



ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Regione Toscana



Report ARPAT



**Attività Straordinarie di monitoraggio.
Monitoraggio d'Indagine sulla
contaminazione da organo-alogenati
sulla piana fiorentina propedeutico alla
definizione di valori di fondo da
contaminazione diffusa**

2015

**Direzione Tecnica
Dipartimento provinciale ARPAT di Prato
Dipartimento Provinciale ARPAT di Firenze**

Indice generale

Introduzione.....	3
Norme, protocolli ed esperienze sui Valori di Fondo.....	5
Caratteristiche dei composti organo-alogenati.....	9
Materiali e Metodi.....	17
Banca dati MAT - Monitoraggio Ambientale acque sotterranee.....	17
Banca Dati SISBON.....	21
Rete di Monitoraggio della Provincia di Prato.....	21
Monitoraggio d'Indagine 2014.....	23
Software.....	24
Metodologia.....	25
Elaborazioni.....	27
Corpo Idrico 11AR011 – Zona FIRENZE.....	27
Tricloroetilene.....	29
Tetracloroetilene.....	34
Stato Quantitativo.....	39
Monitoraggio d'Indagine.....	41
Corpo Idrico 11AR012 – Zona PRATO.....	51
Tetracloroetilene.....	53
Rapporti con lo Stato Quantitativo.....	58
Monitoraggio d'Indagine.....	62
Modello Concettuale di Inquinamento Diffuso.....	71
Conclusioni.....	74
Allegato 1 - Analisi Chimiche Monitoraggio d'Indagine 2014.....	77
Bibliografia.....	80

Introduzione

Obiettivo del presente lavoro è la definizione di un possibile valore di fondo per la contaminazione diffusa da composti organo alogenati per i corpi idrici della pianura fiorentina e pratese.

Il monitoraggio ARPAT per lo stato ambientale dei corpi idrici richiesto dalla Direttiva Quadro 2000/60/UE ha indicato, negli anni, uno stato chimico fortemente compromesso da questi composti per i due corpi idrici. Condizioni particolarmente critiche sono state osservate, in particolare, nel periodo più recente post 2009 in concomitanza con un deciso incremento degli afflussi. Anni di relativo deficit idrico, come il 2003 ed il 2006, viceversa, sono risultati tra i meno compromessi.

Nel 2008, in occasione dei prelievi di magra del monitoraggio ambientale ed una contemporanea campagna piezometrica della Provincia di Firenze fu condotto un primo monitoraggio di indagine prendendo in esame la stazione maggiormente compromessa MAT Osmannoro 10. In un congruo intorno della stazione ARPAT affiancò dunque le misure piezometriche con una campagna specifica di prelievi e determinazione di percloroetilene PCE, tricloroetilene TCE e dicloroetilene DCE.

In quell'occasione, i rapporti DCE/PCE e DCE/TCE si confermarono in grado di mappare differenti gradi di evoluzione della contaminazione confermando alcuni possibili percorsi, già indicati in una precedente indagine del 1985 (Garuglieri et alii, 1985), che da ipotetiche sorgenti raggiungevano il pozzo bersaglio di Osmannoro 10 .

Recentemente è stata suggerita la possibilità di una elaborazione dei dati di contaminazione, oggi integrati in consistenti serie storiche, per la definizione di possibili soglie della contaminazione diffusa utilizzando, a tal fine, i Protocolli per la Determinazione dei Valori di Fondo ad oggi disponibili (PROVINCIA DI MILANO 2003, APAT-ISS 2006, BRIDGE 2006, ISPRA 2009) ed ulteriori contributi disponibili in letteratura (Sinclair, 1976; GEOBASI, 2011).

La definizione di un valore di fondo, anche per un contaminante di esclusiva origine antropica come i composti organo alogenati, è, infatti, di estremo interesse. Essa permette di discriminare tutte quelle situazioni dove valori in eccesso del VF denunciano l'esistenza di una vicina fonte di contaminazione. Situazioni che possono avere la massima priorità d'intervento a differenza di altre, nelle quali, come spesso è accaduto, la bonifica della falda si arresta per mancata riduzione della contaminazione.

Un primo contributo in tal senso è derivato da un recente lavoro di tirocinio per laurea specialistica in scienze geologiche (Di Lonardo, 2014), che, dopo un inquadramento dello stato della contaminazione, ha prodotto un'analisi statistica con separazione su diagrammi di frequenza cumulata, di gruppi o popolazioni rappresentativi, in ipotesi, di processi e/o contributi distinti.

L'analisi della distribuzione spaziale dei gruppi ha consentito dunque di riferire, in ipotesi, alcuni di questi a processi diffusi e suscettibili dunque dell'applicazione di un valore di fondo, mentre, per altri, i "punti caldi" o "hot spots", con i tenori più elevati, si è portati a presumere la vicina presenza di fonti puntuali primarie o secondarie ancora attive che influenzano fortemente i valori osservati.

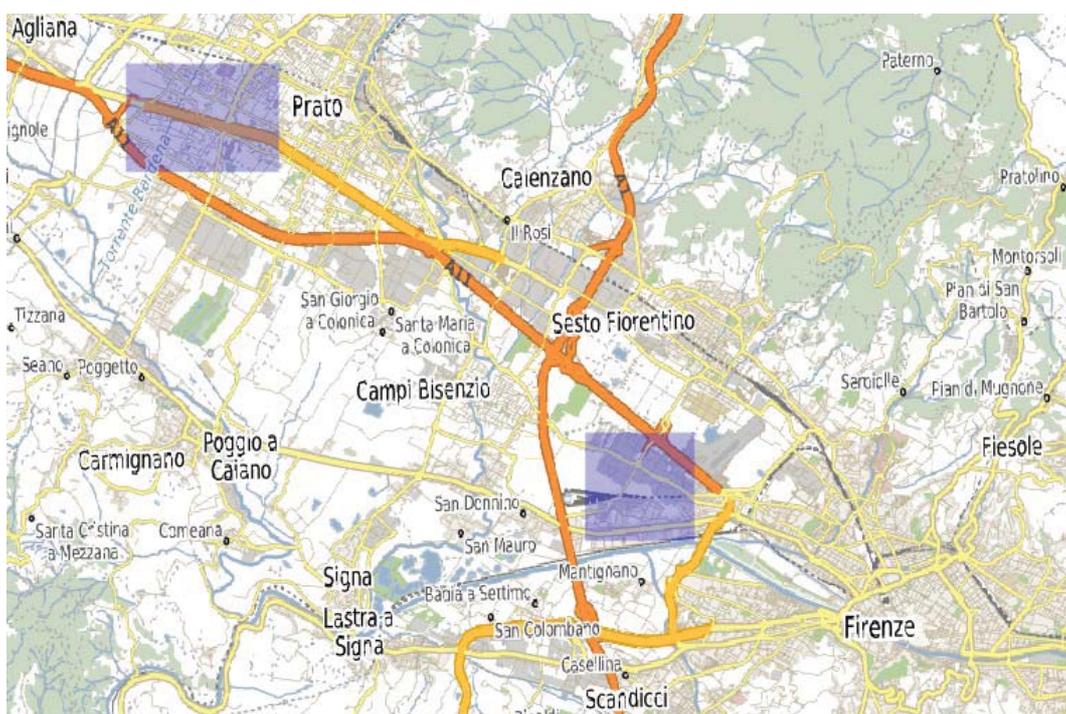
Sulla base di queste premesse l'obiettivo dello studio è stato quello di analizzare sotto il profilo statistico e geostatistico diverse fonti dati di ARPAT sulla contaminazione dai composti più diffusi di PCE e TCE per la definizione di uno o più possibili valori soglia o di fondo.

Le banche dati sono così rappresentate :

- banca dati MAT, del monitoraggio ambientale nel periodo 2002-2012 per le 12 + 8 stazioni dei corpi idrici della Piana di Firenze e Prato;
- banca dati SISBON, campioni derivanti dai procedimenti di caratterizzazione e bonifica dei siti contaminati.

Infine, con particolare riferimento a due aree identificate come hot spots, Osmannoro (Sesto Fiorentino, FI) e Capezzana (Prato, PO), sono state condotte due nuove specifiche campagne di indagine con ricostruzione delle direzioni di deflusso ed analisi delle diverse specie (PCE, TCE, DCE) finalizzate a un perfezionamento della metodologia di indagine su queste aree.

Fig.1: Aree indagate di Osmannoro (Sesto Fiorentino, FI) e Capezzana (Prato, PO)



Norme, protocolli ed esperienze sui Valori di Fondo

La definizione di valore di fondo o “background” è solitamente riferita a sostanze di origine naturale, il background “geogenico” o naturale si collega alle condizioni preindustriali originarie in cui non era presente contaminazione, ma il concetto, in senso stretto, è difficilmente applicabile in quanto non ci sono dati della qualità delle acque per queste condizioni considerata la diffusa contaminazione globale che si è verificata per diversi costituenti in tracce.

Per questi motivi al termine “background” solitamente si affianca il termine “baseline” (Nordstrom, 2015) o “regional geochemical baseline” (Tidball and Ebens, 1976) soprattutto in aree a forte impatto antropogenico, termine che può essere applicato anche a sostanze di sintesi come i composti organo-alogenati.

La norma ISO 19258 del 2005 sulla determinazione del valore di fondo nei suoli introduce, a questo proposito, le seguenti definizioni:

Valore di fondo: concentrazione di una sostanza nel suolo derivante dai processi geologici e pedologici comprendente anche l’apporto di sorgenti diffuse.

Contenuto naturale pedo-geochimico: concentrazione di sostanze nei suoli, risultante da processi naturali geologici e pedologici, senza alcuna interferenza di origine antropica.

La Direttiva Europea sulle acque sotterranee 2006/118/C fornisce due concetti analoghi:

- art. 2.5 concentrazione di fondo (background level): concentrazione di una sostanza o il valore di un indicatore in un corpo idrico sotterraneo corrispondente all’assenza di alterazioni antropiche o presenti in minima parte.
- art. 2.6 livello di base (baseline level): il valore medio misurato almeno durante gli anni di riferimento 2007 e 2008 sulla base dei programmi di monitoraggio.

La legislazione vigente in tema di obiettivi per gli interventi di bonifica e ripristino ambientale come stabilita dall’art. 240 del Dlgs 152/06 fa un esplicito riferimento a valori di fondo. La definizione di Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC) recita, infatti: “ ... *livelli di contaminazione delle matrici ambientali che costituiscono valori al di sopra dei quali è necessaria la caratterizzazione del sito e l’analisi di rischio sito specifica, come individuati nell’Allegato 5 alla parte quarta del presente decreto. Nel caso in cui il sito potenzialmente contaminato sia ubicato in un’area interessata da fenomeni antropici o naturali che abbiano determinato il superamento di una o più concentrazioni* ”

*soglia di contaminazione, queste ultime si assumono pari al **valore di fondo** esistente per tutti i parametri superati ...”.*

Un ulteriore riferimento è contenuto anche nelle modifiche apportate al DLgs 152/06, dal DLgs 4/08 secondo cui, sempre in tema di interventi di bonifica (art. 43) : *...Valori superiori possono essere ammissibili solo in caso di fondo naturale più elevato o di modifiche allo stato originario dovute all'inquinamento diffuso, ove accertati o validati dalla Autorità pubblica competente* Lo stesso DLgs 4/08 fornisce ulteriori indicazioni riguardo le relazioni tra sito contaminato e territorio circostante in merito alla definizione di “punto di conformità per le acque sotterranee”: *... rappresenta il punto a valle idrogeologico della sorgente al quale deve essere garantito il ripristino dello stato originale (ecologico, chimico e/o quantitativo) del corpo idrico sotterraneo, onde consentire tutti i suoi usi potenziali, ... il punto di conformità deve essere di norma fissato non oltre i confini del sito contaminato oggetto di bonifica e la relativa CSR per ciascun contaminante deve essere fissata equivalente alle CSC di cui all'Allegato 5 della parte quarta del presente decreto. Valori superiori possono essere ammissibili solo in caso di fondo naturale più elevato o di modifiche allo stato originario dovute all'inquinamento diffuso, ove accertati o validati dalla Autorità pubblica competente, ...*

Sebbene la normativa richieda dunque, in linea di principio, valori di fondo e corrispondenti obiettivi di bonifica che tengono di conto di contenuti di sostanze riconducibili ad un fondo indistinto anche di tipo antropico, non si dispone però, ad oggi, di indicazioni operative ed effettive sulla determinazione di valori di fondo non naturale nelle acque sotterranee.

Ad oggi sono disponibili, infatti, vari Protocolli ufficiali per la Determinazione dei Valori di Fondo :

- ISPRA (2009): Protocollo per la definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee;
- APAT– ISS (2006): Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli e metalloidi nei suoli dei siti contaminati;
- BRIDGE Background Criteria for the Identification of Groundwater thresholds (2006): Final Proposal for a methodology to set up groundwater threshold value in Europe;
- PROVINCIA DI MILANO (2003): Linee guida per la determinazione dei valori di fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati.

Nella generalità, con l'eccezione del protocollo APAT-ISS che prende in esame però una diversa matrice sono riferiti, tutti, al fondo naturale,

Un contributo metodologico diverso giunto dal Progetto Geobasi (Buccianti et alii, 2011) della Regione Toscana è stato giudicato di estremo interesse ed applicato a più riprese da ARPAT per la soluzione di casi più estesi e complessi tra cui la definizione di valori di fondo antropici o definiti come "ambientali", in senso esteso.

Il metodo, che è stato applicato da ARPAT per determinazione di valori di fondo su scala regionale, per gli scopi del monitoraggio ambientale dei corpi idrici sotterranei e superficiali (ARPAT 2013, 2014), applica sull'intera popolazione dei dati in esame la tecnica di separazione delle frequenze introdotta da Sinclair (1976) utilizzando diagrammi di probabilità ed i soli valori positivi, superiori al limite di quantificazione. La procedura è robusta, non si esegue alcuna selezione dei dati né trattamenti statistici di media e assegnazione di valori sotto soglia.

Con discreta evidenza, sul grafico di probabilità si possono separare evidenti andamenti rettilinei per classi di dati verificabili come popolazioni normali o lognormali, ciascuna caratterizzabile in termini di numero di valori, media, deviazione standard e 95° percentile.

L'ipotesi alla base del riconoscimento di più popolazioni è quella che a ogni popolazione sia associato un possibile processo, o un determinato fenomeno che ha generato in modo caratteristico quei valori appartenenti a tale famiglia. Obiettivo di questo tipo di analisi non è però l'attribuzione immediata di valori di fondo, quanto quello di caratterizzare con il numero maggiore di dati diversi possibili processi geochimici, naturali o antropici che intervengono nella distribuzione spaziale e temporale di una data sostanza.

Gli elementi forniti dallo studio delle frequenze, devono poi, essere verificati ed inseriti in un adeguato modello concettuale.

In tema di inquinamento diffuso ARPAT (2013) ha recentemente affrontato un primo caso di studio nella Pianura di Scarlino per la presenza di arsenico in un'area che, oltre a naturali anomalie nei sedimenti apportati dai vicini giacimenti minerari ha subito negli anni importanti contributi di inquinamento localizzato e diffuso, sia dovuti alla presenza nelle aree di Scarlino Scalo e del Casone di importanti impianti di smistamento e trasformazione dei minerali, sia per il massiccio e diffuso impiego in zona dei residui minerari a fini geotecnici.

La metodologia utilizzata per la determinazione dei contenuti di fondo sia naturale che originato da inquinamento diffuso “ambientale” per la piana di Scarlino, ha seguito quanto indicato dai protocolli ISPRA riguardo alla ricerca e definizione di una possibile popolazione di fondo, riscontrando però, anche con il supporto dei diagrammi per la separazione delle frequenze, più classi distinte di valori successivamente riferite a:

- Valori di Fondo Naturale
- Valori di Fondo Ambientale
- Fonti Inquinanti

Lo studio ha inoltre eseguito un' analisi della distribuzione geografica spaziale dei valori di fondo naturale e fondo ambientale per la verifica di distribuzioni non casuali, in cluster o disperse, per l'identificazione di più precisi ambiti spaziali di applicazione dei suddetti valori.

Caratteristiche dei composti organo-alogenati

Gli organo-alogenati sono composti organici contenenti uno o più atomi di alogeni (F, Cl, Br e I) largamente utilizzati nell'industria sin dall'inizio del ventesimo secolo come solventi, sgrassanti e detergenti, con un notevole incremento della loro produzione soprattutto dopo la Seconda Guerra Mondiale. Si possono ritrovare anche nel catrame di carbone, in alcuni miscugli di rifiuti industriali come ad esempio nelle peci clorurate, in oli policlorobifenili e in alcuni pesticidi in stato non diluito in acqua.

La contaminazione delle acque sotterranee da questi composti non è stata riconosciuta come un pericolo fino agli anni '70; l'inizio dello studio e della ricerca su queste sostanze quindi è molto recente e risale circa alla seconda metà anni '80.

I composti organo alogenati di maggiore diffusione sono rappresentati dai clorurati tetracloroetilene (PCE) e tricloroetilene (TCE). In uno dei casi più noti, avvenuto ad Woburn, Massachusetts alla fine degli anni '70 fu accertato che l'incidenza di numerosi casi di leucemia infantile era dovuta al consumo di acqua potabile prodotta da due pozzi comunali perforati nelle alluvioni e contaminati da questi due composti.

Questi composti oltre che con l'acronimo inglese CHC (Chlorinated Hydrocarbon Compounds) sono conosciuti anche con l'acronimo DNAPLs (Dense Non Aqueous Phase Liquids), a causa della loro limitata solubilità e dell'elevata densità rispetto a quella dell'acqua (Puigserver et al., 2014); allo stato liquido in fase separata, infatti, tendono ad andare verso il basso accumulandosi alla base dell'acquifero. I DNAPL presentano, d'altra parte, una bassa tensione di vapore il che rende possibile una loro estrazione in aria.

Nella tabella 1 sono riportate le principali caratteristiche fisico chimiche delle due sostanze principali rappresentate dal tricloroetilene TCE e tetracloroetilene o percloroetilene PCE.

Tab.1 : Proprietà chimico-fisiche di TCE e PCE

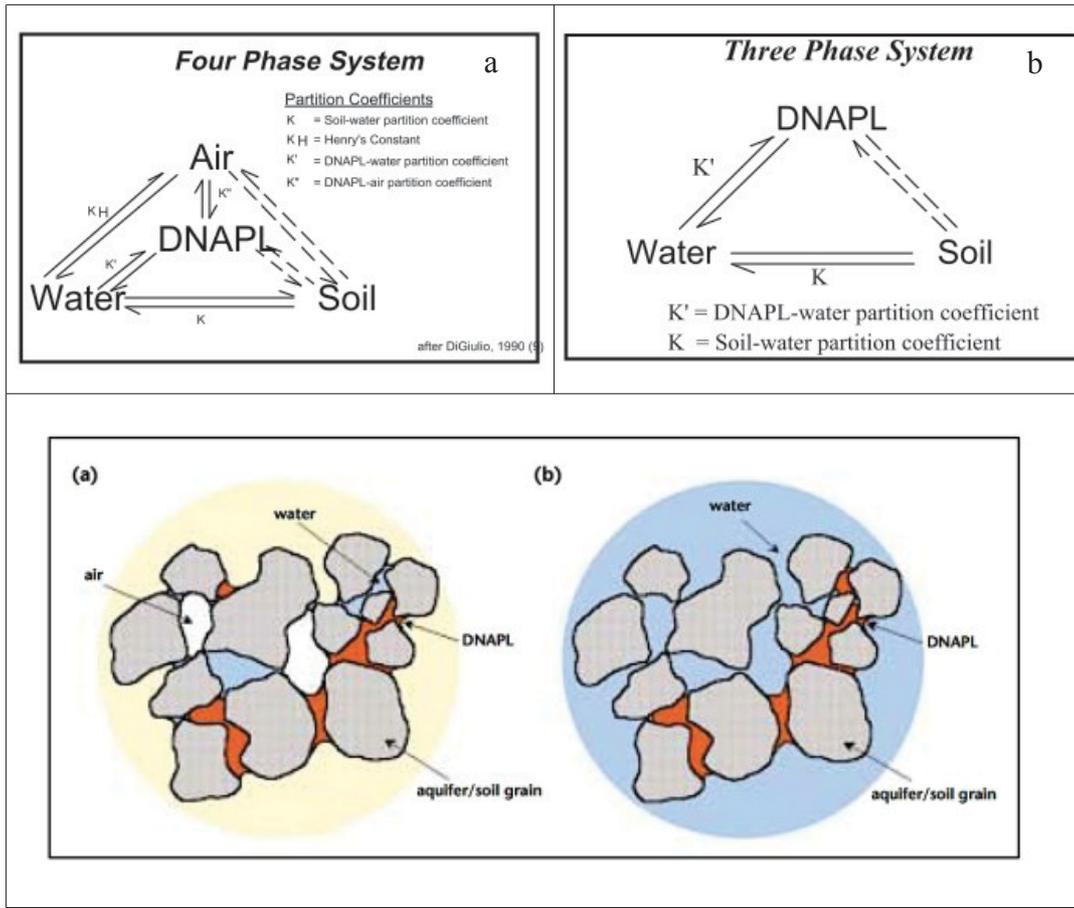
	Densità g/cc	Viscosità cp	Solubilità mg/l	Henry mol/atm*L	Coefficiente di ripartizione ottanolo acqua logKow
TCE C ₂ HCl ₃	1,462	0,57	1000	0,017	2,38
PCE C ₂ Cl ₄	1,625	0,89	150	0,071	2,6

Con qualche differenza tra le due sostanze, elevata densità, bassa viscosità, discreta solubilità, alta volatilità e forte affinità per la matrice organica sono motivo di una distribuzione multifase nel sottosuolo molto complessa. L'inquinante si può ritrovare, infatti, in quattro diversi stati:

- gassoso: il contaminante è presente sotto forma di vapore;
- solido: il contaminante può essere adsorbito o frazionarsi nel suolo o nei sedimenti;
- soluzione: il contaminante può dissolversi in acqua in funzione del proprio grado di solubilità;
- liquido immiscibile: il contaminante può presentarsi come DNAPLs.

Nel non saturo l'inquinante si può ripartire in ciascuna delle quattro fasi, come illustrato in figura 2a, la zona satura invece, a causa della mancanza della fase gassosa può essere considerata come un sistema a tre fasi (figura 2b).

Fig. 2: Distribuzione DNAPL tra le quattro fasi nella zona insatura (a) e satura (b) (Huling & Weaver, 1991)



I coefficienti di ripartizione ovvero la distribuzione dei DNAPLs tra le diverse fasi, sono altamente sito-specifici e dipendenti dalle caratteristiche della matrice sia del suolo sia dell'acquifero oltre che dalle caratteristiche della sostanza stessa.

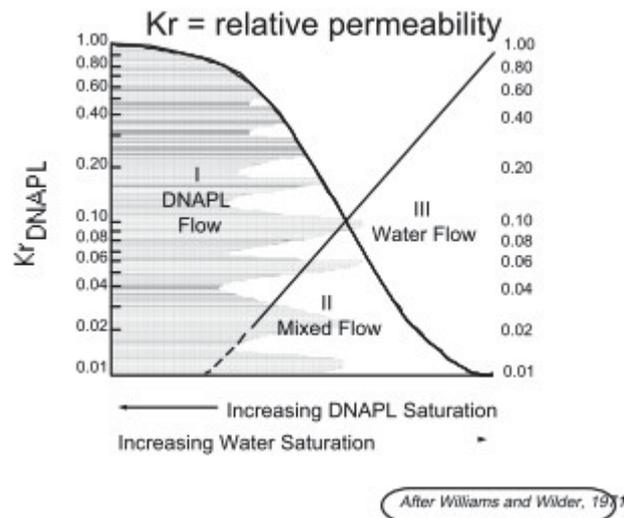
Un'altra caratteristica rilevante che influenza la distribuzione del contaminante nel sottosuolo motivo della relativa immiscibilità in acqua è data dalla diversa bagnabilità¹ (*wettability*) del DNAPL rispetto all'acqua nei confronti della matrice suolo.

L'acqua, infatti, che è il liquido che ha la maggiore bagnabilità, si diffonde maggiormente nella matrice andando ad occupare anche gli interstizi minori. Al contrario DNAPL tende a concentrarsi nei macro-interstizi (pori o fessurazioni), separandosi facilmente in goccioloni isolati.

¹ La maggiore o minore bagnabilità di un fluido nei confronti di una superficie solida può essere espressa in termini di tensione interfacciale ed angolo di bagnabilità che si forma tra superficie esterna e goccia adesa. Un angolo ottuso maggiore di 90° individua un liquido bagnante.

La permeabilità relativa delle due sostanze e dunque la mobilità varia a seconda delle loro concentrazioni relative come rappresentato nel grafico di figura 3. Nel campo I, in presenza di un'elevata saturazione di prodotto DNAPL questo defluisce in fase separata e rapidamente, vista l'elevata densità, bassa viscosità e concentrazione nei macropori, lasciando immobile l'acqua confinata nei microinterstizi. Nel campo III, in presenza di una ridotta saturazione di prodotto, è dunque l'acqua che defluisce lasciando il DNAPL, immobile ed isolato in macropori.

Fig.3: Diagramma della permeabilità relativa e condizioni di flusso

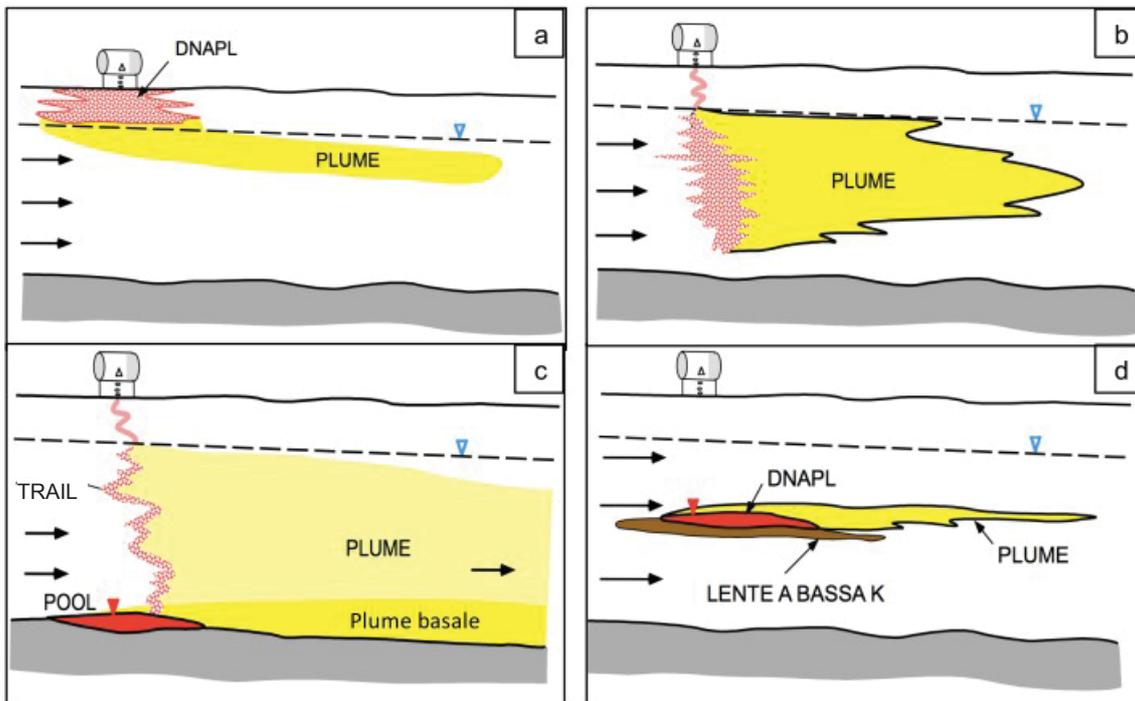


Una conseguenza importante di queste proprietà dei DNAPL si riflette nella diversa saturazione residua, che risulta maggiore nel mezzo saturo rispetto all'insaturo. Quest'ultimo, infatti, viene attraversato dal DNAPL, in modo maggiormente conservativo fino al raggiungimento della zona satura all'interno della quale, prosegue il percorso verso il basso, guidato dalla maggiore densità ma distribuendosi anche in una scia, *trail*, di saturazione residua.

La migrazione verso il basso dei DNAPL può però venire arrestata ed incrementata la saturazione residua da orizzonti e lenti di bassa permeabilità, in misura maggiore nel saturo seppure in assenza di macrofessurazioni anche nell'insaturo.

Le figure seguenti riassumono con alcuni esempi le possibili modalità di diffusione e contaminazione da DNAPL. Quando il contaminante viene rilasciato nel suolo, questo si muoverà verticalmente sotto la forza di gravità e nel caso di ridotte quantità e/o suoli meno permeabili la frazione di DNAPL sarà trattenuta nel mezzo poroso rimanendo come residuo nel non saturo e dando luogo ad un *plume* abbastanza superficiale (Fig. 4a).

Figura 4: Metodi di dispersione dei DNAPLs in falda (Gargini e Filippini, 2015)



Se il volume di inquinante è molto alto o si è in presenza di suoli più permeabili il composto raggiunge invece la zona satura dando luogo ad un *plume* più esteso, con contaminazione di tutto lo spessore dell'acquifero (Fig. 4b). La fase pura non disciolta può arrivare fino alla base dell'acquifero dove forma un *pool* (piscina) da cui si diparte un *plume* basale, lasciando al di sopra un percorso residuo definito *trail* (Fig. 4c).

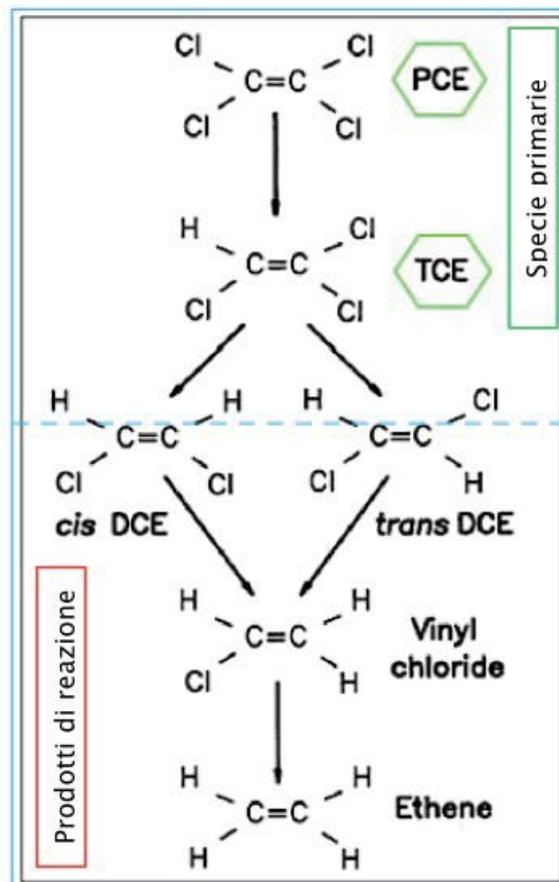
Da notare che il *pool* una volta formatosi, può poi seguire la morfologia del substrato e spostarsi sia a valle che a monte rispetto al punto sorgente della contaminazione. Nel caso in cui il *trail* venga completamente disciolto dalla falda può rimanere soltanto il *pool* sul fondo dell'acquifero con relativo *plume* basale. Inoltre qualora sono presenti delle lenti a bassa permeabilità, si può avere anche la formazione di *pool* e *plume* sospesi (Fig. 4d) nel saturo come nell'insaturo.

Quanto sopra per evidenziare, da un lato, la molteplicità dei processi che possono intervenire nel trasporto di questi contaminati ed a cui dovrebbero corrispondere diversi livelli di contaminazione e, dall'altro, ove possibile, l'importanza di indagini multivello per la piena comprensione dei processi in atto soprattutto nelle zone sorgenti siano esse primarie, riferita a sversamenti di superficie, o secondarie, data da successivi accumuli in forma di *pool*.

Motivo della loro pericolosità, oltre alle caratteristiche fisico chimiche, è anche dovuto alla loro persistenza. I due contaminanti PCE e TCE sono stati inizialmente considerati come scarsamente biodegradabili, alla stregua del DDT, ricerche successive hanno rivelato, tuttavia, che nuovi composti clorurati, non presenti nei composti originali, si determinano come prodotti di degradazione di PCE e TCE a seguito di processi di trasformazione abiotica, molto lenta, e biotica (Vogel et al., 1987).

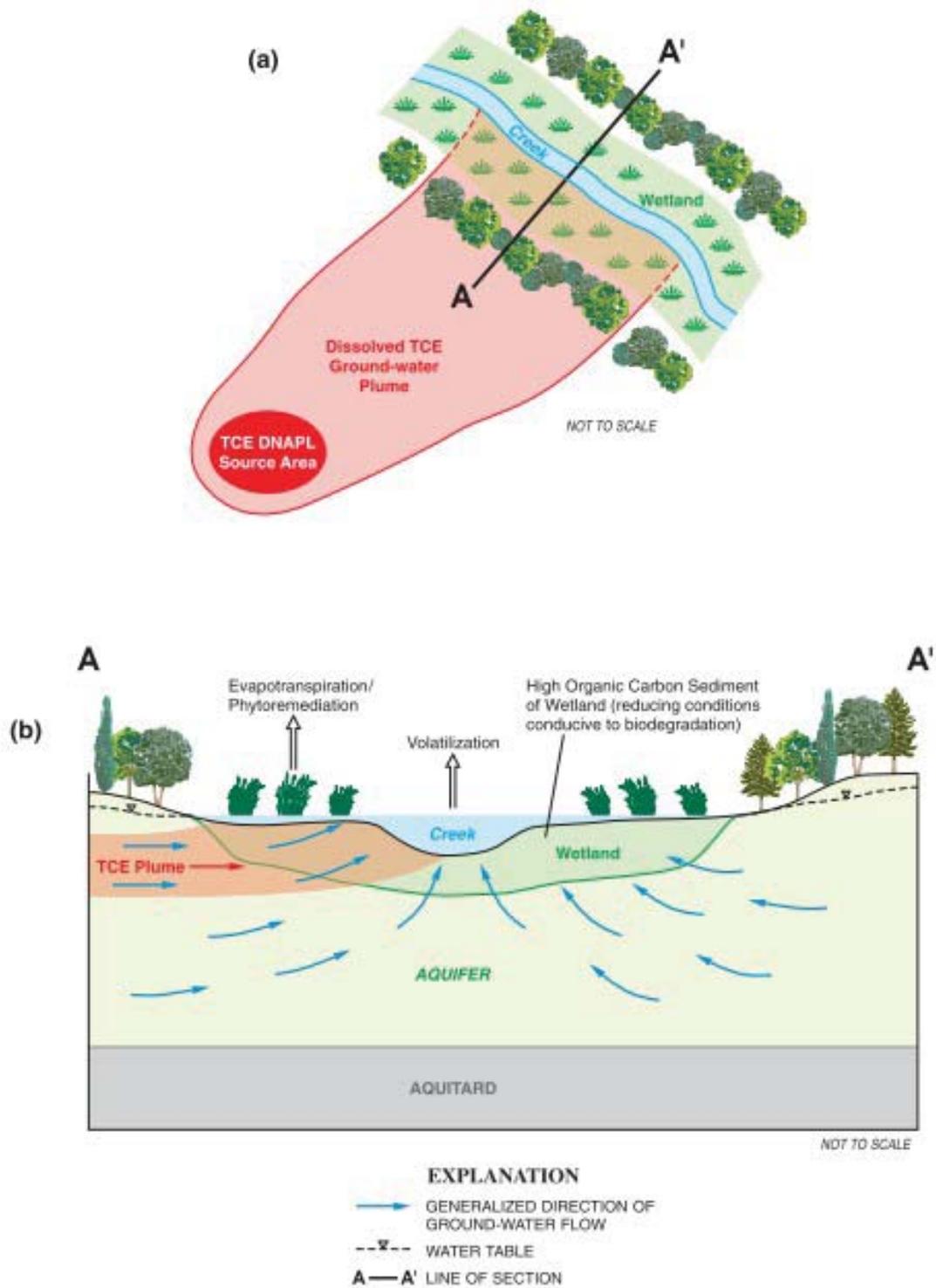
Il processo più importante è rappresentato dalla dechlorazione riduttiva (Vogel et alii, 1987) con i sottoprodotti caratteristici DCE (dicloroetilene) e VC (cloruro di vinile) come illustrato in figura 5.

Figura 5: Dechlorazione riduttiva degli etileni



Il processo richiede però un ambiente riducente, a tal proposito, alcune ricerche condotte dall'USGS (Lorah et al. 2004) documentano una possibile attenuazione naturale di questi composti per pennacchi di contaminazione che scaricano in zone umide con abbondante presenza di sedimenti ricchi di sostanza organica (Figura 6).

Figura 6: Modello concettuale per la degradazione di composti organo-alogenati proposto da Lorah et al., 2004.



Tuttavia le condizioni redox degli acquiferi più spesso sfruttati sono invece ossigenate, a motivo della notevole persistenza e conseguente diffusione e mobilità di questi composti. L'utilizzo dei

rapporti DCE/PCE e TCE/PCE, in tutti i casi, è proponibile come indicatori evolutivi della degradazione e evoluzione della contaminazione.

L'utilizzo dei rapporti relativi dei contaminanti, infatti, come indicato da Hinchee & Reisinger (1987) può risultare più consistente delle concentrazioni assolute, tenuto conto delle numerose variabili che influenzano il campione sia relative alla tecnica costruttiva del pozzo che alle stesse modalità di campionamento.

Quest'aspetto è soprattutto valido per contaminanti in fase separata come i DNAPL sottoposti a forte stratificazione e concentrazione del flusso in definiti orizzonti. Pozzi più o meno concentrati potrebbero così riflettere, in realtà, maggiore o minore diluizione da livelli non contaminati, nel mentre, i rapporti potrebbero invece indicare la corretta posizione all'interno del *plume*.

Materiali e Metodi

Banca dati MAT - Monitoraggio Ambientale acque sotterranee

La banca dati MAT raccoglie tutti i dati relativi al monitoraggio ambientale delle acque sotterranee, previsto dall'attuale D.Lgs 152/2006 e dal D.Lgs 30/2009 come recepimento delle direttive 2000/60/CE WFD (Water Framework Directive) e 2006/118/CE GWDD (Ground Water Daughter Directive).

La Regione Toscana ha avviato il programma di monitoraggio sessennale (2010-2015) con la DGRT 100/2010, programma che riguarda oltre 300 stazioni tra pozzi e sorgenti di 67 corpi idrici sotterranei ed classificati inizialmente come "a rischio" o "non a rischio" del raggiungimento dell'obiettivo di un Buono Stato Ambientale entro il 2015.

I due corpi idrici rappresentano due zone ben distinte del sistema acquifero della Piana Firenze Prato Pistoia sviluppato nei sedimenti fluvio-lacustri pleistocenici di riempimento del bacino.

Il corpo idrico Pratese corrisponde in particolare allo spesso apparato di conoide del Fiume Bisenzio, caratterizzato per i primi 50 m da uno spesso orizzonte omogeneo di macro-clastiti in diretta connessione idraulica con la ricarica verticale e con il fiume Bisenzio che ne rappresentano la principale fonti di alimentazione. Apporti secondari provengono dai rilievi della Calvana e marginalmente dal Torrente Ombrone. Una caratteristica facies magnesiaca presente nell'area occidentale appare riconducibile ad una alimentazione, sempre marginale, da parte dei rilievi ofiolitiferi del Monteferrato (Gargini et alii, 2011). In profondità, fino a 100 m ca., sono presenti ulteriori orizzonti acquiferi confinati negli spessi depositi argillosi lacustri.

Il corpo idrico di Firenze ha una storia più complicata, dovuta all'attivazione nel Pleistocene medio di una faglia trasversale al bacino, secondo la direttrice Scandicci-Castello, che ha sollevato il blocco ad est, coincidente con il centro città, mentre nelle zone orientali proseguiva la sedimentazione lacustre. Un orizzonte acquifero di macro-clastiti riconducibili ad un apparato di conoide che si sviluppava ai piedi del blocco sollevato è indicato da Capecchi et alii (1975) come orizzonte Firenze 3 ed è presente in profondità nel solo settore occidentale nelle zone delle Cascine ed Osmannoro. L'orizzonte di macro-clastiti acquifere successivo, indicato come Firenze 2, che ha invece diffusione su tutta l'area rappresenta il prodotto delle migrazioni laterali del Fiume Arno e degli affluenti di dx Mugnone e Terzolle. L'alimentazione del corpo idrico avviene soprattutto per ricarica verticale e diretta connessione con il Fiume Arno e, tra gli affluenti, in particolare dal Torrente Mugnone.

I due corpi idrici consistono in prevalenza di ghiaie fluviali in matrice sabbiosa acquifere con intercalazioni, più o meno frequenti, di lenti e orizzonti limoso argillosi date da depositi di esondazione. I sistemi acquiferi, nel caso più generale, sono del tipo multistrato, composti cioè da una successione di livelli acquiferi generalmente comunicanti. In casi più estremi, come nel corpo principale del conoide di Prato o nelle immediate adiacenze del Fiume Arno assumono caratteristiche di sistemi mono-strato, mentre nelle aree marginali e più in generale in profondità, livelli acquiferi isolati e confinati possono determinare l'instaurarsi di locali sistemi multi-falda.

Per il monitoraggio dello stato chimico dei corpi idrici non a rischio sono previste due sorveglianze di frequenza triennale, mentre per quelli a rischio, come è il caso dei due corpi idrici di Firenze e Prato, in aggiunta alle sorveglianze triennali i parametri critici sono oggetto di un monitoraggio operativo continuo annuale. I prelievi annuali sono due, nel regime di morbida (inizio primavera) e magra (fine estate).

Il monitoraggio quantitativo è invece affidato alla rete in telemisura del Servizio Idrologico Regionale che consiste ad oggi di oltre 70 piezometri. I dati sia qualitativi che quantitativi sono aggiornati settimanalmente e resi disponibili all'indirizzo www.arpat.toscana.it/datiemappe/banche-dati/monitoraggio-ambientale-acque-sotterranee.

La serie storica di quasi tutte le attuali stazioni di monitoraggio ambientale comprende un ulteriore periodo pregresso di 7 anni relativo al monitoraggio ambientale ex Dlgs 152/99 avviato con DGRT 225/2003.

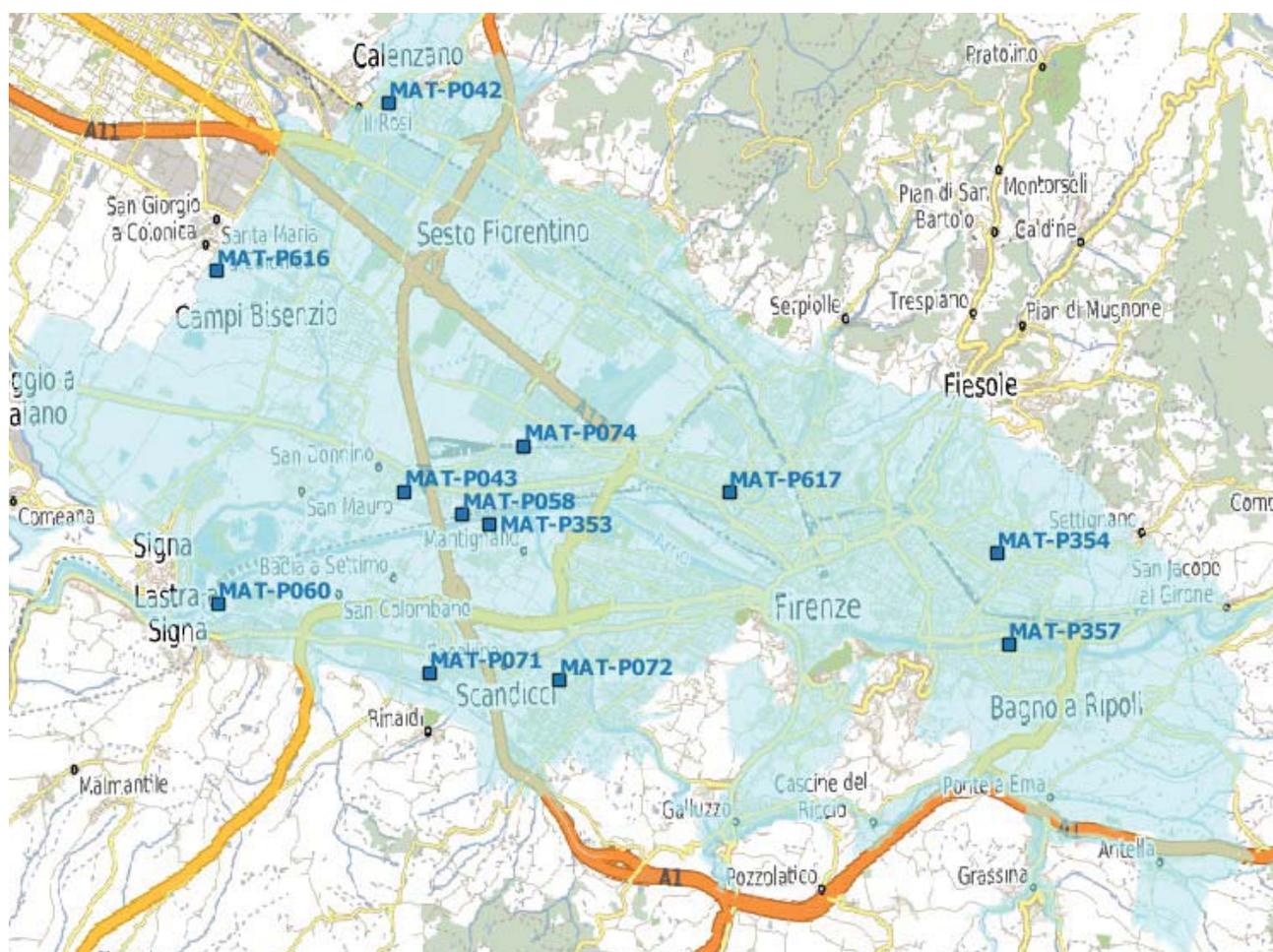
L'elaborazione statistica si è concentrata sui dati di Tetracloroetilene (PCE) e Tricloroetilene (TCE) provenienti dai due corpi idrici 11AR011 PIANA FI-PO-PT ZONA FIRENZE ed 11AR012 PIANA FI-PO-PT ZONA FIRENZE.

I dati analizzati provengono da dodici pozzi per Firenze e nove pozzi per Prato nelle tabelle 2 e 3 sono stati riportati i codici identificativi, il comune, i nomi delle stazioni, profondità e destinazione d'uso e stato di attività.

Tab.2 : Stazioni della Rete MAT Corpo Idrico 11AR011 Zona Firenze

Stazione.Id	Stazione.Nome	Comune.Nome	GbE	GbN	Prof	Uso	Periodo	Prelievi
MAT-P042	ZOPPI 4	CALENZANO	1672781	4858462	17	CONSUMO UMANO	2007 - 2014	15
MAT-P043	SAN DONNINO 1	CAMPI BISENZIO	1673074	4851181	18	CONSUMO UMANO	2007 - 2014	15
MAT-P058	LE PIAGGE	FIRENZE	1674147	4850753	24	CONSUMO UMANO	2007 - 2014	15
MAT-P060	NAVANELLA 10	LASTRA A SIGNA	1669599	4849078	-	CONSUMO UMANO	2007 - 2010	6
MAT-P071	OLMO	SCANDICCI	1673536	4847774	26	CONSUMO UMANO	2007 - 2014	14
MAT-P072	MARZOPPINA 14	SCANDICCI	1675955	4847642	20	CONSUMO UMANO	2008 - 2014	13
MAT-P074	OSMANNORO 10	SESTO FIORENTINO	1675293	4852040	30	CONSUMO UMANO	2007 - 2014	16
MAT-P353	MANTIGNANO 15	FIRENZE	1674652	4850573	11	CONSUMO UMANO	2007 - 2012	11
MAT-P354	CERRETI	FIRENZE	1684098	4850019	25	IRRIGUO	2007 - 2014	15
MAT-P357	ANCONELLA 1	FIRENZE	1684305	4848319	-	CONSUMO UMANO	2007 - 2014	13
MAT-P616	CHIELLA 2	CAMPI BISENZIO	1669579	4855312	-	CONSUMO UMANO	2010 - 2014	9
MAT-P617	2 SAN DONATO	FIRENZE	1679105	4851161	-	IRRIGUO	2010 - 2014	10

Figura 7: Stazioni della Rete MAT Corpo Idrico 11AR011 Zona Firenze



Tab.3 : Stazioni della Rete MAT Corpo Idrico 11AR012 Zona Prato

Stazione.Id	Stazione.Nome	Comune.Nome	GbE	GbN	Prof	Uso	Periodo	Prelievi
MAT-P228	CAPEZZANA FATTORIA BOX 1	PRATO	1663664	4855765	-	CONSUMO UMANO	2002 - 2013	23
MAT-P240	GONFIENTI 1	PRATO	1670774	4858203	-	INDUSTRIALE	2002 - 2008	14
MAT-P241	BADIE 4	PRATO	1668125	4858232	-	CONSUMO UMANO	2002 - 2014	27
MAT-P244	MACROLOTTO 9	PRATO	1665474	4858465	-	CONSUMO UMANO	2002 - 2013	23
MAT-P250	VIA CILIEGIA	PRATO	1664513	4860007	63	CONSUMO UMANO	2000 - 2014	28
MAT-P255	CAPEZZANA LAVATOI	CARMIGNANO	1665515	4860690	86	CONSUMO UMANO	2002 - 2014	26
MAT-P454	FONDACCIO	PRATO	1665210	4860721	79	CONSUMO UMANO	2002 - 2011	18
MAT-P456	LASTRUCCIA	PRATO	1664573	4861337	-	CONSUMO UMANO	2000 - 2014	27
MAT-P457	MOLINO DI FILETTOLE	PRATO	1669247	4861880	-	CONSUMO UMANO	2002 - 2014	25

Figura 8 : Stazioni della Rete MAT Corpo Idrico 11AR012 Zona Prato



Banca Dati SISBON

Il Sistema Informativo per i Siti in BONifica SISBON di ARPAT nasce in attuazione delle "Linee guida e indirizzi operativi in materia di bonifica di siti inquinati" (DGRT 301/2010) e nell'ambito del "Progetto Anagrafe" assegnato ad ARPAT.

Nella banca dati sono presenti:

- **siti contaminati:** i siti riconosciuti tali ai sensi della normativa vigente in fase di riconoscimento dello stato di contaminazione (siti in anagrafe con iter attivo)
- **siti bonificati o in messa in sicurezza operativa o permanente (MISO/MISP):** i siti riconosciuti tali ai sensi della normativa vigente in fase di certificazione dell'avvenuta bonifica o messa in sicurezza operativa o permanente (siti in anagrafe con iter chiuso)
- **siti potenzialmente contaminati:** i siti per i quali è stata accertata la potenziale contaminazione e da sottoporre ad ulteriori indagini (siti non in anagrafe con iter attivo)
- **siti con non necessità di intervento:** i siti per i quali è stata accertata la mancata contaminazione

La banca dati che a breve permetterà l'accesso ai dati analitici delle caratterizzazioni sottoposti ad ARPAT dai Soggetti Obbligati per la validazione al momento dispone in tutti i casi di collegamento tra sito e la quota del 10% dei controlli analitici effettuati comunque da ARPAT.

Le situazioni di Firenze e Prato sono risultate molto diversificate, mentre nella zona fiorentina i CHC sono stati di norma inclusi nei profili di caratterizzazione dei siti, indipendentemente dall'utilizzo o meno nelle attività industriali passate o in essere del sito, nel pratese si è invece limitata la ricerca ai soli casi di reale utilizzo.

Le differenze sono rese evidenti nelle tabelle 2-3, riassuntive dei dati estratti, e figure 7-8 delle mappe di rappresentazione della distribuzione spaziale.

Rete di Monitoraggio della Provincia di Prato

Autorità di Bacino e Provincia di Prato con le quali ARPAT ha di recente, seppure in via informale, fattivamente collaborato per l'implementazione del modello di flusso, hanno messo a disposizione dell'Agenzia uno studio idrochimico dei sistemi acquiferi della Piana di Prato condotto tra il 2010 ed il 2011 (Gargini et al. 2011). Lo studio ha individuato una rete di monitoraggio composta da 40 punti di cui: 30 pozzi, 5 sorgenti e 5 sezioni d'alveo e su questa realizzate due campagne nel luglio 2010 e marzo 2011.

Monitoraggio d'Indagine 2014

La campagna 2014 di monitoraggio d'indagine dei composti organo alogenati realizzata nell'ambito del presente studio ha interessato due zone distinte dei corpi idrici di Firenze e Prato, già individuate come potenziali "hot spot" sulla base di alcune elaborazioni preliminari.

Nel caso di Firenze una prima limitata campagna d'indagine sui composti organo alogenati era stata condotta nel 2009 nella zona di Osmannoro, mentre un successivo tirocinio (Di Lonardo, 2014) aveva già provveduto all'elaborazione statistica dei dati delle Banche Dati MAT e SISBON con successiva derivazione di un possibile valore di fondo e potenziale discrimine per le situazioni di fonti puntuali. Per il corpo idrico di Prato, si è provveduto, in via preliminare, all'applicazione delle stesse soglie, giungendo anche qui ad isolare i potenziali hot spot.

Le stazioni selezionate come potenziali hot spot sono rappresentate da:

- MAT-P074 OSMANNORO 10 per la zona di Firenze
- MAT-P456 LASTRUCCIA e MAT-P255 CAPEZZANA LAVATOI per la zona di Prato

Operativamente, nell'intorno degli hot spots sono state individuate delle maglie di rilievo e censimento in campo con misura dei parametri chimico fisici e verifica dell'accessibilità. Si è proceduto alla scelta dei punti di prelievo e successivamente al prelievo.

Il grigliato d'indagine ha previsto 25 maglie di censimento per Firenze e 35 per Prato. I punti di prelievo individuati sono stati 11 per Firenze e 16 per Prato.

In allegato 1 sono riportate le analisi effettuate. Per quanto riguarda l'acquifero di Prato tutti i valori di TCE sono risultati inferiori al limite della CSC (Concentrazione soglia di Contaminazione) di 1.5 µg/L ed è stato possibile effettuare solo poche determinazioni di DCE a causa della scarsità dei dati a disposizione.

Software

Per lo studio sono stati utilizzati in prevalenza software open source, quali R e QGIS. I software liberi sono sempre più diffusi e presentano molti vantaggi sia relativi alla riduzione dei costi che alla maggior flessibilità. D'altra parte, i software commerciali offrono ancora, soprattutto per alcune applicazioni, immediatezza di accesso, facilità d'uso con assistenza semplificata.



Il software R deriva da S, un linguaggio ed un sistema sviluppati da John Chambers e collaboratori negli anni '80 presso i Laboratori Bell. R è un progetto Open Source conforme per la maggior parte ad S:

- Sviluppato inizialmente da Ross Ihaka and Robert Gentleman all'Università di Auckland (Nuova Zelanda).
- Attualmente sviluppato da una comunità internazionale di ricercatori e sviluppatori in ambito sia accademico sia industriale.

Il software R opera attraverso il web (www.r-project.org), disponibile per Windows, Macintosh e Linux, è facilmente installabile sul proprio pc dal sito <http://cran.r-project.org/>.

Attraverso la conoscenza delle caratteristiche fondamentali del linguaggio è possibile sviluppare semplici programmi in R. Il linguaggio R è applicabile anche a problemi rilevanti in ambito geochimico-ambientale e attraverso le numerose librerie scaricabili è possibile eseguire la maggior parte delle analisi statistiche necessarie per la descrizione di un fenomeno.

R è un programma per la statistica e la grafica e fornisce un ambiente integrato per l'elaborazione interattiva di dati e la visualizzazione di grafici, inoltre dispone anche di interfacce verso programmi e moduli scritti con altri linguaggi.



QGIS è un Sistema di Informazione Geografica Open Source facile da usare, rilasciato sotto la GNU General Public License. QGIS è un progetto ufficiale della Open Source Geospatial Foundation(OSGeo), è in grado di funzionare su Linux, Unix, Mac OSX, Windows e Android e supporta numerosi formati vettoriali, raster, database e funzionalità. QGIS offre un numero in continua crescita di funzionalità dal programma principale e dai plugin. Attraverso il software è possibile visualizzare, gestire, modificare, analizzare dati e comporre mappe stampabili. (www.qgis.org/it/site/about/index.html).



ArcMap è un diffuso software commerciale per applicazioni GIS della società ESRI. Il software è stato utilizzato per le sue estensioni Spatial Analyst e Geostatistical Analyst contenenti i tools dell'Analisi di Moran e Kriging.

Metodologia

La metodologia proposta per la definizione di un valore di fondo da inquinamento diffuso dei composti organo-alogenati ha previsto dunque come fase iniziale lo studio delle frequenze dei valori osservati di tricloroetilene e tetracloroetilene nelle stazioni della Rete MAT.

Per l'analisi delle frequenze è stato utilizzato il software R ed in particolare l'algoritmo *hclust* del cluster gerarchico, affiancato da una verifica della normalità delle popolazioni separate tramite i test di Shapiro-Wilk o Lilliefors. In pratica, dalla popolazione iniziale, limitata ai soli valori positivi, con distribuzione generalmente complessa e plurimodale, sono state separate quante necessarie popolazioni normali, ottenendo un numero variabile da 3 a 6 classi di valori omogenei.

Una prima verifica e apprezzamento delle soglie e classi riconosciute è consistita nella semplice sovrapposizione dei livelli riconosciuti sui diagrammi di frequenza realizzati sui valori di PCE e TCE osservati nei procedimenti di bonifica dei siti contaminati della banca dati SISBON.

Successivamente si è proceduto nell'analisi spaziale delle suddette classi rappresentando su mappa l'occorrenza della classe in una data stazione della stessa rete MAT, con riferimento al valore mediano, più caratteristico, ed al valore massimo come segnale di alterazione. Nella stessa mappa sono riportati anche i valori massimi osservati nei siti contaminati.

L'analisi della mappa consente alcune prime valutazioni circa la distribuzione spaziale² o "pattern" delle diverse classi, distinguendo soprattutto tra configurazioni "disperse" e cioè casuali della classe e configurazioni non casuali "clusterizzate".

Un approccio possibile all'analisi spaziale possibile è quello della valutazione dell'autocorrelazione spaziale tramite l'indice I di Moran (Anselin & Rey, 1991). Se infatti, valori simili, alti o bassi, sono spazialmente vicini è possibile quantificare un'autocorrelazione spaziale positiva dei dati. Al contrario, una vicinanza di valori dissimili, indica eterogeneità dunque un'autocorrelazione spaziale negativa. L'indice di Moran verifica dunque l'esistenza di configurazioni spaziali in forma raggruppata (vicinanza di valori simili), dispersa (vicinanza di valori

2 Un elemento critico per il riconoscimento di configurazioni spaziali casuali, piuttosto che continue, è dato anche dal rapporto tra l'estensione dei processi di contaminazione con la distanza dei punti di campionamento. In presenza di una adeguata risoluzione della maglia di campionamento dovrebbe essere infatti sempre possibile, in teoria, ricondurre la distribuzione dei contaminanti alle relative sorgenti. In realtà, occorre tener conto anche della diversa natura e intensità dei processi di trasporto del contaminante da advettivi a dispersivi e diffusivi con un rapporto sempre più labile con la sorgente originaria.

diversi) o casuale. L'indice I varia tra -1,0 per configurazioni "disperse" a +1,0 per configurazioni in "cluster". Un indice I prossimo a 0 indica invece un pattern casuale.

Una ulteriore proprietà della statistica I rende possibile una sua interpretazione anche in termini probabilistici. Dato il suo valore atteso e relativa varianza, per ciascun valore di I è possibile, infatti, associarvi anche una sua probabilità e convenzionalmente, per valori di $p < 0,05$, può essere dunque rifiutata l'ipotesi nulla, cioè che la distribuzione dei dati sia puramente casuale, indicando invece come significativa la presenza di cluster positivi o negativi dati dalla vicinanza di valori simili o viceversa l'esistenza di outlier anche qui positivi e negativi.

La classe indicata, in ipotesi, come rappresentativa della contaminazione diffusa dovrebbe determinare una distribuzione casuale, viceversa per le classi più elevate, *hot-spot*, sono attesi cluster di valori elevati.

Come indicato in precedenza, il presente studio ha avuto come obiettivo anche quello di verificare con un monitoraggio di indagine specifico, le condizioni nell'intorno di determinati *hot-spot* scelti in precedenza.

In queste aree è attesa, pur con tutti i limiti e gli errori di determinazione di sostanze a comportamento complesso, in fase separata come gli organo-alogenati, una probabile continuità dei valori con possibilità di caratterizzare e mappare i pennacchi di contaminazione e da questi le sorgenti primarie o secondarie di contaminazione.

Sui dati del Monitoraggio d'Indagine Composti Organo-alogenati (MICO 2014) sono state condotte, pertanto, le seguenti elaborazioni:

- studio diagrammi evolutivi della dechlorinazione come elemento ulteriore per l'individuazione delle aree sorgente;
- analisi geostatistica e mappa delle concentrazioni con delimitazione dell'ambito della contaminazione puntuale.

In conclusione, sulla base degli elementi emersi, è discusso e formulato un modello concettuale della contaminazione da organo-alogenati sui due corpi idrici.

Elaborazioni

Corpo Idrico 11AR011 – Zona FIRENZE

Le tabelle 4 e 5 riassumono i dati statistici su tricloroetilene e percloroetilene nelle stazioni della rete MAT nel periodo 2002-2014. Le concentrazioni di TCE eccedono in 5 stazioni 12 il VS del buono stato chimico di 1,5 µg/L raggiungendo nelle stazioni MAT-P616 e MAT-P074 livelli importanti, intorno al centinaio di µg/L.

Tab. 4 – Statistiche tricloroetilene nelle stazioni MAT del CI di Firenze

Stazione.Id	Stazione.Nome	Periodo	N	%ND	min	max	median	mean	CV
MAT-P042	POZZO ZOPPI 4	2007 - 2014	15	0	0,05	0,4	0,05	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	0	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00
MAT-P071	POZZO OLMO	2007 - 2014	14	0	0,05	10	0,05	1,25	2,31
MAT-P072	POZZO MARZOPPINA 14	2008 - 2014	13	0	0,05	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	0	0,05	0,2	0,05	0,08	0,79
MAT-P354	POZZO CERRETI	2007 - 2014	15	0	0,05	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	0	0,05	10	6,2	5,79	0,58

Nel caso del PCE le concentrazioni sono egualmente critiche con massimi che raggiungono anche qui il centinaio di µg/L, mentre i valori medi eccedono il VS del Buono Stato Chimico di 1,1 µg/L in soli due casi MAT-P043 e MAT-P074

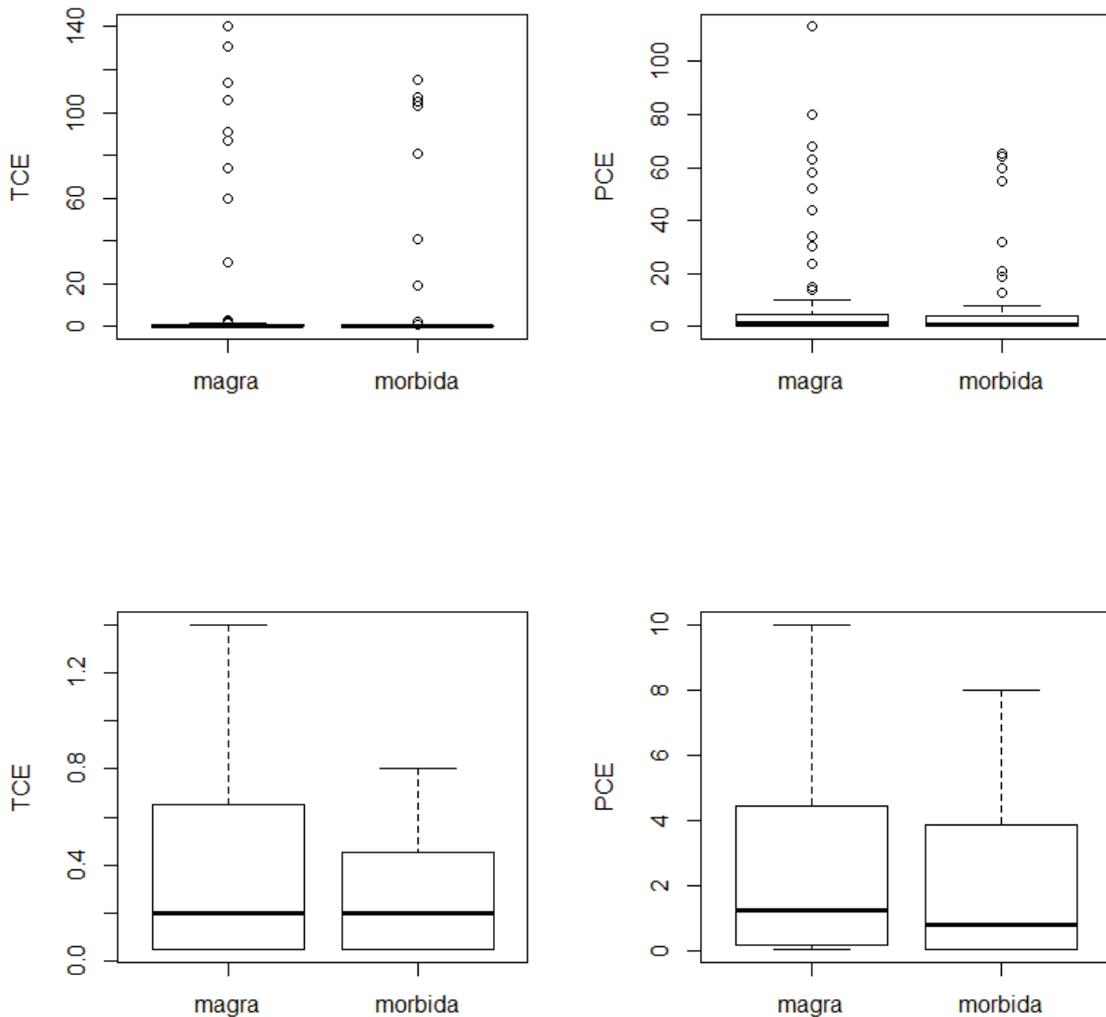
Tab. 5 – Statistiche tetracloroetilene nelle stazioni MAT del CI di Firenze

Stazione.Id	Stazione.Nome	Periodo	N	%ND	min	max	median	mean	CV
MAT-P042	POZZO ZOPPI 4	2007 - 2014	15	0	0,05	2,4	0,05	0,29	2,14
MAT-P043	POZZO SAN DONNINO 1	2007 - 2014	15	0	0,7	2,5	1,2	1,41	0,43
MAT-P058	POZZO LE PIAGGE	2007 - 2014	15	0	0,05	0,7	0,4	0,38	0,48
MAT-P060	POZZO NAVANELLA 10	2007 - 2010	6	0	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00
MAT-P071	POZZO OLMO	2007 - 2014	14	0	0,05	0,4	0,08	0,13	0,85
MAT-P072	POZZO MARZOPPINA 14	2008 - 2014	13	0	0,05	0,3	0,2	0,16	0,62
MAT-P074	POZZO OSMANNORO 10	2007 - 2014	16	0	19,2	140	97	87,76	0,40
MAT-P353	POZZO MANTIGNANO 15	2007 - 2012	11	0	0,05	0,6	0,2	0,20	0,75
MAT-P354	POZZO CERRETI	2007 - 2014	15	0	0,05	0,1	0,05	0,06	0,31

Stazione.Id	Stazione.Nome	Periodo	N	%ND	min	max	median	mean	CV
MAT-P357	POZZO ANCONELLA 1	2007 - 2014	13	0	0,05	0,6	0,2	0,25	0,67
MAT-P616	POZZO CHIELLA 2	2010 - 2014	9	0	0,1	3	0,2	0,83	1,24
MAT-P617	POZZO 2 SAN DONATO	2010 - 2014	10	0	0,05	0,2	0,1	0,11	0,60

Nella figura 9 sono riportati i boxplot per le due sostanze nei periodi di magra e morbida, in presenza o assenza dei valori outlier. Si osserva, in generale, una maggiore dispersione per i campioni di magra rispetto a quelli di morbida sia per TCE che PCE. Nel complesso, come verificato anche dal test di Wilcoxon, non risultano differenze significative tra i due periodi.

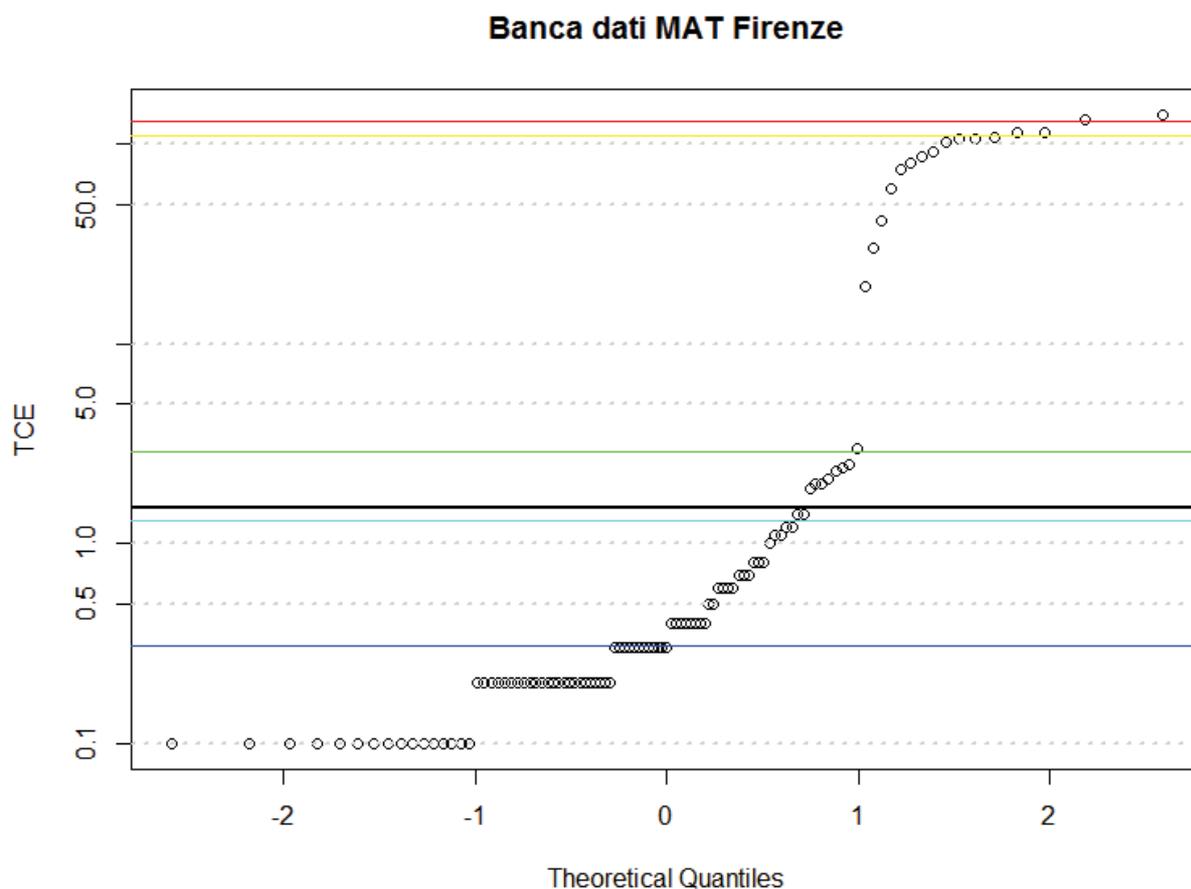
Fig 9: boxplot di TCE e PCE confronto magra / morbida



Tricloroetilene

L'analisi statistica in separazione di frequenza sui dati della rete MAT ha portato all'individuazione di 6 classi con distribuzioni normali come descritte nei grafici e tabelle seguenti (Figg.10-11, Tab. 6)

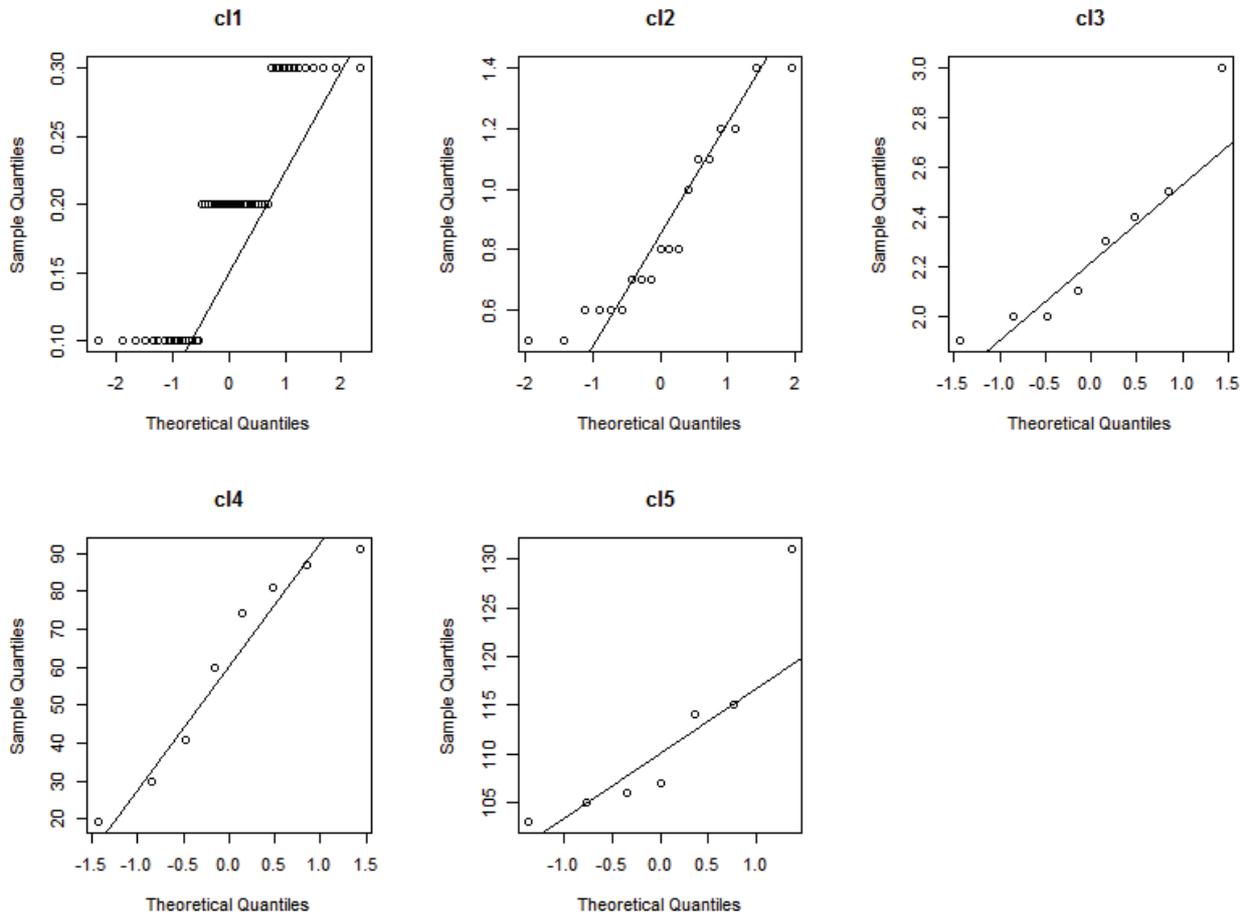
Fig. 10 - Diagramma di frequenza cumulata in scala di probabilità normale per tricloroetilene



Tab. 6 - Statistiche classi di frequenza tricloroetilene

Popolazione	Num	%	mean	sd	95° pc	distr
A (c15)	7	7%	111,57	9,69	1,3E+2	nomr
B (c14)	8	8%	60,40	27,39	1,1E+2	norm
C (c13)	8	8%	2,28	0,36	2,9E+0	norm
D (c12)	19	18%	0,86	0,29	1,3E+0	norm
E (c11)	52	50%	0,19	0,07	3,1E-1	np

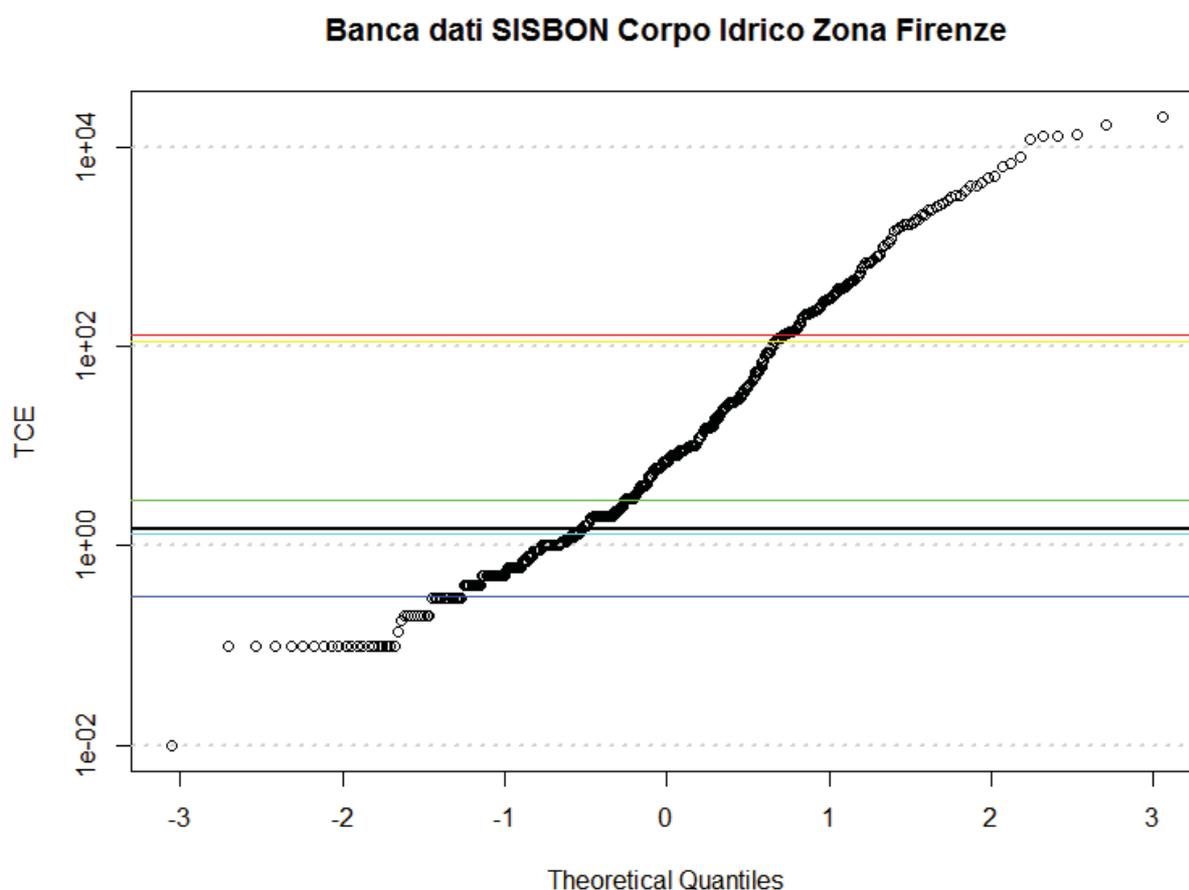
Fig. 11 – Diagrammi NQ delle classi separate A = c11, B = c12 etc.



La sola classe E rientra come Valore di Fondo del 95° percentile nei limiti del VS di 1,5 $\mu\text{g/L}$. Le separazioni più importanti sono quelle tra B e C intorno a 10 $\mu\text{g/L}$ e tra C e D intorno al valore della CSC.

Nella figura 12 le stesse soglie sono riportate sul set di dati della banca dati dei siti contaminati SISBON, dove le concentrazioni di TCE raggiungono livelli ancora più elevati. Una soglia intorno a 100 $\mu\text{g/L}$ si conferma nei dati SISBON, coincidendo con un deciso cambio di pendenza della curva. Meno definita, ma egualmente plausibile e segnata da un debole cambio di pendenza, appare anche la posizione della soglia intorno ai tenori del VS.

Fig. 12 - Diagramma normal quantile per i dati di TCE della banca dati SISBON



Nella mappa seguente di Fig. 13 è stata rappresentata l'occorrenza spaziale delle classi per le 12 stazioni di monitoraggio del corpo idrico tramite i valori massimi e mediani. Nella stessa mappa sono riportati i valori massimi di TCE osservati nei siti contaminati.

La mappa presenta una concentrazione dei valori più elevati dei siti in bonifica, superiori anche alla classe A, nelle aree industriali di Osmanoro e ad ovest del centro città nelle aree di Calenzano, Signa e Campi Bisenzio.

Le classi A e B, rappresentative, forse non a caso, della mediana e del max della stazione hot-spot di Osmanoro 10 si presentano quasi sempre associate.

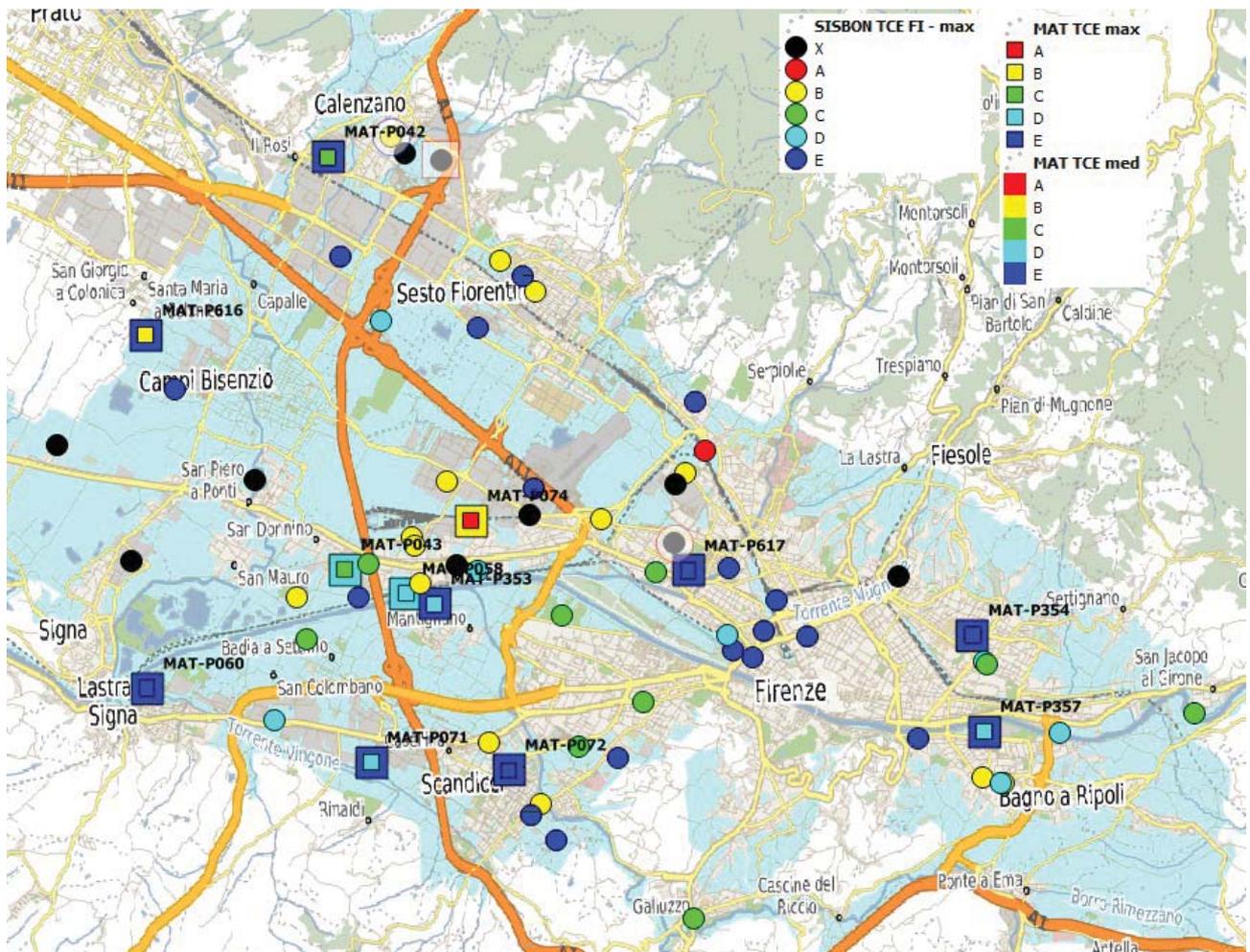
La classe C presenta, per prima, rispetto alle classi superiori, una configurazione abbastanza casuale. Si riconoscono tuttavia nuclei con concentrazioni delle classi inferiori D ed E .

L'analisi dell'indice locale di Moran riconosce un solo cluster HH ("alto su alto") nelle vicinanze dell'A1 a Calenzano causato da due valori adiacenti molto elevati e due outlier di segno

opposto LH (“basso su alto”) nelle adiacenze del cluster e nel centro città HL (“alto su basso”), quest'ultimo conseguenza del nucleo di classe E del centro città.

In tutti gli altri casi non si riscontrano livelli significativi di probabilità a conferma della limitata continuità spaziale della variabile.

Fig. 13 - Mappa di distribuzione delle popolazioni A – E nel corpo idrico Zona di Firenze con i simboli quadri sono riportati i valori mediani (grandi) e massimi (piccoli) delle stazioni MAT mentre con i simboli tondi i siti SISBON. I punti con cornici sono cluster/outlier (quadra/tonda) alti/bassi (rossi/blu) secondo l'indice locale di Moran.

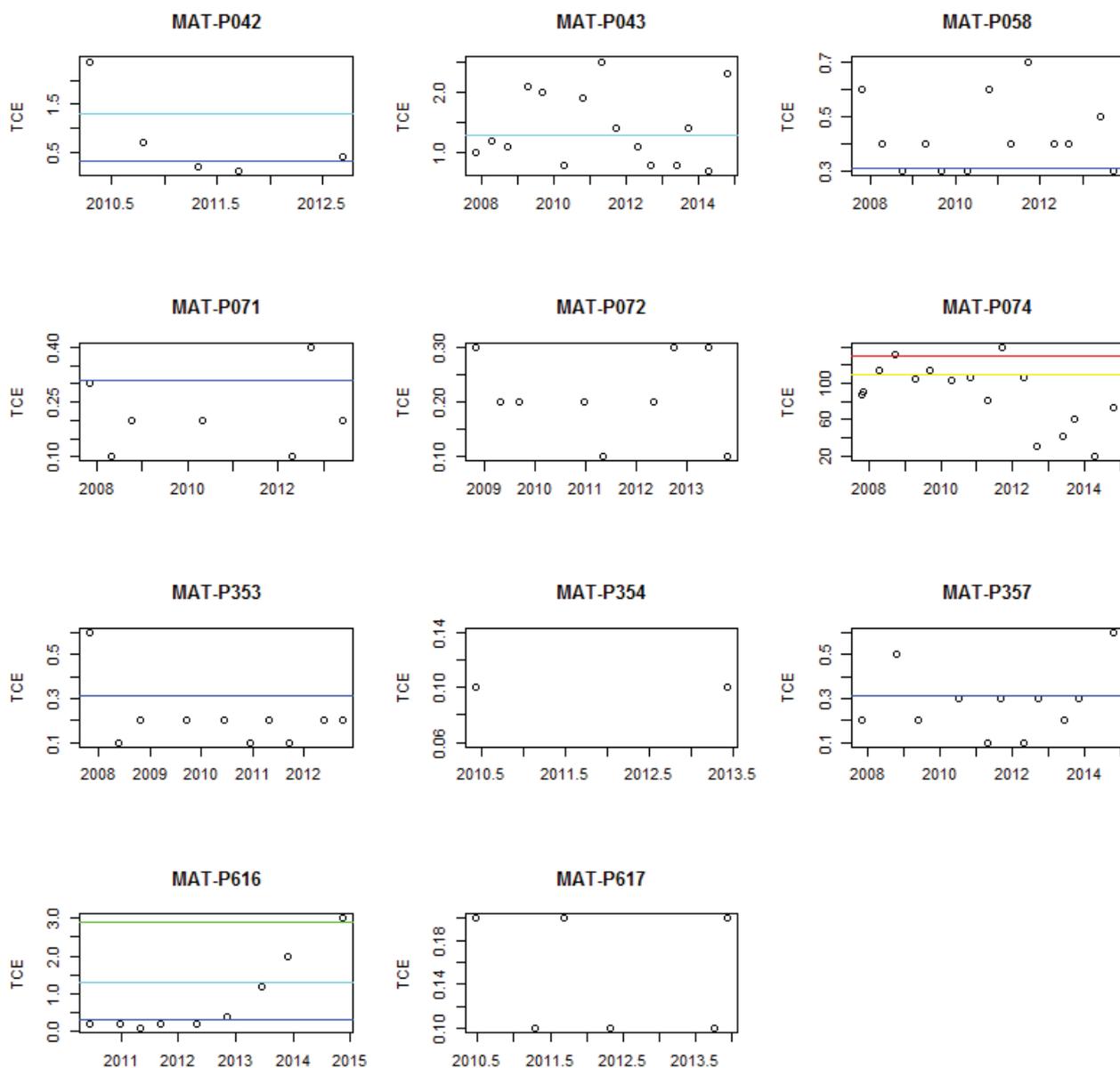


Le variazioni significative tra mediana e massimo e più in generale la variabilità temporale sono state verificate nel dettaglio con l'aiuto dei plot temporali delle Figg. 14(a-m) dove sono riportati le soglie di valore di fondo del 95° percentile per le classi precedentemente determinate.

Non si osservano andamenti generalizzati, tra le stazioni più compromesse si osserva un positivo decremento per la stazione MAT-P074 dal 2013 rientrata in classe C mentre per MAT-P616, nello stesso periodo un rapido incremento fino alla classe B.

L'analisi dei trend temporali sembra dunque confermare l'ipotesi di un'attribuzione delle classi A e B a processi di trasporto intensi e responsabili dei trend osservati, mentre già dalla classe C ed ancor più nelle classi inferiori D ed E si rileva, al contrario, una notevole stazionarietà compatibile con una natura di inquinamento diffuso.

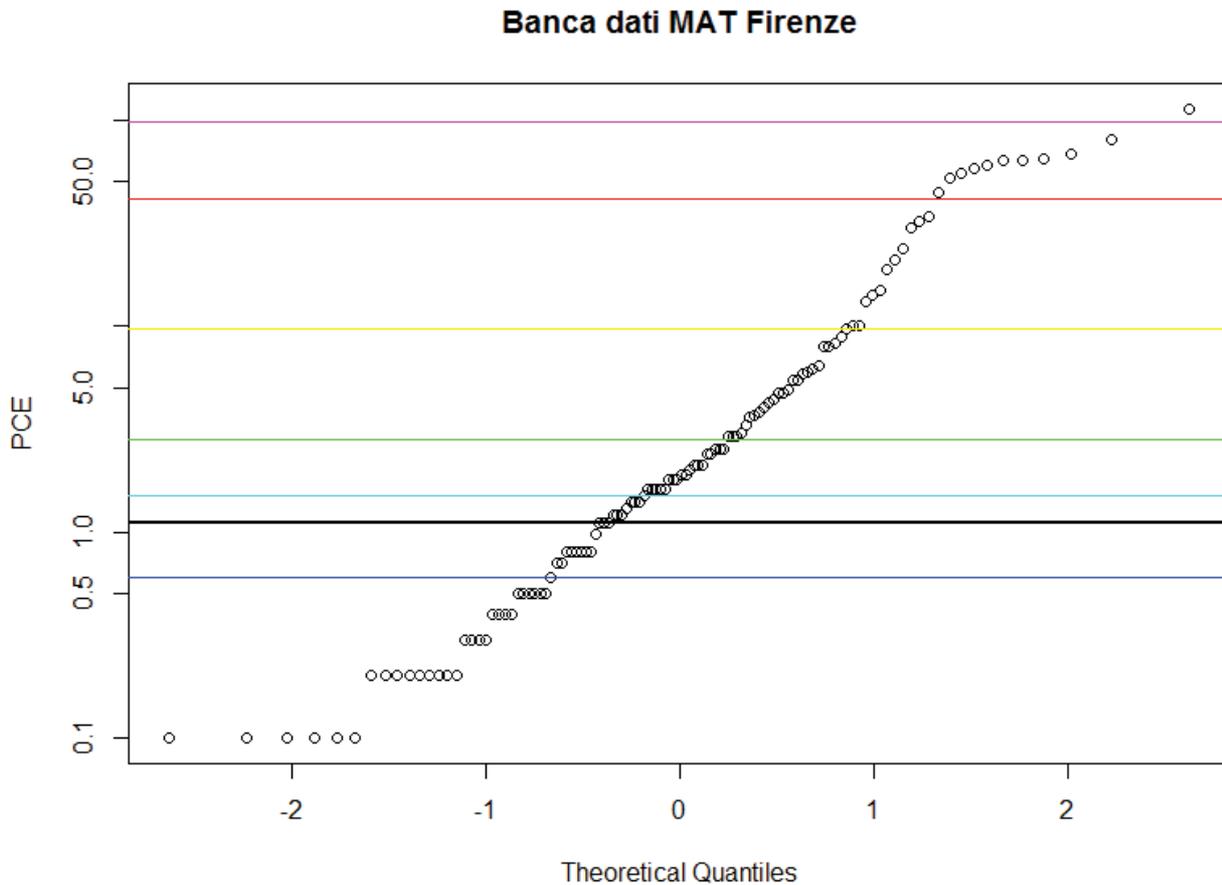
Figg. 14 (a-m) – Diagrammi temporali TCE



Tetracloroetilene

L'analisi statistica in separazione di frequenza sui dati della rete MAT ha portato all'individuazione di 6 classi con distribuzioni normali come descritte nei grafici e tabelle seguenti (Figg.15-16, Tab. 7)

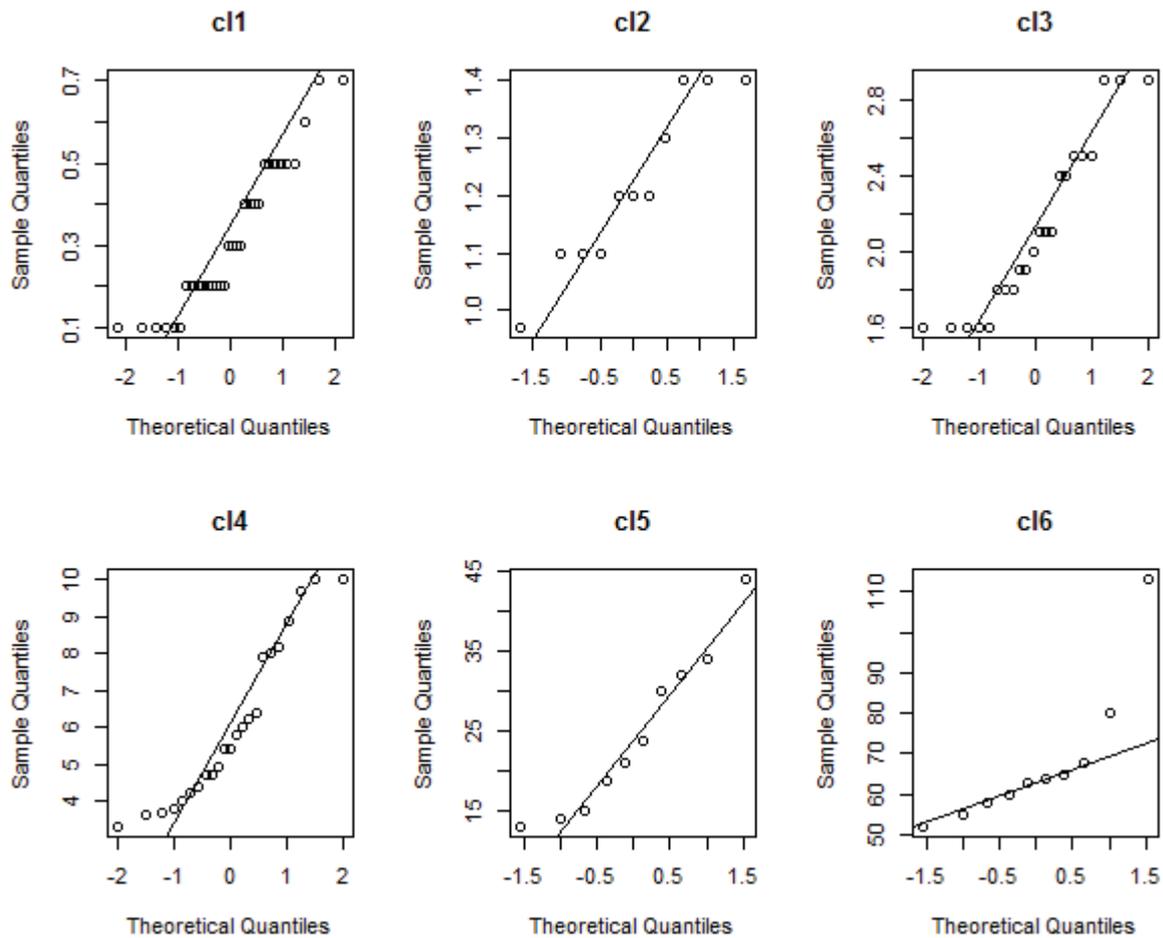
Fig. 15 - Diagramma di frequenza cumulata in scala di probabilità normale per tetracloroetilene.



Tab. 7 - Statistiche classi di frequenza tetracloroetilene

Popolazione	Num	%	mean	sd	distr	95° pc
A (cl6)	10	9%	67,80	17,66	norm	9,7E+01
B (c5)	10	9%	24,54	10,20	norm	4,1E+01
C (cl4)	23	20%	6,05	2,18	norm	9,6E+00
D (cl3)	22	19%	2,11	0,45	norm	2,8E+00
E (cl2)	11	9%	1,22	0,15	norm	1,5E+00
F (cl1)	32	28%	0,32	0,18	np	6,2E-01

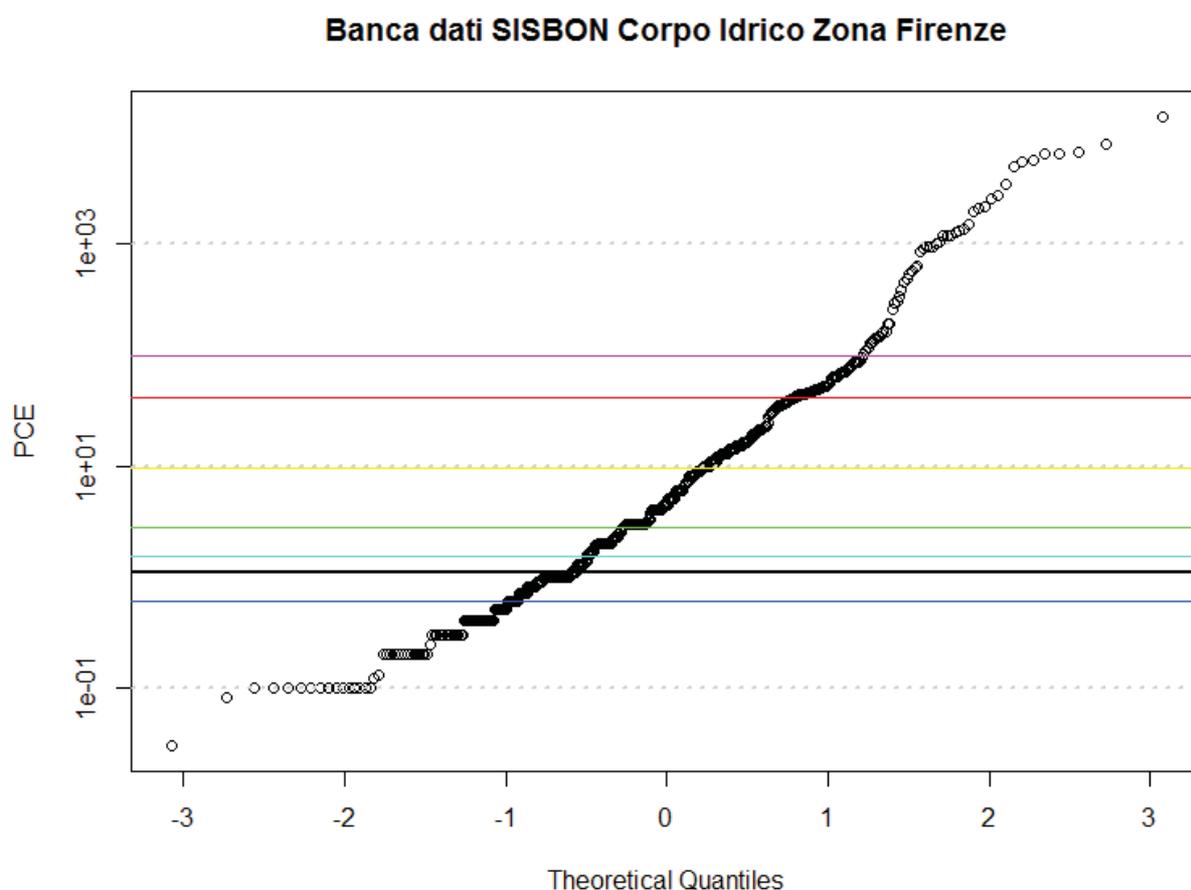
Fig. 16 – Diagrammi NQ delle classi separate A = cl1, B = cl2 etc.



La sola classe F ed una buona parte della E rientrano nei limiti del VS di 1,1 $\mu\text{g/L}$. Le separazioni più importanti sono quelle tra B e C intorno a 10 $\mu\text{g/L}$ e tra C e D intorno a 10 $\mu\text{g/L}$ la classe A include almeno un outlier.

Nelle figura 16 le stesse classi sono riportate sui diagrammi Normal Quantile dei valori di PCE della banca dati SISBON; molto evidente anche qui la separazione tra C e B dove si apprezza un deciso cambiamento di pendenza (anche se di segno opposto rispetto al precedente) e tra B e la numerosa classe A. Ulteriori separazioni e classi di dati appaiono molto evidenti anche per valori superiori.

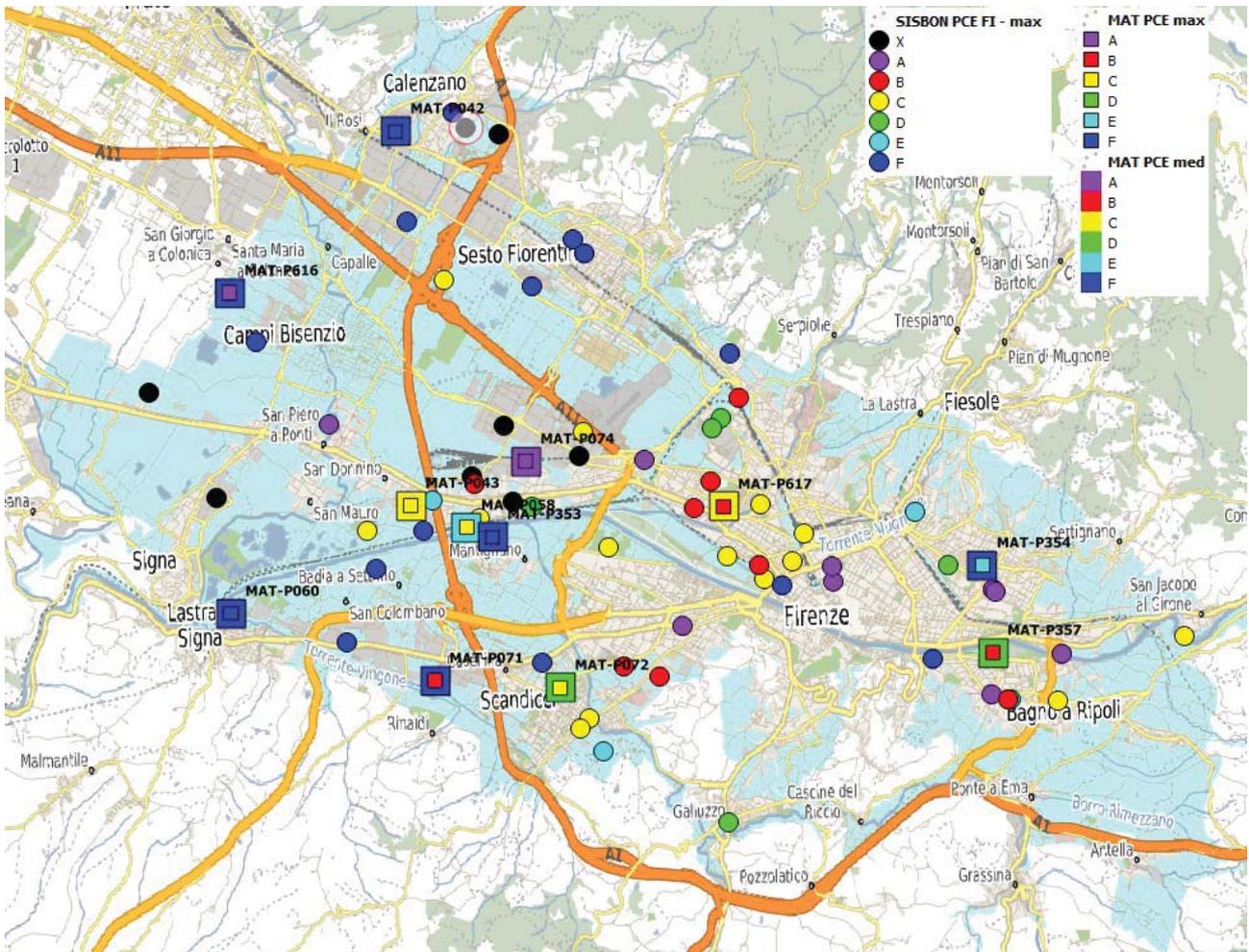
Fig. 17 - Diagramma normal quantile per i dati di PCE della banca dati SISBON



Nella mappa di Fig. 18 è rappresentata, infine, l'occorrenza spaziale delle classi per le 12 stazioni di monitoraggio del corpo idrico tramite il valore mediano, più caratteristico, e max come segnale di alterazione. Nella stessa mappa sono riportati altresì i valori massimi, ancora di PCE, osservati nei siti contaminati.

La mappa di distribuzione delle classi mostra anche qui una decisa concentrazione dei valori più elevati dei siti in bonifica, superiori anche alla classe A, nelle aree industriali di Osmannoro ad ovest del centro città e come eventi isolati nelle analoghe aree di Calenzano, Signa e Campi Bisenzio. All'interno di questa area ricadono la stazione MAT-P074 fortemente compromessa e la stazione MAT-P616. Una concentrazione caratteristica delle classi C e B coincide invece con il centro città.

Fig. 18 – Analisi spaziale della distribuzione di PCE nel corpo idrico Zona di Firenze, con i simboli quadri sono riportati i valori medi (grandi) e massimi (piccoli) delle le popolazioni A – E stazioni MAT mentre con i simboli tondi i siti SISBON. I punti con cornici sono cluster/outlier (quadra/tonda) alti/bassi (rosso/blu) secondo l'indice locale di Moran.



L'analisi dell'indice locale di Moran riconosce tuttavia un solo outlier HL (“alto su basso”) sullo stesso valore indicato come cluster per il TCE a Calenzano.

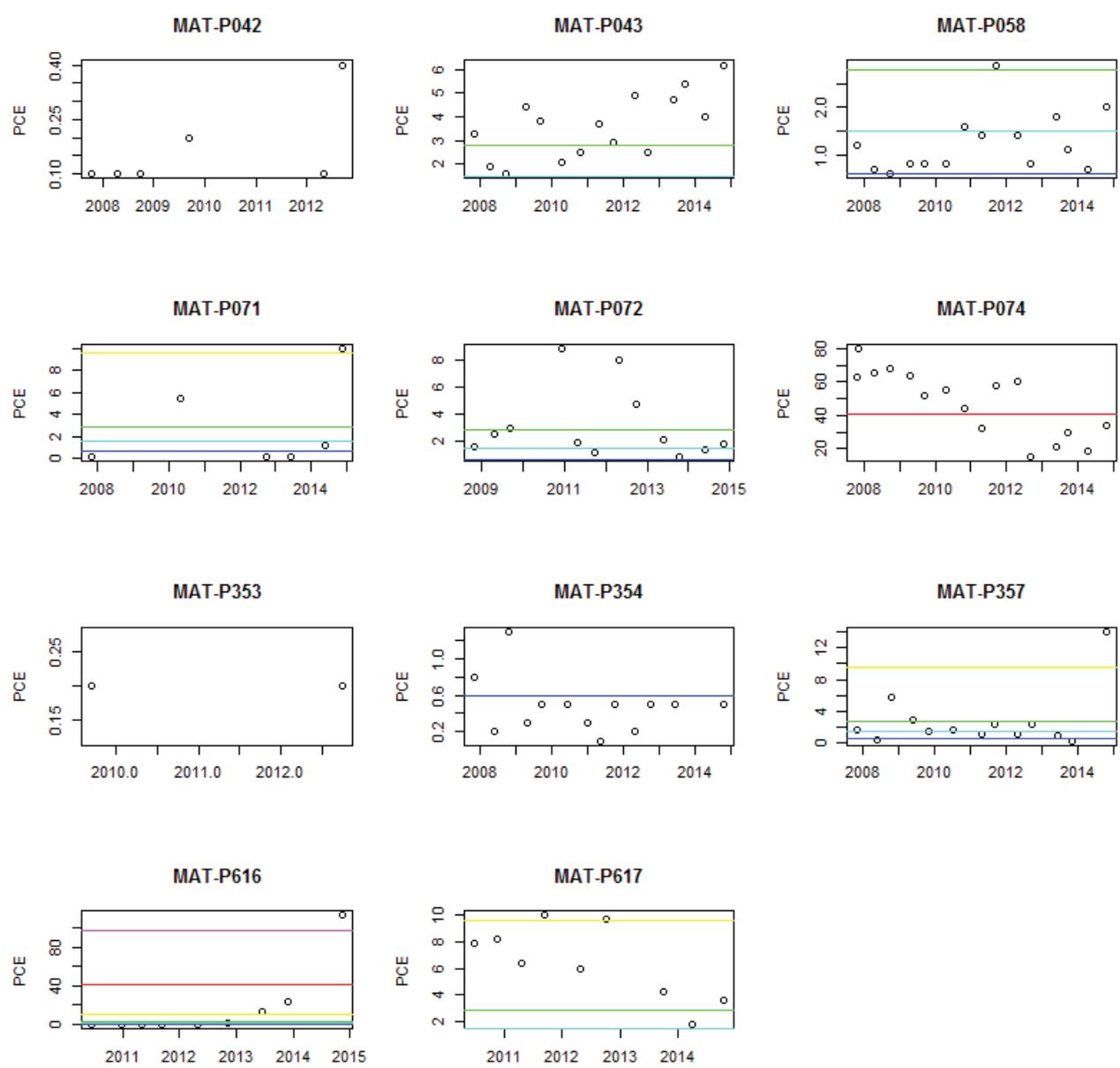
In tutti gli altri casi, incluso il nucleo di classe B al centro città si riscontrano livelli significativi di probabilità a conferma, anche qui, della limitata continuità spaziale dei dati di PCE.

Le variazioni, molto significative tra mediana e massimo e più in generale la variabilità temporale sono state verificate nel dettaglio con l'aiuto dei plot temporali delle Figg. 19 (a-m) sempre in confronto con le soglie delle classi precedentemente determinate.

Non si osservano andamenti generalizzati, alcuni trend in incremento come MAT-P043 e MAT-P616 non sono in sincronia. Tra le stazioni più compromesse si osserva un positivo

decremento per la stazione MAT-P074 dal 2013 rientrata in classe B mentre per MAT-P616, nello stesso periodo un rapido incremento dalla classe più bassa E.

Fig. 19 (a-m) – Diagrammi temporali PCE



Stato Quantitativo

I trend osservati sia di PCE che di TCE sulle stazioni della rete MAT sono stati messi in relazione con gli andamenti piezometrici. Per il corpo idrico di Firenze sono disponibili quattro piezometri con registrazione in continuo del livello piezometrico come riportati in tabella 8, per i quali sono stati riprodotti i plot temporali delle Figg. 20 (a-d).

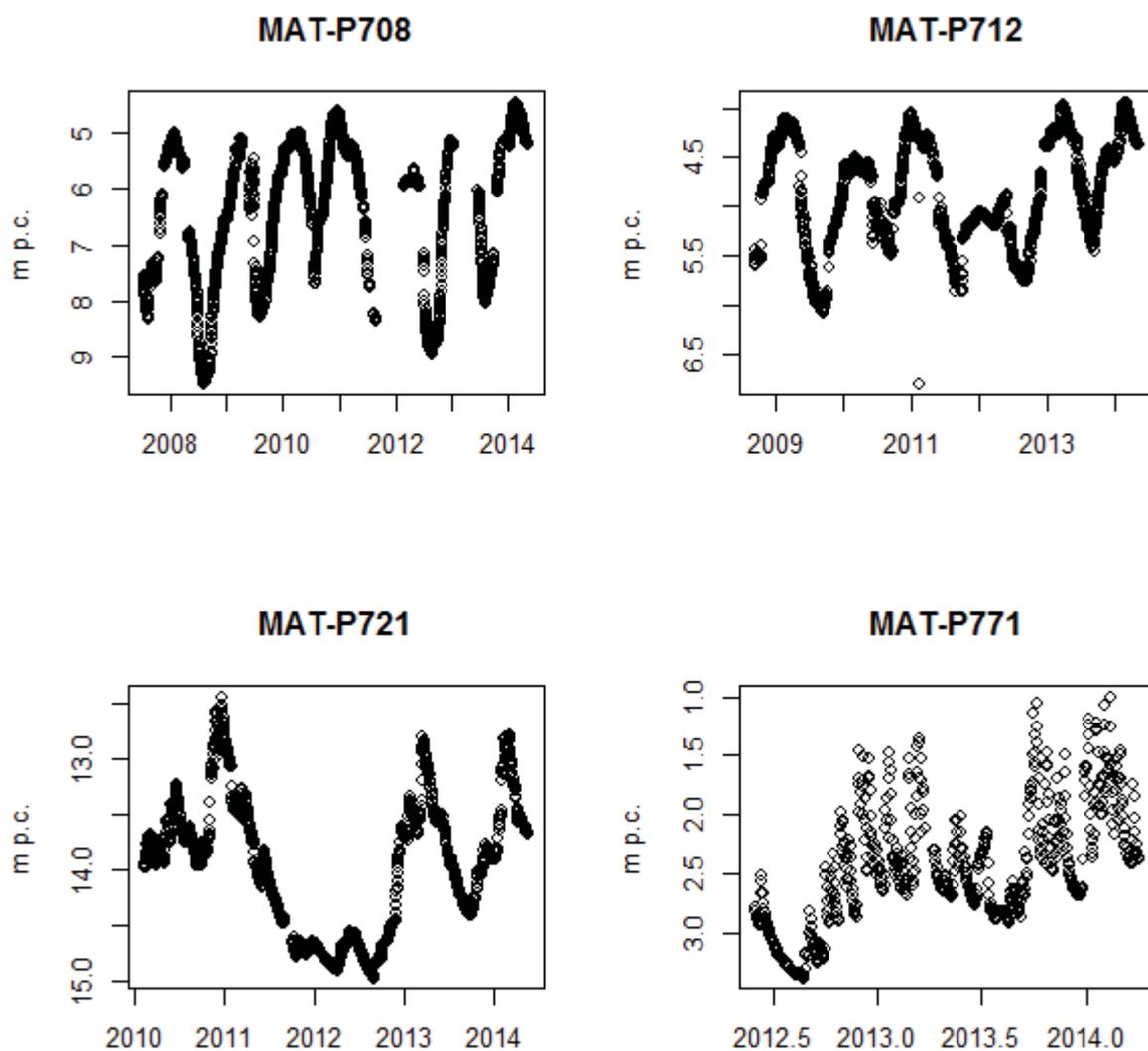
Tab. 8: stazioni di monitoraggio in continuo del Servizio Idrologico Regionale

Stazione Id	Stazione Nome	Comune Nome	StaGbE	StaGbN	NumPrelievi
MAT-P708	PALAZZO STROZZI	FIRENZE	1681247	4849091	1885
MAT-P712	VIA PAISIELLO	FIRENZE	1679718	4850188	2015
MAT-P721	NOVOLI	FIRENZE	1679020	4851110	1687
MAT-P771	TERNA	CALENZANO	1674308	4857506	656

Si rileva un generale incremento dei livelli piezometrici con intercalato un episodio critico, particolarmente evidente in MAT-P721 come in MAT-P712 salvo l'episodio del 2012.

Non emergono chiare relazioni tra i trend delle concentrazioni delle figure 14 e 19 con i trend piezometrici di figura 20. Come unica nota, l'evento di minimo piezometrico del 2012 corrisponde forse, tendenzialmente, a massimi relativi, soprattutto in MAT-P072 e MAT-P074 e MAT-P617, MAT-P058.

Figg. 20 (a-d) – registrazioni piezometriche CFR corpo idrico Zona FI

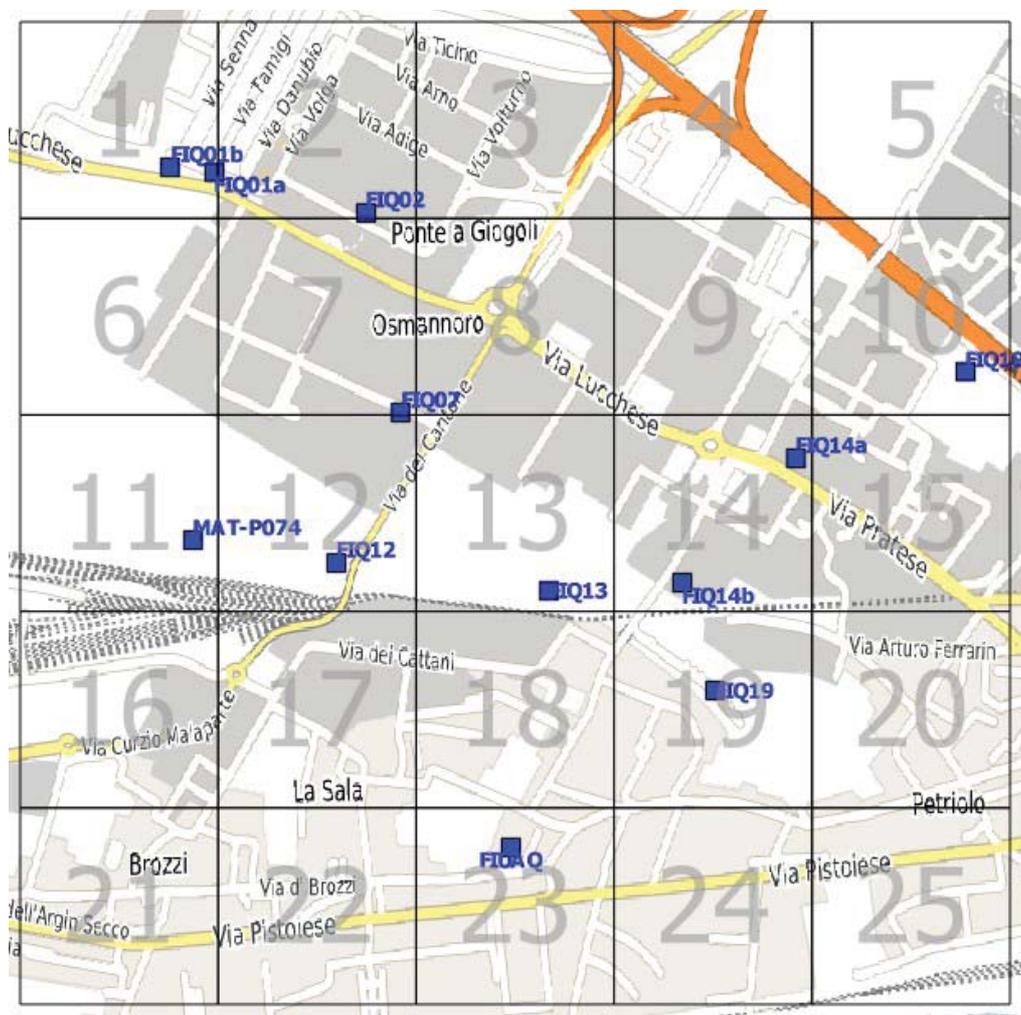


Monitoraggio d'Indagine

Lo scopo del monitoraggio di indagine è stato quello di riconoscere l'esistenza o meno di pennacchi di contaminazione in coincidenza delle aree con i valori di concentrazione corrispondenti alle classi più elevate (A, B) indicate dallo studio delle frequenze.

In tali aree, che eccedono evidentemente un possibile fondo da inquinamento diffuso o ambientale (VFA), si ritiene probabile la vicina presenza di fonti puntuali, primarie o secondarie ed ritenuta strategica, per il risanamento della falda, una prossima attivazione dei soggetti obbligati per la ricerca e rimozione delle fonti. Nella zona dell'Osmannoro è stata pertanto individuata una maglia di censimento riportata in figura 21 con 25 celle all'interno delle quali è stato possibile individuare 12 punti di indagine.

Fig. 21 - Rete di Monitoraggio d'Indagine dell'area di Osmannoro (FI)

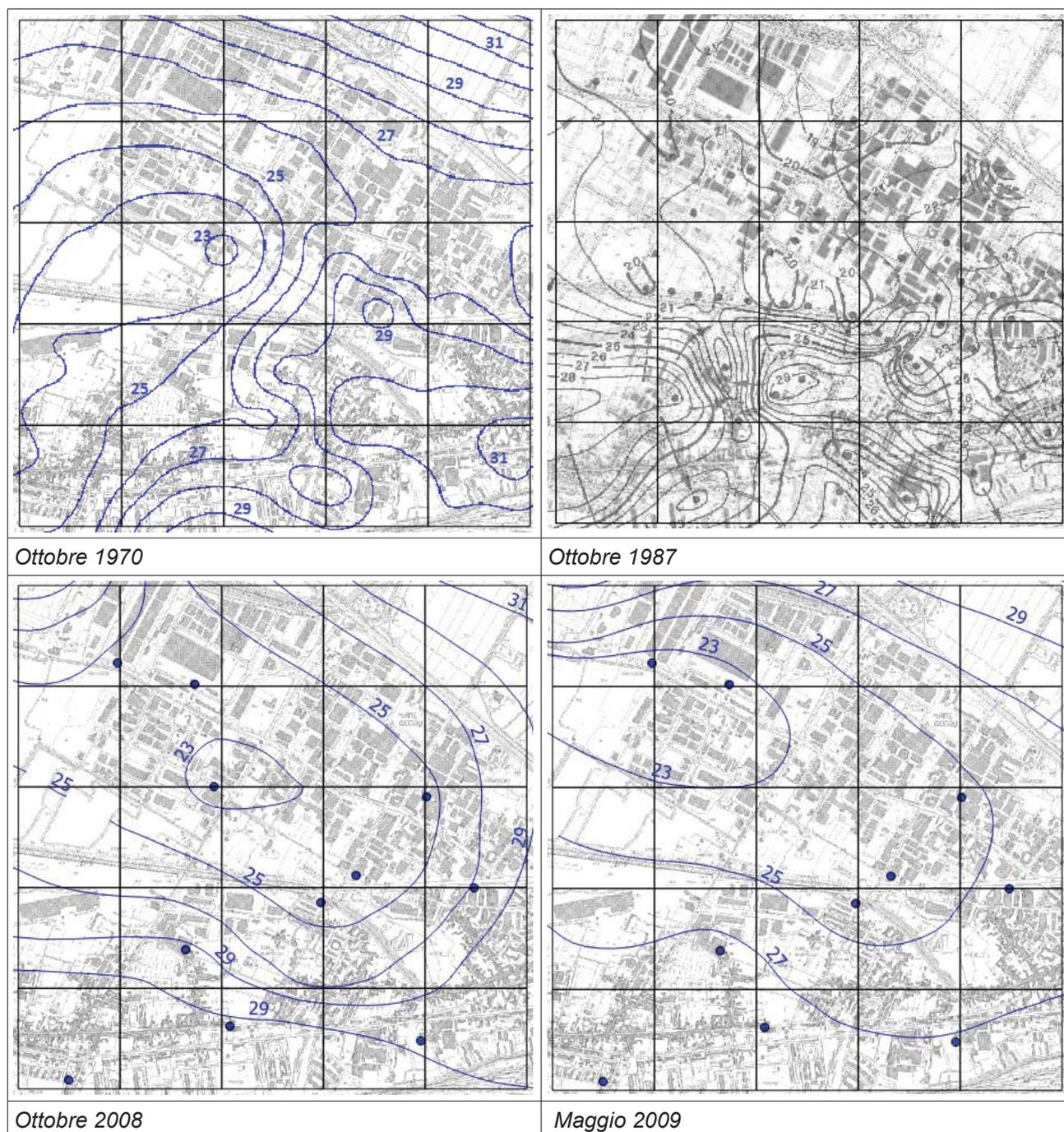


I campionamenti sono stati ripetuti nei periodi di morbida e magra, la prima, iniziata un po' in ritardo, a giugno, si è protratta per necessità logistiche fino ai primi giorni del mese di luglio 2014,

la seconda ha riguardato gli usuali mesi di magra di settembre ed ottobre. Sono stati prelevati 23 campioni in totale, 12 nella morbida ed 11 nella magra, i cui esiti analitici sono riportati in allegato 1.

E' stato possibile realizzare solo poche misure piezometriche, 6 in morbida ed 8 in magra, ed i dati raccolti di soggiacenza quasi statica, riferiti a quote del locale piano campagna approssimate e valutate dalla cartografia e dal dem, consentono una ricostruzione piezometrica solo locale ed approssimata. Nelle figure 22 (a-d) sono comunque riportate, a supporto, alcune piezometriche storiche rappresentative quali ottobre 1970 (Capecchi et alii, 1975), ottobre 1987 (Garuglieri et alii. 1990), ottobre 2008 e maggio 2009 (Provincia di Firenze).

Figg. 22(a-d) : Mappe piezometriche rappresentative per l'area di indagine

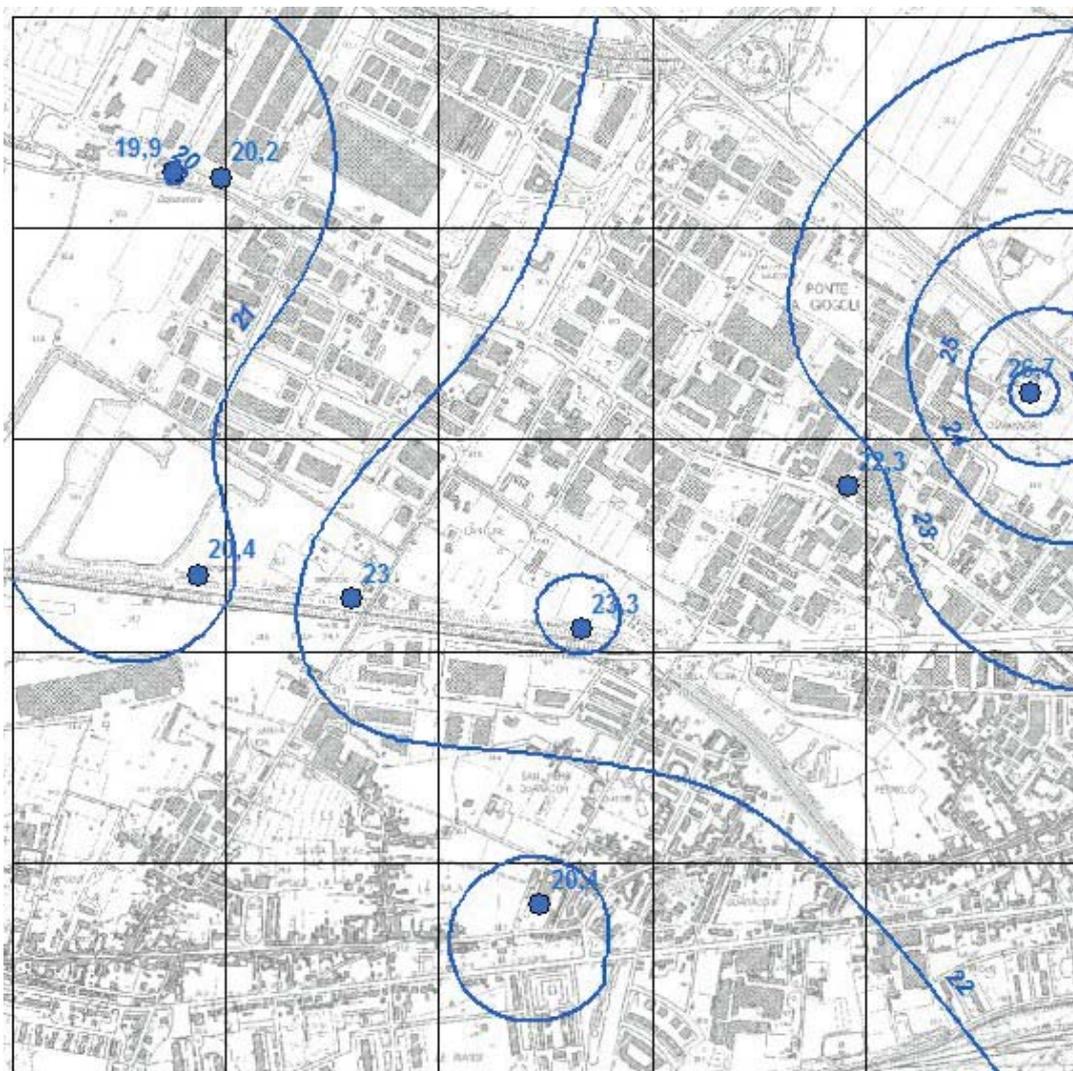


Le quattro piezometrie rappresentano, ciascuna, episodi caratteristici. Nel 1970 si raggiungono nella zona, infatti le altezze max di 31 m slm, nel 1987 quelle minime di 18 m slm. Le piezometrie più recenti disponibili del 2008-2009, differenziate per magra e morbida, attestano, infine, in quegli anni, il recupero dei livelli piezometrici fino a livelli prossimi al 1970.

I movimenti del flusso di falda appaiono condizionati negli anni dal regime e distribuzione variabile dei pompaggi. Elementi condizionanti costanti sono rappresentati dalla alimentazione dalla piana, proveniente da NE e da quella del Fiume Arno proveniente da Sud. Quest'ultima varia maggiormente e sembra ruotare da SE a SSW, si pensa in risposta ad una diversa posizione e orientazione del minimo piezometrico dato dai pompaggi al centro dell'area.

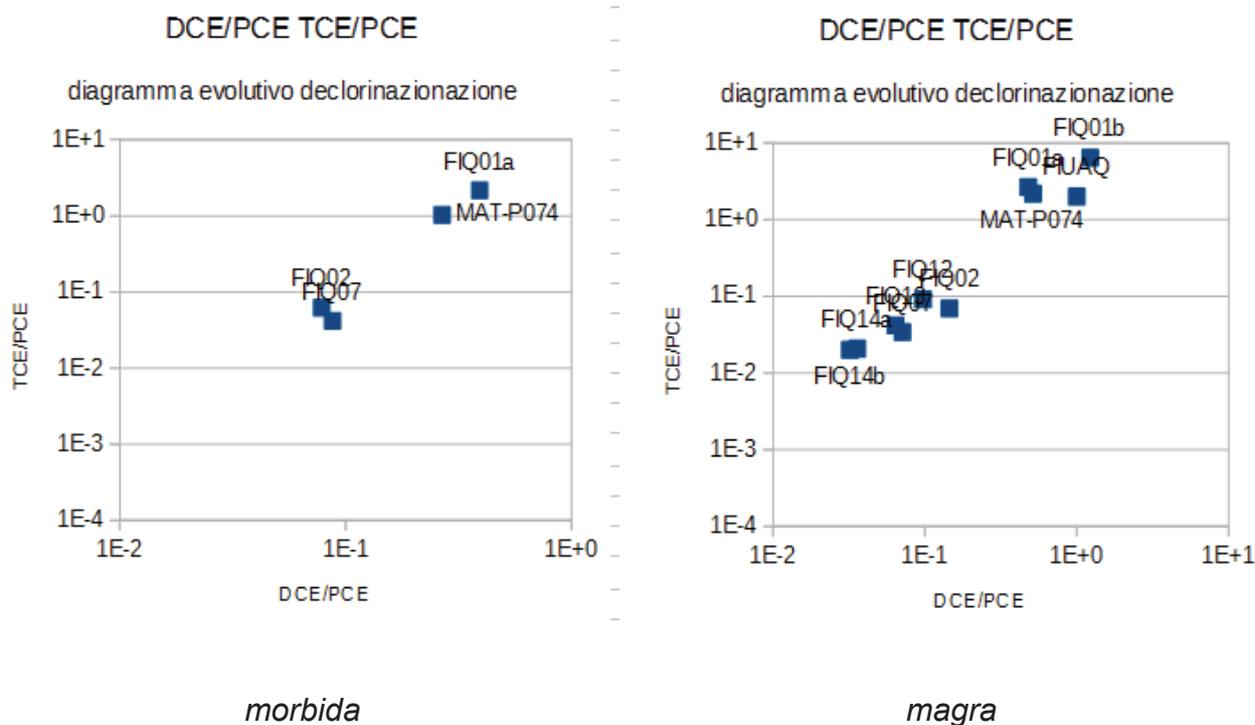
La piezometria della magra 2014 riportata in figura 23, ricostruita dalle misure disponibili si configura come un episodio di relativo minimo, con quote max di 27 e minime di 20 m slm. Si conferma l'alimentazione da NE, mentre sembra ridursi l'alimentazione dal Fiume Arno.

Fig.23: Mappa piezometrica della zona di indagine – magra 2014



Le analisi chimiche condotte sui composti organo-alogenati oltre a TCE e PCE hanno riscontrato una presenza discreta di DCE, soprattutto nella campagna di magra dove sono stati ulteriormente abbassati i limiti di rivelabilità. Il diagramma evolutivo di figura 24 costruito sui rapporti DCE/PCE e TCE/PCE indicano l'esistenza di un trend evolutivo di dechlorinazione.

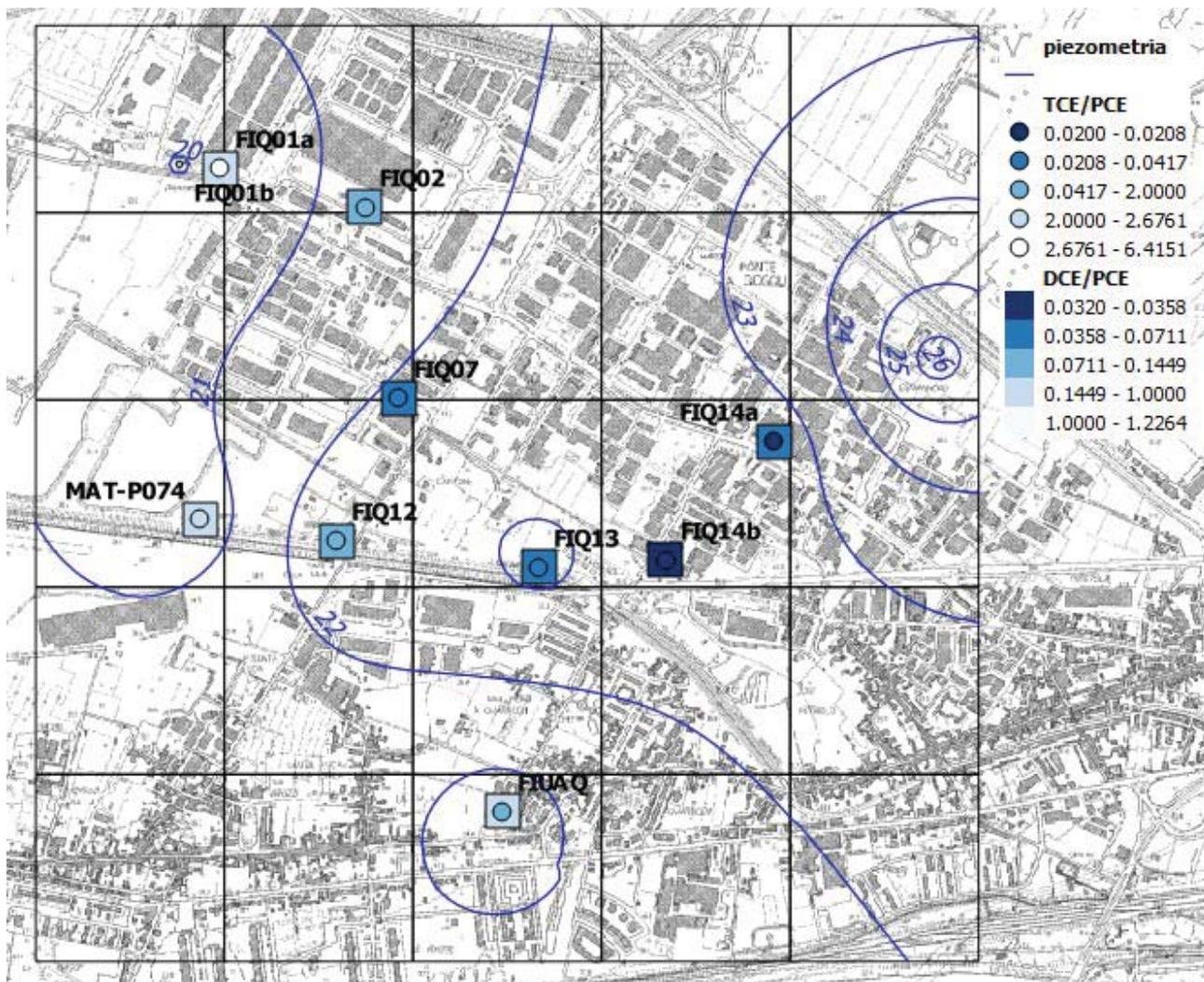
Fig. 24 – diagrammi evolutivi dechlorinazione Monitoraggio d'Indagine area Osmannoro



I più numerosi dati della magra sono stati rappresentati sulla mappa di figura 25 unitamente alla piezometria corrispondente. Pur nei limiti dell'approssimazione della mappa piezometrica ed osservato come i movimenti della falda in quest'area siano complessi e fortemente condizionati dai prelievi sia industriali che acquedottistici si osserva come un percorso evolutivo che procede da FIQ14a e FIQ14b in direzione prima NE-SW, secondo il gradiente locale, e quindi E-W in direzione di MAT-P074, appare compatibile con il campo piezometrico rilevato.

L'esistenza di un area sorgente nella zona industriale appare dunque confermata dalla presenza di rapporti più primitivi in quest'area, soprattutto nella parte orientale. Più dubbia appare l'interpretazione dei rapporti di FIQ007 forse influenzati da una diversa sorgente a nord come dal flusso est-ovest.

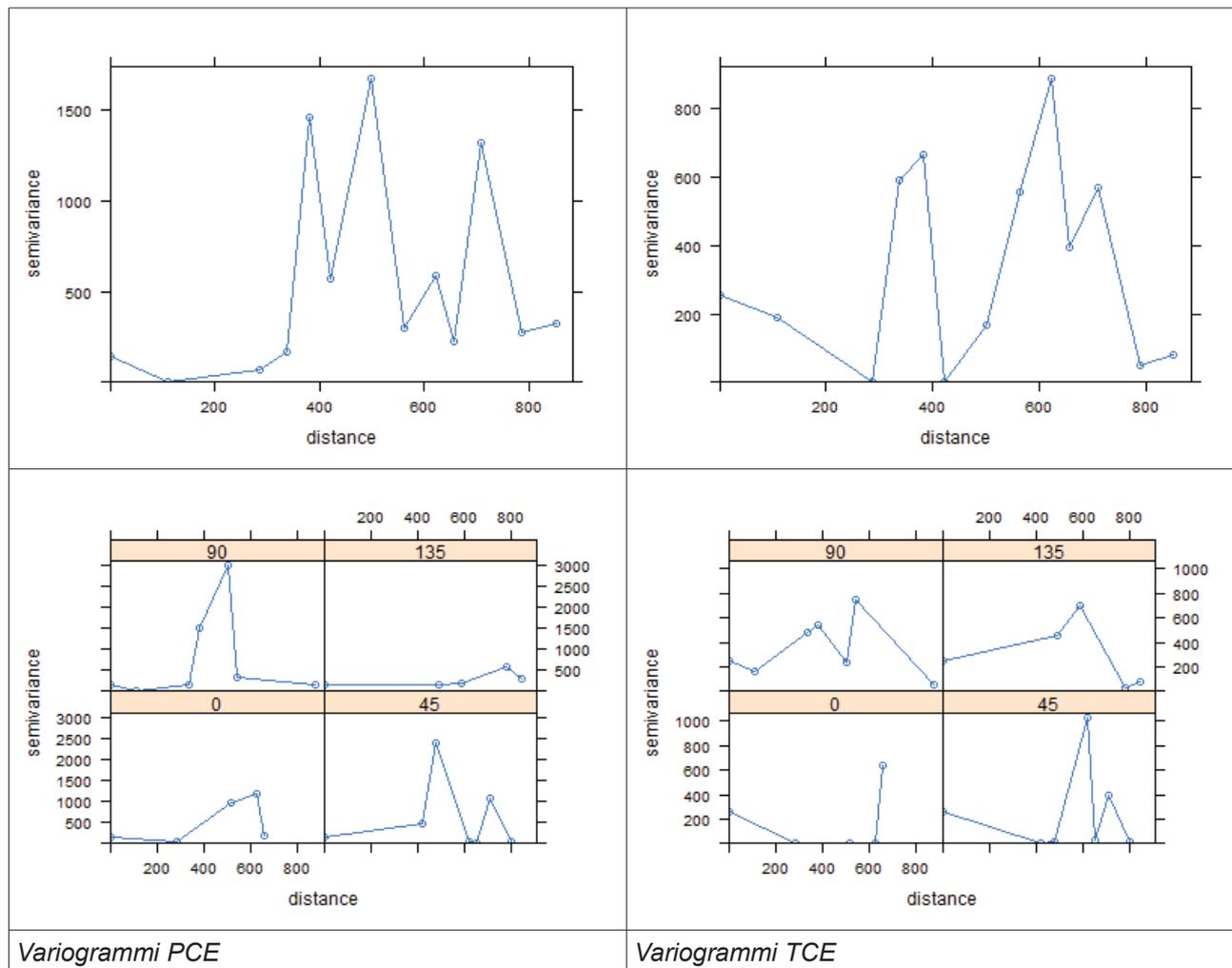
Fig. 25 – Mappa dei rapporti e tendenze evolutive declorinazione Monitoraggio d'Indagine area Osmannoro



Nella figura 26 sono riportati i variogrammi, generali e direzionali per le variabili PCE e TCE.

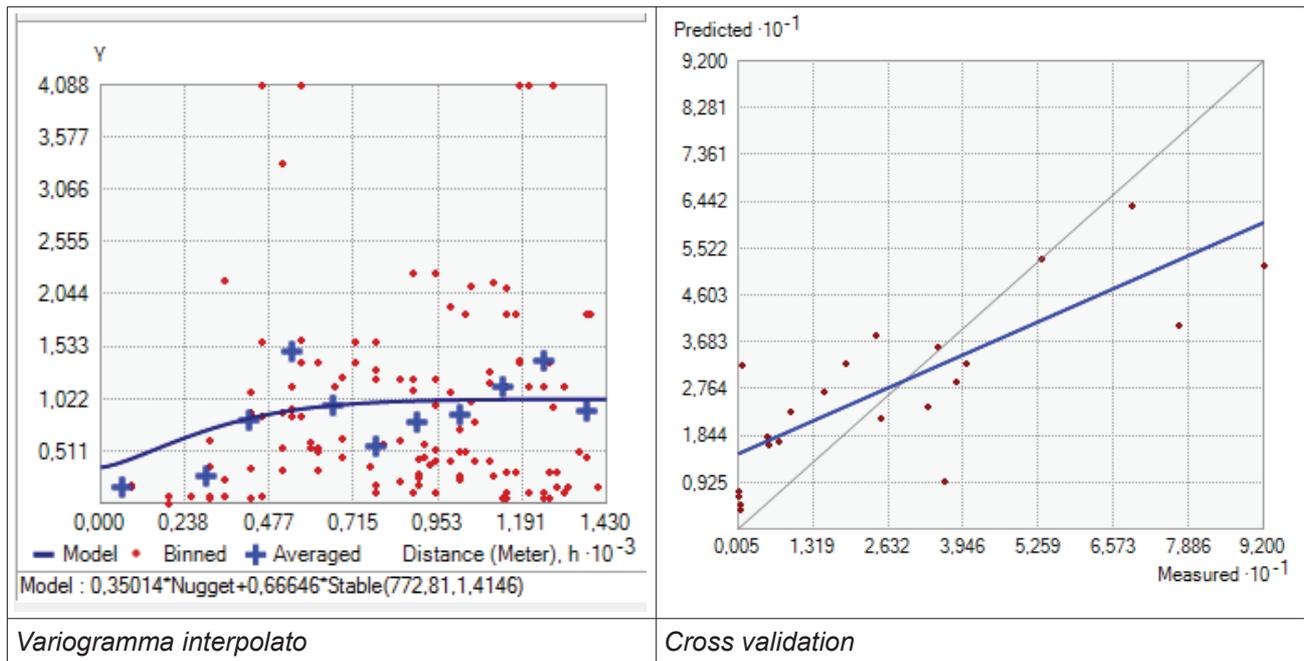
Pur in presenza di un numero molto contenuto di punti di osservazione si rileva un accenno di continuità spaziale dei dati rilevati notando la decisa riduzione della variabilità per distanze inferiori a 400 m. La riduzione è più evidente per PCE rispetto a TCE mentre l'interpretazione dei variogrammi, in tutti e due i casi, non fornisce direzioni preferenziali.

Figura 26: Variogrammi generali e direzionali (0° NS, 45° NWSE, 90° EW, 135° NESW) per PCE e TCE nell'indagine MICO2014 nell'area dell'Osmannoro.



Per il solo PCE è stata dunque condotta una elaborazione della mappa dei valori interpolati con il software ArcGis estensione Geostatistical Analyst, ottenendo un ottimo riscontro, considerata la complessità del contaminante ed il ridotto numero di dati, dalla cross-validazione.

Figura 27 Variogramma e cross validation dell'interpolazione realizzata.

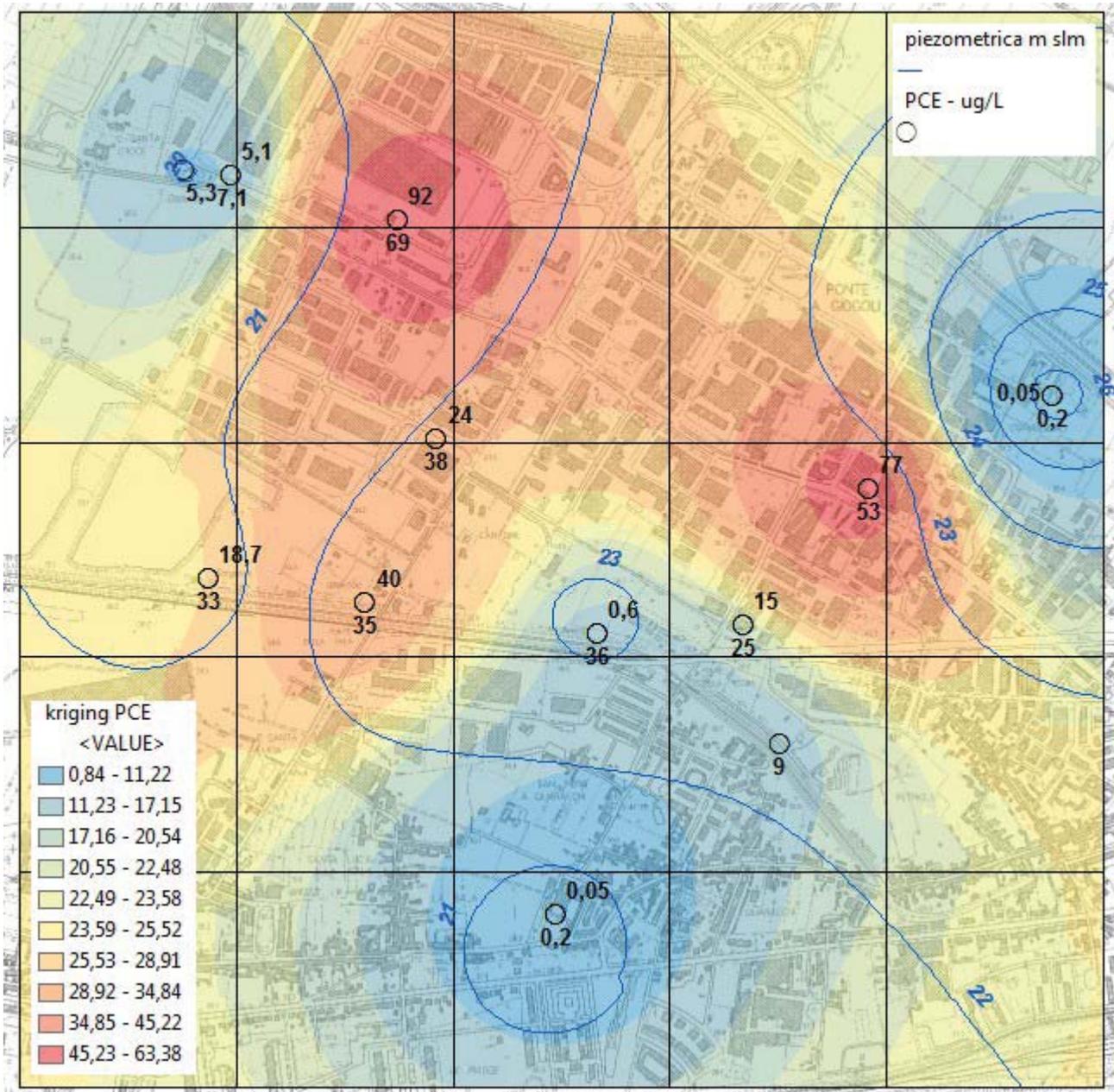


L'interpolazione geostatistica delle concentrazioni di PCE nell'area di indagine è rappresentata nella figura 28, si rilevano due massimi distinti in corrispondenza di FIQ14a e FIQ02 cui corrispondono, come visto, anche diversi valori dei rapporti di dechlorinazione soprattutto del rapporto TCE/PCE più elevato in FIQ14a.

Dal più settentrionale sembra dipartirsi un evidente pennacchio di contaminazione che si collega in direzione SSW ai pozzi più occidentali della linea di captazione di Osmanoero.

Il secondo massimo con i rapporti più primitivi appare, invece, più contenuto.

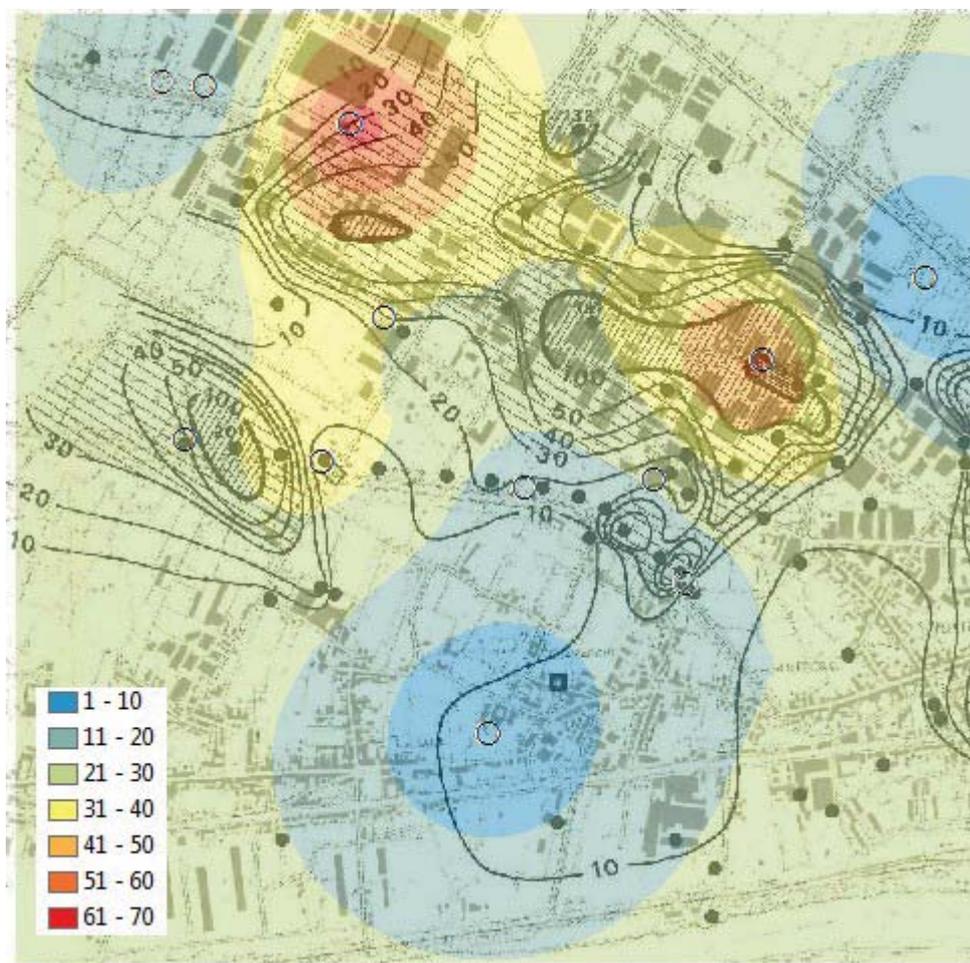
Fig. 28: mappa interpolata dei valori id PCE nella zona di indagine dell'Osmannoro, la scala di colori è geometrica, le etichette riportano le concentrazioni di PCE nelle due campagne, il grigliato di indagine è pari a 500 m



Nella figura 29 è presentato un ulteriore confronto dell'attuale con la situazione rilevata nel 1986. La posizione dei due massimi, così come la maggiore contaminazione del settore occidentale del campo pozzi appare, nella sostanza, confermato, così come la maggior contaminazione della parte orientale della linea Osmannoro. Si apprezza una discreta diminuzione complessiva, sia nella sorgente che nei pozzi bersaglio raggiunti dal plume come il caso di MAT-P074.

La diversa posizione dei punti di misura tra le due campagne d'altra parte, rende conto, in ogni caso, del grado di incertezza comunque collegato a questo tipo di rappresentazioni.

Fig. 29: confronto tra la mappa attuale interpolata di PCE e la rappresentazione dell'autunno 1986 (Garuglieri et al, 1990).



Dal confronto delle due mappe si osserva, inoltre, come una apprezzabile continuità dei valori di concentrazione osservati sia molto evidente sopra i 20-30 $\mu\text{g/L}$, valore si colloca in posizione intermedia tra i due limiti superiori di 9,6 $\mu\text{g/L}$ della classe C e 41 $\mu\text{g/L}$ della classe B, prima determinati sull'insieme dei dati della banca dati MAT.

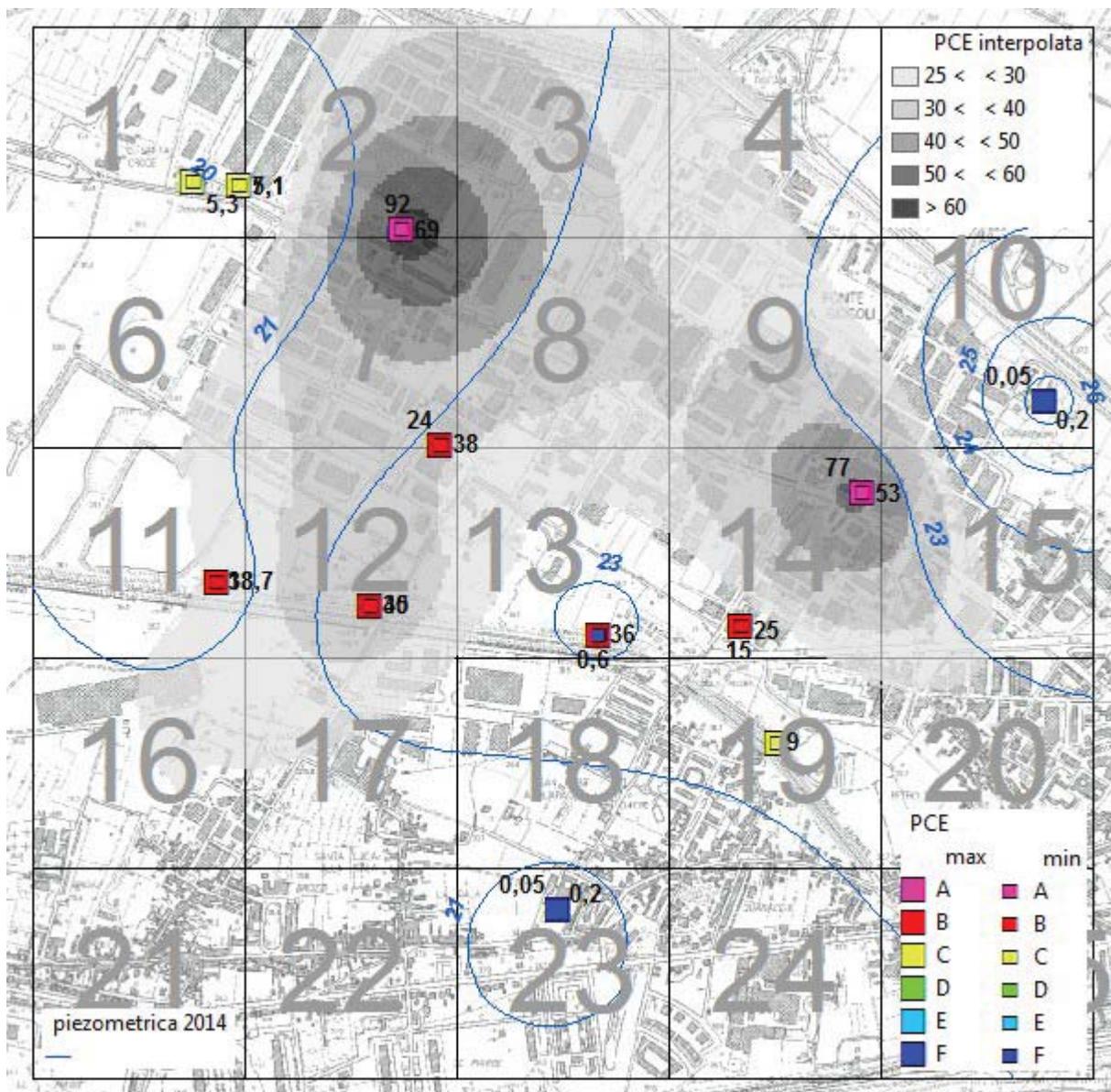
La classe C, maturata dalle elaborazioni statistiche può rappresentare dunque un primo limite di soglia d'inquinamento diffuso per la contaminazione da organo-alogenati.

Nella figura 30 è offerta una ulteriore modalità di rappresentazione dei dati dell'indagine. Sono riportate le due determinazioni, evidenziate anche in termini di corrispondente classe di frequenza, mentre i dati di interpolazione del presunto pennacchio sono limitati al range di concentrazioni > 25 µg/L.

Gli afflussi di acque non contaminate da NE e da S sembra attestato dalle due classi F ai limiti, mentre le classi A e B, con l'eccezione del variabile FIQ13 (0,6 / 36 mg/L PCE), sono interni all'area di propagazione del pennacchio.

La classe C che si ipotizza come rappresentativa di una popolazione data da inquinamento diffuso si posiziona, in modo caratteristico, lateralmente, al pennacchio.

Fig. 30: Risultati del monitoraggio d'indagine in area Osmannoro, pennacchio di contaminazione e classi di frequenza.



Corpo Idrico 11AR012 – Zona PRATO

Nelle tabelle 9 e 10 di statistica descrittiva è riassunto il contenuto di tricloroetilene e percloroetilene nelle stazioni della rete MAT nel periodo 2002-2014. Le concentrazioni di TCE sono fortemente subordinate al PCE, le percentuali di campioni positivi non eccedono mai il 50% del campione, nel solo caso di MAT-P241 il valore max supera il VS di 1,5 µg/L.

Tab. 9 – Statistiche tricloroetilene nelle stazioni MAT del CI di Prato

Stazione.Id	Stazione.Nome	Periodo	N	%ND	min	max
MAT-P228	POZZO CAPEZZANA FATTORIA BOX 1	2002 - 2013	23	100	ND	ND
MAT-P240	POZZO GONFIENTI 1	2002 - 2008	14	100	ND	ND
MAT-P241	POZZO BADIE 4	2002 - 2014	27	59	0,3	2,7
MAT-P244	POZZO MACROLOTTO 9	2002 - 2013	23	52	0,2	1,1
MAT-P250	POZZO VIA CILIEGIA	2000 - 2014	27	70	0,2	0,4
MAT-P255	POZZO CAPEZZANA LAVATOI	2002 - 2014	26	50	0,2	1,3
MAT-P454	POZZO FONDACCIO	2002 - 2011	18	67	0,5	1,3
MAT-P456	POZZO LASTRUCCIA	2000 - 2014	27	67	0,4	0,8
MAT-P457	POZZO MOLINO DI FILETTOLE	2002 - 2014	26	92	0,3	0,6

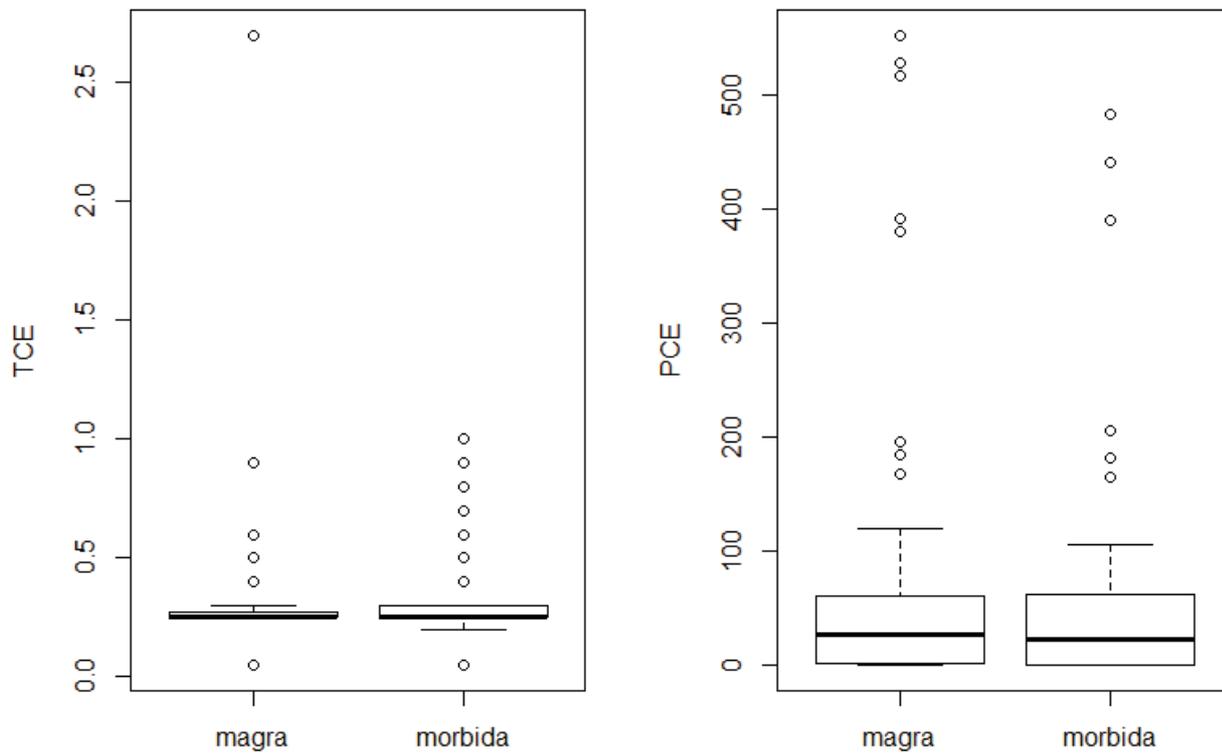
Nel caso del PCE le concentrazioni sono più elevate e critiche, con massimi che raggiungono 0,5 µg/L e valori medi e mediani sempre in eccesso sul VS di 1,1 µg/L con l'unica eccezione di MAT-P228.

Tab. 10 – Statistiche tetracloroetilene nelle stazioni MAT del CI di Prato

Stazione.Id	Stazione.Nome	Periodo	N	%ND	min	max	median	mean	CV
MAT-P255	POZZO CAPEZZANA LAVATOI	2002 - 2014	26	0	10,8	516	47,5	67,87	1,38
MAT-P250	POZZO VIA CILIEGIA	2000 - 2014	27	0	0,05	70	4,7	13,52	1,23
MAT-P241	POZZO BADIE 4	2002 - 2014	27	0	0,8	196	42	55,91	0,86
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	0	0,05	47,6	0,65	2,4	3,84
MAT-P228	POZZO CAPEZZANA FATTORIA BOX 1	2002 - 2013	23	0	0,05	0,25	0,2	0,18	0,48
MAT-P244	POZZO MACROLOTTO 9	2002 - 2013	23	0	0,25	182	19	40,06	1,25
MAT-P454	POZZO FONDACCIO	2002 - 2011	18	0	6,9	199	73,5	76,74	0,58
MAT-P240	POZZO GONFIENTI 1	2002 - 2008	14	0	0,2	1,4	0,25	0,41	0,81

Nella figura 31 sono riportati i boxplot per le due sostanze nei periodi di magra e morbida, come confermato anche dal test statistico di Wilcoxon non risultano differenze significative tra i due periodi.

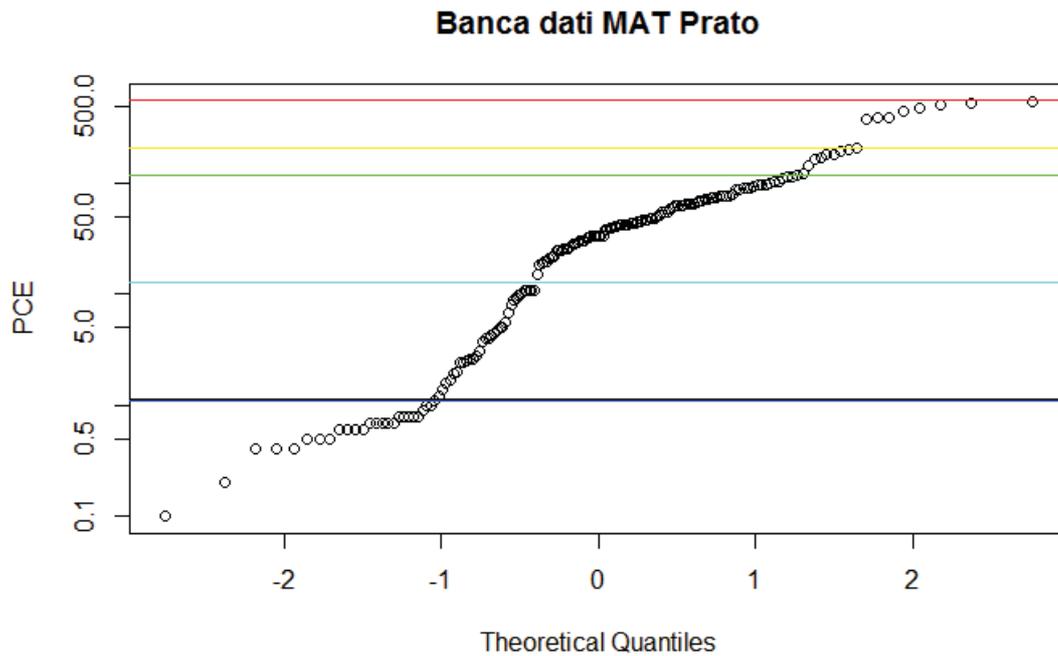
Fig. 31 – Boxplot TCE - PCE magra/morbida



Tetracloroetilene

L'analisi statistica in separazione di frequenza sui dati della rete MAT si è concentrata dunque sui soli dati di concentrazione in PCE giungendo all'individuazione di 5 possibili classi di frequenza con distribuzioni normali o lognormali come descritte riportata nelle figure 32-33 e tabella 11.

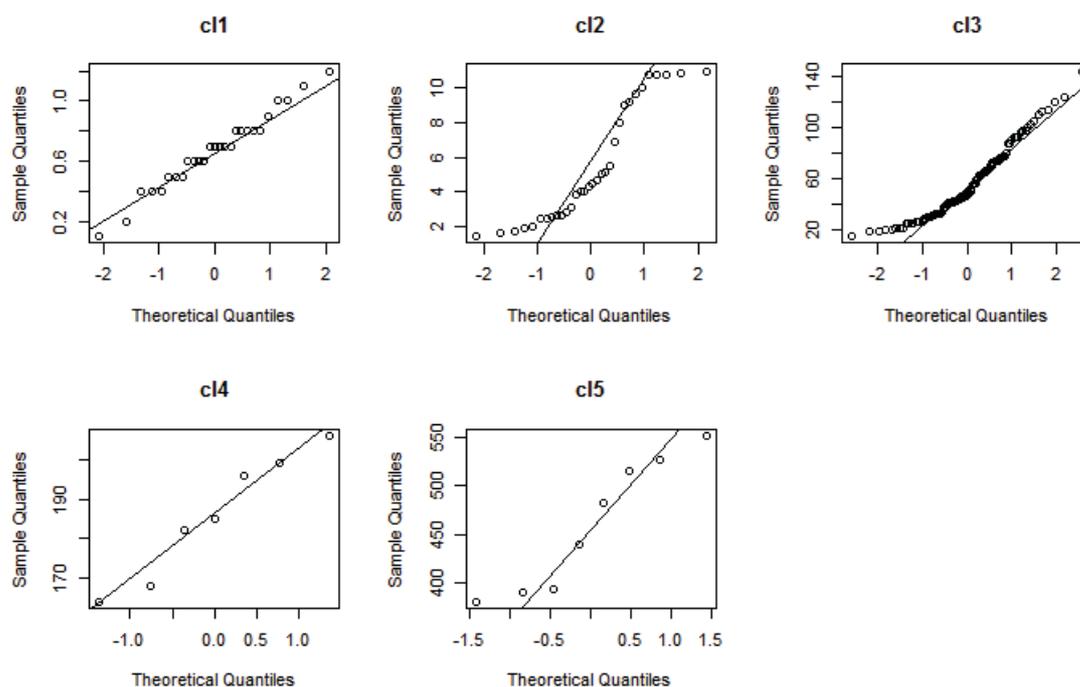
Fig.32 - Diagramma di separazione frequenze per i dati MAT del corpo idrico di PRATO



Tab. 11 - Statistiche raggruppamenti in frequenza dati MAT del corpo idrico di PRATO

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.33 – Diagrammi NQ delle classi separate



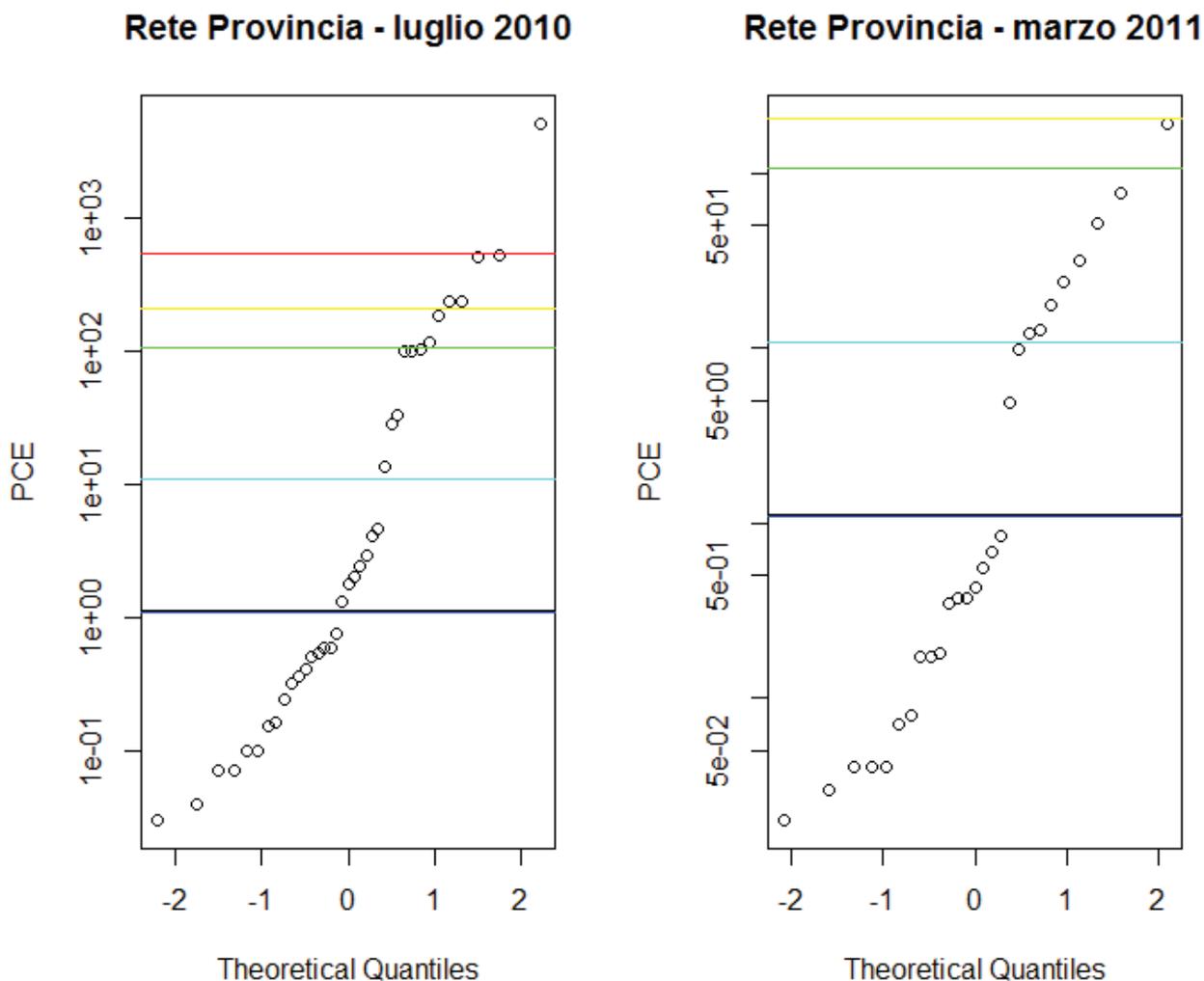
La sola classe E rientra nei limiti della CSC, molto netta appare la separazione tra C e D, così come quella tra A e B, sebbene caratterizzate da un numero molto basso di dati.

La classe C appare molto omogenea ancorché caratterizzata da contenuti elevati (VF 95° percentile 120 µg/L).

Nelle figura 34 le stesse classi sono riportate sui diagrammi Normal Quantile dei dati di PCE delle due campagne condotte sulla Rete della Provincia di Prato (Gargini et alii, 2011).

Si osserva una buona corrispondenza tra le stesse e le segmentazioni della curva a conferma della robustezza e significatività del metodo.

Fig.34 – Diagrammi NQ delle campagne di magra 2010 e morbida 2 011 (Gargini et alii, 2011)



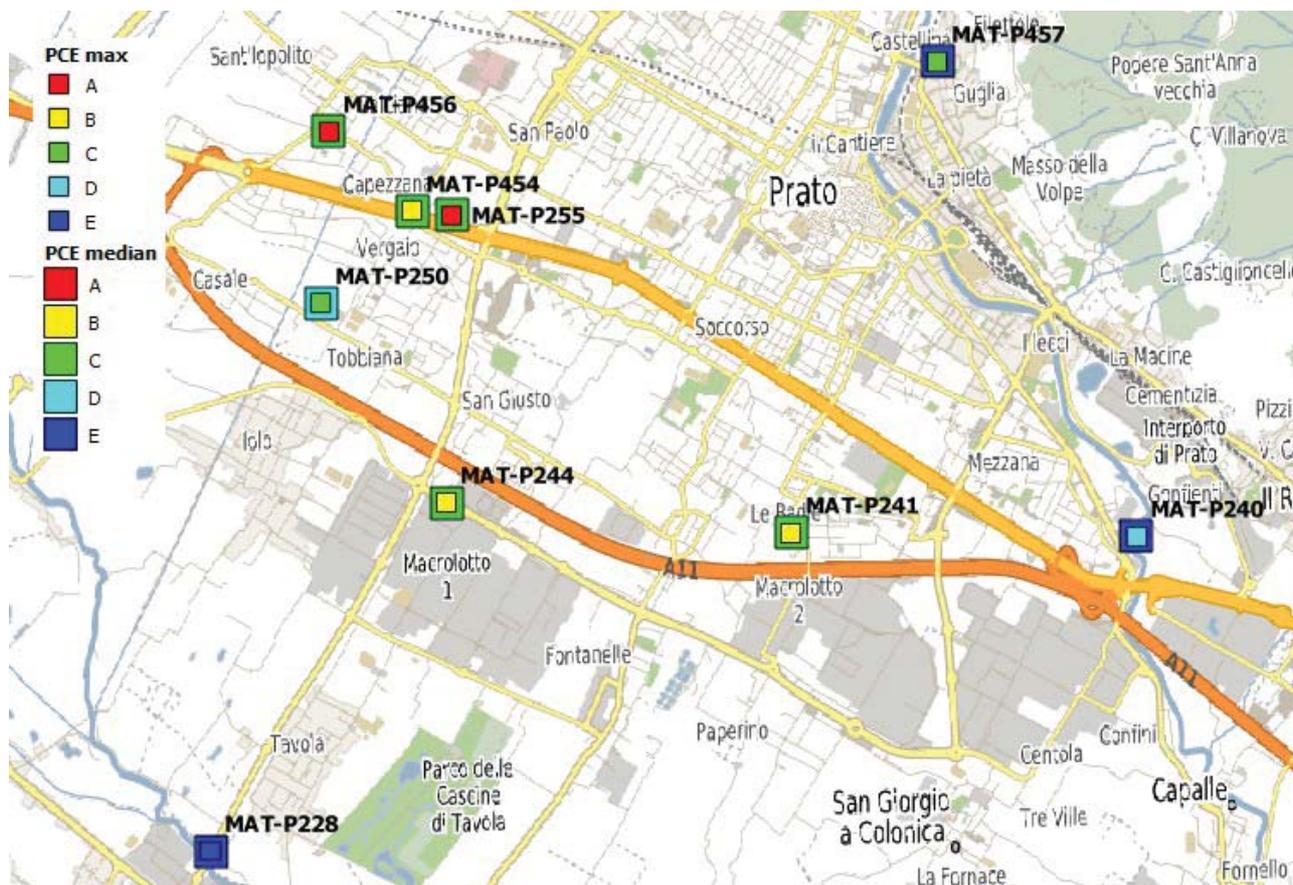
Nella mappa seguente di Fig. 35 è rappresentata l'occorrenza spaziale delle classi per le stazioni MAT attraverso il valore mediano, statistica più robusta nei confronti dei frequenti outlier da intendersi come rappresentativa della stazione, ed il valore max, quale possibile segnale di alterazione.

La sola situazione stazionaria e con valori bassi della classe E è, come visto, quella di MAT-P228, di fatto una stazione esterna al corpo idrico del conoide di Prato. Situazioni con valori caratteristici bassi sono anche quelle di MAT-P457 e MAT-P240 che occupano anche queste un settore del corpo idrico distinto compreso tra il Bisenzio ed i rilievi della Calvana. Non mancano, anche qui, in ogni caso, segnali di alterazione di classe D.

Tra le stazioni della conoide, vera e propria, i valori caratteristici mediani sono riferibili al gruppo C, mai stazionari e con punte che raggiungono i livelli A e B.

Situazione singolare appare quella della stazione MAT-P250, dove ad un più basso livello caratteristico di classe D si sovrappongono anche qui segnali riferibili alla classe superiore C.

Fig. 35 - Mappa di distribuzione delle popolazioni A – E



La situazione appare dunque tutt'altro che stazionaria, come confermato dai trend delle Figg. 36(a-h) dove sono stati riportati le soglie delle classi precedentemente determinate.

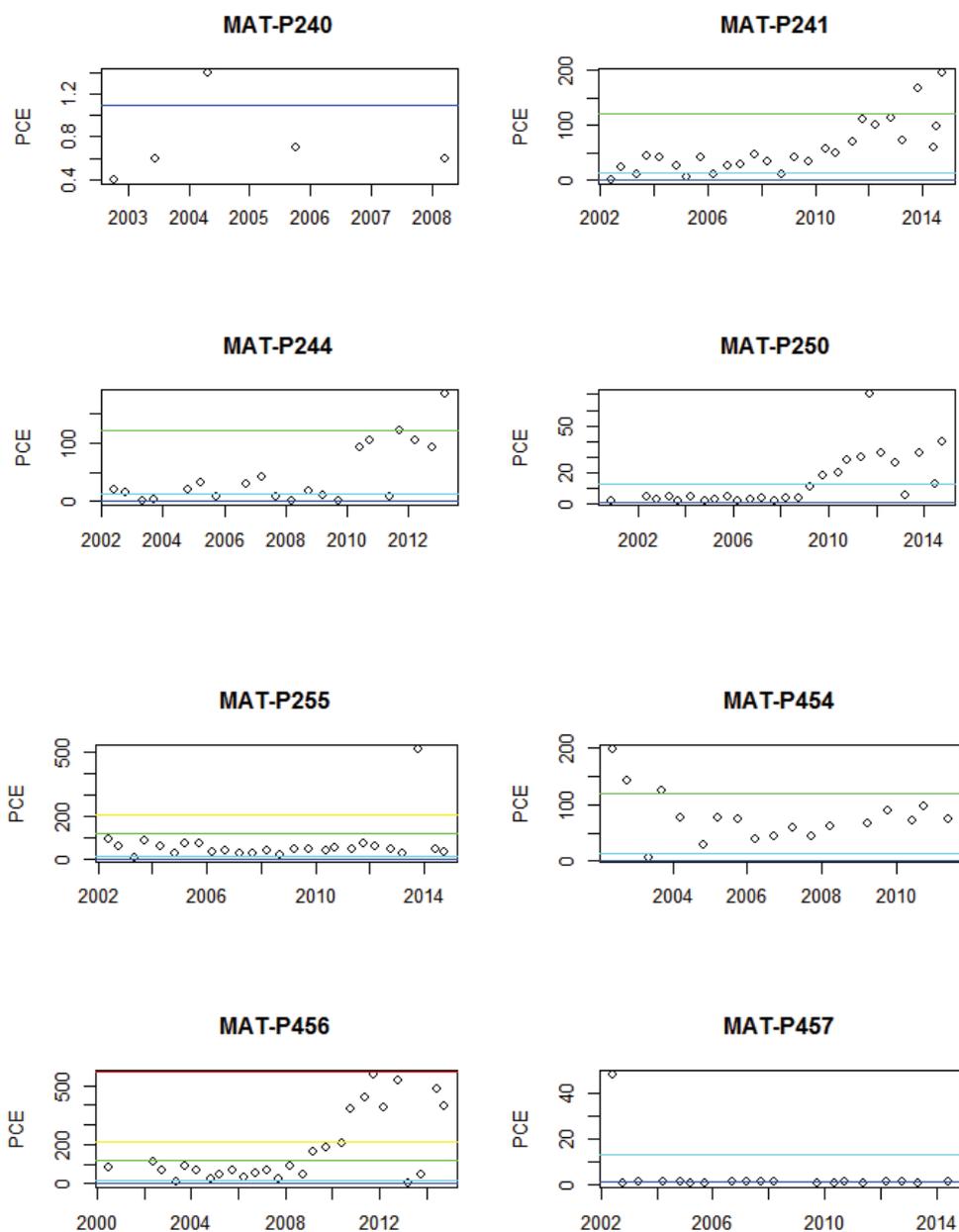
Le stazioni appaiono, in molti casi, seguire un dato livello di fondo per poi salire o scendere di livello in modo più o meno brusco, in risposta, si pensa, ad un qualche processo.

Un generale incremento si osserva dal 2009, un anno che, come noto, ha segnato una decisa inversione di tendenza sulle condizioni di ricarica degli acquiferi toscani con un forte e generalizzato recupero dei livelli piezometrici.

Si osserva come la classe C, rappresentante un insieme di valori elevati nell'ordine delle decine fino a centinaio di $\mu\text{g/L}$, ha caratteristiche di diffusione e stazionarietà come in MAT-P255, MAT-P454 e MAT-P456, che potrebbero farla ricondurre ad un fondo particolarmente elevato. Le classi successive A e B appaiono con evidenza legate a sorgenti locali.

La classe D con tenori di una decina di $\mu\text{g/L}$, più caratteristici di un fondo, appare meno rappresentata tra le stazioni e limitata alla sola MAT-250 .

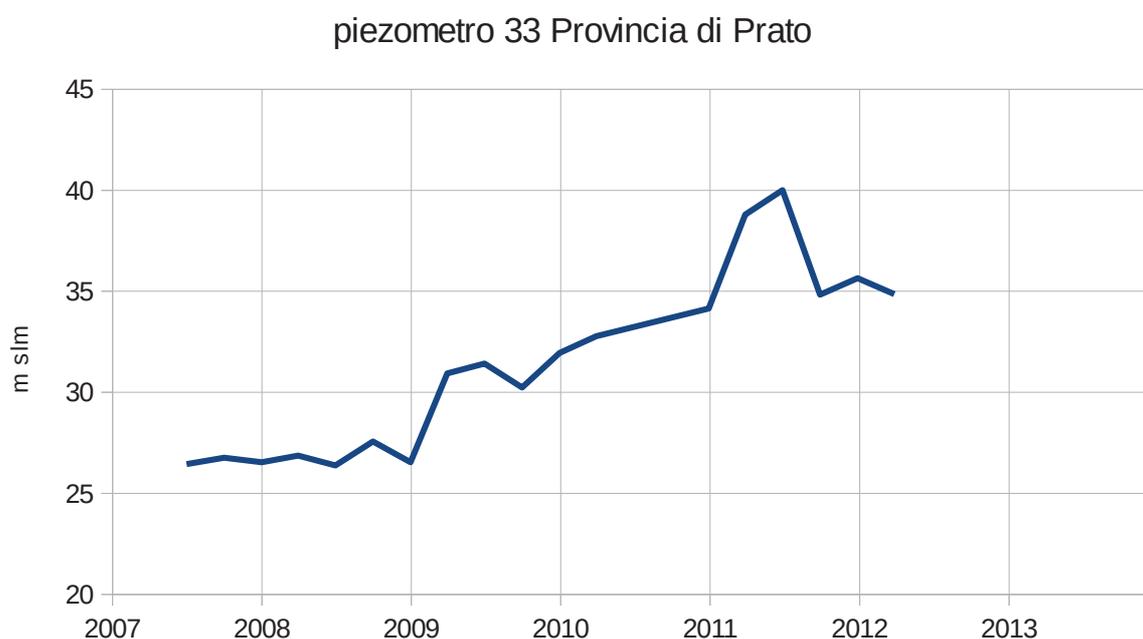
Fig. 36 (a-h) – Diagrammi temporali PCE



Rapporti con lo Stato Quantitativo

La figura 37 riporta le registrazioni piezometriche della Provincia di Prato su di un pozzo centrale dell'area del conoide in zona Tobbiana. Si osserva come lo stesso periodo dal 2009 segna un deciso aumento delle quote piezometriche, nel caso del CI di Prato, come noto, alla ripresa degli afflussi si è accompagnato anche un minor emungimento industriale dovuto alla crisi e conseguente riconversione produttiva.

Fig. 37 – registrazioni piezometriche Provincia di Prato – piezometro 33 Tobbiana



Per la concomitanza osservata tra incremento di concentrazione e innalzamento dei livelli piezometrici possono coesistere più spiegazioni: una prima più generale legata ai movimenti verticali (sia di ricarica che di risalita del livello piezometrico) ed una seconda, comunque riconducibile a movimenti laterali di trasporto di possibili pennacchi di contaminazione.

Il primo caso sembrerebbe confortato dai riscontri della rete di monitoraggio regionale che hanno segnato dappertutto, negli stessi anni, uno scadimento generalizzato della qualità dei corpi idrici sotterranei per via di questi composti. La maggiore ricarica può aver prodotto, infatti, un maggiore e più esteso dilavamento delle zone contaminante nell'insaturo, allo stesso tempo incrementato anche dalla risalita dello stesso livello piezometrico.

La seconda spiegazione, invece, può applicarsi solo a situazioni ben circostanziate, in presenza di pennacchi di contaminazione definiti e non comporta un incremento generale delle concentrazioni ma solo nella direzione di trasporto del pennacchio.

La distribuzione spaziale delle classi di frequenza è stata inoltre riportata, separatamente, viste le notevoli differenze, anche per le due campagne di Gargini et alii (2011) nelle figure 38-39.

Fig. 38: mappa di distribuzione delle classi di concentrazione nella campagna di magra del luglio 2010.

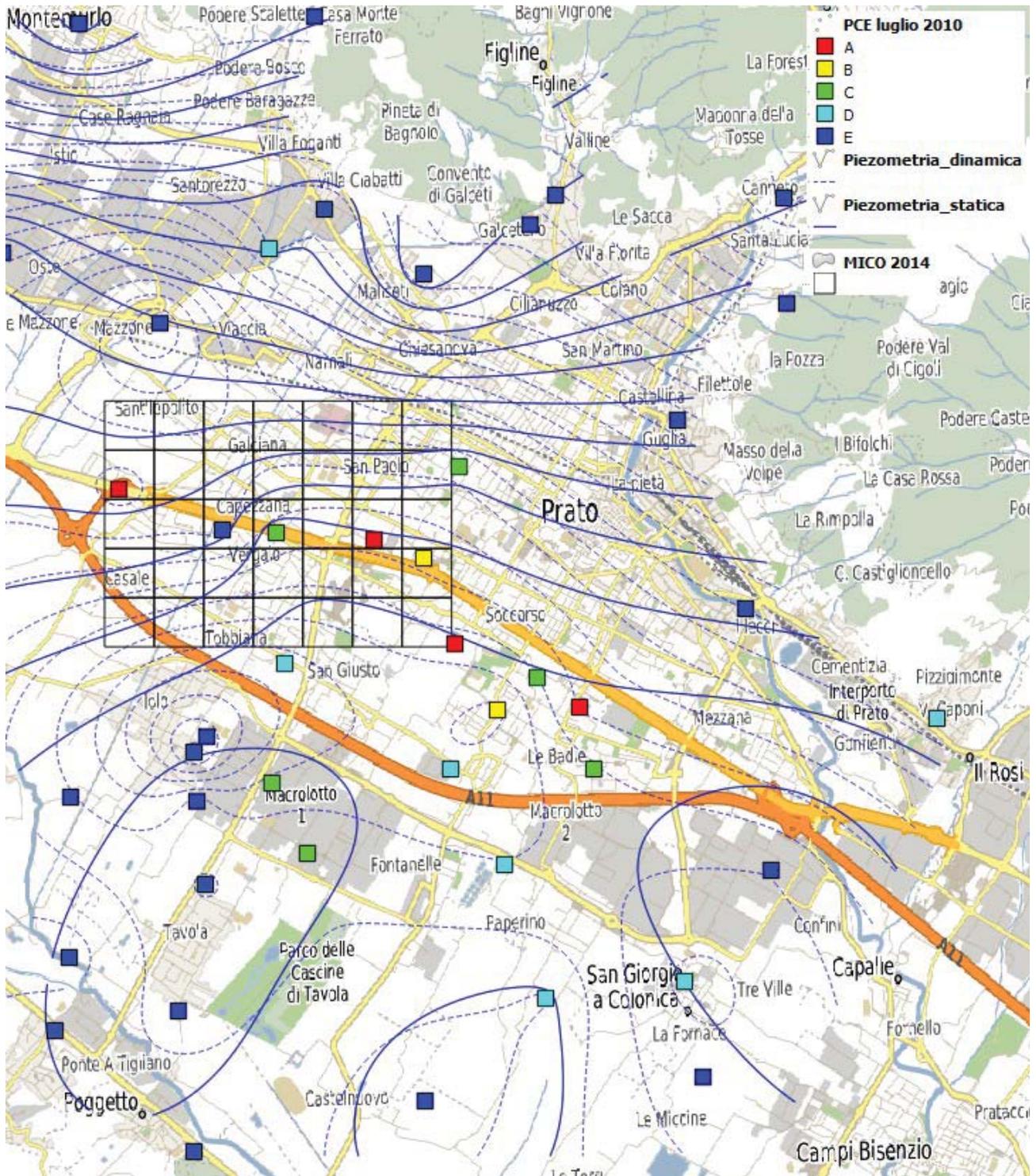
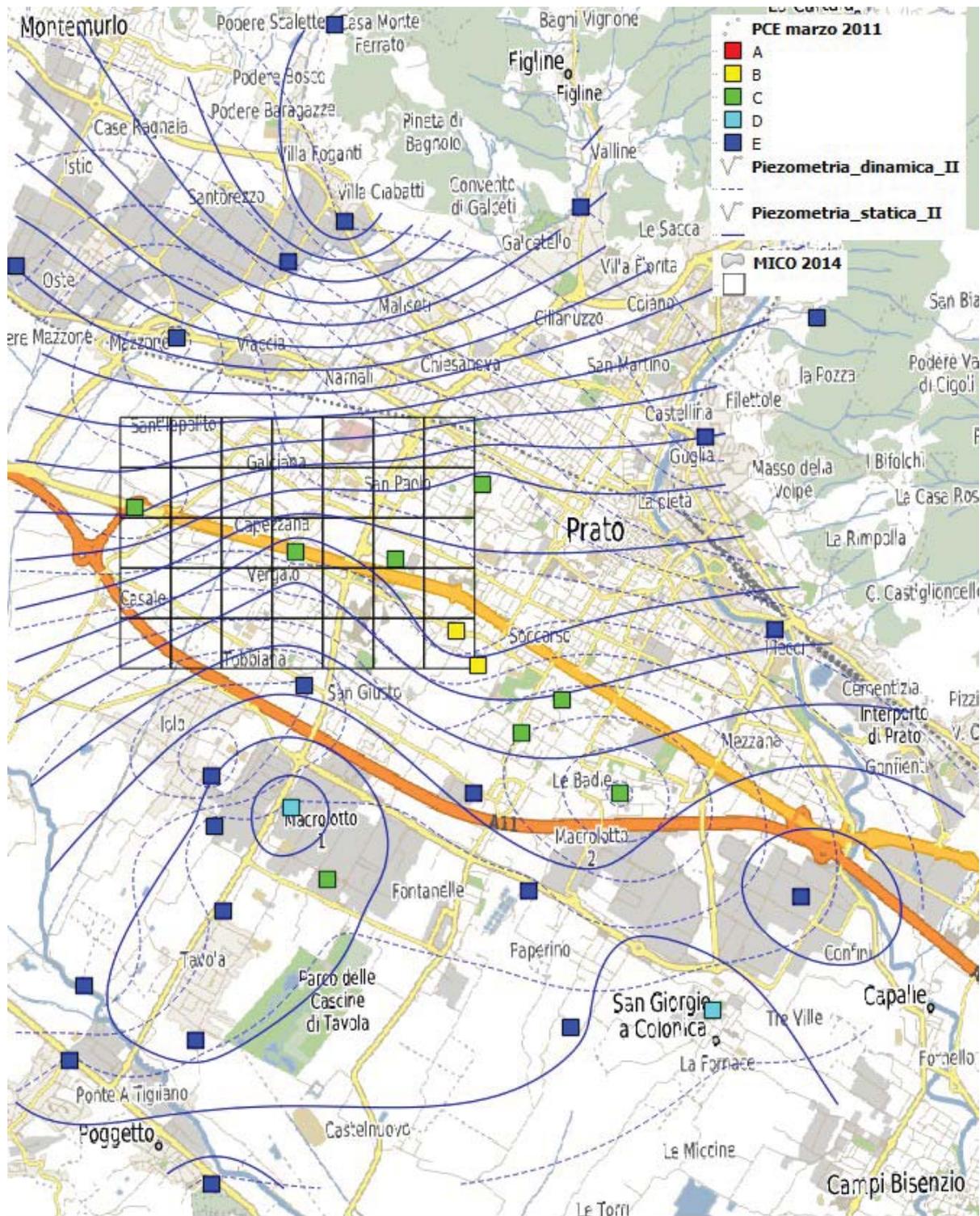


Fig. 39: mappa di distribuzione delle classi di concentrazione nella campagna di morbida del maggio 2011.

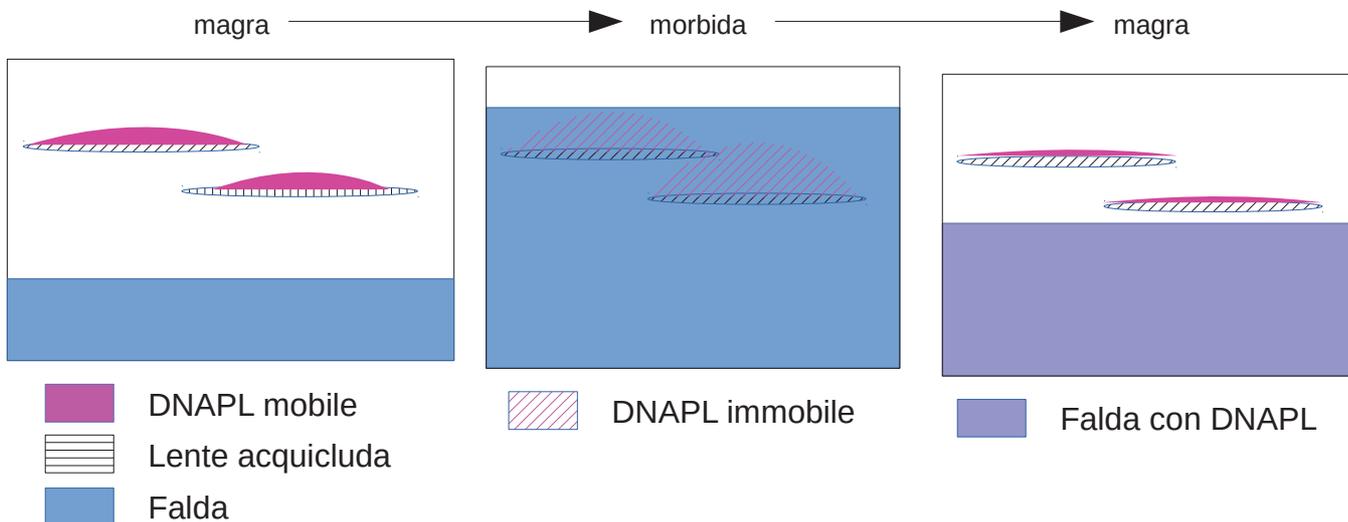


Le due campagne sono avvenute, infatti, in un periodo di forte variazione delle concentrazioni, come attestato dalle registrazioni temporali delle stazioni MAT. All'interno di un trend di generale incremento delle concentrazioni hanno inoltre mostrato un singolare decremento temporale.

La singolarità del decremento, infatti, non può essere spiegata da una semplice diluizione, dal momento che questa contrasterebbe con l'apparente generale concordanza tra incremento delle concentrazioni ed incremento dei livelli piezometrici e dei volumi invasati. Una spiegazione possibile, per questo particolare tipo di contaminanti in fase separata è stata, invece, ricondotta alla diversa mobilità della fase a seconda della saturazione residua, prima discussa (figura 3).

Come riportato nella figura 40, in fase di morbida e durante l'innalzamento della superficie piezometrica, eventuali *pool* sospesi di DNAPL sebbene intercettati potrebbero risultare immobili a causa dell'elevata saturazione idrica, trattenuti nei macropori come saturazione residua. Durante la successiva discesa piezometrica, diminuendo la saturazione idrica, il prodotto DNAPL potrebbe invece iniziare a concentrarsi ed a defluire solubilizzandosi ed incrementando le concentrazioni nella falda.

Figura 40: Oscillazioni del livello di falda e possibili comportamenti dei DNAPL



Per quanto riguarda la distribuzione delle classi di PCE nei punti della Rete Provinciale pur in presenza di una forte variabilità tra campagna di morbida e magra, conferma, quanto indicato in precedenza dalla distribuzione delle stazioni della reti MAT.

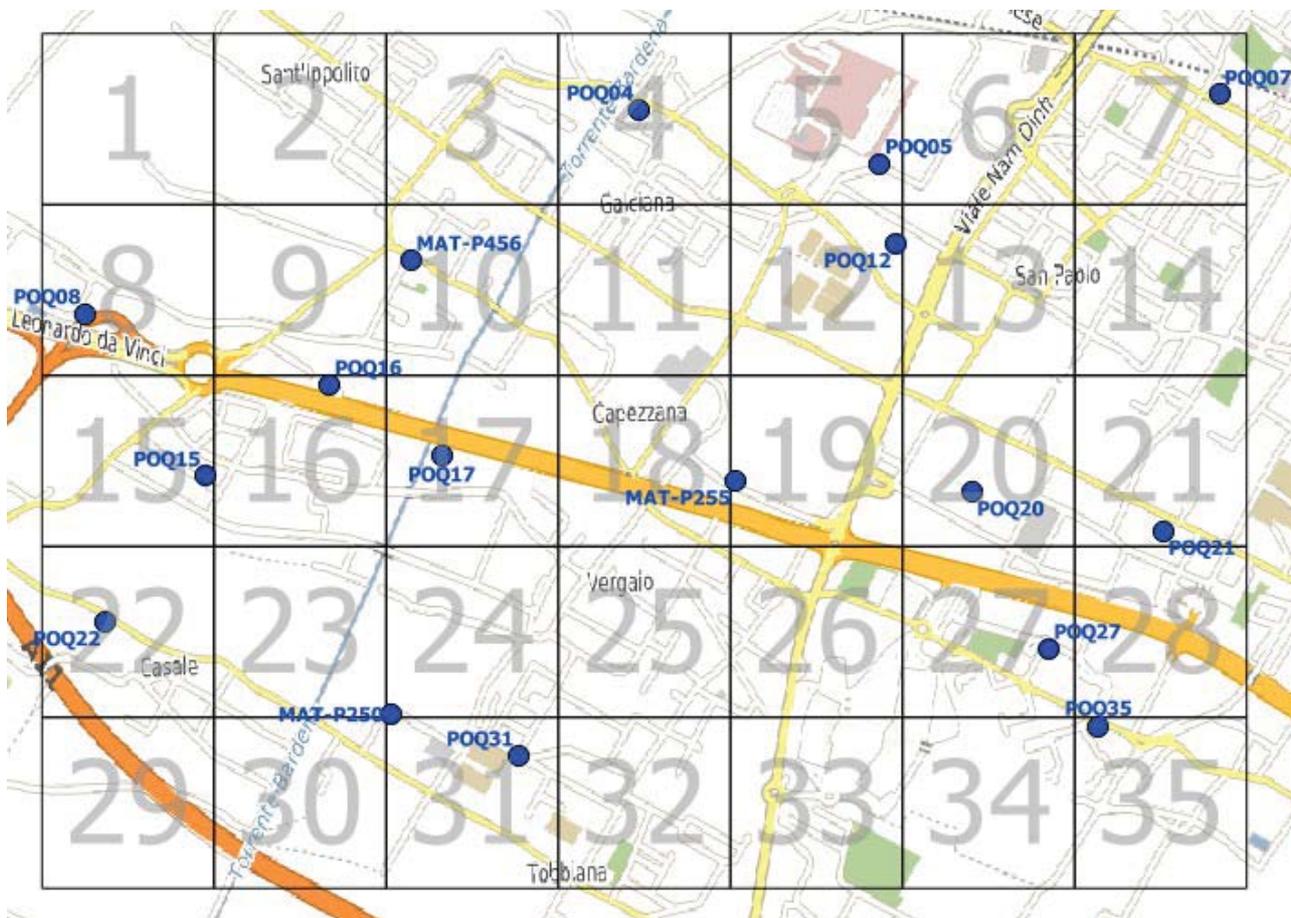
Un'ampia "cornice" dei valori più bassi della classe E circonda un'area centrale allungata, racchiusa grosso modo tra due assi viari principali, dove si localizzano i massimi delle classi A e B, intervallati e parzialmente circondati da valori intermedi delle classi C, soprattutto, e D.

Monitoraggio d'Indagine

Sebbene la situazione fin qui rappresentata per il corpo idrico pratese sembri indicare una forte influenza dell'escursione e conseguente migrazione verticale dei contaminati obiettivo del monitoraggio di indagine rimane quello di riconoscere l'esistenza o meno di pennacchi di contaminazione in coincidenza delle aree più compromesse.

Per il corpo idrico di Prato è stata scelta, come visto, l'area di Capezzana dove insistono le due stazioni MAT-P456 e MAT-P255 con valori elevati. E' stata così individuata, come riportato in figura 41, una maglia di censimento estesa alle due stazioni comprendente 35 celle all'interno delle quali è stato possibile individuare 17 punti di indagine.

Fig. 41 - Rete di Monitoraggio d'Indagine dell'area Capezzana (PO)

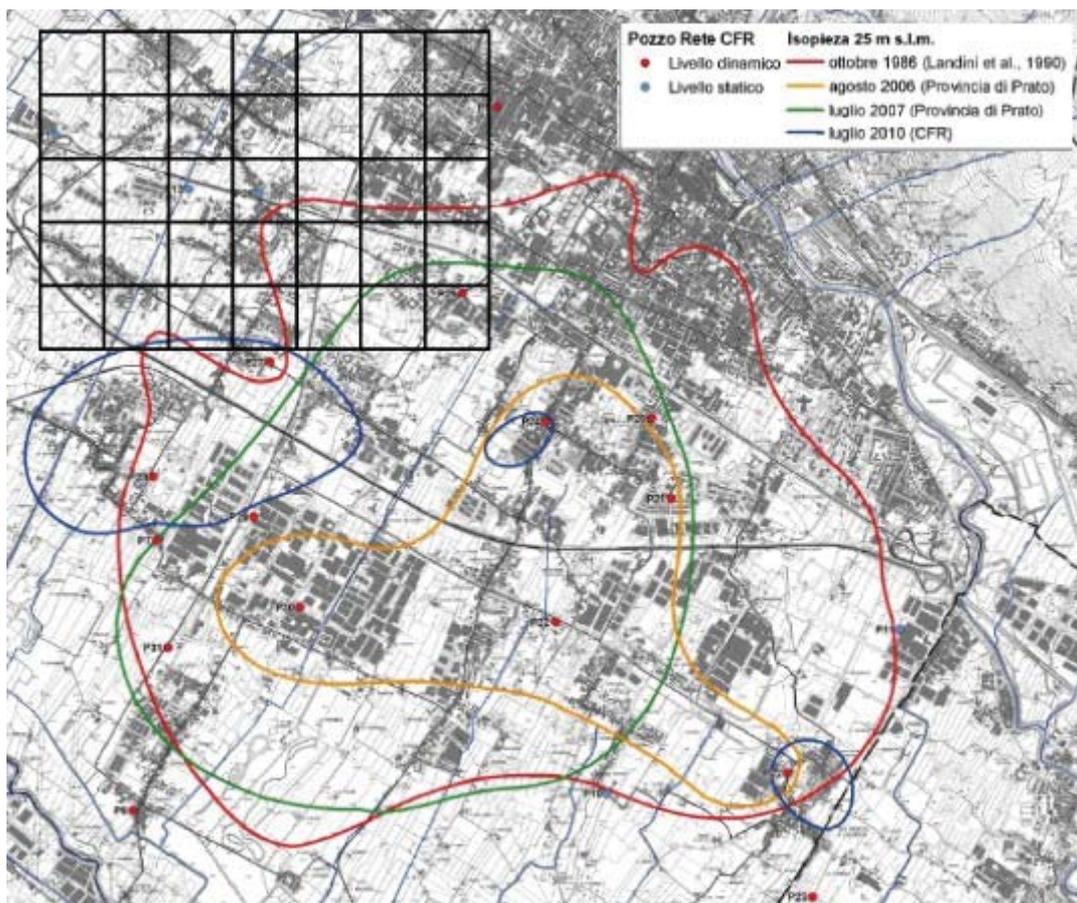


I campionamenti sono stati ripetuti nei periodi di morbida e magra, la prima, protratta per necessità logistiche fino ai primi giorni del mese di luglio 2014, la seconda che ha riguardato gli usuali mesi di magra di settembre ed ottobre 2014. Sono stati prelevati 34 campioni in totale, 17 nella morbida e 17 nella magra, i cui esiti analitici sono riportati in allegato 1.

E' stato possibile realizzare, anche in questo caso, solo poche misure piezometriche, 7 in morbida e 4 in magra, con dati raccolti di soggiacenza quasi statica, a breve distanza dallo spegnimento del pozzo. Le quote misurate sono state riferite alle quote del locale piano campagna valutate dalla cartografia e dal modello digitale del terreno, consentendo una ricostruzione piezometrica solo locale ed approssimata. Nelle figure 42-43 sono comunque riportate, a supporto, le evoluzioni del livello piezometrico in magra e morbida realizzata da Gargini et alii 2011, in riferimento alla isopiezia di 25 m s.l.m, attraverso piezometrie storiche quali: ottobre 1986 – maggio 1987 (Landini et alii, 1990), maggio 1994 (Gargini et alii, 1996), agosto 2006-marzo 2007 (Provincia di Prato), 2006, 2007, luglio 2010 – marzo 2011 (Gargini et alii, 2011).

Come rilevato dagli autori, la ricostruzione nel regime di magra mostra con evidenza un forte restringimento progressivo dell'area più depressa soggetta a flusso radiale centripeto. Nel 2010 quest'ultima non è più continua ma tende a suddividersi in zone fra loro separate.

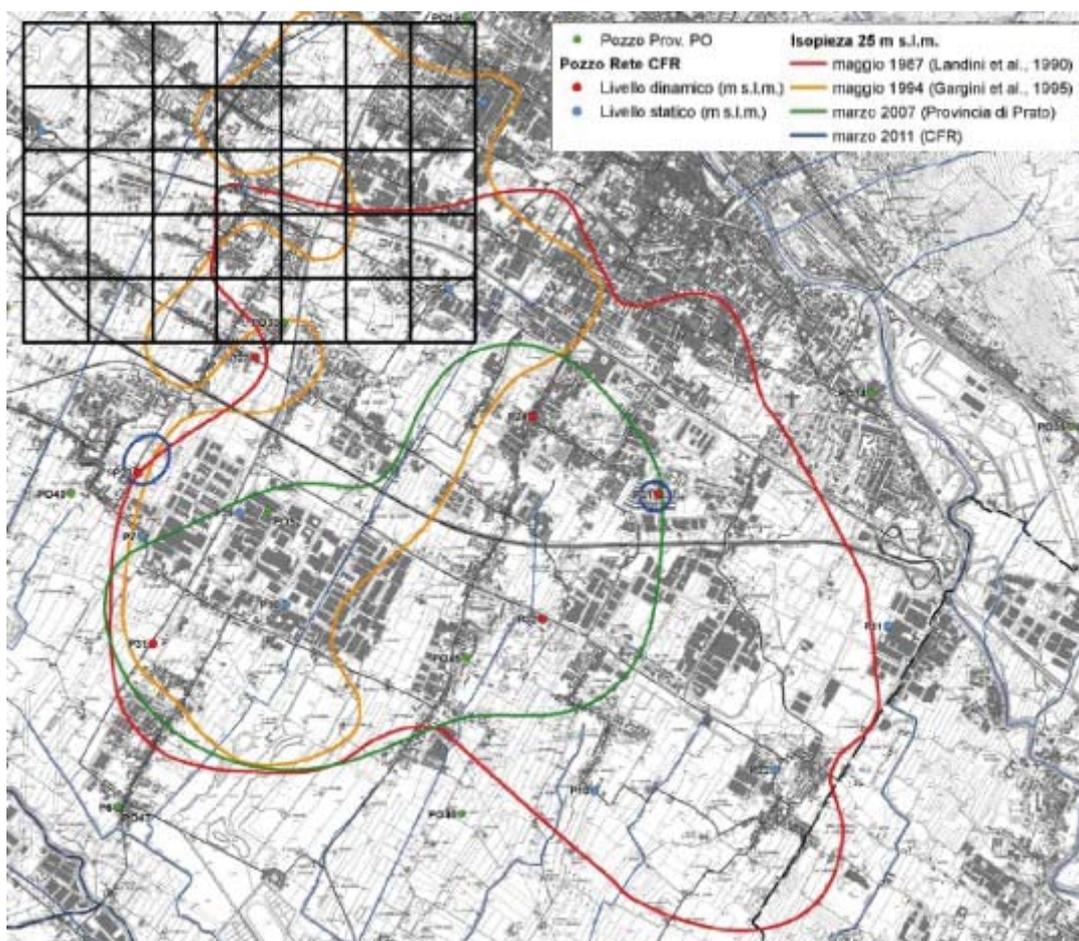
Fig.42: Evoluzione piezometrica in regime di magra (da Gargini et alii, 2011)



Nella mappa di evoluzione della morbida risulta con ancora più evidenza il restringimento progressivo dell'area più depressa. Quest'ultima praticamente scompare nel 2011 lasciando dei minimi residui solo attorno ai pozzi P28 e P21.

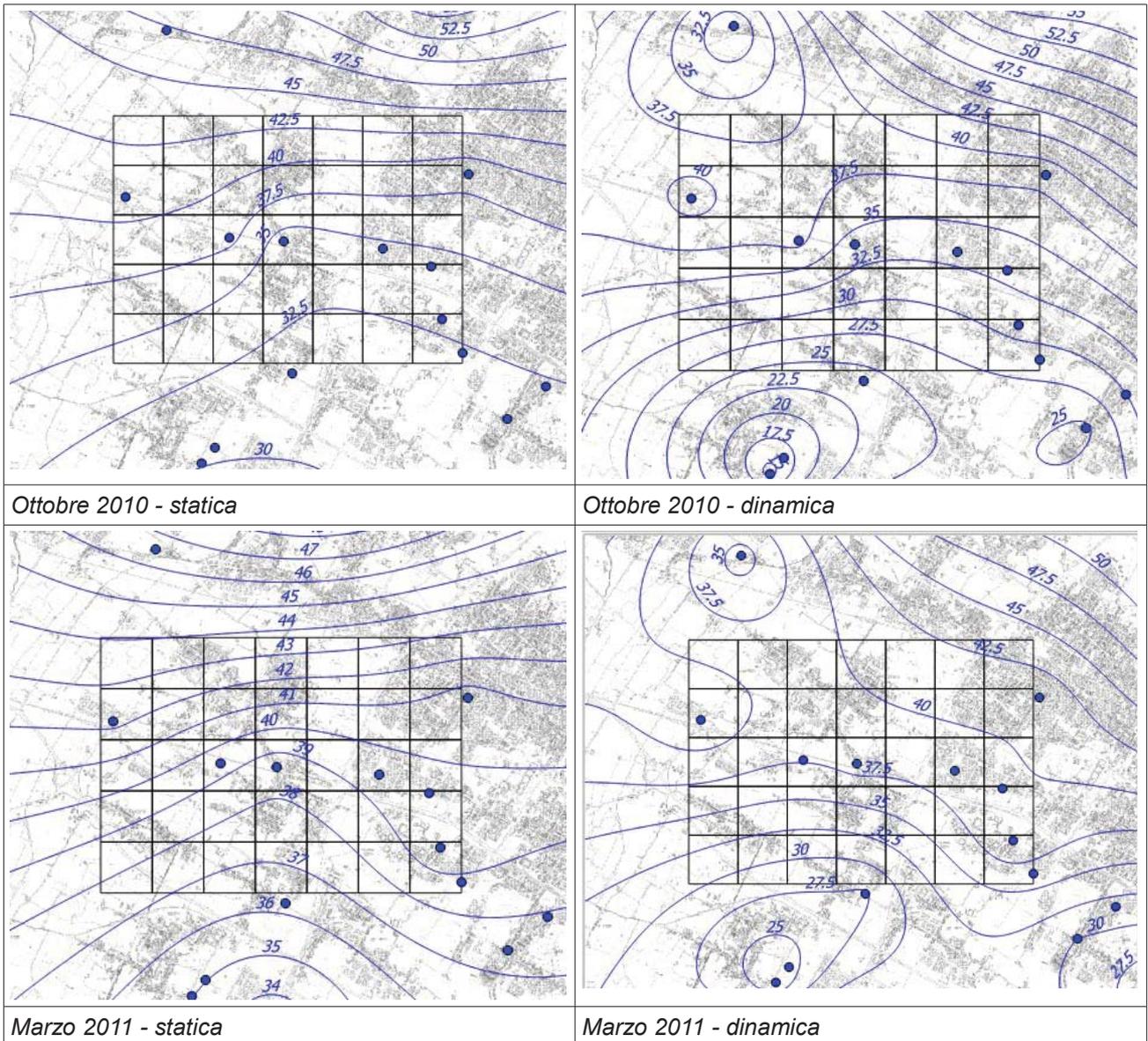
Gli autori osservano, inoltre, come in passato la isopiezza 25 m s.l.m. non subiva un forte effetto stagionale nella sua localizzazione, mentre attualmente vi sia una forte variazione della depressione piezometrica al passaggio dalla magra alla morbida.

Fig.43: Evoluzione piezometrica in regime di morbida (da Gargini et alii, 2011)



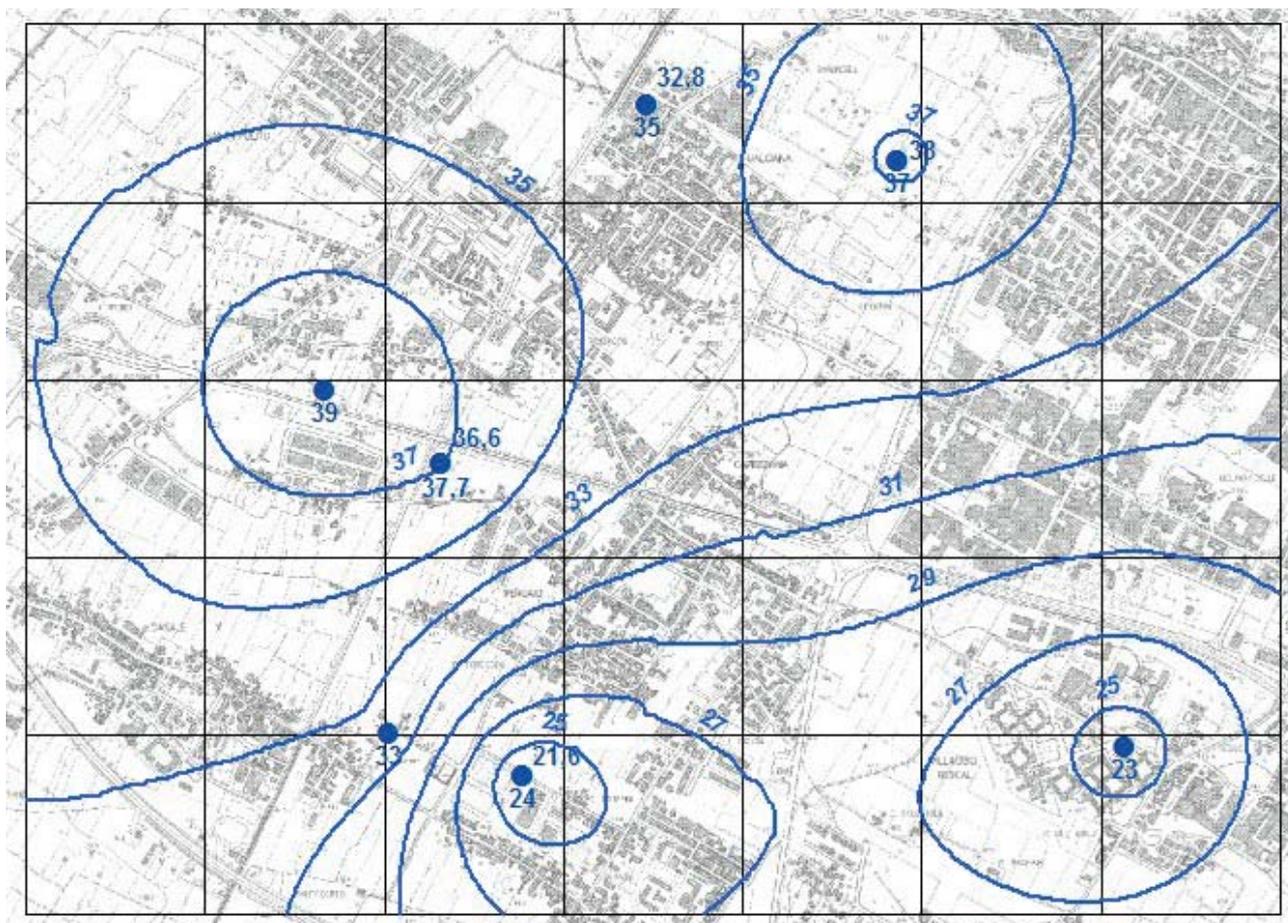
Nel dettaglio, le variazioni magra-morbida sono illustrate dalle figure 44 (a-d) delle mappe piezometriche, sempre realizzate da Gargini et alii (2011), in regime statico e dinamico relative alle campagne di ottobre 2010 (magra) e marzo 2011 (morbida). L'escursione da magra a morbida nella zona di indagine è valutata in circa due metri e tra regime statico e dinamico si rileva un forte richiamo da parte di un pozzo a nord dell'area d'indagine.

Figg. 44(a-d): Mappe piezometriche in regime statico/dinamico magra/morbida da Gargini et alii (2011)



La mappa piezometrica 2014 ricostruita sulle poche misure disponibili, unendo i rilievi di morbida a quelli di magra, dunque rappresentativa delle condizioni medie del periodo è riportata in figura 45 unitamente alle misure rilevate.

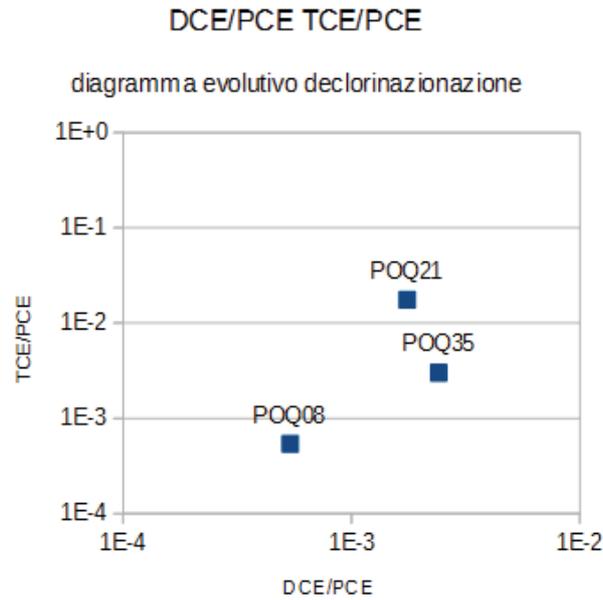
Fig.45: Mappa piezometrica della zona di indagine – magra / morbida 2014



I rilevamenti del 2014, confermano la forte risalita del livello piezometrico che nell'area centrale in corrispondenza dell'isopiezia attuale dei 33 m s.l.m. ha determinato un incremento di quasi 8 m rispetto alla situazione di forte deficit dell'ottobre 1986. Si conferma, da un lato il forte richiamo verso i quadranti S e SE dell'area, che non sembra però interessare i settori N e NW, influenzati anche in questo caso, si pensa, dal richiamo del pozzo a nord.

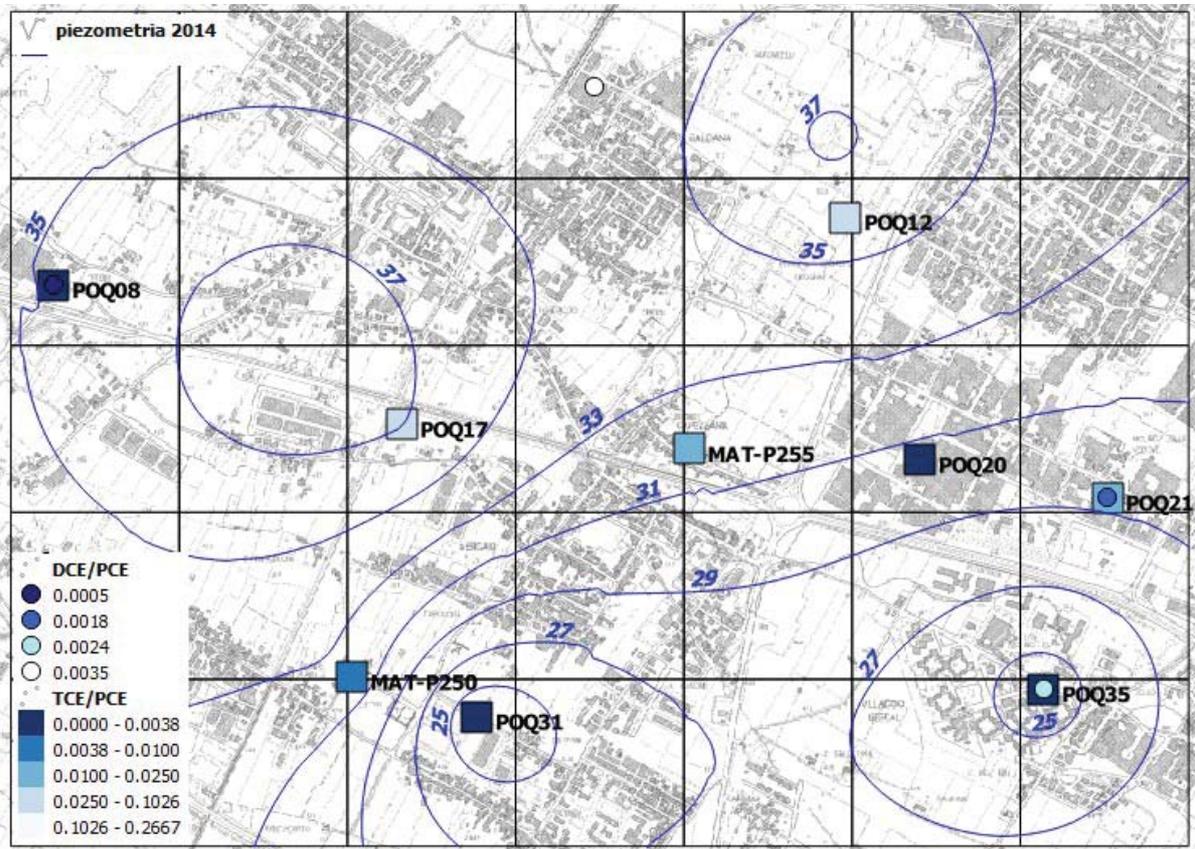
Le analisi chimiche condotte sui composti organo-alogenati stante le minime concentrazioni rilevate di DCE non consentono di accertare la presenza di un trend evolutivo delle concentrazioni. Nel diagramma di Fig. 46 dove sono riportati i soli rapporti DCE/PCE TCE/PCE del periodo di magra, si notano concentrazioni sempre molto "primitive" caratterizzate da solo PCE con pochissimo DCE quantificabile in soli tre campioni (POQ35, 21 ed 8).

Fig. 46 Diagramma evolutivo DCE/PCE e TCE/PCE



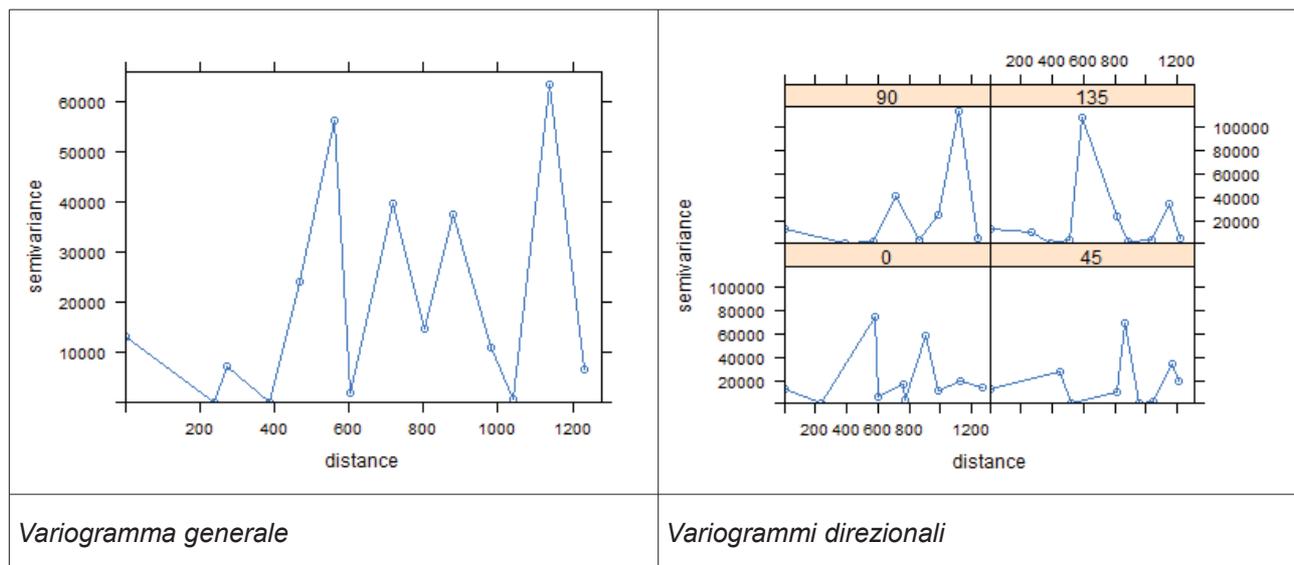
I pochi dati rappresentati sulla mappa di figura 47 sembrerebbero indicare un percorso di evoluzione in direzione ESE, in accordo con le direzioni di deflusso derivate dalla piezometria.

Fig. 47 – Mappa dei rapporti e tendenze evolutive declorinazione Monitoraggio d'Indagine area Capezzana



Nella figura 48 sono riportati i variogrammi, generali e direzionali per la variabile PCE, da i quali è possibile apprezzare un pur minimo grado di continuità della variabile per distanze inferiori a 500 m. Tra i variogrammi direzionali, una relativa maggiore continuità sembra risultare in direzione E-W 90°.

Fig. 48: Variogrammi generale e direzionali (90° EW, 135° NESW, 0° NS, 45° NWSE) per PCE nell'indagine MICO2014 nell'area di Capezzana.



Procedendo nell'interpolazione dei valori osservati, tramite kriging, che ottiene comunque dalla *cross-validazione* di figura 49 un esito molto meno accurato della predente interpolazione in area Osmannoro, si ottiene la distribuzione della variabile riportata in figura 50. Le aree maggiormente contaminate si concentrano nei quadranti NW ed in minor misura SE dell'area di indagine. Tenuto conto delle direzioni di deflusso attualmente orientate verso SE e degli indicatori evolutivi della declorinazione anche questi indicanti un percorso NNW-SSE, è possibile riconoscere nello stesso quadrante NW la sorgente della contaminazione nei riguardi dei due hot spot MAT-P456 e MAT-P255. In quest'area, ed in particolare nel punto POQU08 sono state riscontrate le concentrazioni più elevate 700 µg/L ed allo stesso tempo più "primitive".

I rapporti tra direzioni di deflusso e concentrazioni, tuttavia, appaiono non chiari. I due minimi piezometrici corrispondono in un caso a valori elevati (164, 165), in un altro a valori più contenuti (17,26).

Figura 49 Variogramma e cross validation dell'interpolazione realizzata.

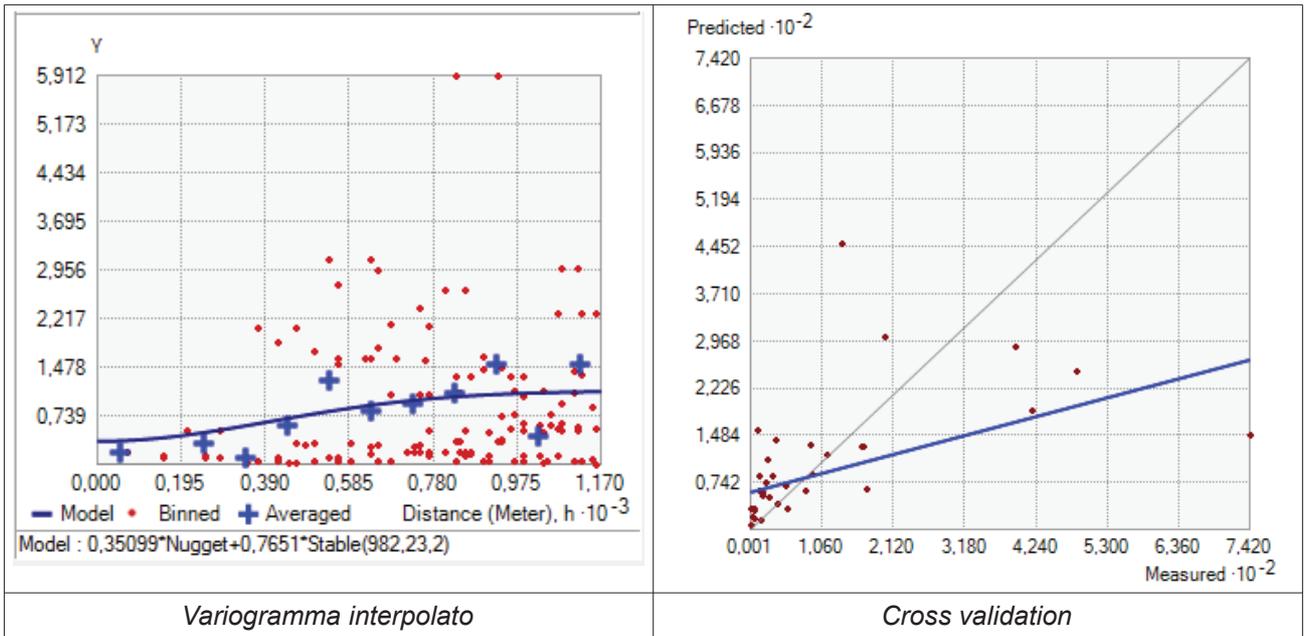
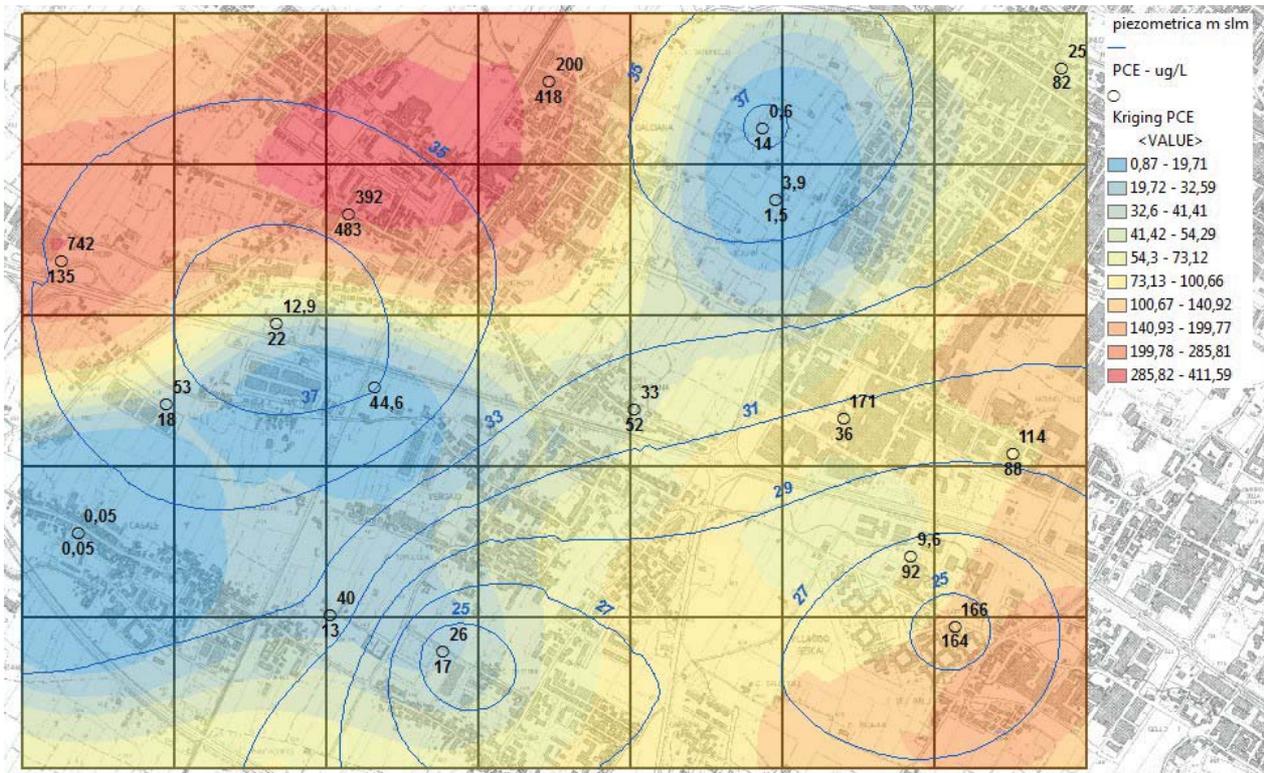


Fig. 50: mappa interpolata dei valori di PCE nella zona di indagine di Capezzana, la scala di colori è geometrica, le etichette riportano le concentrazioni di PCE nelle due campagne.

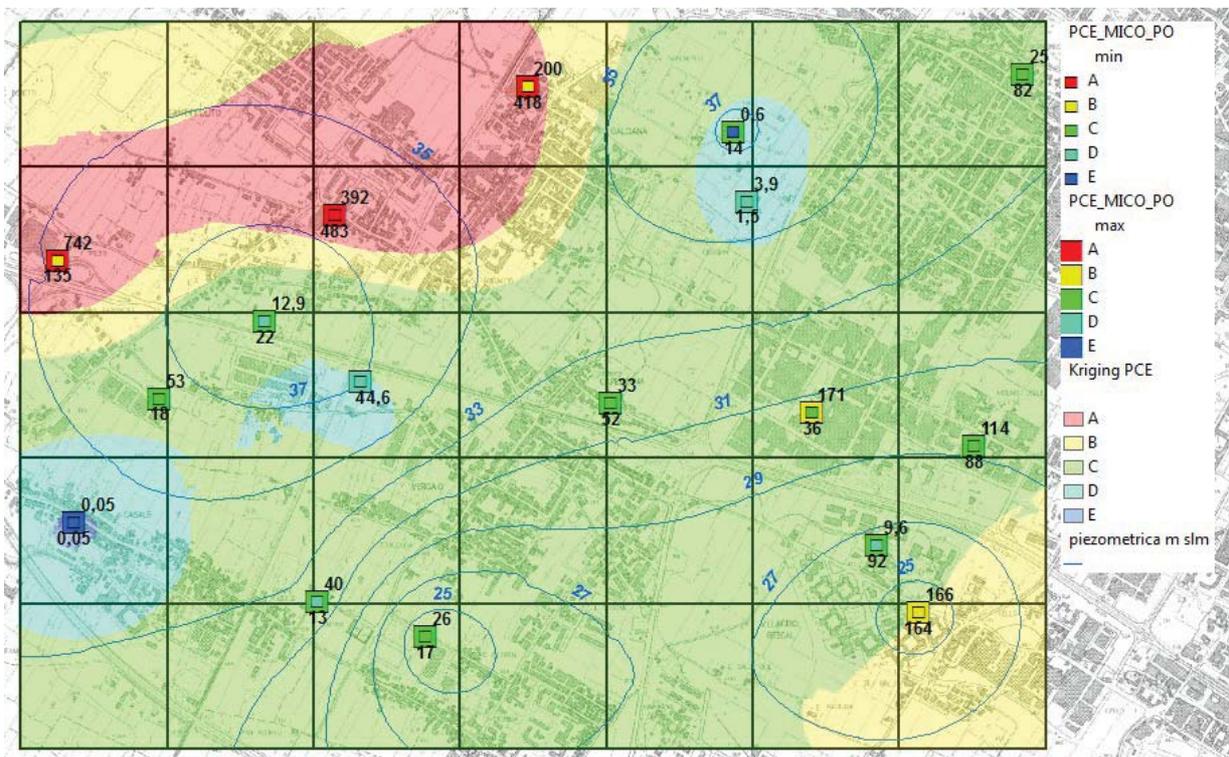


Una possibile spiegazione per le limitate e complesse relazioni spaziali dei dati osservati può essere ricondotta al regime piezometrico particolare dell'area di indagine e generale del conoide di Prato, prima illustrato. L'area di Capezzana corrisponde, infatti, ad un alto piezometrico separato dalle depressioni indotte dai pompaggi del Macrolotto a sud e del pozzo Viaccia a nord; un'area, dunque, con flussi orizzontali deboli e variabili, forse non in grado di riequilibrare e dare continuità alle concentrazioni. Altra particolarità, più generale e che vale per l'intero conoide, riguarda, come discusso in precedenza, la forte risaturazione sperimentata dal conoide di Prato; l'escursione verticale della falda può avere avuto influenza, infatti, nella lisciviazione di probabili "pool" sospesi di organo-alogenati, anche in fase separata, presenti negli orizzonti più superficiali.

Nella figura 51 è riportata la mappa conclusiva degli esiti dell'indagine in area Capezzana. La distribuzione delle classi, alla scala di indagine, appare solo in parte governata da processi di trasporto orizzontale tipo *plume*, o perlomeno risulta fortemente disturbata. L'indagine ha individuato, tuttavia, due ulteriori focolai di contaminazione nelle maglie 8 (35, 735) e 4 (200, 418) con rapporti monte/valle idrogeologico complessi, potendo questi invertirsi in regime dinamico, nei confronti dei punti caldi presenti nelle maglie 10 e 19 (confermatosi tale il MAT-P456 con 483 ug/L in magra e 135 in morbida, mentre MAT-P255 è inattivo).

Si rileva anche qui una notevole diffusione della classe C, già indicata nella discussione sui trend, popolazione che, almeno in quest'area d'indagine assume caratteristiche di fondo in quanto a stazionarietà e diffusione.

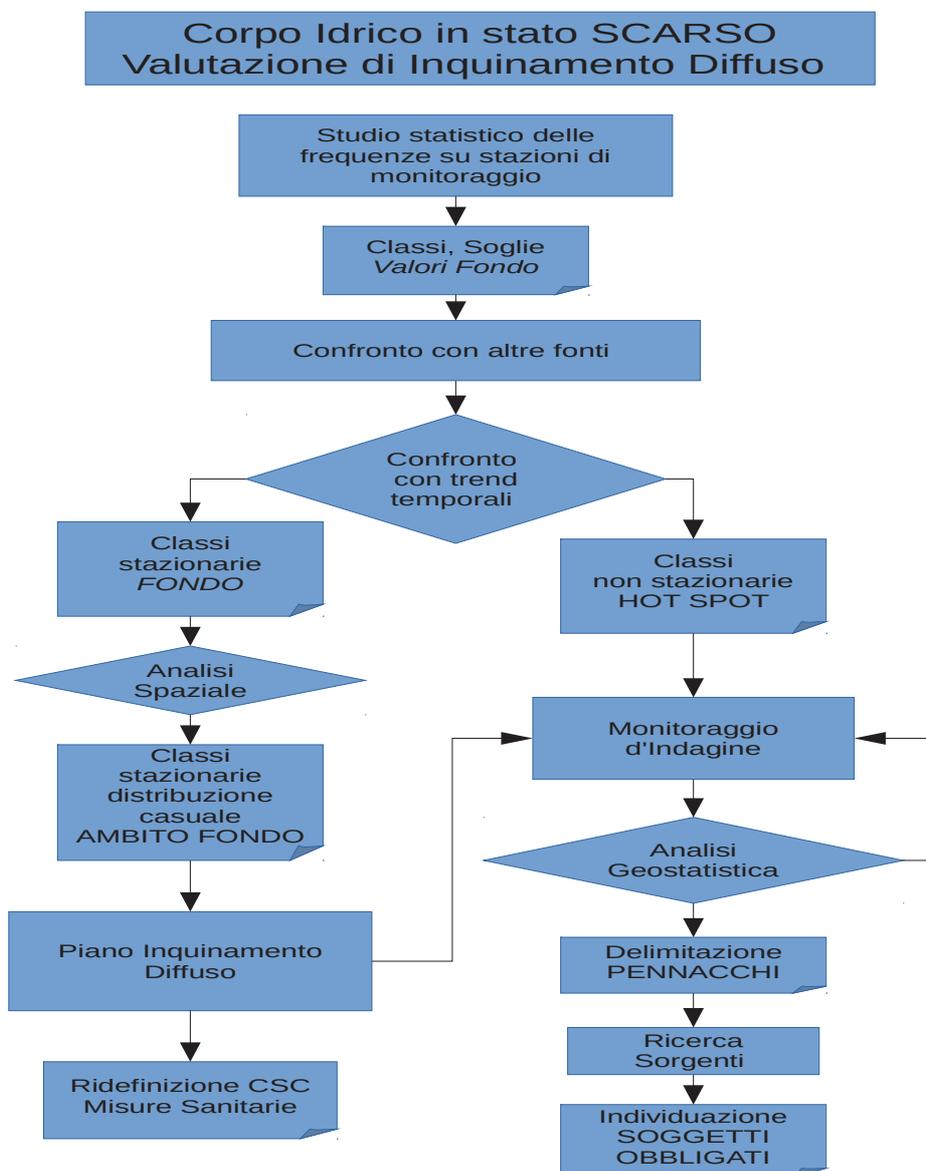
Fig. 51: Risultati del monitoraggio d'indagine in area Capezzana, piezometria, classi di frequenza rilevate e interpolate.



Modello Concettuale di Inquinamento Diffuso

Sulla base delle evidenze e degli elementi fin qui discussi per la definizione di valori di fondo antropico nei corpi idrici di Firenze e Prato per le sostanze PCE e TCE è stata formulata un'ipotesi più generale di modello concettuale e metodologico per l'Inquinamento Diffuso, rappresentata in figura 52. Obiettivo principale degli approfondimenti sull'ID è la determinazione di un preciso valore di fondo antropico da composti organo-alogenati in grado di separare, da un lato, valori riconducibili a sorgenti puntuali variabili temporalmente e dotati in genere di una discreta continuità spaziale che ne rende possibile una caratterizzazione tramite interpolazione spaziale in termini di "plume" di contaminazione e, dall'altro, valori generalmente stazionari con distribuzione casuale o comunque ai margini di zone contaminate, caratterizzabili unicamente in termini di popolazione e relativo valore di fondo del 95° percentile.

Figura 52: Modello Concettuale e Metodologico per l'Inquinamento Diffuso



Il primo passo è rappresentato dallo studio statistico dei dati di monitoraggio dei due corpi idrici in termini di classi di frequenza distinte, analisi che unita ad una analisi del loro andamento temporale ed una verifica della distribuzione spaziale, delle stesse classi, fornisce gli elementi per il riconoscimento di effettivi “fondi” da inquinamento diffuso.

Nei casi in esame dei due corpi idrici, per il PCE, si sono osservate classi confrontabili tra le due aree, a riprova dell'unitarietà dei processi. In particolare la popolazione “C” con VF 9,8 µg/L nel CI di Firenze si riscontra come “D” con VF di 13 µg/L anche nel CI di Prato presenta in ambedue i casi caratteristiche di “fondo”. Nel CI di Prato, tuttavia, analoghe caratteristiche di “fondo” sono mostrate anche dalla classe superiore “C” con VF di 120 µg/L .

Nel CI fiorentino le classi *hotspot*, superiori al fondo e che esibiscono distinti trend temporali non stazionari, sono rappresentate da A con VF di 97 µg/L e B di 41 µg/L,.

Nel CI pratese le classi *hotspot* hanno tenori molto più elevati rappresentati dalla classe A con VF di 570 µg/L e B con VF di 210.

Il passo successivo è rappresentato dal Monitoraggio d'Indagine cioè dalle analisi di dettaglio sulle classi superiori, o cosiddetti “punti caldi” (hot spots) attuabile, nel caso di una sufficiente densità di pozzi esistenti, con una opportuna maglia di rilevamento piezometrico e prelievo di campioni. I risultati, analizzati con procedura geostatistica che consente di valutare l'effettivo grado di continuità spaziale e nel caso, procedere ad una interpolazione dei dati osservati, possono dunque far emergere *plume* di contaminazione.

Nel casi in esame, l'indagine con una maglia di rilevamento pari a 500 m di lato, pur con caratteristiche diverse tra i due CI, ha confermato la presenza di pennacchi trasportati dal flusso di falda o comunque di aree a maggior concentrazione, nel caso di Prato.

Il livello di contaminazione nella zona di indagine fiorentina, in corrispondenza di un hotspot di classe A, pur riscontrando valori in eccesso sull'hotspot, è comunque risultato generalmente più basso rispetto all'area pratese. L'indagine ha comunque confermato la presenza di un *plume* già noto in precedenza, in presumibile esaurimento.

Il monitoraggio di indagine della zona pratese, anche qui condotto con maglia di 500 m, ha riscontrato una minore continuità spaziale pur evidenziando nella porzione NO dell'area esaminata, anche qui, valori in eccesso sugli hotspot e la presenza di un'area con concentrazioni più elevate con asse circa E-O. L'area, attribuibile alla classe A, ha però relazioni non chiare con le direzioni di deflusso.

Il modello che sembra spiegare meglio le condizioni locali, allo stato attuale delle conoscenze, considera, infatti, la distribuzione delle concentrazioni come dominata o certamente

disturbata, da movimenti verticali piuttosto che orizzontali. Siano dovuti ad un incremento della ricarica od alle forti escursioni verticali sperimentate dalla falda pratese, la conseguenza di questi movimenti in ambedue i casi potrebbe essere quella di una mobilitazione e di trasferimenti di possibili accumuli di fase separata (*pool*) dispersi negli orizzonti più superficiali.

Le caratteristiche di fondo “alto” riscontrate nel CI di Prato dunque, potrebbero essere dovute proprio alla commistione verticale di sorgenti ancora attive, da qui la similarità nei range con le classi A, B delle sorgenti di Firenze.

In conclusione i valori di fondo antropico per i due corpi idrici corrispondono alle classi C (9,6 µg/L) e D (13 µg/L) per Firenze e Prato rispettivamente.

Tab. 12: Classi di frequenza e valori di fondo antropico (PCE)

CI 11AR011 Firenze		sorgenti	CI 11AR012 Prato	
VF PCE µg/L	classe		classe	VF PCE µg/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			

Per quanto riguarda il TCE, questo nella rete MAT si riscontra nel solo corpo idrico di Firenze. Un possibile valore di fondo è individuabile in 2,9 µg/L.

Tab. 13: Classi di frequenza e valori di fondo antropico (TCE)

CI 11AR011 Firenze		sorgenti
VF TCE µg/L	classe	
A	130	sorgenti
B	110	
C	2,9	fondo antropico
D	1,3	non contaminato
E	0,31	

Conclusioni

Lo studio ha realizzato un'analisi della distribuzione di frequenza dei dati di monitoraggio ambientale dei corpi idrici di Prato e Firenze relativi ad un periodo consistente di 13 anni di osservazioni (2002-2014) con l'obiettivo della definizione di un possibile valore di fondo per la contaminazione diffusa di composti organo alogenati per i due corpi idrici.

Completano lo studio il confronto delle classi di frequenza determinate sulla banca dati MAT con altre fonti dati, ove esistenti, e rappresentate, da un lato, dalle analisi di controllo sui siti contaminati della Banca Dati SISBON e dall'altro dai dati della Rete di Monitoraggio Provinciale, oltre a due monitoraggi d'indagine su "punti caldi" cioè stazioni con valori particolarmente elevati nei due corpi idrici.

Le elaborazioni statistiche condotte su TCE e PCE per i due corpi idrici hanno riconosciuto una serie discreta di classi di frequenza A-E per TCE ed A-F per PCE nel CI di Firenze, A-E per il solo PCE, risultando TCE di fatto assente nelle stazioni MAT, nei CI di Prato.

Si è fatta l'ipotesi che le diverse classi possano corrispondere a processi diversi, e tra questi, possibilmente, quello responsabile di tenori stazionari, caratteristici di un fondo. Basandosi su questi presupposti è stata quindi verificata la distribuzione spaziale delle classi e stazionarietà dei trend temporali, giungendo al riconoscimento, come possibili fondi, di definite classi di frequenza.

Sono stati analizzati e commentati gli esiti delle due indagini sui "punti caldi" constatando l'efficacia e l'opportunità di procedere, in presenza di valori eccedenti il valore di fondo, ad indagini di dettaglio.

L'indagine sul CI di Firenze in località Osmannoro, per quanto condotta su di un numero contenuto di campioni ha permesso, infatti, di riscontrare valori ancora superiori al punto caldo originario e stante la discreta continuità spaziale, mostrata dai dati, di delineare un possibile pennacchio di contaminazione.

L'indagine sul CI di Prato in località Capezzana, ha riscontrato, anche qui, nuovi valori superiori al punto caldo originario. Ad esclusione della parte NO dove si riscontrano le condizioni di continuità dei dati riconducibili ad un *plume* di contaminazione, per la restante area esaminata, la

scarsa continuità spaziale dei dati rilevati sembra però far propendere da un processo di contaminazione a carattere prevalentemente verticale.

In ambedue i casi è auspicabile e possibile una ulteriore ricerca, nelle zone con valori superiori, delle sorgenti e dei possibili soggetti obbligati alla bonifica. Per la zona di Prato, in particolare e da quanto emerso, appare necessario un approfondimento di indagine mirato alla caratterizzazione, anche in senso verticale, della contaminazione.

E' stato dunque delineato un modello concettuale e metodologico per la tematica dell'inquinamento diffuso ed indicati, in via preliminare, un ipotesi di valori di fondo di PCE per i corpi idrici di Firenze e Prato e TCE per il solo corpo idrico di Firenze. Questi sono rappresentati da:

	Valore di Fondo TCE – µg/L	Valore di Fondo PCE – µg/L
Corpo Idrico Firenze 11AR011	2,9	9,6
Corpo idrico Prato 11AR012	np	13

Dal punto di vista operativo, i valori di fondo antropico, indicati per i due corpi idrici, dovrebbero consentire agli enti preposti l'attivazione dei Piani per l'Inquinamento Diffuso, dai contenuti ancora non ben definiti, ma che sicuramente devono includere:

- la definizione più puntuale degli ambiti interessati da contaminazione diffusa, sulla base dei dati esistenti o con indagini ulteriori, e conseguenti misure di monitoraggio e presidio;
- la ridefinizione, al loro interno delle CSC, sulla base dei valori di fondo indicati, come soglia effettiva di sito potenzialmente contaminato;
- la comunicazione e prevenzione, nei riguardi della popolazione, del potenziale stato di contaminazione e rischio per la salute in presenza dei tenori accertati di fondo di composti PCE e TCE; una prima misura potrebbe essere quella di un'inclusione dei parametri organo-alogenati nelle analisi richieste per il rilascio dell'autorizzazione alla ricerca, di nuovi pozzi domestici e non, con le dovute conseguenze in caso di responso positivo, mentre per i pozzi esistenti, la comunicazione del rischio dovrebbe indurre i proprietari ad accertare la presenza dei contaminati ed a comunicare i risultati all'ente di controllo; opportune convenzioni e protocolli condivisi tra laboratori pubblici e privati dovrebbero consentire un

acquisizione di dati numerosi e in qualità tali da consentire successivi aggiornamenti mirati del Piano;

- le misure generali finalizzate al contenimento ed alla riduzione e prevenzione della contaminazione ambientale; una prima misura, del tutto generale, potrà riguardare la valutazione delle caratteristiche costruttive di pozzi in autorizzazione ed esistenti riguardo alla messa in comunicazione di falde diverse; in casi particolari si dovrà prendere in esame la possibilità di una chiusura mineraria di pozzi esistenti.

Allegato 1 - Analisi Chimiche Monitoraggio d'Indagine 2014

PUNTO_SIGLA	GbEst	GbNord	Campagna	DATA	pH - unità pH	CONDUCIB - µS/cm a 20°C	TEMPERATURA DELL'ACQUA - °C	OSSIGENO DISCIOLTO - mg/L	OSSIGENO DISCIOLTO SAT - %	CALCIO - mg/L Ca	MAGNESIO - mg/L Mg	DUREZZA TOTALE - mg/L CaCO3	AMMONIO - mg/L NH4	NITRATI - mg/L NO3	TRICLOROMETANO - µg/L	1,1-DICLOROETANO - µg/L	1,2-DICLOROETANO - µg/L	1,1,2-TRICLOROETANO - µg/L	1,1,2,2-TETRACLOROETAN - µg/L	1,2-DICLOROPROPANO - µg/L	1,2,3-TRICLOROPROPANO - µg/L	COLORO DI VINILE - µg/L	1,2-DICLOROETENE - µg/L	TRICLOROETILENE - µg/L	TETRACLOROETILENE - µg/L	ESACLOROBUTADIENE - µg/L
FIQ01a	1674489	4853119	morbida	11/06/14	7,24	2122	19,6	6	67,6	229	41,6	744	0,02	2,2	< 0,05	< 2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,2	2	11	5,1	< 0,05
FIQ01a	1674489	4853119	magra	15/10/14	7,3	2042	18	6,4	69	209	37,9	678	< 0,02	1,9	< 0,05	< 2	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,1	< 0,05	< 0,2	3,4	19	7,1	< 0,05
FIQ01b	1674380	4853130	morbida	11/06/14	7,3	1940	19,9	7,4	81																	
FIQ01b	1674380	4853130	magra	15/10/14	7,5	1982	18,5	7,7	84	248	46,4	811	< 0,02	3,3	< 0,05	< 2	0,3	< 0,1	< 0,05	0,27		< 0,2	6,5	34	5,3	< 0,05
FIQ02	1674872	4853015	morbida	11/06/14	6,98	1269	20,7	2,8	30,7	180	29,9	573	0,02	17	< 0,05	< 2	0,1	< 0,1	< 0,1	0,4	< 0,05	< 0,2	7,2	5,7	92	< 0,05
FIQ02	1674872	4853015	magra	24/09/14	7,15	1435	17,9	5,4	56,9	178	30,1	569	< 0,05	16,7	< 0,05	< 2	0,2	< 0,1	< 0,05	0,4		< 0,2	10	4,8	69	< 0,05
FIQ07	1674962	4852505	morbida	03/07/14	7,03	2340	22,1	4	47,1	274	52	899	0,06	22,7	< 0,5	< 2	< 0,1	< 0,1	< 0,05	0,2	< 0,05	< 0,2	2,1	1	24	< 0,05
FIQ07	1674962	4852505	magra	29/10/14	7,1	1942	17	4,4	46	236	38,2	747	0,02	25,5	< 0,5	< 2	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,1	< 0,5	< 0,2	2,7	1,3	38	< 0,05
FIQ10	1676386	4852608	morbida	19/06/14	7,04	2890	19	5,8	62,6	185	56,1	693	< 0,01	< 0,5	< 0,5	< 2	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,1	< 0,05	< 0,2	< 0,5	< 0,1	< 0,1	< 0,05
FIQ10	1676386	4852608	magra	29/10/14	7,2	2530	16,9	2,6	27,3	146	42,9	542	0,04	1,6	< 0,5	< 2	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,1	< 0,5	< 0,2	< 0,2	< 0,1	0,2	< 0,05
FIQ12	1674798	4852124	morbida	19/06/14	6,89	984	18,4	3,5	37,6	155	21,5	476	0,06	28,6	< 0,5	< 2	< 0,1	< 0,1	< 0,05	0,2	< 0,05	< 0,2	< 0,5	1,6	40	< 0,05
FIQ12	1674798	4852124	magra	20/10/14	6,9	1034	17	2	20,7	159	21,7	487	< 0,02	29,9	< 0,5	< 2	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,1		< 0,2	3,4	3,2	35	< 0,05
FIQ13	1675334	4852053	morbida	19/06/14	7,08	1074	18	5,9	63,7	170	24,4	525	0,07	29,9	< 0,5	< 2	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,1	< 0,05	< 0,2	< 0,5	49	0,6	< 0,05
FIQ13	1675334	4852053	magra	20/10/14	7	1060	17,2	3,6	37,3	173	23,8	530	< 0,02	31,6	< 0,5	< 2	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,1		< 0,2	2,3	1,5	36	< 0,05
FIQ14a	1675968	4852390	morbida	07/07/14	6,8	999	22,2	3	35	159	19,4	477	< 0,01	35,6	< 0,5	< 2	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,1	< 0,05	< 0,2	< 0,5	1,3	77	< 0,05
FIQ14a	1675968	4852390	magra	24/09/14	7	982	18,4	3,3	34,8	159	19,9	479	< 0,05	35	< 0,05	< 2	< 0,1	0,7	0,22	0,26		< 0,2	1,9	1,1	53	< 0,05
FIQ14b	1675671	4852073	morbida	08/07/14	6,86	1010	18,9	3,6	39,7	159	22	488	0,05	28,7	< 0,5	< 2	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,1	< 0,05	< 0,2	0,8	< 0,1	15	< 0,05
FIQ14b	1675671	4852073	magra	01/10/14	6,9	1022	18,7	1,9	19,7	79,6	11	244	< 0,05	28,9	< 0,5	< 2	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,1	< 0,2	< 0,2	0,8	0,5	25	< 0,05
FIQ19	1675754	4851798	morbida	19/06/14	7,34	1052	18,9	3,7	39,5	166	25,9	522	< 0,01	28,3	< 0,5	< 2	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,1	< 0,05	< 0,2	< 0,5	0,5	9	< 0,05
FIIUAQ	1675238	4851401	morbida	27/06/14	6,94	981	18,2	2,91	30,9	136	30,8	467	0,02	26	< 0,5	< 2	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,1	< 0,05	< 0,2	< 0,5	< 0,1	< 0,1	< 0,05
FIIUAQ	1675238	4851401	magra	24/09/14	7	1015	18,1	2,8	29,7	69,7	15,7	239	< 0,05	26,7	< 0,05	< 2	0,2	< 0,1	0,22	0,5		0,2	0,2	0,4	0,2	< 0,05
MAT-P074	1674435	4852180	morbida	09/04/14	7,03	1059	16,4	4,2	42,9				< 5	4	< 0,05		< 0,1			58		< 0,2	5	19,2	18,7	< 0,05
MAT-P074	1674435	4852180	magra	20/10/14	7,2	1033	16,6	3,7	38,2	151	18,8	455	0,04	4	< 0,5	< 2	< 0,1	< 0,1	< 0,05	181	< 0,5	< 0,2	17	72	33	< 0,05

PUNTO SIGLA	X	Y	Campagna	DATA	pH - unità pH	CONDUCIB - µS/cm a 20°C	TEMPERATURA DELL'ACQUA - °C	OSSIGENO DISCIOLTO SAT - %	OSSIGENO DISCIOLTO - mg/L	CALCIO - mg/L Ca	MAGNESIO - mg/L Mg	DUREZZA TOTALE - mg/L CaCO3	AMMONIO - mg/L NH4	NITRATI - mg/L NO3	TRICLOROMETANO - µg/L	1,1-DICLOROETANO - µg/L	1,2-DICLOROETANO - µg/L	1,1,2-TRICLOROETANO - µg/L	1,1,2,2-TETRACLOROETAN - µg/L	1,2-DICLOROPROPANO - µg/L	1,2,3-TRICLOROPROPANO - µg/L	CLORURO DI VINILE - µg/L	1,2-DICLOROETENE - µg/L	TRICLOROETILENE - µg/L	TETRACLOROETILENE - µg/L	ESACLOROBUTADIENE - µg/L
MAT-P250	1664513	4860007	morbida	12/06/2014	7,4	786	17,5	68,9	6,6	145	23,9	461	0,03	25,4	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,05	<0,2	<0,5	0,3	13	<0,05
MAT-P250	1664513	4860007	magra	23/09/2014	7,2	742	18	40	3,9	129	21,5		<0,01	26,7	<0,05	<2	<0,1	<0,1		<0,1		<0,2	<2	0,4	40	<0,05
MAT-P255	1665515	4860690	morbida	03/06/2014	7,29	814	16,6	75,8	7,4						<0,05		<0,1					<0,2	<2	0,4	52	<0,05
MAT-P255	1665515	4860690	magra	23/09/2014	7,6	691	16,6	64,4	6,3					30	<0,05	<2	<0,1	<0,1		<0,1		<0,2	<2	<0,1	392	<0,05
MAT-P456	1664572	4860721	morbida	03/06/2014	7,3	760	21,8	50,2	4,4						<0,05		<0,1					<0,2	<2	0,8	483	<0,05
MAT-P456	1664572	4860721	magra	23/09/2014	7,4	782	16,6	78,7	7,1				0,03	63,5	<0,05		<0,1					<0,2		0,6	33	<0,05
POQ04	1665233	4861777	morbida	10/06/2014	7,3	797	16,4	81,7	8	108	37,6	425	0,18	28	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,05	<0,2	<0,5	0,4	418	<0,05
POQ04	1665233	4861777	magra	23/10/2014	7,6	754	19,7	86	7,8	44	19,8	191	0,22	26,1	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	0,7	<0,1	200	<0,05
POQ05	1665935	4861620	morbida	17/06/2014						60,4	21	237	0,24	7,6	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,05	<0,2	<0,5	<0,1	0,6	<0,05
POQ05	1665935	4861620	magra	22/10/2014	7,2	693	16	65	6,4	122	20,4	389	0,03	48,1	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,2	<0,1	14	<0,05
POQ07	1666921	4861822	morbida	05/06/2014	7,4	853	23,5	94,9	8	139	24,3	448	<0,01	23,3	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,05	<0,2	<0,5	<0,1	18	<0,05
POQ07	1666921	4861822	magra	20/10/2014	7,7	768	20	96	8,8	125	11,3	359	0,8	63,6	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,2	<0,1	25	<0,05
POQ08	1663627	4861181	morbida	03/06/2014	7,2	743	18	47	4,5						<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,5	0,5	135	<0,05
POQ08	1663627	4861181	magra	20/10/2014	7,3	710	17	107	10,5	113	28,7	401	0,1	22,6	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	0,4	0,4	742	<0,05
POQ12	1665981	4861384	morbida	10/06/2014	7,1	926	26,2	81,4	6,6	133	20,6	417	0,14	52,5	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,5	0,4	1,5	<0,05
POQ12	1665981	4861384	magra	23/10/2014	7,3	778	20	86	7,8	132	21,3	418	<0,02	53,4	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,2	0,4	3,9	<0,05
POQ15	1663975	4860706	morbida	05/06/2014	7,5	810	23,5	100	8,5	138	16,1	411	0,12	56,7	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,5	<0,1	82	<0,05
POQ15	1663975	4860706	magra	22/10/2014	7,2	715	19	41	3,7	130	23,2	420	<0,02	23,3	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,2	<0,1	53	<0,05
POQ16	1664336	4860973	morbida	03/06/2014	7,3	779	23,7	74,1	6,2						<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,5	0,3	12,9	<0,05
POQ16	1664336	4860973	magra	20/10/2014	7,1	795	18	39	3,7	133	24,1	432	0,7	25,2	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,5	<0,1	22	<0,05
POQ17	1664661	4860764	morbida	10/06/2014	7,13	869	16,5	53	5,2	132	22,8	424	0,03	46,6	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,5	0,1	4	<0,05
POQ17	1664661	4860764	magra	28/10/2014	7,3	663	15	45	4,5	110	20,1	358	0,04	26,3	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,2	0,3	4,6	0,49
POQ20	1666202	4860658	morbida	12/06/2014	8,89	7,1	20,7	75,3	6,8	152	18,2	455	0,18	67	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	0,2	<0,05	<0,2	<0,5	0,8	36	<0,05
POQ20	1666202	4860658	magra	28/10/2014	7,2	990	18	76	7,2	136	14,6	400	<0,02	79,4	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,2	0,3	171	0,47
POQ21	1666758	4860544	morbida	05/06/2014	7,3	969	26,6	89,4	7,1	123	11,4	354	0,03	63,7	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,5	0,6	88	<0,05
POQ21	1666758	4860544	magra	20/10/2014	8,1	865	19	70	6,5	121	15,6	367	7,9	1	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	0,2	2	114	<0,05
POQ22	1663684	4860278	morbida	17/06/2014	7,2	803	19,5	16,2	1,49	139	24,5	448	0,25	0,6	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,5	<0,1	<0,1	<0,05
POQ22	1663684	4860278	magra	23/10/2014	7,4	629	17	40,3	3,9	103	19,1	336	0,04	10,7	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,2	<0,1	<0,1	<0,05
POQ27	1666425	4860201	morbida	17/06/2014	7,2	965	19,3	92,6	8,5	151	18	451	0,06	13,1	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,5	0,6	92	<0,05
POQ27	1666425	4860201	magra	28/10/2014	7,3	863	16	78	7,7	148	19,1	449	<0,02	57,5	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,2	0,1	26	<0,05
POQ31	1664885	4859888	morbida	12/06/2014	7,3	891	16,5	77,3	7,6	162	21,4	493	<0,01	59,5	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,5	0,4	17	<0,05
POQ31	1664885	4859888	magra	28/10/2014	7,4	863	16	80	7,9	141	19,6	433	<0,02	33,3	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,2	<0,1	9,6	<0,05
POQ35	1666569	4859971	morbida	12/06/2014	7,5	817	16,9	84,9	8,2	139	20,3	431	<0,01	53,6	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	<0,5	0,6	164	<0,05
POQ35	1666569	4859971	magra	28/10/2014	7,4	822	19	73	6,7	127	17,4	389	<0,02	53,9	<0,5	<2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,5	<0,2	0,4	0,5	166	<0,05

Bibliografia

AGILI F., CECCHI M., COLI M., PINI G., RUBELLINI P. (2004) – Firenze. Geoenvironmental Map. Italia 2004, 32nd International Geological Congress, S.E.L.C.A., Firenze

APAT–ISS (2006): Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli e metalloidi nei suoli dei siti contaminati.

ARPAT- Banca dati MAT (2002-2015); <http://www.arpat.toscana.it/datiemappe/banche-dati/monitoraggio-ambientale-acque-sotterranee>

ARPAT (2009): Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee nei Siti di Interesse Nazionale di Massa Carrara, Livorno e Piombino.- URL <http://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/elaborazione-valori-fondo-sin-ms-li-pb.zip>

ARPAT (2009)- Studio per la definizione dei Valori di Fondo Naturale per alcuni metalli nell'area del SIN di Massa Carrara – URL <http://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/sin-massa.zip>

ARPAT (2010): Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee nel Sito di Interesse Nazionale di Grosseto. URL <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

ARPAT (2013) 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 URL <http://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/elaborazione-dati-disponibili-relativi-al-progetto-geobasi?searchterm=geobasi>

ARPAT (2014) - Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee dei Siti in Bonifica della Pianura di Scarlino, Grosseto. URL <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?searchterm=scarlino>

ARPAT (2014): 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 – Regione Toscana

BERETTA G. P., COLOMBO F., PRANZINI G. (1995) - Progettazione e ottimizzazione di una rete di monitoraggio delle acque sotterranee nella media valle del Fiume Arno (Toscana) mediante l'uso della teoria delle variabili regionalizzate. Atti II Conv. Naz. sulla Protezione e Gestione delle Acque Sotterranee, Nonantola, Maggio 1995, Quaderni di Geologia Applicata, 1, 1995, vol.3, 359-368.

BONI S., MENICHETTI S. (2010) - Natural Background Level in Tuscan Groundwater Bodies Monitored for Water Framework Directive 2000/60 – Congresso SGI Pisa, 6-8 Settembre 2010

BUCCIANTI A., MACERA P., MARINI L., PROTANO G. e RACO B. (2011) – Progetto: GeoBasi – Toscana – Piano Regionale di Azione Ambientale PRAA 2009 Obiettivo e Tutela della Risorsa Idrica

BRECKENRIDGE, R.P., CROCKETT, A.B. 1995. Determination of Background Concentrations of Inorganics in Soils and Sediments at Hazardous Waste Sites. EPA Engineering Forum Issue, EPA/540/S-96/500.

CAPECCHI F., GUAZZONE G., PRANZINI G. (1975) - Ricerche Geologiche ed Idrogeologiche nel sottosuolo della pianura di Firenze, Boll. Soc. Geol. It., 94, 661-692, Roma

CLINE P.V., VISTE D.R. (1985) – Migration and degradation patterns of volatile organic compound. Waste Management & Research 3: 351-60.

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 . Consorzio Ferrara Ricerche; HydroGea Vision S.r.l.; Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico Ambientali - Alma Mater Studiorum -Università di Bologna.

GARGINI, A., FILIPPINI, M., 2015. Idrogeologia dei solventi clorurati: chiavi di lettura alternative rispetto agli approcci classici. Seminario tecnico: "organo-clorurati ed idrogeologia delle aree urbane: inquinamento puntuale o diffuso?".

GARUGLIERI, A., GRIFFINI, O., PERUZZI, P., PRANZINI, G., 1990. L'inquinamento da organo alogenati nelle acque di falda della zona nord ovest di Firenze - Tipografia Cavour Firenze.

HINCHEE R. E., REISINGER H.J., 1987. A practical application of Multiphase Transport Theory to Ground Water Contamination Problems. Ground Water Monitoring Review, pp. 84-92, Winter 1987.

ISPRA (2009): "Protocollo per la definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee";

NORDSTROM, D.K., 2015. Baseline and premining characterization of mined sites. Appl.Geochem.

PRANZINI G. (1998) - Relazione IdroGelologica, Linea Milano – Napoli / Nodo di Firenze / Penetrazione Urbana Linea A.V, progetto definitivo, Relazione inedita per Italferr

PRANZINI G. (2007): Valutazione del rischio d'inquinamento delle acque sotterranee da nitrati: approccio e validazione su test site. Progetto di Ricerca di Interesse Nazionale 2007

PARSONS F.W., WOOD P.R., DEMARCO J., 1984. Transformations of Tetrachloroethene and Trichloroethene in Microcosms and Groundwater. Journal - American Water Works Association Issue Date: February 1984 Volume / Number: 76, Number 2 Page(s): 56-59

REIMANN, C., GARRET, R.G., 2005. Geochemical background-concept and reality. *Sci.Total Environ.* 350,12-27.

ROBERTS P.V, SCHREINER J., HOPKINS G.D. , 1982. Field study of organic water quality changes during groundwater recharge in the Palo Alto Baylands *Water Research*, Volume 16, Issue 6, 1982, Pages 1025-1035

SINCLAIR A. J. (1976). Application of probability graphs in mineral exploration - The association of Exploration Geochemist. Special Volume N° 4, 95 pp.

VOGEL, T.M., CRIDDLE, C.S., MCCARTY, P.L., (1987), Transformations of halogenated aliphatic compounds: *Environmental Science and Technology*, v. 21, no. 8, p. 722–736.

LORAH M. M., BURRIS D.R., DYER L.J. (2004). Natural Attenuation of Chlorinated Solvent Ground-Water Plumes Discharging Into Wetlands. USGS Scetific Investigations report 2004-5220.