

Acquifero del Monte Amiata

Monitoraggio ARPAT anni 2003 – 2014

Valutazioni statistiche per i parametri maggiormente significativi



Acquifero del Monte Amiata

MONITORAGGIO ARPAT ANNI 2003 – 2014

Valutazioni statistiche per i parametri
maggiormente significativi

Maggio 2015

INSIEME PER UN FUTURO SOSTENIBILE

Acquifero del Monte Amiata

Monitoraggio ARPAT anni 2003 - 2014

Autori:

Luca Sbrilli - ARPAT, Settore Geotermia

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

© ARPAT 2015

Regione Toscana



Sintesi

Il rapporto riferisce sui risultati del monitoraggio dell'acquifero vulcanitico del Monte Amiata, condotto su 10 emergenze. 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).

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 diversi parametri.

Dopo una ampia ed approfondita analisi di cui si fa conto nell'introduzione del rapporto, abbiamo ritenuto che era possibile ottenere valutazioni attendibili sui vari parametri, tramite metodologie statistiche appropriate, soltanto a partire dai dati raccolti nell'ambito del monitoraggio regionale, a partire dall'anno 2002, in quanto i dati ottenuti con modalità di prelievo ed analisi dei campioni molto diverse sono difficilmente confrontabili.

I risultati del monitoraggio chimico e chimico-fisico delle sorgenti sottoposti a controllo, relativamente al periodo 2002-2014, sono stati dunque elaborati statisticamente con lo scopo di evidenziare, in maniera oggettiva, la presenza di generali andamenti monotonic (stazionario /incremento/decremento) valutati da regressione parametrica e/o non parametrica (Mann Kendall).

I risultati sono sintetizzati nella tabella seguente:

Versante grossetano – ANNO 2002-2014

parametro	Andamento sorgenti versante grossetano				
	Sorgente Galleria Bassa	Sorgente Galleria Alta	Sorgente Ente	Sorgente Burlana	Sorgente Crognolo
Arsenico	stazionario	decremento	decremento	decremento	stazionario
Boro	stazionario	decremento	stazionario	decremento	stazionario
Conducibilità	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	decremento
pH	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario
Solfati	incremento	incremento	decremento	incremento	stazionario
Cloruri	incremento	incremento	stazionario	incremento	stazionario

Versante senese – ANNO 2002-2014

Parametro	Andamento sorgenti e pozzi versante senese				
	Sorgente Galleria Drenante	Sorgente Vena Vecchia	Sorgente Ermicciolo	Pozzo Pian dei Renai	Pozzo Acqua Gialla
Arsenico	stazionario	decremento	decremento	stazionario	decremento
Boro	stazionario	stazionario	decremento	stazionario	stazionario
Conducibilità	decremento	stazionario	decremento	stazionario	stazionario
PH	incremento	stazionario	decremento	decremento	decremento
Solfati	decremento	decremento	decremento	stazionario	decremento
Cloruri	stazionario	incremento	incremento	stazionario	stazionario

Lo studio degli andamenti dell'arsenico nel periodo considerato 2002-2014, ha evidenziato trend monotonic significativi di decremento (6 stazioni su 10) e condizione di stazionalità.

Andamenti caratteristici simili non lineari, con iniziale incremento e successivo decremento, sono evidenziati 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.

I parametri della conducibilità evidenziano un andamento in prevalenza stazionario, con qualche tendenza al decremento (3 stazioni su 10) mentre solfati e pH hanno tendenze contrastanti, con alcuni casi di trend monotonicamente in decremento ed in incremento. Un caso particolare, sicuramente da approfondire, è rappresentato dai cloruri, in generale incremento in 5 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, tendano 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.

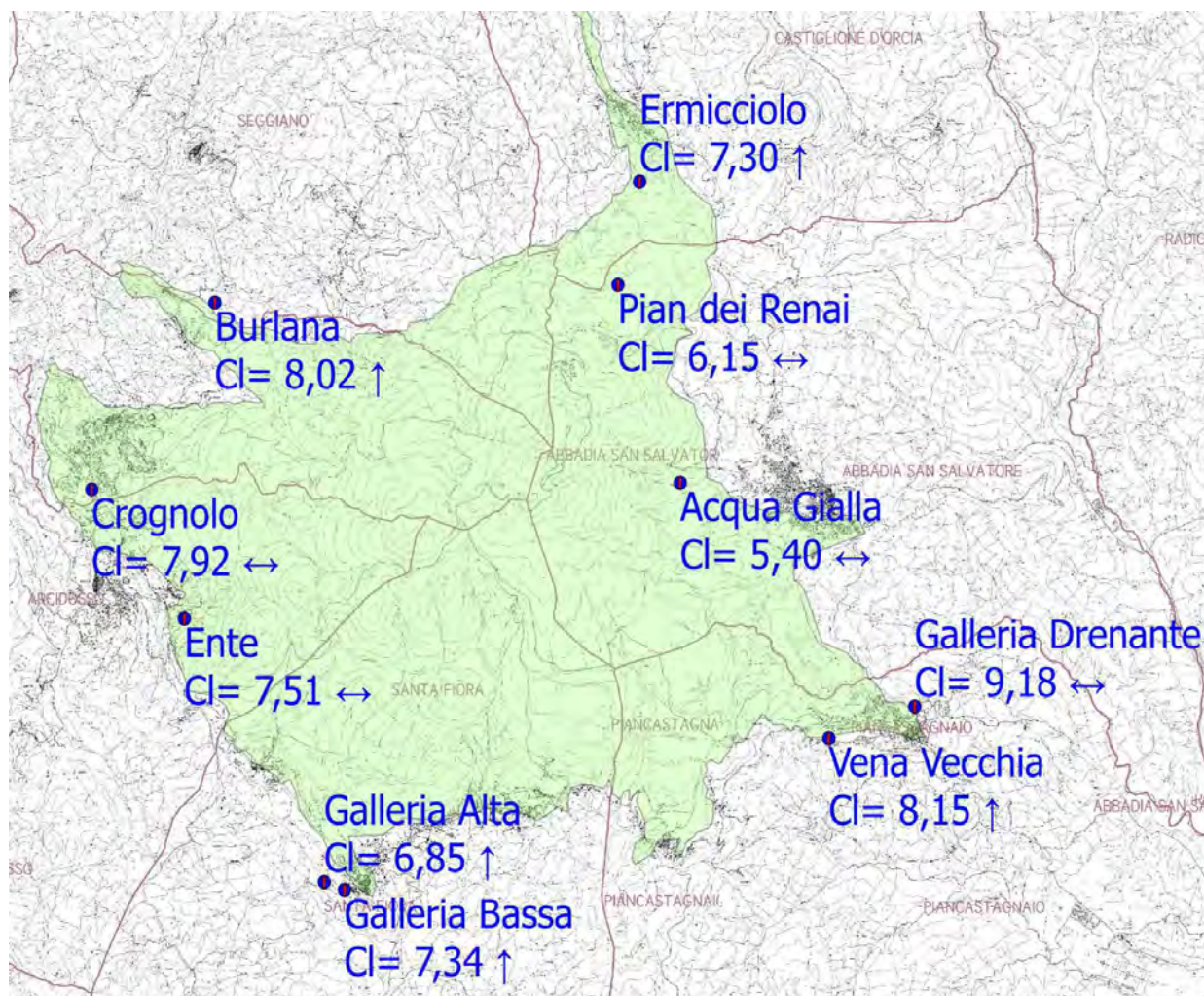
Il raffronto dei dati di monitoraggio chimico e quantitativo conduce ad ipotizzare che il triennio 2004-2005-2006 abbia rappresentato per il corpo idrico dell'Amiata un episodio di concentrazione di arsenico successivo a condizioni di minimo piezometrico e di deflusso delle sorgenti, maturate in almeno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

E' 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 e il tempo. Le indicazioni che si ottengono, sono, pertanto, da intendersi esclusivamente come basi per ulteriori approfondimenti geochimici e idrogeologici sulle dinamiche primarie in atto all'interno dell'acquifero, quali la variabilità delle portate, la ricarica delle falde e la piovosità, capaci di determinare gli andamenti dei parametri presi in esame.

Nelle sottostanti cartografie, sono riepilogati i risultati con le specifiche tendenze.

QUADRO DI SINTESI 2003-2014 Cloruri

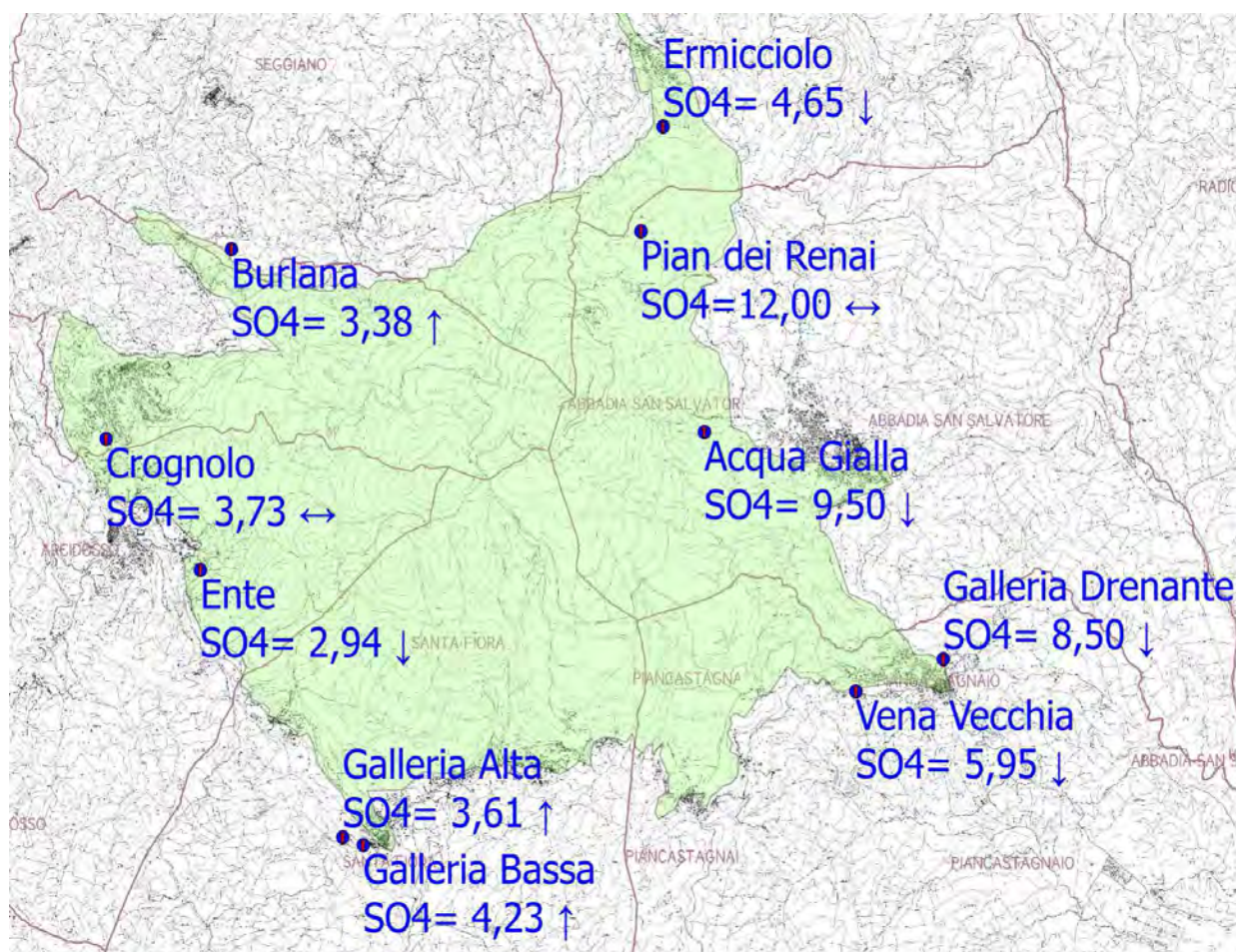


Valori medi di Concentrazione del periodo 2003-2014 espressi in mg/L

↔	Assenza di Trend
↑	Trend in incremento
↓	Trend in decremento

QUADRO DI SINTESI 2003-2014

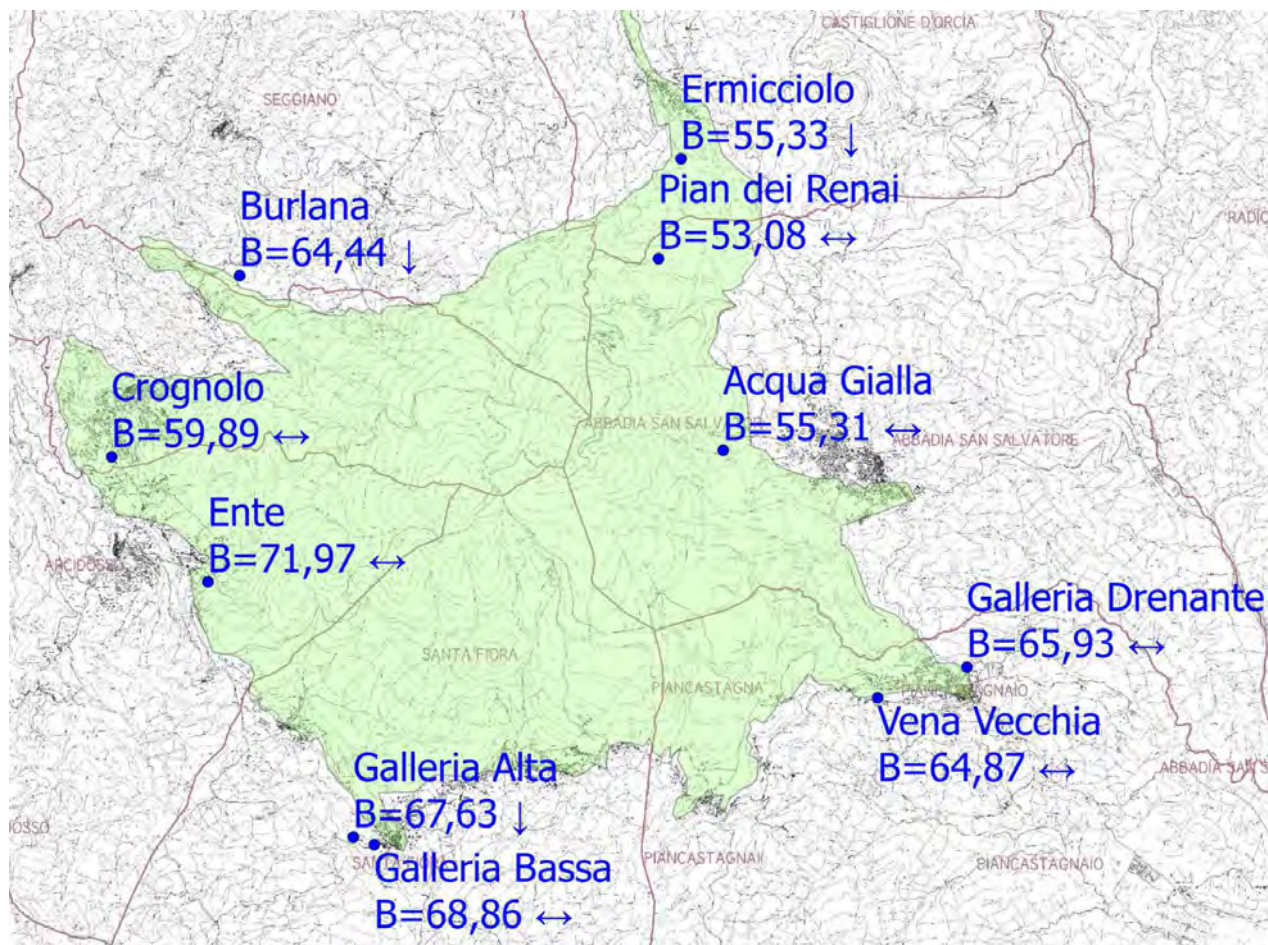
Solfati



Valori medi di Concentrazione del periodo 2003-2014 espressi in mg/L

↔	Assenza di Trend
↑	Trend in incremento
↓	Trend in decremento

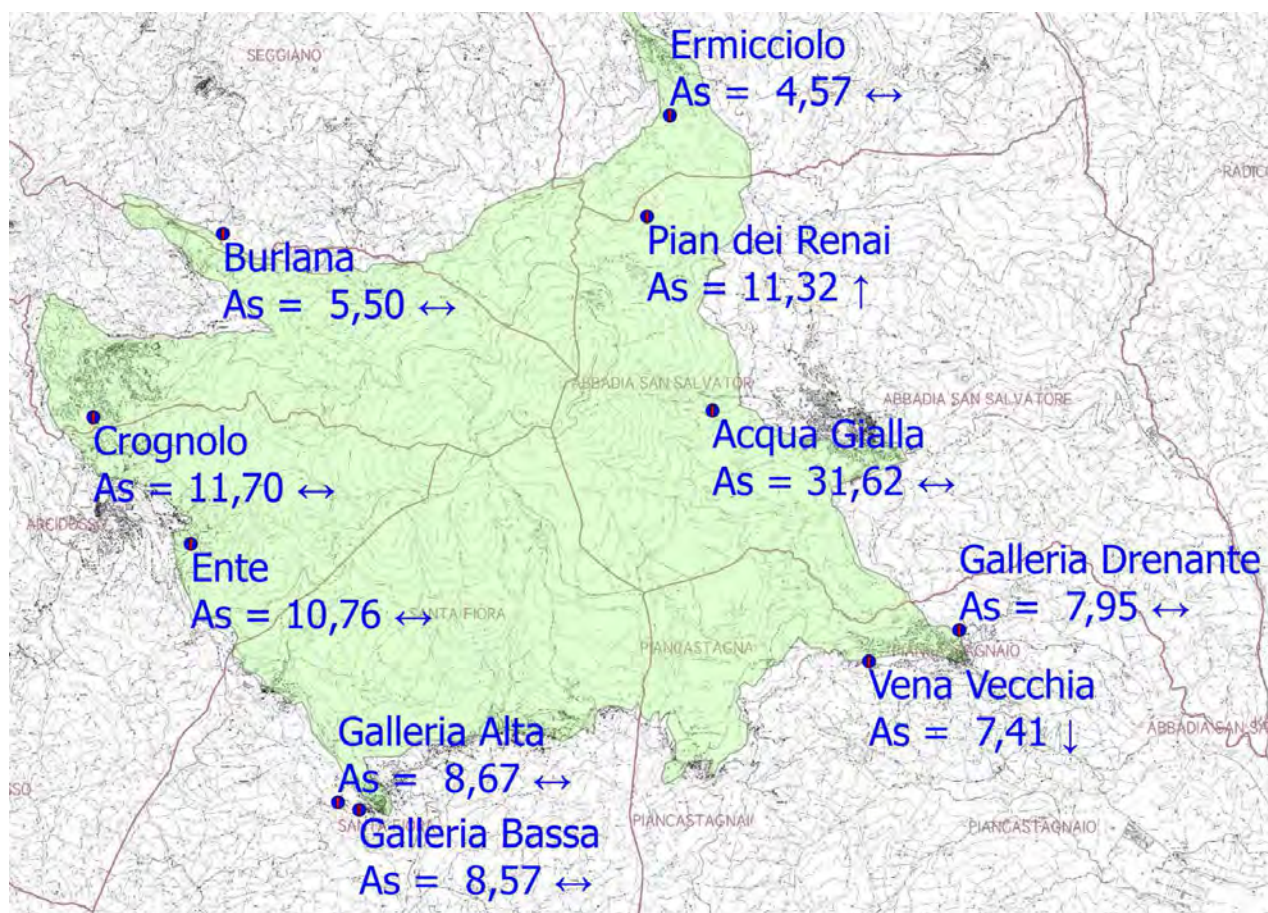
QUADRO DI SINTESI 2003-2014 Boro



Valori medi di Concentrazione del periodo 2003-2014 espressi in µg/L

↔	Assenza di Trend
↑	Trend in incremento
↓	Trend in decremento

QUADRO DI SINTESI 2003-2014 Arsenico



Valori medi di Concentrazione del periodo 2003-2014 espressi in µg/l

↔	Assenza di Trend
↑	Trend in incremento
↓	Trend in decremento

Sommario

1	INTRODUZIONE	12
2	METODI ANALITICI UTILIZZATI	13
3	METODOLOGIA STATISTICA	16
4	RISULTATI.....	17
4.1	MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA BASSA – SANTA FIORA	17
4.2	MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA	23
4.3	MONITORAGGIO SORGENTE ENTE – ARCIDOSSO	29
4.4	MONITORAGGIO SORGENTE BURLANA - SEGGIANO	35
4.5	MONITORAGGIO SORGENTE CROGNOLO – CASTEL DEL PIANO	41
4.6	MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA DRENANTE – PIANCASTAGNAIO	47
4.7	MONITORAGGIO SORGENTE VENA VECCHIA – PIANCASTAGNAIO	53
4.8	MONITORAGGIO SORGENTE ERMICCIOLO – CASTIGLION D’ORCIA	59
4.9	MONITORAGGIO POZZO PIAN DEI RENAI – ABBADIA SAN SALVATORE	65
4.10	MONITORAGGIO POZZO ACQUA GIALLA – ABBADIA SAN SALVATORE.....	72
4.11	RAPPORTI TRA STATO CHIMICO E STATO QUANTITATIVO	79
5	CONCLUSIONI	82

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 d'interesse per valutare lo stato qualitativo della risorsa idrica (arsenico, boro, conducibilità, pH, solfati, cloruri).

Per altri parametri, che sarebbero stati 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.

Per quanto discusso nel precedente rapporto ARPAT¹ (2013), il presente elaborato limita la valutazione dei trend al periodo successivo al 2002 su dati che si riferiscono al piano di monitoraggio delle acque sotterranee, promosso dalla Regione Toscana in ottemperanza al d.lgs. 152/99. Il precedente rapporto ha reso 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

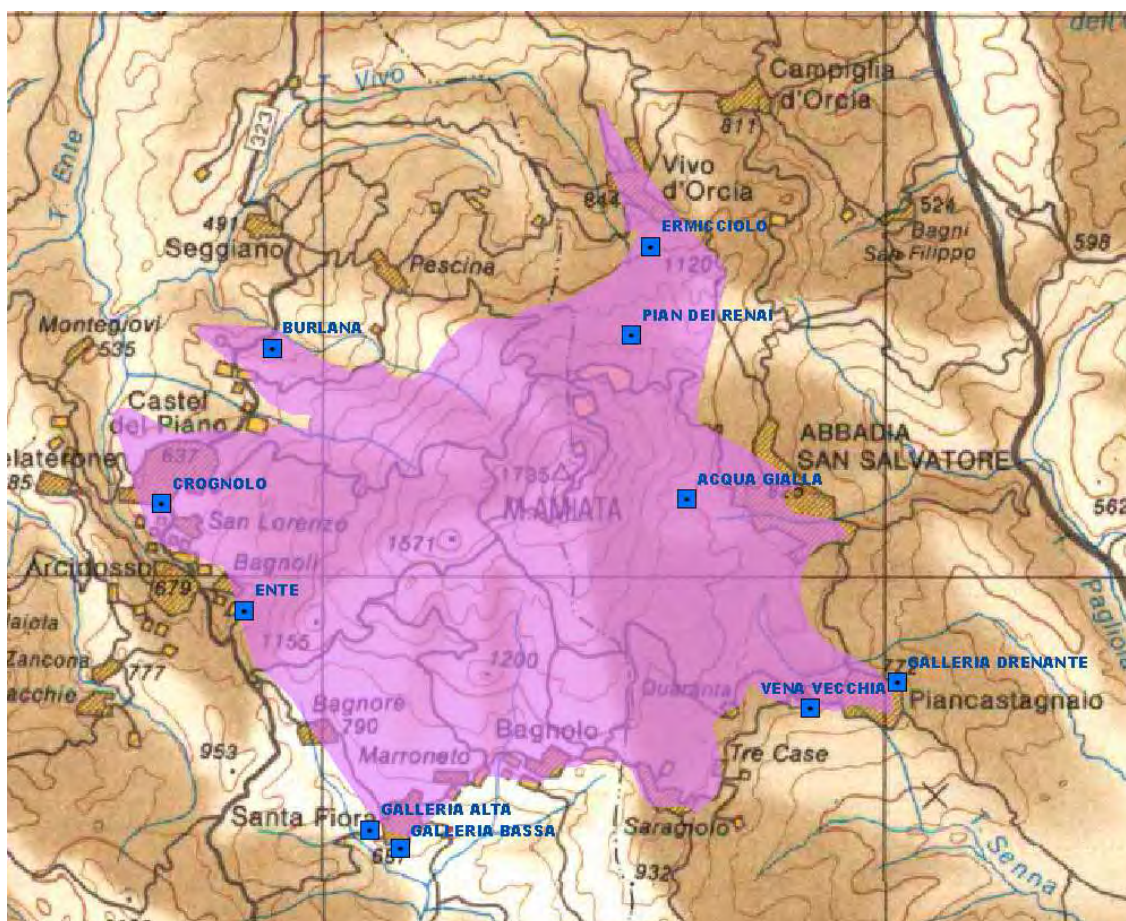


Figura 1 – Inquadramento dell'acquifero vulcanico del M. Amiata ed ubicazione dei pozzi e delle sorgenti monitorate

¹ <http://www.arpat.toscana.it/documentazione/catalogo-pubblicazioni-arpat/acquifero-del-monte-amiata-monitoraggio-arpat-anni-1998-2012?searchterm=amiata>

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

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.

Nella sottostante tabella sono riportati i Laboratori che hanno effettuato le analisi, i metodi di analisi utilizzati e i 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>

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 2002-2014 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 robusta³ 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 eseguita l'elaborazione mediante il test di Shapiro-Wilks ($p=5\%$) con lo scopo di valutare la normalità della distribuzione.
5. Ciascuna serie è stata inoltre sottoposta al test di Rosner ($p= 5\%$) o Dixon per $n > 25$ (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 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 richiede particolari condizioni, sono stati utilizzati tutti i dati disponibili inclusi anche i valori considerati anomali secondo il test di Rosner o Dixon; 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, all'esclusione di uno o più valori outlier, spesso gli stessi individuati dal test di Rosner/Dixon sulla distribuzione generale; il test parametrico della regressione oltre a fornire indicazioni di assenza di trend, incremento o decremento ne quantifica i relativi tassi annui.

³ 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 $MAD = SD \cdot 0,675$.

4 Risultati

4.1 MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA BASSA – SANTA FIORA

Arsenico

La serie storica si compone di 36 prelievi compresi tra Maggio 2003 ed Novembre 2014. I dati nel periodo monitorato non sono distribuiti normalmente e presentano un valore mediano di 9 µg/L con limitata variabilità 12,7%. 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	2003-2014
14/05/03	9	14/09/10	9,2	NumObs	36
23/09/04	6,2*	29/11/10	9	Minimum	4,7
17/05/05	9,5	03/02/11	9,3	Maximum	10
22/07/05	10	13/04/11	8,7	Mean	8,572
28/09/05	8,5	28/07/11	9,2	Median	9
01/12/05	9,6	28/10/11	9	Variance	1,191
09/03/06	9	16/01/12	9,3	SD	1,091
14/06/07	7,8	26/04/12	9	MAD/0.675	0,445
09/10/07	8,6	29/10/12	9	Skewness	-1,814
26/02/08	8,9	05/02/13	9,3	Kurtosis	3,802
29/09/08	8,6	04/04/13	4,7*	CV	0,127
09/01/09	7,7	25/09/13	9,8	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
23/03/09	8,7	26/11/13	8,1	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
24/06/09	7,7	13/03/14	6,7		
09/10/09	9,3	22/05/14	7,9		
22/12/09	9,1	29/07/14	8,9		
09/03/10	8,3	22/10/14	6,6		
07/06/10	9,1	19/11/14	9,3		

(*) Valore outlier

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 $p = 0,403$ 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 dei due outlier di 4,7 e 6,2 µg/L fornisce probabilità di trend ancor meno significative con $p = 0.927 \gg 0.05$.

Galleria B assa

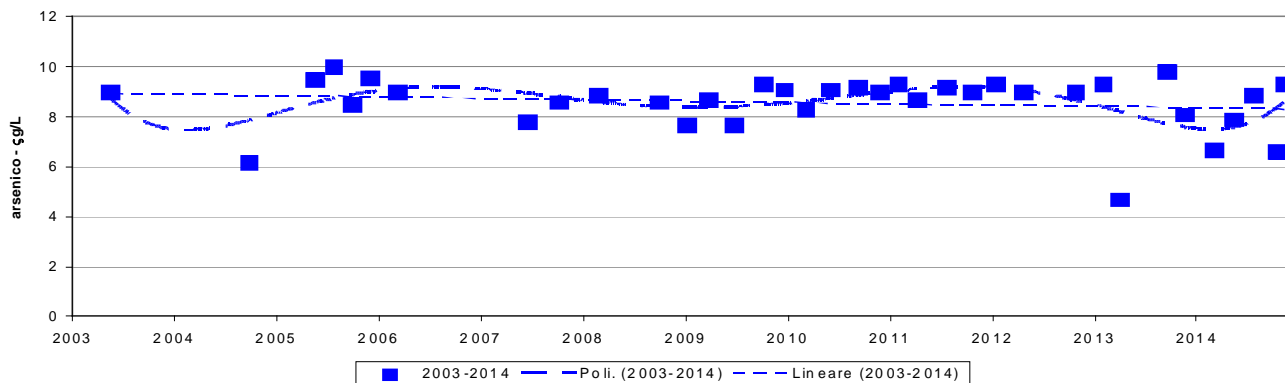


Figura 2- Arsenico, andamento dei valori con linee di tendenza

Boro

La serie storica si compone di 37 prelievi nel periodo considerato che va dal Maggio 2003 a Novembre 2014. I dati del periodo sono distribuiti normalmente con valore medio di 68,86 µg/L ed elevata variabilità (CV 17,7%).

Tabella 2

SORGENTE GALLERIA BASSA – SANTA FIORA					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2003-2014
14/05/03	50	29/11/10	71	NumObs	37
23/09/04	80	03/02/11	75	Minimum	40
17/05/05	74	13/04/11	68	Maximum	95
22/07/05	95	28/07/11	70	Mean	68,86
28/09/05	93	28/10/11	60	Median	71
01/12/05	76	29/10/12	70	Variance	149
09/03/06	53	19/07/12	40	SD	12,2
14/06/07	55	26/04/12	60	MAD/0.675	7,413
09/10/07	74	16/01/12	70	Skewness	-0,233
26/02/08	83	05/02/13	71	Kurtosis	0,105
29/09/08	70	04/04/13	49	CV	0,177
09/01/09	52	25/09/13	83	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
23/03/09	50	26/11/13	71	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
24/06/09	61	13/03/14	73		
09/10/09	79	22/05/14	76		
22/12/09	84	29/07/14	66		
09/03/10	71	22/10/14	73		
07/06/10	73	19/11/14	60		
14/09/10	69				

Assenza di trend. Nel periodo considerato la concentrazione di Boro sembra accennare una diminuzione, non valutabile come significativa sia secondo il test non parametrico di Mann Kendall, risultando $p = 0,156 > 0,05$ sia secondo il test parametrico della regressione, verificata la normalità dei residui, che fornisce $p = 0,4 > 0,05$.

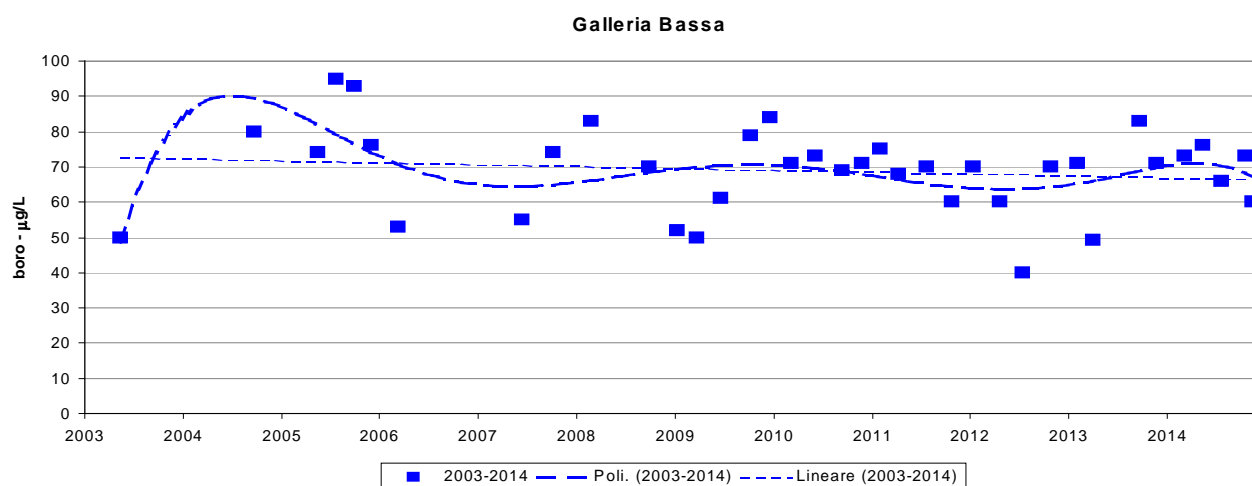


Figura 3 - Boro, andamento dei valori con linee di tendenza

Conducibilità

La serie considerata si compone di 34 prelievi nel periodo da Maggio 2003 a Novembre 2014. I dati sono distribuiti normalmente con valore medio di 99,35 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e variabilità contenuta del 9,8 % (CV). Non sono presenti dati outlier.

Tabella 3

SORGENTE GALLERIA BASSA – SANTA FIORA					
data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	Statistica descrittiva	2002-2014
14/05/03	84,5	03/02/11	95,5	NumObs	34
17/05/05	95	13/04/11	97,2	Minimum	79
22/07/05	103	28/07/11	94,6	Maximum	126,1
28/09/05	91	28/10/11	112	Mean	99,35
30/11/05	126,1	16/01/12	110	Median	98
09/03/06	103	26/04/12	93	Variance	94,88
05/07/06	119	19/07/12	92	SD	9,741
10/10/07	112	29/10/12	93	MAD/0.675	7,413
26/02/08	79	05/02/13	98	Skewness	0,534
29/09/08	99	04/04/13	103	Kurtosis	1,039
23/03/09	98	25/09/13	95,9	CV	0,098
24/06/09	96	26/11/13	94	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
09/10/09	107	13/03/14	100	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
23/03/10	110	22/05/14	99		
07/06/10	108	29/07/14	98		
14/09/10	94	22/10/14	95		
29/11/10	101	19/11/14	82		

Assenza di Trend. Secondo la statistica non parametrica di Mann Kendall le probabilità per un trend in decremento nel periodo 2003-2014 non sono significative, risultando le probabilità dell'ipotesi nulla $p = 0,112 > 0,05$. Verificata la normalità dei residui, risultato ancor meno significativo si ottiene anche dal test parametrico della regressione con $p = 0,278 > 0,05$.

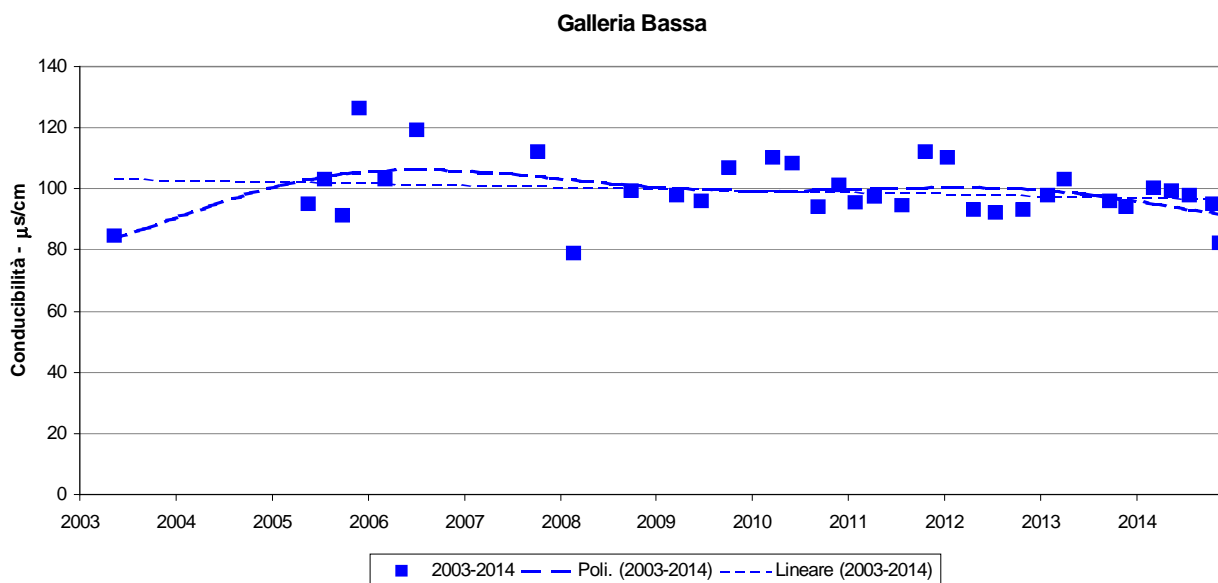


Figura 4- conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

La serie storica si compone di 34 prelievi nel periodo da Maggio 2003 a Novembre 2014. I non dati sono distribuiti normalmente, con valore mediano di 7,09 e variabilità comunque contenuta (CV 4,7 %). E' 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	2003-2014
14/05/03	7,02	03/02/11	7,15	NumObs	34
17/05/05	7,2	13/04/11	7,15	Minimum	6,4
22/07/05	7,2	28/07/11	7,01	Maximum	8,1
28/09/05	6,4	28/10/11	7,16	Mean	7,017
30/11/05	6,42	16/01/12	7,2	Median	7,09
09/03/06	6,64	26/04/12	7,3	Variance	0,113
05/07/06	8,1*	19/07/12	6,7	SD	0,336
10/10/07	7	29/10/12	7	MAD/0.675	0,163
26/02/08	7,2	05/02/13	7,3	Skewness	0,452
29/09/08	6,6	04/04/13	7,1	Kurtosis	2,317
23/03/09	6,93	25/09/13	7,08	CV	0,0479
24/06/09	6,42	26/11/13	7,1	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
09/10/09	7,5	13/03/14	7,1	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
23/03/10	6,7	22/05/14	7,3		
07/06/10	6,55	29/07/14	7,1		
14/09/10	6,94	22/10/14	7		
29/11/10	7,1	19/11/14	6,9		

(*) Valore outlier

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 $p = 0,145 > 0,05$. Risultato confermato dal test parametrico della regressione che, verificata la normalità dei residui, riporta una $p = 0,422 \gg 0,05$.

Galleria Bassa

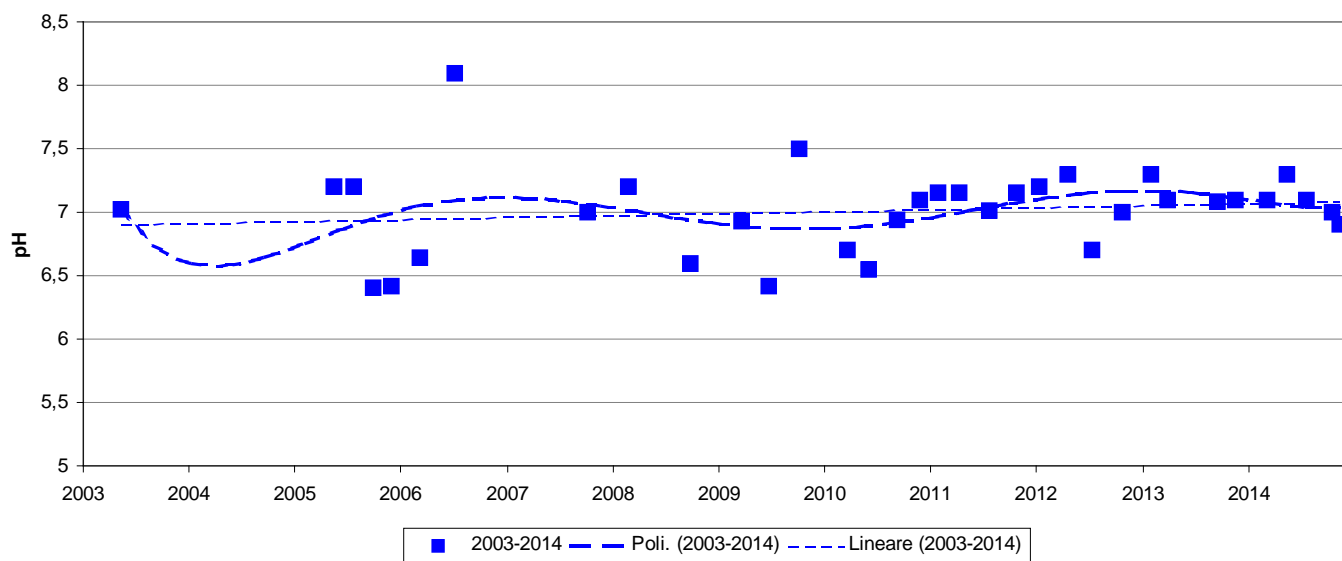


Figura 5 – pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

La serie si compone di 34 prelievi nel periodo da Maggio 2003 a Novembre 2014. I dati presentano un outlier (6,6 del 30/11/05) e sono distribuiti normalmente con valore medio di 4,23 mg/L e variabilità è elevata (CV 15 %).

Tabella 5

SORGENTE GALLERIA BASSA – SANTA FIORA					
data	SO4 mg/L	data	SO4 mg/L	Statistica descrittiva	2003-2014
14/05/03	3,3	29/11/10	3,9	NumObs	33
23/09/04	3,6	03/02/11	4,5	Minimum	2,7
17/05/05	3,8	13/04/11	4,8	Maximum	5,7
22/07/05	4,6	28/07/11	4,7	Mean	4,239
28/09/05	3,9	28/10/11	4	Median	4,2
30/11/05	6,6*	16/01/12	3,6	Variance	0,405
09/03/06	5,7	26/04/12	4,2	SD	0,636
05/07/06	4,2	19/07/12	3,7	MAD/0.675	0,741
10/10/07	2,7	29/10/12	3,6	Skewness	-0,0274
26/02/08	3,6	05/02/13	4,8	Kurtosis	0,115
29/09/08	3,9	25/09/13	4,4	CV	0,15
23/03/09	5,1	26/11/13	4,7	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
24/06/09	4,6	13/03/14	4,6	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
09/10/09	4,2	22/05/14	4,4		
23/03/10	5,3	29/07/14	4,8		
07/06/10	4,2	22/10/14	4,1		
14/09/10	3,4	19/11/14	5		

(*) Valore outlier

Trend in incremento. Il test di Mann Kendall evidenzia un trend in incremento nel periodo valutato poiché i valori forniscono $p = 0,033 < 0,05$. Verificata la normalità dei residui, la statistica parametrica della regressione non fornisce alcun trend $p = 0,102 > 0,05$.

Galleria Bassa

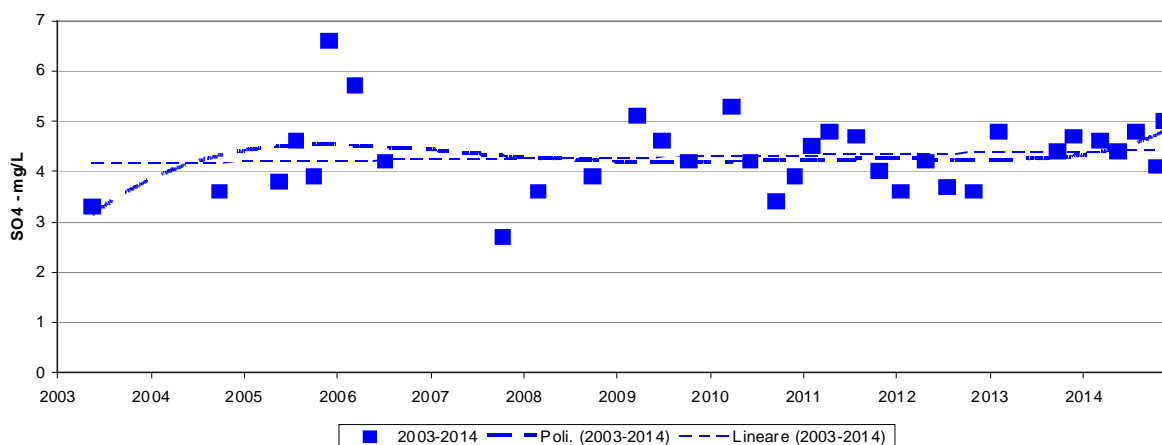


Figura 6– solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

Cloruri

La serie si compone di 35 prelievi nel periodo da Maggio 2003 a Novembre 2014. I dati non presentano valori anomali, sono distribuiti normalmente con valore medio di 7,34 mg/L e una variabilità contenuta (CV 7,17 %). Non sono stati rilevati valori outlier.

Tabella 6

SORGENTE GALLERIA BASSA – SANTA FIORA					
data	Cl mg/L	Data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2003-2014
14/05/03	6,1	03/02/11	7,6	NumObs	35
23/09/04	6,2	13/04/11	7,6	Minimum	6,1
17/05/05	6,8	28/07/11	7,7	Maximum	8,4
22/07/05	7,1	28/10/11	7,7	Mean	7,349
28/09/05	6,7	16/01/12	7,3	Median	7,4
30/11/05	8	26/04/12	7,3	Variance	0,277
09/03/06	7,6	19/07/12	7,4	SD	0,527
05/07/06	6,7	29/10/12	7,5	MAD/0.675	0,445
10/10/07	6,8	05/02/13	8,1	Skewness	-0,428
26/02/08	6,6	04/04/13	8,2	Kurtosis	0,156
29/09/08	6,9	25/09/13	7,4	CV	0,0717
23/03/09	7,3	26/11/13	7,4	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
24/06/09	7	13/03/14	7,9	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
09/10/09	7	22/05/14	7,8		
23/03/10	7,5	29/07/14	7,4		
07/06/10	7,7	22/10/14	7,4		
14/09/10	7,5	19/11/14	8,4		
29/11/10	7,6				

Trend in incremento. Le probabilità per un trend in incremento dei cloruri, valuate dal test non parametrico di Mann Kendall, sono significative con $p = 1,4E-5 \ll 0,05$. Non applicabile il test parametrico della regressione vista la non normalità dei residui.

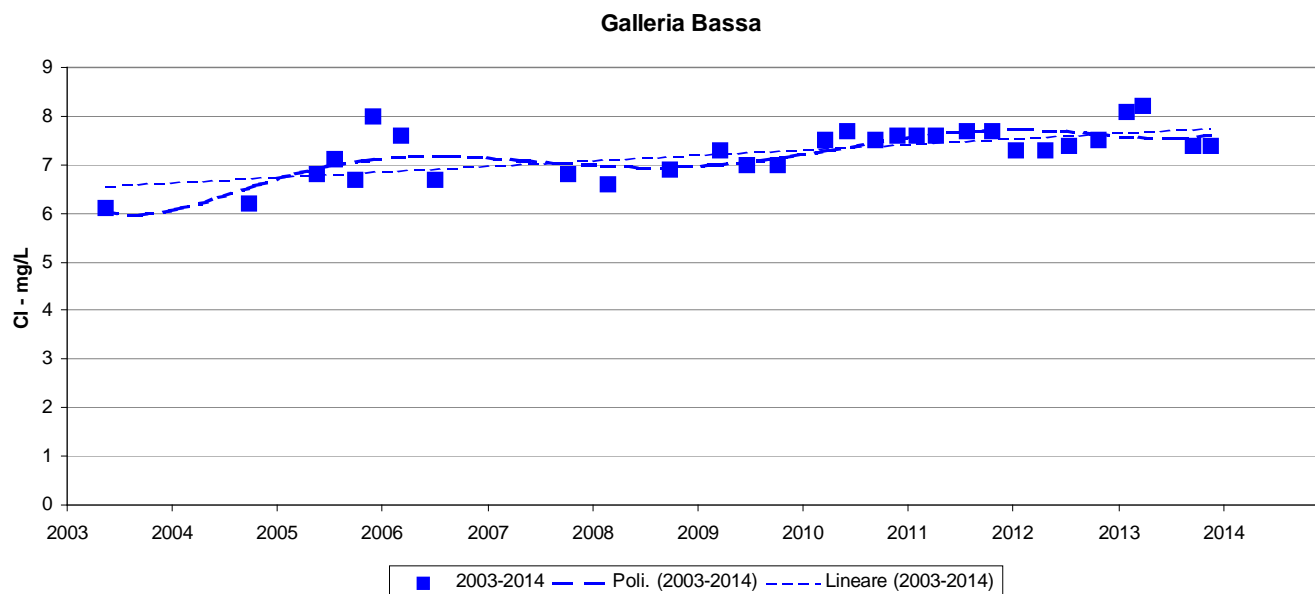


Figura 7 – cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

4.2 MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA

Arsenico

La serie storica si compone di 42 prelievi nel periodo da Novembre 2002 a Novembre 2014. L'elaborazione dei dati del periodo 2002-2014 restituisce una popolazione di dati che non è distribuita normalmente, anche la trasformazione logaritmica non è distribuita normalmente. Il valore mediano corrisponde a 9,0 µg/L, la variabilità è elevata (CV 17,7%). Sono stati rilevati alcuni valori outlier (3,8 – 4,1 – 4,5 – 6,7).

Tabella 7

SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA					
data	As µg/L	data	As µg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
28/11/02	9,3	23/03/10	9,5	NumObs	42
14/05/03	9	07/06/10	9	Minimum	3,8
30/10/03	8,9	14/09/10	9	Maximum	10
16/04/04	9	29/11/10	9	Mean	8,676
17/05/05	10	03/02/11	10	Median	9
22/07/05	10	13/04/11	9	Variance	2,363
28/09/05	8,4	28/07/11	9	SD	1,537
30/11/05	9,5	28/10/11	9	MAD/0.675	0,519
02/02/06	8,9	16/01/12	9	Skewness	-2,138
09/03/06	10	26/04/12	9	Kurtosis	4,117
05/07/06	9,3	19/07/12	10	CV	0,177
16/11/06	9,4	29/10/12	9	Outlier (Rosner – Dixon)	SI (3,8/4,1/4,5/6,7)
03/04/07	8,8	05/02/13	10	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
10/10/07	9,1	04/04/13	10		
26/02/08	9	25/09/13	10		
29/09/08	8,8	26/11/13	8		
09/01/09	8,6	13/03/14	5,5		
23/03/09	8,8	22/05/14	3,8		
24/06/09	7,8	29/07/14	6,7		
09/10/09	9,7	22/10/14	4,5		
22/12/09	9	19/11/14	4,1		

Trend in decremento. Le probabilità per un trend in decremento valutate dal test non parametrico di Mann Kendall, sono significative in quanto la probabilità $p = 0,045 < 0,05$. Il decremento è confermato anche dal test parametrico della regressione con un calore $p = 0,0019 < 0,05$.

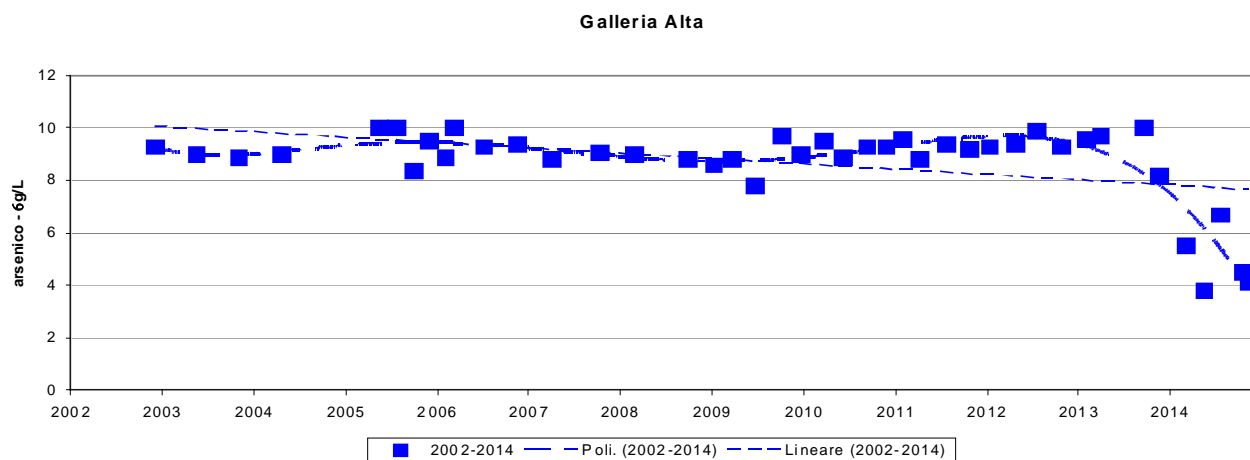


Figura 8– arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

Boro

La serie è composta da 41 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Novembre 2014. I dati si presentano distribuiti normalmente intorno al valore medio di 67,63 µg/L con variabilità elevata (CV 17,2%). Non si rilevano valori outlier.

Tabella 8

SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA					
Data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	59	23/03/10	76	NumObs	41
14/05/03	53	07/06/10	70	Minimum	40
30/10/03	82	14/09/10	68	Maximum	94
16/04/04	68	29/11/10	69	Mean	67,63
17/05/05	75	03/02/11	75	Median	70
22/07/05	86	13/04/11	74	Variance	134,8
28/09/05	94	28/07/11	80	SD	11,61
30/11/05	71	28/10/11	60	MAD/0.675	13,34
02/02/06	79	16/01/12	70	Skewness	-0,189
09/03/06	53	26/04/12	60	Kurtosis	-0,205
05/07/06	80	19/07/12	40	CV	0,172
16/11/06	65	29/10/12	70	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
03/04/07	54	04/04/13	63	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
10/10/07	71	25/09/13	74		
26/02/08	81	26/11/13	72		
29/09/08	70	13/03/14	53		
09/01/09	55	22/05/14	68		
23/03/09	50	29/07/14	58		
24/06/09	59	22/10/14	47		
09/10/09	76	19/11/14	62		
22/12/09	83				

Trend in decremento. Le probabilità per un trend in decremento valuate dal test non parametrico di Mann Kendall sono significative, risultando $p = 0,0138 < 0,05$. La statistica parametrica della regressione, verificata la normalità dei residui, conferma la probabilità di decremento $p = 0,0274 < 0,05$.

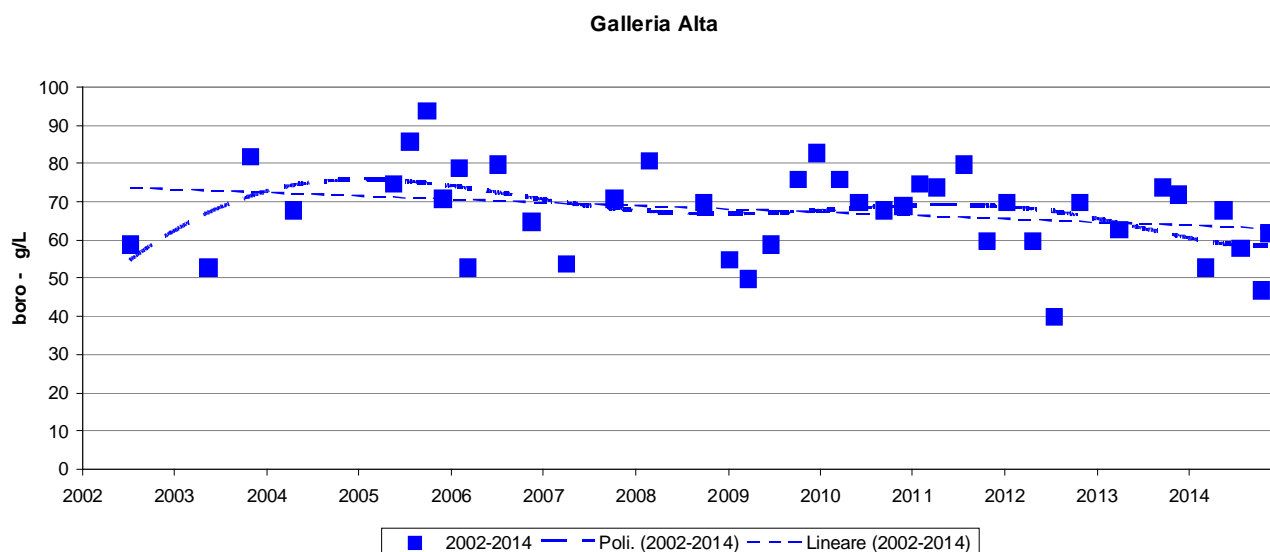


Figura 9 – boro, andamento dei valori e linee di tendenza

Conducibilità

La series si compone di 42 dati nel periodo da Novembre 2002 a Novembre 2014. I dati non sono distribuiti normalmente anche escludendo il valore outlier 119 del 2/2/06. Il valore mediano è 88 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con variabilità contenuta (CV 8,8 %).

Tabella 9

SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA					
data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	Statistica descrittiva	2002-2014
28/11/02	95,7	23/03/10	95	NumObs	42
14/05/03	88,7	07/06/10	96	Minimum	80
30/10/03	80	14/09/10	86	Maximum	119
16/04/04	86	29/11/10	87	Mean	91,54
17/05/05	86	03/02/11	85,2	Median	88,35
22/07/05	93	13/04/11	86	Variance	65,78
28/09/05	91	28/07/11	85,3	SD	8,11
30/11/05	88,9	28/10/11	87,7	MAD/0.675	3,484
02/02/06	119*	16/01/12	86	Skewness	1,564
09/03/06	82	26/04/12	87	Kurtosis	2,465
05/07/06	87	19/07/12	86	CV	0,0886
16/11/06	99	29/10/12	87	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
03/04/07	91	05/02/13	89	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
10/10/07	105	04/04/13	88		
26/02/08	97	25/09/13	89,2		
29/09/08	98	26/11/13	86		
09/01/09	106	13/03/14	105		
23/03/09	87	22/05/14	86		
24/06/09	88	29/07/14	87		
09/10/09	111	22/10/14	90		
22/12/09	100	19/11/14	91		

(*) Valore outlier

Assenza di trend. Le probabilità per un trend valutate dal test non parametrico di Mann Kendall sono non significative con $p = 0,264 > 0,05$. L'assenza di trend è confermata dal test parametrico della regressione con $p = 0,421 > 0,05$.

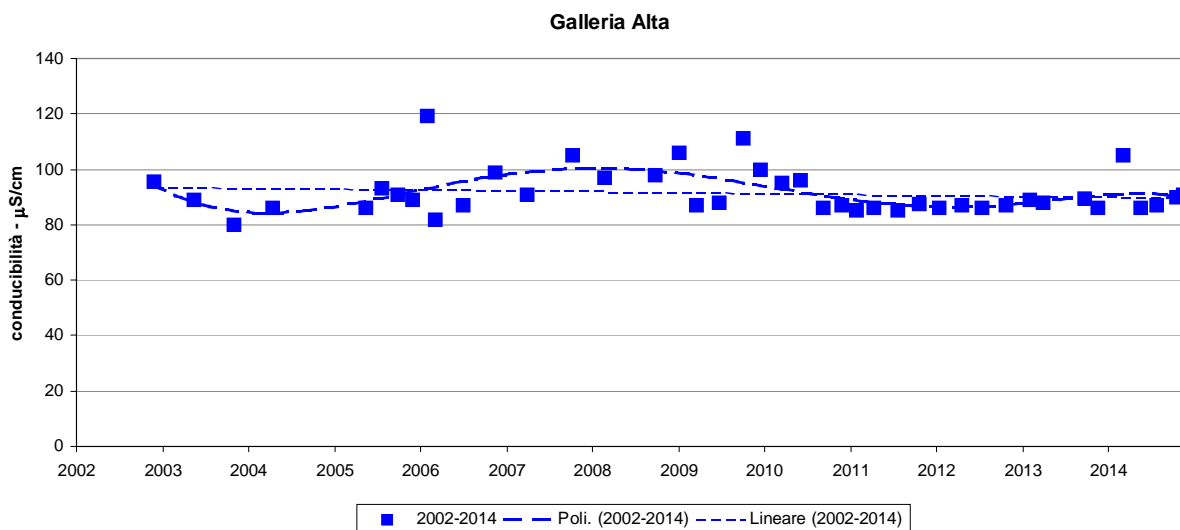


Figura 10– conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

La serie storica si compone di 43 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Novembre 2014. I dati non si presentano distribuiti normalmente, il valore mediano corrisponde a 7 con una bassa variabilità (CV 4,7 %). Si rileva un valore outlier.

Tabella 10

SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	8*	23/03/10	6,7	NumObs	43
28/11/02	7	07/06/10	6,5	Minimum	6,5
14/05/03	6,97	14/09/10	6,95	Maximum	8
30/10/03	7,38	29/11/10	6,96	Mean	7,086
16/04/04	7,14	03/02/11	6,89	Median	7
17/05/05	7,1	13/04/11	6,97	Variance	0,111
22/07/05	7,2	28/07/11	6,96	SD	0,334
28/09/05	6,7	28/10/11	6,99	MAD/0.675	0,163
30/11/05	6,93	16/01/12	7	Skewness	0,759
02/02/06	7,4	26/04/12	7,2	Kurtosis	0,621
09/03/06	6,8	19/07/12	6,65	CV	0,0471
05/07/06	7,6	29/10/12	7	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
16/11/06	7	05/02/13	7	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
03/04/07	7,3	04/04/13	6,9		
10/10/07	7,2	25/09/13	7		
26/02/08	7,1	26/11/13	7,1		
29/09/08	6,6	13/03/14	7,7		
09/01/09	7,7	22/05/14	6,9		
23/03/09	6,9	29/07/14	7		
24/06/09	6,52	22/10/14	7,4		
09/10/09	7,5	19/11/14	7,1		
22/12/09	7,8				

(*) Valore outlier

Assenza di Trend. Le probabilità per un trend dei valori del pH valuate secondo il test non parametrico di Mann Kendall, non sono significative risultando $p = 0,337 > 0,05$. Risultato che è confermato anche dalla statistica parametrica della regressione che ottiene, comunque, una $p = 0,264 > 0,05$.

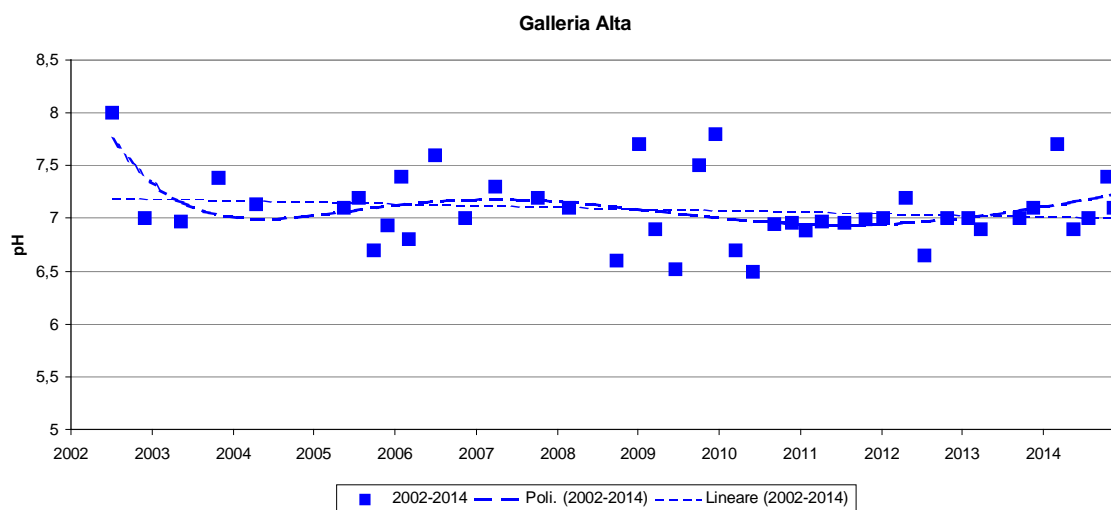


Figura 11– pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

La serie storica si compone di 42 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Novembre 2014. Nel periodo considerato, i dati non si presentano distribuiti normalmente con valore mediano di 3,5 mg/L e variabilità significativa (CV 15,4%). Presenti due dati anomali indicati in tabella (5,2 e 5,3). Escludendo gli outlier la distribuzione dei dati è normale.

Tabella 11

SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA					
data	SO4 mg/L	data	SO4 mg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	3	22/12/09	4	NumObs	42
28/11/02	3,4	23/03/10	4,3	Minimum	2,4
14/05/03	3	07/06/10	3,2	Maximum	5,3
30/10/03	3,3	14/09/10	2,8	Mean	3,619
16/04/04	3,2	29/11/10	2,7	Median	3,5
17/05/05	3,4	03/02/11	3,5	Variance	0,312
22/07/05	5,2*	13/04/11	3,8	SD	0,559
28/09/05	3,6	28/07/11	3,8	MAD/0.675	0,445
30/11/05	3,4	28/10/11	3,4	Skewness	0,901
02/02/06	4	16/01/12	3,3	Kurtosis	2,239
09/03/06	3,5	26/04/12	3,5	CV	0,154
05/07/06	3,5	19/07/12	3,4	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
16/11/06	3,7	29/10/12	3,4	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)**
03/04/07	3,4	05/02/13	4,3		
10/10/07	2,4	25/09/13	3,5		
26/02/08	3,2	26/11/13	5,3*		
29/09/08	3,9	13/03/14	4,2		
09/01/09	3,6	22/05/14	3,4		
23/03/09	3,9	29/07/14	3,7		
24/06/09	4,1	22/10/14	3,8		
09/10/09	3,7	19/11/14	4,3		

(*) Valore outlier

(**) Test svolto con esclusione dei dati anomali

Trend in incremento. Le probabilità per un trend in incremento valutate dal test non parametrico di Mann Kendall sono significative, risultando $p = 0,0142 < 0,05$. Risultato confermato anche dal test parametrico della regressione che, verificata la normalità dei residui, riporta una $p = 0,0778 < 0,05$.

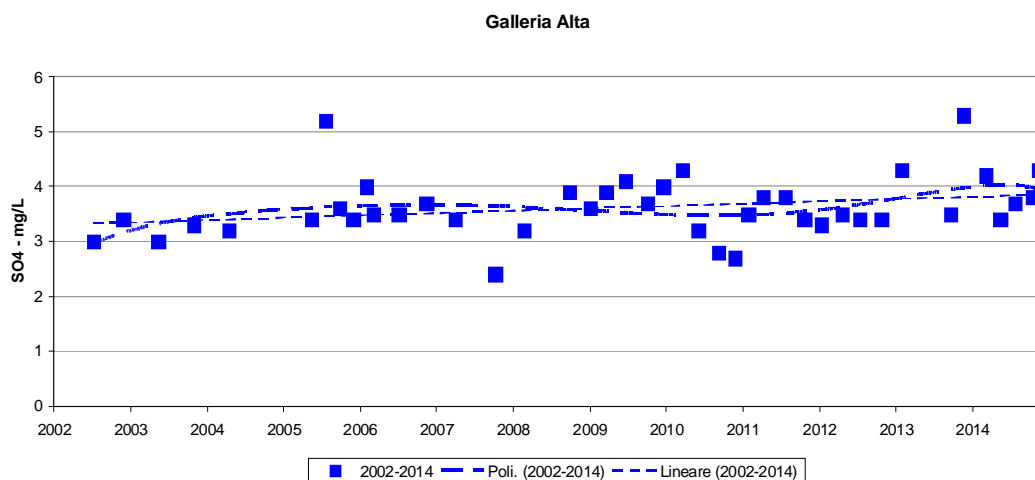


Figura 12– solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

Cloruri

La serie storica, che si compone di 43 prelievi nel periodo da Luglio 2002 ad Novembre 2014, evidenzia due valori anomali indicati nella tabella con un asterisco (9,7 e 8,8 mg/l). L'elaborazione nell'arco temporale 2002-2014, restituisce una popolazione di dati che non è distribuita normalmente, a causa dei dati anomali. Il valore mediano corrisponde a 6,6 mg/L e la variabilità è importante $CV > 10\%$.

Tabella 12

SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	6	23/03/10	6,6	NumObs	43
28/11/02	6,2	07/06/10	6,8	Minimum	6
14/05/03	6	14/09/10	6,7	Maximum	9,7
30/10/03	6,2	29/11/10	6,6	Mean	6,856
16/04/04	6,2	03/02/11	6,7	Median	6,6
17/05/05	6,5	13/04/11	6,9	Variance	0,669
22/07/05	6,6	28/07/11	7	SD	0,818
28/09/05	6,3	28/10/11	7	MAD/0.675	0,445
30/11/05	6,2	16/01/12	6,9	Skewness	1,842
02/02/06	6,2	26/04/12	6,6	Kurtosis	3,216
09/03/06	6,2	19/07/12	6,9	CV	0,119
05/07/06	6,2	29/10/12	6,9	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
16/11/06	6,5	05/02/13	7,3	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
03/04/07	6,6	04/04/13	7,2		
10/10/07	6,3	25/09/13	6,8		
26/02/08	6,2	26/11/13	6,8		
29/09/08	6,9	13/03/14	8,8*		
09/01/09	6,4	22/05/14	8,1		
23/03/09	6,5	29/07/14	8,2		
24/06/09	6,5	22/10/14	8,5		
09/10/09	6,5	19/11/14	8,6		
22/12/09	9,7*				

(*) Valore outlier

Trend in incremento. Le probabilità per un trend in incremento valutate dal test non parametrico di Mann Kendall sono molto significative, la probabilità $p = 2,6E-11$ 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 $p = 1,4 E-7 << 0,05$ per un trend in incremento, comunque debole, di $0,08 \text{ mg/L*anno}$.

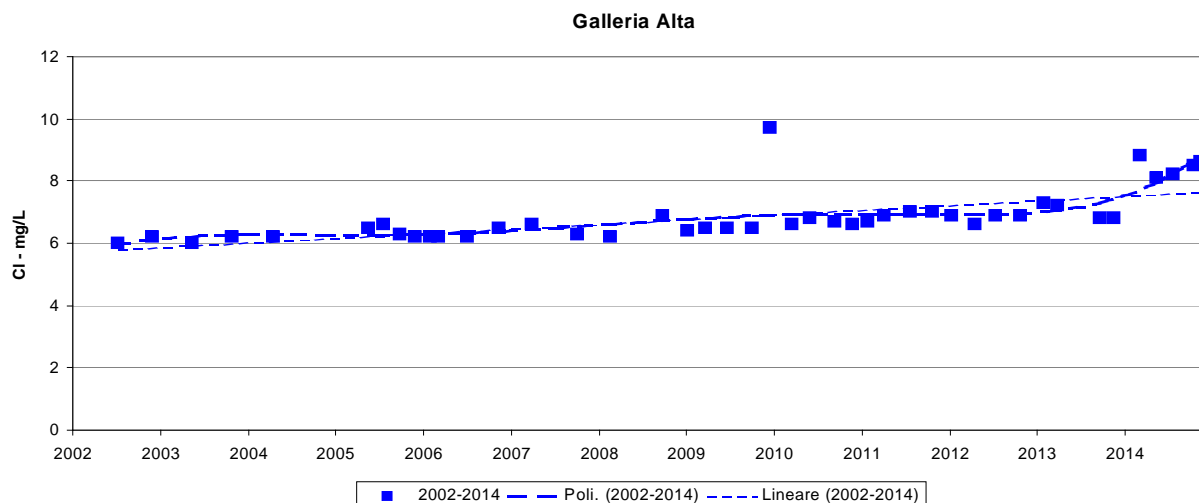


Figura 13 – cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

4.3 MONITORAGGIO SORGENTE ENTE – ARCIDOSSO

Arsenico

Nel periodo 2002-2014, i dati disponibili sono 38 a partire dal Luglio 2002 fino a Novembre 2014. Il complesso dei dati mostra una distribuzione non normale anche escludendo l'outlier di 2,3 – 4,3 e 6,1. La mediana corrisponde a 11,0 µg/L, la variabilità è elevata (CV 20,2 %).

Tabella 13

SORGENTE ENTE – ARCIDOSSO					
data	As µg/L	data	As µg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	12	14/09/10	11	NumObs	38
28/11/02	12	29/11/10	11	Minimum	2,3
14/05/03	13	03/02/11	12	Maximum	13,4
23/10/03	11	13/04/11	11	Mean	10,76
20/07/04	13,4	28/07/11	10	Median	11
17/05/05	12	28/10/11	11	Variance	4,725
02/02/06	11	16/01/12	11	SD	2,174
15/11/06	10,7	26/04/12	12	MAD/0.675	1,186
03/04/07	10,6	19/07/12	11	Skewness	-2,71
09/10/07	12	29/10/12	11	Kurtosis	7,915
26/02/08	11,7	05/02/13	11	CV	0,202
29/09/08	12,3	04/04/13	9,9	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
09/01/09	10,9	25/09/13	6,1*	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
23/03/09	12	26/11/13	4,3*		
24/06/09	11	13/03/14	2,3*		
09/10/09	11	22/05/14	11		
22/12/09	12	29/07/14	11		
09/03/10	11,9	22/10/14	9,2		
07/06/10	11	19/11/14	12		

(*) Valore outlier

Trend in decremento. Le probabilità per un trend in decremento, sono valutate tramite il test non parametrico di Mann Kendall; la probabilità $p = 7,6 \text{ E-}4$ è infatti molto inferiore a $p = 0,05$. La statistica parametrica della regressione, verificata la normalità dei residui, conferma la tendenza al decremento con probabilità $p = 0,0024 < 0,05$.

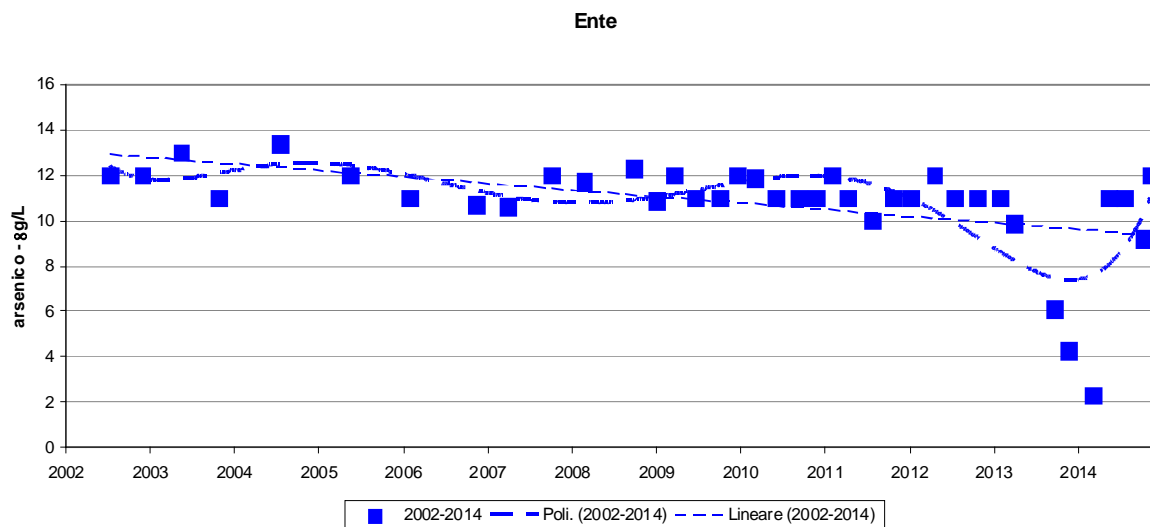


Figura 14 - arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

Boro

La serie storica si compone di 37 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Novembre 2014. In questo periodo, i dati sono distribuiti normalmente con media 71,97 µg/L e discreta variabilità (CV 15,5 %). Si rileva un valore anomalo (40).

Tabella 14

SORGENTE ENTE – ARCIDOSSO					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	64	29/11/10	74	NumObs	37
14/05/03	60	03/02/11	76	Minimum	40
23/10/03	90	13/04/11	76	Maximum	90
20/07/04	87	28/07/11	80	Mean	71,97
17/05/05	74	28/10/11	70	Median	74
02/02/06	71	16/01/12	80	Variance	124,9
16/11/06	60	26/04/12	70	SD	11,18
03/04/07	49	19/07/12	40*	MAD/0.675	8,895
10/10/07	83	29/10/12	80	Skewness	-0,768
26/02/08	89	05/02/13	76	Kurtosis	0,656
29/09/08	78	04/04/13	69	CV	0,155
09/01/09	60	25/09/13	85	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
23/03/09	59	26/11/13	65	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
24/06/09	69	13/03/14	54		
09/10/09	84	22/05/14	68		
22/12/09	82	29/07/14	69		
23/03/10	78	22/10/14	79		
07/06/10	76	19/11/14	63		
14/09/10	76				

(*) Valore outlier

Assenza di trend. Le probabilità per un trend del boro, valutate dal test non parametrico di Mann Kendall, non sono significative, con $p = 0,169 > 0,05$. Il test parametrico di regressione, verificata la normalità dei residui, conferma una probabilità non significativa per il decremento con $p = 0,620 > 0,05$.

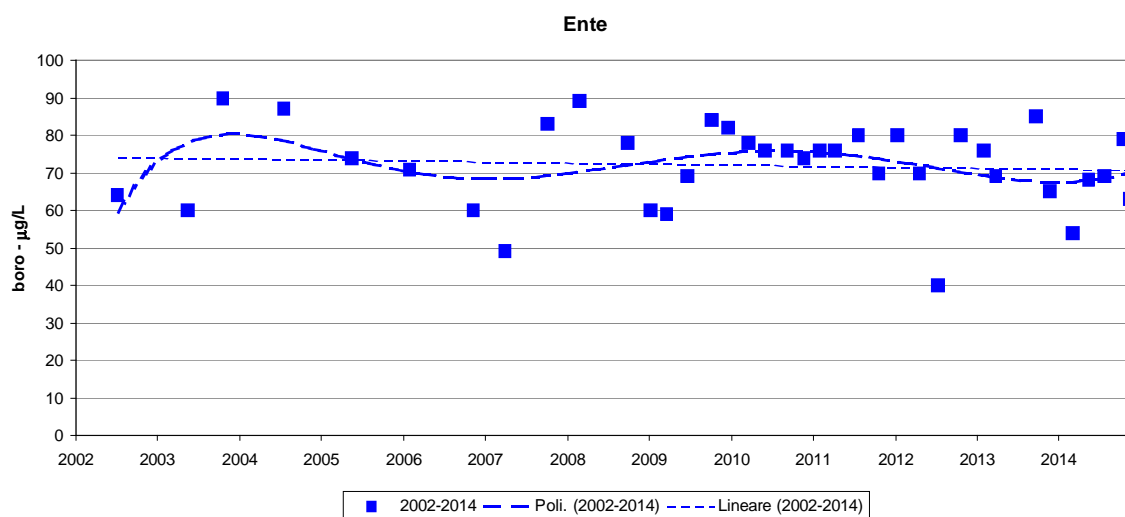


Figura 15 - boro, andamento dei valori e linee di tendenza

Conducibilità

La serie storica si compone di 33 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Novembre 2014). I dati hanno una distribuzione normale con valore medio 97,75 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e variabilità modesta (CV 11%). Si rileva un solo valore di outlier (125 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Tabella 15

SORGENTE ENTE – ARCIDOSO					
data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	76	14/09/10	91	NumObs	38
28/11/02	76	29/11/10	94	Minimum	75
14/05/03	117	03/02/11	90,9	Maximum	125
23/10/03	91	13/04/11	91,5	Mean	96,97
20/07/04	111	28/07/11	91	Median	95,5
17/05/05	96	28/10/11	92,3	Variance	114,4
02/02/06	106	16/01/12	93	SD	10,7
16/11/06	102	26/04/12	96	MAD/0.675	6,672
03/04/07	125*	19/07/12	93	Skewness	0,218
09/10/07	114	29/10/12	95	Kurtosis	0,879
26/02/08	80	05/02/13	96	CV	0,11
29/09/08	102	04/04/13	97	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
09/01/09	113	25/09/13	93	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
23/03/09	94	26/11/13	99		
24/06/09	95	13/03/14	98		
09/10/09	101	22/05/14	92		
22/12/09	108	29/07/14	95		
09/03/10	103	22/10/14	99		
07/06/10	103	19/11/14	75		

(*) Valore outlier

Assenza di trend. Nel periodo considerato le probabilità per un trend della conducibilità valutate tramite il test non parametrico di Mann Kendall non sono significative, con $p = 0,126 > 0,05$. Risultato confermato anche dalla statistica parametrica della regressione che, verificata la normalità dei residui, fornisce una $p = 0,370 > 0,05$.

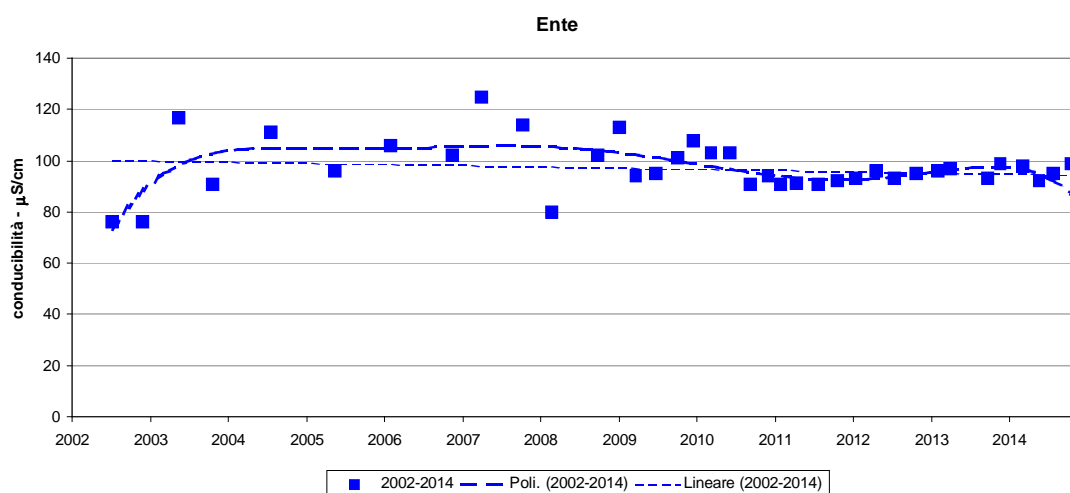


Figura 16 - conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

La serie storica si compone di 37 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Novembre 2014. I dati sono distribuiti normalmente, con valore medio 7,35 e bassa variabilità (CV 4,3 %). Un potenziale outlier è il valore di 6.6 e 8.

Tabella 16

SORGENTE ENTE – ARCIDOSO					
data	pH	Data	pH	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	8*	29/11/10	7,3	NumObs	37
28/11/02	8*	03/02/11	7,3	Minimum	6,6
14/05/03	7	13/04/11	7,3	Maximum	8
23/10/03	8	28/07/11	7,3	Mean	7,355
17/05/05	7,2	28/10/11	7,2	Median	7,3
02/02/06	7,3	16/01/12	7,3	Variance	0,103
15/11/06	7,2	26/04/12	7,5	SD	0,321
03/04/07	7,5	19/07/12	7,05	MAD/0.675	0,297
09/10/07	7,5	29/10/12	7	Skewness	0,155
26/02/08	7,4	05/02/13	7,5	Kurtosis	0,257
29/09/08	6,8	04/04/13	7,4	CV	0,0437
09/01/09	7,8	25/09/13	7,5	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
23/03/09	7,3	26/11/13	7,6	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
24/06/09	6,9	13/03/14	7,3		
09/10/09	7,7	22/05/14	7,6		
22/12/09	7,8	29/07/14	7,3		
09/03/10	7,1	22/10/14	7,3		
07/06/10	6,6*	19/11/14	7		
14/09/10	7,3				

(*) Valore outlier

Assenza di Trend. Le probabilità per un trend del test non parametrico di Mann Kendall non sono significative in quanto $p=0,236 > 0,05$. Risultato confermato dalla statistica parametrica della regressione che, valutata la normalità dei residui, riporta una $p = 0,08 > 0,05$

Ente

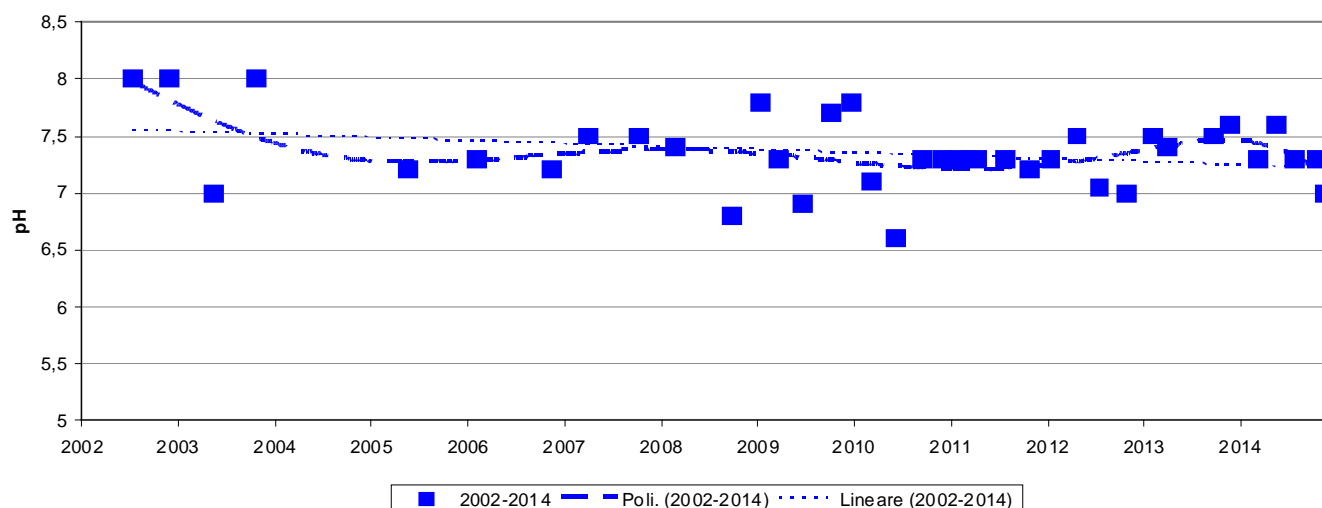


Figura 17- pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

La serie storica è composta da 37 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Novembre 2014. Il valore mediano è 2,8 mg/L la variabilità elevata (CV 36,7%). Con l'esclusione dell'unico valore outlier (8,7) la distribuzione è normale.

Tabella 17

SORGENTE ENTE – ARCIDOSO					
data	SO4 mg/L	data	SO4 mg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	3	14/09/10	2,2	NumObs	37
28/11/02	3	29/11/10	1,9	Minimum	1,7
14/05/03	3	03/02/11	2,5	Maximum	8,7
23/10/03	3	13/04/11	2,7	Mean	2,943
20/07/04	2,7	28/07/11	2,7	Median	2,8
17/05/05	3,6	28/10/11	2,8	Variance	1,166
02/02/06	3,9	16/01/12	2,4	SD	1,08
15/11/06	3,3	26/04/12	2,7	MAD/0.675	0,297
03/04/07	3,1	19/07/12	8,7*	Skewness	4,382
09/10/07	1,7	29/10/12	2,4	Kurtosis	23,4
26/02/08	2,4	05/02/13	2,8	CV	0,367
29/09/08	2,8	25/09/13	2,6	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
09/01/09	3,1	26/11/13	3,1	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)**
23/03/09	2,9	13/03/14	4*		
24/06/09	2,9	22/05/14	2,5		
09/10/09	2,7	29/07/14	2,6		
22/12/09	2,9	22/10/14	2,5		
09/03/10	3	19/11/14	2,8		
07/06/10	2				

(*) Valore outlier

(**) Test svolto con esclusione dei dati anomali

Trend in decremento. Nel periodo considerato, la concentrazione di solfati analizzata con il test non parametrico di Mann Kendall, è in decrescita con $p = 0,0391 < 0,05$. Il risultato non è confermato dalla statistica parametrica della regressione, anche con l'esclusione del valore outlier una $p = 0,126 > 0,05$.

Ente

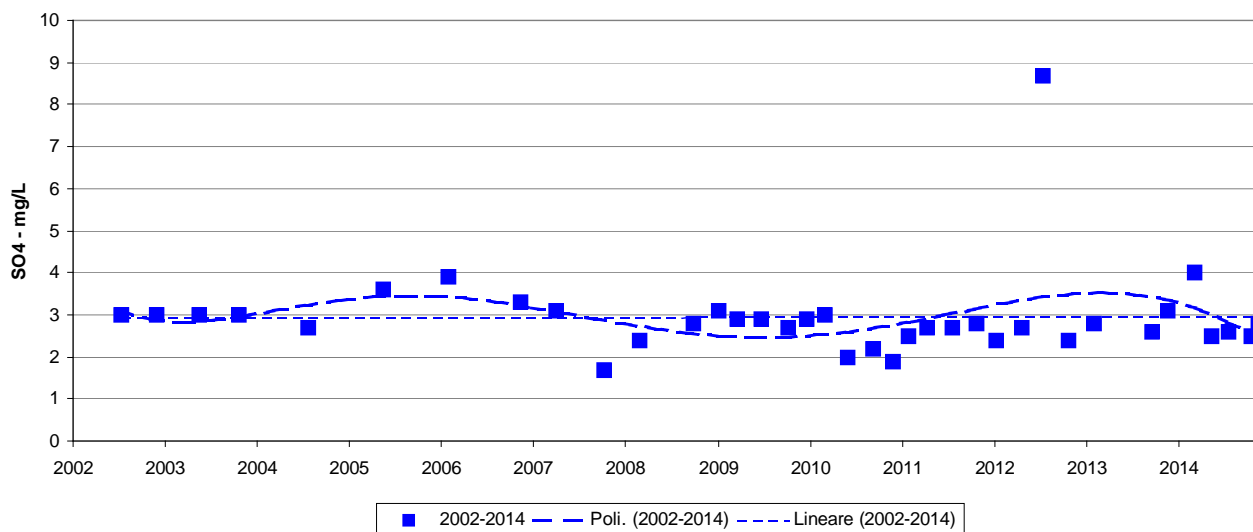


Figura 18- solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

Cloruri

La serie storica è composta di 38 prelievi tra Luglio 2002 e Novembre 2014. I dati forniscono una distribuzione non normale. La mediana corrisponde a 7,2 mg/L, con una variabilità elevata (CV 17,4 %). Sono presenti tre outlier, rappresentati in tabella con asterischi, senza i quali la distribuzione si presenta normale.

Tabella 18

SORGENTE ENTE – ARCIDOSSO					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	7	14/09/10	7,2	NumObs	38
28/11/02	7	29/11/10	7,5	Minimum	6
14/05/03	6*	03/02/11	7,1	Maximum	14
23/10/03	8	13/04/11	7,2	Mean	7,516
20/07/04	6,9	28/07/11	7,6	Median	7,2
17/05/05	7,6	28/10/11	8,8*	Variance	1,718
02/02/06	7,4	16/01/12	7,2	SD	1,311
15/11/06	7,6	26/04/12	7,1	MAD/0.675	0,297
03/04/07	7,5	19/07/12	7,3	Skewness	3,939
09/10/07	7	29/10/12	7,4	Kurtosis	17,47
26/02/08	6,7	05/02/13	7,3	CV	0,174
29/09/08	7,2	04/04/13	7,2	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
09/01/09	7,1	25/09/13	6,8	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)**
23/03/09	7,1	26/11/13	6,8		
24/06/09	7	13/03/14	11		
09/10/09	7,1	22/05/14	7,4		
22/12/09	14*	29/07/14	7,1		
09/03/10	7,2	22/10/14	7,2		
07/06/10	7,2	19/11/14	7,8		

(*) Valore outlier

(**) Test svolto con esclusione dei dati anomali

Assenza di Trend. Nel periodo considerato si rileva un'assenza di trend, come risulta dalla analisi statistica non parametrica di Mann Kendall, il cui risultato fornisce un $p = 0,0935 > 0,05$. La statistica parametrica della regressione conferma l'assenza di un trend in quanto il valore di $p = 0,379 > 0,05$.

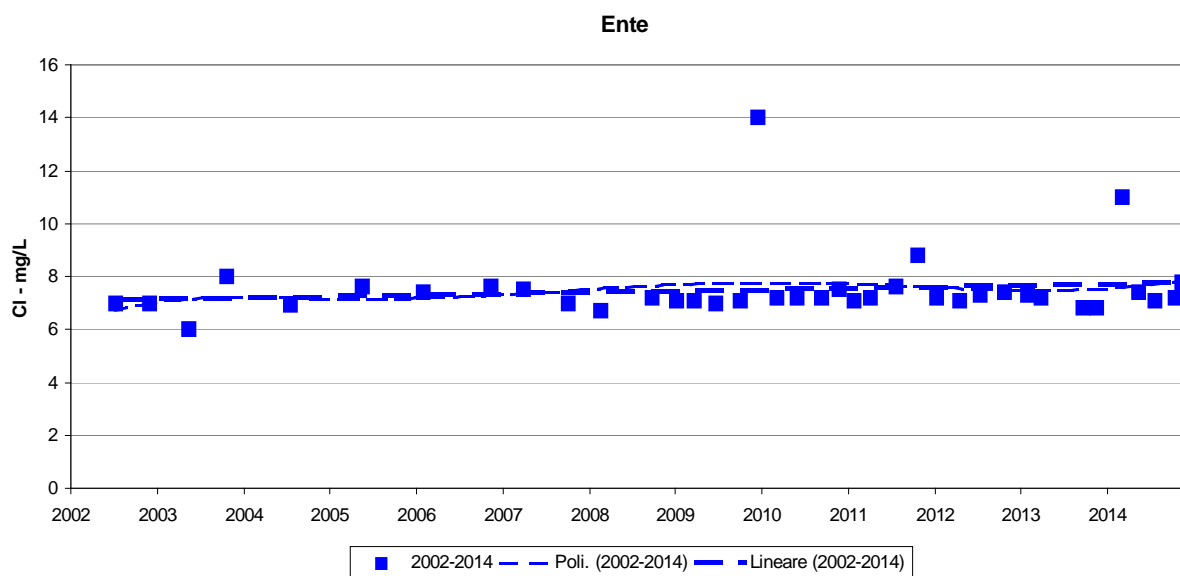


Figura 19- cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

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 eseguiti, 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 33 prelievi nel periodo 2002-2014; i dati non sono distribuiti normalmente con valore mediano di 5,5 µg/L e una variabilità elevata (CV 18,7%). E' presente un valore outlier, evidenziato in tabella con un asterisco (10,3); con la sua esclusione la distribuzione è normale.

Tabella 19

SORGENTE BURLANA – SEGGIANO					
data	As µg/L	data	As µg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	6	13/04/11	4,9	NumObs	33
24/11/02	6	28/07/11	5,2	Minimum	3,8
22/05/03	5	28/10/11	5,1	Maximum	10,3
23/10/03	5	16/01/12	5,5	Mean	5,5
17/05/05	6,1	26/04/12	5,5	Median	5,5
02/02/06	5,6	19/07/12	5,7	Variance	1,06
15/11/06	10,3*	29/10/12	5,3	SD	1,03
03/04/07	5,5	05/02/13	5,2	MAD/0.675	0,445
09/10/07	5,6	04/04/13	4,7	Skewness	3,132
26/02/08	5,6	25/09/13	5,9	Kurtosis	15,06
09/10/09	5,7	26/11/13	4,8	CV	0,187
22/12/09	5,6	13/03/14	4,1	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
09/03/10	5,6	22/05/14	4,5	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)**
07/06/10	5,3	29/07/14	6,7		
14/09/10	5,4	22/10/14	3,8		
29/11/10	5,4	19/11/14	5,5		
03/02/11	5,4				

(*) Valore outlier

(**) Test svolto con esclusione dei dati anomali

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 $p = 0,0026 < 0,05$. Il test parametrico di regressione, verificata la normalità dei residui con l'esclusione del valore outlier, conferma il trend risultando $p = 0,045 < 0,05$.

Burlana

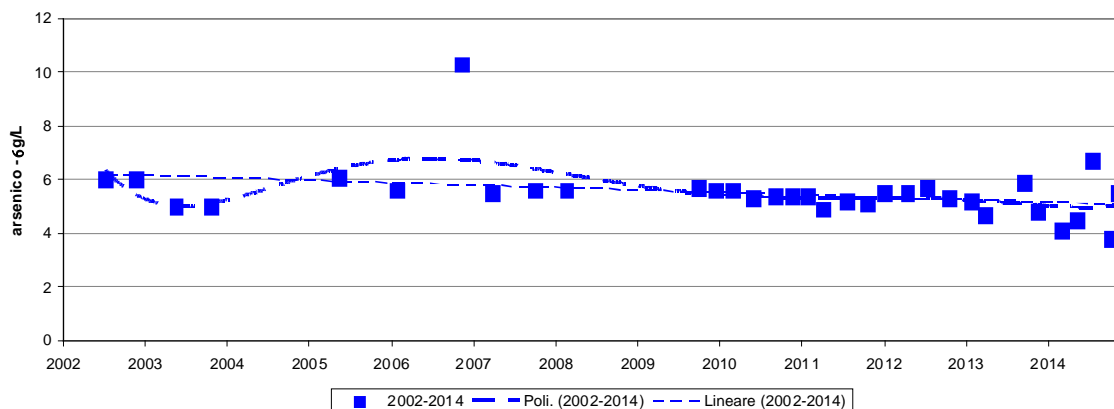


Figura 20 - arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

Boro

La serie storica è composta di 32 prelievi nel periodo da luglio 2002 a Novembre 2014; I dati sono distribuiti normalmente e presentano un valore mediano di 65 µg/L con una discreta variabilità (CV 16,8%). E' presente un valore outlier (30).

Tabella 20

SORGENTE BURLANA – SEGGIANO					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	59	13/04/11	64	NumObs	32
22/05/03	89	28/07/11	70	Minimum	30
23/10/03	80	28/10/11	60	Maximum	89
17/05/05	68	16/01/12	70	Mean	64,44
02/02/06	70	26/04/12	60	Median	65
15/11/06	69	19/07/12	30*	Variance	117,8
03/04/07	48	29/10/12	70	SD	10,85
09/10/07	71	05/02/13	62	MAD/0.675	7,413
26/02/08	80	04/04/13	54	Skewness	-0,771
09/10/09	68	25/09/13	70	Kurtosis	2,646
22/12/09	76	26/11/13	64	CV	0,168
09/03/10	69	13/03/14	62	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
07/06/10	64	22/05/14	47	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
14/09/10	65	29/07/14	58		
29/11/10	59	22/10/14	68		
03/02/11	65	19/11/14	53		

(*) Valore outlier

Trend in decremento. Le probabilità per un trend in decremento valutate dalla statistica non parametrica di Mann Kendall risultano significative, con $p = 0,0024 < 0,05$. la statistica parametrica della regressione con valore di $p=0,0113 < 0,05$ conferma questo trend.

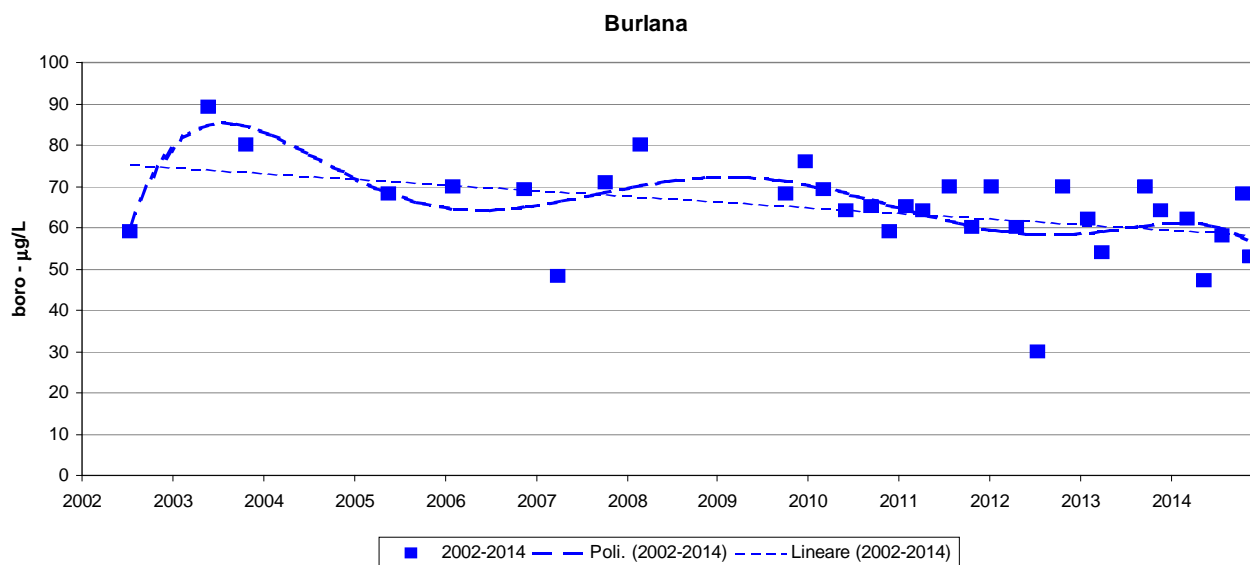


Figura 21- boro, andamento dei valori e linee di tendenza

Conducibilità

La serie storica è composta da 33 prelievi nel periodo da luglio 2002 a Novembre 2013; I dati non sono distribuiti normalmente, presentano un valore mediano di 88 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e una variabilità elevata (CV 18,5%). E' presente un valore anomalo, evidenziato in tabella con un asterisco.

Tabella 21

SORGENTE BURLANA – SEGGIANO					
data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	83	13/04/11	86	NumObs	33
24/11/02	106	28/07/11	87	Minimum	72
22/05/03	100	28/10/11	86	Maximum	173
23/10/03	88	16/01/12	87	Mean	95,44
17/05/05	85	26/04/12	92	Median	88
02/02/06	104	19/07/12	86,6	Variance	311,3
15/11/06	111	29/10/12	88	SD	17,65
03/04/07	111	05/02/13	120	MAD/0.675	5,93
09/10/07	105	04/04/13	87	Skewness	2,852
26/02/08	72	25/09/13	87	Kurtosis	11,19
09/10/09	173*	26/11/13	87	CV	0,185
22/12/09	114	13/03/14	91	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
09/03/10	93	22/05/14	90	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
07/06/10	98	29/07/14	87		
14/09/10	84	22/10/14	86		
29/11/10	87	19/11/14	105		
03/02/11	83				

(*) Valore outlier

Assenza di trend. Le probabilità per un trend in decremento valutate dal test non parametrico di Mann Kendall, non sono significative, con probabilità $p = 0,225 > 0,05$. Risultato confermato anche dal test parametrico della regressione, verificata la normalità dei residui con l'esclusione del valore outlier, che fornisce una $p = 0,567 > 0,05$.

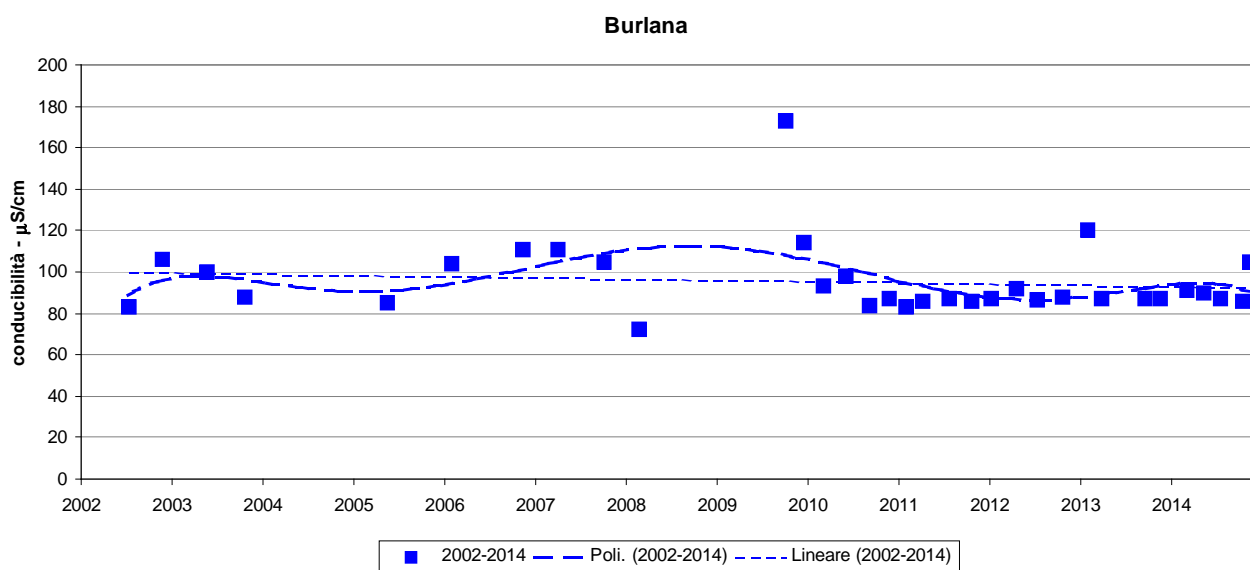


Figura 22- conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

La serie storica è composta da 33 prelievi nel periodo da luglio 2002 a Novembre 2014; I dati sono distribuiti normalmente, presentano un valore medio di 7,0 e una variabilità molto contenuta (CV 4,43%). Non si rilevano valori outlier.

Tabella 22

SORGENTE BURLANA – SEGGIANO					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	7	13/04/11	7,1	NumObs	33
24/11/02	7	28/07/11	7,1	Minimum	6,5
22/05/03	7	28/10/11	6,9	Maximum	7,7
23/10/03	7	16/01/12	7	Mean	7,048
17/05/05	7,3	26/04/12	7,1	Median	7
02/02/06	6,8	19/07/12	6,65	Variance	0,0974
15/11/06	7	29/10/12	6,5	SD	0,312
03/04/07	7,4	5/2/13	7,4	MAD/0.675	0,148
09/10/07	7	4/4/13	7,3	Skewness	0,222
26/02/08	7,1	25/9/13	7,03	Kurtosis	0,0848
09/10/09	7,7	26/11/13	7,1	CV	0,0443
22/12/09	7,6	13/03/14	7,1	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
09/03/10	6,6	22/05/14	7,4	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
07/06/10	6,8	29/07/14	7		
14/09/10	7	22/10/14	6,9		
29/11/10	6,5	19/11/14	7,7		
03/02/11	6,5				

Assenza di trend. Le probabilità per un trend in decremento, valutate dal test non parametrico di Mann Kendall, non sono significative, risultando $p = 0,225 > 0,05$. Risultato confermato anche dal test parametrico della regressione che riporta una $p = 0,73 > 0,05$.

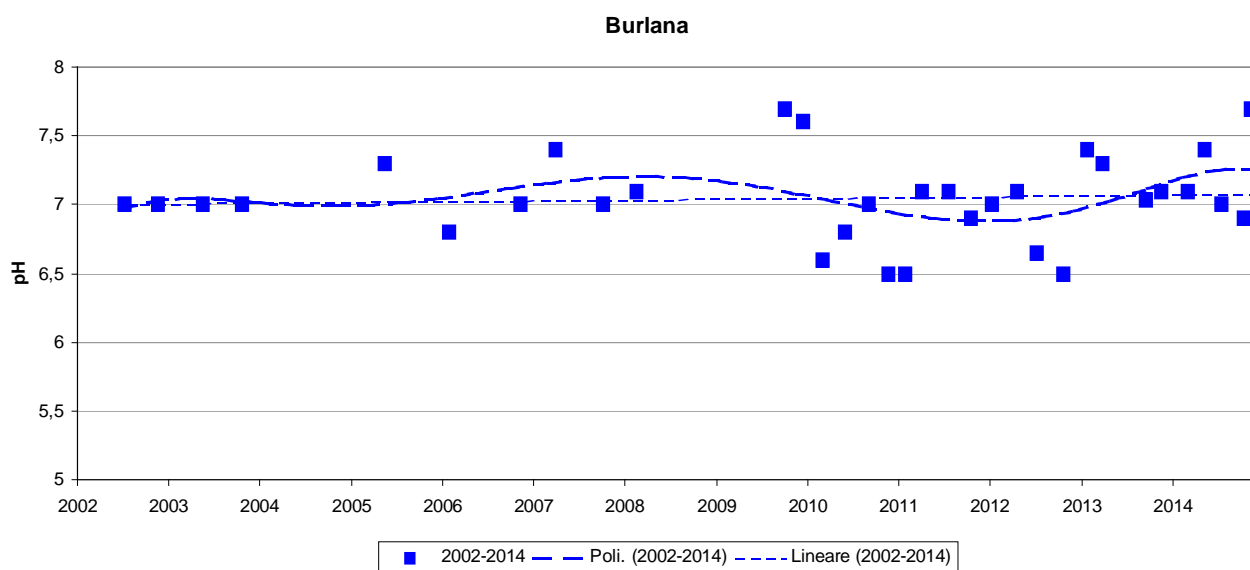


Figura 23- pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

La serie storica è composta da 32 prelievi nel periodo da luglio 2002 a Novembre 2014; sono distribuiti normalmente e presentano un valore medio di 3,38 mg/L con una variabilità elevata (CV 18%). Si rileva un solo valore outlier potenziale.

Tabella 23

SORGENTE BURLANA – SEGGIANO					
data	SO4 mg/L	data	SO4 mg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	3	03/02/11	3,3	NumObs	32
24/11/02	3	13/04/11	4,4	Minimum	1,8
22/05/03	5*	28/07/11	3,8	Maximum	5
23/10/03	3	28/10/11	3,3	Mean	3,384
17/05/05	3,2	16/01/12	3,6	Median	3,35
02/02/06	3,6	26/04/12	3,5	Variance	0,37
15/11/06	3,1	19/07/12	3,2	SD	0,608
03/04/07	3	29/10/12	2,9	MAD/0.675	0,519
09/10/07	1,8	05/02/13	3,5	Skewness	0,184
26/02/08	2,6	25/09/13	3,3	Kurtosis	1,506
09/10/09	3,4	26/11/13	3,4	CV	0,18
22/12/09	3,5	13/03/14	4,3	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
09/03/10	4	22/05/14	3,8	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
07/06/10	3,3	29/07/14	3,7		
14/09/10	2,6	22/10/14	3,4		
29/11/10	2,6	19/11/14	4,2		

(*) Valore outlier

Trend in incremento. Le probabilità per un trend in incremento valutate dal test non parametrico di Mann Kendall sono significative, con $p = 0,0152 < 0,05$. Risultato confermato dalla statistica non parametrica della regressione che riporta, ancora per un trend in incremento, una $p = 0,0105 < 0,05$, eliminando il dato outlier.

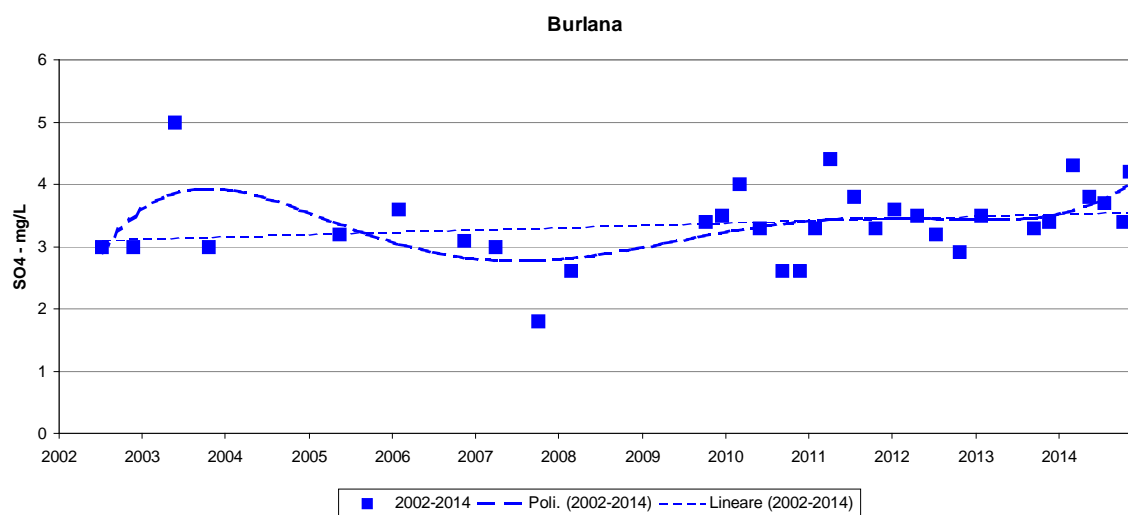


Figura 24 - solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

Cloruri

La serie storica è composta di 33 prelievi compresi dal Luglio 2002 a Novembre 2014. I dati non sono distribuiti normalmente. Presentano un valore mediano di 7,9 mg/L e una variabilità elevata (CV 16,7%). E' presente un valore outlier (15), senza il quale la distribuzione è normale.

Tabella 24

SORGENTE BURLANA – SEGGIANO					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	7	13/04/11	8	NumObs	33
24/11/02	7	28/07/11	8,2	Minimum	6,9
22/05/03	7	28/10/11	8	Maximum	15
23/10/03	7	16/01/12	8	Mean	8,027
17/05/05	7,9	26/04/12	7,6	Median	7,9
02/02/06	7,9	19/07/12	7,7	Variance	1,793
15/11/06	7,6	29/10/12	7,7	SD	1,339
03/04/07	7,5	05/02/13	7,9	MAD/0.675	0,445
09/10/07	7,4	04/04/13	8	Skewness	4,62
26/02/08	6,9	25/09/13	8,5	Kurtosis	24,51
09/10/09	7,8	26/11/13	8	CV	0,167
22/12/09	15*	13/03/14	8,6	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
09/03/10	7,8	22/05/14	8,5	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)**
07/06/10	8,2	29/07/14	8,2		
14/09/10	7,9	22/10/14	8,1		
29/11/10	7,6	19/11/14	8,8		
03/02/11	7,6				

(*) Valore outlier

(**) Test svolto con esclusione dei dati anomali

Trend in incremento. Le probabilità per un trend in incremento valutate dalla statistica non parametrica di Mann Kendall, sono significative, con $p = 1,1 \text{ E-}5 < 0,05$. 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 con una $p = 7,6\text{E-}8 < 0,05$ depurata del valore outlier.

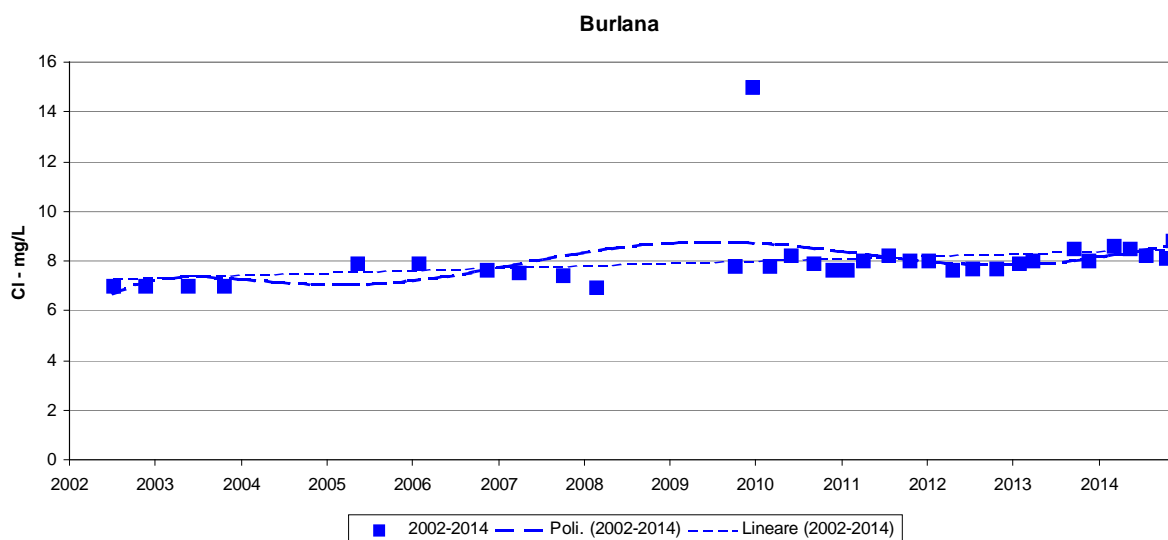


Figura 25 - cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

4.5 MONITORAGGIO SORGENTE CROGNOLO – CASTEL DEL PIANO

Arsenico

La serie storica è composta da 37 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Novembre 2014. I dati non sono distribuiti normalmente, con valore mediano di 12,0 µg/L e una variabilità alta (CV 17,9%). Sono presenti cinque 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	2002-2014
09/07/02	12	29/11/10	12	NumObs	37
11/12/02	12	03/02/11	12	Minimum	1
22/05/02	12	13/04/11	12	Maximum	15
22/12/03	11	28/07/11	12	Mean	11,7
22/07/05	14*	28/10/11	12	Median	12
25/08/06	15*	16/01/12	12	Variance	4,372
15/11/06	12,1	26/04/12	12	SD	2,091
03/04/07	12	19/07/12	13	MAD/0.675	0
09/10/07	13	29/10/12	12	Skewness	-3,882
26/02/08	12,6	05/02/13	12	Kurtosis	19,69
29/09/08	12,3	04/04/13	<1*	CV	0,179
09/01/09	11	25/09/13	13	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
23/03/09	11,9	26/11/13	11	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
24/06/09	11	13/03/14	8,6*		
09/10/09	13	22/05/14	12		
22/12/09	12	29/07/14	12		
09/03/10	11,9	22/10/14	9,4*		
07/06/10	12	19/11/14	12		
14/09/10	12				

(*) Valore outlier

Assenza di Trend: Le probabilità per un trend valutate dal test non parametrico di Mann Kendall non sono significative con $p = 0,0521$ superiore a $p = 0,05$. La conferma è data dal trend test mediante la regressione in quanto il valore di $p=0,0928 > 0,05$.

Crognolo

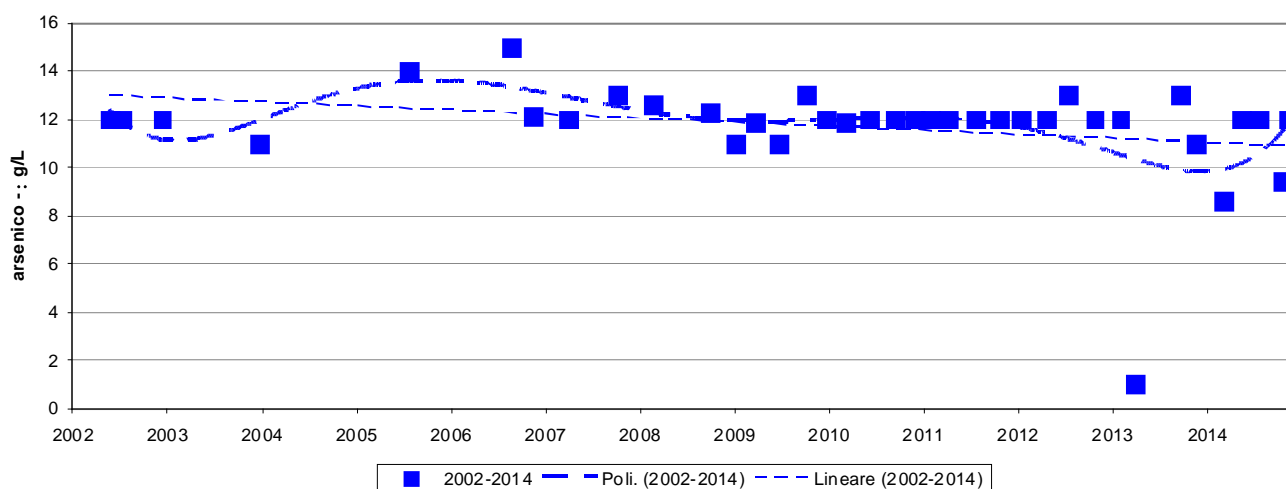


Figura 26- arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

Boro

La serie storica si compone di 32 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Novembre 2014; i dati non sono distribuiti normalmente, presentano un valore mediano di 63 µg/L e una variabilità elevata (CV 21,4%). Non sono presenti dati outlier.

Tabella 26

SORGENTE CROGNOLO - CASTEL DEL PIANO					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	50	29/11/10	60	NumObs	37
11/12/02	30	03/02/11	61	Minimum	25
22/05/02	49	13/04/11	66	Maximum	80
22/12/03	80	28/07/11	70	Mean	59,89
22/07/05	80	28/10/11	50	Median	63
25/08/06	71	16/01/12	70	Variance	163,7
15/11/06	59	26/04/12	60	SD	12,79
03/04/07	48	19/07/12	30	MAD/0.675	10,38
09/10/07	69	29/10/12	70	Skewness	-1,049
26/02/08	77	05/02/13	64	Kurtosis	1,247
29/09/08	64	04/04/13	25	CV	0,214
09/01/09	59	25/09/13	71	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
23/03/09	45	26/11/13	61	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
24/06/09	53	13/03/14	64		
09/10/09	68	22/05/14	54		
22/12/09	69	29/07/14	56		
09/03/10	66	22/10/14	65		
07/06/10	65	19/11/14	54		
14/09/10	63				

Assenza di trend. Le probabilità per un trend in incremento valutate dal test non parametrico di Mann Kendall non sono significative, con $p = 0,309 > 0,05$. Risultato confermato anche dal test parametrico di regressione, verificata la normalità dei residui, essendo $p = 0,964 \gg 0,05$.

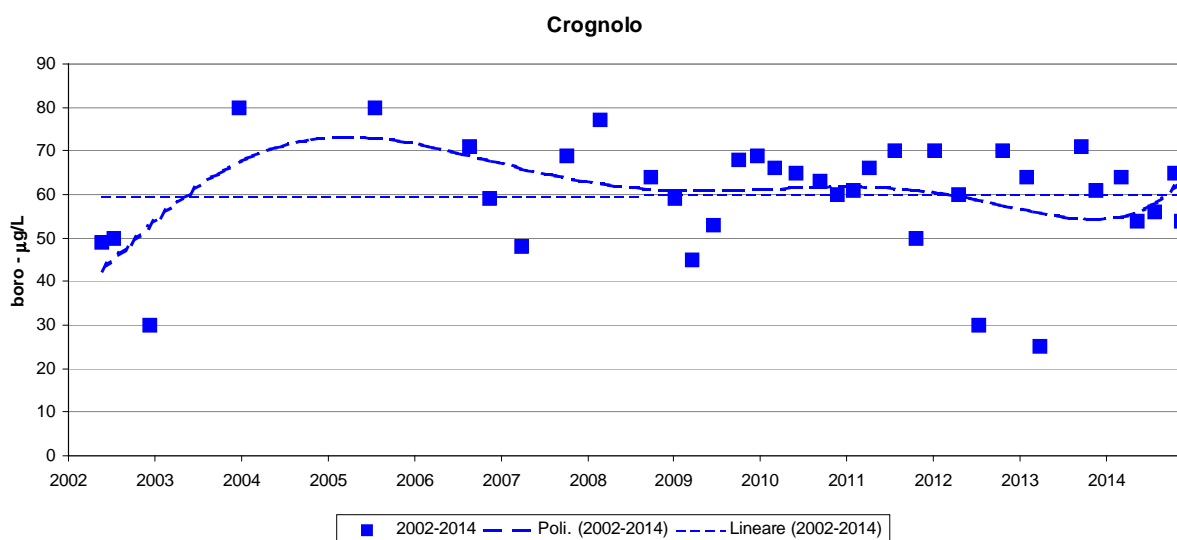


Figura 27- boro, andamento dei valori

Conducibilità

La serie storica è composta da 37 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Novembre 2014. I dati non sono distribuiti normalmente. La distribuzione presenta un valore mediano di 90 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e una variabilità molto elevata (CV 23,6%). Sono presenti più valori outlier evidenziati in tabella con asterischi, senza i quali la distribuzione è normale.

Tabella 27

SORGENTE CROGNOLO - CASTEL DEL PIANO					
data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	83	29/11/10	100	NumObs	37
11/12/02	110	03/02/11	85,9	Minimum	73
22/05/02	97	13/04/11	85,9	Maximum	206
22/12/03	76	28/07/11	96	Mean	98,48
22/07/05	142*	28/10/11	88,3	Median	90
25/08/06	136*	16/01/12	88	Variance	539,5
15/11/06	97	26/04/12	98	SD	23,23
03/04/07	206*	19/07/12	89	MAD/0.675	7,413
09/10/07	113	29/10/12	91	Skewness	3,188
26/02/08	90	05/02/13	90	Kurtosis	12,65
29/09/08	101	04/04/13	91	CV	0,236
09/01/09	103	25/09/13	89	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
23/03/09	90	26/11/13	89	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI**)
24/06/09	89	13/03/14	89		
09/10/09	97	22/05/14	89		
22/12/09	129*	29/07/14	89		
09/03/10	98	22/10/14	85		
07/06/10	95	19/11/14	73		
14/09/10	85,6				

(*) Valore outlier

(*) Test svolto con esclusione dei dati anomali

Trend in decremento Il trend è stato calcolato secondo la statistica non parametrica (test di Mann Kendall), la probabilità $p = 0,001$ per un trend in decremento è inferiore al valore di riferimento $p = 0,05$. Risultato confermato dalla statistica parametrica della regressione, senza l'esclusione dei quattro valori outlier per la verifica della normalità dei residui; la probabilità per un trend in decremento è $p = 0,0383 < 0,05$.

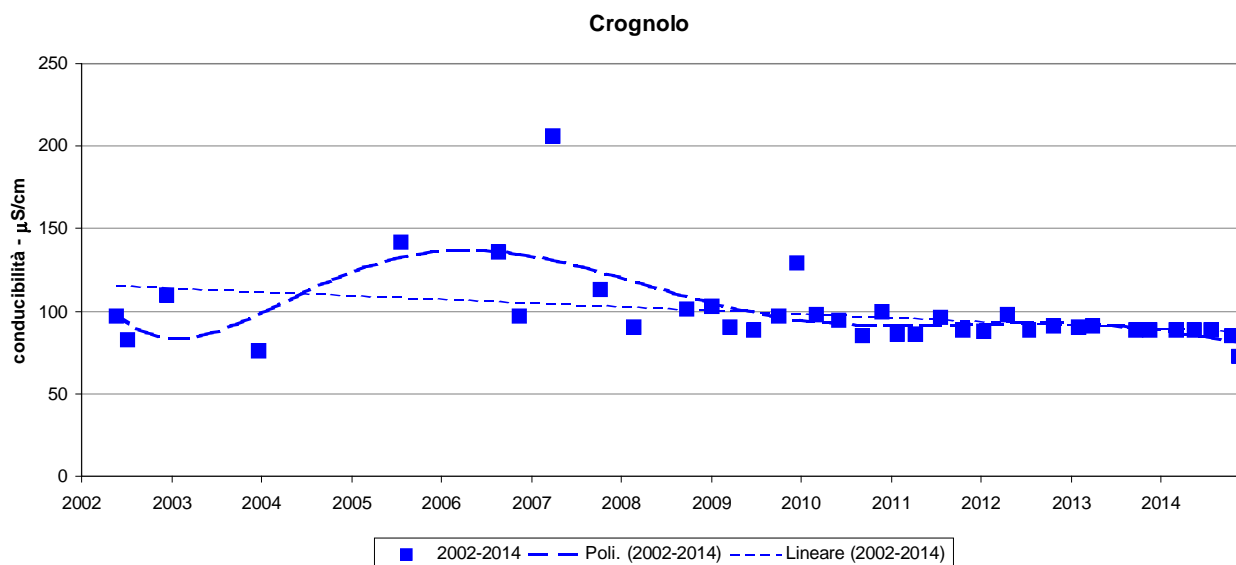


Figura 28- conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

La serie storica è composta da 37 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Novembre 2014; i dati non sono distribuiti normalmente, presentano un valore mediano di 6,9 e una variabilità molto contenuta (CV 5,3%). E' presente un dato outlier (7,8).

Tabella 28

SORGENTE CROGNOLO - CASTEL DEL PIANO					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	7	29/11/10	6,7	NumObs	37
11/12/02	7	03/02/11	6,6	Minimum	6,4
22/05/02	7	13/04/11	6,9	Maximum	7,8
22/12/03	7	28/07/11	6,9	Mean	6,969
22/07/05	7	28/10/11	6,9	Median	6,9
25/08/06	7,7	16/01/12	6,7	Variance	0,137
15/11/06	6,9	26/04/12	6,9	SD	0,37
03/04/07	7,6	19/07/12	6,55	MAD/0.675	0,297
09/10/07	7,2	29/10/12	6,5	Skewness	0,804
26/02/08	7,7	05/02/13	7	Kurtosis	0,126
29/09/08	6,4	04/04/13	6,8	CV	0,053
09/01/09	7,7	25/09/13	7	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
23/03/09	6,5	26/11/13	6,7	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
24/06/09	6,5	13/03/14	7,1		
09/10/09	7,5	22/05/14	7,1		
22/12/09	7,8*	29/07/14	7		
09/03/10	6,6	22/10/14	6,9		
07/06/10	6,6	19/11/14	7		
14/09/10	6,9				

(*) Valore outlier

Assenza di trend. Le probabilità per un trend valutate dal test non parametrico di Mann Kendall non sono significative, con $p = 0,225 > 0,05$. Risultato confermato anche dal test parametrico di regressione, verificata la normalità dei residui, risultando una $p = 0,161 > 0,05$.

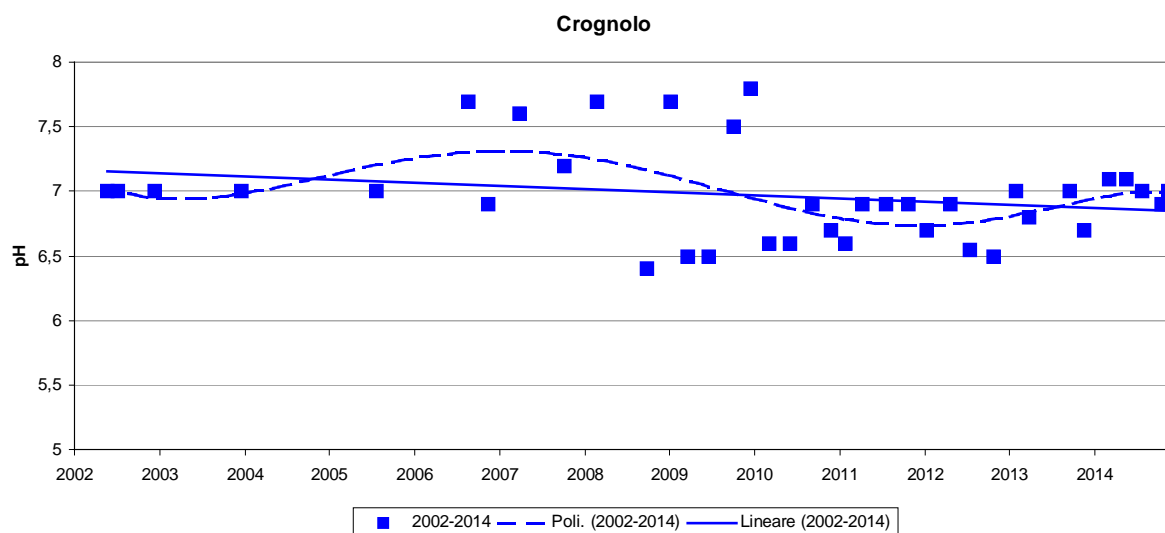


Figura 29- pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

La serie storica è composta di 36 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Novembre 2014; i dati non sono distribuiti normalmente. La distribuzione presenta un valore mediano di 3,6 mg/L e una variabilità elevata (CV 22%). Sono presenti due valori anomali, evidenziati in tabella con un asterisco. Con l'esclusione del valore outlier la distribuzione risulta normale.

Tabella 29

SORGENTE CROGNOLO - CASTEL DEL PIANO					
data	SO4 mg/L	data	SO4 mg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
09/07/02	4	14/09/10	2,5	NumObs	36
11/12/02	4	29/11/10	4,3	Minimum	2,4
22/05/02	7*	03/02/11	3,4	Maximum	7
22/12/03	4	13/04/11	3,4	Mean	3,739
22/07/05	4	28/07/11	3,4	Median	3,6
25/08/06	3,5	28/10/11	3,5	Variance	0,675
15/11/06	3,6	16/01/12	3,3	SD	0,822
03/04/07	3,6	26/04/12	4,4	MAD/0.675	0,445
09/10/07	2,7	19/07/12	3,8	Skewness	2,106
26/02/08	3,3	29/10/12	3,4	Kurtosis	7,107
29/09/08	3,6	05/02/13	3,9	CV	0,22
09/01/09	4,1	25/09/13	5,8*	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
23/03/09	4	26/11/13	3,5	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI**)
24/06/09	3,6	13/03/14	3,2		
09/10/09	3,5	22/05/14	3,2		
22/12/09	3,8	29/07/14	3,4		
09/03/10	4,7	22/10/14	3,2		
07/06/10	2,4	19/11/14	3,6		

(*) Valore outlier

(**) Test svolto con esclusione dei dati anomali

Trend in decremento Il trend è stato calcolato secondo la statistica non parametrica (test di Mann Kendall), la probabilità $p = 0,0258$ per un trend in decremento è inferiore al valore di riferimento $p = 0,05$. Risultato confermato dalla statistica parametrica della regressione, con l'esclusione dei due valori outlier per la verifica della normalità dei residui; la probabilità per un trend in decremento è $p = 0,143 < 0,05$.

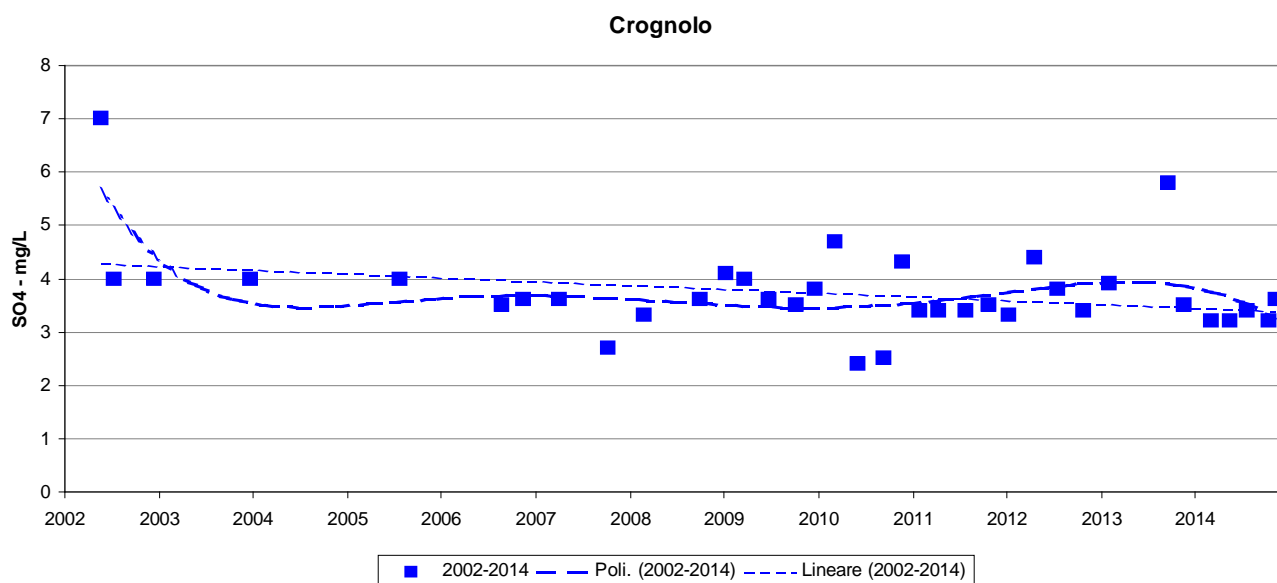


Figura 30- solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

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	2002-2014
09/07/02	10*	29/11/10	8,5*	NumObs	37
11/12/02	7	03/02/11	7,1	Minimum	6,6
22/05/02	7	13/04/11	7,3	Maximum	18
22/12/03	7	28/07/11	7,9	Mean	7,922
22/07/05	18*	28/10/11	7,6	Median	7,3
25/08/06	6,6	16/01/12	7,4	Variance	4,65
15/11/06	7	26/04/12	7,2	SD	2,156
03/04/07	12*	19/07/12	7,4	MAD/0.675	0,445
09/10/07	7,7	29/10/12	7,3	Skewness	3,555
26/02/08	6,6	05/02/13	7,7	Kurtosis	13,88
29/09/08	6,9	04/04/13	6,7	CV	0,272
09/01/09	7	25/09/13	7,4	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
23/03/09	7,1	26/11/13	7,4	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI**)
24/06/09	6,9	13/03/14	7,5		
09/10/09	7	22/05/14	7,5		
22/12/09	13*	29/07/14	7,4		
09/03/10	7,6	22/10/14	7,3		
07/06/10	7	19/11/14	8		
14/09/10	7,1				

(*) Valore outlier

(**) Test svolto con esclusione dei dati anomali

Trend in incremento. Le probabilità per un trend in incremento valutate dalla statistica non parametrica di Mann Kendall, evidenziano una $p = 0,0179 < 0,05$. Il risultato non è confermato dalla statistica parametrica della regressione, anche escludendo il valore outlier per la verifica della normalità dei residui, che riporta per un trend in incremento con una $p = 0,54 > 0,05$

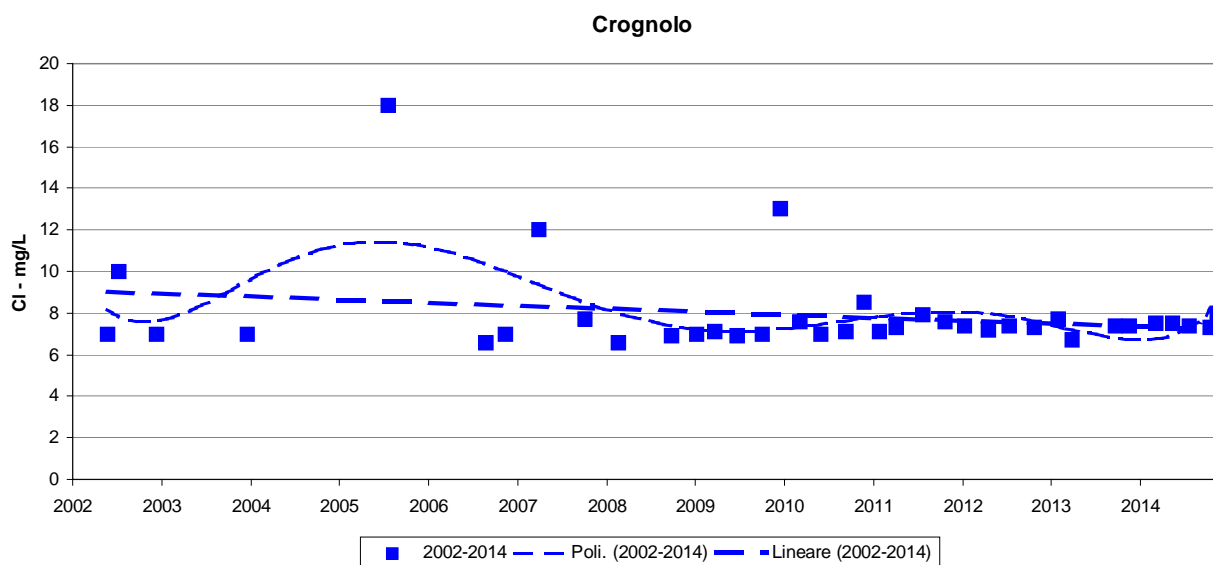


Figura 31- cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

4.6 MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA DRENANTE – PIANCASTAGNAIO

Arsenico

Il periodo di osservazione va da Giugno 2002 a Dicembre 2014 evidenziando però che nell'ultima data di sopralluogo (04.12.2014) il campionamento non è stato possibile per difficoltà operative nel prelievo. Sono disponibili in totale 40 dati e la distribuzione non risulta normale con mediana pari a 7,6 µg/L e variabilità piuttosto alta (CV 20,9%). Sono presenti due valori anomali, corrispondenti alle concentrazioni di 14 e 14,4 µg/l. Escludendo gli outlier la distribuzione risulta normale.

Tabella 31

SORGENTE GALLERIA DRENANTE – PIANCASTAGNAIO					
data	As µg/L	data	As µg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
06/06/02	7,5	25/03/10	7,3	NumObs	40
07/11/02	8,7	23/06/10	8	Minimum	6,1
18/06/03	7,4	24/08/10	7,7	Maximum	14,4
11/11/03	7,2	10/12/10	7,9	Mean	7,953
06/05/04	9,2	23/03/11	8,2	Median	7,6
26/11/04	7,7	12/05/11	7,8	Variance	2,754
01/06/05	14,4*	21/09/11	7,8	SD	1,66
07/12/05	7,8	15/12/11	7,2	MAD/0.675	0,593
25/07/06	8,3	23/09/12	7,6	Skewness	2,798
24/10/06	9,8	21/06/12	8,5	Kurtosis	9,069
19/04/07	7,1	23/08/12	7,7	CV	0,209
20/09/07	7,2	08/01/13	9,2	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
22/01/08	6,4	24/04/13	7,3	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI**)
26/02/08	8,1	18/06/13	14*		
08/07/08	7,4	03/09/13	7,3		
30/09/08	7	14/11/13	7,3		
18/12/08	6,2	29/01/14	6,4		
30/03/09	7,4	26/06/14	6,1		
24/06/09	7,3	29/09/14	6,8		
24/09/09	8	04/12/14	-		
23/12/09	6,9				

(*) Valore outlier

(**) Test svolto con esclusione dei dati anomali

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 $p = 0,163$, risulta superiore a $p = 0,05$; in tal modo non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla, ovvero che l'andamento sia costante nel tempo. Tale risultato è confermato anche dalla statistica parametrica, verificata la normalità dei residui con l'esclusione dell'outlier, da cui risulta $p = 0,476 > 0,05$.

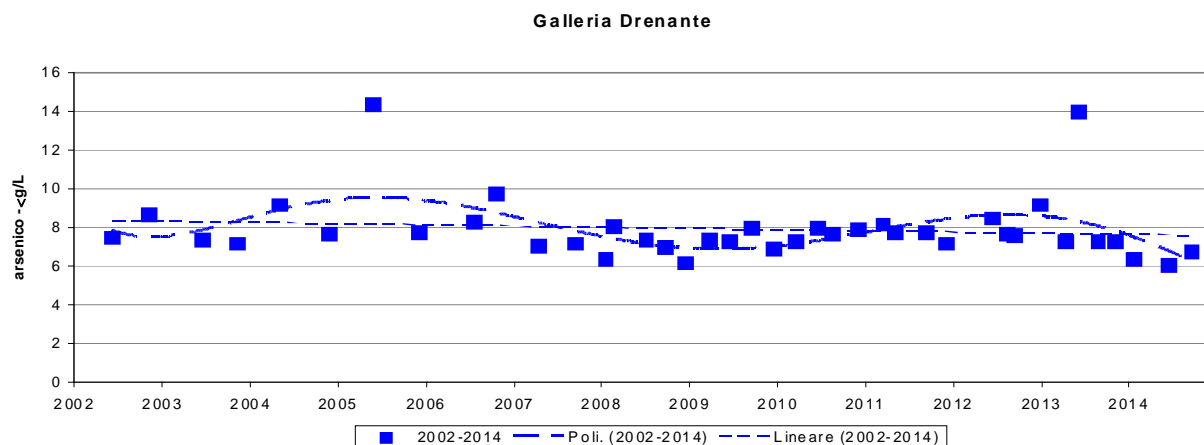


Figura 32- arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

Boro

Il periodo di campionamento va da Ottobre 2006 ad Dicembre 2014 evidenziando però che nell'ultima data di sopralluogo (04.12.2014) il campionamento non è stato possibile per difficoltà operative nel prelievo. Sono disponibili 30 dati, distribuiti normalmente con media 65,93 µg/l, variabilità piuttosto elevata (CV 15,8%). La distribuzione dei valori è normale al test di Shapiro-Wilks. Non si osservano dati anomali al test di Rosner 5%.

Tabella 32

SORGENTE GALLERIA DRENANTE - PIANCASTAGNAIO					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2006-2014
24/10/06	70	12/05/11	40	NumObs	30
19/04/07	55	21/09/11	70	Minimum	40
20/09/07	67	15/12/11	70	Maximum	90
22/01/08	64	23/09/12	< 100	Mean	65,93
26/02/08	79	21/06/12	60	Median	66,5
30/09/08	58	23/08/12	60	Variance	109,2
18/12/08	50	08/01/13	63	SD	10,45
30/03/09	79	24/04/13	83	MAD/0.675	9,637
24/06/09	67	18/06/13	66	Skewness	-0,1
24/09/09	71	03/09/13	68	Kurtosis	0,648
23/12/09	78	14/11/13	60	CV	0,158
25/03/10	73	29/01/14	60	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
23/06/10	90	26/06/14	56	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
24/08/10	66	29/09/14	63		
10/12/10	70	04/12/14	-		
23/03/11	72				

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 $p = 0,399 > 0,05$. Lo stesso risultato lo dalla la effettuata con il test non parametrico di Mann Kendall con $p = 0,115 > 0,05$.

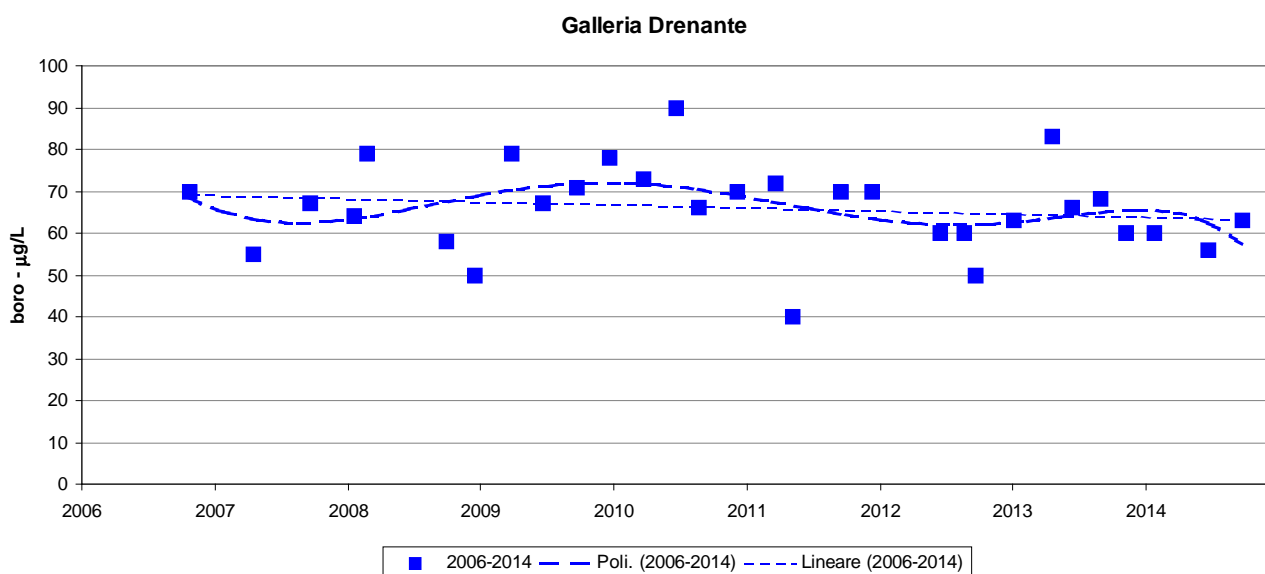


Figura 33- boro, andamento dei valori e linee di tendenza

Conducibilità

Il periodo di campionamento va da Giugno 2002 a Dicembre 2014; nell'ultima data di sopralluogo (04.12.2014) il campionamento non è stato possibile per difficoltà operative nel prelievo. Sono disponibili in totale 40 dati, che non presentano distribuzione normale; la mediana è pari a 125 $\mu\text{S}/\text{cm}$, la variabilità piuttosto elevata (CV 18,9%). Il test di Rosner al 5% di significatività indica la presenza di un valore anomalo di 230 $\mu\text{S}/\text{cm}$, evidenziato in tabella con asterisco.

Tabella 33

SORGENTE GALLERIA DRENANTE - PIANCASTAGNAIO					
data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	Statistica descrittiva	2002-2014
06/06/02	108	25/03/10	158	NumObs	40
07/11/02	124	23/06/10	126	Minimum	98
18/06/03	134,2	24/08/10	125	Maximum	230
11/11/03	139,9	10/12/10	129	Mean	130,1
06/05/04	162,7	23/03/11	131	Median	125
26/11/04	129	12/05/11	133	Variance	605,3
01/06/05	154	21/09/11	115	SD	24,6
07/12/05	183	15/12/11	120	MAD/0.675	13,57
25/07/06	114,1	23/09/12	111	Skewness	2,171
24/10/06	115,3	21/06/12	120	Kurtosis	6,36
19/04/07	106,7	23/08/12	125	CV	0,189
20/09/07	127,7	08/01/13	129,3	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
22/01/08	116,6	24/04/13	121,8	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
26/02/08	98	18/06/13	120		
08/07/08	136	03/09/13	102,8		
30/09/08	123	14/11/13	115,9		
18/12/08	230*	29/01/14	116,9		
30/03/09	143	26/06/14	105,3		
24/06/09	131	29/09/14	112,8		
24/09/09	131	04/12/14	-		
23/12/09	177				

(*) Valore outlier

Trend in decremento. Il trend calcolato secondo la statistica non parametrica (test di Mann Kendall), fornisce una probabilità per un decremento $p = 0,0122$ inferiore al valore di riferimento $p = 0,05$. Il trend non è confermato dalla statistica parametrica della regressione con $p = 0,0534 > 0,05$ pur depurato del valore outlier.

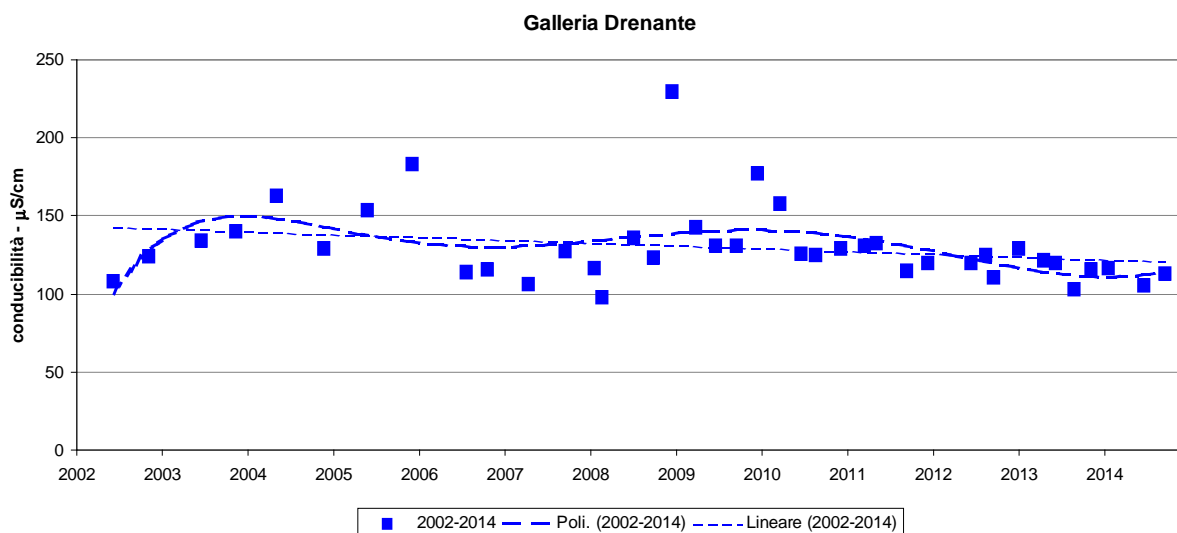


Figura 34 - conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

Il periodo di campionamento rientra tra Novembre 2002 a Dicembre 2014 evidenziando però che nell'ultima data di sopralluogo (04.12.2014) il campionamento non è stato possibile per difficoltà operative nel prelievo. La serie è composta da 39 dati, distribuiti normalmente, valore medio 7,09, variabilità bassa (CV 3,1 %). Il test di Rosner al 5% di significatività non evidenzia la presenza di alcun valore anomalo.

Tabella 34

SORGENTE GALLERIA DRENANTE - PIANCASTAGNAIO					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2014
07/11/02	7,1	25/03/10	7,1	NumObs	39
18/06/03	7,4	23/06/10	7,4	Minimum	6,6
11/11/03	6,6	24/08/10	7	Maximum	7,5
06/05/04	6,8	10/12/10	6,9	Mean	7,096
26/11/04	7,2	23/03/11	7,2	Median	7,1
01/06/05	6,9	12/05/11	7,3	Variance	0,0484
07/12/05	7,1	21/09/11	6,8	SD	0,22
25/07/06	6,8	15/12/11	7,3	MAD/0.675	0,237
24/10/06	6,7	23/09/12	7,2	Skewness	-0,343
19/04/07	6,7	21/06/12	7,5	Kurtosis	-0,507
20/09/07	7,2	23/08/12	7,29	CV	0,031
22/01/08	6,9	08/01/13	7,4	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
26/02/08	7	24/04/13	7,18	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
08/07/08	7	19/06/13	7,22		
30/09/08	6,9	03/09/13	6,98		
18/12/08	7,1	14/11/13	7,14		
30/03/09	7	29/01/14	7,24		
24/06/09	7,1	26/06/14	7,12		
24/09/09	7,4	29/09/14	7,26		
23/12/09	7,3	04/12/14	-		

Trend in incremento. Nel periodo considerato, secondo la statistica parametrica, il pH risulta in incremento in quanto il valore $p = 0,00337 < 0,05$. Il trend è confermato dal test parametrico di regressione, in quanto risulta un valore $p = 0,0066 < 0,05$.

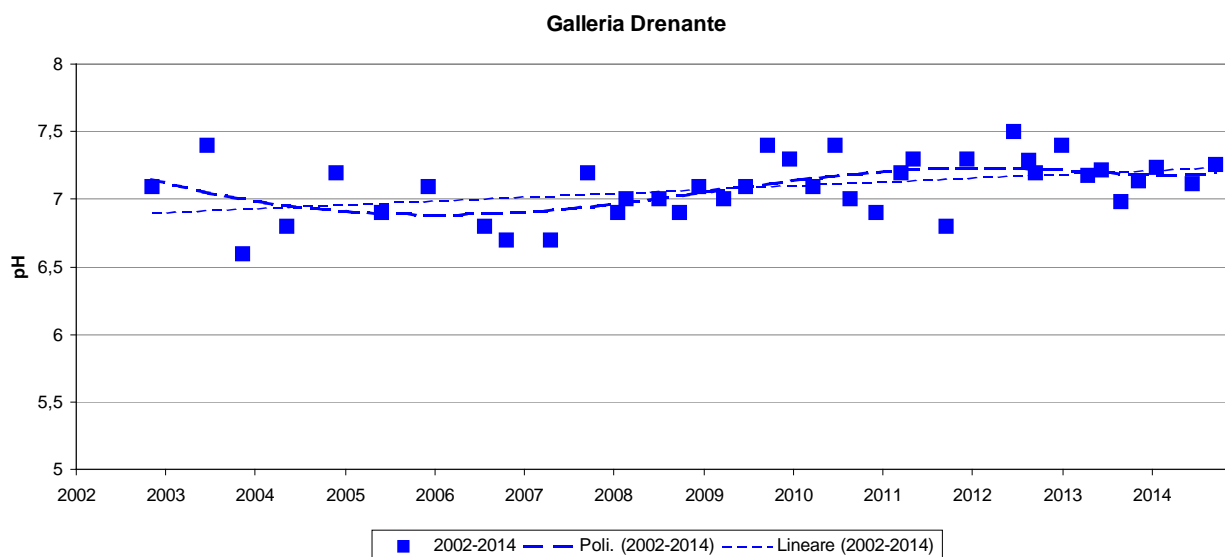


Figura 35 - pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

Il periodo di campionamento va da Giugno 2002 a Dicembre 2014. Nell'ultima data di prelievo (04.12.2014) il campionamento non è stato possibile per difficoltà operative. La serie è composta di 40 dati, con un valore medio di 8,5 mg/l, variabilità elevata (CV 29,7 %) e non rispettano la distribuzione normale. Applicando il test di Rosner al 5% di significatività sono stati riscontrati due valori anomali (19 mg/L del 18/12/2008 e 13,7 mg/L del 15/12/2011).

Tabella 35

SORGENTE GALLERIA DRENANTE - PIANCASTAGNAIO					
data	SO4 mg/L	data	SO4 mg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
06/06/02	6,7	25/03/10	11	NumObs	40
07/11/02	7,8	23/06/10	9,1	Minimum	5,3
18/06/03	8,1	24/08/10	7,3	Maximum	19
11/11/03	5,3	10/12/10	7,7	Mean	8,5
06/05/04	13	23/03/11	8,6	Median	8,05
26/11/04	8,5	12/05/11	7,4	Variance	6,38
01/06/05	9,8	21/09/11	6,5	SD	2,526
07/12/05	13,7*	15/12/11	6,3	MAD/0.675	1,853
25/07/06	6,9	23/09/12	6,3	Skewness	2,202
24/10/06	8,1	21/06/12	6,3	Kurtosis	6,914
19/04/07	7,4	23/08/12	6,3	CV	0,297
20/09/07	8,5	08/01/13	7,9	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
22/01/08	8,2	24/04/13	9	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI**)
26/02/08	7,7	18/06/13	8		
08/07/08	9,2	03/09/13	6,3		
30/09/08	9,1	14/11/13	6,6		
18/12/08	19*	29/01/14	9		
30/03/09	12	26/06/14	6,3		
24/06/09	9,6	29/09/14	6,1		
24/09/09	9,4	04/12/14	-		
23/12/09	10				

(*) Valore outlier

(**) Test svolto con esclusione dei dati anomali

Trend in decremento. Il trend calcolato secondo la statistica non parametrica (test di Mann Kendall), fornisce una probabilità per un decremento $p = 0,0149$ inferiore al valore di riferimento $p = 0,05$. Il Trend in decremento non è confermato dalla statistica parametrica della regressione con $p = 0,149 > 0,05$.

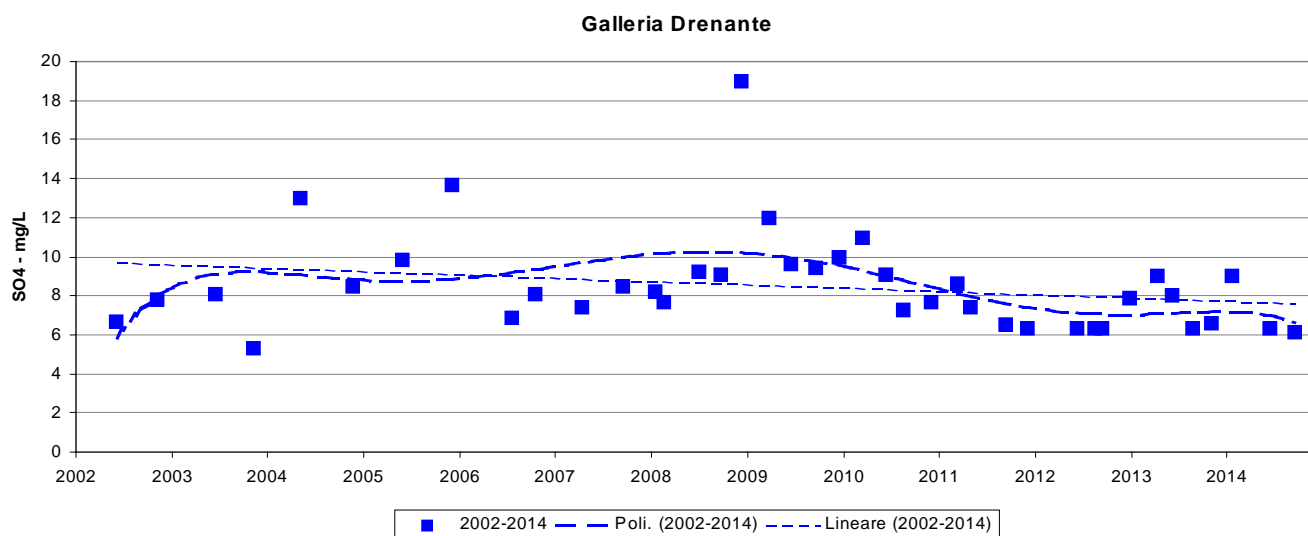


Figura 36- solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

Cloruri

Il periodo di campionamento va da giugno 2002 a Dicembre 2014. La serie è composta da 40 dati, distribuiti normalmente, con una discreta variabilità (CV 11,6 %) ed un valore medio di 9,2 mg/L,. E' presente un dato outlier al test di Rosner al 5% di significatività (11) misurato in più occasioni.

Tabella 36

SORGENTE GALLERIA DRENANTE - PIANCASTAGNAIO					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
06/06/02	7,3	25/03/10	10	NumObs	40
07/11/02	8,3	23/06/10	9,5	Minimum	7,3
18/06/03	9,2	24/08/10	8,6	Maximum	12
11/11/03	7,4	10/12/10	8,8	Mean	9,185
06/05/04	10,1	23/03/11	9,5	Median	9,2
26/11/04	9,2	12/05/11	9,2	Variance	1,136
01/06/05	10,3	21/09/11	7,8	SD	1,066
07/12/05	9,6	15/12/11	7,9	MAD/0.675	1,186
25/07/06	8,1	23/09/12	8,1	Skewness	0,545
24/10/06	9	21/06/12	8,2	Kurtosis	0,155
19/04/07	8,4	23/08/12	9,3	CV	0,116
20/09/07	8,1	08/01/13	9,4	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
22/01/08	9,3	24/04/13	10	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
26/02/08	9	18/06/13	11*		
08/07/08	11*	03/09/13	8,6		
30/09/08	9,7	14/11/13	9,1		
18/12/08	11*	29/01/14	12		
30/03/09	11*	26/06/14	9,1		
24/06/09	9,6	29/09/14	8,4		
24/09/09	9,2	04/12/14	-		
23/12/09	8,1				

(*) Valore outlier

Assenza di trend. Nel periodo considerato la concentrazione di cloruri tende ad essere stabile e non presenta alcun trend. Secondo il test non parametrico di Mann kendall la regressione fra concentrazione misurata e periodo di campionamento non risulta significativa $p = 0,292 > 0,05$; Risultato confermato dal test parametrico di regressione, in quanto risulta $p = 0,264 > 0,05$.

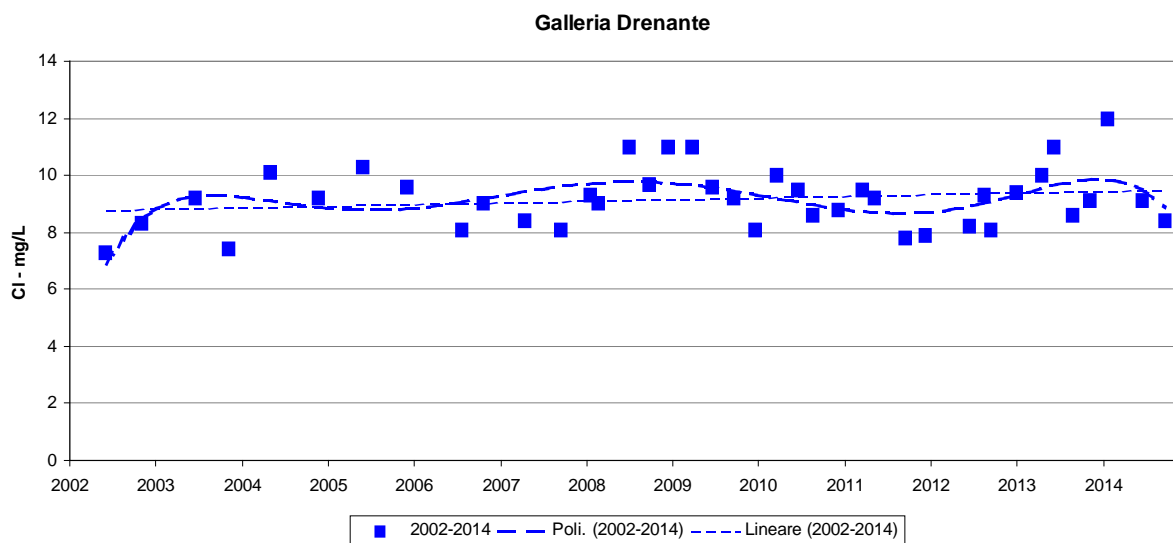


Figura 37- cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

4.7 MONITORAGGIO SORGENTE VENA VECCHIA – PIANCASTAGNAIO

Arsenico

Il periodo di campionamento è compreso tra Novembre 2002 e Dicembre 2014. Sono disponibili 40 dati, con mediana pari a 7,25µg/l e discreta la variabilità (CV 15%). La distribuzione non è normale. E' presente un valore anomalo (outlier 11,5 µg/l), senza il quale la distribuzione è normale.

Tabella 37

SORGENTE VENA VECCHIA - PIANCASTAGNAIO					
data	As µg/L	data	As µg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
07/11/02	7,8	25/03/10	7,5	NumObs	40
18/06/03	6,7	23/06/10	7,3	Minimum	5,7
11/11/03	6,7	24/08/10	7,6	Maximum	11,5
06/05/04	8,9	10/12/10	6,9	Mean	7,413
26/11/04	7	23/03/11	7,5	Median	7,25
01/06/05	11,5*	12/05/11	7,3	Variance	1,234
07/12/05	9	21/09/11	7,4	SD	1,111
25/07/06	7,8	15/12/11	7,2	MAD/0.675	0,667
24/10/06	9,6	23/09/12	7,5	Skewness	1,517
19/04/07	7	21/06/12	7,2	Kurtosis	3,836
20/09/07	6,8	23/08/12	7,4	CV	0,15
22/01/08	7,7	08/01/13	5,9	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
26/02/08	7,7	24/04/13	7,6	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)**
08/07/08	6,9	18/06/13	6,8		
30/09/08	6,9	03/09/13	6,4		
18/12/08	9,5	14/11/13	8		
30/03/09	6,7	29/01/14	6,2		
24/06/09	6,6	26/06/14	5,7		
24/09/09	8,3	29/09/14	6,8		
23/12/09	7,6	04/12/14	5,7		

(*) Valore outlier (**) Test svolto con esclusione dei dati anomali

Trend in decremento. I dati sono stati elaborati secondo la statistica non parametrica, utilizzando il test di Mann Kendall. Nel periodo considerato, la concentrazione di Arsenico mostra un trend significativo in decremento con un $p = 0,0245 < 0,05$. Il risultato è confermato dalla statistica parametrica applicata alla distribuzione che fornisce una $p = 0,043 < 0,05$.

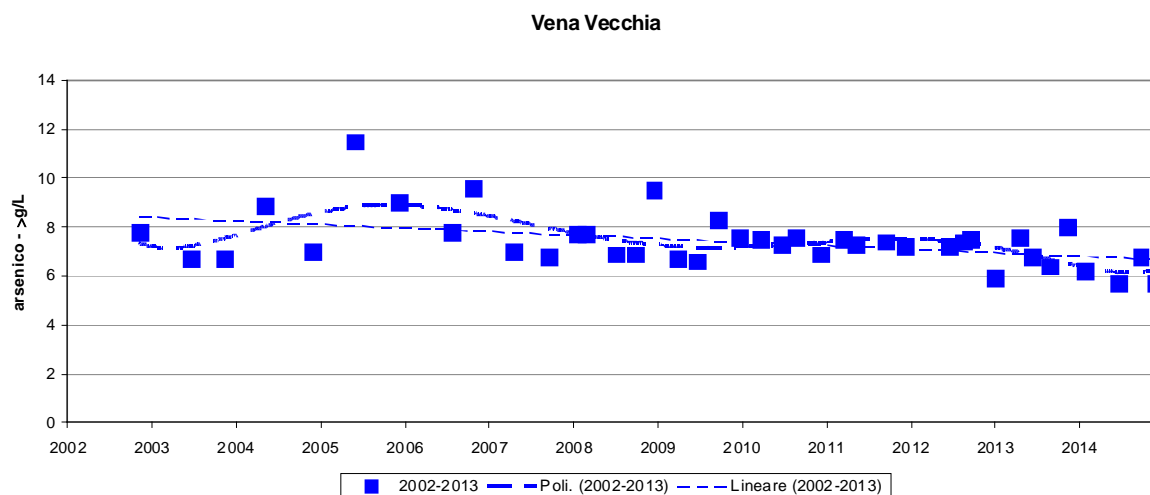


Figura 38- arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

Boro

Il periodo di campionamento va da ottobre 2006 a Dicembre 2014. Sono disponibili 31 dati, distribuiti normalmente al test di Shapiro-Wilks; media 64,87 $\mu\text{g/L}$, variabilità elevata (CV 18,1 %). Non si osservano dati anomali al test di Rosner 5%.

Tabella 38

SORGENTE VENA VECCHIA - PIANCASTAGNAIO					
data	B $\mu\text{g/L}$	data	B $\mu\text{g/L}$	Statistica descrittiva	2006-2014
24/10/06	70	12/05/11	40	NumObs	31
19/04/07	52	21/09/11	60	Minimum	40
20/09/07	62	15/12/11	80	Maximum	91
22/01/08	76	23/09/12	< 100	Mean	64,87
26/02/08	88	21/06/12	60	Median	63
30/09/08	58	23/08/12	60	Variance	137,1
18/12/08	41	08/01/13	63	SD	11,71
30/03/09	72	24/04/13	80	MAD/0.675	7,413
24/06/09	60	18/06/13	65	Skewness	0,157
24/09/09	67	03/09/13	65	Kurtosis	0,456
23/12/09	81	14/11/13	60	CV	0,181
25/03/10	68	29/01/14	59	Outlier (Rosner)	NO
23/06/10	91	26/06/14	55	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
24/08/10	64	29/09/14	62		
10/12/10	68	04/12/14	62		
23/03/11	72				

Assenza di trend. Nel periodo considerato, la tendenza all'incremento o diminuzione della concentrazione di boro secondo la statistica parametrica non risulta significativa ($p = 0,389 > 0,05$; regressione non significativa). Il trend è confermato dal test di Mann Kendall con valori $p = 0,149 > 0,05$.

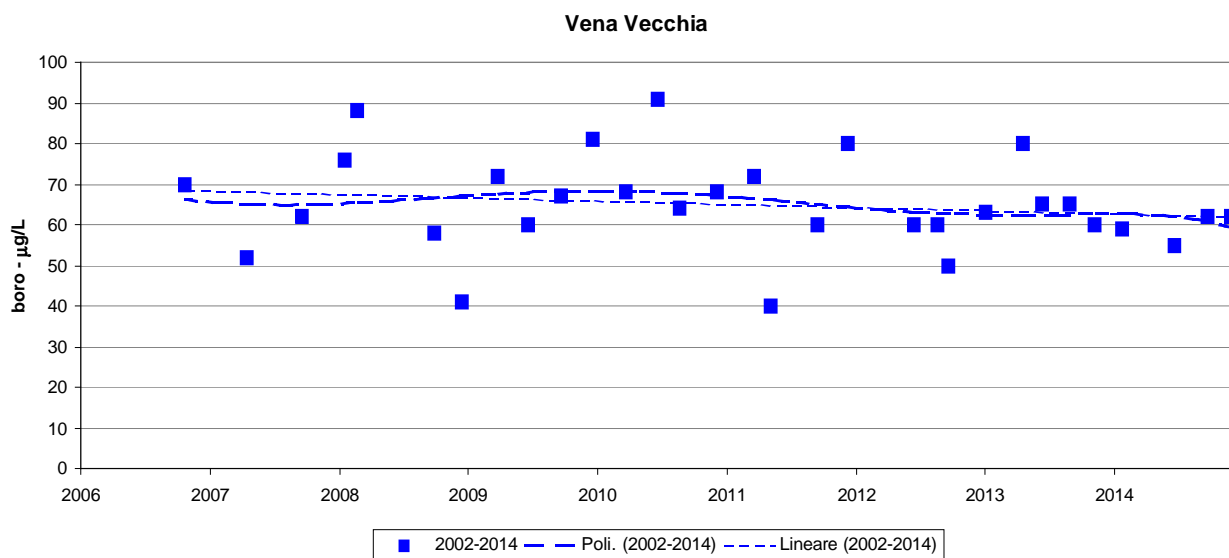


Figura 39- boro, andamento dei valori e linee di tendenza

Conducibilità

Il periodo di campionamento va da novembre 2002 a Dicembre 2014. Sono disponibili 40 dati, che presentano distribuzione normale; il valore medio è di 106,4 $\mu\text{S/cm}$, la variabilità è bassa (CV 7,24 %). E' presente un valore outlier (130 $\mu\text{S/cm}$).

Tabella 39

SORGENTE VENA VECCHIA - PIANCASTAGNAIO					
data	Cond $\mu\text{S/cm}$	data	Cond $\mu\text{S/cm}$	Statistica descrittiva	2002-2014
07/11/02	99	25/03/10	130*	NumObs	40
18/06/03	110,8	23/06/10	107	Minimum	92,6
11/11/03	105,8	24/08/10	113	Maximum	130
06/05/04	108,5	10/12/10	115	Mean	106,4
26/11/04	104	23/03/11	108	Median	105,4
01/06/05	103	12/05/11	115	Variance	59,28
07/12/05	119	21/09/11	102	SD	7,7
25/07/06	102,8	15/12/11	110	MAD/0.675	6,82
24/10/06	101,3	23/09/12	101	Skewness	0,638
19/04/07	93,8	21/06/12	110	Kurtosis	0,98
20/09/07	112,6	23/08/12	108	CV	0,0724
22/01/08	97,9	08/01/13	108,6	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
26/02/08	109	24/04/13	102,4	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
08/07/08	101	18/06/13	111,5		
30/09/08	98	03/09/13	93,8		
18/12/08	116	14/11/13	98,3		
30/03/09	105	29/01/14	100,4		
24/06/09	112	26/06/14	92,6		
24/09/09	104	29/09/14	103,2		
23/12/09	119	04/12/14	102,4		

(*) Valore outlier

Assenza di trend. Nel periodo considerato, le probabilità per un trend in incremento della conducibilità applicando il test non parametrico di Mann Kendall non sono significative con $p = 0,204 > 0,05$. Conferma l'assenza di un trend anche il test parametrico della regressione il quale fornisce un $p = 0,553 >> 0,05$.

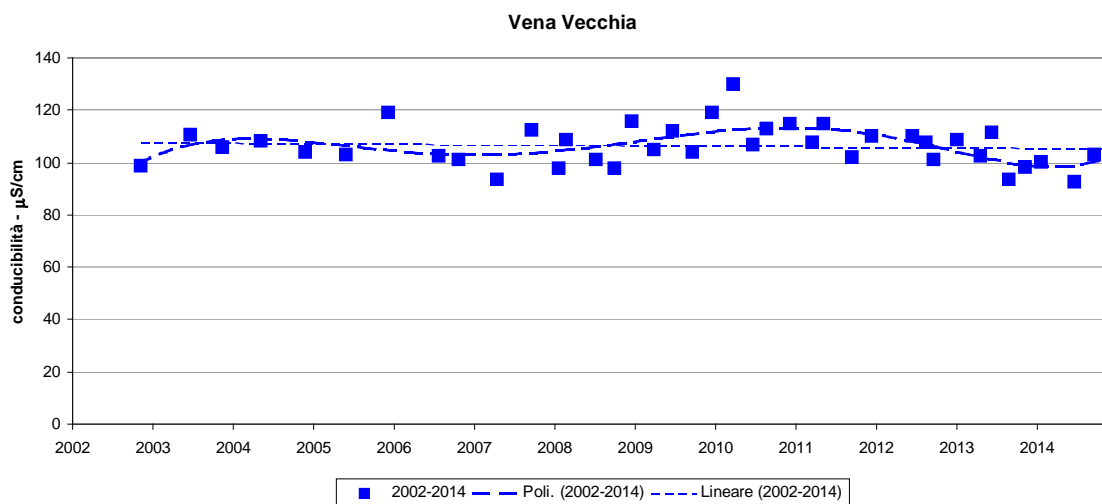


Figura 40- conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

Il periodo di campionamento va da novembre 2002 a dicembre 2014. La serie è composta da 40 dati, non distribuiti normalmente, con valore mediano 6,9 e variabilità molto bassa (CV 1,9 %). 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	2002-2014
07/11/02	6,9	25/03/10	6,7	NumObs	40
18/06/03	7,4*	23/06/10	7	Minimum	6,7
11/11/03	6,7	24/08/10	6,8	Maximum	7,4
06/05/04	6,9	10/12/10	6,7	Mean	6,928
26/11/04	6,9	23/03/11	6,9	Median	6,9
01/06/05	6,8	12/05/11	7,1	Variance	0,0187
07/12/05	7,1	21/09/11	6,9	SD	0,137
25/07/06	6,8	15/12/11	7	MAD/0.675	0,148
24/10/06	7,1	23/09/12	6,8	Skewness	0,798
19/04/07	6,8	21/06/12	7,1	Kurtosis	2,363
20/09/07	7	23/08/12	6,89	CV	0,0197
22/01/08	6,9	08/01/13	7	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
26/02/08	7	24/04/13	6,91	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
08/07/08	7	18/06/13	6,86		
30/09/08	6,9	03/09/13	6,72		
18/12/08	6,8	14/11/13	6,95		
30/03/09	6,9	29/01/14	6,98		
24/06/09	7	26/06/14	7,01		
24/09/09	6,9	29/09/14	7,09		
23/12/09	7	04/12/14	6,91		

(*) Valore outlier

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 $p = 0,285 \gg 0,05$. La mancanza di un trend è confermata anche dal test parametrico della regressione il quale fornisce un $p = 0,787 \gg 0,05$ pur non scartando il valore dell'outlier.

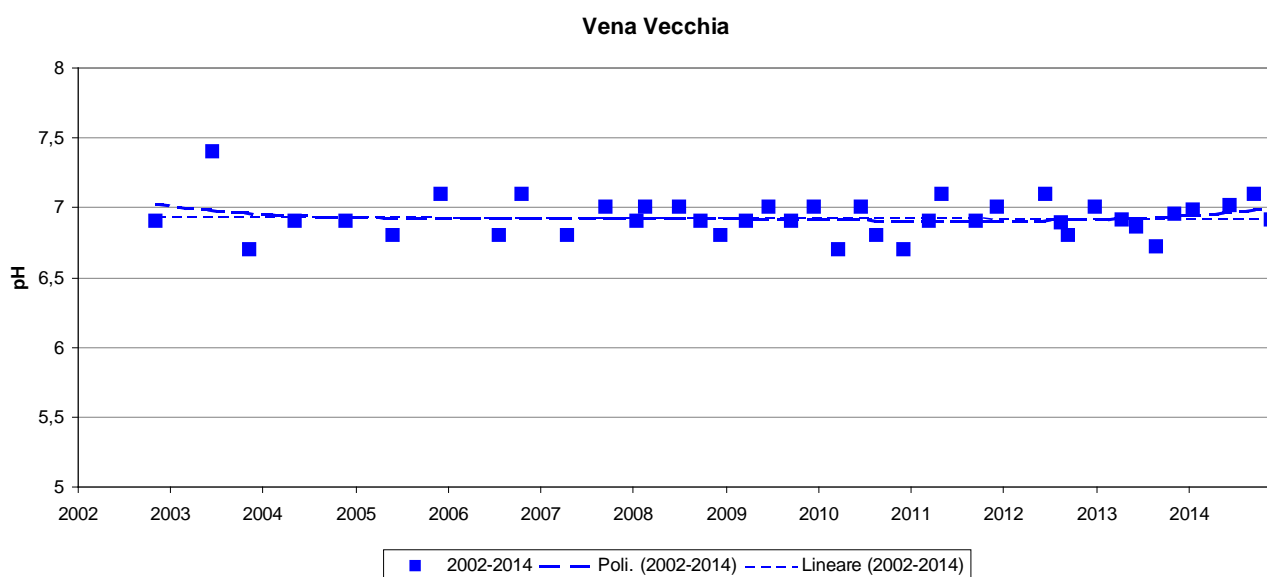


Figura 41- pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

Il periodo di campionamento va da Novembre 2002 a Dicembre 2014. La serie è composta da 39 dati, che non hanno una distribuzione normale, valore mediano di 5.8 mg/l, variabilità elevata (CV 20,4 %). Dal test di Rosner risulta un valore anomalo (9,9 mg/l).

Tabella 41

SORGENTE VENA VECCHIA – PIANCASTAGNAIO					
Data	SO4 mg/L	data	SO4 mg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
07/11/02	5,1	25/03/10	7,3	NumObs	39
18/06/03	6,2	23/06/10	6,5	Minimum	3
11/11/03	8,9	24/08/10	5,8	Maximum	9,9
06/05/04	6,2	10/12/10	5,5	Mean	5,954
26/11/04	4,9	23/03/11	5,7	Median	5,8
01/06/05	6,1	12/05/11	9,9*	Variance	1,47
07/12/05	7,4	21/09/11	5,7	SD	1,212
25/07/06	5,2	15/12/11	5,2	MAD/0.675	1,038
24/10/06	3	23/09/12	5,1	Skewness	1,124
19/04/07	5,4	21/06/12	5	Kurtosis	2,997
20/09/07	8,2	23/08/12	4,9	CV	0,204
22/01/08	5,8	08/01/13	5,1	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
26/02/08	5,3	24/04/13	5,9	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
08/07/08	5,5	18/06/13	5,9		
30/09/08	6	03/09/13	5,2		
18/12/08	7,2	14/11/13	5,1		
30/03/09	6,8	29/01/14	5,8		
24/06/09	6,5	26/06/14	5,1		
24/09/09	6,2	29/09/14	5,1		
23/12/09	6,5	04/12/14	-		

(*) Valore outlier

Trend in decremento. I dati sono stati elaborati secondo la statistica non parametrica, utilizzando il test di Mann Kendall. Nel periodo considerato, la concentrazione di Arsenico mostra un trend significativo in decremento con un $p = 0,0253 < 0,05$. Il risultato non è confermato dalla statistica parametrica applicata alla distribuzione che fornisce una $p = 0,3373 > 0,05$.

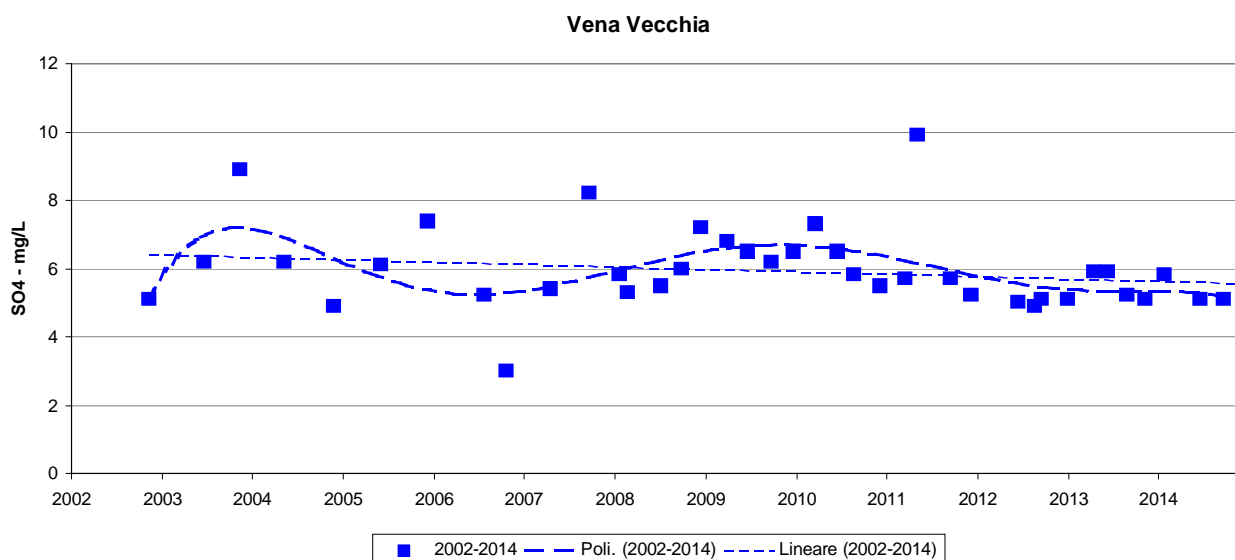


Figura 42- Solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

Cloruri

Il periodo di campionamento va da Novembre 2002 a Dicembre 2014. La serie è composta da 40 dati, che non sono distribuiti normalmente; la mediana è pari a 8,15 mg/l; i dati presentano una discreta variabilità (CV 9,88 %). E' presente un valore anomalo (4,8 mg/l sul campione del 24/10/2006), con la sua esclusione la distribuzione risulta normale.

Tabella 42

SORGENTE VENA VECCHIA - PIANCASTAGNAIO					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
07/11/02	7,3	25/03/10	9,4	NumObs	40
18/06/03	8,4	23/06/10	8,7	Minimum	4,8
11/11/03	8,6	24/08/10	8,9	Maximum	9,8
06/05/04	8	10/12/10	8,2	Mean	8,155
26/11/04	7,1	23/03/11	8,5	Median	8,15
01/06/05	7,5	12/05/11	8,5	Variance	0,649
07/12/05	8,9	21/09/11	7,7	SD	0,806
25/07/06	7,7	15/12/11	7,7	MAD/0.675	0,667
24/10/06	4,8*	23/09/12	7,7	Skewness	-1,585
19/04/07	7,6	21/06/12	7,8	Kurtosis	6,873
20/09/07	7,7	23/08/12	8,3	CV	0,0988
22/01/08	7,7	08/01/13	8,3	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
26/02/08	7,4	24/04/13	9,1	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)**
08/07/08	7,9	18/06/13	9,3		
30/09/08	8,1	03/09/13	8,4		
18/12/08	8,1	14/11/13	8,4		
30/03/09	8,6	29/01/14	9,8		
24/06/09	8,7	26/06/14	8,6		
24/09/09	8,1	29/09/14	8,6		
23/12/09	8	04/12/14	8,1		

(*) Valore outlier (**) Test svolto con esclusione dei dati anomali

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 $p = 0,0043$ ben inferiore a $p = 0,05$. Risultato confermato dalla statistica parametrica applicata alla distribuzione con esclusione del valore outlier, la probabilità fornita dal test di regressione fornisce una $p = 0,0376 < 0,05$.

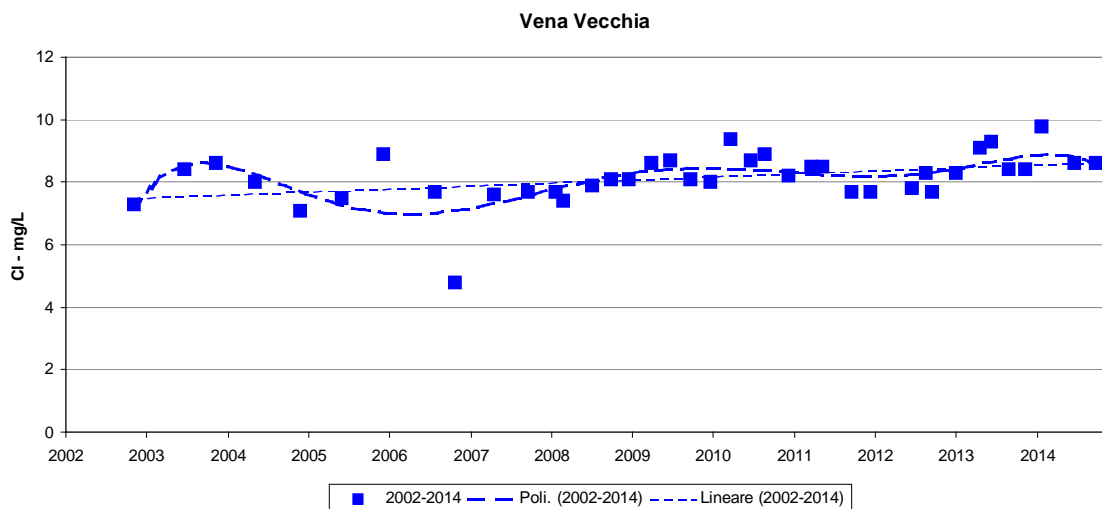


Figura 43- cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

4.8 MONITORAGGIO SORGENTE ERMICCILOLO – CASTIGLION D'ORCIA

Arsenico

La serie storica si compone di 42 prelievi compresi tra luglio 2002 e Dicembre 2014, 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 4,3 µg/L e variabilità molto alta (CV 29,9 %) influenzata dalla presenza di tre valori anomali, riscontrati sui campioni con concentrazioni di 12,7 e 6,4 µg/L.

Tabella 43

SORGENTE ERMICCILOLO - CASTIGLION D'ORCIA					
data	As µg/L	data	As µg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
31/07/02	<4	25/03/10	4,4	NumObs	42
24/01/02	<4	23/06/10	4,5	Minimum	3,2
10/04/03	5	24/08/10	4,3	Maximum	12
11/11/03	<4	10/12/10	4,5	Mean	4,571
06/05/04	12*	23/03/11	4,4	Median	4,3
03/11/04	6,4*	12/05/11	4,2	Variance	1,865
26/11/04	4,4	21/09/11	4,3	SD	1,366
01/06/05	7*	15/12/11	4,1	MAD/0.675	0,445
07/12/05	5,1	29/03/12	4,5	Skewness	4,246
25/07/06	4,4	21/06/12	4,2	Kurtosis	21,95
24/10/06	5,5	23/08/12	4,4	CV	0,299
03/04/07	4,6	08/01/13	3,4	Outlier (Rosner)	SI
20/09/07	3,9	24/04/13	4,5	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
22/01/08	4,3	27/05/13	4,3		
26/02/08	4,8	18/06/13	3,7		
08/07/08	4,2	03/09/13	4,4		
30/09/08	3,9	14/11/13	3,7		
16/12/08	4,2	29/01/14	4,2		
30/03/09	4,2	26/06/14	3,2		
24/06/09	5	29/09/14	4,2		
23/12/09	4,5	04/12/14	3,4		

(*) Valore outlier

Trend in decremento. I dati sono stati elaborati secondo la statistica non parametrica, utilizzando il test di Mann Kendall. Nel periodo considerato, la concentrazione di Arsenico mostra un trend significativo in decremento con un $p = 0,00106 < 0,05$. Il risultato non è confermato dalla statistica parametrica applicata alla distribuzione che fornisce una $p = 0,0527 > 0,05$.

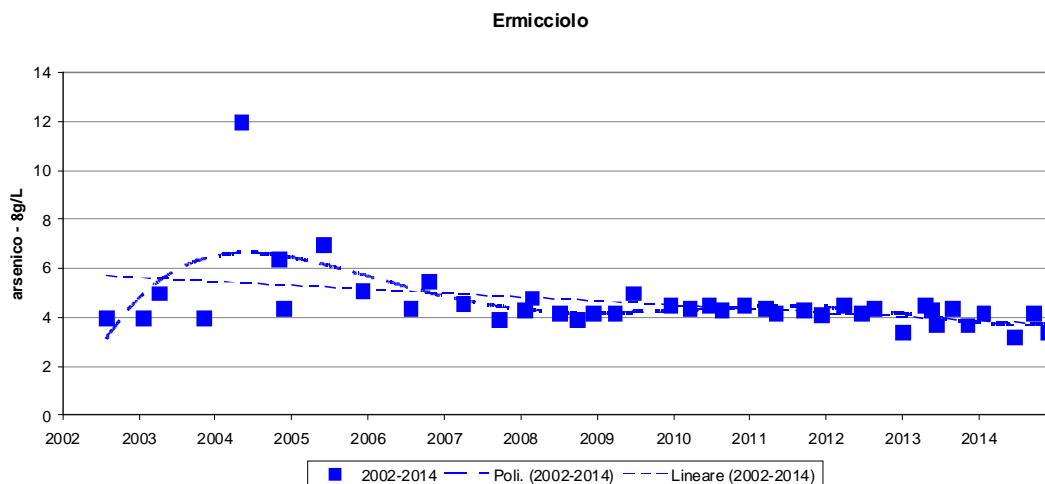


Figura 44 - arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

Boro

La serie storica è composta da 22 prelievi compresi tra novembre 2004 ad Dicembre 2014. La distribuzione dei valori è normale al test di Shapiro-Wilks con media 55,33 mg/L e variabilità piuttosto elevata (CV 17,2 %). Non si osservano dati anomali al test di Rosner 5%.

Tabella 44

SORGENTE ERMICCILO - CASTIGLION D'ORCIA					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
03/11/04	70	12/05/11	30	NumObs	33
24/10/06	62	21/09/11	50	Minimum	30
03/04/07	39	15/12/11	70	Maximum	72
20/09/07	56	29/03/12	<100	Mean	55,33
22/01/08	62	21/06/12	60	Median	55
26/02/08	66	23/08/12	50	Variance	90,67
30/09/08	51	08/01/13	48	SD	9,522
16/12/08	38	24/04/13	72	MAD/0.675	7,413
30/03/09	65	27/05/13	57	Skewness	-0,414
24/06/09	55	18/06/13	56	Kurtosis	0,494
24/09/09	59	03/09/13	55	CV	0,172
23/12/09	69	14/11/13	48	Outlier (Rosner)	NO
25/03/10	57	29/01/14	50	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
23/06/10	55	26/06/14	47		
24/08/10	53	29/09/14	51		
10/12/10	59	04/12/14	51		
23/03/11	65				

Trend in decremento. I dati sono stati elaborati secondo la statistica non parametrica, utilizzando il test di Mann Kendall. Nel periodo considerato, la concentrazione di Boro mostra un trend significativo in decremento con un $p = 0,029 < 0,05$. Il risultato non è confermato dalla statistica parametrica applicata alla distribuzione che fornisce una $p = 0,27 > 0,05$.

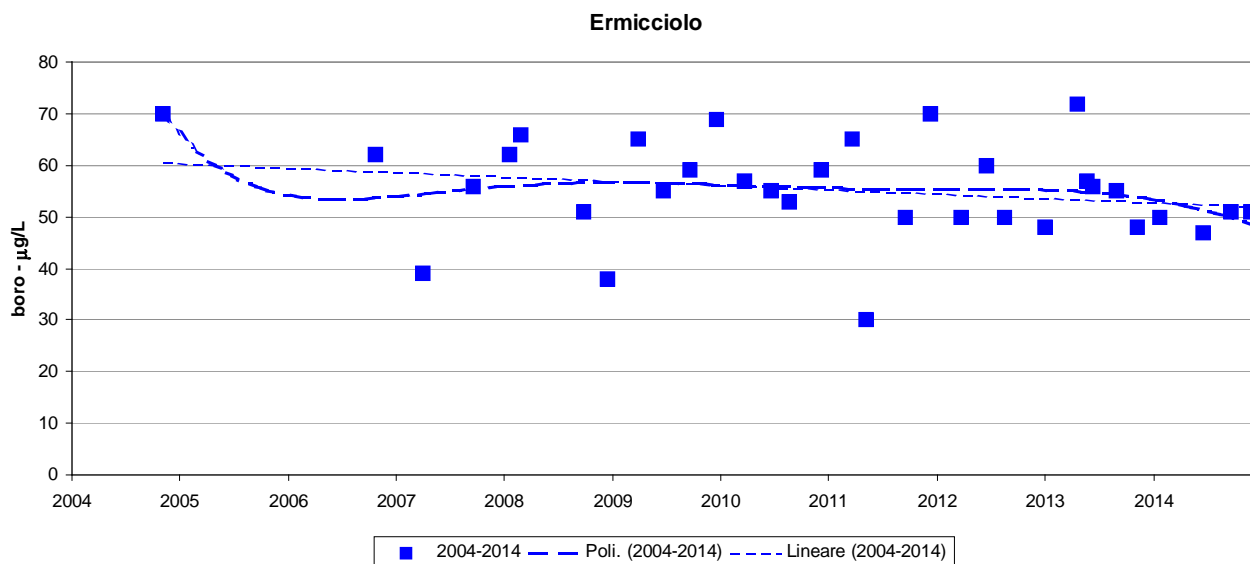


Figura 45- boro, andamento dei valori e linee di tendenza

Conducibilità

La serie storica si compone di 42 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Dicembre 2014. La distribuzione dei dati non è normale; la mediana è pari a 89 $\mu\text{S}/\text{cm}$, la variabilità discreta (CV 14,1 %). Il test di Rosner evidenzia la presenza di un valore anomalo (154 $\mu\text{S}/\text{cm}$), riscontrato in data 10/12/2010, escludendo tale valore la distribuzione risulta normale.

Tabella 45

SORGENTE ERMICCIOLO - CASTIGLION D'ORCIA					
Data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	Statistica descrittiva	2002-2014
31/07/02	95	25/03/10	102	NumObs	42
24/01/02	79	23/06/10	83	Minimum	71,8
10/04/03	93	24/08/10	91	Maximum	154
11/11/03	95,3	10/12/10	154*	Mean	90,09
06/05/04	87,8	23/03/11	104	Median	89
26/11/04	85	12/05/11	102	Variance	160,7
01/06/05	84	21/09/11	88	SD	12,68
07/12/05	102	15/12/11	99	MAD/0.675	8,895
25/07/06	87,4	29/03/12	90	Skewness	3,159
24/10/06	83,1	21/06/12	90	Kurtosis	15,41
03/04/07	84,1	23/08/12	95	CV	0,141
20/09/07	91,9	08/01/13	91	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
22/01/08	91,6	24/04/13	78	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)**
26/02/08	92,2	27/05/13	83		
08/07/08	87	18/06/13	77		
30/09/08	83	03/09/13	78		
16/12/08	81	14/11/13	83		
30/03/09	95	29/01/14	76,3		
24/06/09	92	26/06/14	71,8		
24/09/09	90	29/09/14	84,5		
23/12/09	98	04/12/14	85,6		

(*) Valore outlier (**) Test svolto con esclusione dei dati anomali

Trend in decremento. I dati sono stati elaborati secondo la statistica non parametrica, utilizzando il test di Mann Kendall. Nel periodo considerato, la concentrazione di Boro mostra un trend significativo in decremento con un $p = 0,0442 < 0,05$. Il risultato non è confermato dalla statistica parametrica applicata alla distribuzione che fornisce una $p = 0,529 > 0,05$.

Ermicciolo

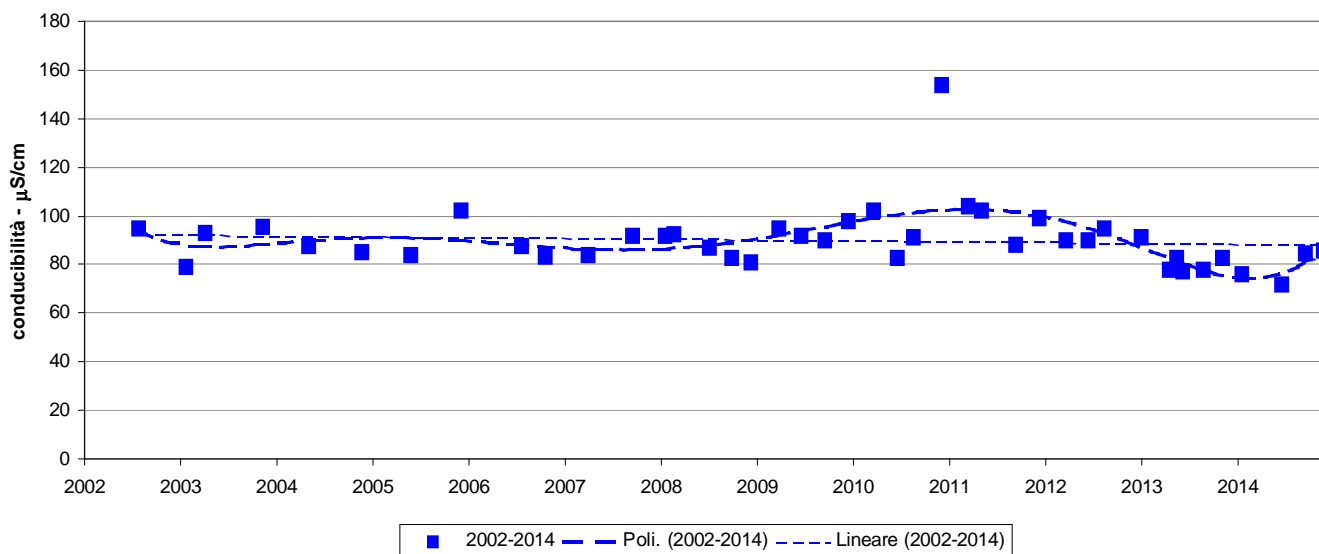


Figura 46- conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

La serie storica è composta da 42 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Dicembre 2014. La distribuzione non è normale, con mediana 6,9 e variabilità comunque bassa (CV 5,8%). Non sono presenti valori outlier.

Tabella 46

SORGENTE ERMICCILO - CASTIGLION D'ORCIA					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2014
31/07/02	7,7	25/03/10	6,7	NumObs	42
24/01/02	7,4	23/06/10	6,9	Minimum	6
10/04/03	7,7	24/08/10	6,6	Maximum	7,7
11/11/03	6,9	10/12/10	6,6	Mean	6,849
06/05/04	7,3	23/03/11	6,9	Median	6,9
26/11/04	6,8	12/05/11	6,8	Variance	0,161
01/06/05	6,8	21/09/11	7	SD	0,402
07/12/05	7,1	15/12/11	7	MAD/0.675	0,297
25/07/06	7,2	29/03/12	6,9	Skewness	-0,575
24/10/06	6,9	21/06/12	7,1	Kurtosis	0,957
03/04/07	6,9	23/08/12	6,83	CV	0,0586
20/09/07	6,7	08/01/13	6,5	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
22/01/08	7,2	24/04/13	6,98	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
26/02/08	6,9	27/05/13	7,4		
08/07/08	7,1	18/06/13	6,47		
30/09/08	6,9	03/09/13	6,71		
16/12/08	6,9	14/11/13	6,79		
30/03/09	6,8	29/01/14	7,16		
24/06/09	7,1	26/06/14	6,49		
24/09/09	6,9	29/09/14	6,67		
23/12/09	7	04/12/14	6,79		

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 un $p = 1,45 \cdot 10^{-4} < 0,05$. Il risultato è confermato dalla statistica parametrica applicata alla distribuzione dei dati.

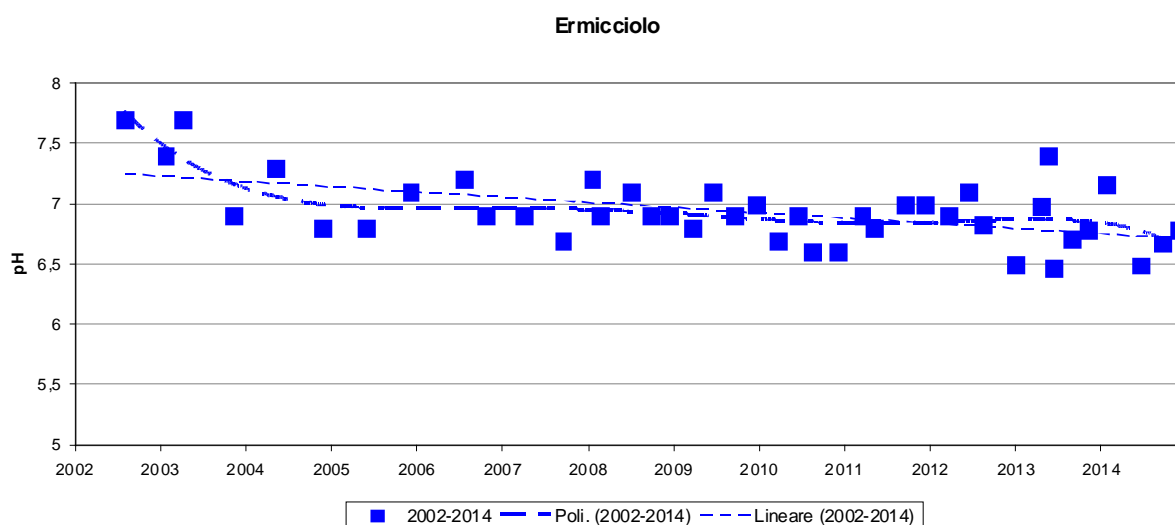


Figura 47- pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

La serie storica si compone di 42 campionamenti nel periodo che va da luglio 2002 a dicembre 2014. Il dato del 4.12.2014 non è rilevato. I dati non rispettano la distribuzione normale o log-normale. Il valore della mediana è di 3,7 mg/L e la variabilità molto elevata (CV 82 %), 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). Anche escludendo tali valori, la distribuzione non è normale.

Tabella 47

SORGENTE ERMICCILO - CASTIGLION D'ORCIA					
data	SO4 mg/L	data	SO4 mg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
31/07/02	12,7*	25/03/10	3,6	NumObs	42
24/01/03	4,1	23/06/10	3,2	Minimum	2,7
10/04/03	9,3*	24/08/10	4,6	Maximum	26
11/11/03	3,5	10/12/10	2,9	Mean	4,657
06/05/04	4,9	23/03/11	3	Median	3,7
03/11/04	3,4	12/05/11	6,9*	Variance	14,57
26/11/04	3,7	21/09/11	2,9	SD	3,817
01/06/05	3,8	15/12/11	3,1	MAD/0.675	1,038
07/12/05	4,6	29/03/12	3,6	Skewness	4,733
25/07/06	3	21/06/12	3,3	Kurtosis	25
24/10/06	4,6	23/08/12	3,6	CV	0,82
03/04/07	3,5	08/01/13	3,4	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
20/09/07	3,9	24/04/13	3,5	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
22/01/08	4,8	27/05/13	3,2		
26/02/08	3,8	18/06/13	3,5		
08/07/08	4,2	03/09/13	3,3		
30/09/08	26*	14/11/13	4,6		
16/12/08	5	29/01/14	3,6		
30/03/09	3,8	26/06/14	2,7		
24/06/09	4	29/09/14	4,8		
24/09/09	3,7	04/12/14	-		
23/12/09	4,5				

(*) Valore outlier

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 $p = 0,0118 < 0,05$. Risultato che si conferma nell'elaborazione parametrica con esclusione dei valori outlier, che fornisce un trend decrescente con p di $0,0158 < 0,05$ (soglia di significatività)

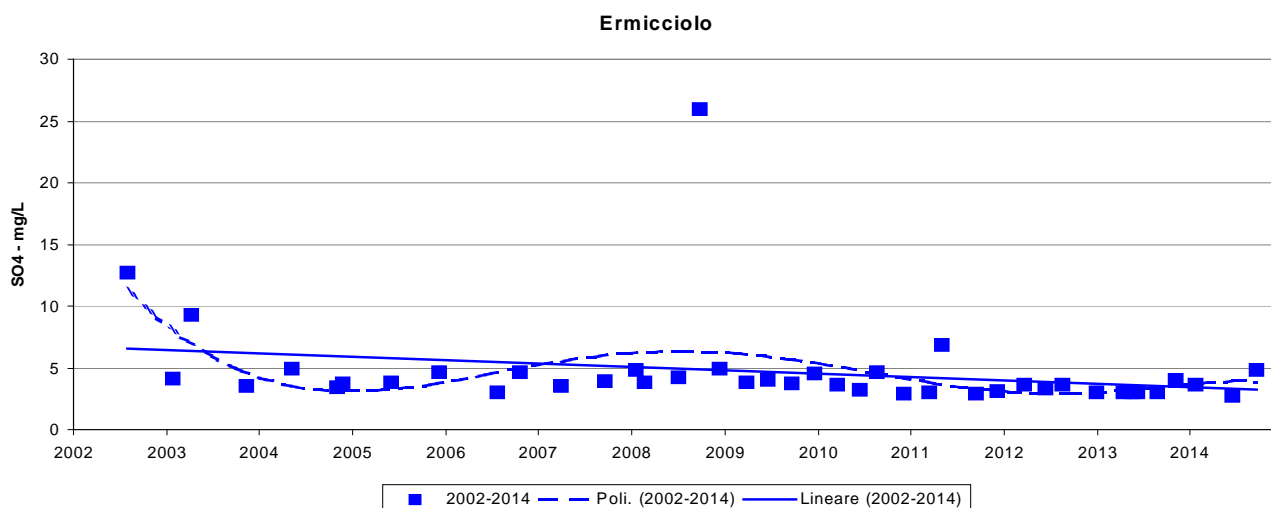


Figura 48- solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

Cloruri

La serie storica si compone di 43 campionamenti nel periodo che va da Luglio 2002 a Dicembre 2014. I dati seguono una distribuzione normale con media pari a 7,3 mg/L e discreta variabilità (CV 12,4 %). Non sono presenti dati outlier secondo il Rosner's test.

Tabella 48

SORGENTE ERMICCILO - CASTIGLION D'ORCIA					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
31/07/02	6,9	25/03/10	8,3	NumObs	43
24/01/03	6,1	23/06/10	7,7	Minimum	5,4
10/04/03	5,4	24/08/10	8,9	Maximum	10
11/11/03	6,1	10/12/10	7,9	Mean	7,305
06/05/04	6,5	23/03/11	7,8	Median	7,1
03/11/04	5,8	12/05/11	8,6	Variance	0,823
26/11/04	6,9	21/09/11	7,2	SD	0,907
01/06/05	6,4	15/12/11	7,5	MAD/0.675	0,89
07/12/05	6,7	29/03/12	7,2	Skewness	0,539
25/07/06	6,8	21/06/12	7	Kurtosis	0,759
24/10/06	7,1	23/08/12	7,6	CV	0,124
03/04/07	6,6	08/01/13	7,7	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
20/09/07	6,5	24/04/13	7,8	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
22/01/08	6,9	27/05/13	7,7		
26/02/08	6,4	18/06/13	8		
08/07/08	7,5	03/09/13	7,5		
30/09/08	10	14/11/13	8		
16/12/08	6,4	29/01/14	7,5		
30/03/09	8,4	26/06/14	8		
24/06/09	7,8	29/09/14	8		
24/09/09	8,9	04/12/14	7,9		
23/12/09	6,9				

Trend in incremento. La statistica non parametrica di Mann Kendall rivela un trend in incremento significativo con $p = 6,12E-5 \ll 0,05$. Il Trend è confermato anche dal test statistico della regressione parametrica evidenzia una $p = 0,0002 < 0,05$.

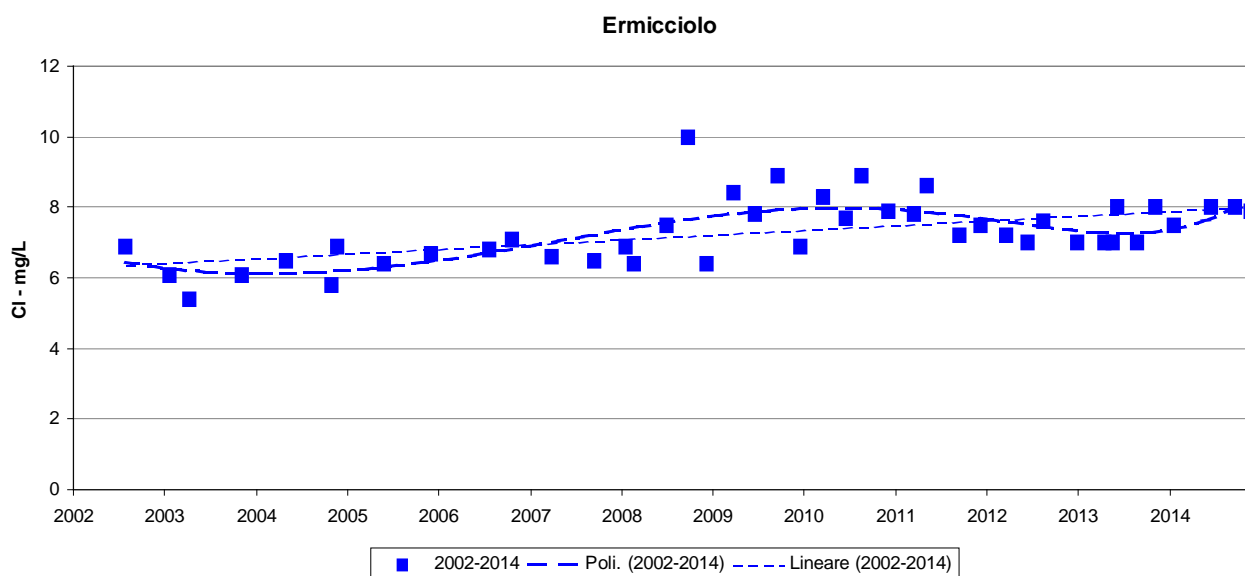


Figura 49- cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

4.9 MONITORAGGIO POZZO PIAN DEI RENAI – ABBADIA SAN SALVATORE

Arsenico

La serie storica si compone di 35 prelievi in un periodo che va da Luglio 2002 a dicembre 2014 e presentano una distribuzione non normale e caratterizzata da elevata variabilità ($CV = 27,9\%$). Il valore della mediana è di $11 \mu\text{g/l}$. Il test di Rosner al 5% mostra la presenza di un valore anomalo, rilevato il 24/10/2006 ($23 \mu\text{g/l}$), 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 $\mu\text{g/L}$	data	As $\mu\text{g/L}$	Statistica descrittiva	2002-2014
31/07/02	12	24/09/09	9,2	NumObs	39
24/01/03	7,3	23/12/09	9,7	Minimum	3,4
10/04/03	13	25/03/10	9,7	Maximum	23
11/11/03	11,1	23/06/10	9,3	Mean	11,32
06/05/04	5,1	24/08/10	9,3	Median	11
03/11/04	12	21/09/11	17	Variance	11,25
26/11/04	9,8	28/12/11	15	SD	3,354
01/06/05	15,4	29/03/12	14	MAD/0.675	1,927
07/12/05	14	21/06/12	12	Skewness	0,997
25/07/06	11	23/08/12	12	Kurtosis	3,594
24/10/06	23*	08/01/13	12	CV	0,296
03/04/07	10,8	24/04/13	10	Outlier (Rosner)	SI
20/09/07	10	20/06/13	9	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)**
22/01/08	18	03/09/13	12		
26/02/08	11,2	05/12/13	12		
08/07/08	11	29/01/14	12		
30/09/08	11	26/06/14	10		
18/12/08	10,2	29/09/14	3,4		
30/03/09	9,2	04/12/14	9,5		
24/06/09	9,1				

(*) Valore outlier (**) Test svolto con esclusione dei dati anomali

Assenza di trend. La valutazione con statistica non parametrica di Mann Kendall restituisce una probabilità non significativa di trend $p = 0,173 > 0,05$. La statistica parametrica fornisce similmente una probabilità non significativa di trend con $p = 0,538 > 0,05$ senza esclusione del valore outlier di $23,0 \text{ mg/L}$.

Pian dei Renai

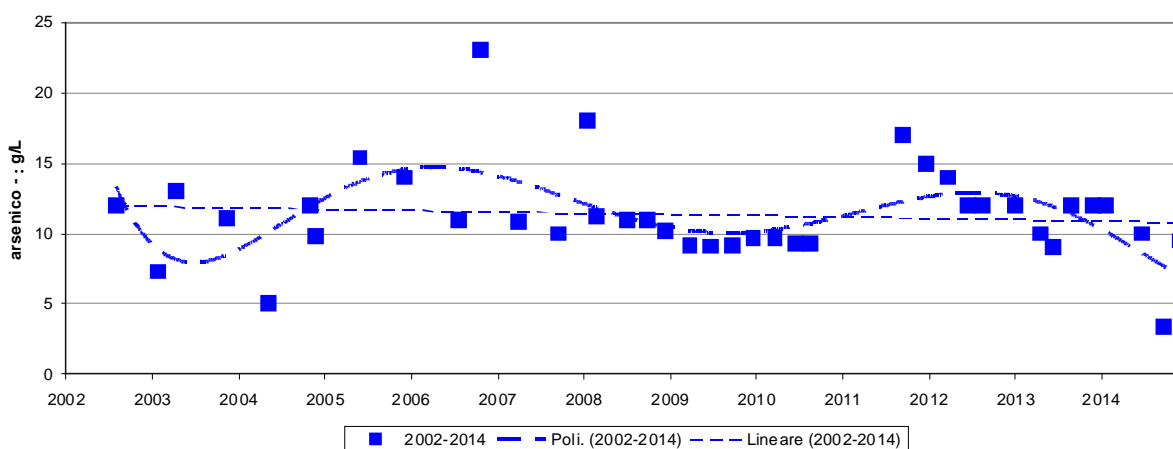


Figura 50- arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

Osservando il grafico di cui alla Figura 50, si considera quanto segue:

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, 2013 e 2014.

Boro

La serie storica si compone di 24 prelievi compresi tra Settembre 2004 e Dicembre 2014. E' presente un valore inferiore al limite di determinazione di 100 mg/L. I dati sono distribuiti normalmente intorno al valore medio di 53,8 µg/l con variabilità elevata (CV 19,2%).

Tabella 50

POZZO PIAN DE RENAI - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2004-2014
03/11/04	79	21/09/11	40	NumObs	24
24/10/06	61	28/12/11	60	Minimum	33
03/04/07	39	29/03/12	<100	Maximum	79
20/09/07	49	21/06/12	50	Mean	53,08
22/01/08	58	23/08/12	50	Median	51
26/02/08	61	08/01/13	49	Variance	103,7
30/09/08	46	24/04/13	67	SD	10,18
18/12/08	33	20/06/13	48	MAD/0.675	10,38
30/03/09	62	03/09/13	48	Skewness	0,395
24/06/09	48	05/12/13	49	Kurtosis	0,584
24/09/09	54	29/01/14	53	CV	0,192
23/12/09	61	26/06/14	44	Outlier (Rosner)	NO
25/03/10	52	29/09/14	66	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
23/06/10	65	04/12/14	46		
24/08/10	47				

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 $p = 0,259 > 0,05$, sia per la statistica parametrica della regressione con $p = 0,246 > 0,05$.

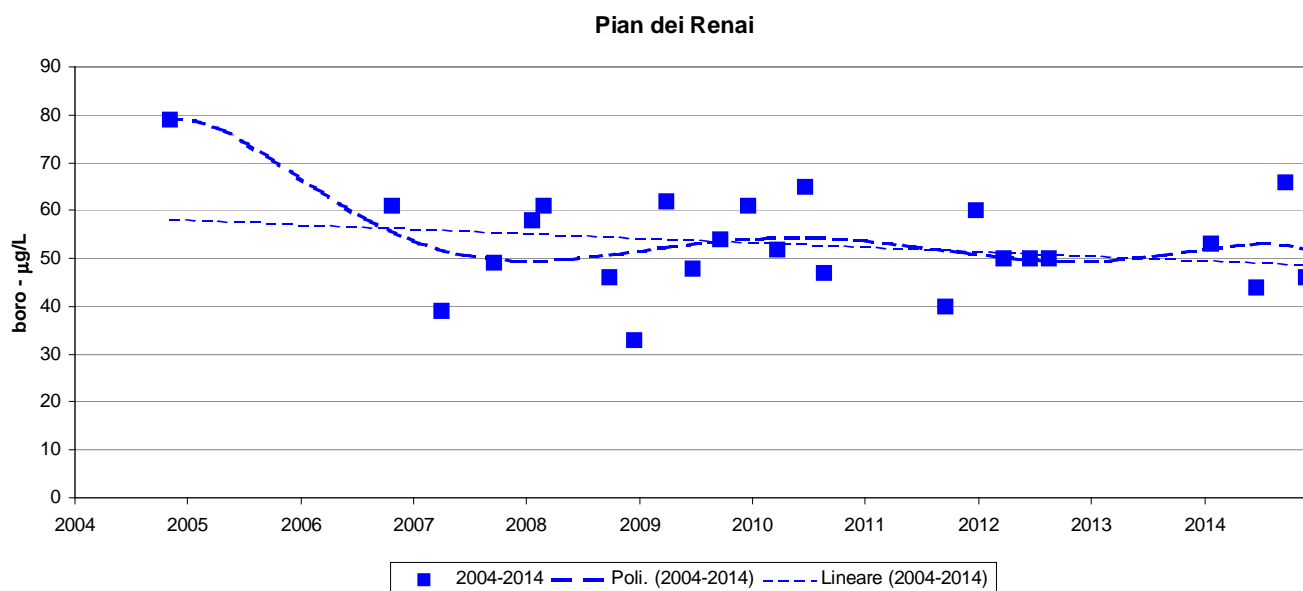


Figura 51- boro, andamento dei valori e linee di tendenza

Conducibilità

La serie storica è composta da 38 prelievi nel periodo tra Luglio 2002 e Dicembre 2014. I dati sono distribuiti normalmente con variabilità bassa (CV 7,8 %). Non sono presenti dati outlier.

Tabella 51

POZZO PIAN DE RENAI - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	Cond $\mu\text{S/cm}$	data	Cond $\mu\text{S/cm}$	Statistica descrittiva	2002-2014
31/07/02	104	24/09/09	93	NumObs	38
24/01/03	103	23/12/09	113	Minimum	83
10/04/03	101,7	25/03/10	110	Maximum	115
11/11/03	99,4	23/06/10	93	Mean	98,67
06/05/04	100,8	24/08/10	101	Median	98
26/11/04	98	21/09/11	115	Variance	60,66
01/06/05	94	28/12/11	110	SD	7,788
07/12/05	106	29/03/12	108	MAD/0.675	7,561
25/07/06	96	21/06/12	108	Skewness	0,197
24/10/06	102,6	23/08/12	104	Kurtosis	-0,536
03/04/07	97,1	08/01/13	110	CV	0,0789
20/09/07	90	24/04/13	97	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
22/01/08	92,8	20/06/13	93	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
26/02/08	83	03/09/13	94		
08/07/08	92	05/12/13	91		
30/09/08	92	29/01/14	89,1		
18/12/08	99	26/06/14	89,6		
30/03/09	98	29/09/14	84,7		
24/06/09	95	04/12/14	101,8		

Assenza di Trend: Nel periodo esaminato le probabilità di trend valutate con la statistica non parametrica di Mann Kendall, non sono significative con $p = 0,126 > 0,05$. Similmente anche la statistica parametrica della regressione fornisce una $p = 0,618 > 0,05$.

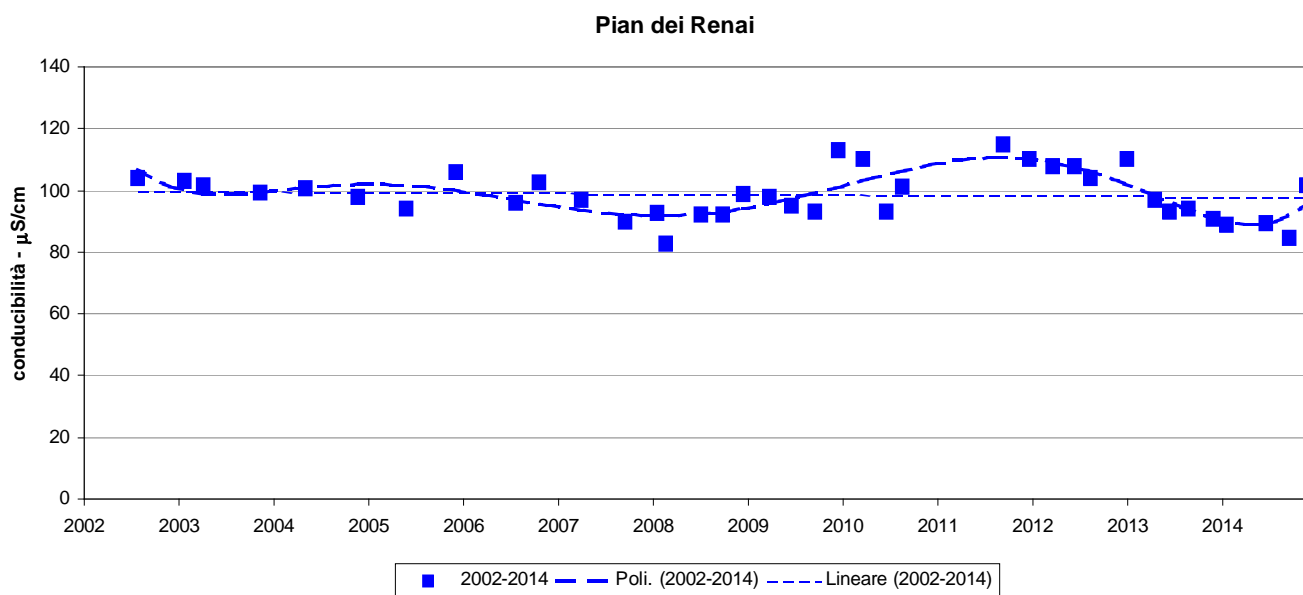


Figura 52– conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

La serie storica si compone di 34 prelievi compresi tra luglio 2002 e dicembre 2014. I dati hanno una distribuzione non normale con valore della mediana di 6,8 e variabilità molto bassa (CV 5,2 %). E' presente un valore outlier calcolato con il Rosner's test (6) misurato per 5 volte tutte nell'Anno 2013. L'eliminazione dei dati outlier determina una distribuzione normale.

Tabella 52

POZZO PIAN DE RENAI - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2014
31/07/02	7,2	24/09/09	6,7	NumObs	38
24/01/03	7,2	23/12/09	7	Minimum	6
10/04/03	7,2	25/03/10	6,5	Maximum	7,2
11/11/03	6,8	23/06/10	6,8	Mean	6,718
06/05/04	6,9	24/08/10	6,7	Median	6,8
26/11/04	6,5	21/09/11	6,8	Variance	0,112
01/06/05	6,7	28/12/11	7	SD	0,335
07/12/05	7,1	29/03/12	6,8	MAD/0.675	0,267
25/07/06	6,8	21/06/12	7	Skewness	-1,017
24/10/06	6,8	23/08/12	6,71	Kurtosis	0,683
03/04/07	6,7	08/01/13	6*	CV	0,0498
20/09/07	6,6	24/04/13	6*	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
22/01/08	7	20/06/13	6*	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)**
26/02/08	7	03/09/13	6*		
08/07/08	6,7	05/12/13	6*		
30/09/08	6,9	29/01/14	6,98		
18/12/08	6,6	26/06/14	6,67		
30/03/09	6,8	29/09/14	6,62		
24/06/09	6,7	04/12/14	6,8		

(*) Valore outlier

(**) Test svolto con esclusione dei dati anomali

Trend in decremento. La statistica non parametrica di Mann Kendall rivela un trend in decremento significativo con $p = 0,0249 < 0,05$. Il Trend è confermato anche dal test statistico della regressione parametrica evidenzia una $p = 0,0007 < 0,05$ computato con la considerazione dei dati outlier.

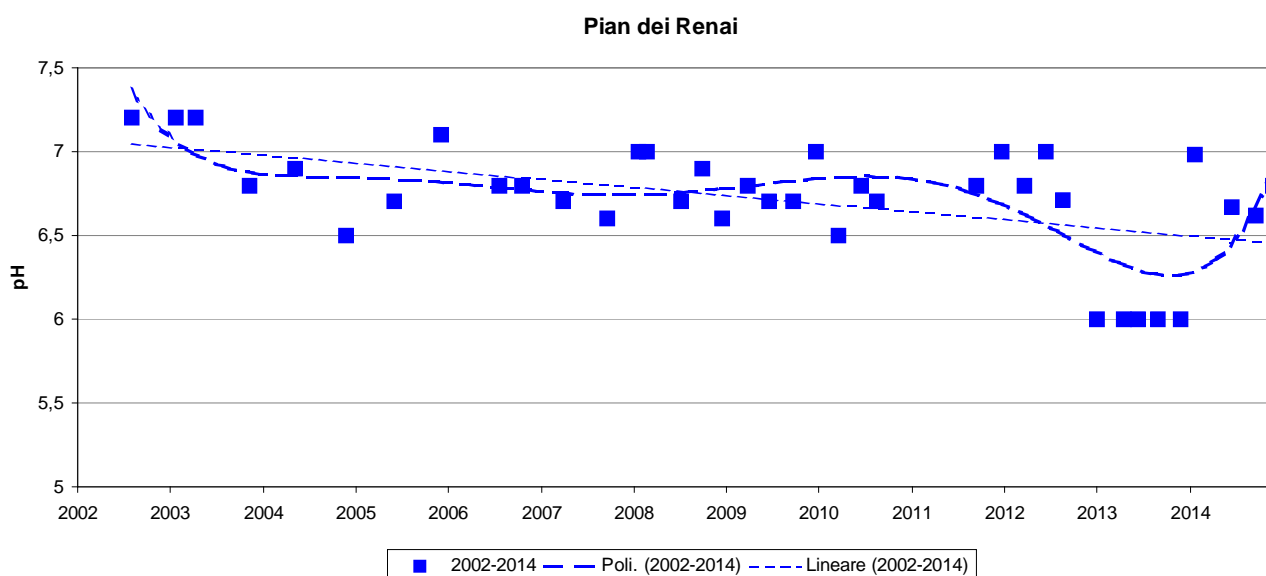


Figura 53– pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

La serie storica si compone di 39 prelievi compresi tra Luglio 2002 e Dicembre 2014. La distribuzione dei dati non è normale, il valore della mediana è di 12 mg/L e la variabilità elevata (CV=26,3 %). Il test di Rosner al 5% segnala, infatti, la presenza di cinque 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), il 21/09/2011 (18 mg/L) ed il 04/12/2014 (<1 mg/L).

Tabella 53

POZZO PIAN DE RENAI - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	SO4 mg/L	data	SO4 mg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
31/07/02	3,8*	24/09/09	12	NumObs	39
24/01/03	11,5	23/12/09	7,1*	Minimum	0,99
10/04/03	12,2	25/03/10	13	Maximum	22,4
11/11/03	11,8	23/06/10	13	Mean	12
06/05/04	12	24/08/10	12	Median	12
03/11/04	11,4	21/09/11	18*	Variance	10
26/11/04	12,1	28/12/11	12	SD	3,163
01/06/05	12	29/03/12	12	MAD/0.675	0,741
07/12/05	14,3	21/06/12	12	Skewness	-0,559
25/07/06	11,3	23/08/12	13	Kurtosis	6,869
24/10/06	22,4*	08/01/13	12	CV	0,263
03/04/07	12,2	24/04/13	14	Outlier (Rosner)	SI
20/09/07	13	20/06/13	13	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
22/01/08	12,1	03/09/13	12		
26/02/08	12	05/12/13	11		
08/07/08	12	29/01/14	11		
30/09/08	14	26/06/14	12		
18/12/08	13	29/09/14	11		
30/03/09	12	04/12/14	<1*		
24/06/09	12				

(*) Valore outlier

Assenza di trend. 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 $p = 0,479$, risulta superiore a $p = 0,05$. La statistica parametrica della regressione, conferma l'assenza di trend con un valore di $p = 0,495$.

Pian dei Renai

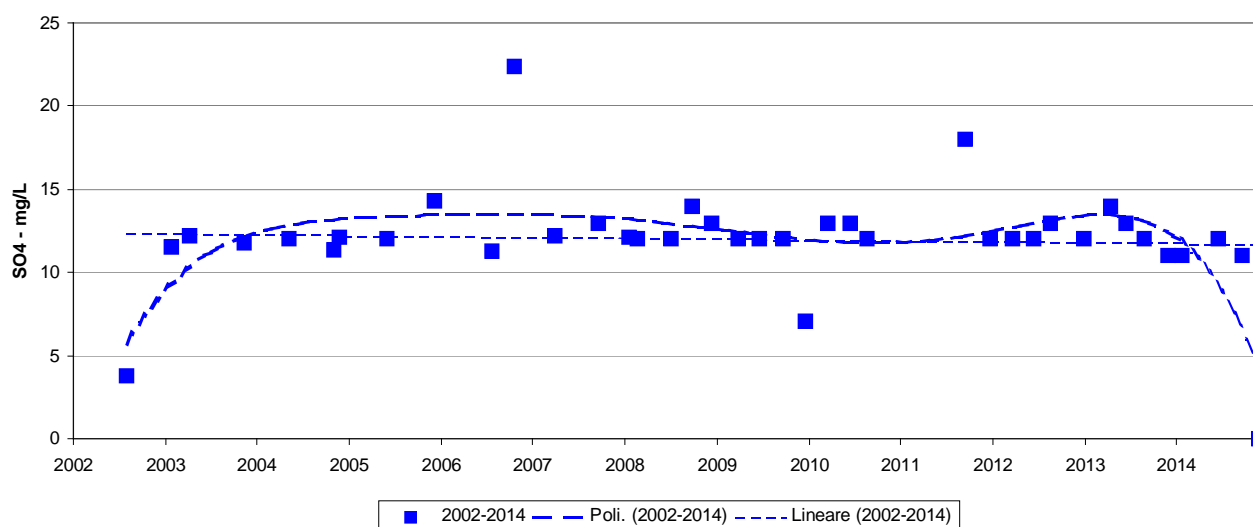


Figura 54- solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

Cloruri

La serie storica comprende 38 prelievi da Luglio 2002 a Dicembre 2014. La distribuzione non è normale con valore mediano di 6,2 mg/L e variabilità contenuta ($CV = 10,9\%$); il test di Rosner al 5% di significatività indica l'esistenza di due valori anomali, (3,6 mg/L e <1 mg/L). Senza tali valori, la distribuzione risulta normale.

Tabella 54

POZZO PIAN DE RENAI - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
31/07/02	7	24/09/09	6,5	NumObs	38
24/01/03	5,7	23/12/09	3,6*	Minimum	3,6
10/04/03	6,3	25/03/10	6,3	Maximum	7,5
11/11/03	5,7	23/06/10	6,4	Mean	6,155
06/05/04	6	24/08/10	6,7	Median	6,2
03/11/04	5,3	21/09/11	7,2	Variance	0,447
26/11/04	6,4	28/12/11	5,9	SD	0,669
01/06/05	5,8	29/03/12	5,8	MAD/0.675	0,445
07/12/05	6	21/06/12	5	Skewness	-1,254
25/07/06	6,2	23/08/12	6,4	Kurtosis	5,017
24/10/06	6,6	08/01/13	6	CV	0,109
03/04/07	5,9	24/04/13	7	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
20/09/07	5,9	20/06/13	6	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)**
22/01/08	6,2	03/09/13	6		
26/02/08	5,5	05/12/13	6		
08/07/08	6,2	29/01/14	6,4		
30/09/08	6,5	26/06/14	6,4		
18/12/08	7,2	29/09/14	6,1		
30/03/09	7,5	04/12/14	<1*		
24/06/09	6,3				

(*) Valore outlier (**) Test svolto con esclusione dei dati anomali

Assenza di Trend. L'andamento dei valori appare nel complesso stazionario, il test non parametrico di Mann Kendall non rivela alcun trend con $p = 0,172 > 0,05$. La statistica parametrica della regressione, fornisce probabilità ancora minori per il rifiuto dell'ipotesi nulla dell'assenza di trend con $p = 0,772$ che è $> 0,05$.

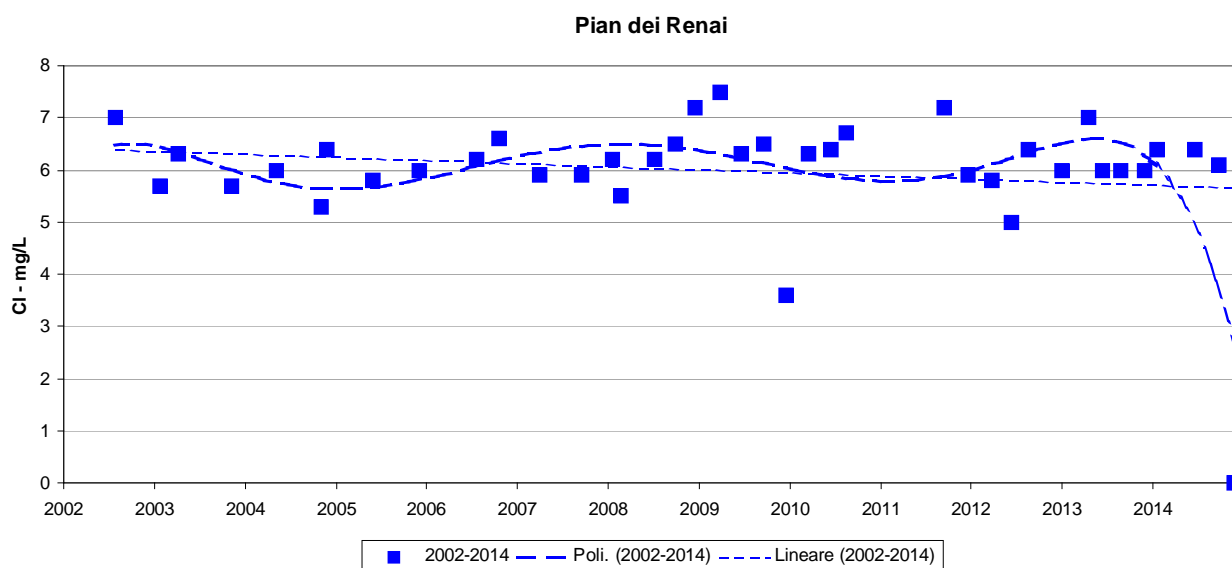


Figura 55– cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

4.10 MONITORAGGIO POZZO ACQUA GIALLA – ABBADIA SAN SALVATORE

Arsenico

La serie storica si compone di 42 campioni prelevati dal Giugno 2002 a Dicembre 2014; i dati non sono distribuiti normalmente, presentano un valore mediano di 26 µg/L e un'elevata variabilità (CV 74,2%), 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). 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	2002-2014
06/06/02	32,5	23/12/09	154*	NumObs	42
07/11/02	32	25/03/10	26	Minimum	18,6
10/04/03	30,2	23/06/10	26	Maximum	154
11/11/03	30,5	24/08/10	26	Mean	31,62
06/05/04	25,5	10/12/10	26	Median	26
03/11/04	28	23/03/11	110*	Variance	550,3
26/11/04	27,5	12/05/11	26	SD	23,46
01/06/05	35	21/09/11	25	MAD/0.675	2,965
07/12/05	26,5	15/12/11	24	Skewness	4,568
25/07/06	28,9	29/03/12	28	Kurtosis	21,21
24/10/06	30	21/06/12	28	CV	0,742
03/04/07	30	23/08/12	29	Outlier (Rosner)	SI
20/09/07	26	08/01/13	22	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI*)
22/01/08	28	24/04/13	25		
26/02/08	25	18/06/13	23		
08/07/08	18,6	03/09/13	25		
30/09/08	29	14/11/13	22		
18/12/08	28	29/01/14	23		
30/03/09	26	26/06/14	21		
24/06/09	25	29/09/14	25		
24/09/09	30	04/12/14	22		

(*) Valore outlier (**) Test svolto con esclusione dei dati anomali

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 $7,9 \times 10^{-6} < 0,05$. La statistica parametrica della regressione, verificata la normalità dei residui con l'esclusione dei valori outlier, conferma un trend in decremento $p < 0,05$.

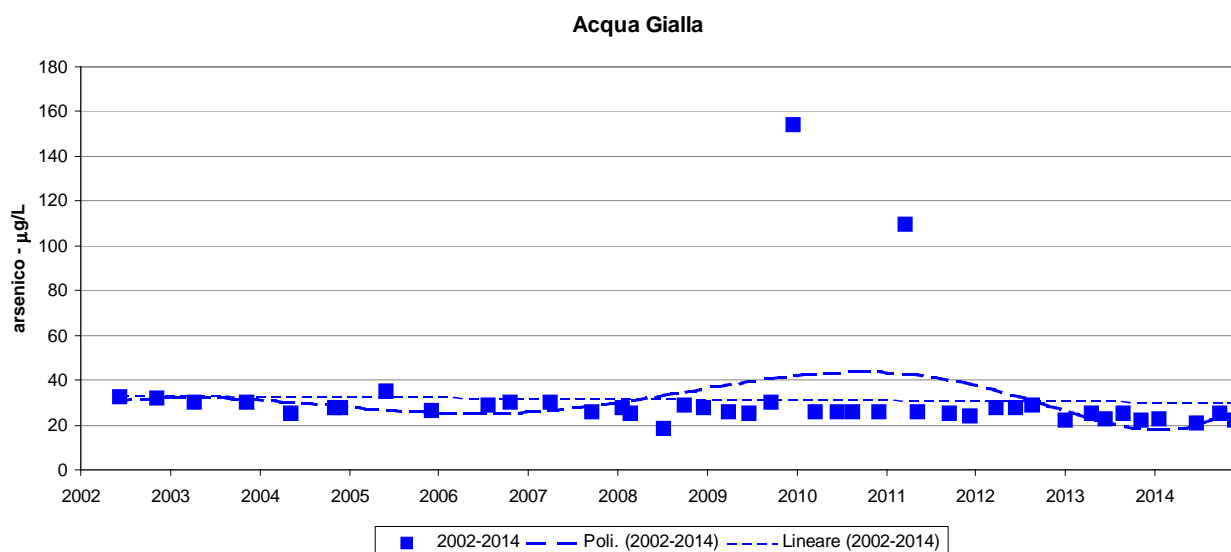


Figura 56- arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

Nel grafico precedente (Figura 56), 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.

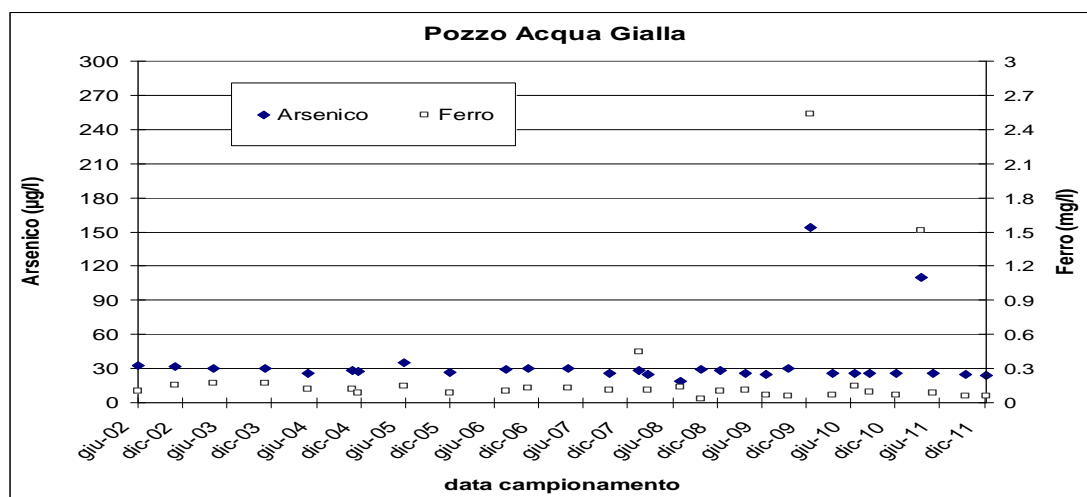


Figura 57– Pozzo Acqua Gialla, andamento dei valori di Arsenico e Ferro

Alla luce delle suddette valutazioni, si avvalora la correttezza dell'effettuazione di un'ulteriore elaborazione statistica scartando i due valori anomali (Figura 58) confermando un trend in diminuzione.

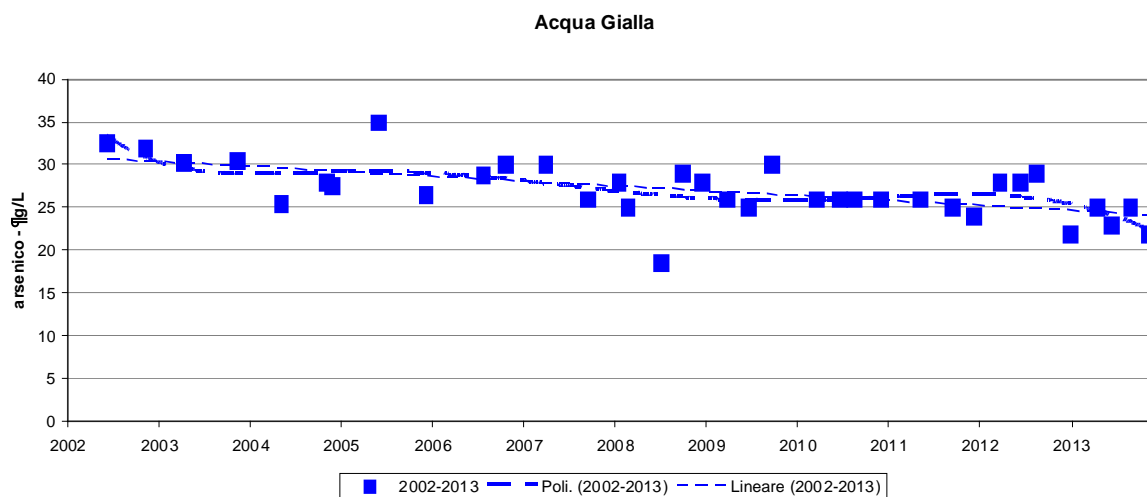


Figura 58 – Pozzo Acqua Gialla, andamento dei valori di arsenico dopo rimozione dei valori anomali e linee di tendenza.

Boro

La serie storica si compone di 32 prelievi compresi tra Novembre 2004 a Dicembre 2014. I dati sono distribuiti normalmente; presentano un valore medio di 55,3 $\mu\text{g/L}$ e un'elevata variabilità (CV 23,1 %). E' presente un valore outlier.

Tabella 56

POZZO ACQUA GIALLA – ABBADIA SAN SALVATORE					
Data	B $\mu\text{g/L}$	data	B $\mu\text{g/L}$	Statistica descrittiva	2004-2014
03/11/04	71	23/03/11	59	NumObs	32
24/10/06	60	12/05/11	30	Minimum	30
03/04/07	38	21/09/11	50	Maximum	100
20/09/07	50	15/12/11	70	Mean	55,31
22/01/08	63	29/03/12	< 100*	Median	53,5
26/02/08	61	21/06/12	50	Variance	162,6
30/09/08	44	23/08/12	50	SD	12,75
18/12/08	33	08/01/13	49	MAD/0.675	8,154
30/03/09	60	24/04/13	66	Skewness	1,125
24/06/09	48	18/06/13	54	Kurtosis	4,058
24/09/09	57	03/09/13	54	CV	0,231
23/12/09	65	14/11/13	50	Outlier (Rosner)	SI
25/03/10	57	29/01/14	51	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)**
23/06/10	72	26/06/14	48		
24/08/10	50	29/09/14	53		
10/12/10	57	04/12/14	50		

(*) Valore outlier (**) Test svolto con esclusione dei dati anomali

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, $p = 0,207 > 0,05$, non significativa, confermata anche dal test parametrico della regressione che verificata la normalità dei residui fornisce una $p = 0,762 > 0,05$. Non è possibile quindi rifiutare l'ipotesi nulla dell'assenza di trend.

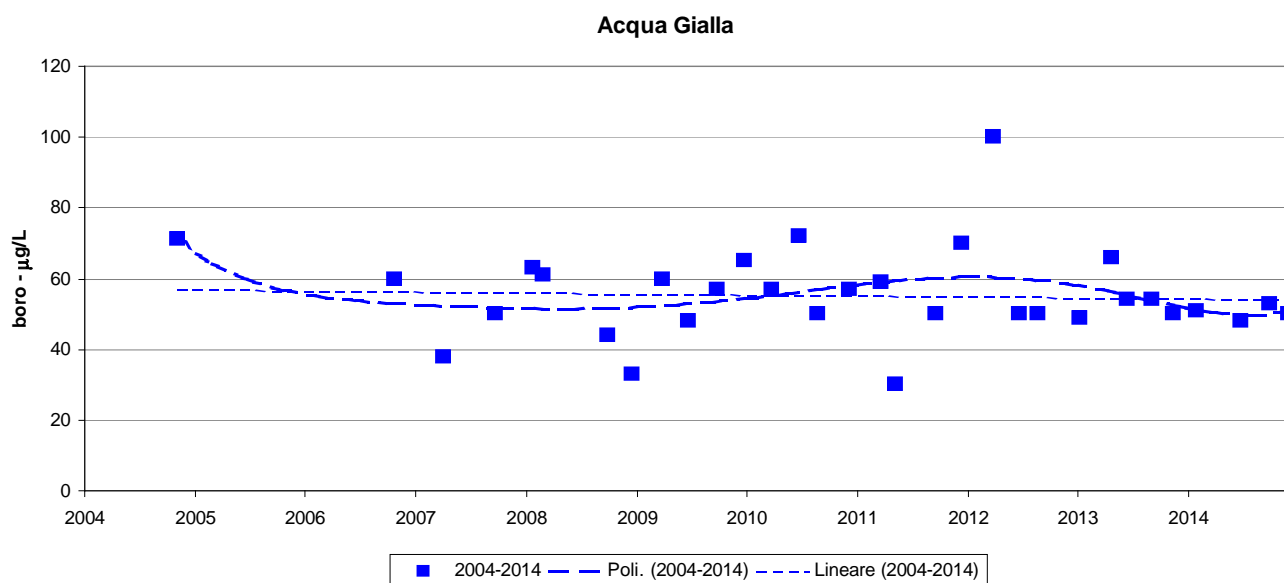


Figura 59- boro, andamento dei valori e linee di tendenza

Conducibilità

La serie storica si compone di 41 prelievi compresi tra Giugno 2002 e Dicembre 2014. I dati sono distribuiti normalmente e presentano un valore medio di 71,07 $\mu\text{S}/\text{cm}$, con un coefficiente di variazione del 7,6 %. Non sono presenti dati anomali.

Tabella 57

POZZO ACQUA GIALLA - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	Statistica descrittiva	2002-2014
06/06/02	66	25/03/10	80	NumObs	41
07/11/02	80	23/06/10	71	Minimum	59,2
10/04/03	72,1	24/08/10	74	Maximum	83,3
11/11/03	72,3	10/12/10	75	Mean	71,07
06/05/04	71,7	23/03/11	69	Median	71
26/11/04	72	12/05/11	79	Variance	29,18
01/06/05	70	21/09/11	69	SD	5,402
07/12/05	78	15/12/11	77	MAD/0.675	5,782
25/07/06	68	29/03/12	74	Skewness	-0,0375
24/10/06	69,3	21/06/12	70	Kurtosis	-0,0259
03/04/07	64,5	23/08/12	74	CV	0,076
20/09/07	69,6	08/01/13	75	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
22/01/08	67	24/04/13	66	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
26/02/08	83,3	18/06/13	71		
08/07/08	67	03/09/13	61		
30/09/08	64	14/11/13	67		
18/12/08	72	29/01/14	60,6		
30/03/09	73	26/06/14	59,2		
24/06/09	77	29/09/14	67,1		
24/09/09	71	04/12/14	71,1		
23/12/09	76				

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 $p = 0,102 > 0,05$, non significativa. Risultato confermato anche dal test parametrico di regressione che riporta una $p = 0,147 > 0,05$.

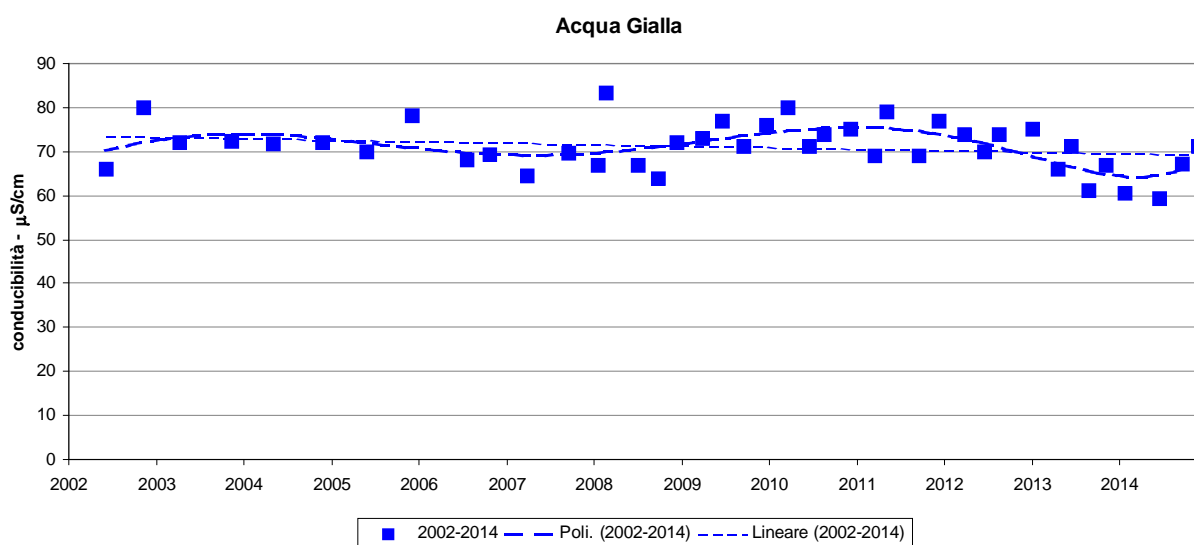


Figura 60- conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

pH

La serie storica si compone di 40 prelievi nel periodo che va da Novembre 2002 a Dicembre 2014. I dati non sono distribuiti normalmente; presentano una mediana di 6,7 ed una bassa variabilità (CV 4,8 %). Non sono presenti dati outlier.

Tabella 58

POZZO ACQUA GIALLA - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2014
07/11/02	7,3	25/03/10	6,6	NumObs	40
10/04/03	7,1	23/06/10	6,8	Minimum	6
11/11/03	6,8	24/08/10	6,9	Maximum	7,3
06/05/04	6,8	10/12/10	6,8	Mean	6,674
26/11/04	6,6	23/03/11	6,9	Median	6,7
01/06/05	6,5	12/05/11	6,7	Variance	0,102
07/12/05	6,8	21/09/11	7	SD	0,319
25/07/06	6,6	15/12/11	6,8	MAD/0.675	0,222
24/10/06	6,6	29/03/12	6,5	Skewness	-0,796
03/04/07	6,7	21/06/12	6,9	Kurtosis	0,569
20/09/07	7	23/08/12	6,6	CV	0,0478
22/01/08	6,9	08/01/13	6	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
26/02/08	7	24/04/13	6	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
08/07/08	6,7	18/06/13	6		
30/09/08	6,6	03/09/13	6		
08/07/08	6,7	14/11/13	6		
30/03/09	6,6	29/01/14	6,76		
24/06/09	6,8	26/06/14	6,93		
24/09/09	6,7	29/09/14	7,14		
23/12/09	6,6	04/12/14	6,42		

Trend in decremento. Nel periodo esaminato i risultati del test non parametrico di Mann Kendall, forniscono un $p = 0,0497 < 0,05$ evidenziando un trend in diminuzione fornite. Tale risultato è confermato dal test parametrico di regressione, con $p = 0,0094 < 0,05$.

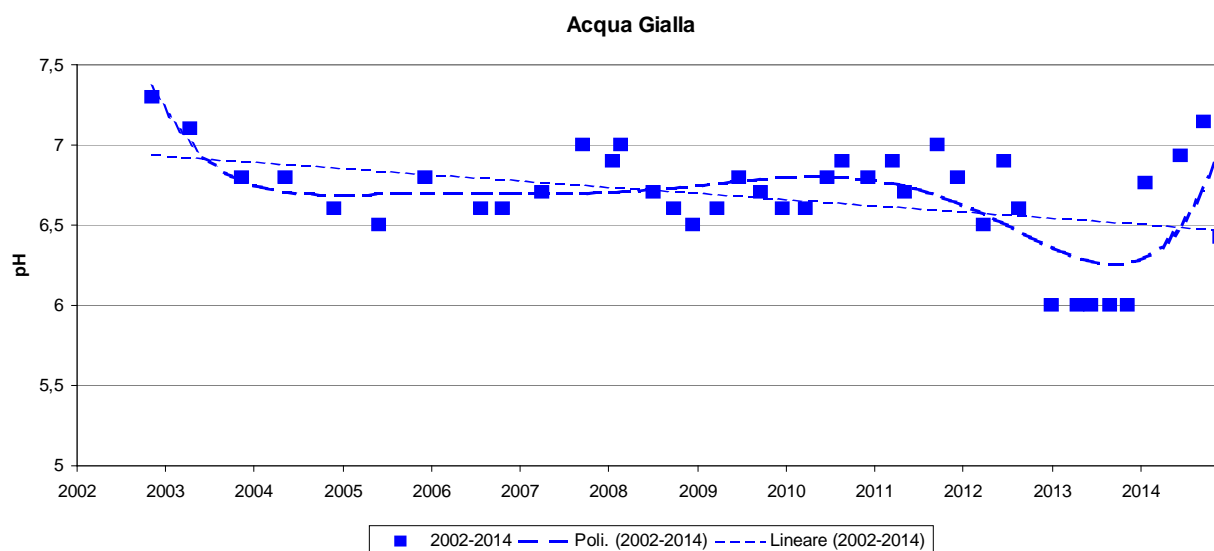


Figura 61– pH, andamento dei valori e linee di tendenza

Solfati

La serie storica è composta da 42 prelievi nel periodo dal giugno 2002 a dicembre 2014. I dati non sono distribuiti normalmente; presentano una mediana di 8,9 ed un'elevata variabilità (CV 46,5 %) influenzata in modo particolare dalla presenza di un valore anomalo (37 mg/L) riscontrato in data 21/09/2011. Con l'esclusione del valore outlier la distribuzione è normale.

Tabella 59

POZZO ACQUA GIALLA - ABBADIA SAN SALVATORE					
Data	SO4 mg/L	data	SO4 mg/L	Statistica descrittiva	2002-2014
06/06/02	9	23/12/09	9,4	NumObs	42
07/11/02	9,3	25/03/10	9,1	Minimum	7
10/04/03	9,3	23/06/10	9,2	Maximum	37
11/11/03	9,2	24/08/10	8,8	Mean	9,505
06/05/04	9,1	10/12/10	8,4	Median	8,9
03/11/04	8,1	23/03/11	8,8	Variance	19,53
26/11/04	9,4	12/05/11	8,9	SD	4,419
01/06/05	10,2	21/09/11	37*	MAD/0.675	0,741
07/12/05	11	15/12/11	8,3	Skewness	6,149
25/07/06	8,8	29/03/12	8,8	Kurtosis	39,09
24/10/06	8,9	21/06/12	8,6	CV	0,465
03/04/07	9,6	23/08/12	8,9	Outlier (Rosner)	SI
20/09/07	9,5	08/01/13	8	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)**
22/01/08	8,7	24/04/13	8		
26/02/08	8,4	18/06/13	8		
26/02/08	8,4	03/09/13	7		
26/02/08	8,4	14/11/13	7		
18/12/08	8,8	29/01/14	8,2		
30/03/09	9,4	26/06/14	7,9		
24/06/09	9,3	29/09/14	7,8		
24/09/09	10	04/12/14	7,7		

(*) Valore outlier (**) Test svolto con esclusione dei dati anomali

Trend in decremento. Il test non parametrico di Mann Kendall fornisce, un trend in decremento, con una $p = 9,8 \cdot 10^{-6} \ll 0,05$. Il trend è confermato anche con il test parametrico di regressione con una $p = 1,4 \cdot 10^{-5} \ll 0,05$

Acqua Gialla

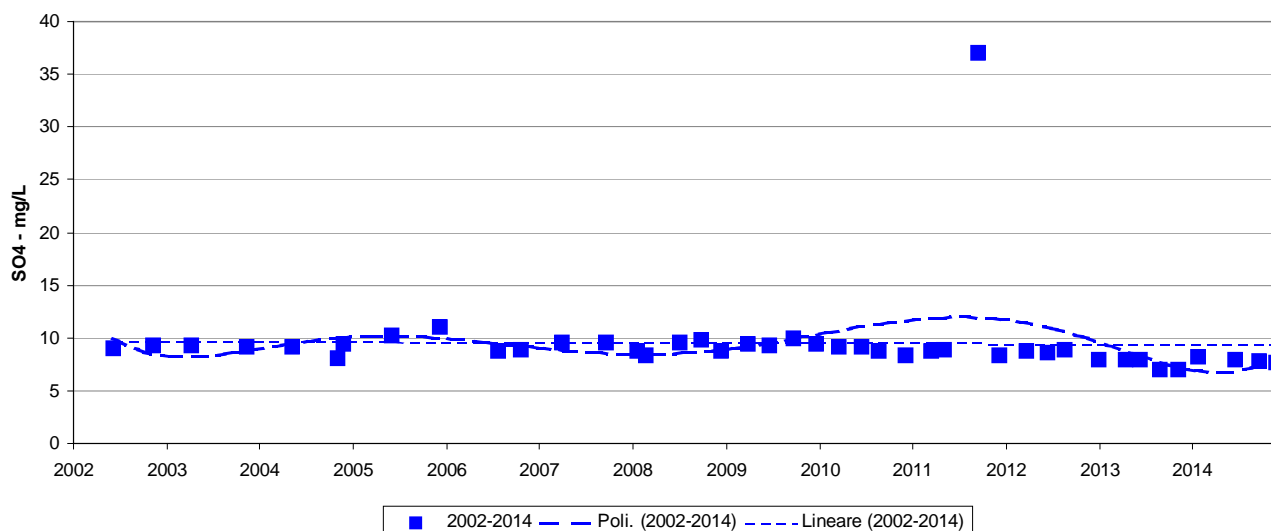


Figura 62– solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

Cloruri

La serie storica è composta da 42 prelievi nel periodo dal giugno 2002 a dicembre 2014. I dati non sono distribuiti normalmente; presentano una mediana di 5,4 e una variabilità CV del 10,4 %. 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	2002-2014
06/06/02	4,9	23/12/09	5,2	NumObs	42
07/11/02	5	25/03/10	6	Minimum	3,4
10/04/03	5,5	23/06/10	6,5	Maximum	7,2
11/11/03	5,1	24/08/10	5,5	Mean	5,407
06/05/04	5,3	10/12/10	5,4	Median	5,4
03/11/04	5	23/03/11	5,6	Variance	0,314
26/11/04	5,6	12/05/11	6,2	SD	0,56
01/06/05	5,2	21/09/11	5,1	MAD/0.675	0,371
07/12/05	5,2	15/12/11	5,2	Skewness	-0,0179
25/07/06	5,7	29/03/12	5,2	Kurtosis	5,231
24/10/06	3,4*	21/06/12	5,3	CV	0,104
03/04/07	5,4	23/08/12	5,6	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
20/09/07	5,2	08/01/13	5,3	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
22/01/08	5,5	24/04/13	5,5		
26/02/08	5,1	18/06/13	5,5		
08/07/08	5,5	03/09/13	5,2		
30/09/08	5,5	14/11/13	5,8		
18/12/08	6,3	29/01/14	5,5		
30/03/09	7,2*	26/06/14	5,7		
24/06/09	5,4	29/09/14	5,7		
24/09/09	5,9	04/12/14	5,5		

(*) Valore outlier

Assenza di Trend. La statistica non parametrica (test di Mann Kendall), non indica alcun trend $p = 0,209 > 0,05$. La statistica parametrica della regressione conferma il risultato anche non escludendo i due valori outlier e determinando una $p = 0,336 > 0,05$.

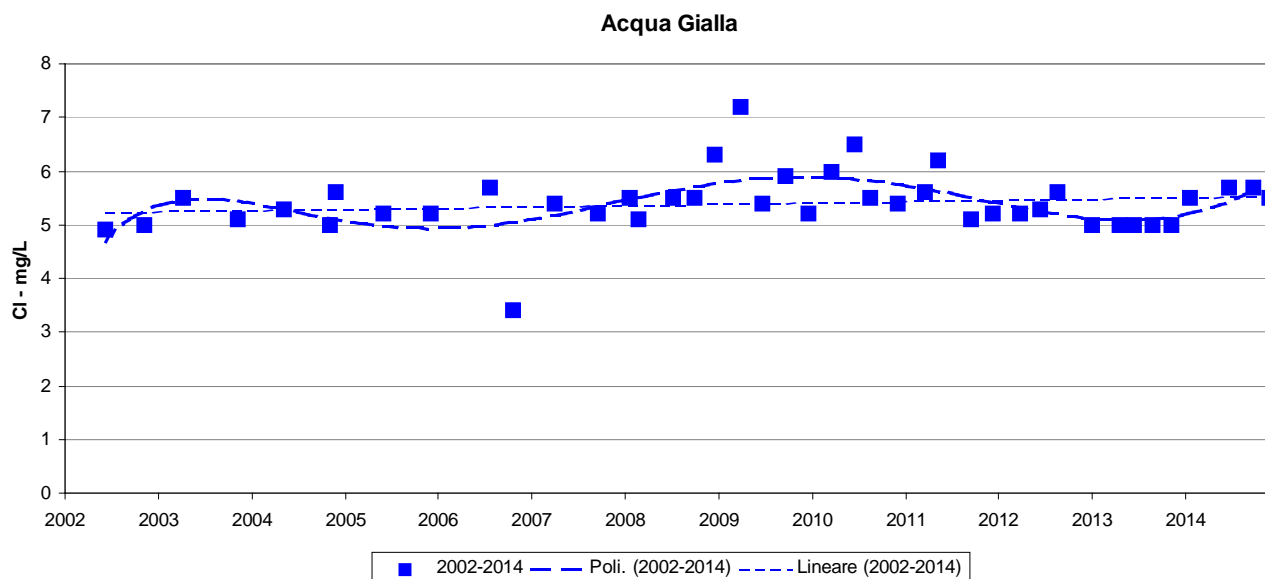


Figura 63 – cloruri, andamento dei valori con linee di tendenza

4.11 RAPPORTI TRA STATO CHIMICO E STATO QUANTITATIVO

Nelle tabelle sotto riportate sono indicati, in sintesi, gli esiti delle valutazioni statistiche sul periodo 2002-2014 messi al confronto con il precedente periodo attraverso le diverse campiture celle (giallo = incremento nel periodo 2002-2012, neutro = stazionario, celeste = decremento periodo 2002-2012).

Tabella:61a Versante grossetano – ANNO 2002-2014

parametro	Andamento sorgenti versante grossetano				
	Sorgente Galleria Bassa	Sorgente Galleria Alta	Sorgente Ente	Sorgente Burlana	Sorgente Crognolo
Arsenico	stazionario	decremento	decremento	decremento	stazionario
Boro	stazionario	decremento	stazionario	decremento	stazionario
Conducibilità	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	decremento
pH	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario
Solfati	incremento	incremento	decremento	incremento	stazionario
Cloruri	incremento	incremento	stazionario	incremento	stazionario

Tabella:61b Versante senese – ANNO 2002-2014

parametro	Andamento sorgenti e pozzi versante senese				
	Sorgente Galleria Drenante	Sorgente Vena Vecchia	Sorgente Ermicciolo	Pozzo Pian dei Renai	Pozzo Acqua Gialla
Arsenico	stazionario	decremento	decremento	stazionario	decremento
Boro	stazionario	stazionario	decremento	stazionario	stazionario
Conducibilità	decremento	stazionario	decremento	stazionario	stazionario
pH	incremento	stazionario	decremento	decremento	decremento
Solfati	decremento	decremento	decremento	stazionario	decremento
Cloruri	stazionario	incremento	incremento	stazionario	stazionario

Si evidenzia quanto segue.

Per il parametro **arsenico**, nell'elaborazione al 2012, si registrava una tendenza al decremento su tre stazioni (Ente, Burlana, Acqua gialla). L'elaborazione al 2014 ha confermato suddette tendenze e, in più, registra altre tre stazioni con tendenza al decremento (Vena Vecchia, Ermicciolo, Galleria Alta).

Anche per il **boro**, la nuova elaborazione dimostra una generale tendenza al decremento con due nuove stazioni rispetto al periodo precedente (Galleria Alta e Ermicciolo).

Il parametro **conducibilità** era pressoché stazionario nel periodo precedente, con una sola stazione in decremento (Crognolo), che si conferma, ed a cui se ne aggiungono due sul versante senese (Galleria drenante, Ermicciolo).

Per il **pH**, le tendenze sono più contrastate. Si confermano i trend in incremento su Galleria Drenante e decremento ad Ermicciolo mentre due stazioni che risultavano in stato stazionario nell'elaborazione al 2012 (Pian dei Renai, Acqua gialla) sono adesso in decremento. Viceversa due stazioni, Ente e Crognolo, in decremento al 2012 sono stazionarie al 2014.

Riguardo ai **solfati**, sembra apprezzarsi un diverso comportamento tra versante senese e grossetano. Nel grossetano il decremento su Ente si conferma, ma si accompagna a tre nuovi incrementi (Galleria Bassa, Galleria Alta, Burlana). Nel senese si conferma il decremento su Ermicciolo, l'incremento su Pian dei Renai passa a stazionario e si aggiungono ben tre nuovi decrementi (Galleria Drenante, Vena Vecchia, Acqua Gialla).

Per il parametro **cloruri**, si osserva una tendenza simile tra i due versanti, si confermano nel grossetano gli incrementi su Galleria Bassa ed Alta cui si aggiunge quello su Burlana, mentre l'incremento di Ente passa a stazionario. Nel senese si confermano gli incrementi su vena Vecchia ed Ermicciolo mentre si annulla quello su Acqua Gialla.

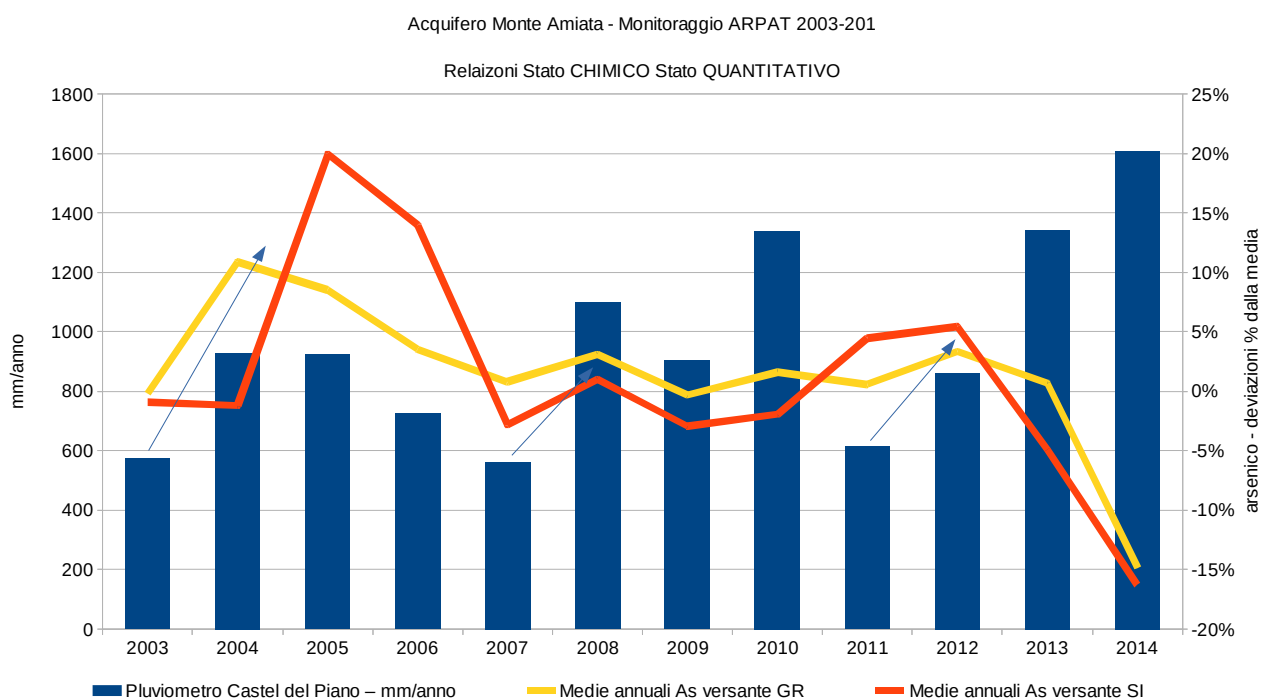
I termini ancora più sintetici si sono osservati

- sul versante grossetano, due nuovi decrementi ed un passaggio da incremento a stazionario a fronte di quattro nuovi incrementi ed un passaggio da decremento a stazionario, dunque tre segnali di diminuzione (-) a fronte di cinque in aumento (+)
- sul versante senese ben dieci nuovi decrementi oltre a e due passaggi da incremento a stazionario, dunque con 12 segnali esclusivamente in diminuzione (-).

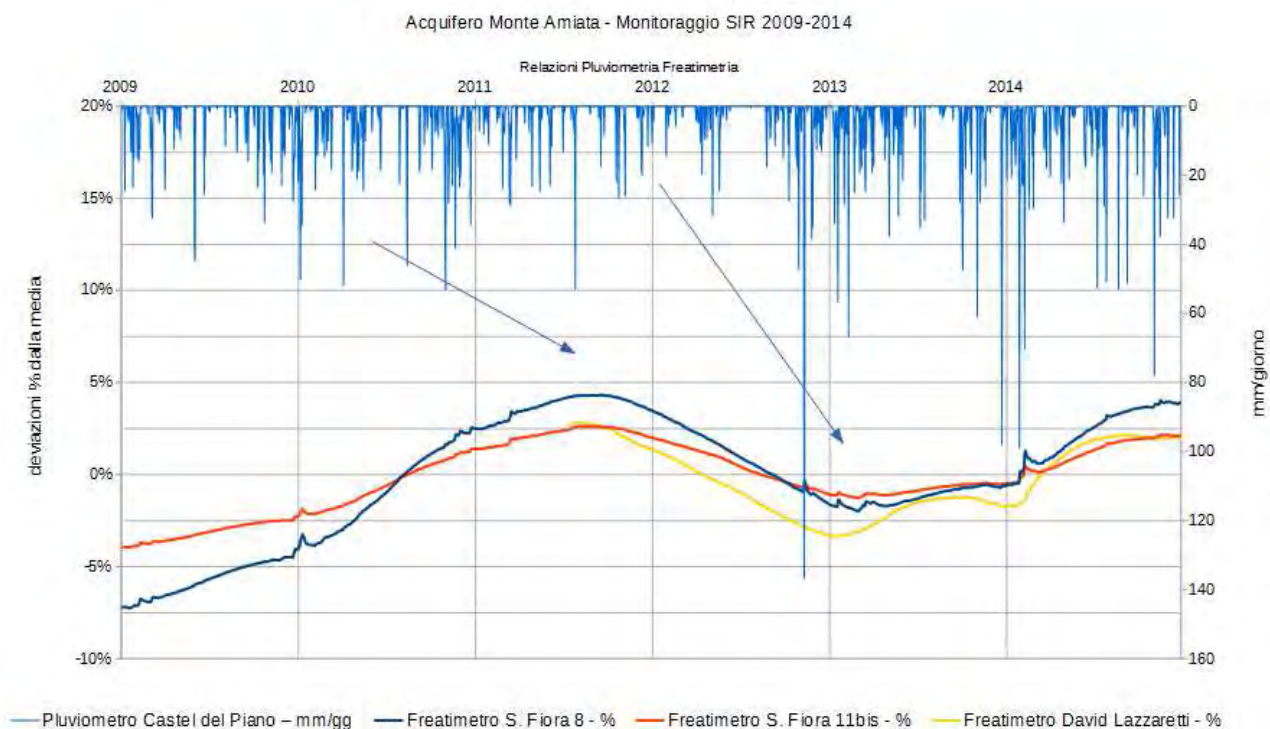
Maggiori segnali di diminuzione sul versante senese rispetto al grossetano, pertanto, ma in tutti i casi sono stati su ambedue simili i comportamenti di arsenico e boro, in generale diminuzione, e dei cloruri, all'opposto in incremento. Una differenza tra i due versanti appare per i solfati, in incremento sul grossetano ed in decremento su quello senese.

Nel precedente rapporto si era osservato un distinto “picco” di arricchimento nell'anno 2005, per il quale si era avanzata l'ipotesi di una sua relazione con il periodo di depressione piezometrica e riduzione delle portate delle sorgenti seguito al triennio di forte deficit idrico culminato nel 2003.

Nella figura seguente è riportato un analogo diagramma elaborato sul periodo 2003-2014, questa volta distintamente per le sorgenti del versante senese e grossetano. Le frecce indicate nel grafico sembrano confermare l'ipotesi di uno sfasamento di 1-2 anni per tre massimi di arsenico (2004-2005, 2008, 2012) che seguono tre minimi pluviometrici (2003, 2007, 2011).



Lo stesso intervallo si apprezza anche nel confronto diretto tra pluviometrie e freatimetrie riportato nel grafico seguente con gli andamenti piezometrici ricalcolati, per facilità di lettura e come le concentrazioni di arsenico, come deviazione percentuale dalla media del periodo.



Anche in questo caso e sebbene in un periodo più limitato di osservazione, le due frecce suggeriscono una corrispondenza tra massimo e minimo freaticometrico, 2011 ed inizio 2013 rispettivamente con le precedenti fasi umide del 2010 e asciutte del 2012.

5 CONCLUSIONI

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, e a partire da tale anno sono state utilizzate metodologie standardizzate successivamente accreditate. Si confermano le considerazioni già riportate nel precedente report che suggeriscono di limitare ai soli dati raccolti nell'ambito del monitoraggio regionale, a partire dall'anno 2002 le valutazioni sugli andamenti nelle concentrazioni di arsenico come di altri parametri.

I risultati del monitoraggio chimico e chimico-fisico delle sorgenti e pozzi sottoposti a controllo, riguardo al periodo 2002-2012, sono stati dunque elaborati con procedura statistica al fine di evidenziare, in maniera oggettiva, la presenza di generali andamenti monotonic (stazionario/incremento/decremento).

I risultati hanno evidenziato, negli ultimi due anni, una generale e decisa riduzione delle concentrazioni di arsenico e boro sui due versanti, mentre per i cloruri si confermano in generale gli incrementi già osservati. Una differenza tra i due versanti appare per i solfati, in incremento sul grossetano e in decremento su quello senese.

L'ipotesi di una stretta relazione tra arricchimenti in arsenico ed episodi di deficit idrico, sembra confermarsi, almeno qualitativamente. In una nuova rappresentazione del periodo 2003-2014, tre massimi di arsenico (2004-2005, 2008, 2012) seguono, con uno sfasamento di 1-2 anni, tre precedenti minimi pluviometrici (2003, 2007, 2011) .

Si osserva che lo sfasamento di 1-2 anni tra ricarica e deflussi sotterranei, è adesso apprezzabile anche nel monitoraggio freaticometrico, disponibile dal 2009.

Per il pur debole incremento dei cloruri, in termini di significatività statistica, con l'ulteriore recupero piezometrico nel periodo 2013-2014, l'ipotesi più plausibile, al momento, appare sempre quella legata ad incremento dei tempi di residenza con l'aumento dei volumi saturi invasati.

Data: 06/07/2015

Stesura

Dott. Luca Sbrilli

Dott. Stefano Menichetti

Responsabile della stesura

Dott. Ivano Gartner (*)

(*) *“Documento informatico sottoscritto con firma digitale ai sensi del D.Lgs 82/2005. L'originale informatico è stato predisposto e conservato presso ARPAT in conformità alle regole tecniche di cui all'art. 71 del D.Lgs 82/2005. Nella copia analogica la sottoscrizione con firma autografa è sostituita dall'indicazione a stampa del nominativo del soggetto responsabile secondo le disposizioni di cui all'art. 3 del D.Lgs 39/1993.”*