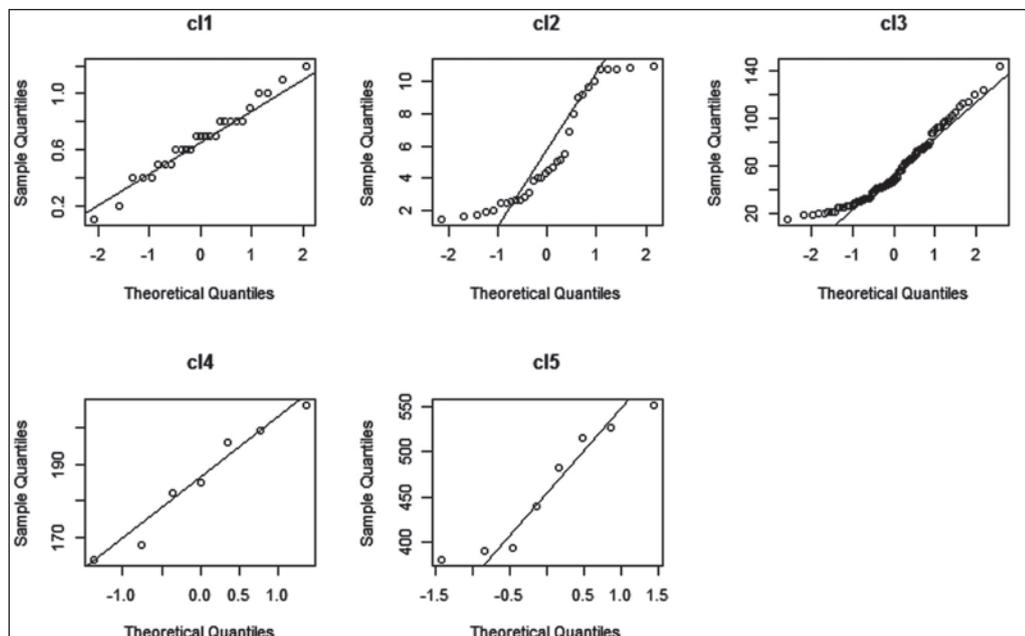


Fig. 11 - Normal quantile plots for separate classes of figure 10.

Fig. 11 - Plots normal quantile per le classi separate indicate in figura 10.

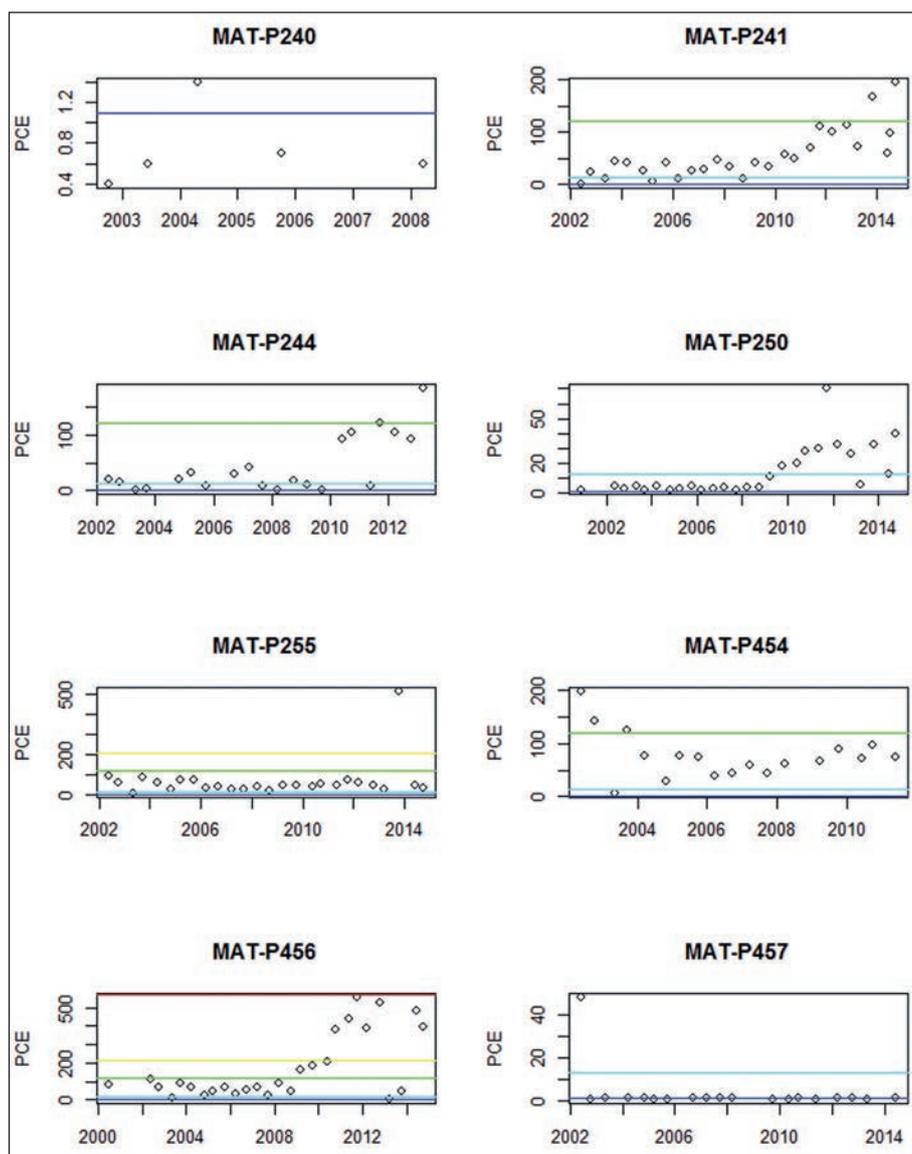


Fig. 12 - Time Plots of the Firenze groundwater body monitoring stations, the colored lines refer to classes and to VF shown in figure 10.

Fig. 12 - Plot temporali delle stazioni di monitoraggio del corpo idrico di Prato, le linee colorate corrispondono alle classi ed ai VF indicati in figura 10.

Tab. 4 - Data obtained from the survey monitoring in Prato area  
 Tab. 4 - Dati ottenuti dal monitoraggio d'indagine nell'area di Prato.

PUNTO_SIGLA	X	Y	Campagna	DATA	pH - unità pH	CONDUCIBILITÀ - $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 20°C	TEMPERATURA DELL'ACQUA - °C	OSSIGENO DISCIOLTO - mg/L	1,2-DICLOROETENE - $\mu\text{g}/\text{L}$	TRICLOROETILENE - $\mu\text{g}/\text{L}$	TETRACLOROETILENE - $\mu\text{g}/\text{L}$
MAT-P250	1664513	4860007	morbida	12/06/2014	7,4	786	17,5	6,6	< 0,5	0,3	13
MAT-P250	1664513	4860007	magra	23/09/2014	7,2	742	18	3,9	< 2	0,4	40
MAT-P255	1665515	4860690	morbida	03/06/2014	7,29	814	16,6	7,4	< 2	0,4	52
MAT-P255	1665515	4860690	magra	23/09/2014	7,6	691	16,6	6,3	< 2	< 0,1	392
MAT-P456	1664572	4860721	morbida	03/06/2014	7,3	760	21,8	4,4	< 2	0,8	483
MAT-P456	1664572	4860721	magra	23/09/2014	7,4	782	16,6	7,1		0,6	33
POQ04	1665233	4861777	morbida	10/06/2014	7,3	797	16,4	8	< 0,5	0,4	418
POQ04	1665233	4861777	magra	23/10/2014	7,6	754	19,7	7,8	0,7	< 0,1	200
POQ05	1665935	4861620	morbida	17/06/2014					< 0,5	< 0,1	0,6
POQ05	1665935	4861620	magra	22/10/2014	7,2	693	16	6,4	< 0,2	< 0,1	14
POQ07	1666921	4861822	morbida	05/06/2014	7,4	853	23,5	8	< 0,5	< 0,1	18
POQ07	1666921	4861822	magra	20/10/2014	7,7	768	20	8,8	< 0,2	< 0,1	25
POQ08	1663627	4861181	morbida	03/06/2014	7,2	743	18	4,5	< 0,5	0,5	135
POQ08	1663627	4861181	magra	20/10/2014	7,3	710	17	10,5	0,4	0,4	742
POQ12	1665981	4861384	morbida	10/06/2014	7,1	926	26,2	6,6	< 0,5	0,4	1,5
POQ12	1665981	4861384	magra	23/10/2014	7,3	778	20	7,8	< 0,2	0,4	3,9
POQ15	1663975	4860706	morbida	05/06/2014	7,5	810	23,5	8,5	< 0,5	< 0,1	82
POQ15	1663975	4860706	magra	22/10/2014	7,2	715	19	3,7	< 0,2	< 0,1	53
POQ16	1664336	4860973	morbida	03/06/2014	7,3	779	23,7	6,2	< 0,5	0,3	12,9
POQ16	1664336	4860973	magra	20/10/2014	7,1	795	18	3,7	< 0,5	< 0,1	22
POQ17	1664661	4860764	morbida	10/06/2014	7,13	869	16,5	5,2	< 0,5	0,1	4
POQ17	1664661	4860764	magra	28/10/2014	7,3	663	15	4,5	< 0,2	0,3	4,6
POQ20	1666202	4860658	morbida	12/06/2014	889	7,1	20,7	6,8	< 0,5	0,8	36
POQ20	1666202	4860658	magra	28/10/2014	7,2	990	18	7,2	< 0,2	0,3	171
POQ21	1666758	4860544	morbida	05/06/2014	7,3	969	26,6	7,1	< 0,5	0,6	88
POQ21	1666758	4860544	magra	20/10/2014	8,1	865	19	6,5	0,2	2	114
POQ22	1663684	4860278	morbida	17/06/2014	7,2	803	19,5	1,49	< 0,5	< 0,1	< 0,1
POQ22	1663684	4860278	magra	23/10/2014	7,4	629	17	3,9	< 0,2	< 0,1	< 0,1
POQ27	1666425	4860201	morbida	17/06/2014	7,2	965	19,3	8,5	< 0,5	0,6	92
POQ27	1666425	4860201	magra	28/10/2014	7,3	863	16	7,7	< 0,2	0,1	26
POQ31	1664885	4859888	morbida	12/06/2014	7,3	891	16,5	7,6	< 0,5	0,4	17
POQ31	1664885	4859888	magra	28/10/2014	7,4	863	16	7,9	< 0,2	< 0,1	9,6
POQ35	1666569	4859971	morbida	12/06/2014	7,5	817	16,9	8,2	< 0,5	0,6	164

Nel caso del corpo idrico di Prato, come è possibile notare nella stessa tabella sono riscontrate nulle o scarse evidenze di degradazione per dechlorinazione. L'autocorrelazione spaziale esplorata tramite variogrammi è risultata inoltre fortemente disturbata (figura 13). Sono stati comunque evidenziati anche qui, in figura 14, due focolai di contaminazione.

## Discussione

La figura 15 riassume le determinazioni nei due corpi idrici dove sono state osservate classi confrontabili tra le due aree. In particolare la popolazione "C" con valore di fondo VF 9,8 µg/L nel corpo idrico di Firenze si riscontra come "D" con VF 13 µg/L nel corpo idrico di Prato e sembra presentare, a conferma

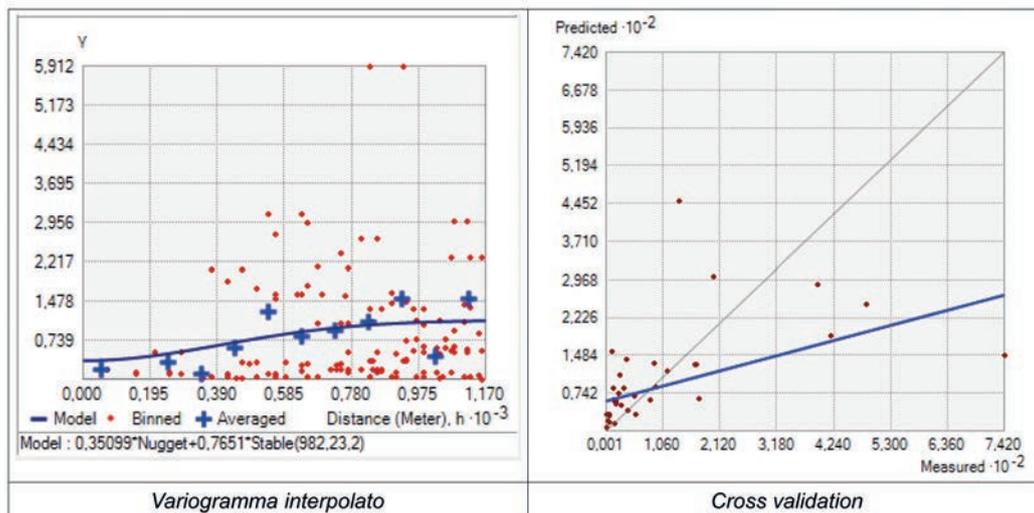


Fig. 13 - Interpolated variogram and cross validation for concentrations of PCE obtained from dry and wet season survey in 2014 in the hot-spot area of the Prato groundwater body.

Fig. 13 - Variogramma interpolato e cross validation per le concentrazioni di PCE ottenute dalle campagne di indagine magra e morbida 2014 nella zona hot-spot del corpo idrico pratese.

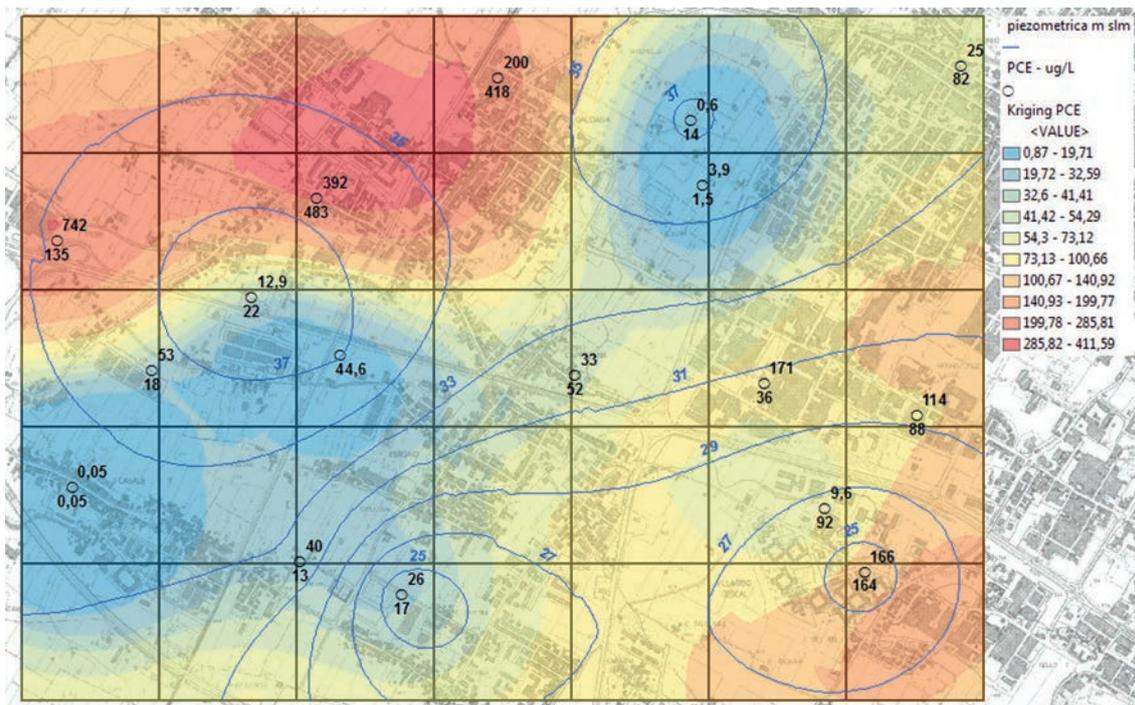


Fig. 14 - Geostatistical kriging map of the concentrations of PCE observed in dry and wet season 2014 survey in the hot spot area of the water body of Prato. Grid cells of investigation grid have dimensions of 500 m to the side.

Fig. 14 - Mappa geostatistica elaborata tramite kriging delle concentrazioni di PCE osservate nelle campagne di indagine magra e morbida 2014 nella zona hot spot del corpo idrico di Prato. Le celle del grigliato di indagine hanno dimensione di 500 m di lato.

dell'unitarietà dei processi, in ambedue i casi caratteristiche di "fondo". Nel corpo idrico fiorentino, tuttavia, alcuni trend esibiti all'interno della stessa classe "C" come nelle stazioni MAT-P043 e MAT-P617 potrebbero dubitativamente far escludere anche questa classe dal fondo.

Le classi hotspot, superiori al fondo e che esibiscono distinti trend temporali non stazionari, sono rappresentate nel corpo idrico fiorentino con maggiore evidenza da A con VF 97  $\mu\text{g/L}$  e B con VF 41  $\mu\text{g/L}$ .

Nel corpo idrico pratese le classi hotspot hanno tenori più elevati e sono rappresentate dalla classe A con VF =570  $\mu\text{g/L}$  e B con VF 210  $\mu\text{g/L}$ . Anche in questo caso la classe C, che appare stazionaria in alcune stazioni, potrebbe avere una interpretazione duplice di aree sorgente o di fondo locale con concentrazioni più elevate.

CI 11AR011 Firenze		sorgenti	CI 11AR012 Prato	
VF PCE $\mu\text{g/L}$	classe		classe	VF PCE $\mu\text{g/L}$
A	97	sorgenti	A	570
B	41		B	210
C	9,6		C	120
D	2,8	fondo antropico	D	13
E	1,5	non contaminato	E	1,1
F	0,6			

Fig. 15 - Results of the study on background values on the two water bodies with the proposal of statistical threshold of anthropogenic background values.

Fig. 15 - Risultati dello studio sui valori di fondo sui due corpi idrici con proposta di soglia statistica del fondo antropico.

Sul set di dati geospaziali del corpo idrico fiorentino, che integra come visto ulteriori punti derivati dalla banca dati SISBON delle caratterizzazioni dei siti in bonifica, è stato ripetuto il calcolo dell'indice di Moran condotto su due sottoinsiemi separati dal potenziale valore di fondo ottenuto di VF=9,6  $\mu\text{g/L}$ . I risultati sembrano indicare, sebbene in presenza di insufficiente significatività statistica con  $p = 0,1 > 0,05$  una relativa minore autocorrelazione positiva delle classi ascritte all'inquinamento diffuso con  $I > VF = 0,086 > I < VF = 0,035$ .

E' stato osservato come i valori indicati per il fondo antropico nei due corpi idrici dell'area fiorentina siano confrontabili anche con quanto ottenuto nell'area milanese (Alberti et al. 2016a) dove i valori di fondo, identificati per aree ed acquiferi distinti, riportano un intervallo fra 3 e 12,77  $\mu\text{g/L}$ .

La similarità dei due risultati, pur in presenza di condizioni sito specifiche diverse, sembra confermare quanto ottenuto da uno studio comparativo di numerosi casi studio di pennacchi di contaminazione da organo alogenati (Mac Nabb et al. 1999). Gli autori concludono: "Specific hydrogeologic conditions and contaminant release scenarios at individual sites are not so unique that expected overall trends in the data are completely obscured".

In altre parole ciò sembra indicare la sussistenza di una unitarietà dei processi connessi alle caratteristiche chimico fisiche ed alla degradazione di queste sostanze che supera le differenze tra i diversi contesti idrogeologici.

Per quanto riguarda gli esiti dei due monitoraggi di indagine condotti sulle stazioni più critiche, poi effettivamente risultate hotspots, se per il corpo idrico di Firenze la distribuzione degli organoalogenati appare dominata soprattutto da processi di trasporto orizzontale e da evidenze di degradazione, per il corpo idrico di Prato la scarsa continuità spaziale, la limitata degradazione e gli stessi valori più elevati suggeriscono una maggiore rilevanza di processi di trasporto verticale da sorgenti ancora attive.

Per il corpo idrico di Firenze va osservato che le caratteristiche idrogeologiche di falda confinata con condizioni di minore ossigenazione rispetto a Prato rappresentano di per sé una maggiore predisposizione alla degradazione (figura 16).

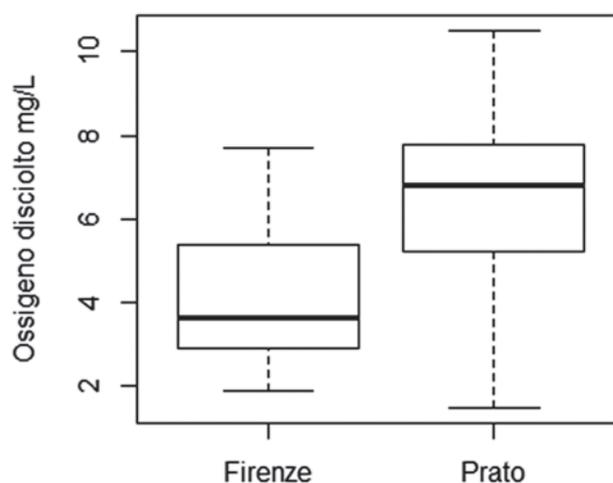


Fig. 16 - Boxplots of detecting concentrations of dissolved oxygen in survey monitoring.

Fig. 16 - Boxplots delle concentrazioni di ossigeno disciolto rilevate nel monitoraggio di indagine.

Notiamo inoltre, per il corpo idrico di Prato come il deciso incremento dal 2009 delle concentrazioni di organoalogenati sia corrisposto ad un pari incremento degli afflussi ed a un forte recupero delle quote piezometriche come riportato in figura 17. Nel caso specifico alla ripresa degli afflussi si è sommato un minor emungimento dovuto alla crisi industriale e conseguente riconversione produttiva. Per la concomitanza osservata nel lungo periodo tra incremento di concentrazione e innalzamento dei livelli piezometrici, se si escludono i movimenti laterali di trasporto di pennacchi di contaminazione, possono coesistere più spiegazioni come il trascinarsi dalla zona vadosa dell'inquinante veicolato dalla ricarica e/o la stessa risalita e presa in carico di contaminante da possibili sorgenti sospese.

## Conclusioni

Dalle indagini condotte e dai dati disponibili per le concentrazioni di percloroetilene PCE nei corpi idrici sotterranei di Firenze e Prato sono state riconosciute, sulla base di analisi statistiche e limitatamente geostatistiche, una serie di classi di frequenza di questa sostanza. Per ciascuna di queste diverse classi è stata ipotizzata una corrispondenza

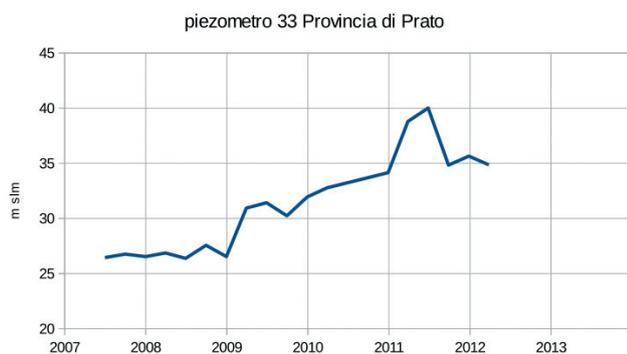


Fig. 17 - Piezometric trend of the groundwater body of Prato.

Fig. 17 - Trend piezometrico rappresentativo del corpo idrico pratese.

con processi distinti, tra cui quello responsabile del fondo stazionario.

I monitoraggi d'indagine condotti su due stazioni che mostrano valori in eccesso sul fondo, quindi considerate hot-spots, ha consentito, in parte di mappare la distribuzione delle concentrazioni e separare i pennacchi dall'area a inquinamento diffuso.

Le due aree presentano alcune peculiarità:

- nell'area fiorentina, la contaminazione assume un carattere di degradazione avanzata ed è evidente la continuità spaziale;
- nell'area pratese la contaminazione ha una limitata degradazione ed appare più recente, ciò assieme alla scarsa continuità spaziale dei dati, fa ipotizzare una prevalente diffusione per moti verticali con sorgenti primarie o secondarie superficiali ancora attive.

Il lavoro svolto costituisce un primo contributo per procedere alla gestione delle aree indicate come a inquinamento diffuso attraverso la determinazione dei valori di fondo di riferimento, il monitoraggio dei pennacchi per verificarne l'evoluzione/attenuazione nel tempo e, infine, possibilità di condurre indagini mirate sugli hot spots per identificarne le sorgenti storiche o recenti.

Tale conoscenza dovrebbe essere ricercata con accurate indagini dirette in sito, monitoraggi idrogeologici e prospezioni geofisiche/geochimiche tese a indagare gli accumuli di contaminante in forma libera che stazionano su livelli acquicliudi.

L'acquisizione già pianificata di ulteriori dati consentirà in futuro di consolidare ulteriormente la struttura metodologica sviluppata applicandola a campioni più sostenuti per la conferma dei valori e delle indicazioni emerse sui processi spazio temporali di contaminazione diffusa.

**Ringraziamenti:** Si ringraziano i colleghi delle strutture periferiche dei Dipartimenti ARPAT di Firenze e Prato e del Laboratorio di Area Vasta Centro che hanno provveduto al prelievo ed all'analisi dei campioni.

## BIBLIOGRAFIA

- Alberti L., Azzellino A., Cantone M., Colombo L., Lombi S. (2016a) Application of Multivariate Statistical Analysis and transport modeling to assess PCE diffuse pollution in Functional Urban Area of Milan, Italy. Abstract 2285 43° IAH Congress 25 29 settembre 2016 Montpellier France.
- Alberti L., Colombo L., Azzellino A., Lombi S. (2016b) Use of cluster analysis to identify tetrachloroethylene pollution hotspots for the transport numerical model implementation in Urban Functional Area, Albena, Bulgaria, Book 1, Vol. 1, 723-730 pp 16th SGEM GeoConference on Science and Technologies In Geology, Exploration and Mining
- Angelini S., Cannata G., Lubello C., Doveri M., Menichini M. (2016) Studio conoscitivo dell'acquifero di Prato. Indagini idrogeologiche e geochemico isotopiche 2015-2016. "Study of the aquifer of Prato. Hydrogeological and geochemical isotopic investigations, 2015-2016" -Report finale.
- Anselin, L. and Rey S. (1991) Properties of tests for spatial dependence in linear regression models, *Geographical Analysis*, 23. 112-131.
- APAT-ISS (2006): Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli e metalloidi nei suoli dei siti contaminati. "Protocol for the determination of the background values of metals and non-metals in the soils of contaminated sites". Documento Agenzia per la Protezione Ambientale ed i Servizi Tecnici e Istituto Superiore di Sanità. Giugno 2006.
- ARPAT (2009a) Studio per la definizione dei Valori di Fondo Naturale per alcuni metalli nell'area del SIN di Massa Carrara. "Study for the definition of Natural Background values for certain metals in the SIN of Massa Carrara" Report ARPAT. Available from: <http://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/sin-massa.zip>
- ARPAT (2009b) Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee nei Siti di Interesse Nazionale di Massa Carrara, Livorno e Piombino. "Defining Background Values for some parameters in Groundwater in the SIN of Massa Carrara, Livorno ad Piombino" Report ARPAT. Available from <http://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/elaborazione-valori-fondo-sin-ms-li-pb.zip>
- ARPAT (2010): Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee nel Sito di Interesse Nazionale di Grosseto. "Defining Background Values for some parameters in Groundwater Site of National Interest of Grosseto" Documento ARPAT <http://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/elaborazione-valori-fondo-sin-grosseto.zip>
- ARPAT (2011) Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee nel Sito di Interesse Nazionale di Orbetello, Grosseto. "Defining Background Values for some parameters in Groundwater Site of National Interest of Orbetello" Report ARPAT
- ARPAT (2013a) Elaborazione dati disponibili relativi al progetto GEOBASI su determinazione dei valori di fondo di sostanze pericolose nelle acque sotterranee con particolare riferimento a metalli pesanti e boro ed agli acquiferi destinati all'estrazione di acqua potabile. "Processing available data for the project GEOBASI of determining the baseline values of hazardous substances into groundwater with particular reference to heavy metals and boron and aquifers for the pumping of drinking water". Report ARPAT. Available from <http://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/elaborazione-dati-disponibili-relativi-al-progetto-geobasi>.
- ARPAT (2013b) Studio per la stima di valori di fondo di PCDD (diossine) e PCDF (furani) nei suoli della Toscana. "Study for the estimation of PCDD background values (dioxins) and PCDF (furans) in soils of Tuscany". Report ARPAT.

- ARPAT (2014a) Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee dei Siti in Bonifica della Pianura di Scarlino, Grosseto. "Defining Background Values for some parameters in Groundwater Remediation of sites in the Plain of Scarlino, Grosseto". Report ARPAT. Available from <http://www.arpat.toscana.it/documentazione/catalogo-pubblicazioni-arpat/definizione-dei-valori-di-fondo-per-alcuni-parametri-nelle-acque-sotterranee-dei-siti-in-bonifica-della-pianura-di-scarlino>.
- ARPAT (2014b) Studio per la definizione dei valori di fondo delle sostanze prioritarie Cd, Hg, Ni, Pb e di As e Cr nelle acque e sedimenti dei corpi idrici superficiali interni. "Study for the definition of the background values of priority substances Cd, Hg, Ni, Pb and As and Cr in the waters and sediments of internal surface water bodies". Report ARPAT.
- ARPAT (2016) Banca Dati MAT Acque Sotterranee in Toscana. "Database MAT Groundwater in Tuscany". Available from: <http://www.arpat.toscana.it/datiemappe/banche-dati/monitoraggio-ambientale-acque-sotterranee>
- Beretta P., Bonuomo M., Pellegrini R. (2003) Linee guida per la determinazione dei valori di fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati. "Guidelines for the determination of natural background values in the remediation of contaminated sites". Documento Provincia di Milano
- Buccianti A., Macera P., Marini I., Protano G. e Raco B. (2011) Report conclusivo Progetto: GeoBasi. Documento Regione Toscana Piano Regionale di Azione Ambientale PRAA 2009 Obiettivo e Tutela della Risorsa Idrica. "GeoBasi Project final report. Regione Toscana Regional Environmental Action Plan (PRAA 2009) - Objective and Protection of Water Resource". Documento Regione Toscana PRAA 2009.
- Capecchi F., Guazzone G., Pranzini G. (1975) - Ricerche Geologiche ed Idrogeologiche nel sottosuolo della pianura di Firenze. "Hydrological and Geological Research in the underground of the plain of Florence", Boll. Soc. Geol. It., 94, 661-692, Roma
- Gargini, A., Berrettini, S., Mazzoni, M., Piccinini, L., Zavatti A. (2011) Realizzazione dello studio idrogeologico delle principali risorse idriche del territorio della provincia di Prato. "Implementation of the Survey of the main water resources of the territory of the province of Prato". Consorzio Ferrara Ricerche; HydroGea Vision S.r.l.; Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico Ambientali - Alma Mater Studiorum -Università di Bologna.
- Garuglieri, A., Griffini, O., Peruzzi, P., Pranzini, G. (1990) L'inquinamento da organo alogenati nelle acque di falda della zona nord ovest di Firenze. "The pollution from halogenated organ in underground waters of the north-west of Florence". Tipografia Cavour Firenze.
- Huling S.G., Weaver J. W. (1991) Dense Nonaqueous Phase Liquids. Groundwater Issue EPA/540/4-91-002 March 1991
- ISPRA (2009). Protocollo per la definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee. "Protocol for the definition of Background Values for Inorganic Substances in Groundwater.". Documento Istituto Superiore Protezione e Ricerca Ambientale. Aprile 2009.
- Landini F., Pranzini G., Venturucci E. (1990). - La falda idrica della conoide di Prato (Firenze). "The aquifer of the alluvial fan of Prato (Firenze)". Acque sotterranee, II trim. Giugno 1990, pagg. 48-70.
- Mc Nab W.W. Rice D.W., Bear J., Ragaini R., Tuckfield C., Oldenburg C. (1999) Historical case analysis of chlorinated volatile organic compound plumes, Livermore (CA), Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-AR-133361.
- Müller D. , Blum A., Hart A., Hookey J. Kunkel R., Scheidleder A., Tomlin C., Wendland F. (2006) D18 Final Proposal for a methodology to set upgroundwater threshold value in Europe. Progetto BRIDGE Background cRiteria for the IDentification of Groundwater thrEsholds
- Snclair A. J. (1974) Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs, J.Geochem Explor, 3, 129-49.
- Snclair A. J. (1976) Application of probability graphs in mineral exploration. The association of Exploration Geochemist. Special Volume N° 4, 95 pp.