



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Acquifero del Monte Amiata

Monitoraggio ARPAT anni 1998 – 2012

Valutazioni statistiche per i parametri maggiormente significativi



Acquifero del Monte Amiata

MONITORAGGIO ARPAT ANNI 1998 – 2012

Valutazioni statistiche per i parametri
maggiormente significativi

Agosto 2013

INSIEME PER UN FUTURO SOSTENIBILE

Acquifero del Monte Amiata

Monitoraggio ARPAT anni 1998 - 2012

A cura di Marco Pellegrini - *ARPAT, Area Vasta Sud*

Autori:

Alessandro Becatti - *ARPAT, Dipartimento di Siena*

Dario Giannerini, Giancarlo Sbrilli - *ARPAT, Dipartimento di Grosseto*

Stefano Menichetti - *ARPAT, Direzione generale*

Collaboratori:

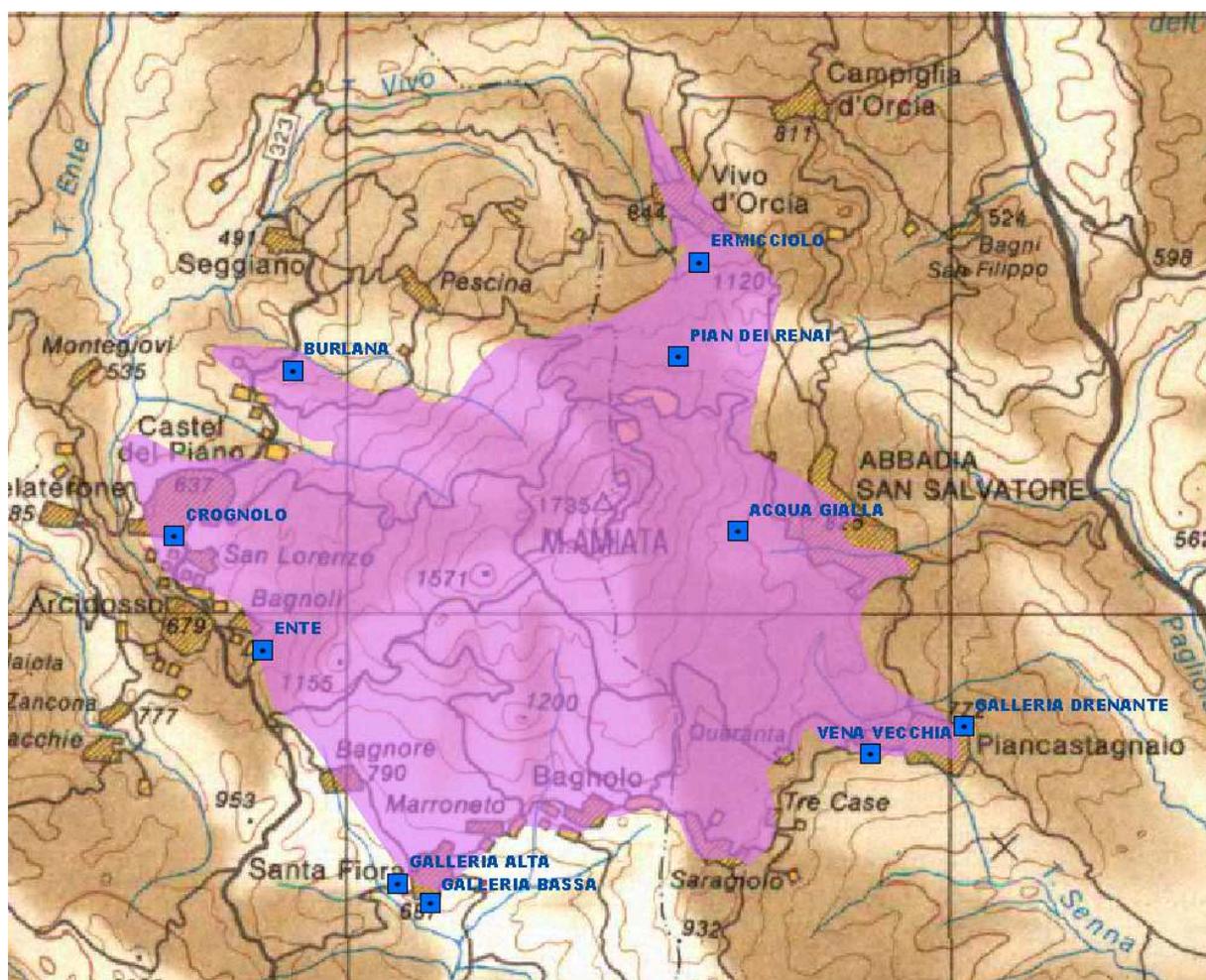
Gli operatori dei Dipartimenti, dell'Area Vasta Sud di ARPAT ed altri operatori ARPAT che hanno assicurato i sopralluoghi, i prelievi, le misure in campo, le analisi di laboratorio ed il supporto conoscitivo.

In copertina: disegno a carboncino della Pieve di S. Maria a Lamula, Arcidosso



Sintesi

Il rapporto rappresenta i risultati del monitoraggio dell'acquifero vulcanitico del Monte Amiata, condotto sulle 10 emergenze riportate in figura. Abbiamo trattato tali dati con elaborazioni statistiche per definire gli andamenti nel tempo di elementi, composti e parametri chimico-fisici ritenuti di interesse per valutare lo stato chimico qualitativo della risorsa idrica (arsenico, boro, conducibilità, pH, solfati, cloruri).



Ubicazione dei pozzi e sorgenti monitorate

Negli anni '90 e fino ai primi anni 2000, ARPAT eseguiva le prove di laboratorio su campioni prelevati da soggetti diversi, principalmente con finalità di prevenzione igienico-sanitaria (controlli finalizzati alla verifica della potabilità delle acque). I dati successivi al 2002 si riferiscono, invece, al piano di monitoraggio delle acque sotterranee promosso dalla Regione Toscana in ottemperanza al d.lgs. 152/99. Su tali campioni ARPAT ha seguito direttamente l'intero processo di produzione del dato analitico, dal prelievo fino al risultato delle prove.

A partire dal 2002 sono state utilizzate metodologie standardizzate, successivamente accreditate, che hanno sicuramente migliorato le prestazioni analitiche e la precisione dei risultati finali, rispetto al periodo precedente. Questo miglioramento è evidente osservando la ridotta dispersione dei dati in numerosi grafici, dove sono riportati gli andamenti dei parametri presi in esame, come ad esempio per l'arsenico.

I dati ottenuti con modalità di prelievo ed analisi dei campioni molto diverse sono difficilmente confrontabili. Dopo una ampia ed approfondita analisi di cui si da conto nell'introduzione del rapporto, abbiamo ritenuto che era possibile ottenere valutazioni attendibili sugli andamenti nelle concentrazioni di arsenico, come di altri parametri, tramite metodologie statistiche appropriate, soltanto a partire dai dati raccolti nell'ambito del monitoraggio regionale, a partire dall'anno 2002.

I risultati del monitoraggio chimico e chimico-fisico delle sorgenti e dei pozzi sottoposti a controllo, relativamente al periodo 2002-2012, sono stati dunque elaborati statisticamente con lo scopo di evidenziare, in maniera oggettiva, la presenza di generali andamenti monotonici (stazionario /incremento/decremento) valutati da regressione parametrica e/o non parametrica (Mann Kendall). Nei casi di manifesta non linearità sono stati inoltre valutati possibili andamenti in inversione (incremento-stazionario/incremento-decremento etc.) tramite il test a due sezioni proposto da Grath et alii (2001) nell'ambito della comune strategia di implementazione della direttiva quadro sulle acque 2000/60/CE e di quella specifica sulle acque sotterranee 2006/118/CE.

I risultati sono sintetizzati nella tabella seguente:

Versante grossetano

parametro	Andamento sorgenti versante grossetano				
	Sorgente Galleria Bassa	Sorgente Galleria Alta	Sorgente Ente	Sorgente Burlana	Sorgente Crognolo
arsenico	stazionario	stazionario	decremento	decremento	stazionario (incremento – decremento)¹
boro	stazionario	stazionario	stazionario	decremento	stazionario
conducibilità	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	decremento
pH	stazionario	stazionario	decremento	stazionario	decremento
solfiti	stazionario	stazionario	decremento	stazionario	stazionario
cloruri	incremento	incremento	incremento	incremento	stazionario

Versante senese

parametro	Andamento sorgenti e pozzi versante senese				
	Sorgente Galleria Drenante	Sorgente Vena Vecchia	Sorgente Ermicciolo	Pozzo Pian dei Renai	Pozzo Acqua Gialla
arsenico	stazionario	stazionario	stazionario (incremento – decremento)¹	stazionario	decremento
boro	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario
conducibilità	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario
pH	incremento	stazionario	decremento	stazionario	stazionario
solfiti	stazionario	stazionario	decremento	incremento	stazionario
cloruri	stazionario	incremento	incremento	stazionario	incremento

¹ - andamento non lineare nel tempo con inversione di tendenza risultante dall'applicazione del "two-section test"

Lo studio degli andamenti dell'arsenico nel periodo considerato 2002-2012 ha evidenziato una prevalente condizione di stazionarietà, con trend monotonici significativi di decremento limitati ai casi della sorgente Ente, della sorgente Burlana e del pozzo Acqua Gialla.

Andamenti caratteristici simili non lineari, con iniziale incremento e successivo decremento, sono evidenziati dal test a due sezioni per le stazioni Ermicciolo e Crognolo con punti d'inversione collocati tra gli anni 2004 e 2005 ma, a giudicare dai grafici, si tratta di un andamento comune a molte stazioni, e non soltanto per il parametro arsenico.

Parametri quali boro e conducibilità evidenziano andamenti in prevalenza stazionari, mentre solfati e pH hanno tendenze contrastanti, con alcuni casi di trend monotono in decremento ed in incremento. Un caso particolare, sicuramente da approfondire, è rappresentato dai cloruri in generale incremento in 7 su 10 stazioni e dunque in controtendenza rispetto al decremento di altre sostanze. Possiamo osservare, al momento, come i cloruri, che rappresentano una specie tipicamente conservativa, tendono all'incremento con il tempo di residenza lungo le vie di deflusso sotterraneo. Il debole incremento dei cloruri, a fronte del notato recupero piezometrico nel periodo 2002-2012 potrebbe, in ipotesi, essere messo in relazione con l'aumento dei volumi saturi invasati e conseguente incremento dei tempi di residenza o rinnovamento.

Il raffronto dei dati di monitoraggio chimico e quantitativo conduce ad ipotizzare che il triennio 2004-2005-2006 abbia rappresentato per il corpo idrico dell'Amiata un episodio di concentrazione di arsenico successivo a condizioni di minimo piezometrico e di deflusso delle sorgenti, maturate in almeno un decennio di afflussi deficitari.

La presenza nel 2004 di condizioni di massima criticità quantitativa, con uno sfasamento caratteristico di 1-2 anni tra precipitazioni e deflussi sotterranei per i lunghi tempi di ricarica dell'acquifero amiatino, sembra confermarsi sia dal confronto tra piogge e portate delle sorgenti dell'Amiata elaborato da Barazzuoli et alii (2008), che dagli output del modello idrologico MOBIDIC (Castelli et alii, 2011) relativi all'andamento temporale piezometrico medio nel periodo 1990-2010.

È opportuno sottolineare che le valutazioni e le ipotesi riportate nel lavoro dipendono principalmente da procedure statistiche rivolte a valutare la correlazione tra concentrazione di ciascun parametro considerato ed il tempo. Le indicazioni che si ottengono sono, pertanto, da intendersi esclusivamente come basi per ulteriori approfondimenti geochimici ed idrogeologici sulle dinamiche primarie in atto all'interno dell'acquifero, quali la variabilità delle portate, la ricarica delle falde, la piovosità, capaci di determinare gli andamenti dei parametri presi in esame.

Sono riportati gli esiti delle attività di monitoraggio e verifica sulle acque sotterranee e superficiali da parte di ARPAT previste dal procedimento "Riassetto di Piancastagnaio" secondo quanto prescritto a ENEL Greenpower da parte della Regione Toscana.

Complessivamente si rileva una buona concordanza fra i dati raccolti da ENEL Greenpower e i dati ARPAT. Il monitoraggio, per quanto attiene alle acque di falda dell'Amiata¹, conferma la criticità riguardante l'arsenico, senza portare elementi nuovi.

¹ Vedasi per la matrice aria : Monitoraggio delle aree geotermiche toscane Anno 2012 Controllo delle emissioni delle centrali geotermoelettriche e monitoraggio della qualità dell'aria nel territorio geotermico toscano

Sommario

1.	INTRODUZIONE.....	8
2.	METODI ANALITICI UTILIZZATI.....	10
2.1	LA QUALITÀ DEI DATI: IL CASO DELL'ARSENICO NELLE PROVINCE DI SIENA E GROSSETO	13
3	METODOLOGIA STATISTICA	18
4	RISULTATI	20
4.1	MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA BASSA – SANTA FIORA	20
4.2	MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA	27
4.3	MONITORAGGIO SORGENTE ENTE – ARCIDOSSO	34
4.4	MONITORAGGIO SORGENTE BURLANA - SEGGIANO	40
4.5	MONITORAGGIO SORGENTE CROGNOLO – CASTEL DEL PIANO	46
4.6	MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA DRENANTE – PIANCASTAGNAIO	52
4.7	MONITORAGGIO SORGENTE VENA VECCHIA – PIANCASTAGNAIO	58
4.8	MONITORAGGIO SORGENTE ERMICCIOLO – CASTIGLION D'ORCIA	65
4.9	MONITORAGGIO POZZO PIAN DEI RENAI – ABBADIA SAN SALVATORE	73
4.10	MONITORAGGIO POZZO ACQUA GIALLA – ABBADIA SAN SALVATORE.....	80
4.11	ANDAMENTI NON LINEARI E RAPPORTI TRA STATO CHIMICO E STATO QUANTITATIVO.....	88
5	CONCLUSIONI.....	92
	APPENDICE.....	95

1. Introduzione

Sono rappresentati i risultati del monitoraggio e la loro elaborazione statistica al fine di definire gli andamenti nel tempo di elementi, composti e parametri chimico-fisici ritenuti di interesse per valutare lo stato qualitativo della risorsa idrica (arsenico, boro, conducibilità, pH, solfati, cloruri).

Per altri parametri, che sarebbero risultati ugualmente di interesse (ammoniaca, nitriti, nitrati), non è disponibile un set di dati utile a definire gli andamenti nel tempo, stante che i valori rilevati sono o sistematicamente inferiori al limite di rivelabilità (ammoniaca, nitriti) o presenti a concentrazione molto bassa.

I valori analitici riportati nell'elaborato risalenti agli anni '90 sono il risultato di una ricerca negli archivi dell'Agenzia; a tal fine sono stati presi in considerazione solo rapporti di prova compilati dalle strutture di ARPAT e validati dal responsabile del laboratorio. L'intervallo temporale entro il quale sono disponibili i risultati analitici non è lo stesso per tutti i punti di captazione.

Negli anni '90, fino ai primi anni 2000, ARPAT eseguiva le prove di laboratorio su campioni prelevati da soggetti diversi, principalmente con finalità di prevenzione igienico-sanitaria (controlli finalizzati alla verifica della potabilità delle acque). I dati successivi al 2002 si riferiscono, invece, al piano di monitoraggio delle acque sotterranee, promosso dalla Regione Toscana in ottemperanza al d.lgs. 152/99, su tali campioni ARPAT ha seguito direttamente l'intero processo di produzione del dato analitico, dal prelievo fino al risultato delle prove.

La lettura del rapporto rende evidente come l'elevata variabilità dei dati ante 2002, seppure poco numerosi, ingeneri difficoltà nell'interpretazione dei grafici temporali con esiti, talvolta, controversi.

Nella figura è riportata la posizione dei punti di captazione sottoposti a monitoraggio e per i quali è stata eseguita l'elaborazione statistica.

I dati del monitoraggio dell'acquifero amiatino, come quelli degli altri Corpi Idrici Sotterranei Significativi della Toscana, sono liberamente consultabili e scaricabili dalla Banca Dati ARPAT del Monitoraggio Ambientale delle Acque Sotterranee - MAT²

Nel presente rapporto sono riportati anche gli esiti delle attività di monitoraggio previste dal procedimento "Riassetto di Piancastagnaio" secondo quanto prescritto a ENEL Greenpower da parte della regione Toscana. Monitoraggio che è andato a regime nel corso del 2012 ed ha previsto un'attività di verifica da parte di ARPAT, tramite sopralluoghi sul posto e l'effettuazione di campionamenti³.

² <http://www.arp.at.toscana.it/datiemappe/banche-dati/monitoraggio-ambientale-acque-sotterranee/>

³ Per la parte aria si veda: Monitoraggio delle aree geotermiche toscane Anno 2012 - Controllo delle emissioni delle centrali geotermoelettriche e monitoraggio della qualità dell'aria nel territorio geotermico toscano.

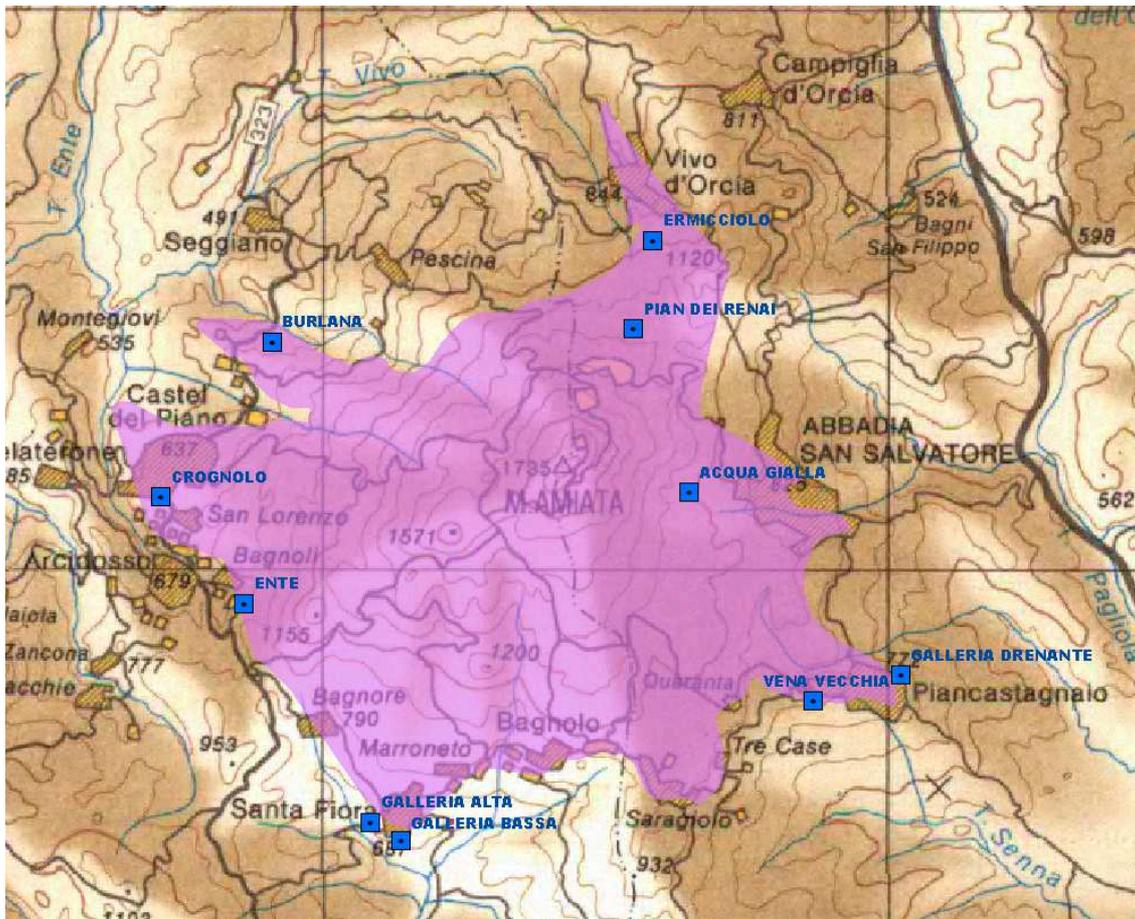


Figura 1 – Inquadramento dell’aquifero vulcanico del M. Amiata ed ubicazione dei pozzi e delle sorgenti monitorate

2. Metodi analitici utilizzati

Le determinazioni analitiche relative alle sorgenti in provincia di Grosseto sono state eseguite presso il Dipartimento ARPAT di Grosseto fino al 2010; il laboratorio aveva ottenuto l'accreditamento in base alla norma ISO UNI EN 17025 nell'anno 2004 (e lo ha mantenuto sino al 2010).

Dal 2010 a tutt'oggi i campioni provenienti dalla provincia di Grosseto destinati alla determinazione dei metalli sono stati processati dal laboratorio ARPAT del Dipartimento di Pisa, le aliquote destinate alla determinazione degli altri parametri sono state esaminate dal laboratorio di Grosseto sino a tutto il 2011 e successivamente dal laboratorio di Siena.

Le determinazioni analitiche relative a pozzi e sorgenti situati in provincia di Siena sono state eseguite, per l'intero periodo di monitoraggio, dal laboratorio del Dipartimento ARPAT di Siena, che ha ottenuto l'accreditamento in base alla norma ISO UNI EN 17025 nell'anno 2002 e lo mantiene tutt'oggi. Fanno eccezione le aliquote relative ai metalli, arsenico e boro che dal 2007 al 2010 che sono state esaminate dal laboratorio del Dipartimento ARPAT di Grosseto e successivamente da quello di Pisa.

Per quanto riguarda l'arsenico occorre approfondire alcune considerazioni sulla confrontabilità dei dati provenienti da modalità di prelievo diverse e metodiche analitiche con distinti limiti di rilevabilità già avanzate nel precedente report del Luglio 2011.

Laboratori, metodi di analisi utilizzati e parametri prestazionali

ARSENICO	
Sorgenti versante grossetano	Pozzi e sorgenti versante senese
Dipartimento di Grosseto. Fino al 1998 utilizzata la tecnica AA con atomizzazione elettrotermica, successivamente la tecnica ICP-OES e, dal 2003, la tecnica ICP-MS. Dal 2007 al 2010, metodo accreditato SINAL - UNI EN ISO 17294-2:2005; ICP-MS Acque. Incertezza al valor medio: $\pm 0,25 \mu\text{g/L}$. Limite di rilevabilità: $0,2 \mu\text{g/L}$ Dipartimento di Pisa dal 2010. metodo accreditato SINAL - 17025 APHA Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 21 st ed 2005, 3120 Tecnica ICP-MS Incertezza estesa al valore di $10 \mu\text{g/l}$ è $1\mu\text{g/L}$ Limite di quantificazione: $1 \mu\text{g/L}$	Dipartimento di Siena Fino al 2006: Metodo di prova RAPPORTI ISTISAN 00/14 – metodo spettrofotometrico di AAS con atomizzazione elettrotermica. Incertezza estesa: $\pm 15,8\%$ in tutto il campo di misura Limite di rilevabilità: $4 \mu\text{g/L}$ Accreditato SINAL dal 2002. Dal 2007 al 2010 la determinazione è stata effettuata presso il Dipartimento ARPAT di Grosseto, successivamente dal Dipartimento di Pisa.

BORO	
Sorgenti versante grossetano	Pozzi e sorgenti versante senese
<p>Dipartimento di Grosseto. Fino al 1998 utilizzata la tecnica AA con atomizzazione elettrotermica, successivamente la tecnica ICP-OES e, dal 2003, la tecnica ICP-MS.</p> <p>Dal 2007 al 2010, metodo Accreditato SINAL - UNI EN ISO 17294-2:2005; ICP-MS Acque. Incertezza al valor medio: $\pm 5 \mu\text{g/L}$. Limite di rilevabilità: $2 \mu\text{g/L}$</p> <p>Dipartimento di Pisa dal 2010. metodo APHA Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 21st ed 2005, 3120 Incertezza estesa al valore di $1000\mu\text{g/l}$ è $141 \mu\text{g/L}$ Limite quantificazione: $10 \mu\text{g/L}$</p>	<p>Fino al 2010 la determinazione è stata effettuata presso il Dipartimento ARPAT di Grosseto, successivamente dal Dipartimento di Pisa.</p>

CONDUCIBILITÀ	
Sorgenti versante grossetano	Pozzi e sorgenti versante senese
<p>Dipartimento di Grosseto. Dal 2005 al 2010 metodo Accreditato SINAL UNI EN Metodo di analisi UNI EN 27888:1995; determinazione della conducibilità elettrica. Incertezza al valor medio: $\pm 14,8 \mu\text{S/cm}$. Dal 2010 al 2011 in conformità al metodo precedente in assenza di accreditamento. Dal 2011 presso il dipartimento di Siena</p>	<p>Dipartimento di Siena Metodo di prova UNI EN 27888:1995; determinazione della conducibilità elettrica. Incertezza estesa: $\pm 1\%$ in tutto il campo di misura. Accreditato SINAL dal 2002.</p>

pH	
Sorgenti versante grossetano	Pozzi e sorgenti versante senese
<p>Dipartimento di Grosseto. Dal 2005 al 2010 metodo Accreditato SINAL APAT CNR IRSA 2060; Determinazione del pH Metodo potenziometrico. Incertezza al valor medio: $\pm 0,2$. Dal 2010 a tutt'oggi in conformità al metodo precedente in assenza di accreditamento.</p>	<p>Dipartimento di Siena. Metodo di prova UNI 10501; Determinazione del pH - Metodo potenziometrico. Incertezza estesa: $\pm 0,3$ unità di pH in tutto il campo di misura. Accreditato SINAL dal 2002.</p>

SOLFATI	
Sorgenti versante grossetano	Pozzi e sorgenti versante senese
<p>Dipartimento di Grosseto. Prima del 2004 con metodologia cromatografia ionica. Dal 2004 al 2011 metodo Accreditato SINAL APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003; determinazione di anioni mediante cromatografia ionica. Incertezza al valor medio: ± 1 mg/L. Limite di rivelabilità: 1 mg/L Dal 2011 presso il dipartimento di Siena</p>	<p>Dipartimento di Siena. Fino al 2003: Metodo di prova IRSA CNR ISSN 1125-2464 (2000) - determinazione di anioni mediante cromatografia ionica. Incertezza estesa: $\pm 4\%$ in tutto il campo di misura. Limite di determinazione: 1 mg/L Accreditato SINAL dal 2002.</p> <p>Dal 2004: Metodo di prova APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003; determinazione di anioni mediante cromatografia ionica. Incertezza estesa: $0.030 C + 0.598$ Limite di determinazione: 1 mg/L Accreditato SINAL dal 2004.</p>

CLORURI	
Sorgenti versante grossetano	Pozzi e sorgenti versante senese
<p>Dipartimento di Grosseto. Prima del 2004 con metodologia cromatografia ionica. Dal 2004 al 2011 metodo Accreditato SINAL APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003; determinazione di anioni mediante cromatografia ionica. Incertezza al valor medio: ± 1 mg/L. Limite di rivelabilità: 1 mg/L Dal 2011 presso il dipartimento di Siena</p>	<p>Dipartimento di Siena. Fino al 2003: Metodo di prova IRSA CNR ISSN 1125-2464 (2000) - determinazione di anioni mediante cromatografia ionica. Incertezza estesa: $\pm 6\%$ in tutto il campo di misura. Limite di determinazione: 1 mg/L Accreditato SINAL dal 2002.</p> <p>Dal 2004: Metodo di prova APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003; determinazione di anioni mediante cromatografia ionica. Incertezza estesa: $0.050 C + 0.426$. Limite di determinazione: 1 mg/L Accreditato SINAL dal 2004.</p>

2.1 La qualità dei dati: il caso dell'arsenico nelle provincie di Siena e Grosseto

Fino a tutto il 2001 il valore limite per le acque potabili per l'arsenico era pari a 50 µg/l. In questa situazione l'interesse dell'analista consisteva nel garantire un'adeguata accuratezza intorno a tale concentrazione. Per valori molto inferiori al limite (ad esempio di 20 o 30 µg/l) non vi era necessità di garantire un'elevata qualità del dato e non sussisteva il motivo di sostenere i costi (umani e finanziari) necessari per incrementare la precisione del dato a basse concentrazioni.

Nel 2001 è stato però approvato il D.Lgs n. 31 (entrato in vigore nel corso del 2003), che ha abbassato il valore limite dell'arsenico nelle acque potabili da 50 a 10 µg/l. E' quindi diventato necessario quantificare con adeguata precisione valori inferiori a 10 µg/l. Trattandosi di una concentrazione assai bassa è stato necessario affinare i metodi analitici e le strumentazioni utilizzate.

Per quanto concerne le tecniche analitiche negli stessi anni vi è stata un'importante evoluzione. Fino al 2000 la tecnica comunemente utilizzata per la ricerca di As nelle acque era rappresentata dall'assorbimento atomico con fornetto di grafite (AA con atomizzazione elettrotermica). Si tratta di una tecnica sensibile, che permette cioè di raggiungere limiti di rivelabilità bassi, ma è soggetta al rischio di interferenze, che possono portare a falsare, in difetto o in eccesso, il valore rilevato. Intorno al 2000 e negli anni successivi si sono diffuse due nuove tecniche: ICP OES (o ICP ottico) e ICP MS (ICP massa).

La prima di queste due tecniche di per se stessa è caratterizzata da una minore sensibilità (intorno a 10 µg/l), ma se associata con una particolare procedura (sviluppo di idruri) la sensibilità si incrementa e viene ridotto il rischio di interferenze. La seconda tecnica è dotata invece di un rivelatore a spettrometria di massa (che cioè distingue fra i vari metalli sulla base del peso atomico) ed è caratterizzata da maggiore sensibilità e precisione. Costituisce attualmente la tecnica di elezione per analisi quale la ricerca dell'arsenico a bassa concentrazione nelle acque.

Per il caso in esame le analisi di As relativamente al territorio della Provincia di Grosseto sono state effettuate fino al 1998, presso l'allora laboratorio del Dipartimento provinciale ARPAT di Grosseto, tramite assorbimento atomico con fornetto di grafite, dal 1999 al 2001 è stato utilizzato un ICP OES, ma solo successivamente è stato possibile associarlo allo sviluppo di idruri. Dal 2002 le analisi sono state effettuate con ICP MS o con ICP OES con sviluppo di idruri: due tecniche entrambe idonee a garantire sensibilità ed accuratezza.

Relativamente al territorio della Provincia di Siena l'assorbimento atomico con fornetto di grafite è stato utilizzato nel laboratorio del Dipartimento provinciale ARPAT di Siena fino al 2007. Da quella data le analisi sono state effettuate dal laboratorio di Grosseto tramite ICP MS.

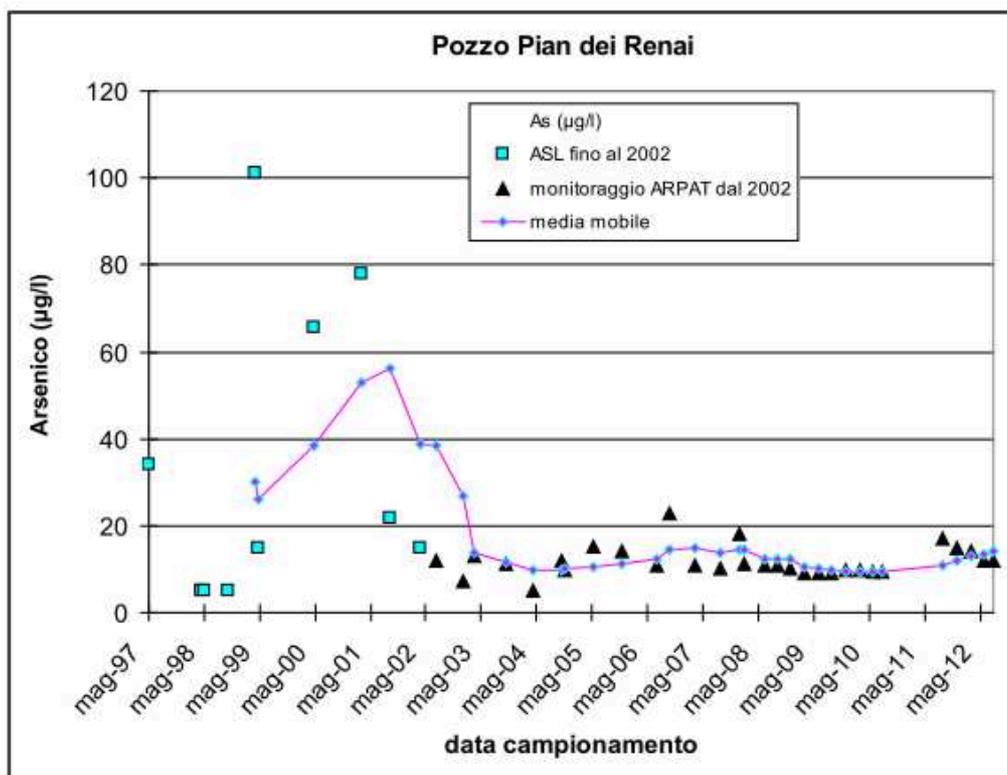
Dopo il 2010 le analisi sono state effettuate per un periodo dai laboratori ARPAT, di Pisa e successivamente di Siena, sempre con ICP MS.

Un altro elemento significativo rispetto alla qualità dei dati è rappresentato dall'accreditamento dei vari metodi analitici. La qualità dei dati dipende infatti da come si eseguono le analisi e da come si controllano tutte le possibili fonti di errore. I laboratori ARPAT hanno sempre seguito procedure per controllare la qualità dei dati ma, a partire dall'anno 1998, i laboratori dei vari dipartimenti provinciali hanno iniziato ad accreditare i metodi che utilizzavano presso delle strutture tecniche di parte terza, secondo precise normative internazionali (attualmente la UNIEN ISO 17025). La necessità di mettere i metodi analitici in conformità con tali norme e di superare con esito positivo le verifiche degli ispettori degli enti accreditatori (in Italia prima SINAL ed attualmente ACCREDIA) ha portato ad un grande salto di qualità dei laboratori. Le analisi relative all'arsenico nelle acque potabili e sotterranee sono state eseguite con metodi accreditati dall'anno 2002 per il laboratorio di Siena e dall'anno 2004 per il laboratorio di Grosseto.

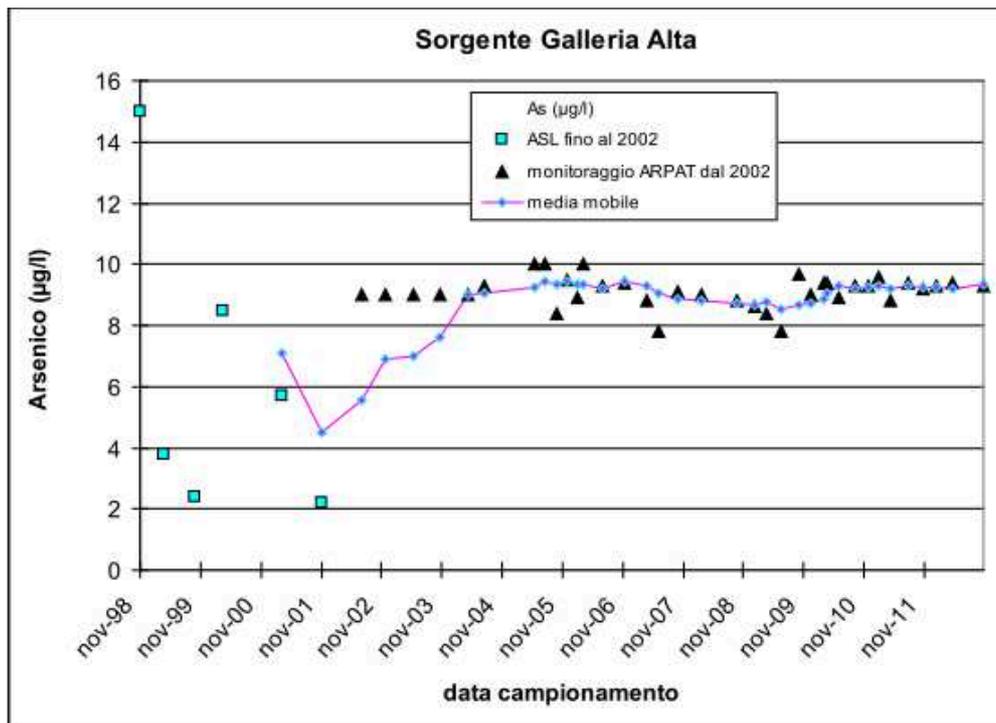
Un altro aspetto positivo per quanto concerne la qualità dei dati è stato costituito, nell'anno 2002, dall'inizio del monitoraggio regionale sui corpi idrici superficiali e sotterranei. Da tale anno le attività di monitoraggio sono state effettuate in tutta la Toscana con modalità e metodi predefiniti, in modo da standardizzare la raccolta dei dati, consentendo quindi una miglior definizione e controllo dell'intera filiera di produzione dei dati, a cominciare dal campionamento. Negli anni precedenti le determinazioni analitiche nelle acque sotterranee venivano invece svolte nell'ambito del controllo della qualità delle acque potabili, con campionamenti a carico delle ASL competenti territorialmente. Questo introduceva un'ulteriore possibilità di errore in quanto, nel caso della determinazione dell'arsenico, può essere rilevante anche come si preleva il campione ed in particolare se vengono effettuati correttamente eventuali trattamenti sul posto, quali la filtrazione.

Dopo questa lunga premessa andiamo a vedere i dati disponibili per mostrare come i fattori che abbiamo fino ad ora descritto possono avere influenzato la loro qualità.

I grafici che seguono mostrano l'andamento dei valori, estratti dai rapporti di prova presenti negli archivi dei Dipartimenti ARPAT di Siena e di Grosseto, relativi ad analisi di arsenico attinenti a prelievi effettuati presso due sorgenti dell'Amiata: una sul versante senese (Pozzo Pian dei Renai) e l'altra sul versante grossetano (Galleria Alta).



In questo grafico è evidente come nel 2002-2003 si sia avuto un forte miglioramento nella qualità dei dati, attribuibile sia alla messa in qualità del metodo analitico, che all'inizio del programma di monitoraggio regionale. Il metodo analitico è rimasto lo stesso fino al 2007, dopo di allora si rileva un'ulteriore riduzione della dispersione dei valori.

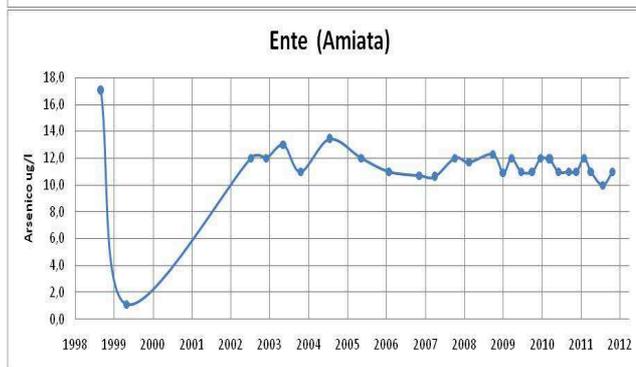
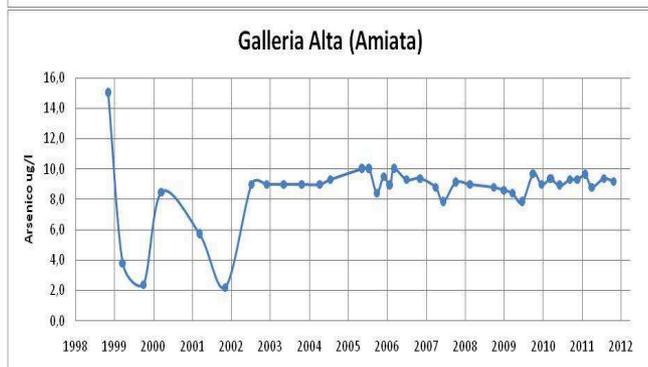
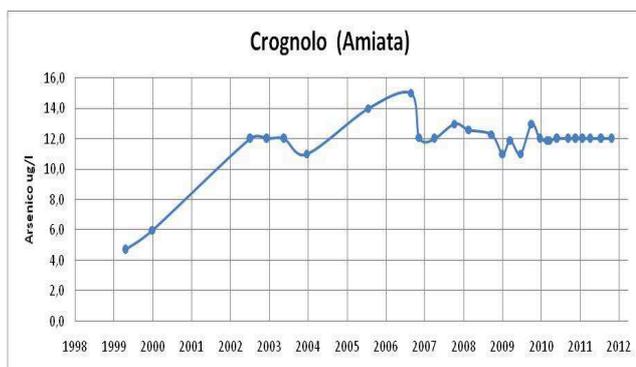
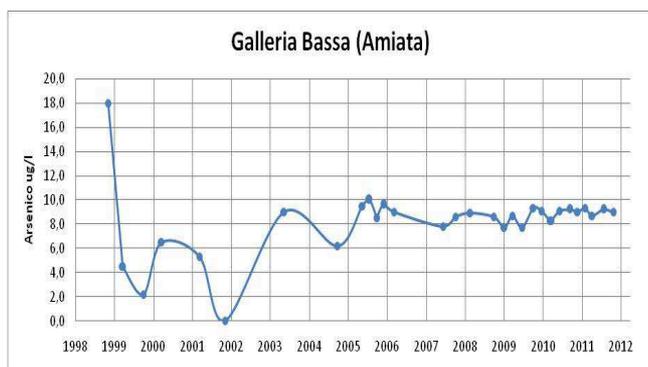


In questo secondo grafico è ancora più evidente il forte miglioramento della qualità dei dati dall'anno 2002, spiegabile con l'uso di strumentazioni adeguate (ICP OES con sviluppo di idruri o ICP MS). Per gli anni precedenti c'è da osservare che il dato elevato del 1998 è stato ottenuto con fornello di grafite e che i dati successivi (dal 1999 al 2001) sono stati ottenuti con ICP OES (senza sviluppo di idruri), ma si tratta in tutti i casi di valori inferiori al limite di rivelabilità della tecnica. Vi sono quindi forti perplessità sulla loro accuratezza. Dal 2002 inizia inoltre il monitoraggio regionale e dal 2004 si utilizza un metodo accreditato.

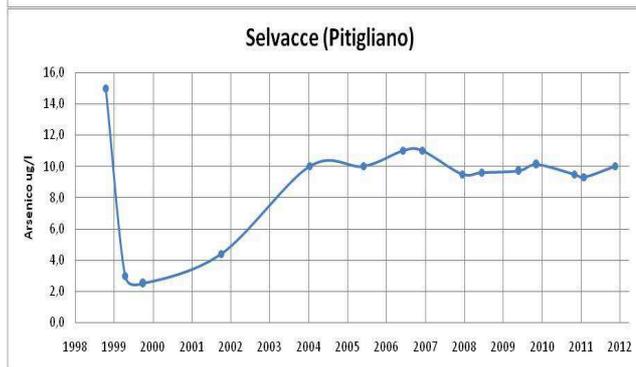
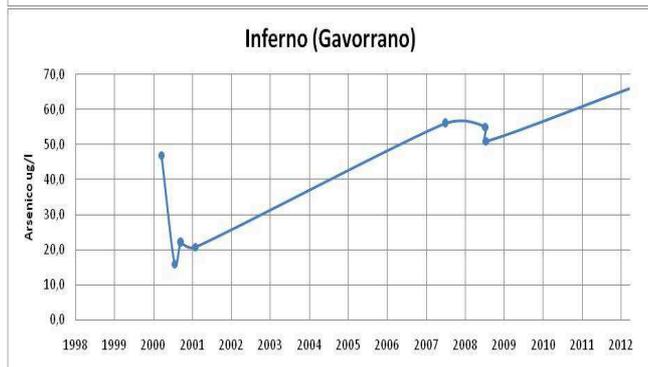
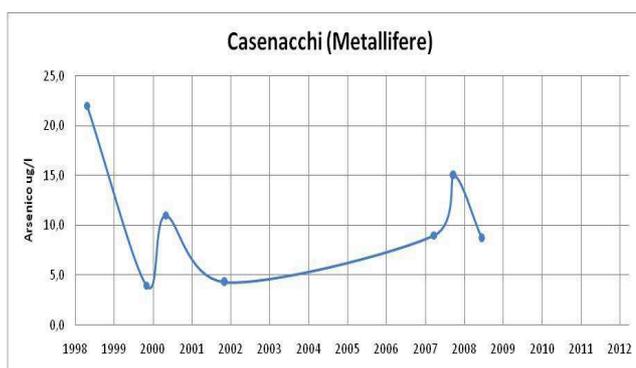
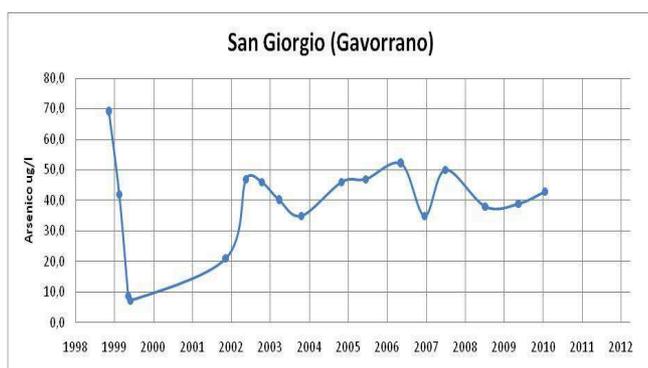
Tutto questo non è sufficiente per trarre conclusioni definitive. Ulteriori elementi vengono da un confronto fra i dati relativi ad analisi di pozzi o sorgenti dell'acquifero dell'Amiata grossetano e quelli relativi all'analisi di altri pozzi o sorgenti di acquiferi della Provincia di Grosseto, diversi dall'Amiata.

Di seguito è riportato il confronto fra quattro pozzi e sorgenti dell'Amiata e quattro altri acquiferi del grossetano.

Si nota come lo stesso andamento (valore elevato nel 1998, valori bassi dal 1999 al 2001, ridotta dispersione dei dati dal 2002 in poi) si presenta sia per l'acquifero dell'Amiata che per gli altri acquiferi. Questo sembra confermare che per i valori anteriori al 2002, per un complesso di cause, la qualità dei dati non è stata adeguata. Altrimenti dovremmo pensare che vi sia stata una causa comune che ha portato ad andamenti così altalenanti per acquiferi diversi. La più probabile potrebbe essere legata a variazioni della piovosità e conseguentemente nella ricarica degli acquiferi, ma l'andamento per gli anni successivi al 2002 (in cui si sono avuti sia anni di piovosità molto scarsa, che altri molto piovosi) sembra mostrare che le variazioni di piovosità e delle condizioni di ricarica degli acquiferi non portano a variazioni così rilevanti nella concentrazione di arsenico nelle acque.



Determinazioni di arsenico nelle sorgenti grossetane del CISS dell'Amiata

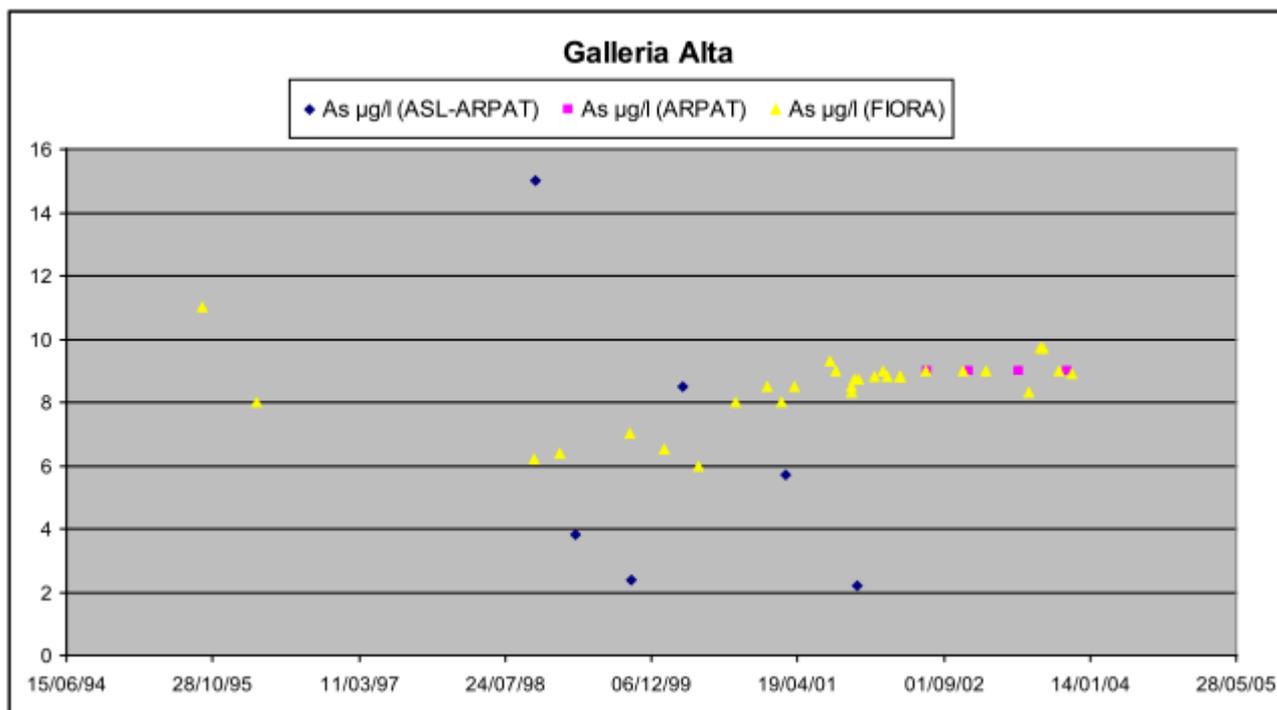


Determinazioni di arsenico nei CISS carbonatici di Gavorrano, Colline Metallifere e Vulcaniti di Pitigliano.

Un'ulteriore verifica sulla qualità dei dati può essere effettuata mediante confronto fra dati relativi alla stessa sorgente ottenuti da laboratori diversi. Per un laboratorio accreditato è obbligatorio partecipare regolarmente a circuiti interlaboratoriali, in cui uno stesso campione viene analizzato da molti laboratori ed i risultati ottenuti valutati con tecniche statistiche.

Nel nostro caso è possibile invece fare una forma diversa di confronto, in quanto per la sorgente Galleria Alta sono disponibili due serie di dati, di cui una relativa al laboratorio ARPAT e la

seconda relativa a campioni analizzati da parte di Acquedotto del Fiora. Il grafico che segue mostra gli andamenti che ne risultano fino a tutto il 2003.



Dal 2002 in poi vi è un ottimo allineamento dei dati di ARPAT e di Acquedotto del Fiora. Nel grafico per maggiore facilità di lettura sono riportati solo i dati fino al 2003, ma l'allineamento si è mantenuto anche dopo il 2003, fino ad oggi. Prima del 2002 vi è una forte dispersione ed è molto difficile individuare delle tendenze.

Tenuto conto degli elementi sopra descritti, si ritiene che i dati raccolti precedentemente al 2002 non siano utilizzabili per ricavare valutazioni quantitative attendibili degli andamenti temporali dei parametri monitorati nelle acque amiatine. Quindi per la redazione del presente rapporto si è ritenuto opportuno restringere le elaborazioni statistiche ai soli dati raccolti nell'ambito della rete di monitoraggio regionale, a partire quindi dall'anno 2002, pertanto con disponibilità di oltre 10 annualità utili per accertare eventuali trend.

3 Metodologia statistica

Lo scopo dell'elaborazione statistica è stato quello di valutare, in termini oggettivi l'andamento nel tempo (tendenza o trend), delle concentrazioni rilevate nelle acque al fine di individuare un eventuale incremento o diminuzione statisticamente significativi.

L'elaborazione, per quanto discusso è stata condotta limitatamente al periodo 2002-2012, tenendo conto dei criteri previsti dal D.Lgs. 30/09 "Attuazione della direttiva 2006/118/CE, relativa alla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento" con particolare riferimento a quanto riportato nell'allegato 6 riguardo *all'identificazione e inversione di tendenze significative e durature all'aumento*.

È stata adottata la seguente procedura di statistica descrittiva:

1. Per ciascun parametro è stata identificata una serie di dati, separando nella rappresentazione i dati pre e post 2002 e limitando a questi ultimi le elaborazioni statistiche riportate nei punti successivi.
2. Sono stati calcolati i seguenti valori: numero di osservazioni, minimo, massimo, varianza, scarto tipo, stima robusta⁴ dello scarto tipo (MAD/0,675), asimmetria (skewnwss), curtosi (kurtosi) e coefficiente di variazione CV %;
3. Sono state calcolate sul complesso dei dati due linee di tendenza polinomiale (n = 6) e lineare (n = 1) con lo scopo di evidenziare graficamente eventuali tendenze.
4. E' stata effettuata l'elaborazione mediante il test di Shapiro-Wilks (p=5%) con lo scopo di valutare la distribuzione normale o log-normale.
5. Ciascuna serie è stata inoltre sottoposta al test di Rosner (p= 5%) con lo scopo di identificare eventuali valori anomali (Outlier);
6. Nelle serie di dati distribuite normalmente la tendenza centrale è rappresentata dal valore medio.
7. Nelle serie di dati distribuite lognormalmente la tendenza centrale è rappresentata dal valore della media geometrica.
8. Nelle serie di dati non distribuite normalmente la tendenza centrale è rappresentata dalla mediana.

È stata adottata la seguente procedura statistica per la valutazione dell'andamento nel tempo (tendenza o trend):

1. La tendenza significativa o trend, ad un livello di significatività usuale del 5%, verso l'incremento o verso la diminuzione delle concentrazioni o valori misurati nel tempo è stata valutata sia mediante la statistica non parametrica di Mann Kendall sia mediante la statistica parametrica della regressione
2. Per la statistica non parametrica di Mann Kendall, il cui utilizzo non necessita di particolari condizioni, sono stati utilizzati tutti i dati disponibili inclusi anche i valori considerati anomali secondo il test di Rosner; il test non parametrico di Mann Kendall fornisce unicamente indicazioni di assenza di trend, incremento o decremento.
3. Per la statistica parametrica è stata sempre verificata la condizione della normalità dei residui della retta di regressione, procedendo, se sufficiente, alla esclusione di uno o più valori outlier, quasi sempre gli stessi individuati dal test di Rosner sulla distribuzione generale; il test

⁴ Il valore MAD/0,675 è considerato uno stimatore robusto dello scarto tipo dal momento che è basato sul parametro MAD che rappresenta la mediana delle deviazioni assolute dalla mediana; tra lo scarto tipo (SD) e MAD si può dimostrare che $MAD = SD \cdot 0,675$.

parametrico della regressione oltre a fornire indicazioni di assenza di trend, incremento o decremento ne quantifica i relativi tassi annui.

Per il solo parametro arsenico, è stata inoltre adottata la seguente procedura statistica per la valutazione di possibili andamenti non lineari nel tempo con inversioni di tendenza, sempre nel periodo 2002-2012:

1. Sono stati regolarizzati i dati in medie aritmetiche trimestrali, come richiesto dal software Gwstat⁵ e secondo la frequenza prevalente del monitoraggio 2002-2012;
2. Sono stati applicati sia il test di stagionalità che il two-Section test per la ricerca di potenziali punti di inversione, tenuto conto delle indicazioni contenute nel citato report Tecnico circa la lunghezza minima della serie temporale per disporre di un adeguato livello di potenza statistica nella definizione del trend in inversione, che sono per dati trimestrali: 10 anni / 30 valori.

⁵ Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive 2000/60 CE – Technical report n° 1: The EU Water Framework Directive: statistical aspects of the identification of groundwater pollution trends, and aggregation of monitoring results – Final report December 2001 www.wfdgw.net

4 Risultati

4.1 MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA BASSA – SANTA FIORA

Arsenico

La serie storica si compone di 34 prelievi compresi tra novembre 1998 ed ottobre 2012. I dati del periodo 2002 – 2012 non sono distribuiti normalmente e presentano un valore mediano di 8,4 µg/L con limitata variabilità 8%. Un asterisco in tabella 1 evidenzia i valori outlier.

Tabella 1

SORGENTE GALLERIA BASSA – SANTA FIORA					
data	As µg/L	Data	As µg/L	Statistica descrittiva 2002-2012	
05/11/98	18	09/01/09	7,7	NumObs	27
23/03/99	4,5	23/03/09	8,7	Minimum	6,2
29/09/99	2,2	24/06/09	7,7	Maximum	10
12/03/01	5,3	09/10/09	9,3	Mean	8,789
22/03/01	6,5	22/12/09	9,1	Median	9
07/11/01	2,7	09/03/10	8,3	Variance	0,565
14/05/03	9	07/06/10	9,1	SD	0,752
23/09/04	6,2*	14/09/10	9,2	MAD/0.675	0,445
17/05/05	9,5	29/11/10	9	Skewness	-1,735
22/07/05	10	03/02/11	9,3	Kurtosis	4,501
28/09/05	8,5	13/04/11	8,7	CV	0,0855
01/12/05	9,6	28/07/11	9,2	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
09/03/06	9	28/10/11	9	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
14/06/07	7,8	16/01/12	9,3		
09/10/07	8,6	26/04/12	9		
26/02/08	8,9	29/10/12	9		
29/09/08	8,6				

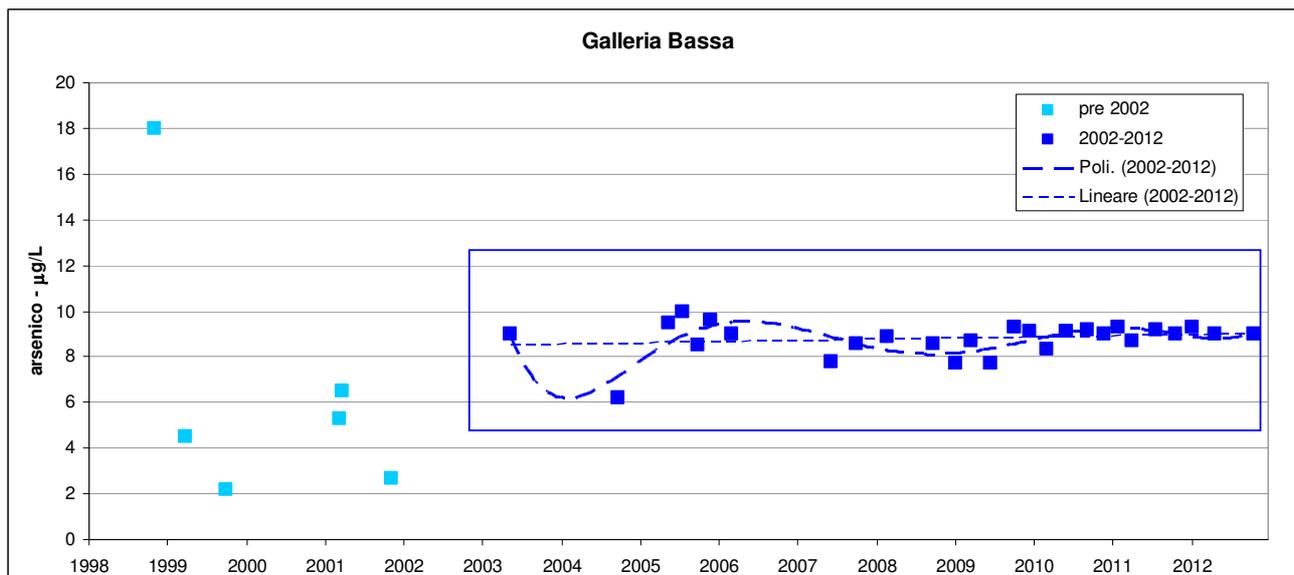


Figura 2- Arsenico, andamento dei valori con linee di tendenza

Assenza di Trend: La statistica non parametrica del test di Mann Kendall indica assenza di trend; le probabilità di un trend in incremento non sono significative risultando $p = 0,194$ superiore a $p = 0,05$, in tal modo non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla. La statistica parametrica della regressione, verificata la distribuzione normale dei residui con l'esclusione dell'outlier di $6,2 \mu\text{g/L}$ fornisce probabilità di trend ancor meno significative con $p = 0.784 \gg 0.05$.

Boro

La serie storica si compone di 31 prelievi nel periodo di campionamento che va dal marzo 1999 a ottobre 2012. I 28 dati del periodo 2002-2012 sono distribuiti normalmente con valore medio di 70,3 µg/L ed elevata variabilità (CV 20%).

Tabella 2

SORGENTE GALLERIA BASSA – SANTA FIORA					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva 2002-2012	
23/03/99	50	24/06/09	61	NumObs	28
22/03/00	58	09/10/09	79	Minimum	40
12/03/01	103	22/12/09	84	Maximum	95
14/05/03	50	09/03/10	71	Mean	68,79
23/09/04	80	07/06/10	73	Median	70
17/05/05	74	14/09/10	69	Variance	169,9
22/07/05	95	29/11/10	71	SD	13,03
28/09/05	93	03/02/11	75	MAD/0.675	13,34
01/12/05	76	13/04/11	68	Skewness	-0,147
09/03/06	53	28/07/11	70	Kurtosis	-0,0426
14/06/07	55	28/10/11	60	CV	0,189
09/10/07	74	29/10/12	70	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
26/02/08	83	19/07/12	40	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
29/09/08	70	26/04/12	60		
09/01/09	52	16/01/12	70		
23/03/09	50				

Assenza di trend. Nel periodo considerato la concentrazione di boro sembra accennare una presenta diminuzione, non valutabile come significativa sia secondo il test non parametrico di Mann Kendalli, risultando $p = 0,123 > 0,05$ sia secondo il test parametrico della regressione, verificata la normalità dei residui, che fornisce $p = 0,248 > 0,05$.

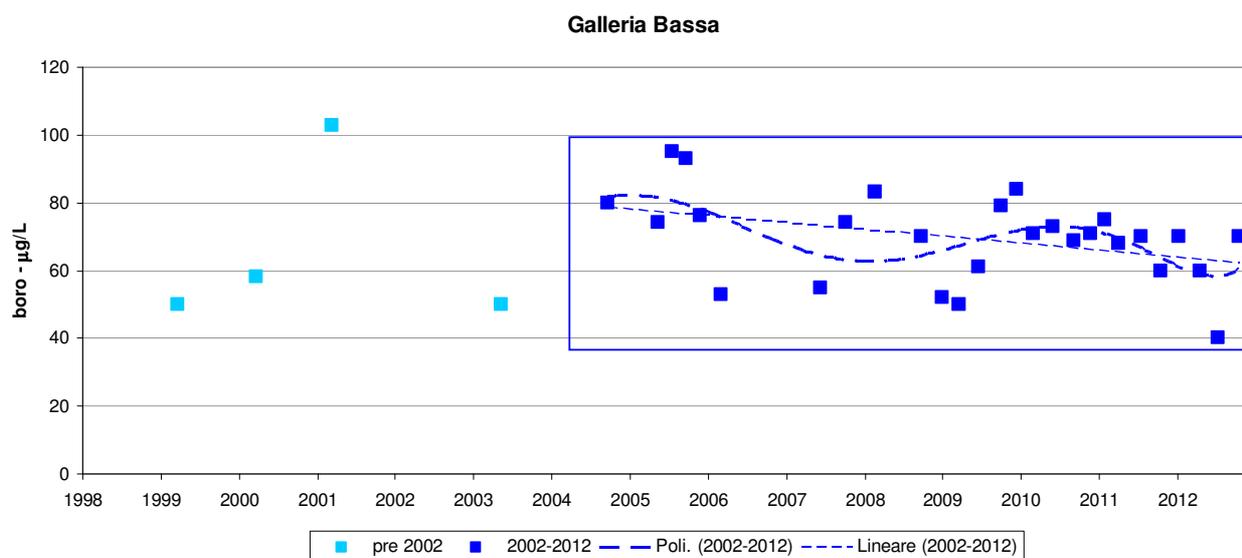


Figura 3 - Boro, andamento dei valori con linee di tendenza

Conducibilità

La serie storica si compone di 30 prelievi nel periodo da novembre 1998 a ottobre 2012. I 25 dati del periodo 2002-2012 sono distribuiti normalmente con valore medio di 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e variabilità contenuta del 11 % (CV).

Tabella 3

SORGENTE GALLERIA BASSA – SANTA FIORA					
data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	Statistica descrittiva 2002-2012	
05/11/98	86	23/03/09	98	NumObs	25
23/03/99	86	24/06/09	96	Minimum	79
29/09/99	97	09/10/09	107	Maximum	126,1
12/03/01	90	23/03/10	110	Mean	100,5
22/03/01	85	07/06/10	108	Median	98
14/05/03	84,5	14/09/10	94	Variance	113,3
17/05/05	95	29/11/10	101	SD	10,64
22/07/05	103	03/02/11	95,5	MAD/0.675	7,413
28/09/05	91	13/04/11	97,2	Skewness	0,42
30/11/05	126,1	28/07/11	94,6	Kurtosis	0,364
09/03/06	103	28/10/11	112	CV	0,106
05/07/06	119	16/01/12	110	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
10/10/07	112	26/04/12	93	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
26/02/08	79	19/07/12	92		
29/09/08	99	29/10/12	93		

Assenza di Trend. Secondo la statistica non parametrica di Mann Kendall le probabilità per un trend in decremento nel periodo 2002-2012 non sono significative, risultando le probabilità dell'ipotesi nulla $p = 0,234 > 0,05$. Verificata la normalità dei residui, risultato ancor meno significativo si ottiene anche dal test parametrico della regressione con $p = 0,87 \gg 0,05$.

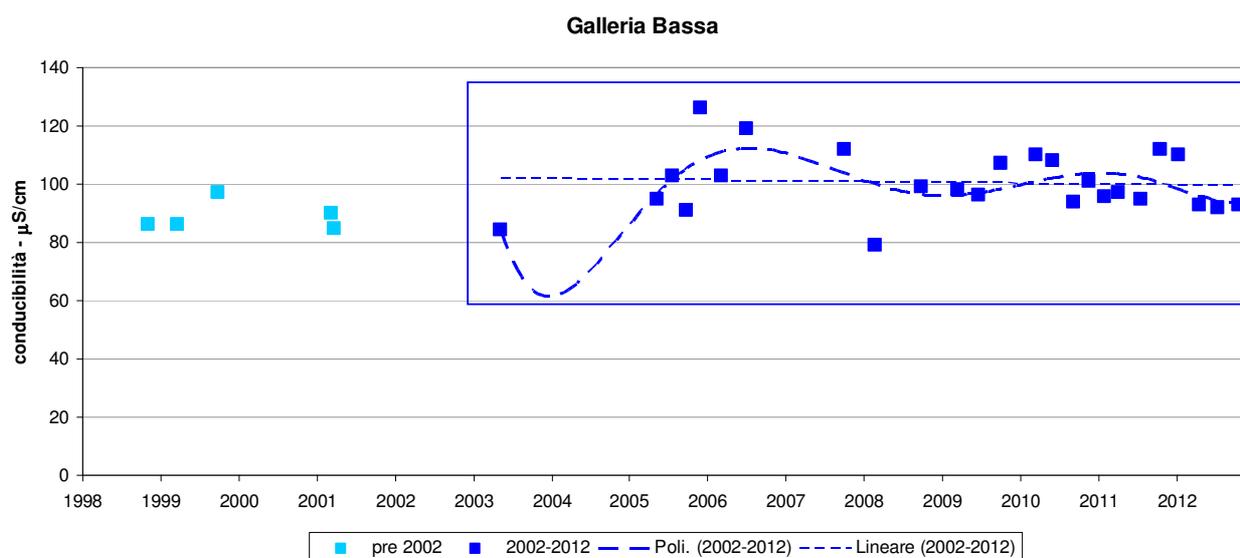


Figura 4- conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

La serie storica si compone di 31 prelievi nel periodo da novembre 1998 ad ottobre 2012. I 25 dati del periodo 2002-2012 sono distribuiti normalmente, con valore medio di 7,0 e bassa variabilità (CV 5 %). E' comunque presente un valore outlier di 8,1 ottenuto in data 5/07/06.

Tabella 4

SORGENTE GALLERIA BASSA – SANTA FIORA					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva 2002-2012	
05/11/99	7,2	23/03/09	6,93	NumObs	25
23/03/99	7,6	24/06/09	6,42	Minimum	6,4
29/09/99	7,5	09/10/09	7,5	Maximum	8,1
22/03/00	7,3	23/03/10	6,7	Mean	6,984
22/03/01	7	07/06/10	6,55	Median	7,01
07/11/01	7,1	14/09/10	6,94	Variance	0,146
14/05/03	7,02	29/11/10	7,1	SD	0,382
17/05/05	7,2	03/02/11	7,15	MAD/0.675	0,282
22/07/05	7,2	13/04/11	7,15	Skewness	0,681
28/09/05	6,4	28/07/11	7,01	Kurtosis	1,745
30/11/05	6,42	28/10/11	7,16	CV	0,0547
09/03/06	6,64	16/01/12	7,2	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
05/07/06	8,1*	26/04/12	7,3	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
10/10/07	7	19/07/12	6,7		
26/02/08	7,2	29/10/12	7		
29/09/08	6,6				

Assenza di trend. Le probabilità per un trend in decremento del pH valutate secondo la statistica non parametrica di Mann Kendall non sono significative, risultando $p = 0,211 > 0,05$. Risultato confermato dal test parametrico della regressione che, verificata la normalità dei residui, riporta una $p = 0,163 > 0,05$.

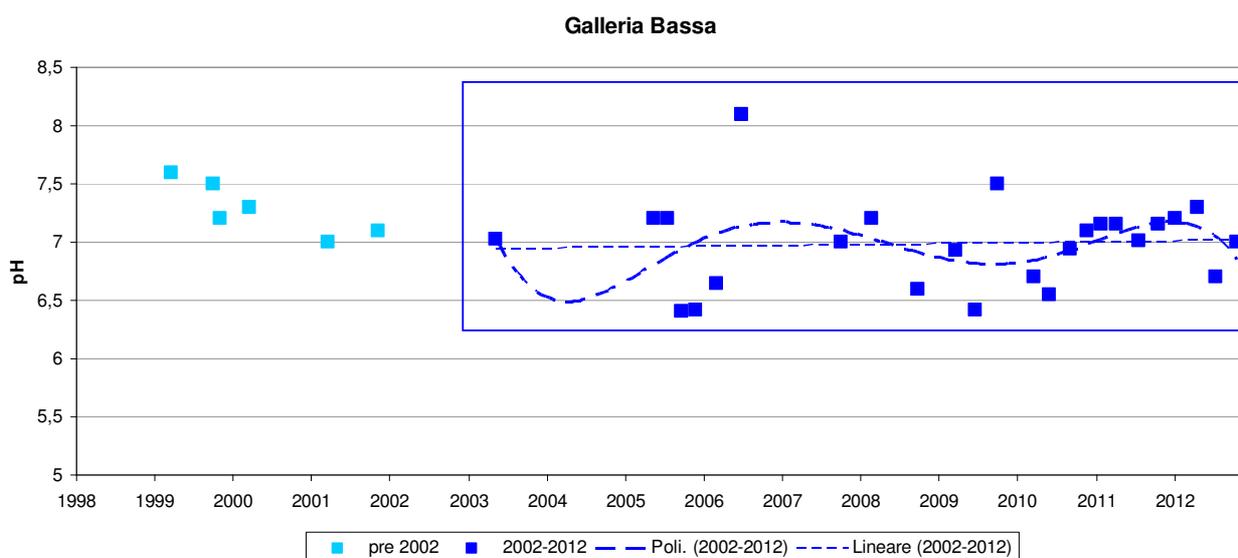


Figura 5 – pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

La serie storica si compone di 32 prelievi nel periodo da novembre 1998 ad ottobre 2012. I 26 dati del periodo 2002-2012 non presentano outlier e sono distribuiti normalmente con valore medio è 4,2 mg/L e variabilità è elevata (CV 18 %).

Tabella 5

SORGENTE GALLERIA BASSA – SANTA FIORA					
data	SO ₄ mg/L	data	SO ₄ mg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
05/11/98	3,5	29/09/08	3,9	NumObs	26
23/03/99	3,8	23/03/09	5,1	Minimum	2,7
29/09/99	4,4	24/06/09	4,6	Maximum	6,6
22/03/00	4,5	09/10/09	4,2	Mean	4,219
22/03/01	4	23/03/10	5,3	Median	4,1
07/11/01	3,9	07/06/10	4,2	Variance	0,676
14/05/03	3,3	14/09/10	3,4	SD	0,822
23/09/04	3,6	29/11/10	3,9	MAD/0.675	0,741
17/05/05	3,8	03/02/11	4,5	Skewness	1,015
22/07/05	4,6	13/04/11	4,8	Kurtosis	1,761
28/09/05	3,9	28/07/11	4,7	CV	0,195
30/11/05	6,6	28/10/11	4	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
09/03/06	5,7	16/01/12	3,6	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
05/07/06	4,2	26/04/12	4,2		
10/10/07	2,7	19/07/12	3,7		
26/02/08	3,6	29/10/12	3,6		

Assenza di trend. Le probabilità per un trend in incremento nel periodo valutate da test di Mann Kendall non sono significative, risultando $p = 0,500 > 0,05$. Verificata la normalità dei residui, la statistica parametrica della regressione fornisce, questa volta per un trend in decremento, un risultato ancor meno significativo con $p = 0,740 \gg 0,05$.

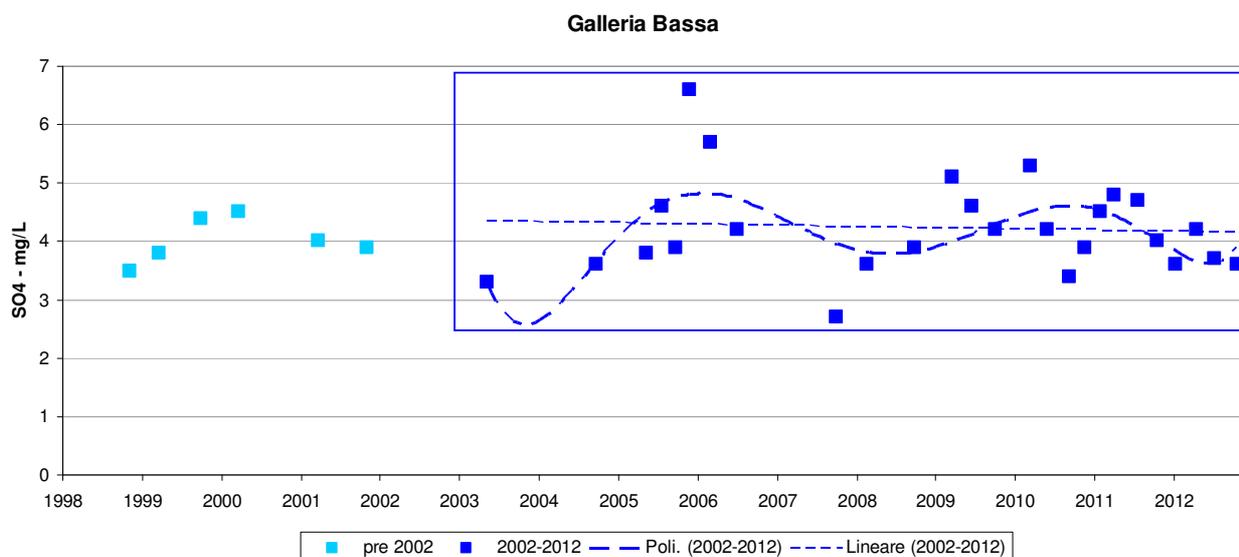


Figura 6– solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

Cloruri

La serie storica si compone di 32 prelievi nel periodo da novembre 1998 a ottobre 2012. I 26 dati del periodo 2002-2012 non presentano valori anomali, sono distribuiti normalmente con valore medio di 7,2 mg/L e una variabilità contenuta (CV 6%).

Tabella 6

SORGENTE GALLERIA BASSA – SANTA FIORA					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva 2002-2012	
05/11/98	7,6	29/09/08	6,9	NumObs	26
23/03/99	6	23/03/09	7,3	Minimum	6,1
29/09/99	6,2	24/06/09	7	Maximum	8
22/03/00	5,8	09/10/09	7	Mean	7,2
12/03/00	6,4	23/03/10	7,5	Median	7,3
07/11/01	6,4	07/06/10	7,7	Variance	0,238
14/05/03	6,1	14/09/10	7,5	SD	0,487
23/09/04	6,2	29/11/10	7,6	MAD/0.675	0,445
17/05/05	6,8	03/02/11	7,6	Skewness	-0,649
22/07/05	7,1	13/04/11	7,6	Kurtosis	-0,237
28/09/05	6,7	28/07/11	7,7	CV	0,0677
30/11/05	8	28/10/11	7,7	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
09/03/06	7,6	16/01/12	7,3	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
05/07/06	6,7	26/04/12	7,3		
10/10/07	6,8	19/07/12	7,4		
26/02/08	6,6	29/10/12	7,5		

Trend in incremento. Le probabilità per un trend in incremento dei cloruri valuate dal test non parametrico di Mann Kendall sono significative con $p = 0,0008 \ll 0,05$. Risultato confermato anche dal test parametrico della regressione che ottiene una $p = 0,0004 \ll 0,05$.

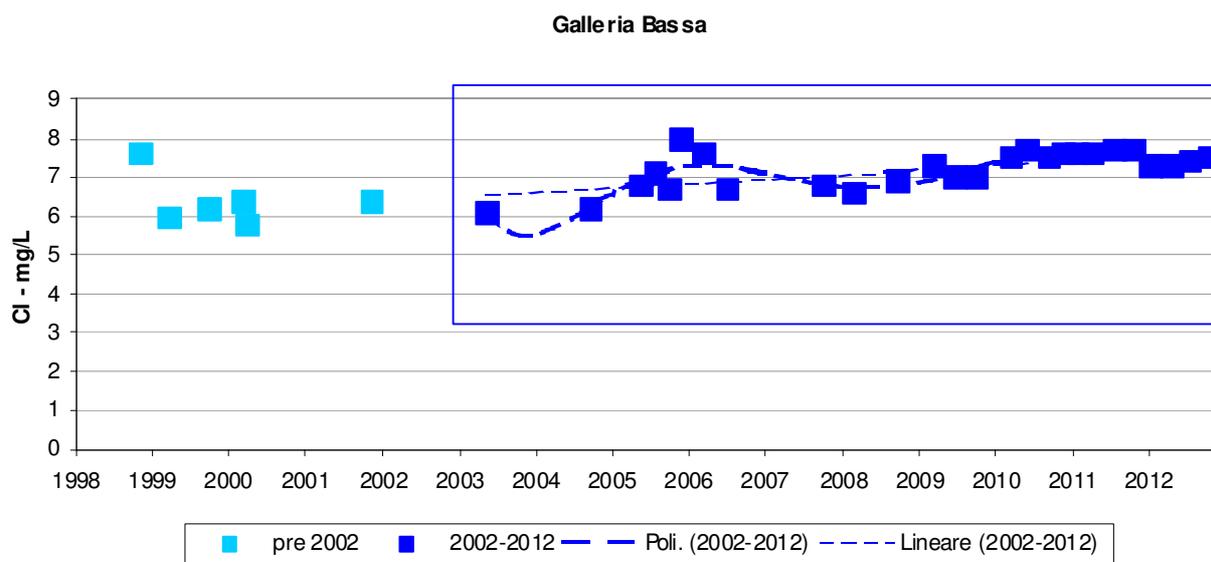


Figura 7 – cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

4.2 MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA

Arsenico

La serie storica si compone di 39 prelievi nel periodo da novembre 1998 a ottobre 2012. L'elaborazione dei 33 dati del periodo 2002-2012 restituisce una popolazione di dati che non è distribuita normalmente, anche la trasformazione logaritmica non risulta distribuita normalmente. Il valore mediano corrisponde a 9,0 µg/L, la variabilità è ridotta (CV 5%).

Tabella 7

SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA					
data	As µg/L	data	As µg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
05/11/98	15	26/02/08	9	NumObs	33
23/03/99	3,8	29/09/08	8,8	Minimum	7,8
29/09/99	2,4	09/01/09	8,6	Maximum	10
22/03/00	8,5	23/03/09	8,8	Mean	9,145
12/03/01	5,7	24/06/09	7,8	Median	9
07/11/01	2,2	09/10/09	9,7	Variance	0,242
28/11/02	9,3	22/12/09	9	SD	0,492
14/05/03	9	23/03/10	9,5	MAD/0.675	0,297
30/10/03	8,9	07/06/10	8,9	Skewness	0,0554
16/04/04	9	14/09/10	9,3	Kurtosis	0,902
17/05/05	10	29/11/10	9,3	CV	0,0538
22/07/05	10	03/02/11	9,6	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
28/09/05	8,4	13/04/11	8,8	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
30/11/05	9,5	28/07/11	9,4		
02/02/06	8,9	28/10/11	9,2		
09/03/06	10	16/01/12	9,3		
05/07/06	9,3	26/04/12	9,4		
16/11/06	9,4	19/07/12	9,9		
03/04/07	8,8	29/10/12	9,3		
10/10/07	9,1				

Assenza di trend. Le probabilità per un trend in diminuzione valutate dal test non parametrico di Mann Kendall, non sono significative; la probabilità $p = 0,417$, risulta notevolmente superiore a $p = 0,05$ e in tal modo non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla. Non applicabile il test parametrico della regressione.

Galleria Alta

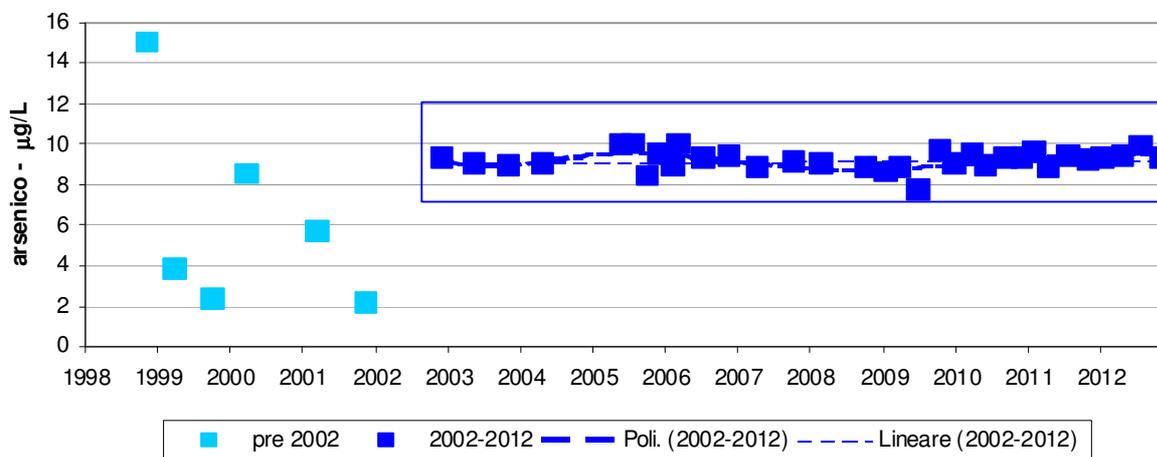


Figura 8– arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

Boro

La serie storica è composta da 36 prelievi nel periodo da marzo 1999 ad ottobre 2012. I dati 2002-2012 sono 33 e si presentano distribuiti normalmente intorno al valore medio di 68,9 $\mu\text{g/L}$ con variabilità è elevata (CV 17%)..

Tabella 8

SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA					
data	B $\mu\text{g/L}$	data	B $\mu\text{g/L}$	Statistica descrittiva	2002-2012
23/03/99	50	24/06/09	61	NumObs	33
22/03/00	58	09/10/09	79	Minimum	40
12/03/01	103	22/12/09	84	Maximum	94
14/05/03	50	09/03/10	71	Mean	68,97
23/09/04	80	07/06/10	73	Median	70
17/05/05	74	14/09/10	69	Variance	140,2
22/07/05	95	29/11/10	71	SD	11,84
28/09/05	93	03/02/11	75	MAD/0.675	14,83
01/12/05	76	13/04/11	68	Skewness	-0,331
09/03/06	53	28/07/11	70	Kurtosis	-0,0467
14/06/07	55	28/10/11	60	CV	0,172
09/10/07	74	29/10/12	70	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
26/02/08	83	19/07/12	40	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
29/09/08	70	26/04/12	60		
09/01/09	52	16/01/12	70		
23/03/09	50				

Assenza di trend. Le probabilità per un trend in decremento valuate dal test non parametrico di Mann Kendall non sono significative, risultando $p = 0,214 > 0,05$. La statistica parametrica della regressione, verificata la normalità dei residui, conferma una probabilità $p = 0,463 \gg 0,05$.

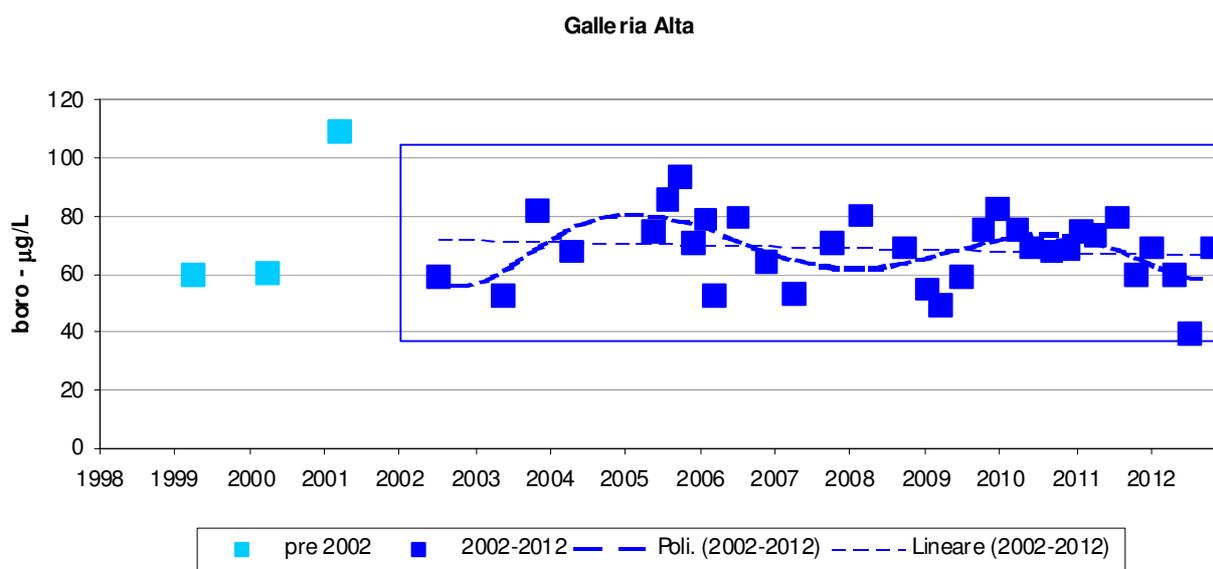


Figura 9 – boro, andamento dei valori e linee di tendenza

Conducibilità

La series torica si compone di 39 dati nel periodo da novembre 1998 ad ottobre 2012. Nel periodo 2002-2012 i 33 dati non sono distribuiti normalmente anche escludendo un valore outlier. Il valore mediano è 88 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con variabilità contenuta (CV 10 %).

Tabella 9

SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA					
data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	Statistica descrittiva	2002-2012
05/11/98	80	26/02/08	97	NumObs	33
23/03/98	103	29/09/08	98	Minimum	80
29/09/99	99	09/01/09	106	Maximum	119
22/03/00	81	23/03/09	87	Mean	91,92
22/03/01	99	24/06/09	88	Median	88
07/11/01	103	09/10/09	111	Variance	75,05
28/11/02	95,7	22/12/09	100	SD	8,663
14/05/03	88,7	23/03/10	95	MAD/0.675	4,151
30/10/03	80	07/06/10	96	Skewness	1,427
16/04/04	86	14/09/10	86	Kurtosis	2,002
17/05/05	86	29/11/10	87	CV	0,0942
22/07/05	93	03/02/11	85,2	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
28/09/05	91	13/04/11	86	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
30/11/05	88,9	28/07/11	85,3		
02/02/06	119*	28/10/11	87,7		
09/03/06	82	16/01/12	86		
05/07/06	87	26/04/12	87		
16/11/06	99	19/07/12	86		
03/04/07	91	29/10/12	87		
10/10/07	105				

Assenza di trend. Le probabilità per un trend in diminuzione valutate dal test non parametrico di Mann Kendall sono non significative con $p = 0,129 > 0,05$. Non applicabile il test della regressione.

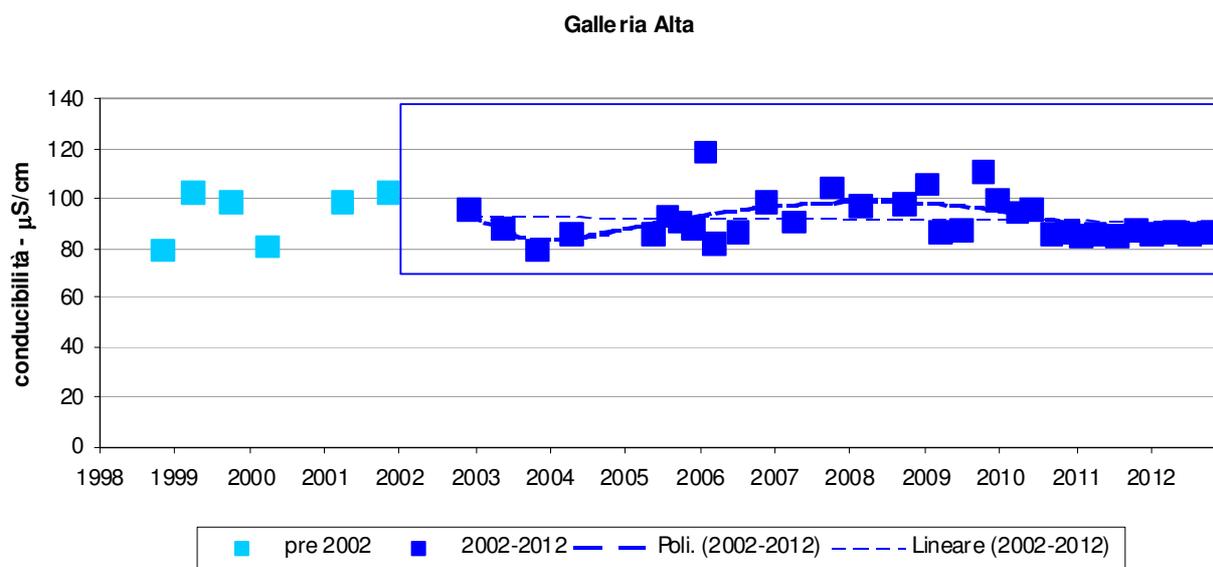


Figura 10– conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

La serie storica si compone di 40 prelievi nel periodo da novembre 1998 ad ottobre 2012. Nel periodo 2002-2012 i 34 dati, si presentano distribuiti normalmente, il valore medio corrisponde a 7,1 con una bassa variabilità (CV 5 %), non sono presenti valori anomali.

Tabella 10

SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2012
05/11/98	7,1	10/10/07	7,2	NumObs	34
23/03/99	8,1	26/02/08	7,1	Minimum	6,5
29/09/99	7,8	29/09/08	6,6	Maximum	8
22/03/00	7,3	09/01/09	7,7	Mean	7,077
12/03/01	7,4	23/03/09	6,9	Median	7
07/11/01	7,4	24/06/09	6,52	Variance	0,125
09/07/02	8	09/10/09	7,5	SD	0,353
28/11/02	7	22/12/09	7,8	MAD/0.675	0,297
14/05/03	6,97	23/03/10	6,7	Skewness	0,733
30/10/03	7,38	07/06/10	6,5	Kurtosis	0,506
16/04/04	7,14	14/09/10	6,95	CV	0,0499
17/05/05	7,1	29/11/10	6,96	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
22/07/05	7,2	03/02/11	6,89	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
28/09/05	6,7	13/04/11	6,97		
30/11/05	6,93	28/07/11	6,96		
02/02/06	7,4	28/10/11	6,99		
09/03/06	6,8	16/01/12	7		
05/07/06	7,6	26/04/12	7,2		
16/11/06	7	19/07/12	6,65		
03/04/07	7,3	29/10/12	7		

Assenza di Trend. Le probabilità per un trend in decremento dei valori del pH valuate secondo il test non parametrico di Mann Kendall, seppure al limite, non sono significative risultando $p = 0,08 > 0,05$. Risultato che è confermato anche dalla statistica parametrica della regressione che ottiene una $p = 0,0696 > 0,05$.

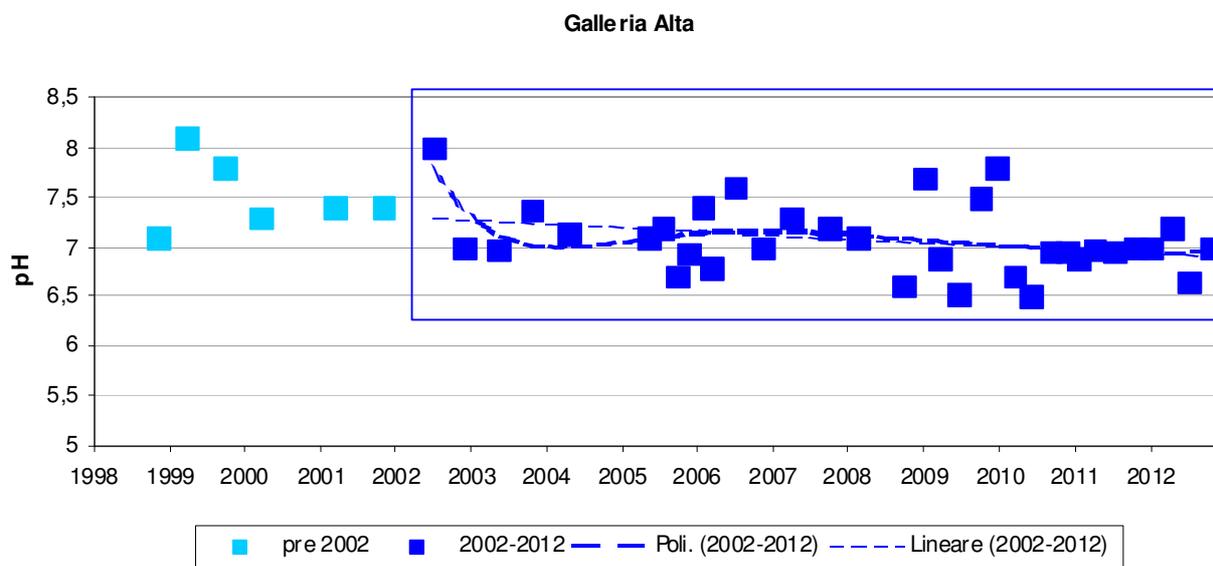


Figura 11– pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

La serie storica si compone di 40 prelievi nel periodo da novembre 1998 ad ottobre 2012. Nel periodo 2002-2012 i 34 dati, si presentano distribuiti normalmente con valore medio di 3,5 mg/L e variabilità contenuta (CV 14%). Presente un valore anomalo indicato in tabella con un asterisco.

Tabella 11

SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA					
data	SO ₄ mg/L	data	SO ₄ mg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
05/11/98	3,2	10/10/07	2,4	NumObs	34
23/03/99	3,4	26/02/08	3,2	Minimum	2,4
29/09/99	3,8	29/09/08	3,9	Maximum	5,2
22/03/00	3,7	09/01/09	3,6	Mean	3,515
22/03/01	3,2	23/03/09	3,9	Median	3,45
07/11/01	3,4	24/06/09	4,1	Variance	0,25
09/07/02	3	09/10/09	3,7	SD	0,5
28/11/02	3,4	22/12/09	4	MAD/0.675	0,371
14/05/03	3	23/03/10	4,3	Skewness	0,822
30/10/03	3,3	07/06/10	3,2	Kurtosis	3,207
16/04/04	3,2	14/09/10	2,8	CV	0,142
17/05/05	3,4	29/11/10	2,7	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
22/07/05	5,2*	03/02/11	3,5	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
28/09/05	3,6	13/04/11	3,8		
30/11/05	3,4	28/07/11	3,8		
02/02/06	4	28/10/11	3,4		
09/03/06	3,5	16/01/12	3,3		
05/07/06	3,5	26/04/12	3,5		
16/11/06	3,7	19/07/12	3,4		
03/04/07	3,4	29/10/12	3,4		

Assenza di trend. Le probabilità per un trend in incremento valutate dal test non parametrico di Mann Kendall non sono significative, risultando $p = 0,241 \gg 0,05$. Risultato confermato anche dal test parametrico della regressione che, verificata la normalità dei residui, riporta una $p = 0,786 \gg 0,05$.

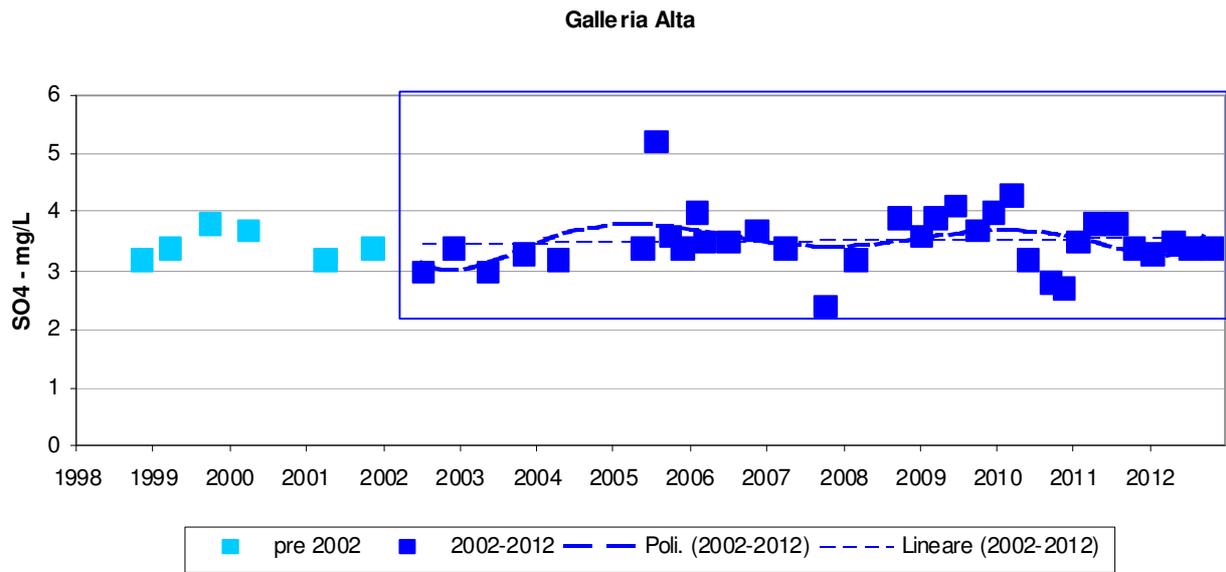


Figura 12– solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

Cloruri

La serie storica si compone di 40 prelievi nel periodo da novembre 1998 ad ottobre 2012. L'elaborazione dei dati 2002-2012 restituisce una popolazione di dati che non è distribuita normalmente, anche la trasformazione logaritmica non risulta distribuita normalmente. Il valore mediano corrisponde a 6,5 mg/L; la variabilità è contenuta (CV 10%). È presente un valore anomalo indicato nella tabella con un asterisco.

Tabella 12

SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
05/11/98	7,1	10/10/07	6,3	NumObs	34
23/03/99	5,6	26/02/08	6,2	Minimum	6
22/03/99	5,9	29/09/08	6,9	Maximum	9,7
22/03/00	5,3	09/01/09	6,4	Mean	6,603
12/03/01	5,9	23/03/09	6,5	Median	6,5
07/11/01	6	24/06/09	6,5	Variance	0,385
09/07/02	6	09/10/09	6,5	SD	0,621
28/11/02	6,2	22/12/09	9,7*	MAD/0.675	0,445
14/05/03	6	23/03/10	6,6	Skewness	3,898
30/10/03	6,2	07/06/10	6,8	Kurtosis	19,4
16/04/04	6,2	14/09/10	6,7	CV	0,094
17/05/05	6,5	29/11/10	6,6	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
22/07/05	6,6	03/02/11	6,7	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
28/09/05	6,3	13/04/11	6,9		
30/11/05	6,2	28/07/11	7		
02/02/06	6,2	28/10/11	7		
09/03/06	6,2	16/01/12	6,9		
05/07/06	6,2	26/04/12	6,6		
16/11/06	6,5	19/07/12	6,9		
03/04/07	6,6	29/10/12	6,9		

Trend in incremento. Le probabilità per un trend in incremento valutate dal test non parametrico di Mann Kendall sono molto significative, la probabilità $p = 8,5E-8$, risulta notevolmente inferiore a $p = 0,05$ ed in tal modo è possibile rifiutare l'ipotesi nulla. Risultato che è confermato dalla statistica parametrica della regressione che fornisce una $p = 7,8 E-10 \ll 0,05$ per un trend in incremento, comunque debole, di $0,08 \text{ mg/L*anno}$.

Galleria Alta

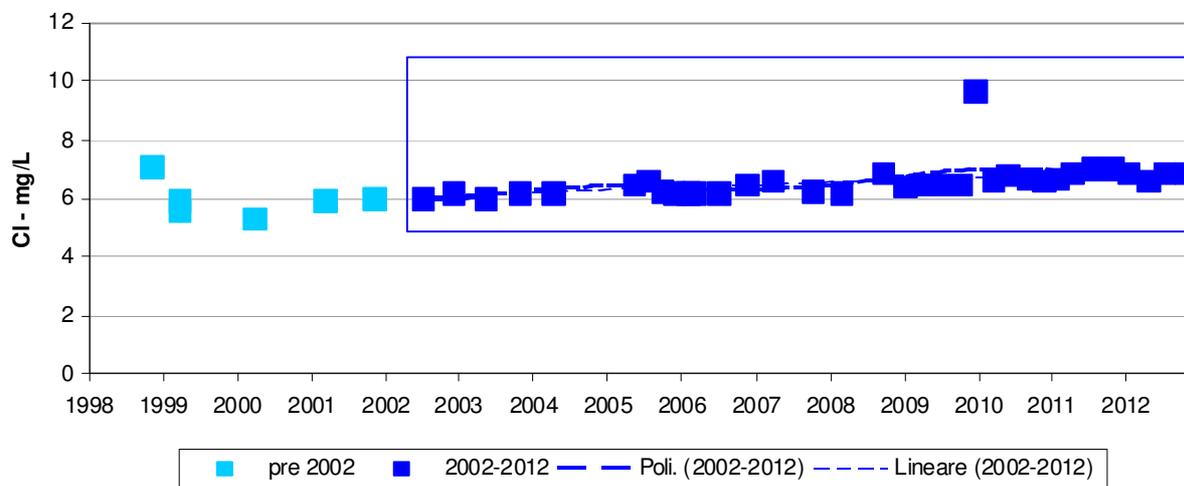


Figura 13 – cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

4.3 MONITORAGGIO SORGENTE ENTE – ARCIDOSO

Arsenico

La serie storica si compone di 31 prelievi nel periodo tra settembre 1998 ed ottobre 2012. Nel periodo 2002-2012 i 25 dati, mostrano una distribuzione non normale anche escludendo l'outlier di 13,4. La mediana corrisponde a 11,0 µg/L, la variabilità non è elevata (CV 6 %).

Tabella 13

SORGENTE ENTE – ARCIDOSO					
data	As µg/L	data	As µg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
03/09/98	17	24/06/09	11	NumObs	25
28/04/99	1,1	09/10/09	11	Minimum	10
09/07/02	12	22/12/09	12	Maximum	13,4
28/11/02	12	09/03/10	11,9	Mean	11,38
14/05/03	13	07/06/10	11	Median	11
23/10/03	11	14/09/10	11	Variance	0,517
20/07/04	13,4*	29/11/10	11	SD	0,719
17/05/05	12	03/02/11	12	MAD/0.675	0,445
02/02/06	11	13/04/11	11	Skewness	0,792
15/11/06	10,7	28/07/11	10	Kurtosis	1,162
03/04/07	10,6	28/10/11	11	CV	0,0632
09/10/07	12	16/01/12	11	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
26/02/08	11,7	26/04/12	12	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
29/09/08	12,3	19/07/12	11		
09/01/09	10,9	29/10/12	11		
23/03/09	12				

Trend in decremento. Le probabilità per un trend in decremento, valutate tramite il test non parametrico di Mann Kendall, non sono significative; la probabilità $p = 0,144$ è superiore a $p = 0,05$ e pertanto non si rifiuta l'ipotesi nulla. La statistica parametrica della regressione, verificata la normalità dei residui, è invece in grado di risolvere un trend in decremento significativo di $-0,125 \mu\text{g/L} \cdot \text{anno}$ con probabilità $p = 0,048 < 0,05$.

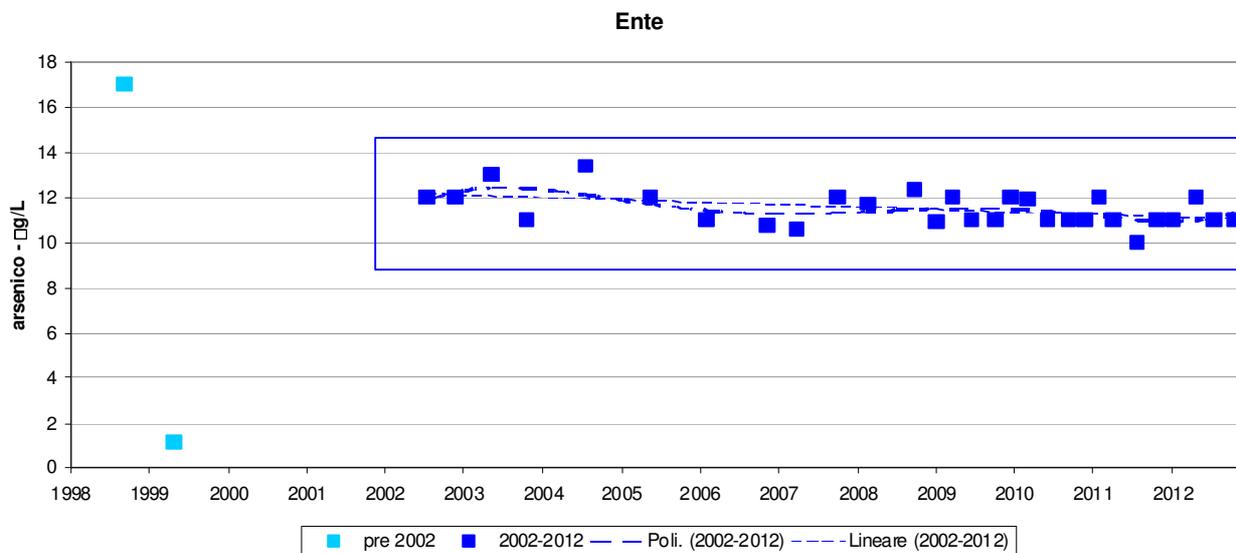


Figura 14 - arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

Boro

La serie storica si compone di 30 prelievi nel periodo da settembre 1998 a ottobre 2012. Nel periodo 2002-2012 i 28 dati sono distribuiti normalmente con media 72,7 µg/L e discreta variabilità (CV 16 %).

Tabella 14

SORGENTE ENTE – ARCIDOSO					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
03/09/98	47	24/06/09	69	NumObs	28
28/04/99	31	09/10/09	84	Minimum	40
09/07/02	64	22/12/09	82	Maximum	90
14/05/03	60	23/03/10	78	Mean	72,68
23/10/03	90	07/06/10	76	Median	76
20/07/04	87	14/09/10	76	Variance	139,3
17/05/05	74	29/11/10	74	SD	11,8
02/02/06	71	03/02/11	76	MAD/0.675	8,895
16/11/06	60	13/04/11	76	Skewness	-0,973
03/04/07	49	28/07/11	80	Kurtosis	0,978
10/10/07	83	28/10/11	70	CV	0,162
26/02/08	89	16/01/12	80	Outlier (Rosner)	NO
29/09/08	78	26/04/12	70	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
09/01/09	60	19/07/12	40		
23/03/09	59	29/10/12	80		

Assenza di trend. Le probabilità per un trend in diminuzione del boro, valutate dal test non parametrico di Mann Kendall, non sono significative, con $p = 0,453 \gg 0,05$. Il test parametrico di regressione, verificata la normalità dei residui, conferma una probabilità non significativa per il decremento con $p = 0,991 \gg 0,05$.

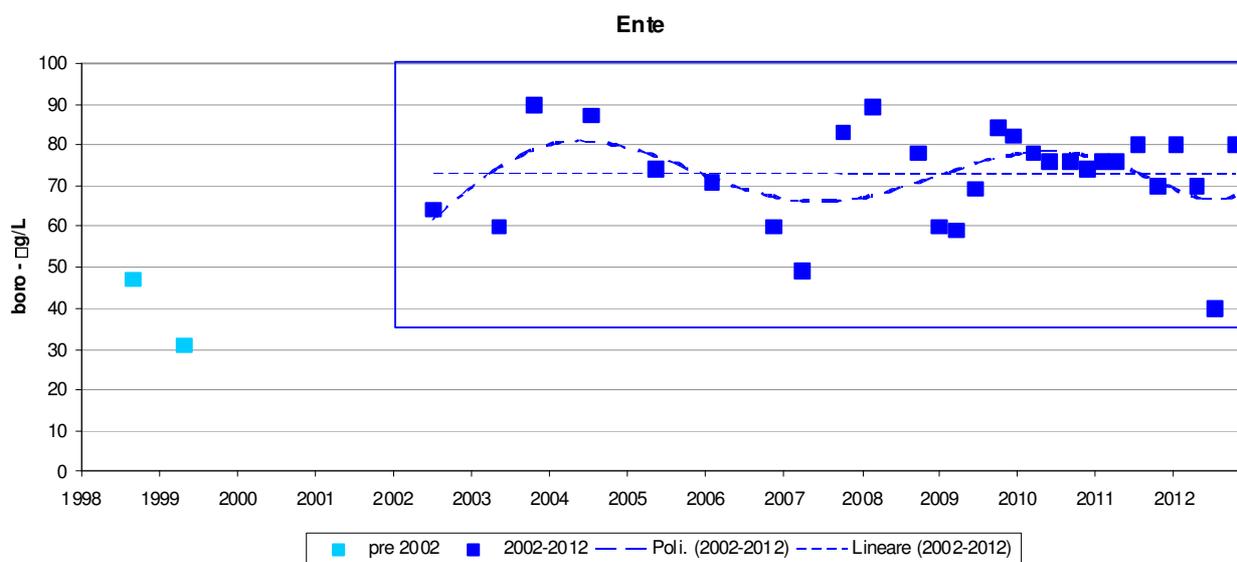


Figura 15 - boro, andamento dei valori e linee di tendenza

Conducibilità

La serie storica si compone di 31 prelievi nel periodo da settembre 1998 ad ottobre 2012. I 29 dati del periodo 2002- 2012 hanno distribuzione normale con valore medio 98 $\mu\text{S/cm}$ e variabilità modesta (CV 12%).

Tabella 15

SORGENTE ENTE – ARCIDOSSO					
data	Cond $\mu\text{S/cm}$	data	Cond $\mu\text{S/cm}$	Statistica descrittiva 2002-2012	
03/09/98	85	24/06/09	95	NumObs	29
28/04/99	105	09/10/09	101	Minimum	76
09/07/02	76	22/12/09	108	Maximum	125
28/11/02	76	09/03/10	103	Mean	97,96
14/05/03	117	07/06/10	103	Median	95
23/10/03	91	14/09/10	91	Variance	131
20/07/04	111	29/11/10	94	SD	11,44
17/05/05	96	03/02/11	90,9	MAD/0.675	8,895
02/02/06	106	13/04/11	91,5	Skewness	0,235
16/11/06	102	28/07/11	91	Kurtosis	0,293
03/04/07	125	28/10/11	92,3	CV	0,117
09/10/07	114	16/01/12	93	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
26/02/08	80	26/04/12	96	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
29/09/08	102	19/07/12	93		
09/01/09	113	29/10/12	95		
23/03/09	94				

Assenza di trend. Nel periodo considerato le probabilità per un trend in decremento della conducibilità valutate tramite il test non parametrico di Mann Kendall non sono significative, con $p = 0,142 > 0,05$. Risultato confermato anche dalla statistica parametrica della regressione che, verificata la normalità dei residui, fornisce una $p = 0,833 >> 0,05$.

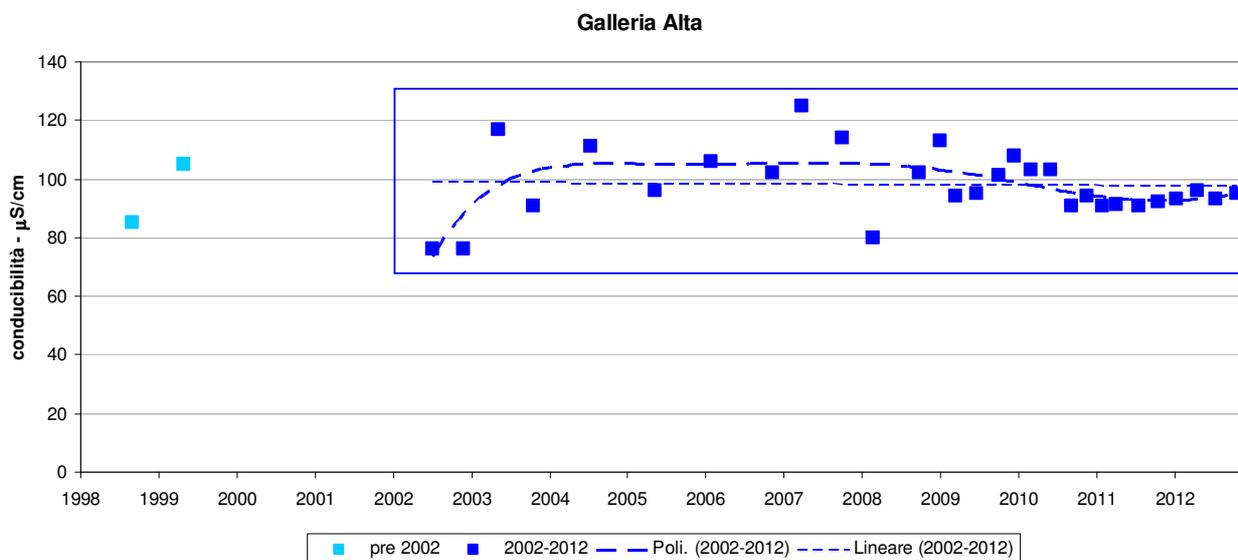


Figura 16 - conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

La serie storica si compone di 30 prelievi nel periodo da settembre 1998 a ottobre 2012. I dati 2002-2012 sono 28, distribuiti normalmente, con valore medio 7,3 e bassa variabilità (CV 5 %).

Tabella 16

SORGENTE ENTE – ARCIDOSO					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2012
03/09/98	7,2	24/06/09	6,9	NumObs	28
28/04/99	8,3	09/10/09	7,7	Minimum	6,6
09/07/02	8	22/12/09	7,8	Maximum	8
28/11/02	8	09/03/10	7,1	Mean	7,345
14/05/03	7	07/06/10	6,6	Median	7,3
23/10/03	8	14/09/10	7,3	Variance	0,127
17/05/05	7,2	29/11/10	7,3	SD	0,356
02/02/06	7,3	03/02/11	7,3	MAD/0.675	0,297
15/11/06	7,2	13/04/11	7,3	Skewness	0,262
03/04/07	7,5	28/07/11	7,3	Kurtosis	-0,093
09/10/07	7,5	28/10/11	7,2	CV	0,0484
26/02/08	7,4	16/01/12	7,3	Outlier (Rosner)	NO
29/09/08	6,8	26/04/12	7,5	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
09/01/09	7,8	19/07/12	7,05		
23/03/09	7,3	29/10/12	7		

Trend in decremento. Le probabilità del test non parametrico di Mann Kendall per un trend in decremento sono significative, con $p = 0,04 < 0,05$. Risultato confermato dalla statistica parametrica della regressione che, valutata la normalità dei residui, riporta una $p = 0,0201 < 0,05$ per un trend in decremento di 0,05 unità di pH/*anno.

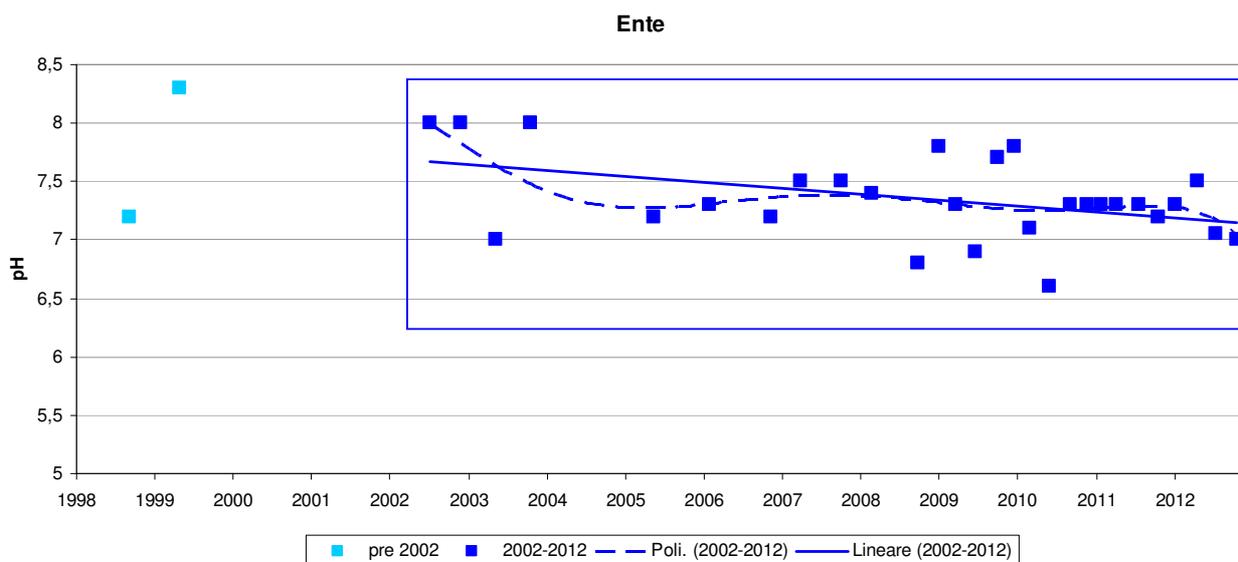


Figura 17- pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

La serie storica è composta da 31 prelievi nel periodo da settembre 1998 a ottobre 2012. La serie 2002-2012 è composta da 29 dati che non rispettano la distribuzione normale, il valore mediano è 2,8 mg/L la variabilità elevata (CV 40%). Con l'esclusione dell'unico valore outlier (8,7) la distribuzione risulta normale.

Tabella 17

SORGENTE ENTE – ARCIDOSSO					
data	SO ₄ mg/L	data	SO ₄ mg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
03/09/98	2,3	24/06/09	2,9	NumObs	29
28/04/99	3,3	09/10/09	2,7	Minimum	1,7
09/07/02	3	22/12/09	2,9	Maximum	8,7
28/11/02	3	09/03/10	3	Mean	2,966
14/05/03	3	07/06/10	2	Median	2,8
23/10/03	3	14/09/10	2,2	Variance	1,434
20/07/04	2,7	29/11/10	1,9	SD	1,198
17/05/05	3,6	03/02/11	2,5	MAD/0.675	0,297
02/02/06	3,9	13/04/11	2,7	Skewness	4,116
15/11/06	3,3	28/07/11	2,7	Kurtosis	20,05
03/04/07	3,1	28/10/11	2,8	CV	0,404
09/10/07	1,7	16/01/12	2,4	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
26/02/08	2,4	26/04/12	2,7	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)
29/09/08	2,8	19/07/12	8,7*		
09/01/09	3,1	29/10/12	2,4		
23/03/09	2,9				

Trend in decremento. Nel periodo considerato la concentrazione di solfati nel periodo 2002-2012 analizzata con il test non parametrico di Mann Kendall risulta in decrescita significativa con $p = 0,0123 < 0,05$. Il risultato è confermato dalla statistica parametrica della regressione con esclusione del valore outlier risultando per un trend in decremento di $0,07 \text{ mg/L*anno}$ una $p = 0,0121 < 0,05$.

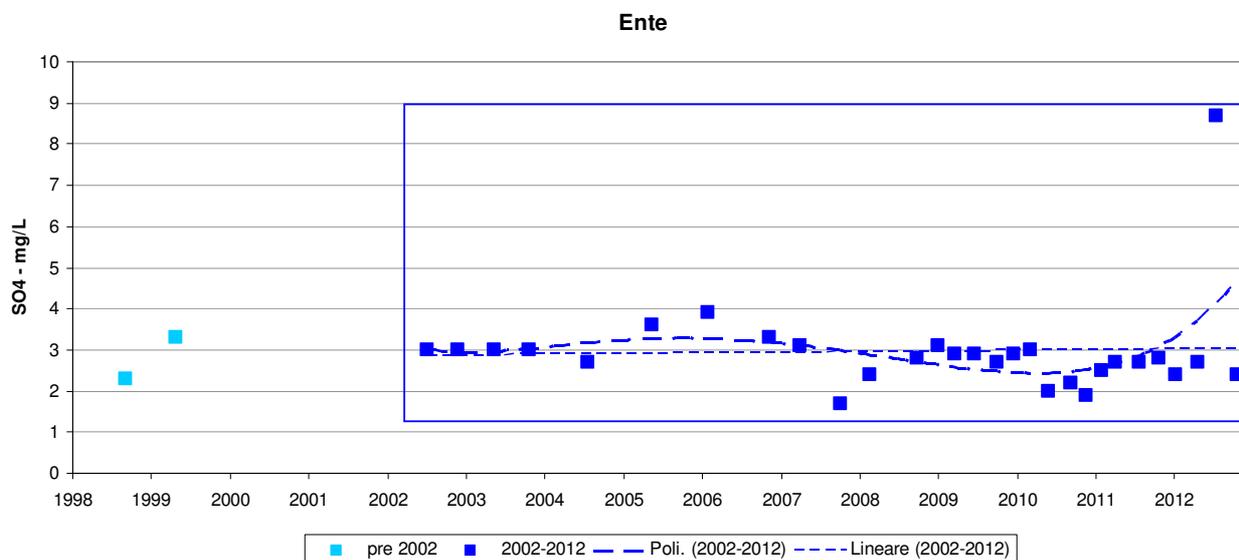


Figura 18- solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

Cloruri

La serie storica è composta da 31 prelievi tra settembre 1998 e ottobre 2012. Nel periodo 2002-2012 sono disponibili 29 dati, la distribuzione non risulta normale. La mediana corrisponde a 7,2 mg/L, con una variabilità elevata (CV 18 %). Sono presenti tre outlier rappresentati in tabella con un asterisco.

Tabella 18

SORGENTE ENTE – ARCIDOSO					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva 2002-2012	
03/09/98	7,6	24/06/09	7	NumObs	29
28/04/99	6	09/10/09	7,1	Minimum	6
09/07/02	7	22/12/09	14*	Maximum	14
28/11/02	7	09/03/10	7,2	Mean	7,483
14/05/03	6*	07/06/10	7,2	Median	7,2
23/10/03	8	14/09/10	7,2	Variance	1,781
20/07/04	6,9	29/11/10	7,5	SD	1,334
17/05/05	7,6	03/02/11	7,1	MAD/0.675	0,297
02/02/06	7,4	13/04/11	7,2	Skewness	4,43
15/11/06	7,6	28/07/11	7,6	Kurtosis	21,95
03/04/07	7,5	28/10/11	8,8*	CV	0,178
09/10/07	7	16/01/12	7,2	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
26/02/08	6,7	26/04/12	7,1	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
29/09/08	7,2	19/07/12	7,3		
09/01/09	7,1	29/10/12	7,4		
23/03/09	7,1				

Trend in incremento. Nel periodo considerato le probabilità per un trend in incremento valutate dalla statistica non parametrica di Mann Kendalla risultano, seppur al limite, significative con $p = 0,0495 < 0,05$. La statistica parametrica della regressione non è applicabile, anche escludendo i valori outlier, verificata la non normalità dei residui..

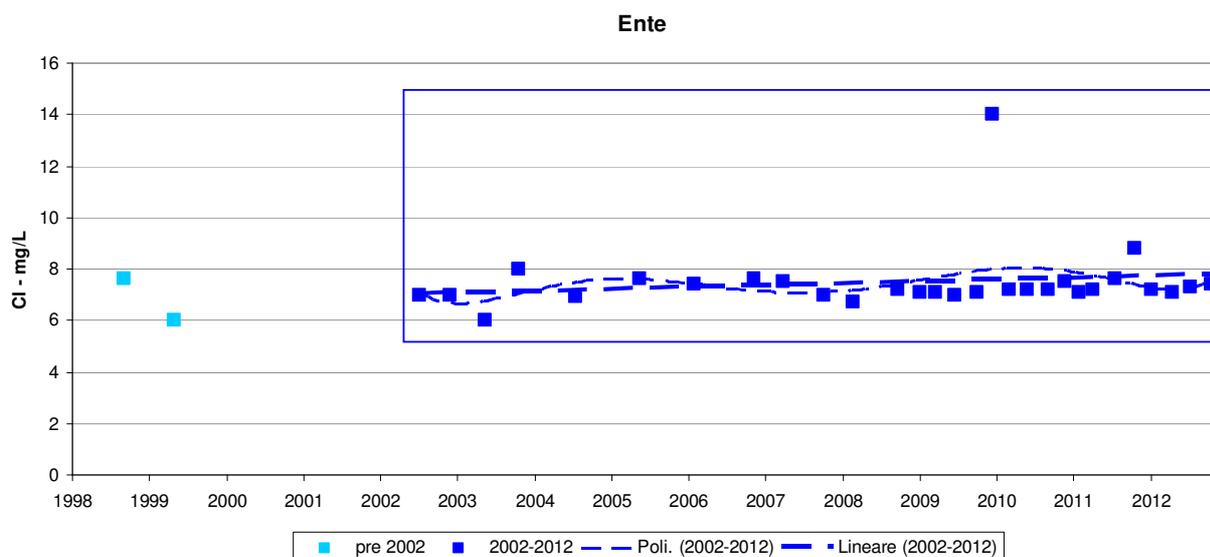


Figura 19- cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

4.4 MONITORAGGIO SORGENTE BURLANA - SEGGIANO

Si premette che i prelievi eseguiti nelle date 29/09/2008, 09/01/2009, 23/03/2009, 24/06/2009 sono stati effettuati, erroneamente, su un punto di una condotta a valle della sorgente Burlana dove le acque non appartengono alla sorgente da controllare. Per questo motivo i risultati analitici conseguenti ai prelievi eseguiti nelle suddette date non sono stati presi in considerazione e sono stati rimossi dalle tabelle.

Arsenico

La serie storica è composta da 24 prelievi nel periodo 2002-2012; i dati non sono distribuiti normalmente con valore mediano di 556 µg/L e una variabilità elevata (CV 18%). E' presente un valore outlier, evidenziato in tabella con un asterisco; con la sua esclusione la distribuzione risulta normale.

Tabella 19

SORGENTE BURLANA - SEGGIANO					
data	As µg/L	data	As µg/L	Statistica descrittiva 2002-2012	
09/07/02	6	09/03/10	5,6	NumObs	24
24/11/02	6	07/06/10	5,3	Minimum	4,9
22/05/03	5	14/09/10	5,4	Maximum	10,3
23/10/03	5	29/11/10	5,4	Mean	5,679
17/05/05	6,1	03/02/11	5,4	Median	5,5
02/02/06	5,6	13/04/11	4,9	Variance	1,064
15/11/06	10,3*	28/07/11	5,2	SD	1,032
03/04/07	5,5	28/10/11	5,1	MAD/0.675	0,297
09/10/07	5,6	16/01/12	5,5	Skewness	4,199
26/02/08	5,6	26/04/12	5,5	Kurtosis	19,34
09/10/09	5,7	19/07/12	5,7	CV	0,182
22/12/09	5,6	29/10/12	5,3	Outlier (Rosner)	SI
				Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)

Trend in decremento. Il trend calcolato secondo la statistica non parametrica (test di Mann Kendall) fornisce una probabilità per un trend in decremento significativa, con $p = 0,027 < 0,05$. Il test parametrico di regressione, verificata la normalità dei residui con l'esclusione del valore outlier, non conferma il trend risultando $p = 0,139$ comunque superiore a 0,05.

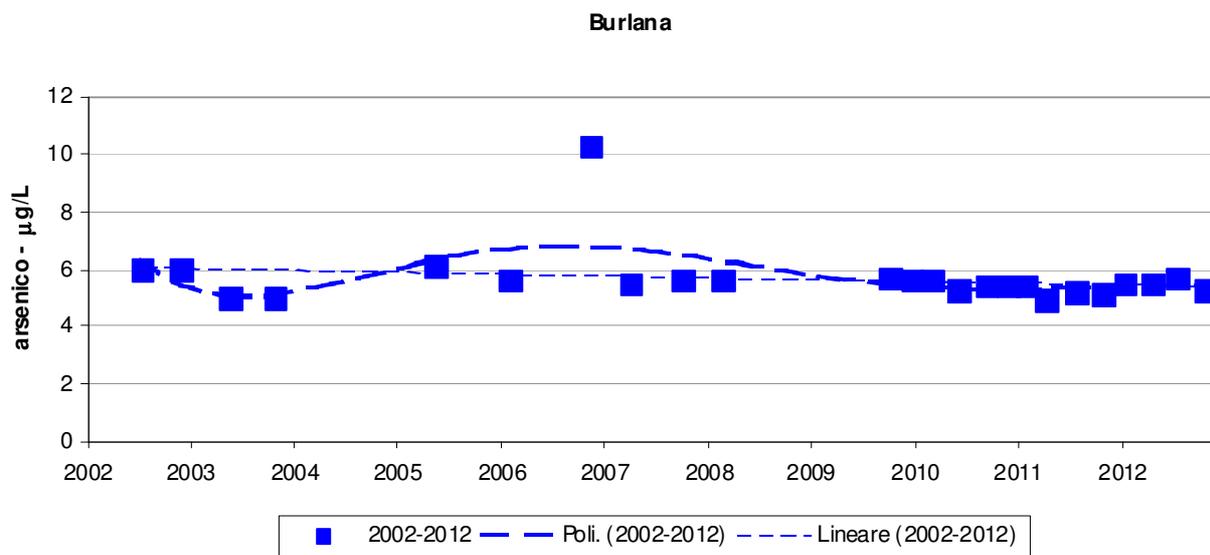


Figura 20 - arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

Boro

La serie storica è composta da 23 prelievi nel periodo da luglio 2002 a ottobre 2012; non sono distribuiti normalmente presentano un valore mediano di 68 µg/L e una discreta variabilità (CV 17%). E' presente un valore outlier la cui esclusione riconduce la serie alla normalità.

Tabella 20

SORGENTE BURLANA – SEGGIANO					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva 2002-2012	
09/07/02	59	07/06/10	64	NumObs	23
22/05/03	89	14/09/10	65	Minimum	30
23/10/03	80	29/11/10	59	Maximum	89
17/05/05	68	03/02/11	65	Mean	66,26
02/02/06	70	13/04/11	64	Median	68
15/11/06	69	28/07/11	70	Variance	133,4
03/04/07	48	28/10/11	60	SD	11,55
09/10/07	71	16/01/12	70	MAD/0.675	5,93
26/02/08	80	26/04/12	60	Skewness	-1,19
09/10/09	68	19/07/12	30*	Kurtosis	3,923
22/12/09	76	29/10/12	70	CV	0,174
09/03/10	69			Outlier (Rosner)	SI
				Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI*)

Trend in decremento. Le probabilità per un trend in decremento valutate dalla statistica non parametrica di Mann Kendall risultano significative, con $p = 0,042 < 0,05$. Non applicabile la statistica parametrica della regressione..

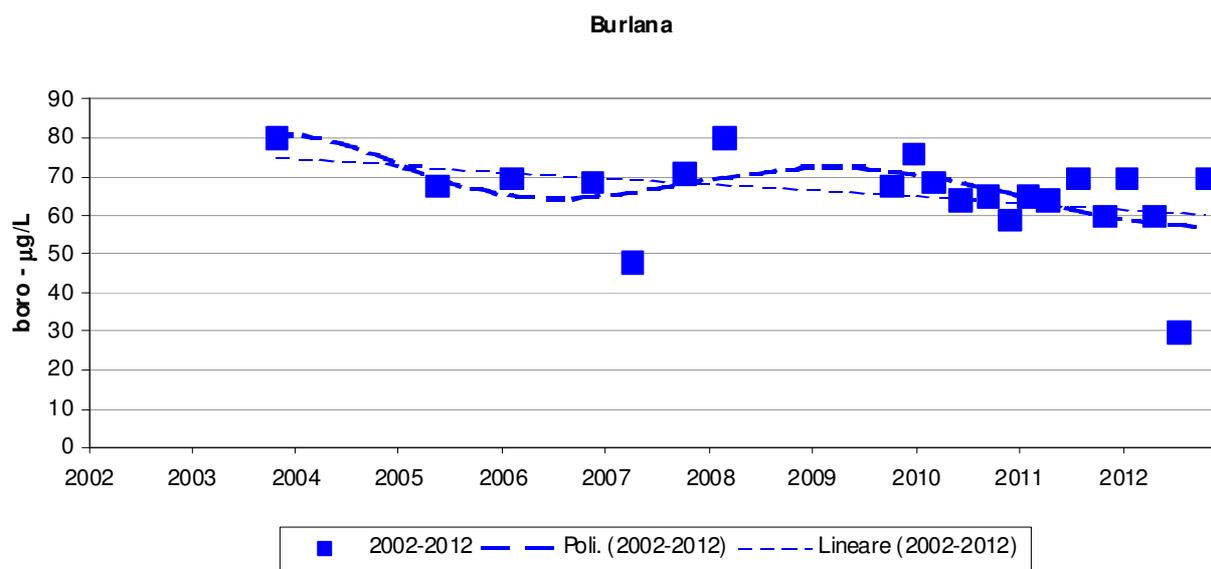


Figura 21- boro, andamento dei valori e linee di tendenza

Conducibilità

La serie storica è composta da 24 prelievi nel periodo da luglio 2002 a ottobre 2012; non sono distribuiti normalmente, presentano un valore mediano di 88 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e una variabilità elevata (CV 20%). E' presente un valore anomalo, evidenziato in tabella con un asterisco, con la sua esclusione la serie risulta lognormale.

Tabella 21

SORGENTE BURLANA – SEGGIANO					
data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	Statistica descrittiva 2002-2012	
09/07/02	83	09/03/10	93	NumObs	24
24/11/02	106	07/06/10	98	Minimum	72
22/05/03	100	14/09/10	84	Maximum	173
23/10/03	88	29/11/10	87	Mean	96,23
17/05/05	85	03/02/11	83	Median	88
02/02/06	104	13/04/11	86	Variance	383,9
15/11/06	111	28/07/11	87	SD	19,59
03/04/07	111	28/10/11	86	MAD/0.675	7,413
09/10/07	105	16/01/12	87	Skewness	2,761
26/02/08	72	26/04/12	92	Kurtosis	10,15
09/10/09	173	19/07/12	86,6	CV	0,204
22/12/09	114*	29/10/12	88	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
				Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI* log)

Assenza di trend. Le probabilità per un trend in decremento valutate dal test non parametrico di Mann Kendall non sono significative, con probabilità $p = 0,148 > 0,05$. Risultato confermato anche dal test parametrico della regressione, verificata la normalità dei residui con l'esclusione del valore outlier, che fornisce una $p = 0,189 > 0,05$.

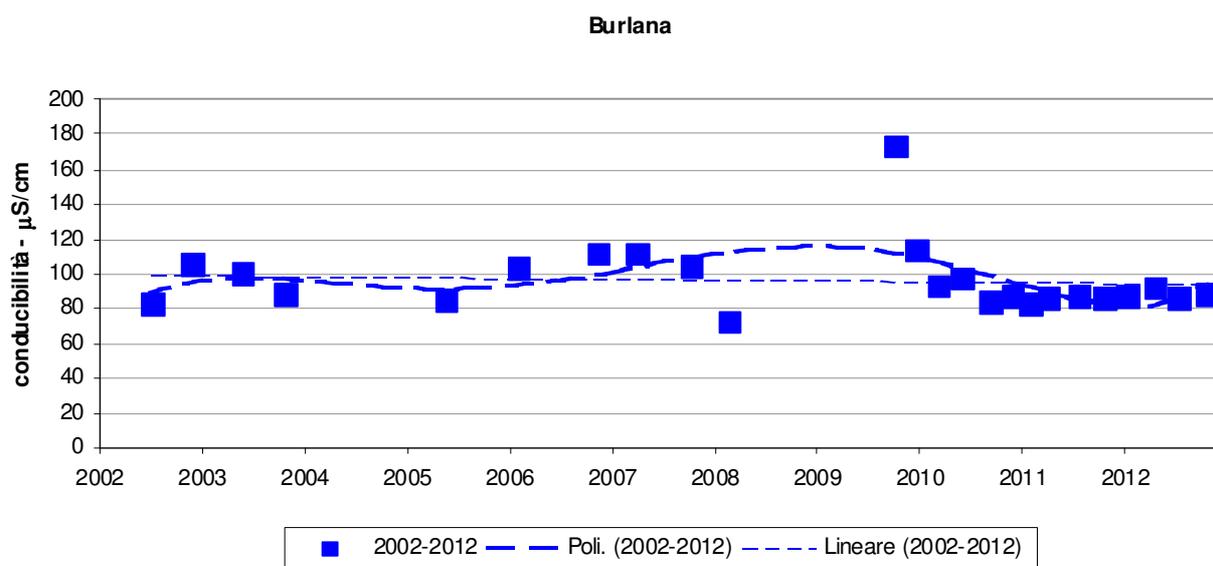


Figura 22- conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

La serie storica è composta da 24 prelievi nel periodo da luglio 2002 a ottobre 2012; sono distribuiti normalmente, presentano un valore medio di 7,0 e una variabilità molto contenuta (CV 4%).

Tabella 22

SORGENTE BURLANA – SEGGIANO					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva 2002-2012	
09/07/02	7	09/03/10	6,6	NumObs	24
24/11/02	7	07/06/10	6,8	Minimum	6,5
22/05/03	7	14/09/10	7	Maximum	7,7
23/10/03	7	29/11/10	6,5	Mean	6,985
17/05/05	7,3	03/02/11	6,5	Median	7
02/02/06	6,8	13/04/11	7,1	Variance	0,0981
15/11/06	7	28/07/11	7,1	SD	0,313
03/04/07	7,4	28/10/11	6,9	MAD/0.675	0,148
09/10/07	7	16/01/12	7	Skewness	0,392
26/02/08	7,1	26/04/12	7,1	Kurtosis	0,358
09/10/09	7,7	19/07/12	6,65	CV	0,0448
22/12/09	7,6	29/10/12	6,5	Outlier (Rosner)	NO
				Normalità (Shapiro-Wilk)	SI

Assenza di trend. Le probabilità per un trend in decremento, valutate dal test non parametrico di Mann Kendall, non sono significative, risultando $p = 0,126 > 0,05$. Risultato confermato anche dal test parametrico della regressione che riporta una $p = 0,2680 > 0,05$.

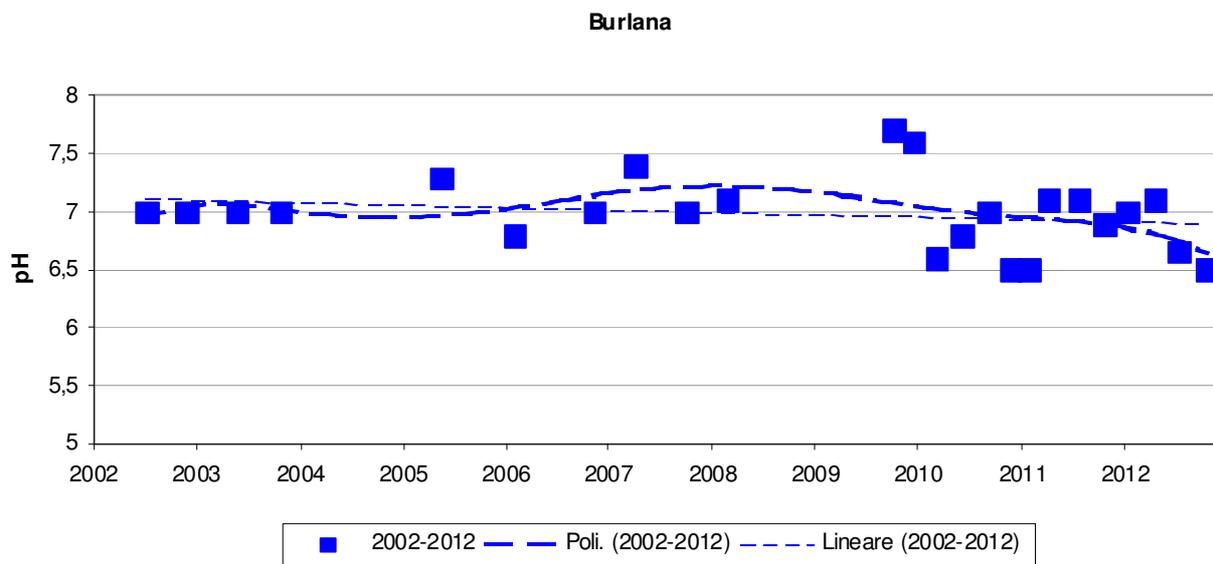


Figura 23- pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

La serie storica è composta da 24 prelievi nel periodo da luglio 2002 a ottobre 2012; sono distribuiti normalmente, presentano un valore medio di 3,3 mg/L e una variabilità elevata (CV 19%).

Tabella 23

SORGENTE BURLANA – SEGGIANO					
data	SO ₄ mg/L	data	SO ₄ mg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
09/07/02	3	09/03/10	4	NumObs	24
24/11/02	3	07/06/10	3,3	Minimum	1,8
22/05/03	5*	14/09/10	2,6	Maximum	5
23/10/03	3	29/11/10	2,6	Mean	3,279
17/05/05	3,2	03/02/11	3,3	Median	3,25
02/02/06	3,6	13/04/11	4,4	Variance	0,409
15/11/06	3,1	28/07/11	3,8	SD	0,639
03/04/07	3	28/10/11	3,3	MAD/0.675	0,371
09/10/07	1,8	16/01/12	3,6	Skewness	0,506
26/02/08	2,6	26/04/12	3,5	Kurtosis	2,038
09/10/09	3,4	19/07/12	3,2	CV	0,195
22/12/09	3,5	29/10/12	2,9	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
				Normalità (Shapiro-Wilk)	SI

Assenza di trend. Le probabilità per un trend in incremento valutate dal test non parametrico di Mann Kendall non sono significative, la $p = 0,258 > 0,05$. Risultato confermato dalla statistica non parametrica della regressione che riporta, ancora per un trend in incremento, una $p = 0,952 \gg 0,05$

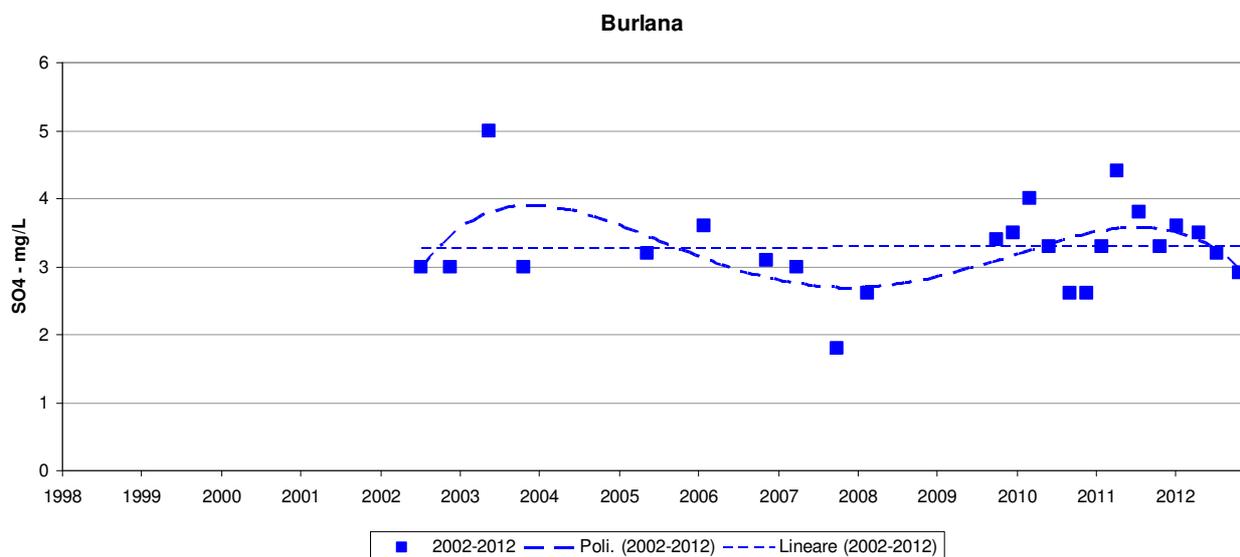


Figura 24 - solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

Cloruri

La serie storica è composta da 24 prelievi compresi dal luglio 2002 a ottobre 2012. Non sono distribuiti normalmente. Presentano un valore mediano di 7,7 mg/L e una variabilità elevata (CV 19%). E' presente un valore outlier.

Tabella 24

SORGENTE BURLANA – SEGGIANO					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva 2002-2012	
09/07/02	7	09/03/10	7,8	NumObs	24
24/11/02	7	07/06/10	8,2	Minimum	6,9
22/05/03	7	14/09/10	7,9	Maximum	15
23/10/03	7	29/11/10	7,6	Mean	7,929
17/05/05	7,9	03/02/11	7,6	Median	7,7
02/02/06	7,9	13/04/11	8	Variance	2,422
15/11/06	7,6	28/07/11	8,2	SD	1,556
03/04/07	7,5	28/10/11	8	MAD/0.675	0,371
09/10/07	7,4	16/01/12	8	Skewness	4,389
26/02/08	6,9	26/04/12	7,6	Kurtosis	20,66
09/10/09	7,8	19/07/12	7,7	CV	0,196
22/12/09	15*	29/10/12	7,7	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
				Normalità (Shapiro-Wilk)	NO

Trend in incremento. Le probabilità per un trend in incremento valutate dalla statistica non parametrica di Mann Kendall, sono significative, con $p = 0,0122$, $< 0,05$ è possibile rifiutare l'ipotesi nulla. Il risultato è confermato dalla statistica parametrica della regressione, escluso il valore outlier per la verifica della normalità dei residui, che riporta per un trend in incremento di $0,08 \text{ mg/L*anno}$ una $p = 2,8E-4 \ll 0,05$.

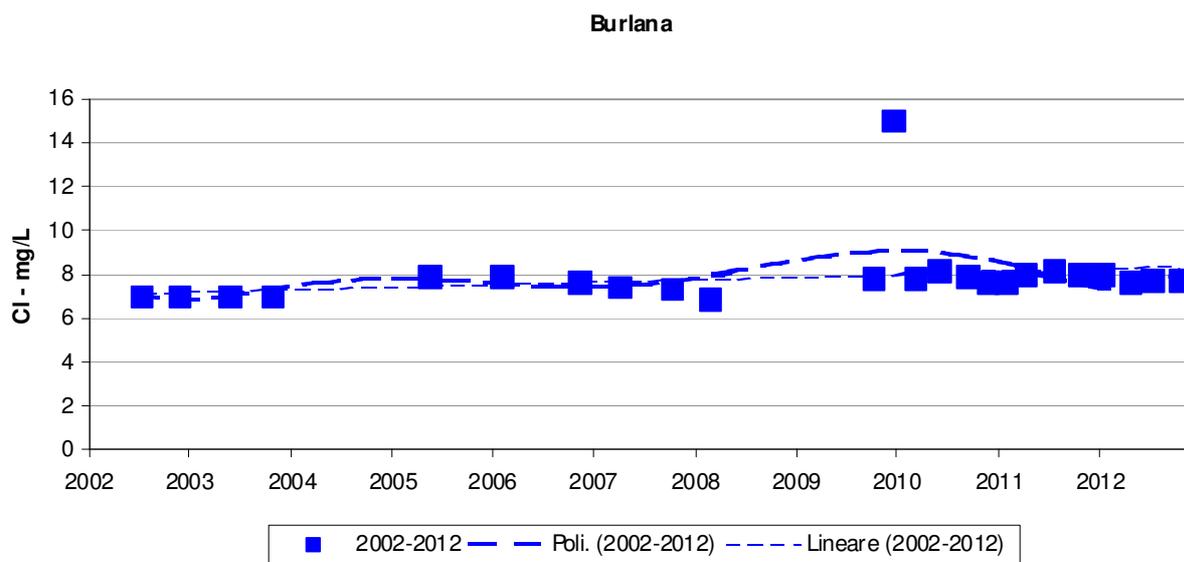


Figura 25 - cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

4.5 MONITORAGGIO SORGENTE CROGNOLO – CASTEL DEL PIANO

Arsenico

La serie storica è composta da 30 prelievi nel periodo da aprile 1999 a ottobre 2012. Nel periodo 2002-2012 i 28 dati non sono distribuiti normalmente con valore mediano di 12,0 µg/L e una variabilità contenuta (CV 7%). Sono presenti due valori anomali, evidenziati in tabella con un asterisco.

Tabella 25

SORGENTE CROGNOLO - CASTEL DEL PIANO					
data	As µg/L	data	As µg/L	Statistica descrittiva 2002-2012	
15/04/99	4,7	24/06/09	11	NumObs	28
29/12/99	6	09/10/09	13	Minimum	11
09/07/02	12	22/12/09	12	Maximum	15
11/12/02	12	09/03/10	11,9	Mean	12,21
22/05/02	12	07/06/10	12	Median	12
22/12/03	11*	14/09/10	12	Variance	0,677
22/07/05	14	29/11/10	12	SD	0,823
25/08/06	15*	03/02/11	12	MAD/0.675	0
15/11/06	12,1	13/04/11	12	Skewness	1,692
03/04/07	12	28/07/11	12	Kurtosis	4,59
09/10/07	13	28/10/11	12	CV	0,0674
26/02/08	12,6	16/01/12	12	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
29/09/08	12,3	26/04/12	12	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
09/01/09	11*	19/07/12	13		
23/03/09	11,9	29/10/12	12		

Assenza di Trend: Le probabilità per un trend in decremento valutate dal test non parametrico di Mann Kendall non sono significative con $p = 0,100$ superiore a $p = 0,05$, in tal modo non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla. Non applicabile la statistica parametrica per la pronunciata non normalità dei residui della retta di regressione.

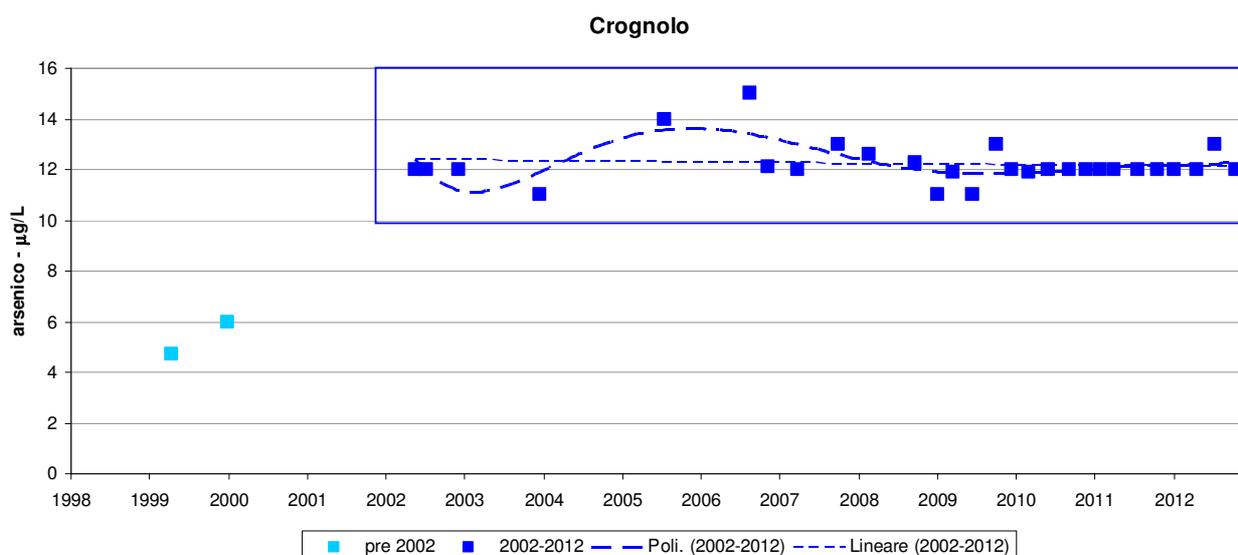


Figura 26- arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

Boro

La serie storica si compone di 30 prelievi nel periodo da aprile 1999 ad ottobre 2012; i 28 dati del periodo 2002-2012 sono distribuiti normalmente, presentano un valore medio di 60,5 µg/L e una variabilità elevata (CV 20%).

Tabella 26

SORGENTE CROGNOLO - CASTEL DEL PIANO					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
15/04/99	42	24/06/09	53	NumObs	28
29/12/99	60	09/10/09	68	Minimum	30
09/07/02	50	22/12/09	69	Maximum	80
11/12/02	30	09/03/10	66	Mean	60,79
22/05/02	49	07/06/10	65	Median	63,5
22/12/03	80	14/09/10	63	Variance	162,3
22/07/05	80	29/11/10	60	SD	12,74
25/08/06	71	03/02/11	61	MAD/0.675	9,637
15/11/06	59	13/04/11	66	Skewness	-0,873
03/04/07	48	28/07/11	70	Kurtosis	0,715
09/10/07	69	28/10/11	50	CV	0,21
26/02/08	77	16/01/12	70	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
29/09/08	64	26/04/12	60	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
09/01/09	59	19/07/12	30		
23/03/09	45	29/10/12	70		

Assenza di trend. Le probabilità per un trend in incremento valutate dal test non parametrico di Mann Kendall non sono significative, con $p = 0,461 > 0,05$. Risultato confermato anche dal test parametrico di regressione, verificata la normalità dei residui, risultando una $p = 0,5460 \gg 0,05$.

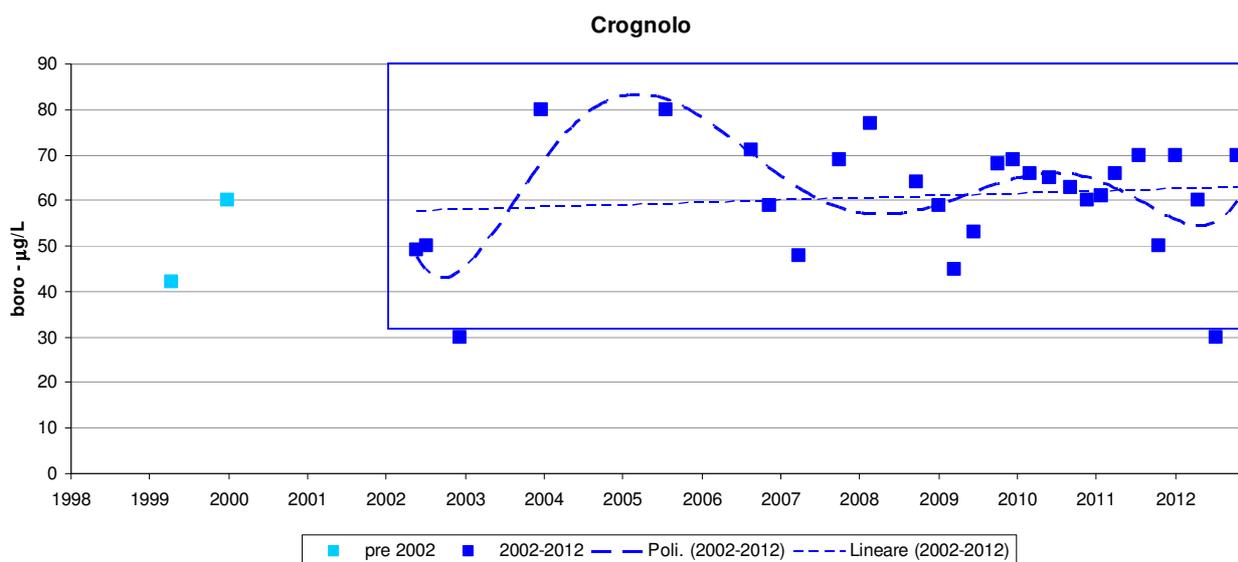


Figura 27- boro, andamento dei valori e linee di tendenza

Conducibilità

La serie storica è composta da 30 prelievi nel periodo da aprile 1999 ad ottobre 2012. Nel periodo 2002-2012 i 28 dati non sono distribuiti normalmente. La distribuzione presenta un valore mediano di 96,5 $\mu\text{S/cm}$ e una variabilità molto elevata (CV 25%). Sono presenti più valori outlier evidenziati in tabella con un asterisco.

Tabella 27

SORGENTE CROGNOLO - CASTEL DEL PIANO					
data	Cond $\mu\text{S/cm}$	data	Cond $\mu\text{S/cm}$	Statistica descrittiva	2002-2012
15/04/99	82	24/06/09	89	NumObs	28
29/12/99	83	09/10/09	97	Minimum	76
09/07/02	83	22/12/09	129*	Maximum	206
11/12/02	110	09/03/10	98	Mean	102,1
22/05/02	97	07/06/10	95	Median	96,5
22/12/03	76	14/09/10	85,6	Variance	653,3
22/07/05	142*	29/11/10	100	SD	25,56
25/08/06	136*	03/02/11	85,9	MAD/0.675	11,12
15/11/06	97	13/04/11	85,9	Skewness	2,842
03/04/07	206*	28/07/11	96	Kurtosis	9,839
09/10/07	113	28/10/11	88,3	CV	0,25
26/02/08	90	16/01/12	88	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
29/09/08	101	26/04/12	98	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
09/01/09	103	19/07/12	89		
23/03/09	90	29/10/12	91		

Trend in decremento Il trend è stato calcolato secondo la statistica non parametrica (test di Mann Kendall), la probabilità $p = 0,044$ per un trend in decremento è inferiore al valore di riferimento $p = 0,05$, in tal modo non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla (andamento costante nel tempo). Risultato non confermato dalla statistica parametrica della regressione che richiede però l'esclusione dei quattro valori outlier per la verifica della normalità dei residui; la probabilità per un trend in decremento è $p = 0,655 > 0,05$.

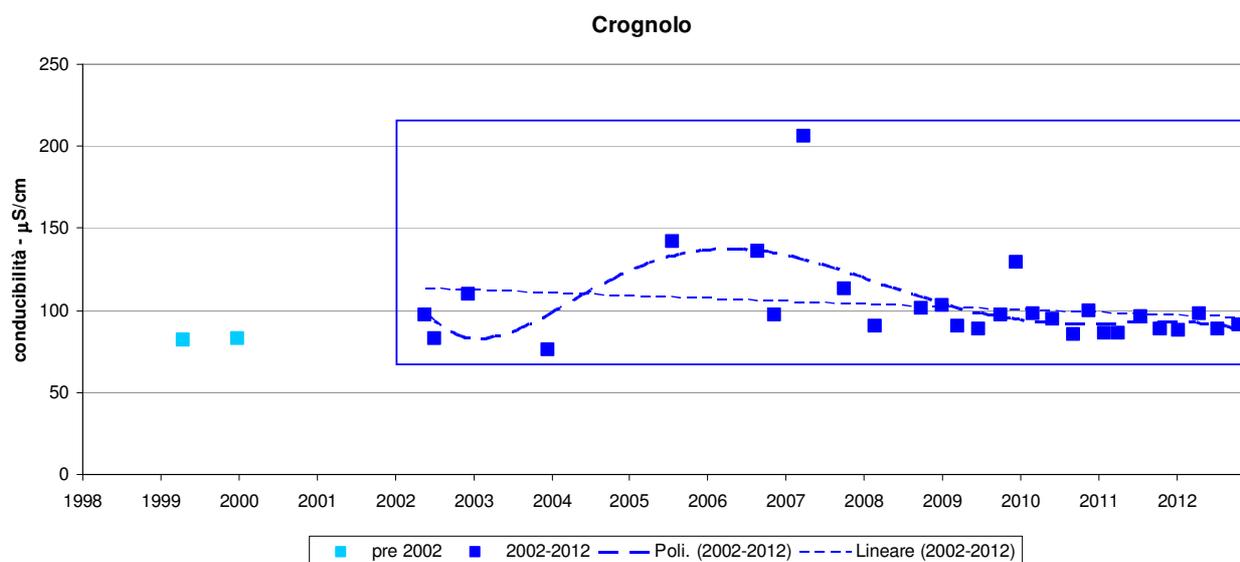


Figura 28- conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

La serie storica è composta da 30 prelievi nel periodo da aprile 1999 a ottobre 2012; nella serie 2002-2012 i 28 dati non sono distribuiti normalmente, presentano un valore mediano di 6,9 e una variabilità molto contenuta (CV 6%).

Tabella 28

SORGENTE CROGNOLO - CASTEL DEL PIANO					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2012
15/04/99	6,8	24/06/09	6,5	NumObs	28
29/12/99	6,9	09/10/09	7,5	Minimum	6,4
09/07/02	7	22/12/09	7,8	Maximum	7,8
11/12/02	7	09/03/10	6,6	Mean	6,973
22/05/02	7	07/06/10	6,6	Median	6,9
22/12/03	7	14/09/10	6,9	Variance	0,177
22/07/05	7	29/11/10	6,7	SD	0,42
25/08/06	7,7	03/02/11	6,6	MAD/0.675	0,445
15/11/06	6,9	13/04/11	6,9	Skewness	0,719
03/04/07	7,6	28/07/11	6,9	Kurtosis	-0,553
09/10/07	7,2	28/10/11	6,9	CV	0,0603
26/02/08	7,7	16/01/12	6,7	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
29/09/08	6,4	26/04/12	6,9	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
09/01/09	7,7	19/07/12	6,55		
23/03/09	6,5	29/10/12	6,5		

Trend in decremento. Il trend calcolato secondo la statistica non parametrica (test di Mann Kendall), fornisce una probabilità per un decremento $p = 0,0466$; anche se di poco risulta inferiore al valore di riferimento $p = 0,05$, in tal modo è possibile rifiutare l'ipotesi nulla.

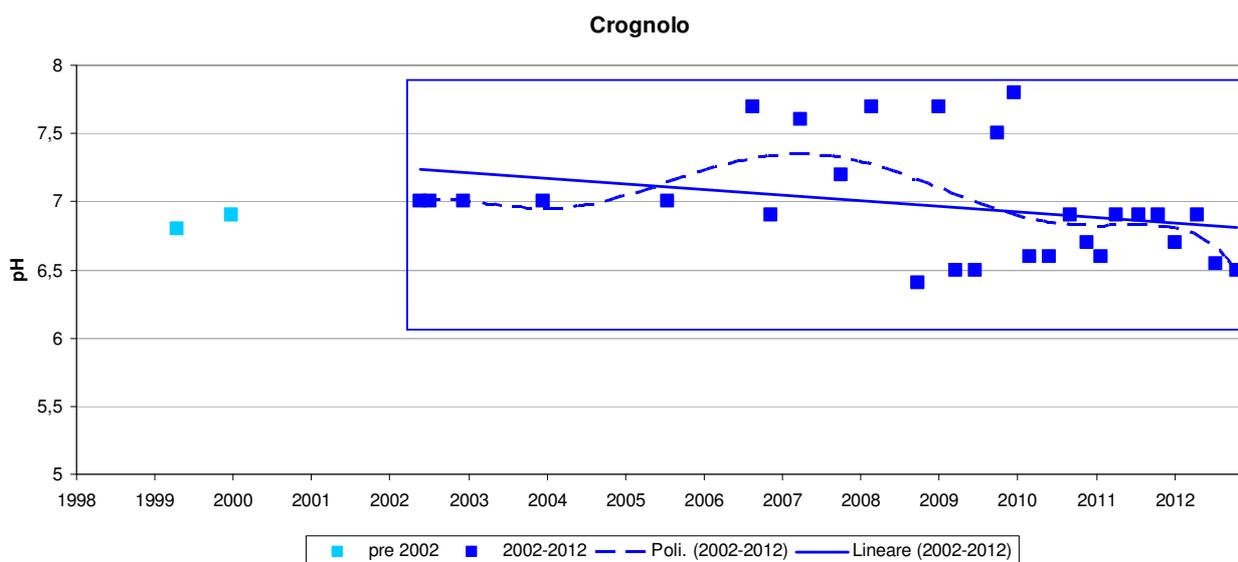


Figura 29- pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

La serie storica è composta di 30 prelievi nel periodo da aprile 1999 a ottobre 2012; i dati 2002-2012 non sono distribuiti normalmente. La distribuzione presenta un valore mediano di 3,6 mg/L e una variabilità elevata (CV 22%). E' presente un valore anomalo, evidenziato in tabella con un asterisco. Con l'esclusione del valore outlier la distribuzione risulta normale.

Tabella 29

SORGENTE CROGNOLO - CASTEL DEL PIANO					
data	SO ₄ mg/L	data	SO ₄ mg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
15/04/99	3,7	24/06/09	3,6	NumObs	28
29/12/99	4,4	09/10/09	3,5	Minimum	2,4
09/07/02	4	22/12/09	3,8	Maximum	7
11/12/02	4	09/03/10	4,7	Mean	3,743
22/05/02	7*	07/06/10	2,4	Median	3,6
22/12/03	4	14/09/10	2,5	Variance	0,677
22/07/05	4	29/11/10	4,3	SD	0,823
25/08/06	3,5	03/02/11	3,4	MAD/0.675	0,445
15/11/06	3,6	13/04/11	3,4	Skewness	2,157
03/04/07	3,6	28/07/11	3,4	Kurtosis	8,805
09/10/07	2,7	28/10/11	3,5	CV	0,22
26/02/08	3,3	16/01/12	3,3	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
29/09/08	3,6	26/04/12	4,4	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI*)
09/01/09	4,1	19/07/12	3,8		
23/03/09	4	29/10/12	3,4		

Assenza di trend. Il trend è stato calcolato secondo la statistica non parametrica (test di Mann Kendall), la probabilità $p = 0,291$, risulta superiore a $p = 0,05$, in tal modo non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla (andamento costante nel tempo). Risultato confermato anche dalla statistica parametrica, verificata la normalità dei residui con l'esclusione dell'outlier, da cui risulta $p = 0,338 > 0,05$.

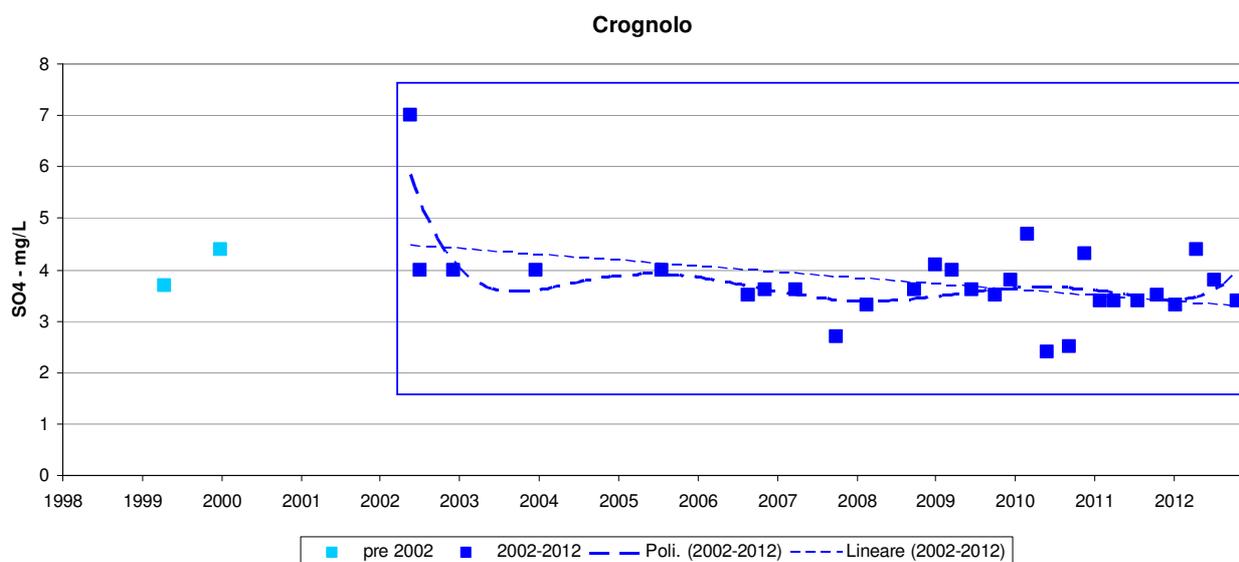


Figura 30- solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

Cloruri

La serie storica è composta da 30 prelievi nel periodo da aprile 1999 ad ottobre 2012; i dati 2002-2012 non sono distribuiti normalmente con presenza di ben 5 outlier secondo il test di Rosner. La distribuzione presenta un valore mediano di 7,1 mg/L e una variabilità molto elevata (CV 30%). Escludendo i 5 valori outlier si giunge ad una distribuzione normale.

Tabella 30

SORGENTE CROGNOLO - CASTEL DEL PIANO					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
15/04/99	6	24/06/09	6,9	NumObs	28
29/12/99	6,1	09/10/09	7	Minimum	6,6
09/07/02	10*	22/12/09	13*	Maximum	18
11/12/02	7	09/03/10	7,6	Mean	8,079
22/05/02	7	07/06/10	7	Median	7,15
22/12/03	7	14/09/10	7,1	Variance	6,06
22/07/05	18*	29/11/10	8,5*	SD	2,462
25/08/06	6,6	03/02/11	7,1	MAD/0.675	0,371
15/11/06	7	13/04/11	7,3	Skewness	3,047
03/04/07	12*	28/07/11	7,9	Kurtosis	9,934
09/10/07	7,7	28/10/11	7,6	CV	0,305
26/02/08	6,6	16/01/12	7,4	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
29/09/08	6,9	26/04/12	7,2	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
09/01/09	7	19/07/12	7,4		
23/03/09	7,1	29/10/12	7,3		

Assenza di trend. Il trend calcolato secondo la statistica non parametrica (test di Mann Kendall) fornisce una probabilità non significativa per il decremento con $p = 0,101$, superiore a $p = 0,05$. Non applicabile la statistica parametrica per la pronunciata non normalità dei residui.

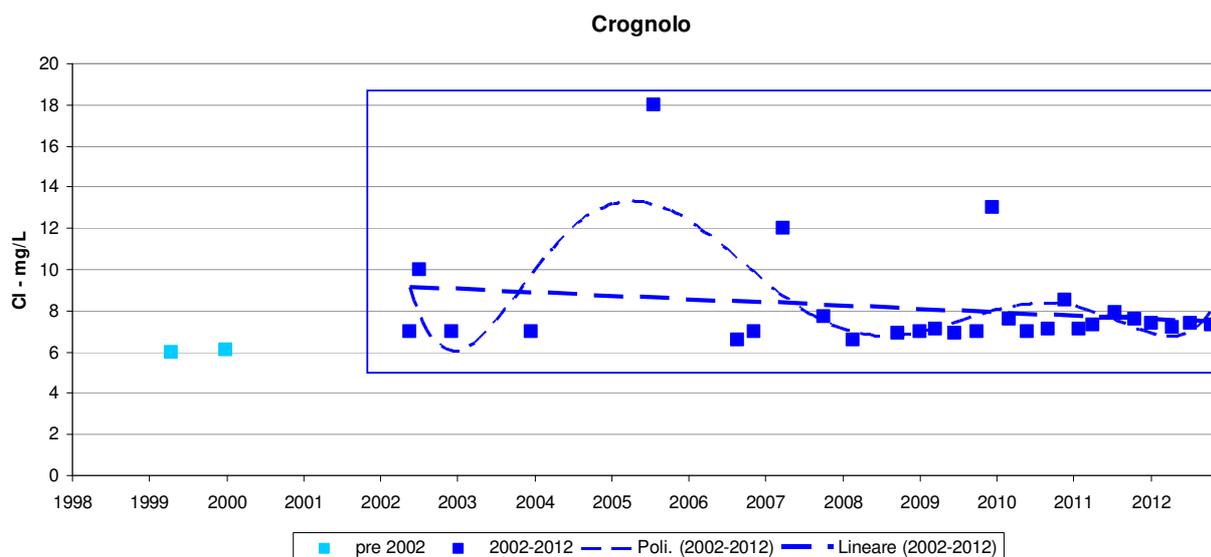


Figura 31- cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

4.6 MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA DRENANTE – PIANCASTAGNAIO

Arsenico

Il periodo di osservazione va da giugno 2002 a agosto 2012. Sono disponibili 32 dati, la distribuzione non risulta normale con mediana pari a 7,7 µg/l e variabilità piuttosto alta (CV 18%). E' presente un valore anomalo, corrispondente alla concentrazione di 14,4 µg/l, rilevata sul campione prelevato in data 01/06/2005. Escludendo l'outlier la distribuzione è normale

Tabella 31

SORGENTE GALLERIA DRENANTE - PIANCASTAGNAIO					
data	As µg/L	data	As µg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
06/06/02	7,5	18/12/08	6,2	NumObs	32
07/11/02	8,7	30/03/09	7,4	Minimum	6,2
18/06/03	7,4	24/06/09	7,3	Maximum	14,4
11/11/03	7,2	24/09/09	8	Mean	7,928
06/05/04	9,2	23/12/09	6,9	Median	7,75
26/11/04	7,7	25/03/10	7,3	Variance	1,962
01/06/05	14,4*	23/06/10	8	SD	1,401
07/12/05	7,8	24/08/10	7,7	MAD/0.675	0,667
25/07/06	8,3	10/12/10	7,9	Skewness	3,351
24/10/06	9,8	23/03/11	8,2	Kurtosis	14,89
19/04/07	7,1	12/05/11	7,8	CV	0,177
20/09/07	7,2	21/09/11	7,8	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
22/01/08	6,4	15/12/11	7,2	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI*)
26/02/08	8,1	23/09/12	7,6		
08/07/08	7,4	21/06/12	8,5		
30/09/08	7	23/08/12	7,7		

Assenza di trend. L'esame complessivo dell'andamento dei valori in leggero decremento, elaborato mediante il test non parametrico di Mann Kendall, dimostra che non esistono trend significativi; la probabilità calcolata $p = 0,468$, risulta superiore a $p = 0,05$; in tal modo non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla, ovvero che l'andamento sia costante nel tempo. Anche escludendo l'outlier il test parametrico di regressione fornisce una $p = 0.7028 \gg 0,05$.

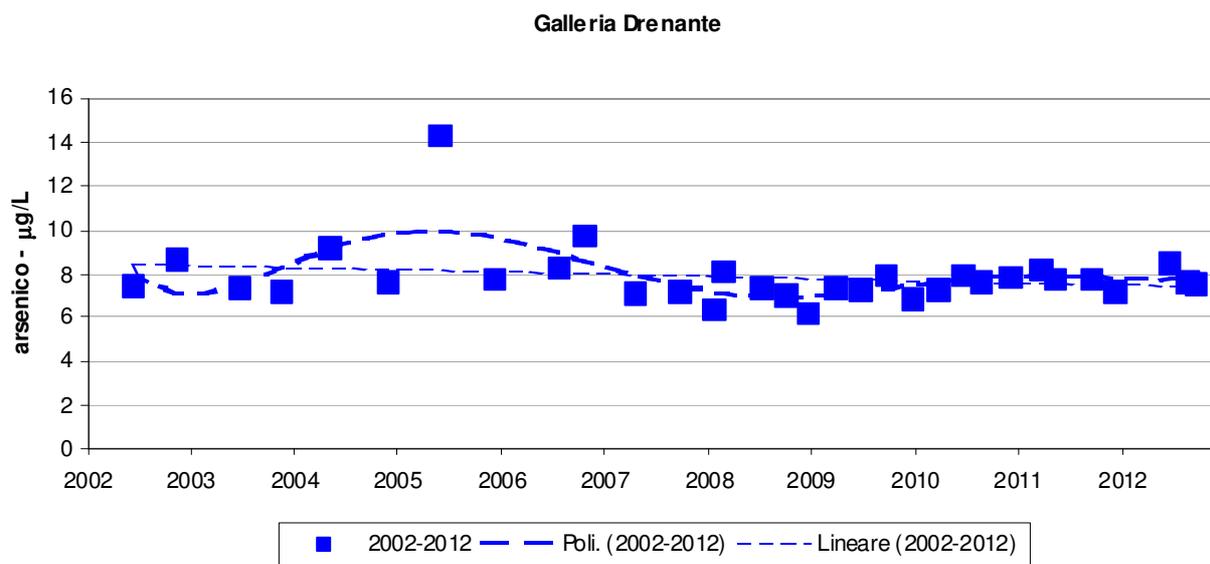


Figura 32- arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

Boro

Il periodo di campionamento va da ottobre 2006 a agosto 2012. Sono disponibili 22 dati, distribuiti normalmente media 67,1 $\mu\text{g/l}$, variabilità piuttosto elevata (CV 16%). La distribuzione dei valori è risultata normale al test di Shapiro-Wilks. Non si osservano dati anomali al test di Rosner 5%.

Tabella 32

SORGENTE GALLERIA DRENANTE - PIANCASTAGNAIO					
data	B $\mu\text{g/L}$	data	B $\mu\text{g/L}$	Statistica descrittiva	2002-2012
24/10/06	70	25/03/10	73	Num Ds	21
19/04/07	55	23/06/10	90	NumNDs	1
20/09/07	67	24/08/10	66	% NDs	0,0455
22/01/08	64	10/12/10	70	Minimum	40
26/02/08	79	23/03/11	72	Maximum	90
30/09/08	58	12/05/11	40	Mean	67,1
18/12/08	50	21/09/11	70	Median	70
30/03/09	79	15/12/11	70	SD	10,96
24/06/09	67	23/09/12	< 100	MAD/0.675	8,895
24/09/09	71	21/06/12	60	Skewness	-0,461
23/12/09	78	23/08/12	60	CV	0,163
Outlier (Rosner – Dixon)					SI
Normalità (Shapiro-Wilk)					NO (SI*)

Assenza di trend. Nel periodo considerato le probabilità per un trend in decremento del boro valutate con il test parametrico della regressione, verificata la normalità dei residui, non sono significative, con $p = 0,5129 \gg 0,05$.

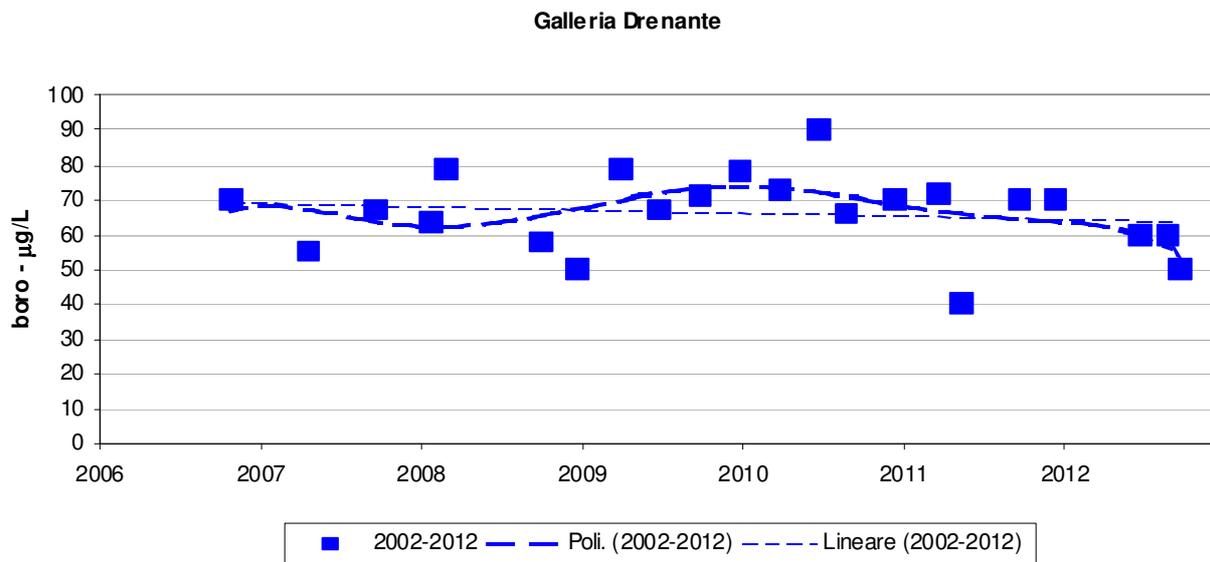


Figura 33- boro, andamento dei valori e linee di tendenza

Conducibilità

Il periodo di campionamento va da giugno 2002 a agosto 2012. Sono disponibili 32 dati, che non presentano distribuzione normale; la mediana è pari a 128,4 $\mu\text{S/cm}$, la variabilità piuttosto elevata (CV 19,5%). Il test di Rosner 5% indica la presenza di un valore anomalo di 230 $\mu\text{S/cm}$ sul campione prelevato il 18/12/2008, evidenziato in tabella con asterisco. Escludendo l'outlier la distribuzione è lognormale.

Tabella 33

SORGENTE GALLERIA DRENANTE - PIANCASTAGNAIO					
data	Cond $\mu\text{S/cm}$	data	Cond $\mu\text{S/cm}$	Statistica descrittiva	2002-2012
06/06/02	108	18/12/08	230*	NumObs	32
07/11/02	124	30/03/09	143	Minimum	98
18/06/03	134,2	24/06/09	131	Maximum	230
11/11/03	139,9	24/09/09	131	Mean	133,7
06/05/04	162,7	23/12/09	177	Median	128,4
26/11/04	129	25/03/10	158	Variance	677,2
01/06/05	154	23/06/10	126	SD	26,02
07/12/05	183	24/08/10	125	MAD/0.675	14,75
25/07/06	114,1	10/12/10	129	Skewness	1,983
24/10/06	115,3	23/03/11	131	Kurtosis	5,244
19/04/07	106,7	12/05/11	133	CV	0,195
20/09/07	127,7	21/09/11	115	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
22/01/08	116,6	15/12/11	120	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI* log)
26/02/08	98	23/09/12	111		
08/07/08	136	21/06/12	120		
30/09/08	123	23/08/12	125		

Assenza di trend. Le probabilità per un trend in decremento verificate dal test non parametrico di Mann Kendall non sono significative, la probabilità calcolata $p = 0,274$ è superiore a $p = 0,05$; l'ipotesi nulla non può quindi essere rifiutata. Risultato confermato dal test parametrico di regressione, verificata la normalità dei residui con l'esclusione dell'outlier; risulta $p = 0,5410 > 0,05$.

Galleria Drenante

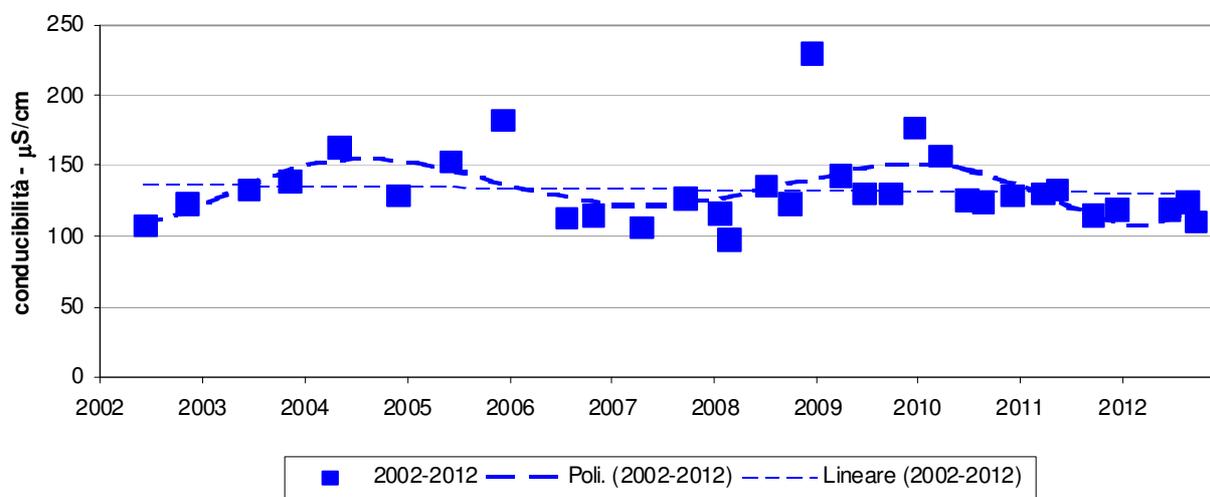


Figura 34- conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

Il periodo di campionamento va da giugno 2002 ad agosto 2012. La serie è composta da 31 dati, distribuiti normalmente, valore medio 7,07, variabilità bassa (CV 3,3 %). Il test di Rosner 5% non evidenzia la presenza nella serie di valori anomali.

Tabella 34

SORGENTE GALLERIA DRENANTE - PIANCASTAGNAIO					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2012
07/11/02	7,1	30/03/09	7	NumObs	31
18/06/03	7,4	24/06/09	7,1	Minimum	6,6
11/11/03	6,6	24/09/09	7,4	Maximum	7,5
06/05/04	6,8	23/12/09	7,3	Mean	7,071
26/11/04	7,2	25/03/10	7,1	Median	7,1
01/06/05	6,9	23/06/10	7,4	Variance	0,0546
07/12/05	7,1	24/08/10	7	SD	0,234
25/07/06	6,8	10/12/10	6,9	MAD/0.675	0,297
24/10/06	6,7	23/03/11	7,2	Skewness	-0,125
19/04/07	6,7	12/05/11	7,3	Kurtosis	-0,769
20/09/07	7,2	21/09/11	6,8	CV	0,0331
22/01/08	6,9	15/12/11	7,3	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
26/02/08	7	23/09/12	7,2	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
08/07/08	7	21/06/12	7,5		
30/09/08	6,9	23/08/12	7,29		
18/12/08	7,1				

Trend in incremento. Nel periodo considerato, secondo la statistica parametrica, il pH risulta in significativo incremento di 0,0325 unità di pH/anno con $p = 0,0268 < 0,05$.

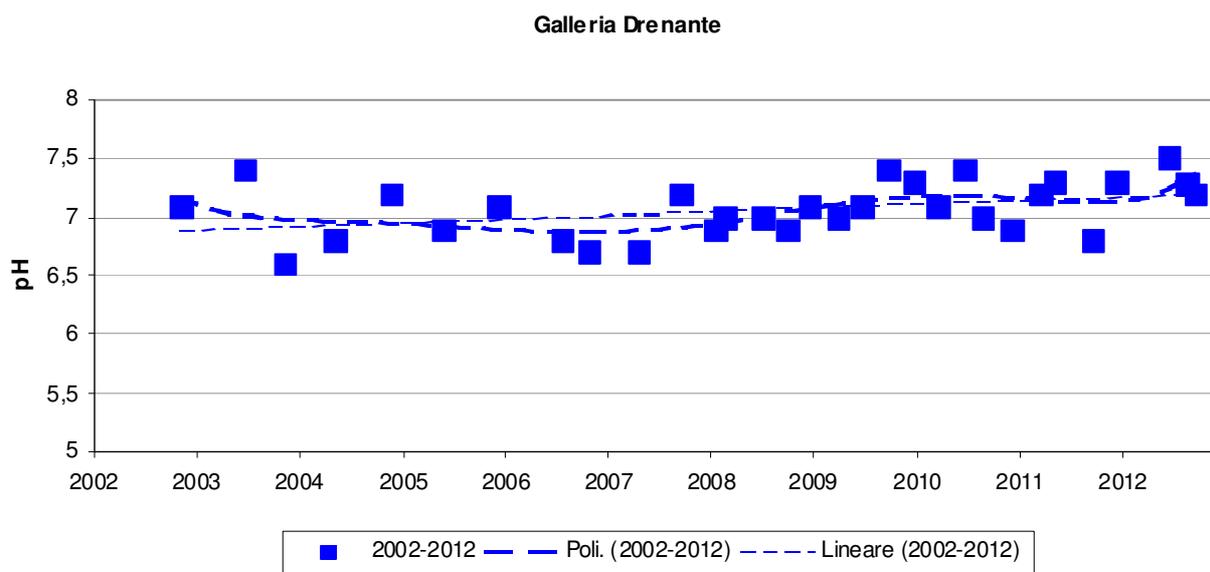


Figura 35- pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

Il periodo di campionamento va da giugno 2002 ad agosto 2012. La serie è composta da 32 dati, che rispettano la distribuzione log-normale, valore medio di 8,8 mg/l, variabilità elevata (CV 30,0 %). Applicando il test di Rosner 5% è stato riscontrato un valore anomalo (19 mg/l del 18/12/2008).

Tabella 35

SORGENTE GALLERIA DRENANTE - PIANCASTAGNAIO					
data	SO ₄ mg/L	data	SO ₄ mg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
06/06/02	6,7	18/12/08	19*	NumObs	32
07/11/02	7,8	30/03/09	12	Minimum	5,3
18/06/03	8,1	24/06/09	9,6	Maximum	19
11/11/03	5,3	24/09/09	9,4	Mean	8,775
06/05/04	13	23/12/09	10	Median	8,15
26/11/04	8,5	25/03/10	11	Variance	7,298
01/06/05	9,8	23/06/10	9,1	SD	2,701
07/12/05	13,7	24/08/10	7,3	MAD/0.675	1,853
25/07/06	6,9	10/12/10	7,7	Skewness	2,042
24/10/06	8,1	23/03/11	8,6	Kurtosis	5,761
19/04/07	7,4	12/05/11	7,4	CV	0,308
20/09/07	8,5	21/09/11	6,5	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
22/01/08	8,2	15/12/11	6,3	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI log
26/02/08	7,7	23/09/12	6,3		
08/07/08	9,2	21/06/12	6,3		
30/09/08	9,1	23/08/12	6,3		

Assenza di trend. Analizzando la distribuzione log-normale, nel periodo considerato le probabilità per un trend in decremento non sono significative, con $p = 0,4786 \gg 0,05$.

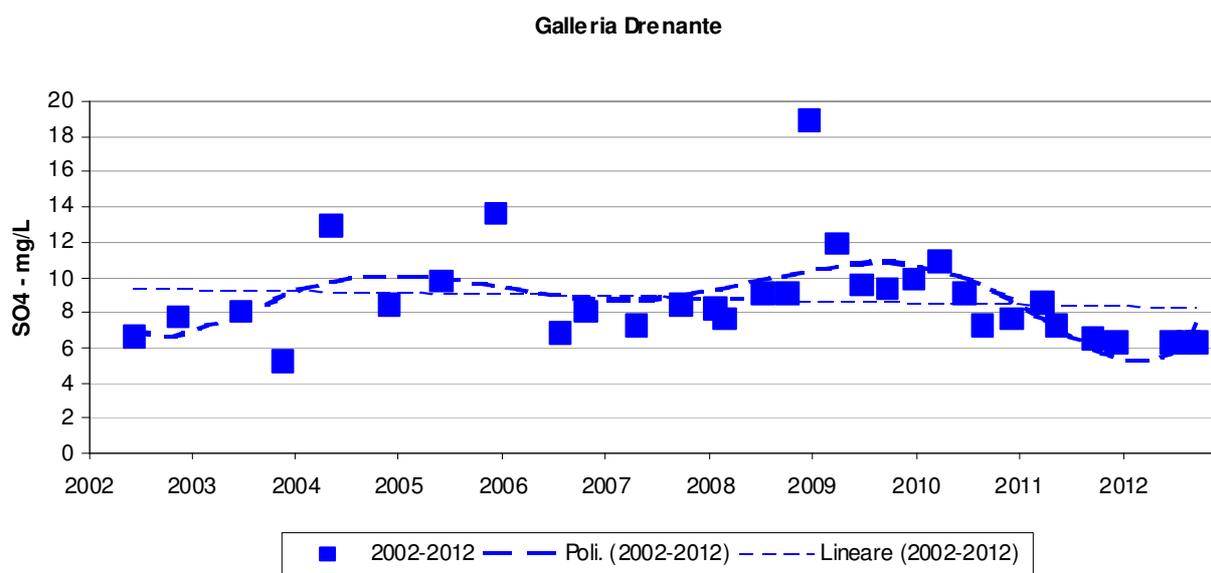


Figura 36- solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

Cloruri

Il periodo di campionamento va da giugno 2002 a agosto 2012. La serie è composta da 32 dati, distribuiti normalmente, con una discreta variabilità (CV 11,2 %) ed un valore medio di 9,05 mg/l,. Non sono presenti dati anomali al test di Rosner 5%.

Tabella 36

SORGENTE GALLERIA DRENANTE - PIANCASTAGNAIO					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
06/06/02	7,3	18/12/08	11	NumObs	32
07/11/02	8,3	30/03/09	11	Minimum	7,3
18/06/03	9,2	24/06/09	9,6	Maximum	11
11/11/03	7,4	24/09/09	9,2	Mean	9,056
06/05/04	10,1	23/12/09	8,1	Median	9,2
26/11/04	9,2	25/03/10	10	Variance	0,996
01/06/05	10,3	23/06/10	9,5	SD	0,998
07/12/05	9,6	24/08/10	8,6	MAD/0.675	1,186
25/07/06	8,1	10/12/10	8,8	Skewness	0,287
24/10/06	9	23/03/11	9,5	Kurtosis	-0,418
19/04/07	8,4	12/05/11	9,2	CV	0,11
20/09/07	8,1	21/09/11	7,8	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
22/01/08	9,3	15/12/11	7,9	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
26/02/08	9	23/09/12	8,1		
08/07/08	11	21/06/12	8,2		
30/09/08	9,7	23/08/12	9,3		

Assenza di trend. Nel periodo considerato la concentrazione di cloruri tende ad essere stabile, non presenta alcun trend. Secondo la statistica parametrica la regressione fra concentrazione misurata e periodo di campionamento non risulta significativa $p = 0,7679 \gg 0,05$; pertanto non può essere rifiutata l'ipotesi nulla, l'andamento è costante nel tempo.

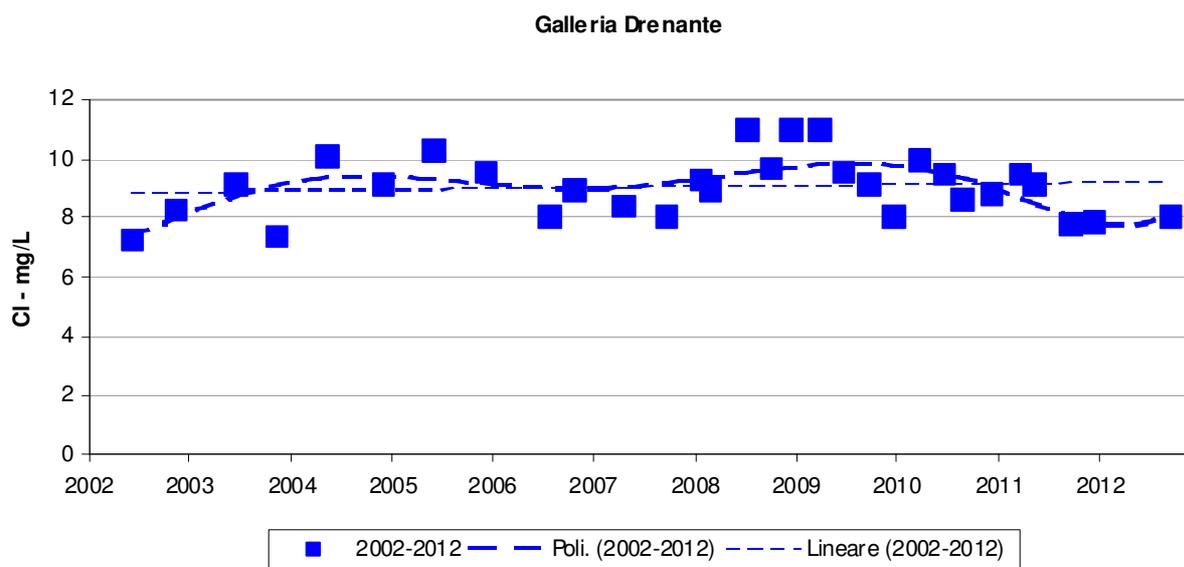


Figura 37- cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

4.7 MONITORAGGIO SORGENTE VENA VECCHIA – PIANCASTAGNAIO

Arsenico

Il periodo di campionamento è compreso fra novembre 2002 e agosto 2012. Sono disponibili 31 dati, la distribuzione non risulta normale o log-normale; mediana pari a 7,4 µg/l, discreta la variabilità (CV 14,2%). E' presente un valore anomalo, riscontrato sul campione prelevato in data 01/06/2005, corrispondente alla concentrazione di 11,5 µg/l.

Tabella 37

SORGENTE VENA VECCHIA - PIANCASTAGNAIO					
data	As µg/L	data	As µg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
07/11/02	7,8	30/03/09	6,7	NumObs	31
18/06/03	6,7	24/06/09	6,6	Minimum	6,6
11/11/03	6,7	24/09/09	8,3	Maximum	11,5
06/05/04	8,9	23/12/09	7,6	Mean	7,658
26/11/04	7	25/03/10	7,5	Median	7,4
01/06/05	11,5*	23/06/10	7,3	Variance	1,15
07/12/05	9	24/08/10	7,6	SD	1,072
25/07/06	7,8	10/12/10	6,9	MAD/0.675	0,593
24/10/06	9,6	23/03/11	7,5	Skewness	1,96
19/04/07	7	12/05/11	7,3	Kurtosis	4,546
20/09/07	6,8	21/09/11	7,4	CV	0,14
22/01/08	7,7	15/12/11	7,2	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
26/02/08	7,7	23/09/12	7,5	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
08/07/08	6,9	21/06/12	7,2		
30/09/08	6,9	23/08/12	7,4		
18/12/08	9,5				

Assenza di Trend. L'esame complessivo dell'andamento dei valori, elaborati mediante il test non parametrico di Mann Kendall, non evidenzia un trend significativo, la probabilità $p = 0,166$, risulta infatti superiore a $p = 0,05$, pertanto non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla che prevede l'andamento costante nel tempo del parametro arsenico.

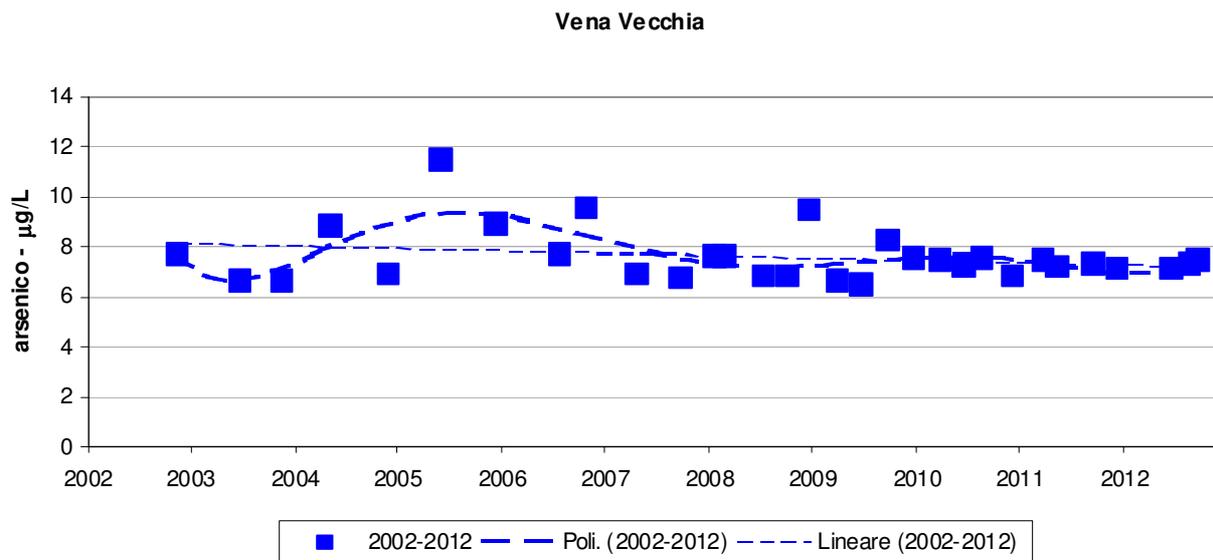


Figura 38- arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

Boro

Il periodo di campionamento va da ottobre 2006 a agosto 2012. Sono disponibili 22 dati, distribuiti normalmente al test di Shapiro-Wilks; media 66,2 µg/l, variabilità elevata (CV 20 %). Non si osservano dati anomali al test di Rosner 5%.

Tabella 38

SORGENTE VENA VECCHIA - PIANCASTAGNAIO					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
24/10/06	70	25/03/10	68	Num Ds	21
19/04/07	52	23/06/10	91	NumNDs	1
20/09/07	62	24/08/10	64	% NDs	0,0455
22/01/08	76	10/12/10	68	Minimum	40
26/02/08	88	23/03/11	72	Maximum	91
30/09/08	58	12/05/11	40	Mean	66,19
18/12/08	41	21/09/11	60	Median	67
30/03/09	72	15/12/11	80	SD	13,14
24/06/09	60	23/09/12	< 100	MAD/0.675	10,38
24/09/09	67	21/06/12	60	Skewness	-0,133
23/12/09	81	23/08/12	60	CV	0,198
Outlier (Rosner)					NO
Normalità (Shapiro-Wilk)					SI

Assenza di trend. Nel periodo considerato, la tendenza all'incremento o diminuzione della concentrazione di boro secondo la statistica parametrica non risulta significativa ($p = 0,5656 > 0,05$; regressione non significativa).

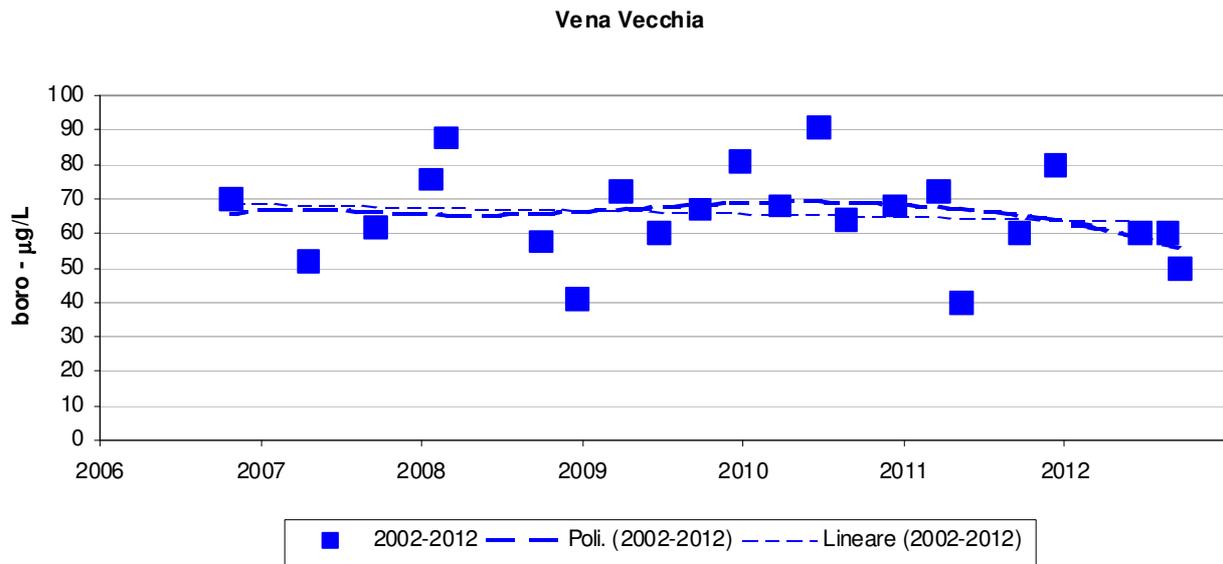


Figura 39- boro, andamento dei valori e linee di tendenza

Conducibilità

Il periodo di campionamento va da novembre 2002 a agosto 2012. Sono disponibili 31 dati, che presentano distribuzione normale; il valore medio è di 108 $\mu\text{S/cm}$, la variabilità è bassa (CV 7 %). Non sono presenti valori anomali al test di Rosner 5%.

Tabella 39

SORGENTE VENA VECCHIA - PIANCASTAGNAIO					
data	Cond $\mu\text{S/cm}$	data	Cond $\mu\text{S/cm}$	Statistica descrittiva	2002-2012
07/11/02	99	30/03/09	105	NumObs	31
18/06/03	110,8	24/06/09	112	Minimum	93,8
11/11/03	105,8	24/09/09	104	Maximum	130
06/05/04	108,5	23/12/09	119	Mean	107,8
26/11/04	104	25/03/10	130*	Median	108
01/06/05	103	23/06/10	107	Variance	57,61
07/12/05	119	24/08/10	113	SD	7,59
25/07/06	102,8	10/12/10	115	MAD/0,675	7,413
24/10/06	101,3	23/03/11	108	Skewness	0,706
19/04/07	93,8	12/05/11	115	Kurtosis	1,072
20/09/07	112,6	21/09/11	102	CV	0,0704
22/01/08	97,9	15/12/11	110	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
26/02/08	109	23/09/12	101	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
08/07/08	101	21/06/12	110		
30/09/08	98	23/08/12	108		
18/12/08	116				

Assenza di trend. Nel periodo considerato le probabilità per un trend in incremento della conducibilità applicando il test parametrico della regressione, non sono significative con $p = 0,2128 > 0,05$.

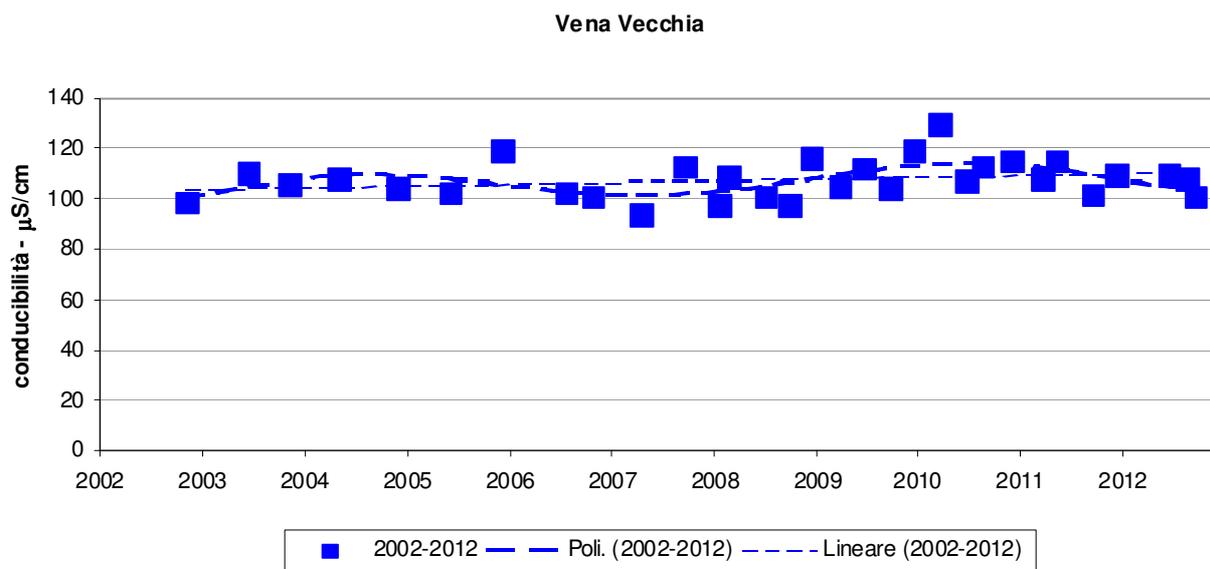


Figura 40- conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

Il periodo di campionamento va da giugno 2002 ad agosto 2012. La serie è composta da 31 dati, non distribuiti normalmente, valore mediano 6,9, variabilità molto bassa (CV 2,1 %). E' presente un valore anomalo al test di Rosner, rilevato in data 18/06/2003 (pH = 7,4), evidenziato in tabella con un asterisco.

Tabella 40

SORGENTE VENA VECCHIA - PIANCASTAGNAIO					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2012
07/11/02	6,9	30/03/09	6,9	NumObs	31
18/06/03	7,4*	24/06/09	7	Minimum	6,7
11/11/03	6,7	24/09/09	6,9	Maximum	7,4
06/05/04	6,9	23/12/09	7	Mean	6,925
26/11/04	6,9	25/03/10	6,7	Median	6,9
01/06/05	6,8	23/06/10	7	Variance	0,0213
07/12/05	7,1	24/08/10	6,8	SD	0,146
25/07/06	6,8	10/12/10	6,7	MAD/0.675	0,148
24/10/06	7,1	23/03/11	6,9	Skewness	0,967
19/04/07	6,8	12/05/11	7,1	Kurtosis	2,391
20/09/07	7	21/09/11	6,9	CV	0,0211
22/01/08	6,9	15/12/11	7	Outlier (Rosner)	SI
26/02/08	7	23/09/12	6,8	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
08/07/08	7	21/06/12	7,1		
30/09/08	6,9	23/08/12	6,89		
18/12/08	6,8				

Assenza di trend. Nel periodo considerato, le probabilità per un trend in decremento del pH indicate dal test non parametrico di Mann Kendall non sono significative con $p = 0,465 \gg 0,05$.

Vena Vecchia

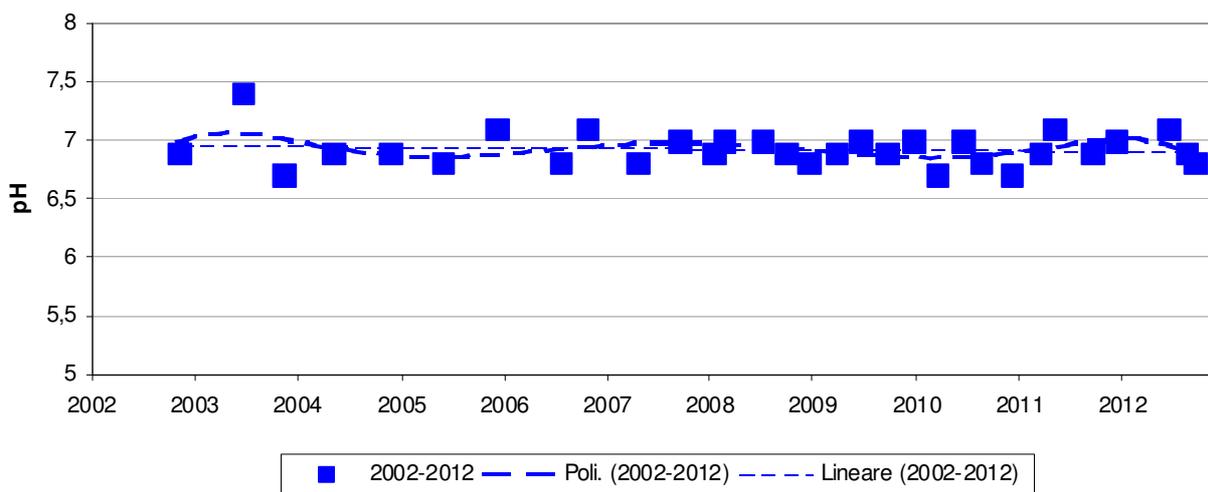


Figura 41- pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

Il periodo di campionamento va da giugno 2002 ad agosto 2012. La serie è composta da 31 dati, che rispettano comunque la distribuzione lognormale, valore mediano di 5.8 mg/l, variabilità elevata (CV 21,3 %). E' presente un valore anomalo (9,9 mg/l del 12/05/2011).

Tabella 41

SORGENTE VENA VECCHIA - PIANCASTAGNAIO					
data	SO ₄ mg/L	data	SO ₄ mg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
07/11/02	5,1	30/03/09	6,8	NumObs	31
18/06/03	6,2	24/06/09	6,5	Minimum	3
11/11/03	8,9	24/09/09	6,2	Maximum	9,9
06/05/04	6,2	23/12/09	6,5	Mean	6,097
26/11/04	4,9	25/03/10	7,3	Median	5,8
01/06/05	6,1	23/06/10	6,5	Variance	1,724
07/12/05	7,4	24/08/10	5,8	SD	1,313
25/07/06	5,2	10/12/10	5,5	MAD/0.675	1,038
24/10/06	3	23/03/11	5,7	Skewness	0,833
19/04/07	5,4	12/05/11	9,9*	Kurtosis	2,145
20/09/07	8,2	21/09/11	5,7	CV	0,215
22/01/08	5,8	15/12/11	5,2	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
26/02/08	5,3	23/09/12	5,1	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI log
08/07/08	5,5	21/06/12	5		
30/09/08	6	23/08/12	4,9		
18/12/08	7,2				

Assenza di trend. Analizzando la distribuzione lognormale, nel periodo considerato la concentrazione di solfati presenta un andamento stazionario ($p = 0,95 \gg 0,05$; regressione non significativa, può essere rifiutata l'ipotesi nulla).

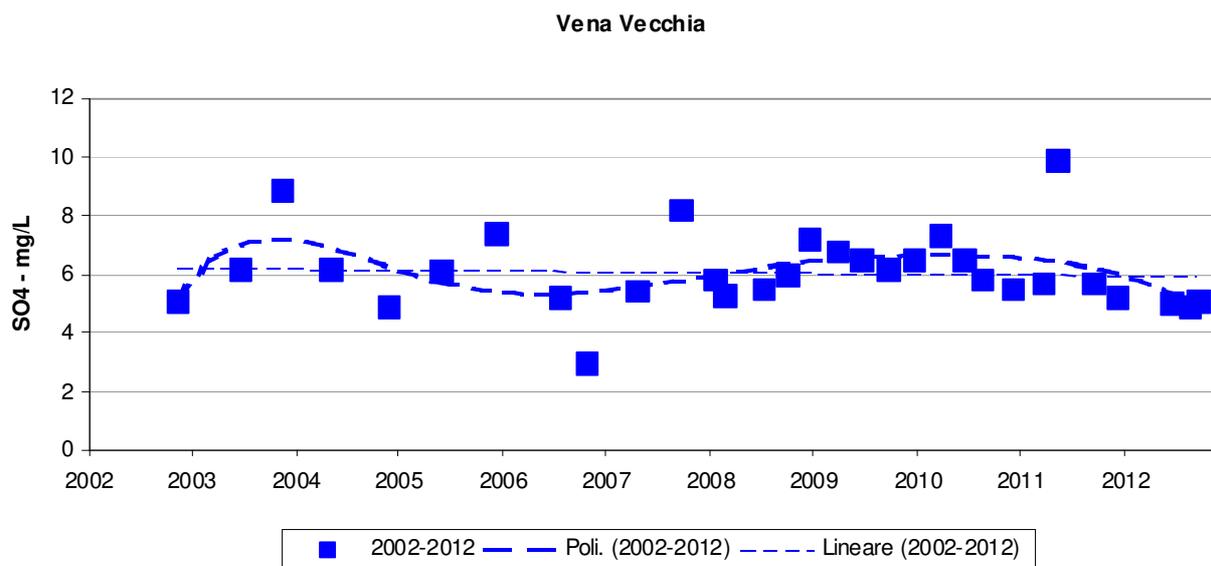


Figura 42- Solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

Cloruri

Il periodo di campionamento va da novembre 2002 ad agosto 2012. La serie è composta da 31 dati, che non sono distribuiti normalmente; la mediana è pari a 8,0 mg/l; i dati presentano una discreta variabilità (CV 10 %). E' presente un valore anomalo (4,8 mg/l sul campione del 24/10/2006), con la sua esclusione la distribuzione è normale.

Tabella 42

SORGENTE VENA VECCHIA - PIANCASTAGNAIO					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
07/11/02	7,3	30/03/09	8,6	NumObs	31
18/06/03	8,4	24/06/09	8,7	Minimum	4,8
11/11/03	8,6	24/09/09	8,1	Maximum	9,4
06/05/04	8	23/12/09	8	Mean	7,987
26/11/04	7,1	25/03/10	9,4	Median	8
01/06/05	7,5	23/06/10	8,7	Variance	0,633
07/12/05	8,9	24/08/10	8,9	SD	0,796
25/07/06	7,7	10/12/10	8,2	MAD/0.675	0,593
24/10/06	4,8*	23/03/11	8,5	Skewness	-1,981
19/04/07	7,6	12/05/11	8,5	Kurtosis	7,911
20/09/07	7,7	21/09/11	7,7	CV	0,0996
22/01/08	7,7	15/12/11	7,7	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
26/02/08	7,4	23/09/12	7,7	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI*)
08/07/08	7,9	21/06/12	7,8		
30/09/08	8,1	23/08/12	8,3		
18/12/08	8,1				

Trend in incremento. La distribuzione è stata prima valutata con la statistica non parametrica: il test di Mann Kendall evidenzia una tendenza significativa in aumento della concentrazione del parametro cloruri anche se con probabilità $p = 0,045$ di poco inferiore a $p = 0,05$. Risultato non confermato dalla statistica parametrica applicata alla distribuzione con esclusione del valore outlier, la probabilità fornita dal test di regressione fornisce una $p = 0,2253 > 0,05$.

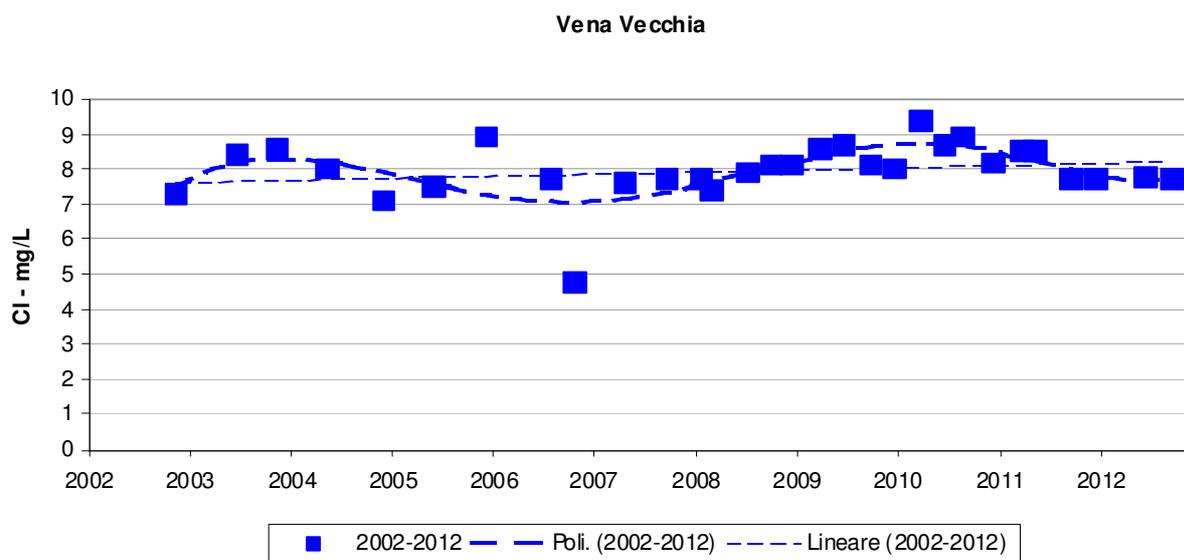


Figura 43- cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

4.8 MONITORAGGIO SORGENTE ERMICCIOLO – CASTIGLION D’ORCIA

Arsenico

La serie storica si compone di 32 prelievi compresi tra luglio 2002 ad agosto 2012, con 3 valori inferiori al limite di rilevabilità della metodica analitica utilizzata fino al 2007, pari a 4 µg/l. Per la statistica parametrica tali valori sono stati considerati pari alla metà del limite di rilevabilità (2 µg/l). La distribuzione non risulta normale o log-normale; ha un valore mediano di 4,4 µg/l e variabilità molto alta (CV 32 %) influenzata dalla presenza di un valore anomalo, riscontrato sul campione prelevato in data 06/05/2004, corrispondente alla concentrazione di 12 µg/l.

Tabella 43

SORGENTE ERMICCIOLO - CASTIGLION D'ORCIA					
data	As µg/L	data	As µg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
31/07/02	<4	30/09/08	3,9	Num Ds	29
24/01/02	<4	16/12/08	4,2	NumNDs	3
10/04/03	5	30/03/09	4,2	% NDs	0,0938
11/11/03	<4	24/06/09	5	Minimum	3,9
06/05/04	12*	23/12/09	4,5	Maximum	12
03/11/04	6,4	25/03/10	4,4	Mean	4,862
26/11/04	4,4	23/06/10	4,5	Median	4,4
01/06/05	7	24/08/10	4,3	SD	1,541
07/12/05	5,1	10/12/10	4,5	MAD/0,675	0,297
25/07/06	4,4	23/03/11	4,4	Skewness	3,892
24/10/06	5,5	12/05/11	4,2	CV	0,317
03/04/07	4,6	21/09/11	4,3	Outlier (Rosner)	SI
20/09/07	3,9	15/12/11	4,1	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
22/01/08	4,3	29/03/12	4,5		
26/02/08	4,8	21/06/12	4,2		
08/07/08	4,2	23/08/12	4,4		

Assenza di trend monotonic. L’esame complessivo dell’andamento dei valori sembra indicare un generale decremento, ma il trend non è significativo per il test non parametrico di Mann Kendall; con probabilità $p = 0,664$, superiore a $p = 0,05$, non si rifiuta l’ipotesi nulla, ovvero che l’andamento sia costante nel tempo. Anche escludendo il valore outlier il risultato non cambia per il test parametrico della regressione con $p = 0,118 > 0,05$.

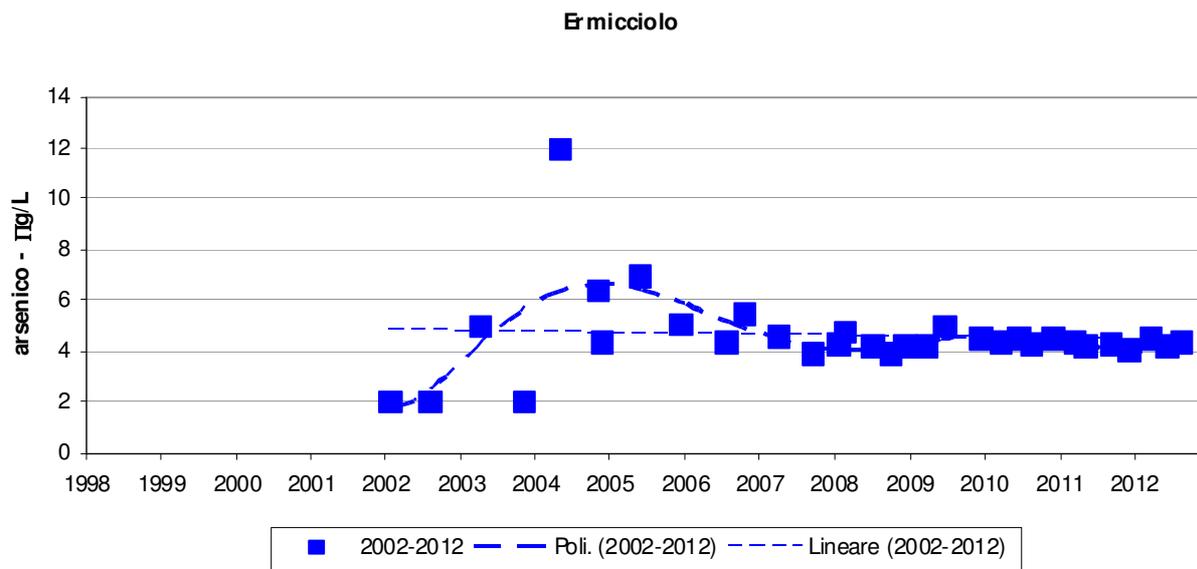


Figura 44a - arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

Boro

La serie storica è composta da 22 prelievi compresi tra novembre 2004 ad agosto 2012. La distribuzione dei valori è risultata normale al test di Shapiro-Wilks con media 56,6 mg/l e variabilità piuttosto elevata (CV 19 %). Non si osservano dati anomali al test di Rosner 5%.

Tabella 44

SORGENTE ERMICCIOLO - CASTIGLION D'ORCIA					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
03/11/04	70	25/03/10	57	Num Ds	22
24/10/06	62	23/06/10	55	NumNDs	1
03/04/07	39	24/08/10	53	% NDs	0,0435
20/09/07	56	10/12/10	59	Minimum	30
22/01/08	62	23/03/11	65	Maximum	70
26/02/08	66	12/05/11	30	Mean	56,41
30/09/08	51	21/09/11	50	Median	58
16/12/08	38	15/12/11	70	SD	10,52
30/03/09	65	29/03/12	<100	MAD/0,675	10,38
24/06/09	55	21/06/12	60	Skewness	-0,948
24/09/09	59	23/08/12	50	CV	0,186
23/12/09	69			Outlier (Rosner)	NO
				Normalità (Shapiro-Wilk)	SI

Assenza di trend. Nel periodo considerato, non è stata riscontrata tendenza significativa all'incremento o diminuzione della concentrazione di boro, il test parametrico della regressione fornisce $p = 0,411 \gg 0,05$.

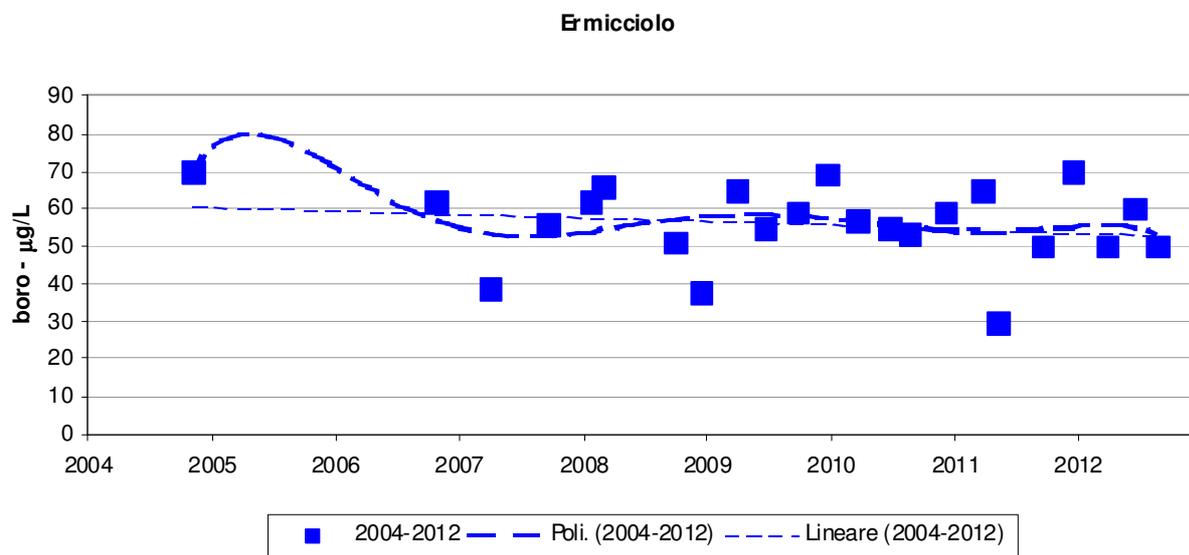


Figura 45- boro, andamento dei valori e linee di tendenza

Conducibilità

La serie storica si compone di 29 prelievi nel periodo da luglio 2002 ad agosto 2012. La disistribuzione dei dati non è normale; la mediana è pari a 91,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$, la variabilità discreta (CV 13 %). Il test di Rosner evidenzia la presenza di un valore anomalo, riscontrato in data 10/12/2010, escludendo tale valore la distribuzione è normale.

Tabella 45

SORGENTE ERMICCIOLO - CASTIGLION D'ORCIA					
data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	Statistica descrittiva	2002-2012
31/07/02	95	16/12/08	81	NumObs	32
24/01/03	79	30/03/09	95	Minimum	79
10/04/03	93	24/06/09	92	Maximum	154
11/11/03	95,3	24/09/09	90	Mean	92,98
06/05/04	87,8	23/12/09	98	Median	91,3
26/11/04	85	25/03/10	102	Variance	167,1
01/06/05	84	23/06/10	83	SD	12,93
07/12/05	102	24/08/10	91	MAD/0.675	6,153
25/07/06	87,4	10/12/10	154*	Skewness	3,52
24/10/06	83,1	23/03/11	104	Kurtosis	16,32
03/04/07	84,1	12/05/11	102	CV	0,139
20/09/07	91,9	21/09/11	88	Outlier (Rosner)	SI
22/01/08	91,6	15/12/11	99	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI*)
26/02/08	92,2	29/03/12	90		
08/07/08	87	21/06/12	90		
30/09/08	83	23/08/12	95		

Assenza di trend. Applicando il test non parametrico di Mann Kendall, nel periodo considerato la conducibilità si presenta stabile senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione (p calcolata = 0,0697 > di $p = 0,05$; pertanto non può essere rifiutata l'ipotesi nulla di andamento stazionario nel tempo). Anche applicando il test parametrico della regressione, escluso il valore outlier, la probabilità di avere un trend non è significativa con $p = 0,1220 > 0,05$.

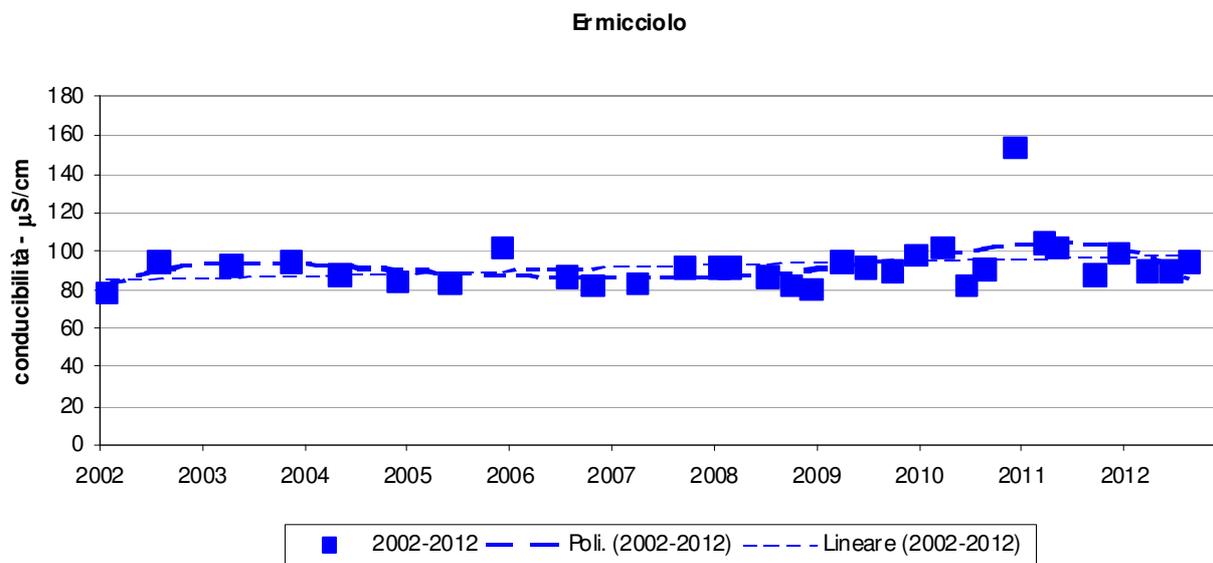


Figura 46- conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

La serie storica è composta da 32 prelievi nel periodo da luglio 2002 ad agosto 2012. La distribuzione non è normale, con mediana 6,9 e variabilità comunque bassa (CV 3,8 %). Sono presenti due valori anomali al test di Dixon 5%, corrispondenti al primo ed al terzo valore della serie storica, evidenziati in tabella con un asterisco. Escludendo tali valori la distribuzione è normale.

Tabella 46

SORGENTE ERMICCIOLO - CASTIGLION D'ORCIA					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2012
31/07/02	7,7*	16/12/08	6,9	NumObs	32
24/01/03	7,4	30/03/09	6,8	Minimum	6,6
10/04/03	7,7*	24/06/09	7,1	Maximum	7,7
11/11/03	6,9	24/09/09	6,9	Mean	6,985
06/05/04	7,3	23/12/09	7	Median	6,9
26/11/04	6,8	25/03/10	6,7	Variance	0,0688
01/06/05	6,8	23/06/10	6,9	SD	0,262
07/12/05	7,1	24/08/10	6,6	MAD/0.675	0,148
25/07/06	7,2	10/12/10	6,6	Skewness	1,263
24/10/06	6,9	23/03/11	6,9	Kurtosis	1,895
03/04/07	6,9	12/05/11	6,8	CV	0,0375
20/09/07	6,7	21/09/11	7	Outlier (Rosner - Dixon)	SI
22/01/08	7,2	15/12/11	7	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI*)
26/02/08	6,9	29/03/12	6,9		
08/07/08	7,1	21/06/12	7,1		
30/09/08	6,9	23/08/12	6,83		

Trend in decremento. I dati sono stati elaborati secondo la statistica non parametrica, utilizzando il test di Mann Kendall. Nel periodo considerato, il pH mostra un trend significativo in decremento con $p = 0,0139 < 0,05$.

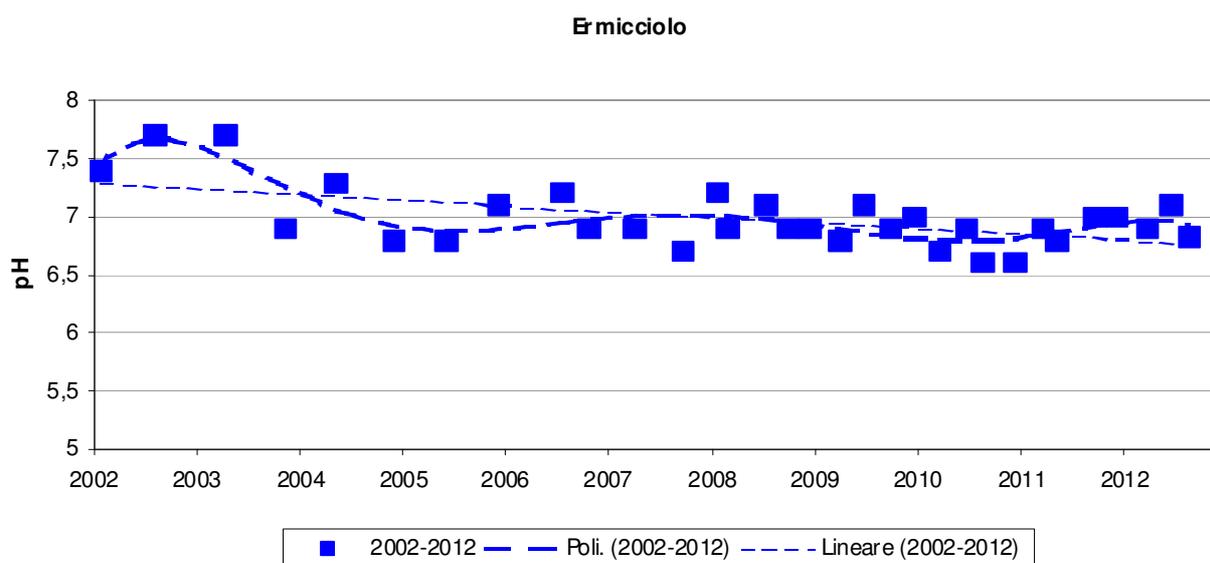


Figura 47- pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

La serie storica si compone di 33 campionamenti nel periodo che va da giugno 2002 ad agosto 2012. I dati non rispettano la distribuzione normale o log-normale, il valore della mediana è di 3,8 mg/l e la variabilità molto elevata (CV 85,5 %), influenzata dalla presenza di quattro valori anomali al test di Rosner (12,7 mg/l il 31/07/02, 9,3 mg/l il 10/04/03, 26 mg/l del 30/09/2008, 6,9 mg/l il 12/05/11). Escludendo tali valori la distribuzione è normale.

Tabella 47

SORGENTE ERMICCIOLO - CASTIGLION D'ORCIA					
data	SO ₄ mg/L	data	SO ₄ mg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
31/07/02	12,7*	16/12/08	5	NumObs	33
24/01/03	4,1	30/03/09	3,8	Minimum	2,9
10/04/03	9,3*	24/06/09	4	Maximum	26
11/11/03	3,5	24/09/09	3,7	Mean	5,015
06/05/04	4,9	23/12/09	4,5	Median	3,8
03/11/04	3,4	25/03/10	3,6	Variance	17,94
26/11/04	3,7	23/06/10	3,2	SD	4,235
01/06/05	3,8	24/08/10	4,6	MAD/0.675	0,89
07/12/05	4,6	10/12/10	2,9	Skewness	4,244
25/07/06	3	23/03/11	3	Kurtosis	19,89
24/10/06	4,6	12/05/11	6,9*	CV	0,845
03/04/07	3,5	21/09/11	2,9	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
20/09/07	3,9	15/12/11	3,1	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI*)
22/01/08	4,8	29/03/12	3,6		
26/02/08	3,8	21/06/12	3,3		
08/07/08	4,2	23/08/12	3,6		
30/09/08	26*				

Trend in decremento. Per i solfati l'elaborazione dei dati condotta secondo la statistica non parametrica (test di Mann Kendall) riporta un decremento significativo con $p = 0,0149 < 0,05$. Risultato che sembra confermarsi nell'elaborazione parametrica con esclusione dei valori outlier, che fornisce un trend decrescente con p di 0,07 molto prossimo, in tutti i casi, alla soglia di significatività.

Er micciolo

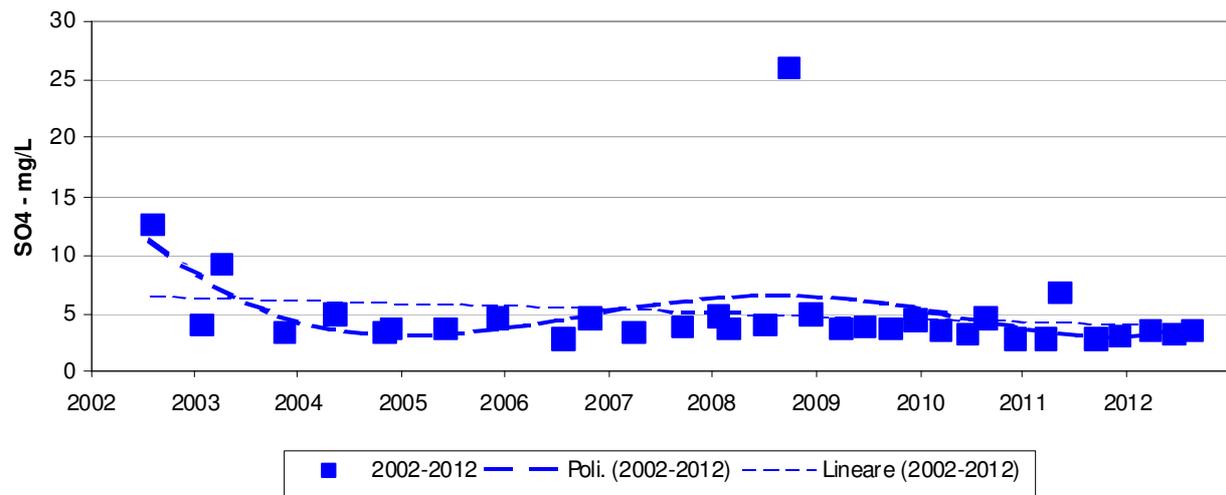


Figura 48- solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

Cloruri

La serie storica si compone di 33 campionamenti nel periodo che va da giugno 2002 ad agosto 2012. I dati seguono una distribuzione normale con pari a 7,2 mg/l e discreta variabilità (CV 14,4 %).

Tabella 48

SORGENTE ERMICCIOLO - CASTIGLION D'ORCIA					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
31/07/02	6,9	16/12/08	6,4	NumObs	33
24/01/03	6,1	30/03/09	8,4	Minimum	5,4
10/04/03	5,4	24/06/09	7,8	Maximum	10
11/11/03	6,1	24/09/09	8,9	Mean	7,233
06/05/04	6,5	23/12/09	6,9	Median	7
03/11/04	5,8	25/03/10	8,3	Variance	0,99
26/11/04	6,9	23/06/10	7,7	SD	0,995
01/06/05	6,4	24/08/10	8,9	MAD/0.675	0,89
07/12/05	6,7	10/12/10	7,9	Skewness	0,724
25/07/06	6,8	23/03/11	7,8	Kurtosis	0,629
24/10/06	7,1	12/05/11	8,6	CV	0,138
03/04/07	6,6	21/09/11	7,2	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
20/09/07	6,5	15/12/11	7,5	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
22/01/08	6,9	29/03/12	7,2		
26/02/08	6,4	21/06/12	7		
08/07/08	7,5	23/08/12	7,6		
30/09/08	10				

Trend in incremento. La statistica non parametrica di Mann Kendall rivela un trend in incremento significativo con $p = 1,4E-4 \ll 0,05$. Per la statistica parametrica della regressione necessita l'esclusione del valore 10,0 mg/L del 30/09/08, il cui residuo elevato devia dalla distribuzione normale; con una $p = 2,2E-5$ è indicato un trend parametrico in incremento significativo di 0,19 mg/L*anno ,

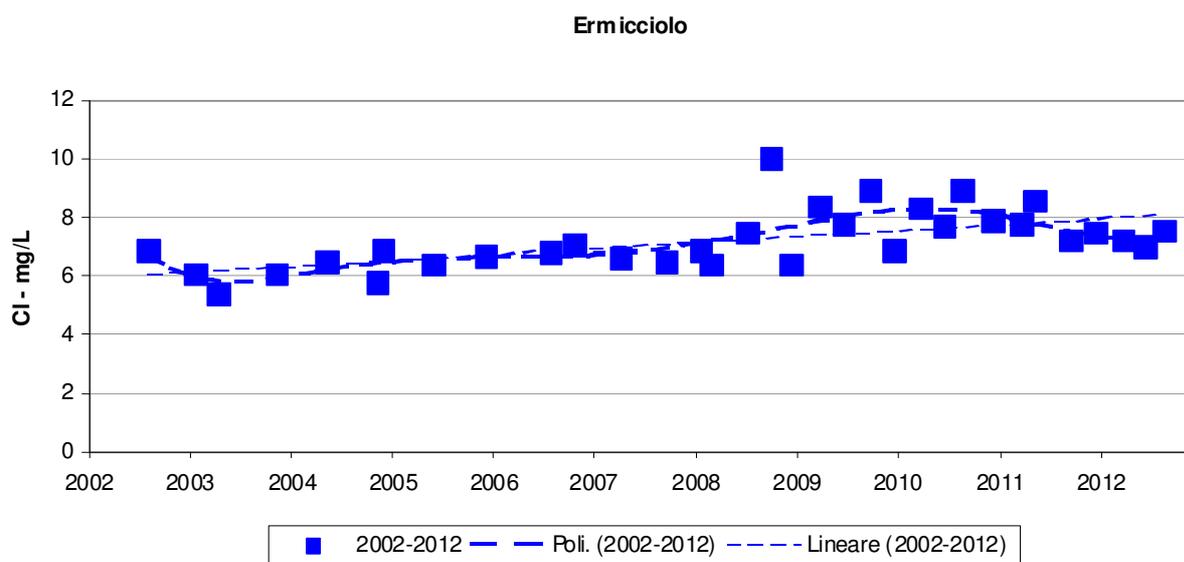


Figura 49- cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

4.9 MONITORAGGIO POZZO PIAN DEI RENAI – ABBADIA SAN SALVATORE

Arsenico

La serie storica si compone di 30 prelievi in un periodo che va da luglio 2002 ad agosto 2012 che presentano una distribuzione log-normale caratterizzata da elevata variabilità (CV = 29%). Il valore medio è di 11,7 µg/l è comunque prossimo al valore della mediana. Il test di Rosner 5% mostra la presenza di un valore anomalo, rilevato il 24/10/2006 (23 µg/l), evidenziato in tabella con un asterisco, con l'esclusione del valore la distribuzione è normale.

Tabella 49

POZZO PIAN DE RENAI - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	As µg/L	data	As µg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
31/07/02	12	08/07/08	11	NumObs	30
24/01/03	7,3	30/09/08	11	Minimum	5,1
10/04/03	13	18/12/08	10,2	Maximum	23
11/11/03	11,1	30/03/09	9,2	Mean	11,71
06/05/04	5,1	24/06/09	9,1	Median	11
03/11/04	12	24/09/09	9,2	Variance	11,93
26/11/04	9,8	23/12/09	9,7	SD	3,454
01/06/05	15,4	25/03/10	9,7	MAD/0.675	2,224
07/12/05	14	23/06/10	9,3	Skewness	1,308
25/07/06	11	24/08/10	9,3	Kurtosis	3,063
24/10/06	23*	21/09/11	17	CV	0,295
03/04/07	10,8	28/12/11	15	Outlier (Rosner)	SI
20/09/07	10	29/03/12	14	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI_log (SI*)
22/01/08	18	21/06/12	12		
26/02/08	11,2	23/08/12	12		

Assenza di trend. La valutazione con statistica non parametrica di Mann Kendall restituisce una probabilità non significativa di trend $p = 0,394 > 0,05$.

La statistica parametrica sulla distribuzione log-normale fornisce similmente una probabilità non significativa di trend con $p = 0,399 > 0,05$. Escludendo il valore outlier di 12,0 mg/L, risultato tale anche per i residui, si ottiene ancora una probabilità non significativa di $p = 0,3214 > 0,05$.

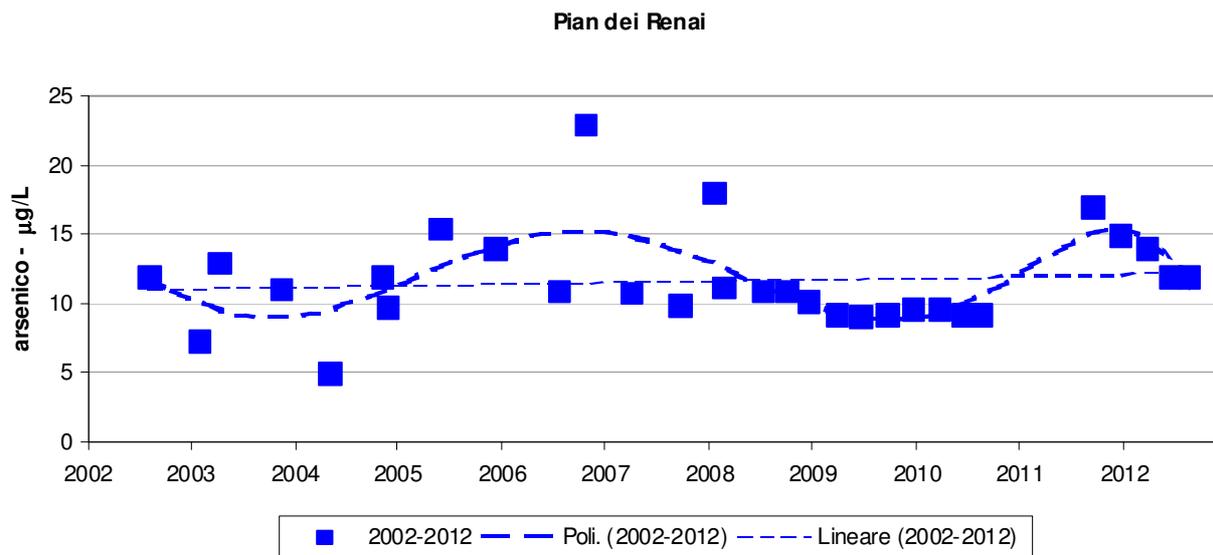


Figura 50- arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

Osservando il grafico si nota che:

1. nel periodo antecedente il campionamento del febbraio 2008 la variabilità delle concentrazioni di Arsenico risulta nettamente superiore a quella del periodo successivo (febbraio 2008 – agosto 2010), durante il quale si osserva una stabilizzazione dei valori rilevati. Tale differenza può essere messa in relazione sia all'utilizzo di una nuova metodica analitica, caratterizzata da una sensibilità più elevata, sia al fatto che a decorrere dal marzo 2009, in ottemperanza a quanto previsto dal D.Lgs 30/2009, l'analisi dei metalli e dell'Arsenico avviene su campione filtrato al momento del prelievo. E' probabile che la filtrazione concorra a stabilizzare il campione, specie - come nel caso del pozzo Pian dei Renai - in presenza di considerevoli concentrazioni di ferro disciolto che, a seguito di reazioni di ossidazione, precipita come ossidrossido, coprecipitando anche l'arsenico.
2. Dopo il prelievo dell'agosto 2010, causa concomitanti lavori di adeguamento del pozzo, non è stato possibile effettuare ulteriori campionamenti per circa un anno. Il campionamento del settembre 2011, con pozzo riattivato da breve tempo, ha evidenziato un incremento della concentrazione di arsenico rispetto al periodo precedente, probabilmente imputabile alle dinamiche innescatesi nel pozzo per la prolungata sospensione degli emungimenti, come confermato dalla costante decrescita osservata nei campionamenti del 2012.

Boro

La serie storica si compone di 20 prelievi compresi tra novembre 2004 ad agosto 2012. E' presente un valore inferiore al limite di determinazione di 100 mg/L. I dati sono distribuiti normalmente intorno al valore medio di 53,4 µg/l con variabilità elevata (CV 20%).

Tabella 50

POZZO PIAN DE RENAI - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
03/11/04	79	24/09/09	54	Num Ds	19
24/10/06	61	23/12/09	61	NumNDs	1
03/04/07	39	25/03/10	52	% NDs	0,05
20/09/07	49	23/06/10	65	Minimum	33
22/01/08	58	24/08/10	47	Maximum	79
26/02/08	61	21/09/11	40	Mean	53,42
30/09/08	46	28/12/11	60	Median	52
18/12/08	33	29/03/12	<100	SD	10,74
30/03/09	62	21/06/12	50	MAD/0,675	11,86
24/06/09	48	23/08/12	50	Skewness	0,285
				CV	0,201
				Outlier (Rosner)	NO
				Normalità (Shapiro-Wilk)	SI

Assenza di trend. Le probabilità di un trend nelle concentrazioni di boro nel periodo considerato non sono significative, sia per la statistica non parametrica di Mann Kendall con $p = 0,268 > 0,05$, sia per la statistica parametrica della regressione con $p = 0,15 > 0,05$.

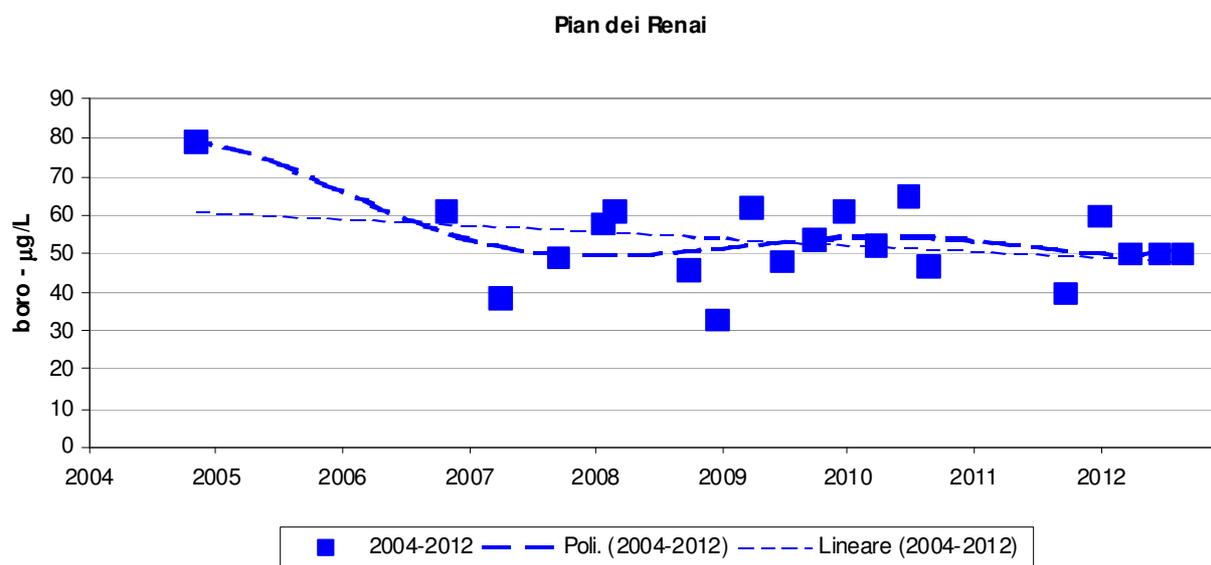


Figura 51- boro, andamento dei valori e linee di tendenza

Conducibilità

La serie storica è composta da 29 prelievi nel periodo tra luglio 2002 ed agosto 2012. I dati sono distribuiti normalmente con variabilità bassa (CV 7,6 %).

Tabella 51

POZZO PIAN DE RENAI - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	Cond μS/cm	data	Cond μS/cm	Statistica descrittiva	2002-2012
31/07/02	104	30/09/08	92	NumObs	29
24/01/03	103	18/12/08	99	Minimum	83
10/04/03	101,7	30/03/09	98	Maximum	115
11/11/03	99,4	24/06/09	95	Mean	99,98
06/05/04	100,8	24/09/09	93	Median	99,4
26/11/04	98	23/12/09	113	Variance	56,14
01/06/05	94	25/03/10	110	SD	7,493
07/12/05	106	23/06/10	93	MAD/0.675	8,006
25/07/06	96	24/08/10	101	Skewness	0,0589
24/10/06	102,6	21/09/11	115	Kurtosis	-0,249
03/04/07	97,1	28/12/11	110	CV	0,0749
20/09/07	90	29/03/12	108	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
22/01/08	92,8	21/06/12	108	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
26/02/08	83	23/08/12	104		
08/07/08	92				

Assenza di Trend: Nel periodo esaminato le probabilità di trend valutate con la statistica non parametrica di Mann Kendall, non sono significative con $p = 0,221 > 0,05$. Similmente anche la statistica parametrica della regressione fornisce una $p = 0,2021 > 0,05$. Non si rifiuta, pertanto, l'ipotesi nulla di un andamento stazionario della conducibilità.

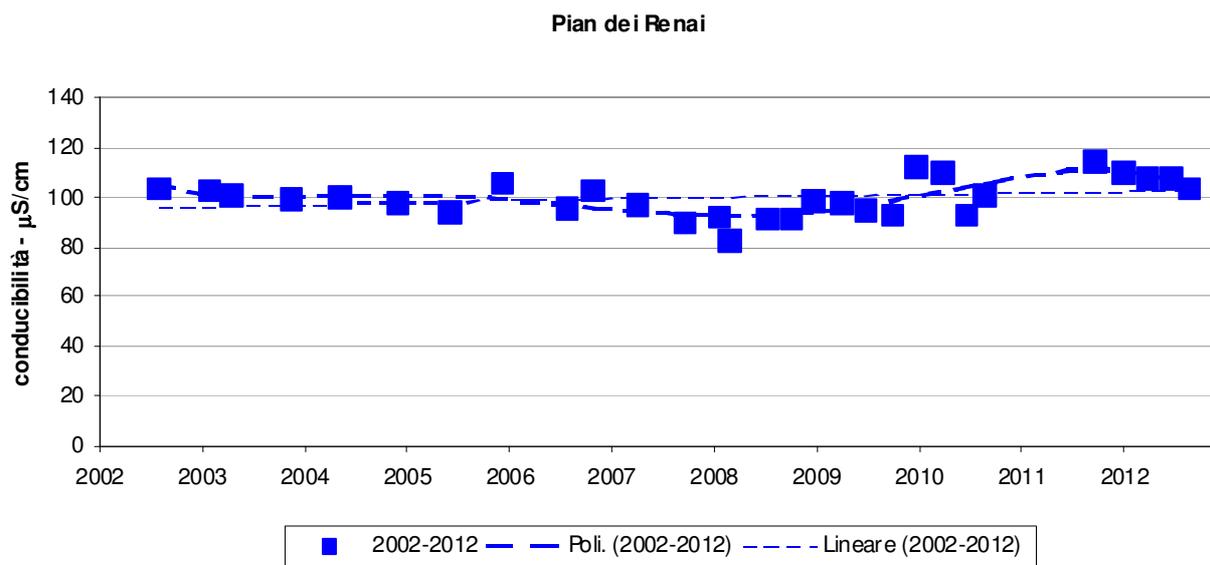


Figura 52– conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

La serie storica si compone di 29 prelievi compresi tra luglio 2002 ed agosto 2012. I dati sono distribuiti normalmente con valore medio di 6,83 e variabilità molto bassa (CV 3,0 %).

Tabella 52

POZZO PIAN DE RENAI - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2012
31/07/02	7,2	30/09/08	6,9	NumObs	29
24/01/03	7,2	18/12/08	6,6	Minimum	6,5
10/04/03	7,2	30/03/09	6,8	Maximum	7,2
11/11/03	6,8	24/06/09	6,7	Mean	6,835
06/05/04	6,9	24/09/09	6,7	Median	6,8
26/11/04	6,5	23/12/09	7	Variance	0,0387
01/06/05	6,7	25/03/10	6,5	SD	0,197
07/12/05	7,1	23/06/10	6,8	MAD/0.675	0,148
25/07/06	6,8	24/08/10	6,7	Skewness	0,353
24/10/06	6,8	21/09/11	6,8	Kurtosis	-0,524
03/04/07	6,7	28/12/11	7	CV	0,0288
20/09/07	6,6	29/03/12	6,8	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
22/01/08	7	21/06/12	7	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
26/02/08	7	23/08/12	6,71		
08/07/08	6,7				

Assenza di trend. Nel periodo considerato l'andamento del pH, valutato con statistica non parametrica (test di Mann Kendall) risulta con trend in decremento non significativo ($p = 0,115 > 0,05$). La statistica parametrica della regressione, verificata la normalità dei residui, fornisce probabilità ancora non significative, ma minori, $p = 0,07 > 0,05$. Non può essere rifiutata l'ipotesi nulla, pH stabile nel tempo.

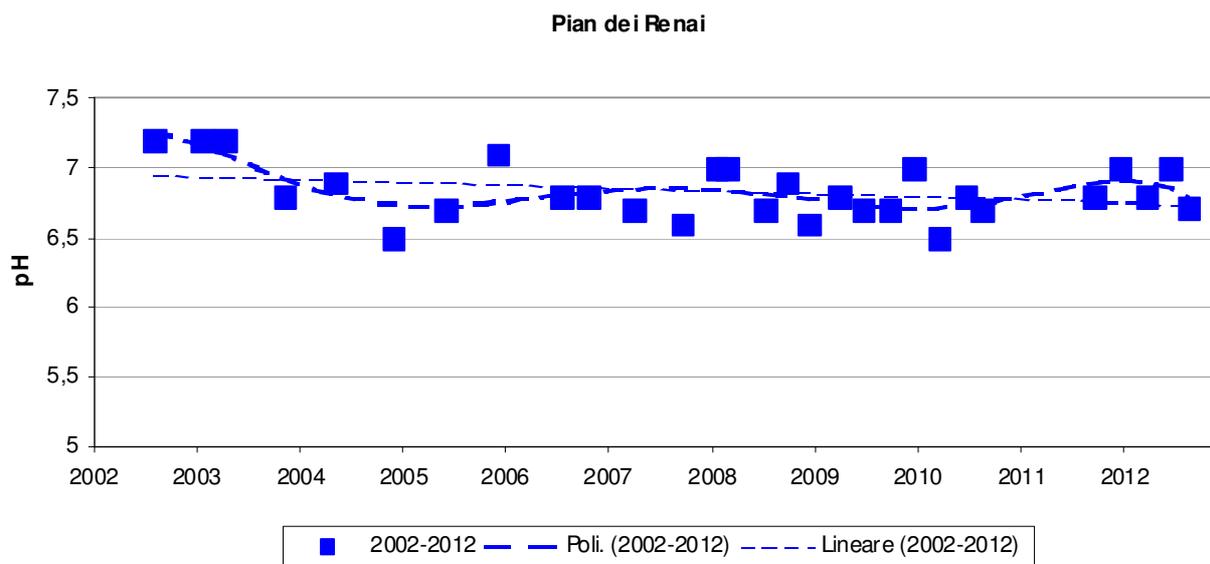


Figura 53– pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

La serie storica si compone di 30 prelievi compresi tra luglio 2002 ed agosto 2012. La distribuzione dei dati non è normale, il valore della mediana è di 12 mg/l e la variabilità elevata (CV=24 %). Il test di Rosner 5% segnala infatti la presenza di quattro valori anomali, rilevati rispettivamente il 31/07/2002 (3,8 mg/l), il 24/10/2006 (22,4 mg/l), il 23/12/2009 (7,1 mg/l) ed il 21/09/2011 (18 mg/l).

Tabella 53

POZZO PIAN DE RENAI - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	SO ₄ mg/L	data	SO ₄ mg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
31/07/02	3,8*	08/07/08	12	NumObs	30
24/01/03	11,5	30/09/08	14	Minimum	3,8
10/04/03	12,2	18/12/08	13	Maximum	22,4
11/11/03	11,8	30/03/09	12	Mean	12,37
06/05/04	12	24/06/09	12	Median	12
03/11/04	11,4	24/09/09	12	Variance	8,509
26/11/04	12,1	23/12/09	7,1*	SD	2,917
01/06/05	12	25/03/10	13	MAD/0.675	0,297
07/12/05	14,3	23/06/10	13	Skewness	0,623
25/07/06	11,3	24/08/10	12	Kurtosis	6,804
24/10/06	22,4*	21/09/11	18*	CV	0,236
03/04/07	12,2	28/12/11	12	Outlier (Rosner)	SI
20/09/07	13	29/03/12	12	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
22/01/08	12,1	21/06/12	12		
26/02/08	12	23/08/12	13		

Trend in incremento. L'andamento dei solfati si presenta in lieve incremento ma il test non parametrico di Mann Kendall non individua trend significativi in incremento o diminuzione; la probabilità $p = 0,387$, risulta superiore a $p = 0,05$. La statistica parametrica della regressione, esclusi due ulteriori possibili valori outlier rappresentati dai prelievi del 7/12/2005 (14,3 mg/l) e del 30/09/2008 (14 mg/l) restituisce in ultimo una probabilità di trend in incremento significativa, con $p = 0,039 < 0,05$ ancorchè di debole entità $0,07 \text{ mg/L*anno}$

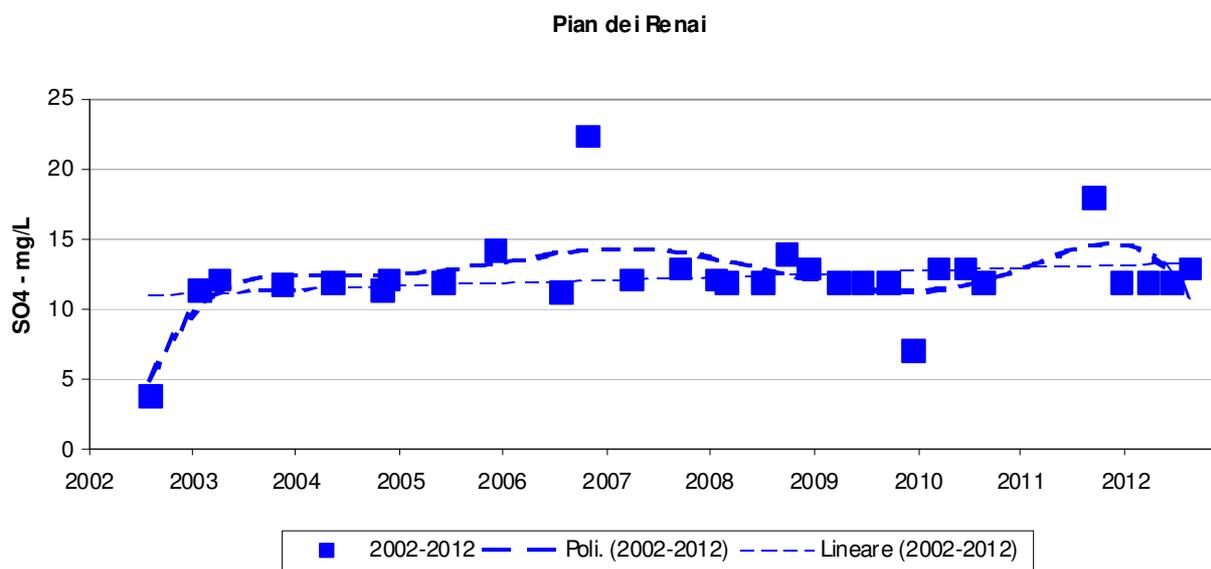


Figura 54- solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

Cloruri

La serie storica comprende 30 prelievi da luglio 2002 ad agosto 2012. La distribuzione non è normale con valore mediano di 6,2 mg/L e variabilità contenuta (CV = 12%); il test di Rosner 5% indica l'esistenza di un valore anomalo, riscontrato in data 23/12/2009 (3,6 mg/l).

Tabella 54

POZZO PIAN DE RENAI - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
31/07/02	7	08/07/08	6,2	NumObs	30
24/01/03	5,7	30/09/08	6,5	Minimum	3,6
10/04/03	6,3	18/12/08	7,2	Maximum	7,5
11/11/03	5,7	30/03/09	7,5	Mean	6,133
06/05/04	6	24/06/09	6,3	Median	6,2
03/11/04	5,3	24/09/09	6,5	Variance	0,538
26/11/04	6,4	23/12/09	3,6*	SD	0,734
01/06/05	5,8	25/03/10	6,3	MAD/0.675	0,445
07/12/05	6	23/06/10	6,4	Skewness	-1,192
25/07/06	6,2	24/08/10	6,7	Kurtosis	4,049
24/10/06	6,6	21/09/11	7,2	CV	0,12
03/04/07	5,9	28/12/11	5,9	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
20/09/07	5,9	29/03/12	5,8	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
22/01/08	6,2	21/06/12	5		
26/02/08	5,5	23/08/12	6,4		

Assenza di Trend. L'andamento dei valori appare nel complesso stazionario, il test non parametrico di Mann Kendall non rivela alcun trend con $p = 0,171 > 0,05$. La statistica parametrica della regressione, verificata la normalità dei residui con l'esclusione del valore outlier, fornisce probabilità ancora minori per il rifiuto dell'ipotesi nulla dell'assenza di trend con $p = 0,575 \gg 0,05$.

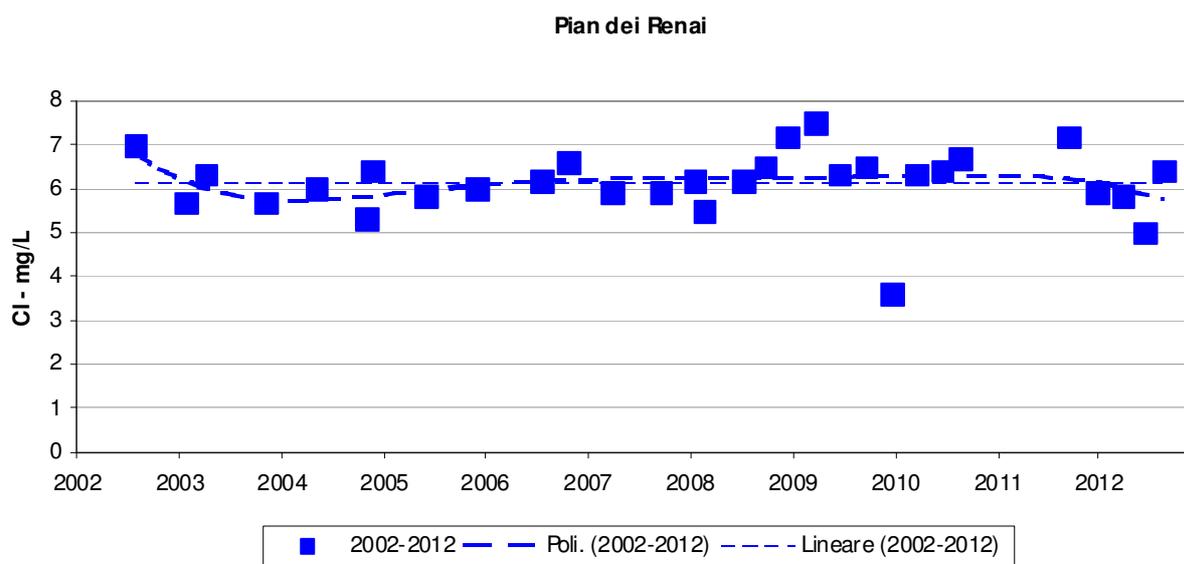


Figura 55– cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

4.10 MONITORAGGIO POZZO ACQUA GIALLA – ABBADIA SAN SALVATORE

Arsenico

La serie storica si compone di 33 campioni prelevati dal giugno 2002 ad agosto 2012; i dati non sono distribuiti normalmente, presentano un valore mediano di 27,8 µg/l e un'elevata variabilità (CV 76,1%), influenzata dalla presenza di tre valori anomali secondo il test di Rosner 5%, riscontrati rispettivamente in data 23/12/2009 (154 µg/l) e 23/03/2011 (110 µg/l) ed 8/07/2008 (18,6). Con l'esclusione degli outlier la distribuzione è normale.

Tabella 55

POZZO ACQUA GIALLA - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	As µg/L	data	As µg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
06/06/02	32,5	18/12/08	28	NumObs	33
07/11/02	32	30/03/09	26	Minimum	18,6
10/04/03	30,2	24/06/09	25	Maximum	154
11/11/03	30,5	24/09/09	30	Mean	33,95
06/05/04	25,5	23/12/09	154*	Median	28
03/11/04	28	25/03/10	26	Variance	678,5
26/11/04	27,5	23/06/10	26	SD	26,05
01/06/05	35	24/08/10	26	MAD/0.675	2,965
07/12/05	26,5	10/12/10	26	Skewness	4,06
25/07/06	28,9	23/03/11	110*	Kurtosis	16,46
24/10/06	30	12/05/11	26	CV	0,767
03/04/07	30	21/09/11	25	Outlier (Rosner)	SI
20/09/07	26	15/12/11	24	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI*)
22/01/08	28	29/03/12	28		
26/02/08	25	21/06/12	28		
08/07/08	18,6*	23/08/12	29		
30/09/08	29				

Trend in diminuzione. L'andamento dei dati si mostra stazionario od in leggero decremento; nel complesso il test non parametrico di Mann Kendall fornisce probabilità significative dell'esistenza di trend risultando $0,023 < 0,05$. La statistica parametrica della regressione, verificata la normalità dei residui con l'esclusione dei due valori outlier elevati (154 e 110 mg/L), conferma un trend in decremento di $-0,47 \text{ mg/L*anno}$, con $p = 0,006 \ll 0,05$.

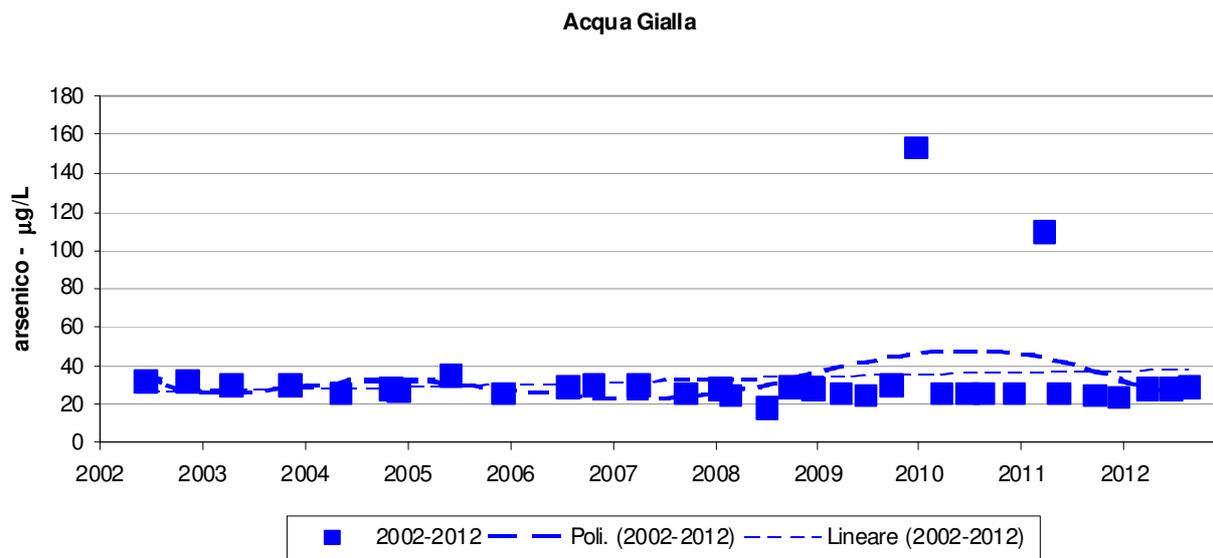


Figura 56- arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

Nel grafico precedente, la presenza di due valori outlier che influenza sensibilmente l'andamento delle linee di tendenza ha reso opportuno un approfondimento per valutare le possibili cause delle anomalie. In primo luogo è stato contattato Acquedotto del Fiora per acquisire i risultati delle analisi effettuate dal gestore della rete idrica nei giorni precedenti e successivi i prelievi corrispondenti ai dati anomali. I risultati delle analisi di Acquedotto del Fiora non confermano l'incremento di As riscontrato nei controlli ARPAT.

Sono state quindi verificate le metodiche di campionamento e di analisi e le attrezzature utilizzate. L'approfondimento sembra evidenziare la possibilità che la filtrazione del campione all'atto del prelievo sia stata inefficace (probabilmente per utilizzo di filtri deteriorati o inefficienti), determinando la presenza nel campione di idrossidi di ferro in sospensione che possono a loro volta aver adsorbito l'arsenico determinando l'anomala concentrazione rilevata nei due campioni.

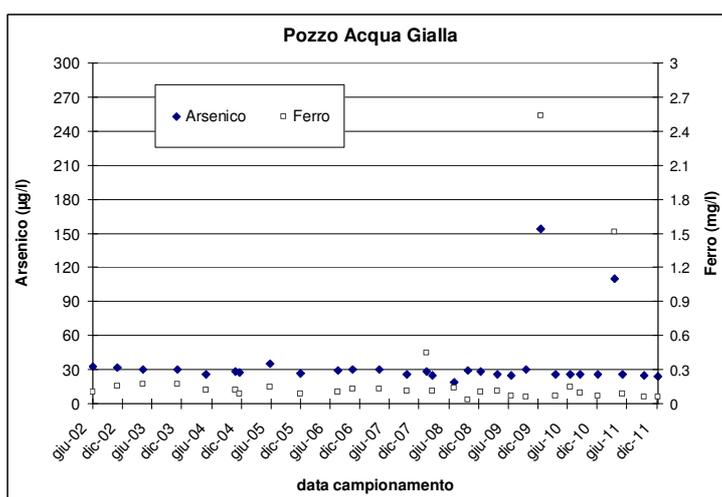


Figura 57– Pozzo Acqua Gialla, andamento dei valori di Arsenico e Ferro

Alla luce delle suddette valutazioni si avvalora l'ipotesi della ulteriore elaborazione statistica scartando i due valori anomali.

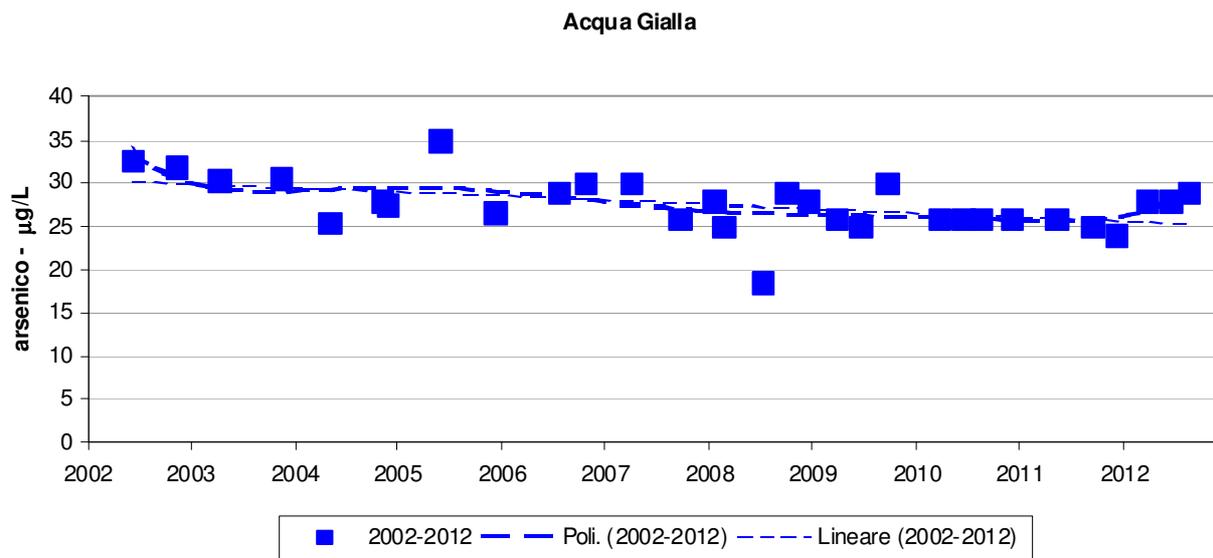


Figura 58 – Pozzo Acqua Gialla, andamento dei valori di arsenico dopo rimozione dei valori anomali e linee di tendenza.

Boro

La serie storica si compone di 23 prelievi compresi tra novembre 2004 a dicembre 2011, i dati sono distribuiti normalmente, presentano un valore medio di 54,3 µg/l ed una elevata variabilità (CV 21 %). E' presente un valore inferiore al limite di determinazione..

Tabella 56

POZZO ACQUA GIALLA - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
03/11/04	71	25/03/10	57	Num Ds	22
24/10/06	60	23/06/10	72	NumNDs	1
03/04/07	38	24/08/10	50	% NDs	0,0435
20/09/07	50	10/12/10	57	Minimum	30
22/01/08	63	23/03/11	59	Maximum	72
26/02/08	61	12/05/11	30	Mean	54,32
30/09/08	44	21/09/11	50	Median	57
18/12/08	33	15/12/11	70	SD	11,4
30/03/09	60	29/03/12	< 100	MAD/0,675	10,38
24/06/09	48	21/06/12	50	Skewness	-0,475
24/09/09	57	23/08/12	50	CV	0,21
23/12/09	65			Outlier (Rosner)	NO
				Normalità (Shapiro-Wilk)	SI

Assenza di trend. In tutto il periodo considerato la concentrazione di boro si presenta senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione, il test parametrico di Mann Kendall riporta una probabilità di trend, $p = 0,252 > 0,05$ non significativa, confermata anche dal test parametrico della regressione che verificata la normalità dei residui fornisce una $p = 0,498 > 0,05$. Non è possibile quindi rifiutare l'ipotesi nulla dell'assenza di trend.

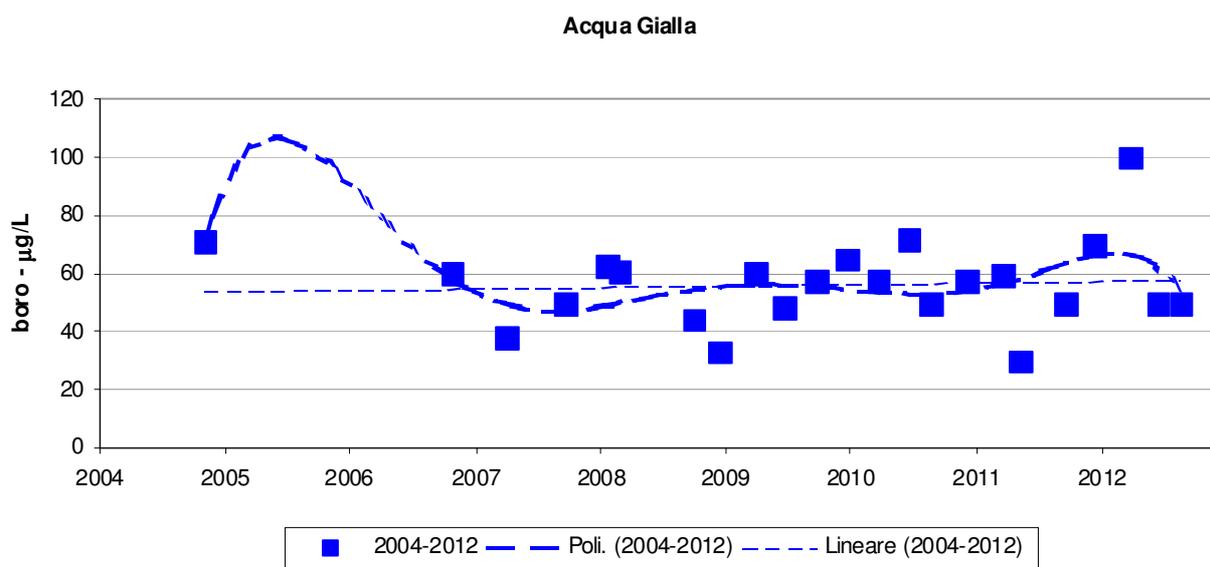


Figura 59- boro, andamento dei valori e linee di tendenza

Conducibilità

La serie storica si compone di 32 prelievi compresi tra giugno 2002 ed agosto 2012. I dati sono distribuiti normalmente, presentano un valore medio di 72,3 $\mu\text{S/cm}$ con un coefficiente di variazione del 6,5 %. Non sono presenti dati anomali.

Tabella 57

POZZO ACQUA GIALLA - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	Cond $\mu\text{S/cm}$	data	Cond $\mu\text{S/cm}$	Statistica descrittiva	2002-2012
06/06/02	66	18/12/08	72	NumObs	32
07/11/02	80	30/03/09	73	Minimum	64
10/04/03	72,1	24/06/09	77	Maximum	83,3
11/11/03	72,3	24/09/09	71	Mean	72,37
06/05/04	71,7	23/12/09	76	Median	72
26/11/04	72	25/03/10	80	Variance	22,19
01/06/05	70	23/06/10	71	SD	4,71
07/12/05	78	24/08/10	74	MAD/0.675	4,448
25/07/06	68	10/12/10	75	Skewness	0,349
24/10/06	69,3	23/03/11	69	Kurtosis	-0,288
03/04/07	64,5	12/05/11	79	CV	0,0651
20/09/07	69,6	21/09/11	69	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
22/01/08	67	15/12/11	77	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
26/02/08	83,3	29/03/12	74		
08/07/08	67	21/06/12	70		
30/09/08	64	23/08/12	74		

Assenza di trend. Nel periodo esaminato la conducibilità elettrica si presenta stabile senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione, il test non parametrico di Mann Kendall fornisce una probabilità di trend in incremento $p = 0,186 > 0,05$, non significativa. Risultato confermato anche dal test parametrico di regressione che riporta una $p = 0,429 \gg 0,05$.

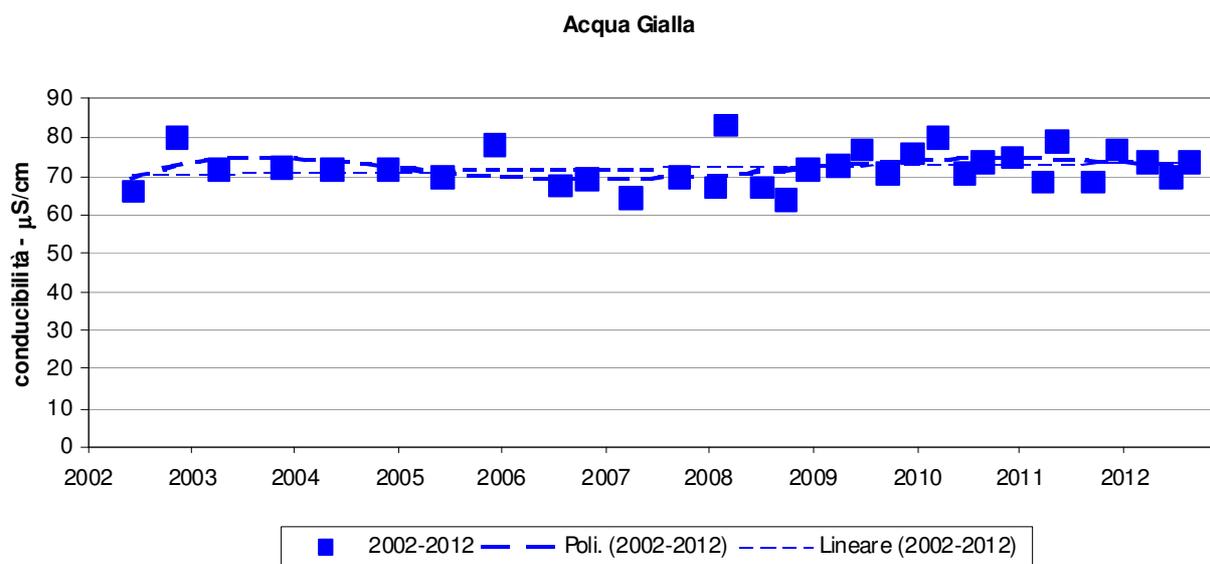


Figura 60- conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

La serie storica si compone di 31 prelievi nel periodo che va da novembre 2002 ad agosto 2012. I dati sono distribuiti in modo lognormale, presentano una mediana di 6,8 ed una bassa variabilità (CV 2,8 %).

Tabella 58

POZZO ACQUA GIALLA - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2012
07/11/02	7,3	30/03/09	6,6	NumObs	31
10/04/03	7,1	24/06/09	6,8	Minimum	6,5
11/11/03	6,8	24/09/09	6,7	Maximum	7,3
06/05/04	6,8	23/12/09	6,6	Mean	6,765
26/11/04	6,6	25/03/10	6,6	Median	6,8
01/06/05	6,5	23/06/10	6,8	Variance	0,0364
07/12/05	6,8	24/08/10	6,9	SD	0,191
25/07/06	6,6	10/12/10	6,8	MAD/0.675	0,297
24/10/06	6,6	23/03/11	6,9	Skewness	0,763
03/04/07	6,7	12/05/11	6,7	Kurtosis	0,558
20/09/07	7	21/09/11	7	CV	0,0282
22/01/08	6,9	15/12/11	6,8	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
26/02/08	7	29/03/12	6,5	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI_log
08/07/08	6,7	21/06/12	6,9		
30/09/08	6,6	08/07/08	6,7		
08/07/08	6,7				

Assenza di trend. Nel periodo esaminato le probabilità di rifiuto dell'ipotesi nulla per un trend in diminuzione fornite dal test non parametrico di Mann Kendall, sono elevate $p = 0,345 > 0,05$ e non sono significative. Risultato che è comunque confermato dal test parametrico di regressione, con $p = 0,195 > 0,05$.

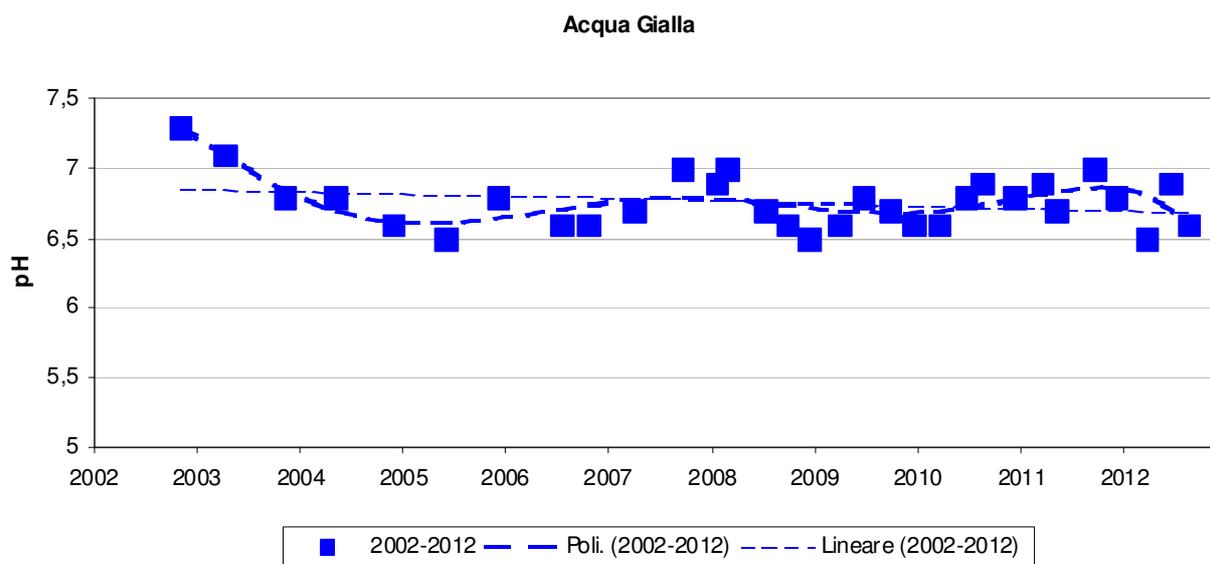


Figura 61– pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

La serie storica è composta da 33 prelievi nel periodo dal giugno 2002 ad agosto 2012. I dati non sono distribuiti normalmente; presentano una mediana di 9,1 ed una elevata variabilità (CV 48,9 %) influenzata in modo particolare dalla presenza di un valore anomalo (37 mg/l) riscontrato in data 21/09/2011, al quale si aggiunge l'ulteriore valore anomalo del 07/12/2005 (11 mg/l). Con l'esclusione dei due valori outlier la distribuzione è normale.

Tabella 59

POZZO ACQUA GIALLA - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	SO ₄ mg/L	data	SO ₄ mg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
06/06/02	9	18/12/08	8,8	NumObs	33
07/11/02	9,3	30/03/09	9,4	Minimum	8,1
10/04/03	9,3	24/06/09	9,3	Maximum	37
11/11/03	9,2	24/09/09	10	Mean	9,988
06/05/04	9,1	23/12/09	9,4	Median	9,1
03/11/04	8,1	25/03/10	9,1	Variance	23,85
26/11/04	9,4	23/06/10	9,2	SD	4,884
01/06/05	10,2	24/08/10	8,8	MAD/0.675	0,445
07/12/05	11*	10/12/10	8,4	Skewness	5,618
25/07/06	8,8	23/03/11	8,8	Kurtosis	31,99
24/10/06	8,9	12/05/11	8,9	CV	0,489
03/04/07	9,6	21/09/11	37*	Outlier (Rosner)	SI
20/09/07	9,5	15/12/11	8,3	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI*)
22/01/08	8,7	29/03/12	8,8		
26/02/08	8,4	21/06/12	8,6		
26/02/08	8,4	26/02/08	8,4		
26/02/08	8,4				

Assenza di trend. Il test non parametrico di Mann Kendall fornisce, per un trend in decremento, una probabilità di rifiuto dell'ipotesi nulla Cox e Stuart non significativa $p = 0,08 > 0,05$.

Con l'esclusione del solo valore outlier di 32 mg/L, verificata la normalità dei residui, il test parametrico di regressione riporta una $p = 0,128 > 0,05$ ancora non significativa.

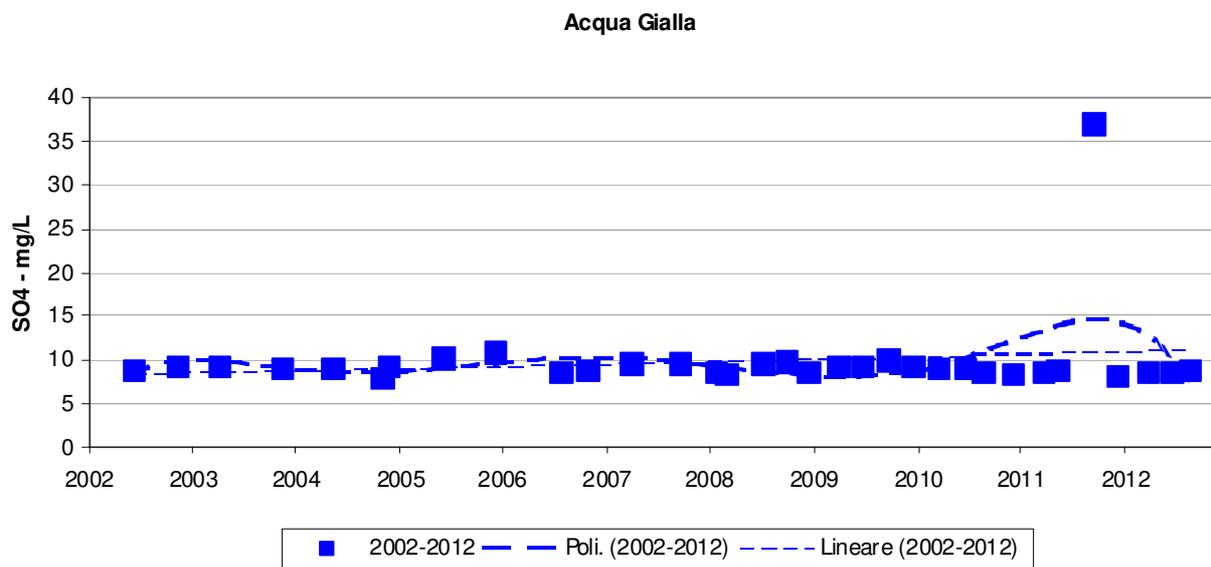


Figura 62– solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

Cloruri

La serie storica è composta da 33 prelievi nel periodo dal giugno 2002 ad agosto 2012. I dati non sono distribuiti normalmente; presentano una mediana di 5,4 e una variabilità CV del 11,63 %.

Si segnala la presenza di due valori anomali secondo il test di Rosner 5%, rilevati rispettivamente il 24/10/2006 (3,4 mg/l) ed il 30/03/2009 (7,2 mg/l).

Tabella 60

POZZO ACQUA GIALLA - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2012
06/06/02	4,9	18/12/08	6,3	NumObs	33
07/11/02	5	30/03/09	7,2*	Minimum	3,4
10/04/03	5,5	24/06/09	5,4	Maximum	7,2
11/11/03	5,1	24/09/09	5,9	Mean	5,445
06/05/04	5,3	23/12/09	5,2	Median	5,4
03/11/04	5	25/03/10	6	Variance	0,369
26/11/04	5,6	23/06/10	6,5	SD	0,607
01/06/05	5,2	24/08/10	5,5	MAD/0.675	0,297
07/12/05	5,2	10/12/10	5,4	Skewness	-0,178
25/07/06	5,7	23/03/11	5,6	Kurtosis	4,86
24/10/06	3,4*	12/05/11	6,2	CV	0,112
03/04/07	5,4	21/09/11	5,1	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
20/09/07	5,2	15/12/11	5,2	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
22/01/08	5,5	29/03/12	5,2		
26/02/08	5,1	21/06/12	5,3		
08/07/08	5,5	23/08/12	5,6		
30/09/08	5,5				

Trend in incremento. La statistica non parametrica (test di Mann Kendall), indica un trend in incremento con probabilità di rifiuto dell'ipotesi nulla significativamente basse, con $p = 0,018 < 0,05$. La statistica parametrica della regressione non risulta applicabile a causa della non normalità dei residui anche escludendo i due valori outlier.

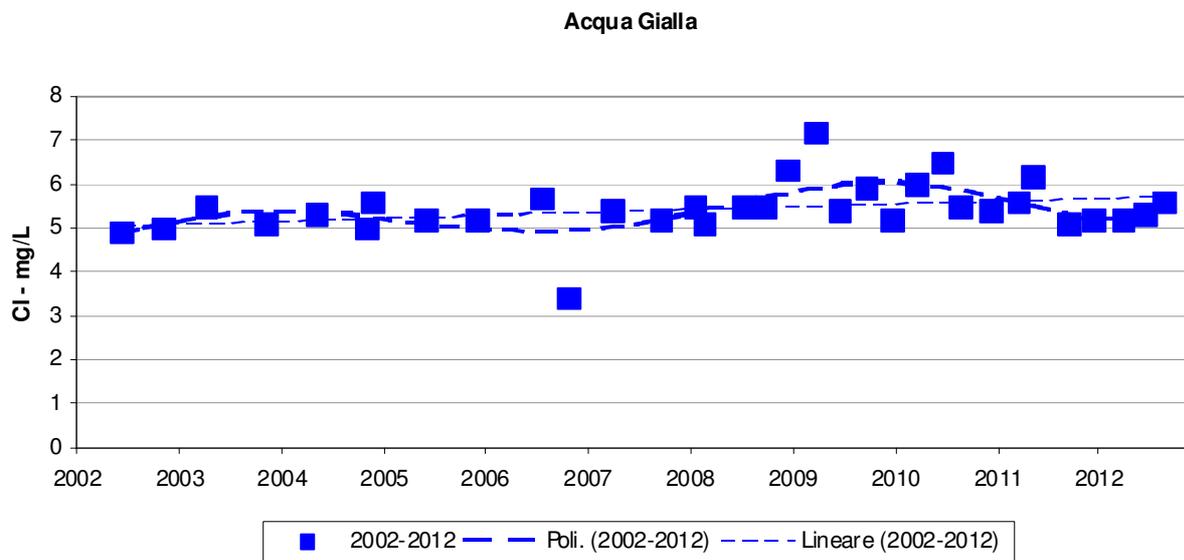


Figura 63 – cloruri, andamento dei valori con linee di tendenza

4.11 Andamenti non lineari e rapporti tra Stato Chimico e Stato Quantitativo

Nel periodo 2002-2012 lo studio degli andamenti dell'arsenico, caratteristico parametro di fondo naturale nelle vulcaniti amiatine, ha evidenziato una prevalente condizione di stazionarietà, salvo i casi della sorgente Burlana e del pozzo Acqua Gialla (decremento) .

Andamenti caratteristici non lineari sono però ben evidenziati dalla linea di tendenza polinomiale in molte delle stazioni e non soltanto per il parametro arsenico.

La valutazione statistica dei suddetti andamenti, è stata dunque affrontata con l'aiuto del software GWStat, proposto nell'ambito della Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive 2000/60 CE ed in particolare nel "Technical report n° 1: The EU Water Framework Directive: statistical aspects of the identification of groundwater pollution trends, and aggregation of monitoring results – Final report December 2001" www.wfdgw.net.

Il software che consente di valutare esistenza e significatività di andamenti non lineari quali stagionalità e punti di inversione, ha prodotto i seguenti esiti.

Tabella 61

	Andamento sorgenti versante grossetano				
	Sorgente Galleria Bassa	Sorgente Galleria Alta	Sorgente Ente	Sorgente Burlana	Sorgente Crognolo
Stagionalità	NO	NO	NO	NO	SI (p=0,0094) min II max III-IV
Inversione di Tendenza	NO	NO	NO	NO	incremento-decremento (p = 0,035) p.i. 2005 III

	Andamento sorgenti e pozzi versante senese				
	Sorgente Galleria Drenante	Sorgente Vena Vecchia	Sorgente Ermicciolo	Pozzo Pian dei Renai	Pozzo Acqua Gialla
Stagionalità	NO	NO	SI (p=0,0066) max II min IV	NO	NO
Inversione di Tendenza	NO	NO	incremento-decremento (p = 0,002) p.i. 2004 II	NO	NO

A parziale conferma la figura seguente riporta per un confronto le diverse serie temporali dell'arsenico in forma di deviazioni percentuali dalla media del periodo. La loro media complessiva mostra come quest'ultima produce un massimo relativo prossimo ai punti di inversione già indicati dal test a due sezioni negli anni 2004 e 2005.

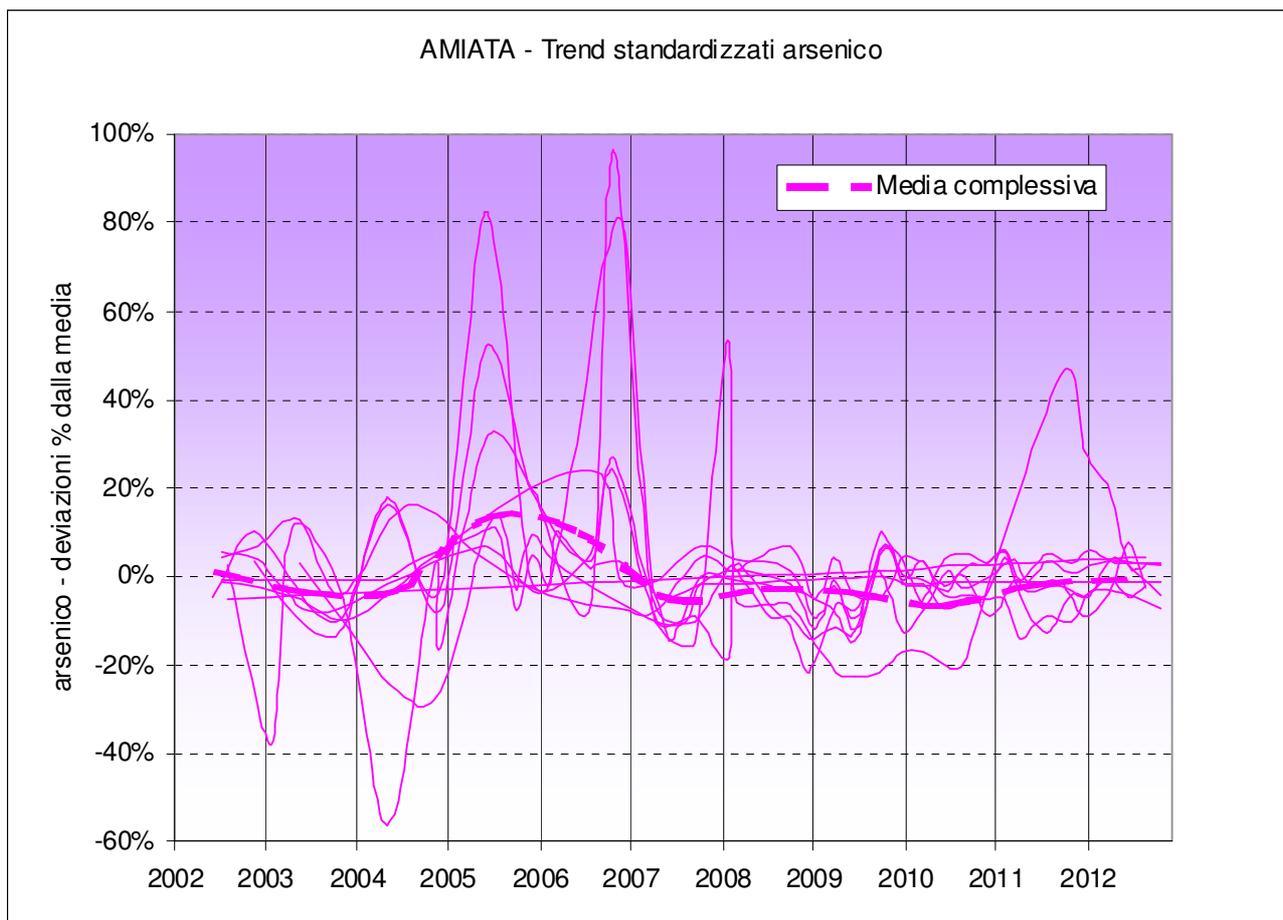


Figura 64– trend standardizzati arsenico

Dal momento che il primo e più importante elemento di influenza sulle concentrazioni di un parametro di fondo naturale, quale è l'arsenico in litotipi vulcanitici, è rappresentato dalle condizioni di stato quantitativo, si è ricercata una possibile correlazione di questo distinto "evento" di criticità qualitativa.

Il monitoraggio quantitativo del Corpo Idrico Sotterraneo Significativo dell'Amiata è stato però avviato in maniera sistematica solo a partire dal 2008 con i primi piezometri più prossimi alle sorgenti del Fiora e dal 2011 con il piezometro profondo David Lazzaretti. Per gli anni precedenti sono disponibili in modo discontinuo misure di portata effettuate dall'ente gestore, oltre che valutazioni indirette da bilancio idrologico e/o da modelli di simulazione.

È stato comunque considerato il diagramma di confronto tra piogge e portate delle sorgenti dell'Amiata estrapolato da Barazzuoli et alii (2008) riportato in figura 65.

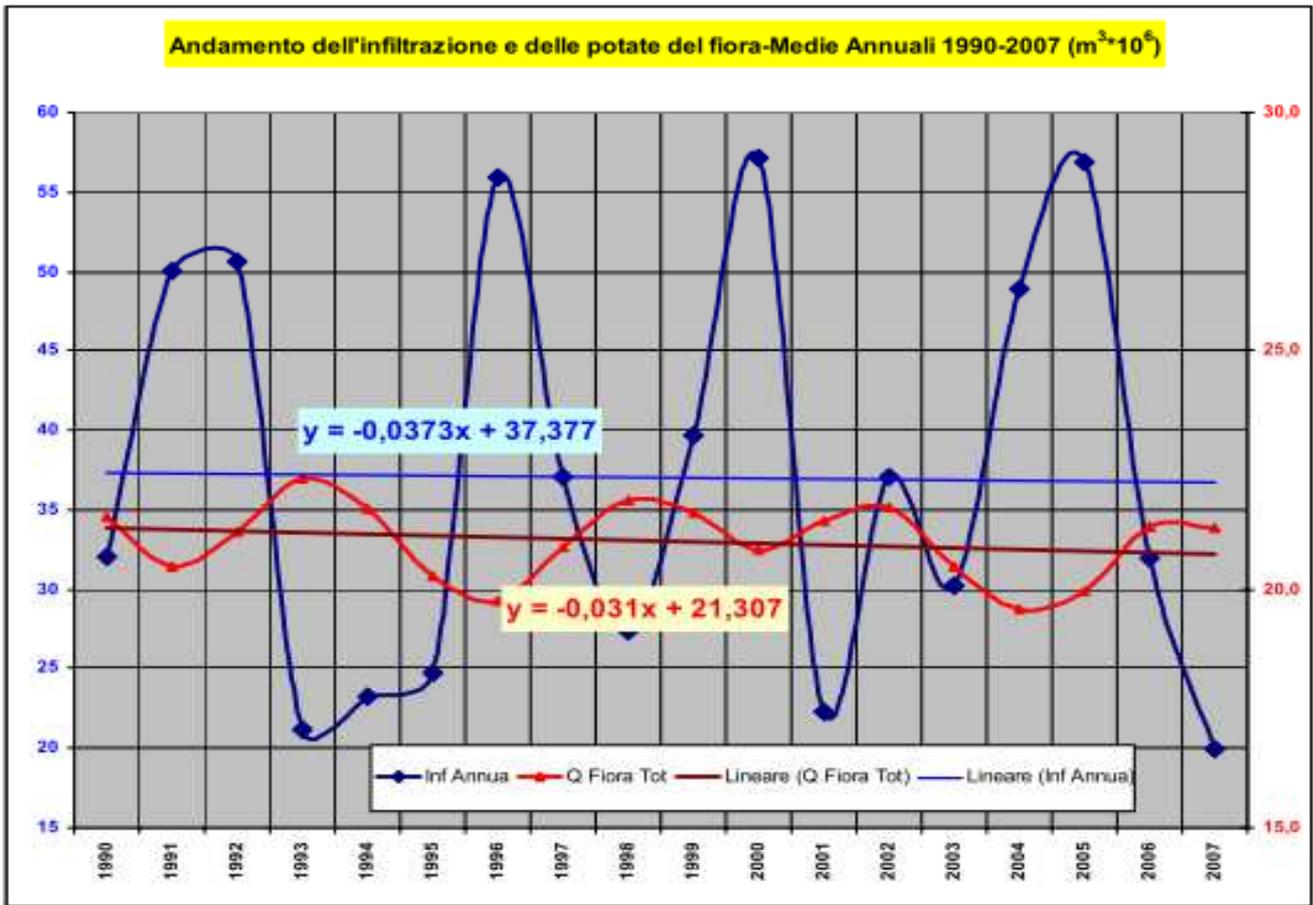


Figura 65 – Andamento dell’infiltrazione e delle portate del fiora – medie Annuali 1990 - 2007 - da Barazzuoli et alii (2008)

La figura mostra l’evidente sfasamento di 1 - 2 anni tra infiltrazione e ricarica dovuto ai lunghi tempi di ricarica dell’acquifero amiatino. Uno stato di forte criticità quantitativa nel 2004, conseguente al triennio 2001-2003, fortemente deficitario per l’infiltrazione, sembra ben coincidere con l’episodio di concentrazione di arsenico - sostanza indesiderata di fondo naturale – evidenziato nella figura 64.

Una ulteriore conferma deriva anche dall’esame degli output del modello idrologico MOBIDIC (Castelli et alii, 2011) calibrato sugli anni più recenti di monitoraggio quantitativo relativo all’andamento temporale piezometrico medio nel periodo 1990-2010 riportato in figura 66.

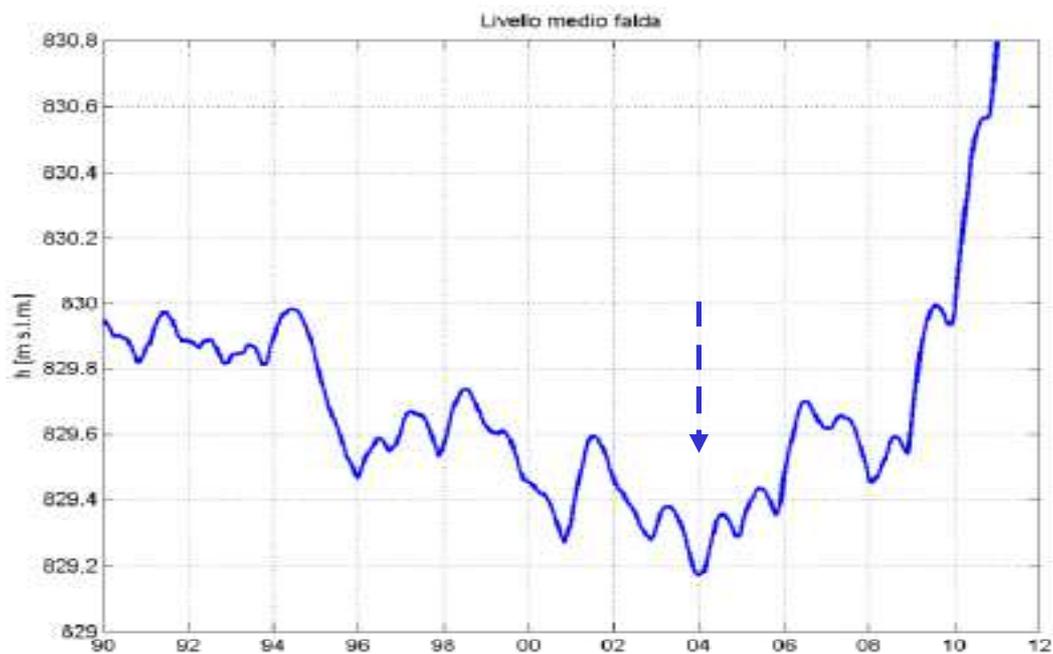


Figura 66 – Andamento temporale del livello piezometrico medio della falda (simulazione CISS-KFVAR 1990-2010)

Si osservano anche in questo caso condizioni di assoluta criticità di stato quantitativo che culminano nell'anno 2004, forse all'origine, si ipotizza, dell'incremento di arsenico nel periodo immediatamente successivo.

5 Conclusioni

Il controllo analitico delle sorgenti dell'Amiata è stato eseguito, fino al 2002, con la partecipazione di soggetti diversi; in questo contesto ARPAT eseguiva le prove di laboratorio su campioni prelevati, prevalentemente, dall'Azienda USL. Le finalità del controllo erano indirizzate alla verifica della potabilità delle acque. La gestione completa del monitoraggio (dalle fasi del prelievo fino alle prove di laboratorio e relativa elaborazione dei dati) è a carico interamente di ARPAT dal 2002; a partire da tale anno sono state utilizzate metodologie standardizzate che sono state successivamente accreditate. Queste modalità hanno sicuramente migliorato le prestazioni analitiche e la precisione dei risultati finali, rispetto al periodo precedente, come percepibile osservando la ridotta dispersione dei dati in numerosi grafici dove sono riportati gli andamenti dei parametri presi in esame, come, ad esempio, l'arsenico.

Per quanto riguarda l'arsenico, fino al 2001 il controllo delle acque destinate al consumo umano era disciplinato dal D.P.R. 236/1988 che riportava, per il parametro arsenico, il valore limite di 50 µg/L. In quel periodo, i laboratori ARPAT non risultavano ancora accreditati e, quindi, non è rimasta traccia dei parametri prestazionali delle metodiche utilizzate. Queste metodiche presentavano la massima precisione in corrispondenza del massimo valore ammissibile, al fine di discriminare con certezza una eventuale concentrazione di arsenico fuori norma. I valori al di sotto del limite, come, ad esempio, quelli inferiori a 30 µg/L, erano accompagnati da una elevata incertezza. Logica conseguenza è che le serie analitiche di uno stesso punto di controllo riferite a quel periodo risultino caratterizzate da un'ampia variabilità. Con l'entrata in vigore del D.Lgs. 31/2001 il valore massimo ammissibile per l'arsenico nelle acque destinate al consumo umano è stato ridotto a 10 µg/L. Pertanto anche le metodiche analitiche si sono adeguate al nuovo regime normativo, migliorando la precisione intorno al nuovo valore limite.

Questa considerazione è facilmente verificabile osservando i risultati del monitoraggio pre e post 2002 sui grafici che riportano gli andamenti della concentrazione di arsenico nei punti di controllo.

È comunque difficile confrontare dati provenienti da modalità di prelievo ed analisi affetti da precisioni ed esattezze molto diverse. Per questo motivo si è proceduto, soprattutto per l'arsenico, ad effettuare il confronto delle serie storiche delle sorgenti amiatine del versante grossetano, con serie storiche di altri corpi idrici della provincia. In questo caso infatti si confrontano dati, relativi agli stessi anni, prodotti dalle stesse strutture e con identiche metodiche analitiche e di prelievo.

Il confronto ha mostrato che le variazioni molto pronunciate dei primi anni dal 1998 al 2003 per il parametro arsenico, osservate nelle sorgenti amiatine del versante grossetano, sono presenti anche in altri corpi idrici della provincia, separati dal punto di vista idrogeologico. Ciò rafforza l'ipotesi che tale variabilità sia dovuta alla particolare "storia" di adeguamento delle prestazioni analitiche a normative, limiti e requisiti per l'accreditamento sempre più stringenti. Appare invece improbabile, anche se non può essere escluso, che la variabilità riscontrata nello stesso periodo nei diversi acquiferi possa essere dovuta all'andamento delle condizioni di ricarica, unico fattore che può avere influenzato in modo analogo acquiferi diversi.

Le considerazioni sopra riportate hanno suggerito che le valutazioni sugli andamenti nelle concentrazioni di arsenico come di altri parametri, tramite metodologie statistiche appropriate, fossero limitate ai soli dati raccolti nell'ambito del monitoraggio regionale, a partire dall'anno 2002.

I risultati del monitoraggio chimico e chimico-fisico delle sorgenti e pozzi sottoposti a controllo, relativamente al periodo 2002-2012 sono stati dunque elaborati con procedura statistica con lo scopo di evidenziare, in maniera oggettiva, la presenza di generali andamenti monotonici (stazionario/incremento/decremento) o nei casi di manifesta non linearità possibili andamenti in inversione (incremento-stazionario incremento-decremento etc.).

I risultati sono sintetizzati nella tabella seguente:

Tabella:62a Versante grossetano

parametro	Andamento sorgenti versante grossetano				
	Sorgente Galleria Bassa	Sorgente Galleria Alta	Sorgente Ente	Sorgente Burlana	Sorgente Crognolo
arsenico	stazionario	stazionario	decremento	decremento	stazionario (incremento – decremento) ¹
boro	stazionario	stazionario	stazionario	decremento	stazionario
conducibilità	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	decremento
pH	stazionario	stazionario	decremento	stazionario	decremento
solfati	stazionario	stazionario	decremento	stazionario	stazionario
cloruri	incremento	incremento	incremento	incremento	stazionario

Tabella:62b Versante senese

parametro	Andamento sorgenti e pozzi versante senese				
	Sorgente Galleria Drenante	Sorgente Vena Vecchia	Sorgente Ermicciolo	Pozzo Pian dei Renai	Pozzo Acqua Gialla
arsenico	stazionario	stazionario	stazionario (incremento – decremento) ¹	stazionario	decremento
boro	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario
conducibilità	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario
pH	incremento	stazionario	decremento	stazionario	stazionario
solfati	stazionario	stazionario	decremento	incremento	stazionario
cloruri	stazionario	incremento	incremento	stazionario	incremento

¹ - andamento non lineare nel tempo con inversione di tendenza risultante dall'applicazione del "two-section test"

Lo studio degli andamenti dell'arsenico nel periodo 2002-2012 ha evidenziato una prevalente condizione di stazionarietà, con trend monotonicamente significativi di decremento limitati ai casi della sorgente Galleria Ente, sorgente Burlana e pozzo Acqua Gialla.

Andamenti caratteristici simili non lineari, con iniziale incremento e successivo decremento, sono evidenziati dal test a due sezioni per due stazioni, Ermicciolo e Crognolo, con punti d'inversione collocati tra gli anni 2004 e 2005. A giudicare dai grafici si tratta di un andamento comune a molte delle stazioni e non soltanto per il parametro arsenico.

Andamenti in prevalenza stazionari sono rilevati anche per parametri quali il boro (un decremento alla Sorgente Burlana) e la conducibilità (un decremento alla sorgente Crognolo). Solfati e pH presentano tendenze contrastanti, con tre decrementi alle Sorgenti Ente, Ermicciolo e Crognolo ed un incremento alla sorgente Galleria Drenante per il pH e due decrementi alle sorgenti Ente ed Ermicciolo ed un incremento al Pozzo Pian dei Renai per i solfati.

Un caso particolare, sicuramente da approfondire, è rappresentato dai cloruri in generale incremento in 7 su 10 stazioni e dunque in controtendenza rispetto al decremento di altre sostanze. Possiamo osservare, al momento, come i cloruri, che rappresentano una specie tipicamente conservativa, tendono all'incremento con il tempo di residenza lungo le vie di deflusso sotterraneo. Il debole incremento dei cloruri, a fronte del notato recupero piezometrico nel periodo 2002-2012 potrebbe, in ipotesi, essere messo in relazione con l'aumento dei volumi saturi invasati e conseguente incremento dei tempi di residenza o rinnovamento.

Il raffronto di dati di monitoraggio chimico e quantitativo conduce ad ipotizzare che il triennio 2004-2005-2006 abbia rappresentato per il corpo idrico dell'Amiata un episodio di concentrazione di arsenico successivo a condizioni di minimo piezometrico e di deflusso delle sorgenti, maturate in almeno un decennio di afflussi deficitari.

La presenza nel 2004 di condizioni di massima criticità quantitativa, con uno sfasamento caratteristico di 1-2 anni tra precipitazioni e deflussi sotterranei, per i lunghi tempi di ricarica dell'acquifero amiatino, sembra confermarsi sia dal confronto tra piogge e portate delle sorgenti dell'Amiata elaborato da Barazzuoli et alii (2008), che dagli output del modello idrologico MOBIDIC (Castelli et alii, 2011) relativi all'andamento temporale piezometrico medio nel periodo 1990-2010.

È opportuno sottolineare che le valutazioni e le ipotesi riportate nel lavoro dipendono principalmente da procedure statistiche rivolte a valutare la correlazione tra concentrazione di ciascun parametro considerato ed il tempo. Le indicazioni che si ottengono sono, pertanto, da intendersi esclusivamente come basi per ulteriori approfondimenti geochimici ed idrogeologici sulle dinamiche primarie in atto all'interno dell'acquifero, quali la variabilità delle portate, la ricarica delle falde, la piovosità, capaci di determinare gli andamenti dei parametri presi in esame.

Sono riportati, infine, gli esiti delle attività di monitoraggio previste dal procedimento "Riassetto di Piancastagnaio" secondo quanto prescritto a ENEL Greenpower da parte della regione Toscana. Il monitoraggio che è andato a regime nel corso del 2012, ha previsto un'attività di verifica da parte di ARPAT, tramite sopralluoghi sul posto e l'effettuazione di campionamenti.

Complessivamente si rileva una buona concordanza fra i dati raccolti da ENEL Greenpower e i dati ARPAT. Il monitoraggio per quanto attiene alle acque di falda dell'Amiata conferma la criticità riguardante l'arsenico, senza portare elementi nuovi.

Appendice

Attività di verifica da parte di ARPAT del monitoraggio delle acque superficiali e di falda, svolto da ENEL Greenpower, come previsto dal Procedimento "Riassetto di Piancastagnaio" (DGRT n. 229:2011)

Nell'ambito del procedimento "Riassetto di Piancastagnaio" La Regione Toscana ha prescritto ad ENEL Greenpower l'effettuazione di un monitoraggio delle acque superficiali e di falda, comprensivo della realizzazione di due piezometri profondi. Il dettaglio del monitoraggio è stato definito nelle integrazioni volontarie presentate dal proponente durante il procedimento inerente la realizzazione della centrale di Bagnore 4.

Tale monitoraggio è andato a regime nel corso del 2012, compreso l'inizio dell'esercizio dei due piezometri profondi **PZ-6 "Madonna del Castagno"** e **PZ-7 "La Valle"**

ARPAT ha iniziato dal 2012 una attività di verifica dei risultati del monitoraggio ENEL Greenpower, tramite sopralluoghi sul posto e l'effettuazione di campionamenti.

Complessivamente si rileva una buona concordanza fra i dati raccolti da ENEL Greenpower ed i dati ARPAT. Il monitoraggio per quanto attiene alla acque di falda dell'Amiata conferma la criticità relativa all'arsenico, senza portare elementi nuovi.

Di seguito sono riportati nel dettaglio gli esiti del monitoraggio svolto sia da ENEL Greenpower che da ARPAT.

MONITORAGGIO ACQUE SUPERFICIALI E DI FALDA. Procedimento "Riassetto di Piancastagnaio" (DGRT n. 229:2011) inserito nelle integrazioni volontarie del procedimento di VIA di Bagnore 4.

Il monitoraggio in questione prevede l'effettuazione di due campagne annuali (frequenza semestrale) per un periodo di 4 anni. Il monitoraggio è svolto su 8 stazioni di acque superficiali (PAS) localizzate nei Comuni di Piancastagnaio e Bagnore e, in più, 9 stazioni di acque di falda (PAF) localizzate nei Comuni di Castiglione d'Orcia, Abbadia S. Salvatore, Piancastagnaio, Castel del Piano, Santa Fiora, e Arcidosso.

Nella sottostante tabella 25, sono riportati i risultati analitici registrati dai laboratori di ARPAT e di ENEL, relativi alle acque superficiali (PAS) e, nelle tabelle dal n. 26 al n. 30, i risultati relativi ai punti di acque di falda (PAF).

Tabella 25- Risultati analisi acque superficiali (PAS)

Data	23/10/2012	08/05/2012	23/10/2012	23/10/2012	07/05/2012	24/10/2012	06/11/2012	07/05/2012	24/10/2012	06/11/2012
Fonte	ENEL	ENEL	ENEL	ENEL	ENEL	ENEL	ARPAT	ENEL	ENEL	ARPAT
punto di prelievo	PAS-1	PAS-2	PAS-2	PAS-3	PAS-4	PAS-4	PAS-4	PAS-5	PAS-5	PAS-5
Temperatura acqua (°C)	14,5	11,7	in secca	20	17,6	15,8	13	14,5	14,7	12,3
pH (unitàpH)	7,72	7,43	in secca	5,83	7,89	6,75	8,2	7,4	7,4	8,2
Conducibilità (µS/cm a 20°C)	340	371	in secca	1132	450	522	571	1413	293	477
Ossigeno disciolto (mg/LO2)	-	-	in secca	-	-	-	7,63	-	-	8,23
Bicarbonati (mg/LHCO3)	-	-	in secca	-	-	-	164,7	-	-	164,5
Ammoniaca (mg/L NH4)	0,2	-	in secca	-	-	0,022	< 0,2	-	< 0,02	< 0,2
Nitriti (mg/L)	-	-	in secca	-	-	-	< 0,02	-	-	< 0,02
Nitrati (mg/L)	-	-	in secca	-	-	-	4	-	-	6,3
Cloruri (mg/L)	-	-	in secca	-	-	-	37	-	-	19
Solfati (mg/L)	38,9	-	in secca	-	-	194	160	-	63,6	66
Ortofosfati (mg/L P)	-	-	in secca	-	-	-	< 0,06	-	-	< 0,06
Fluoruri (mg/L)	-	-	in secca	-	-	-	< 0,2	-	-	< 0,2
Bromuri(mg/L)	-	-	in secca	-	-	-	-	-	-	-
Calcio (mg/L)	-	-	in secca	-	-	-	89	-	-	73
Magnesio (mg/L)	-	-	in secca	-	-	-	15	-	-	15
Sodio (mg/L)	-	-	in secca	-	-	-	28	-	-	21
Potassio (mg/L)	-	-	in secca	-	-	-	6	-	-	4,4
Arsenico(mg/L)	0,004	< 0,002	in secca	-	< 0,002	< 0,002	0,001	< 0,002	0,009	0,001
Antimonio (mg/L)	< 0,002	0,096	in secca	-	0,013	0,017	0,012	< 0,002	0,004	0,0036
Boro (mg/L)	0,18	0,53	in secca	-	0,25	0,1	0,96	0,21	0,15	0,16
Selenio (mg/L)	< 0,05	-	in secca	-	-	< 0,05	0,001	-	< 0,05	0,001
Mercurio (mg/L)	< 0,0005	< 0,0005	in secca	-	< 0,0005	< 0,0005	< 0,00001	< 0,0005	< 0,0005	0,000013
Titanio (mg/L)	< 0,01	-	in secca	-	-	< 0,01	0,0008	-	< 0,01	0,0005

Nota: nelle colonne in grigio sono riportati i risultati ARPAT

Tabella 25- Risultati analisi acque superficiali (PAS)

Data	03/05/2012	24/10/2012	03/05/2012	24/10/2012	06/11/2012	03/05/2012	24/10/2012	06/11/2012
Fonte	ENEL	ENEL	ENEL	ENEL	ARPAT	ENEL	ENEL	ARPAT
punto di prelievo	PAS-6	PAS-6	PAS-7	PAS-7	PAS-7	PAS-8	PAS-8	PAS-8
Temperatura. acqua (°C)	12,5	14,6	11,3	19,3	12,8	18,5	in secca	12,7
pH (unitàpH)	7,71	7,12	7,86	7,44	8,1	7,2	in secca	7,8
Conducibilità (µS/cm a 20°C)	526	213	389	1145	737	803	in secca	701
Ossigeno disciolto (mg/LO2)	-	-	-	-	7,43	-	in secca	5,7
Bicarbonati (mg/LHCO3)	-	-	-	-	237,9	-	in secca	201,3
Ammoniaca (mg/L NH4)	-	< 0,02	-	0,119	< 0,2	-	in secca	< 0,2
Nitriti (mg/L)	-	-	-	-	< 0,02	-	in secca	< 0,02
Nitrati (mg/L)	-	-	-	-	15	-	in secca	1,4
Cloruri (mg/L)	-	-	-	-	67	-	in secca	16
Solfati (mg/L)	-	29,6	-	14,9	72	-	in secca	67
Ortofosfati (mg/L P)	-	-	-	-	< 0,06	-	in secca	< 0,06
Fluoruri (mg/L)	-	-	-	-	< 0,2	-	in secca	< 0,2
Bromuri(mg/L)	-	-	-	-	-	-	in secca	-
Calcio (mg/L)	-	-	-	-	95	-	in secca	110
Magnesio (mg/L)	-	-	-	-	20	-	in secca	31
Sodio (mg/L)	-	-	-	-	54	-	in secca	22
Potassio (mg/L)	-	-	-	-	10	-	in secca	6
Arsenico(mg/L)	< 0,002	0,005	< 0,002	0,006	< 0,001	< 0,002	in secca	< 0,001
Antimonio (mg/L)	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,002	< 0,001	< 0,002	in secca	< 0,001
Boro (mg/L)	0,14	0,12	0,29	0,11	0,06	0,038	in secca	0,05
Selenio (mg/L)	-	< 0,05	-	< 0,05	< 0,001	-	in secca	< 0,001
Mercurio (mg/L)	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,00001	< 0,0005	in secca	0,000061
Titanio (mg/L)	-	< 0,01	-	< 0,01	0,0004	-	in secca	0,0002

Nota: nelle colonne in grigio sono riportati i risultati ARPAT

Tabella 26 - Risultati analisi acque di falda (PAF)

Data	25/10/2011	10/05/2012	22/10/2012	26/10/2011	10/05/2012	23/10/2012
Fonte	ENEL	ENEL	ENEL	ENEL	ENEL	ENEL
punto di prelievo	PAF-1	PAF-1	PAF-1	PAF-2	PAF-2	PAF-2
Denominazione	Ermicciolo	Ermicciolo	Ermicciolo	Acqua Passante	Acqua Passante	Acqua Passante
Portata (L/s)	90-200	117	95	-	0,08	-
Temperatura. acqua (°C)	8,3	8,5	8	12,1	12	12,5
pH (unitàpH)	6,74	6,72	6,58	3,95	3,98	3,95
Conducibilità (µS/cm a 20°C)	59,7	51	81	224	160	287
Ossigeno disciolto (mg/LO2)	-	-	-	-	-	-
Bicarbonati (mg/LHCO3)	-	-	-	-	-	-
Alcalinità (meq/L)	0,51	0,53	0,56	-	-	-
Azoto ammoniacale (mg/L N)	-	-	-	-	-	-
Ammoniaca (mg/L NH4)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,034	< 0,02
Nitriti (mg/L)	-	-	-	-	-	-
Nitrati (mg/L)	0,91	0,76	0,69	0,22	< 0,1	< 0,1
Cloruri (mg/L)	7,7	7,4	7,22	5,48	5,4	5,32
Solfati (mg/L)	2,65	2,9	3,3	94,5	115	100
Ortofosfati (mg/L P)	-	-	-	-	-	-
Fosfati (mg/L P2O5)	< 0,5	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 0,2	< 0,2
Fluoruri (mg/L)	0,12	0,114	0,14	0,31	0,104	0,46
Bromuri(mg/L)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Calcio (mg/L)	8,11	7,66	7,39	5,33	6,36	4,93
Magnesio (mg/L)	2,14	2,13	1,98	1,64	2,19	1,48
Sodio (mg/L)	5,7	6,61	5,7	4,72	5,54	4,61
Potassio (mg/L)	3,81	4,02	3,05	5,44	5,76	4,62
Silice (mg/L)	49,7	49	43,9	65,1	65,2	57,9
Arsenico(mg/L)	0,008	0,0037	0,0046	0,003	0,0026	< 0,002
Antimonio (mg/L)	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Boro (mg/L)	< 0,1	0,056	0,147	< 0,1	0,036	0,151
Selenio (mg/L)	-	-	0,043	-	-	0,08
Mercurio (mg/L)	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Titanio (mg/L)	-	-	< 0,01	-	-	< 0,01
Litio (mg/L)	0,01	0,012	0,009	0,023	0,026	0,021
Rubidio (mg/L)	0,025	0,035	0,028	0,054	0,056	0,054
Cesio (mg/L)	0,004	0,0037	0,0033	0,008	0,0097	0,0085
Stronzio (mg/L)	0,05	0,054	0,053	0,04	-	0,041

Tabella 27 - Risultati analisi acque di falda (PAF)

Data	26/10/2011	10/05/2012	23/10/2012	26/10/2011	10/05/2012	23/10/2012
Fonte	ENEL	ENEL	ENEL	ENEL	ENEL	ENEL
punto di prelievo	PAF-3	PAF-3	PAF-3	PAF-4	PAF-4	PAF-4
Denominazione	Polveriera	Polveriera	Polveriera	Vena vecchia	Vena vecchia	Vena vecchia
Portata (L/s)	-	25	nd	90	100	80
Temperatura. acqua (°C)	13,6	13,6	14,2	13,2	13,2	13,8
pH (unità pH)	6,51	6,8	7,45	6,54	6,71	7,39
Conducibilità (µS/cm a 20°C)	82,3	64,2	72,1	224 ⁽¹⁾	61	73,1
Alcalinità (meq/L)	0,51	0,45	0,6	0,54	0,49	0,57
Ammoniaca (mg/L NH4)	< 0,02	< 0,02	0,07	0,025	< 0,02	< 0,02
Nitriti (mg/L)	-	-	-	-	-	-
Nitrati (mg/L)	1,49	2,2	2,13	2,15	1,5	1,48
Cloruri (mg/L)	8,51	8,9	8,61	8,43	7,8	8,34
Solfati (mg/L)	6,19	6,1	6,22	4,99	6,1	4,86
Fosfati (mg/L P2O5)	< 0,5	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 0,2	< 0,2
Fluoruri (mg/L)	0,19	< 0,1	0,19	0,16	< 0,1	0,19
Bromuri (mg/L)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Calcio (mg/L)	8,99	8,56	8,69	8,74	8,35	7,96
Magnesio (mg/L)	2,34	2,34	2,16	2,29	2,31	2,07
Sodio (mg/L)	7,53	8,81	7,83	7,26	8,51	7,36
Potassio (mg/L)	5,51	5,56	4,56	5,21	5,05	4,17
Silice (mg/L)	63,5	62,2	56,6	63,4	62	55,8
Arsenico (mg/L)	0,016	0,0065	0,0074	0,013	0,005	0,0067
Antimonio (mg/L)	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Boro (mg/L)	< 0,1	0,064	0,166	< 0,1	0,055	0,162
Selenio (mg/L)	-	-	0,019	-	-	0,022
Mercurio (mg/L)	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Titanio (mg/L)	-	-	< 0,01	-	-	< 0,01
Litio (mg/L)	0,014	0,016	0,013	0,013	0,015	0,012
Rubidio (mg/L)	0,046	0,045	0,042	0,046	0,042	0,036
Cesio (mg/L)	< 0,0001	0,0053	0,005	0,004	0,0043	0,0041
Stronzio (mg/L)	0,057	0,059	0,06	0,054	0,057	0,057

(1)=dato anomalo da verificare

Tabella 28 - Risultati analisi acque di falda (PAF)

Data	25/10/2011	11/05/2012	22/10/2012	07/11/2012	25/10/2011	11/05/2012	22/10/2012	07/11/2012
Fonte	ENEL	ENEL	ENEL	ARPAT	ENEL	ENEL	ENEL	ARPAT
punto di prelievo	PAF-5	PAF-5	PAF-5	PAF-5	PAF-6	PAF-6	PAF-6	PAF-6
Denominazione	Acqua Arbure	Acqua Arbure	Acqua Arbure	Acqua Arbure	Carolina	Carolina	Carolina	Carolina
Portata (L/s)	90-100	70	90	-	132	40	40	-
Temperatura acqua (°C)	8,4	8,6	8,3	8,2	12	16	12,3	11,9
pH (unità pH)	6,84	7,33	7,33	5,98	7,16	7,18	7,12	5,9
Conducibilità (µS/cm a 20°C)	61,2	40,6	62,5	77,8	68,3	57,5	63,4	95,7
Ossigeno disciolto (mg/LO ₂)	-	-	-	8,7	-	-	-	7,9
Bicarbonati (mg/LHCO ₃)	-	-	-	109,8	-	-	-	108,5
Alcalinità (meq/L)	0,57	0,46	0,55	-	0,58	0,61	0,58	-
Ammoniaca (mg/L NH ₄)	< 0,02	0,031	< 0,02	< 0,2	0,026	< 0,02	< 0,02	< 0,2
Nitriti (mg/L)	-	-	-	< 0,02	-	-	-	< 0,02
Nitrati (mg/L)	0,69	0,71	0,53	0,7	1,49	0,38	0,9	< 0,5
Cloruri (mg/L)	7,4	8	6,98	7,5	7,57	8,1	7,4	11
Solfati (mg/L)	2,32	3,5	2,46	7,9	3,66	2,5	3,55	29
Ortofosfati (mg/L P)	-	-	-	< 0,06	-	-	-	3,1
Fosfati (mg/L P ₂ O ₅)	< 0,5	< 0,2	< 0,2	-	< 0,5	< 0,2	< 0,2	-
Fluoruri (mg/L)	0,11	< 0,1	0,12	< 0,2	0,14	< 0,1	0,16	2,1
Bromuri(mg/L)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	-	< 0,1	< 0,1	< 0,1	-
Calcio (mg/L)	7,79	7,46	7,12	10	9,42	8,83	8,42	12
Magnesio (mg/L)	1,97	1,96	1,78	4,9	2,5	2,44	2,21	2,9
Sodio (mg/L)	5,69	6,41	5,65	6	6,77	7,87	6,8	7,9
Potassio (mg/L)	3,2	3,15	2,54	4	3,53	3,44	2,89	3,6
Silice (mg/L)	46,8	46,1	40,4	-	51,7	50,3	44,8	-
Arsenico(mg/L)	0,008	0,0036	0,0046	0,0049	0,02	0,0067	0,009	0,0089
Antimonio (mg/L)	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,001	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,001
Boro (mg/L)	< 0,1	0,039	0,141	0,06	< 0,1	0,05	0,145	0,08
Selenio (mg/L)	-	-	0,019	< 0,001	-	-	< 0,01	< 0,001
Mercurio (mg/L)	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0001	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0001
Titanio (mg/L)	-	-	< 0,01	0,0002	-	-	< 0,01	,0003
Litio (mg/L)	< 0,01	0,01	0,007	-	0,011	0,013	0,011	-
Rubidio (mg/L)	0,025	0,025	0,023	0,025	0,031	0,031	0,027	0,03
Cesio (mg/L)	0,003	0,0032	0,0029	-	0,004	0,0046	0,0043	-
Stronzio (mg/L)	0,043	0,046	0,046	0,054	0,053	0,053	0,054	0,061

Nota: nelle colonne in grigio sono riportati i risultati ARPAT

Tabella 29 - Risultati analisi acque di falda (PAF)

Data	25/10/2011	10/05/2012	22/10/2012	07/11/2012	26/10/2011	11/05/2012	22/10/2012	07/11/2012
Fonte	ENEL	ENEL	ENEL	ARPAT	ENEL	ENEL	ENEL	ARPAT
punto di prelievo	PAF-7	PAF-7	PAF-7	PAF-7	PAF-8	PAF-8	PAF-8	PAF-8
Denominazione	Ente	Ente	Ente	Ente	acqua Fonte Murata	acqua Fonte Murata	acqua Fonte Murata	acqua Fonte Murata
Portata (L/s)	50-70	65	nd	-	-	10	5	
Temperatura acqua (°C)	11,7	14,3	14,2	11,6	12,7	12,7	11,6	11,2
pH (unitàpH)	7,43	7,64	8,21	5,75	6,56	6,88	7,08	5,82
Conducibilità (µS/cm a 20°C)	127	58	148	101,1	85,7	62,3	83,8	519
Ossigeno disciolto (mg/LO ₂)	-	-	-	7,68	-	-	-	7,2
Bicarbonati (mg/LHCO ₃)	-	-	-	150,2	-	-	-	-
Alcalinità (meq/L)	0,64	0,74	0,7	-	0,68	0,78	0,68	-
Ammoniaca (mg/L NH ₄)	0,036	< 0,02	< 0,02	< 0,2	< 0,02	< 0,02	0,02	< 0,2
Nitriti (mg/L)	-	-	-	< 0,02	-	-	-	< 0,02
Nitrati (mg/L)	0,74	0,55	< 0,1	1,7	0,4	< 0,1	0,24	0,3
Cloruri (mg/L)	7,53	9,3	7,33	9,4	8,42	7,7	9,84	150
Solfati (mg/L)	2,35	3	2,43	3,9	3,11	3,4	2,69	3,9
Ortofosfati (mg/L P)	-	-	-	< 0,06	-	-	-	< 0,06
Fosfati (mg/L P ₂ O ₅)	< 0,5	< 0,2	< 0,2	-	< 0,5	< 0,2	< 0,2	-
Fluoruri (mg/L)	0,15	< 0,1	0,17	< 0,2	0,18	< 0,1	0,19	< 0,2
Bromuri(mg/L)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	-	< 0,1	< 0,1	< 0,1	-
Calcio (mg/L)	9,26	8,93	8,62	11	10,4	10,3	9,83	7,3
Magnesio (mg/L)	2,74	2,77	2,53	3,1	2,78	2,87	2,68	3,1
Sodio (mg/L)	7,14	8,21	7,31	7,6	7,58	9,08	7,58	43
Potassio (mg/L)	3,04	2,76	2,9	2,8	3,75	3,65	3,14	2,3
Silice (mg/L)	49,4	48,4	43,1	-	59,8	57,8	52,2	
Arsenico(mg/L)	0,019 ⁽¹⁾	0,0079	0,0105	0,012	0,012	0,0036	0,0053	0,0053
Antimonio (mg/L)	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,001	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,001
Boro (mg/L)	< 0,1	0,061	0,143	0,09	< 0,1	0,05	0,313	0,09

Data	25/10/2011	10/05/2012	22/10/2012	07/11/2012	26/10/2011	11/05/2012	22/10/2012	07/11/2012
Fonte	ENEL	ENEL	ENEL	ARPAT	ENEL	ENEL	ENEL	ARPAT
punto di prelievo	PAF-7	PAF-7	PAF-7	PAF-7	PAF-8	PAF-8	PAF-8	PAF-8
Denominazione	Ente	Ente	Ente	Ente	acqua Fonte Murata	acqua Fonte Murata	acqua Fonte Murata	acqua Fonte Murata
Portata (L/s)	50-70	65	nd	-	-	10	5	
Selenio (mg/L)	-	-	< 0,01	< 0,001	-	-	0,026	< 0,001
Mercurio (mg/L)	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0001	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0001
Titanio (mg/L)	-	-	< 0,01	0,0002	-	-	< 0,01	0,0003
Litio (mg/L)	0,012	0,014	0,012	-	0,011	0,013	0,011	
Rubidio (mg/L)	0,031	0,031		0,029	0,028	0,032	0,025	0,031
Cesio (mg/L)	0,006	0,0078	0,0062	-	0,003	0,0049	0,0036	
Stronzio (mg/L)	0,048	0,049	0,051	0,057	0,061	0,063	0,065	0,095
(1) = dato anomalo in corso di verifica								
Nota: nelle colonne in grigio sono riportati i risultati ARPAT								

Tabella 30 - Risultati analisi acque di falda (PAF)

Data	25/10/2011	22/10/2012	07/11/2012
Fonte	ENEL	ENEL	ARPAT
punto di prelievo	PAF-9	PAF-9	PAF-9
Denominazione	Galleria Nuova	Galleria Nuova	Galleria Nuova
Portata (L/s)	700	630	-
Temperatura. acqua (°C)	12,2	13,6	11,4
pH (unitàpH)	7.04	8.33 ⁽¹⁾	5.9 ⁽¹⁾
Conducibilità (µS/cm a	66.6	331 ⁽¹⁾	86,2
Ossigeno disciolto	-	-	7.78
Bicarbonati (mg/LHCO3)	-	-	109.2
Alcalinità (meq/L)	0.56	0.61	-
Azoto ammoniacale	-	-	-
Ammoniaca (mg/L NH4)	< 0.02	< 0.02	< 0.2
Nitriti (mg/L)	-	-	< 0.02
Nitrati (mg/L)	1.18	< 0.1	0.9
Cloruri (mg/L)	7.32	6.89	7
Solfati (mg/L)	3,37	3,42	3,9
Ortofosfati (mg/L P)	-	-	< 0.06
Fosfati (mg/L P2O5)	< 0.5	< 0.2	-
Fluoruri (mg/L)	0,13	0,15	< 0,2
Bromuri(mg/L)	< 0.1	< 0.1	-
Calcio (mg/L)	8,48	7,93	11
Magnesio (mg/L)	2,37	2,21	2,8
Sodio (mg/L)	6,73	6,57	6,4
Potassio (mg/L)	3,17	2,76	3
Silice (mg/L)	49,1	42,8	-
Arsenico(mg/L)	0.019 (1)	0.0098	0.0096
Antimonio (mg/L)	< 0.002	< 0.002	< 0,001
Boro (mg/L	< 0.1	0,129	0,08
Selenio (mg/L)	-	< 0.01	< 0.001
Mercurio (mg/L)	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0001
Titanio (mg/L)	-	< 0.01	0.0003
Litio (mg/L)	0.011	0.01	-
Rubidio (mg/L)	0.026	0.023	0.027
Cesio (mg/L)	0.004	0.0039	-
Stronzio (mg/L)	0,047	0,051	0,057

(1) = dato anomalo in corso di verifica

Nota: nelle colonne in grigio sono riportati i risultati ARPAT

MONITORAGGIO PIEZOMETRI 6 e 7 (Procedimento "Riassetto di Piancastagnaio" inserito nelle integrazioni volontarie del procedimento di VIA di Bagnore 4)

Nello stesso ambito di cui al punto precedente, ENEL ha realizzato due piezometri denominati "n. 6 - Madonna del Castagno" e "n. 7 - La Valle". Il piezometro 6 è sito in un punto coincidente con la postazione di perforazione denominata Bagnore 13, il secondo piezometro, n. 7, è localizzato all'esterno dell'area mineraria. Per essi è previsto un monitoraggio, a carico di ENEL, della durata di 4 anni con frequenza mensile per i primi due anni; l'inizio del monitoraggio è avvenuto nel mese di settembre 2012.

ARPAT ha effettuato, nel 2012, tre controlli in parallelo con ENEL, delle acque di entrambi i piezometri; un controllo svolto il 26/09/2012 presso il piezometro n. 6 e due controlli effettuati il 27/11/2012 e il 19/12/2012 presso il piezometro n.7.

Nelle sottostanti tabelle 31 e 32, sono riportati i risultati ottenuti.

Tabella 31 - Risultati piezometro 6

Punto di prelievo= piezometro PZ-6 "Madonna del Castagno"					
Data	26/09/2012	26/09/2012	23/10/2012	22/11/2012	28/12/2012
Fonte	ARPAT	ENEL	ENEL	ENEL	ENEL
Temperatura. acqua (°C)	16,1	16	15,6	15,6	15,6
pH (unitàpH)	6,5	6,5	6,34	6,41	6,4
Conducibilità (µS/cm a 20°C)	186	186	175,6	187,1	170
Bicarbonati (mg/LHCO3)	80	-	-	-	-
Alcalinità (meq/L)	-	1,14	1,12	1,42	1,12
Azoto ammoniacale (mg/L N)	-	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Ammoniaca (mg/L NH4)	< 0,2	-	-	-	-
Nitrati (mg/L)	2,6	0,14	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cloruri (mg/L)	8,7	7,1	6,8	7	6,8
Solfati (mg/L)	31	30	31	32	30
Fosfati (mg/L P2O5)	< 0,15	< 0,5	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Fluoruri (mg/L)	< 0,2	0,22	0,21	0,23	0,21
Bromuri(mg/L)	-	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Calcio (mg/L)	24	21,6	22,4	30,1	21,9
Magnesio (mg/L)	3,8	3,72	3,44	3,79	3,67
Sodio (mg/L)	13	15,4	13,1	12,7	12,1
Potassio (mg/L)	5,8	5,89	5,07	5,98	4,96
Silice (mg/L)	38,1	65	68,4	64	66
Arsenico (mg/L)	0,0079	0,006	0,0072	0,0046	0,0076
Antimonio (mg/L)	< 0,001	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Boro (mg/L)	0,14	0,14	0,1	0,1	0,18

Punto di prelievo= piezometro PZ-6 "Madonna del Castagno"					
Data	26/09/2012	26/09/2012	23/10/2012	22/11/2012	28/12/2012
Selenio (mg/L)	< 0,001	0,069	0,089	0,06	< 0,02
Mercurio (mg/L)	< 0,0001	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Titanio (mg/L)	< 0,001	0,024	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Litio (mg/L)	-	0,018	0,019	0,024	0,029
Rubidio (mg/L)	0,053	0,045	0,05	0,057	< 0,01
Cesio (mg/L)	-	0,019	0,007	0,008	0,012
Stronzio (mg/L)	0,128	0,106	0,107	0,128	0,134

Note: - Nelle colonne in grigio sono riportati i risultati ARPAT
- I risultati delle prove ARPAT – ENEL, relativi ai parametri: Silice, Selenio, Titanio e Nitrati, del 26/09/2012, risultano non allineati. Sono in corso le verifiche dei metodi.

Tabella 32 - Risultati piezometro 7

Punto di prelievo= piezometro PZ-7 "La Valle"						
Data	27/09/2012	27/09/2012	23/10/2012	22/11/2012	19/12/2012	19/12/2012
Fonte	ARPAT	ENEL	ENEL	ENEL	ARPAT	
Temperatura (°C)	15,1	15,1	15,3	14,7	13,5	14
pH (unitàpH)	6,76	6,76	6,9	7,02	6,6	6,89
Conducibilità (µS/cm 20°C)	106	106	94,3	98,7	113	103,7
Bicarbonati (mg/LHCO3)	59	-	-	-	-	-
Alcalinità (meq/L)	-	0,71	0,67	0,61	-	0,94
Azoto ammoniacale (mg/L N)	-	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,077
Ammoniaca (mg/L NH4)	< 0,2	-	-	-	-	-
Nitrati (mg/L)	3,4	3,7	3	3,5	-	3,4
Cloruri (mg/L)	10	9,5	9,6	10,6	11	9,8
Solfati (mg/L)	5,9	5,5	5,3	5,7	7,4	5,6
Ortofosfati (mg/L P)	-	-	-	-	< 0,06	-
Fosfati (mg/L P2O5)	< 0,15	< 0,5	< 0,2	< 0,2	-	< 0,2
Fluoruri (mg/L)	< 0,02	0,16	0,17	0,17	< 0,2	0,17
Bromuri (mg/L)	-	< 0,1	0,12	< 0,1	-	< 0,1
Calcio (mg/L)	22	9,93	9,8	10,3	13	9,9
Magnesio (mg/L)	2,4	2,22	2,14	2,27	3,1	2,26
Sodio (mg/L)	7,8	9,41	8,4	9,4	8,9	7,7
Potassio (mg/L)	4,6	4,84	4,24	6,13	4,9	3,96
Silice (mg/L)	15,7	53	54,6	54	-	50
Arsenico (mg/L)	0,0061	0,005	0,0062	0,0041	< 0,001	0,006
Antimonio (mg/L)	< 0,001	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,001	< 0,002
Boro (mg/L)	0,07	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,084	< 0,1
Selenio (mg/L)	< 0,001	0,039	0,058	0,043	0,003	< 0,02
Mercurio (mg/L)	< 0,0001	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	-	< 0,0005
Titanio (mg/L)	< 0,001	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,0068	< 0,01
Litio (mg/L)	-	0,01	0,12	0,013	0,016	0,019
Rubidio (mg/L)	0,045	0,036	0,039	0,035	0,04	< 0,01
Cesio (mg/L)	-	0,012	0,005	0,006	0,0054	0,006
Stronzio (mg/L)	0,073	0,062	0,063	0,064	0,068	0,077

Note: - Nelle colonne in grigio sono riportati i risultati ARPAT

- I risultati delle prove ARPAT – ENEL del 27/09/12, relativi ai parametri: Silice, Selenio, Fluoruri e Calcio, risultano non allineati. Sono in corso le verifiche dei metodi.

- I risultati delle prove ARPAT – ENEL del 19/12/12, relativi ai parametri: Ammoniaca, Calcio, Arsenico, Titanio e Rubidio, risultano non allineati. Sono in corso le verifiche dei metodi.