



**ARPAT**

Agenzia regionale  
per la protezione ambientale  
della Toscana

# Acquifero del Monte Amiata

**Monitoraggio ARPAT anni 2003 – 2015**

Valutazioni statistiche per i parametri:  
Arsenico, Boro, Conducibilità, pH, Solfati, Cloruri



Regione Toscana



# Acquifero del Monte Amiata

**MONITORAGGIO ARPAT ANNI 2003 – 2015**

Valutazioni statistiche per i parametri:  
Arsenico, Boro, Conducibilità, pH, Solfati, Cloruri

**Maggio 2016**

**INSIEME PER UN FUTURO SOSTENIBILE**



## **Acquifero del Monte Amiata**

**Monitoraggio ARPAT anni 2003 - 2015**

### *Autori:*

Luca Sbrilli - ARPAT, Settore Geotermia

Stefano Menichetti - ARPAT, Direzione generale

### *Collaboratori:*

*Gli operatori dei Dipartimenti ARPAT di Grosseto e Siena, del Settore Laboratorio dell'Area Vasta Sud di ARPAT e gli altri operatori ARPAT che hanno assicurato i sopralluoghi, i prelievi, le misure in campo, le analisi di laboratorio e il supporto conoscitivo.*

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

© ARPAT 2016

Regione Toscana



# Sommario

<b>0</b>	<b>SINTESI</b> .....	<b>5</b>
<b>1</b>	<b><u>INTRODUZIONE</u></b> .....	<b>8</b>
<b>2</b>	<b><u>METODI ANALITICI UTILIZZATI</u></b> .....	<b>9</b>
<b>3</b>	<b><u>METODOLOGIA STATISTICA</u></b> .....	<b>12</b>
<b>4</b>	<b><u>RISULTATI</u></b> .....	<b>13</b>
<b>4.1</b>	<b><u>MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA BASSA – SANTA FIORA</u></b> .....	<b>13</b>
<b>4.2</b>	<b><u>MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA</u></b> .....	<b>19</b>
<b>4.3</b>	<b><u>MONITORAGGIO SORGENTE ENTE – ARCIDOSSO</u></b> .....	<b>25</b>
<b>4.4</b>	<b><u>MONITORAGGIO SORGENTE BURLANA - SEGGIANO</u></b> .....	<b>31</b>
<b>4.5</b>	<b><u>MONITORAGGIO SORGENTE CROGNOLO – CASTEL DEL PIANO</u></b> .....	<b>37</b>
<b>4.6</b>	<b><u>MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA DRENANTE – PIANCASTAGNAIO</u></b> .....	<b>43</b>
<b>4.7</b>	<b><u>MONITORAGGIO SORGENTE VENA VECCHIA – PIANCASTAGNAIO</u></b> .....	<b>49</b>
<b>4.8</b>	<b><u>MONITORAGGIO SORGENTE ERMICCILO – CASTIGLION D’ORCIA</u></b> .....	<b>55</b>
<b>4.9</b>	<b><u>MONITORAGGIO POZZO PIAN DEI RENAI – ABBADIA SAN SALVATORE</u></b> .....	<b>61</b>
<b>4.10</b>	<b><u>MONITORAGGIO POZZO ACQUA GIALLA – ABBADIA SAN SALVATORE</u></b> .....	<b>68</b>
<b>4.11</b>	<b><u>RAPPORTI TRA STATO CHIMICO E STATO QUANTITATIVO</u></b> .....	<b>75</b>
<b>5</b>	<b><u>CONCLUSIONI</u></b> .....	<b>79</b>
	<b>APPENDICE - QUADRO DI SINTESI</b> .....	<b>78</b>

## 0 - Sintesi

Il rapporto riferisce sui risultati del monitoraggio anno 2015, condotto su 10 emergenze dell'acquifero vulcanitico del Monte Amiata; contestualmente è stata aggiornata l'analisi statistica dei trend (tendenze) già oggetto di elaborazione per il periodo 2002-2014, ai cui risultati si rimanda alla relazione anno 2014. Anche per il 2015, i dati ottenuti sono stati elaborati con le medesime indagini statistiche utilizzate nel 2014, per definire gli andamenti nel tempo di elementi, composti e parametri chimico-fisici ritenuti di interesse al fine di 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 comprese le elaborazioni dei dati medesimi.

A partire dal 2002, sono state applicate metodologie standardizzate, successivamente accreditate, che, rispetto al periodo precedente, hanno sicuramente migliorato le prestazioni analitiche e la precisione dei risultati finali; questo miglioramento è evidente osservando la ridotta dispersione dei dati in numerosi grafici dove sono riportati gli andamenti dei diversi parametri.

Dopo una ampia e approfondita analisi di cui si dà conto nell'introduzione del rapporto, è stato ritenuto fosse maggiormente rigoroso ottenere valutazioni attendibili sui vari parametri tramite l'adozione di metodologie statistiche appropriate, soltanto a partire dai dati raccolti nell'ambito del monitoraggio regionale, ovvero a partire dall'anno 2002, in quanto i dati ottenuti con procedure di prelievo e di analisi dei campioni molto diverse, sono difficilmente confrontabili.

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

I risultati aggiornati con i dati 2015, hanno oggettivamente evidenziato, negli ultimi due anni, una tendenza alla diminuzione del parametro "Arsenico" mentre il "Boro" registra, nel 2015, un arresto della tendenza al decremento con l'evidenza di un generale stato di tipo stazionario per tutte le stazioni di controllo. Per i "Cloruri", si conferma, sempre per entrambi i versanti, una generale tendenza all'incremento, seppure di modesta entità. L'ipotesi più plausibile per spiegare il debole incremento dei cloruri, continua ad essere legata a un incremento dei tempi di residenza con aumento dei volumi saturi invasati.

Invece, riguardo il parametro "Solfati", si registra una differenza sui due versanti, con un incremento nel versante grossetano e un decremento in quello senese.

Il raffronto dei dati di monitoraggio chimico e quantitativo conduce a 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 presente 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, la piovosità, capaci di determinare gli andamenti dei parametri presi in esame.

Il presente lavoro risulta quindi un aggiornamento con i dati ricavati durante la campagna di monitoraggio relativa nell'anno 2015. I valori per ogni parametro chimico di ogni singola sorgente, inseriti nell'arco temporale storicizzato, hanno determinato talvolta una modifica dei trend rilevati nel periodo 2002-2014.

Nelle sottostanti tabelle sono riepilogati i risultati, in termini di analisi di tendenza, relativi all'aggiornamento al 2015 e messe a confronto con le tendenze registrate nel 2014.

### Versante grossetano – PERIODO 2002-2015

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

### Versante grossetano – PERIODO 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 – PERIODO 2002-2015

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	stazionario	stazionario	stazionario
Conducibilità	decremento	stazionario	decremento	stazionario	decremento
pH	incremento	stazionario	decremento	decremento	stazionario
Solfati	decremento	decremento	decremento	stazionario	decremento
Cloruri	stazionario	stazionario	incremento	stazionario	stazionario

### Versante senese – PERIODO 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

I risultati evidenziano le seguenti variazioni di tendenza.

**Arsenico.** Tendenza al decremento per 6 stazioni e stato stazionario per le restanti 4 stazioni. Rispetto al 2014, la sorgente Galleria Alta passa, da una tendenza al decremento nel 2014, a uno stato di situazione stazionaria nel 2015. La Sorgente Crognolo passa da uno stato stazionario a una tendenza al decremento. I valori di concentrazione registrati, sono in linea con i dati precedenti.

**Boro.** Nel 2015 si passa da uno stato di decremento in 3 stazioni (Galleria Alta, Burlana, Ermicciolo) relativo al 2014, a uno stato stazionario su tutte le stazioni. I valori di concentrazione registrati, sono in linea con i dati precedenti.

**Conducibilità.** Nel 2014, il paramentro era in decremento su 3 stazioni (Crognolo, Galleria Drenante, Ermicciolo); nel 2015 sono confermate queste tendenze. In più, a queste, si aggiungono Galleria Bassa, Galleria Alta e Acqua Gialla, per cui, nel 2015, le stazioni in decremento sono 6. I valori misurati, sono in linea con i dati precedenti.

**pH.** Le elaborazioni del 2014 registravano uno stato stazionario per le sorgenti del versante grossetano, mentre, nel versante senese si registrava una tendenza all'incremento per Galleria Drenante e una tendenza al decremento per Ermicciolo, Pian dei Renai e Acqua Gialla. I dati 2015 confermano le tendenze al 2014, eccetto Acqua Gialla che da una tendenza al decremento passa a uno stato stazionario. I valori misurati, sono in linea con i dati precedenti.

**Solfati.** Nel 2014 i solfati registravano una tendenza all'incremento su 3 stazioni del versante grossetano, Galleria Bassa, Galleria Alta, Burlana e un decremento su 4 stazioni (Ente, Galleria Drenante, Vena Vecchia, Ermicciolo). Con i dati 2015, solo la stazione Galleria Alta conferma la tendenza all'incremento, mentre i solfati risultano in decremento nelle stazioni: Ente, Crognolo, Galleria Drenante, Vena Vecchia, Ermicciolo e Acqua Gialla. I valori di concentrazione registrati, sono in linea con i dati precedenti.

**Cloruri.** Nel 2014 i cloruri registravano una tendenza all'incremento su 5 stazioni (Galleria Bassa, Galleria Alta, Burlana, Vena Vecchia, Ermicciolo), mentre nelle altre stazioni risultavano in stato stazionario. Con dati 2015 sono confermate, per 5 stazioni su 10, le tendenze all'incremento registrate al 2014 (Crognolo passa da uno stato stazionario e una tendenza all'incremento; Vena Vecchia passa da una tendenza all'incremento a uno stato stazionario). I valori di concentrazione registrati, sono in linea con i dati precedenti.

Nel successivo Capitolo 4.11 sono approfondite le tematiche soprariportate.

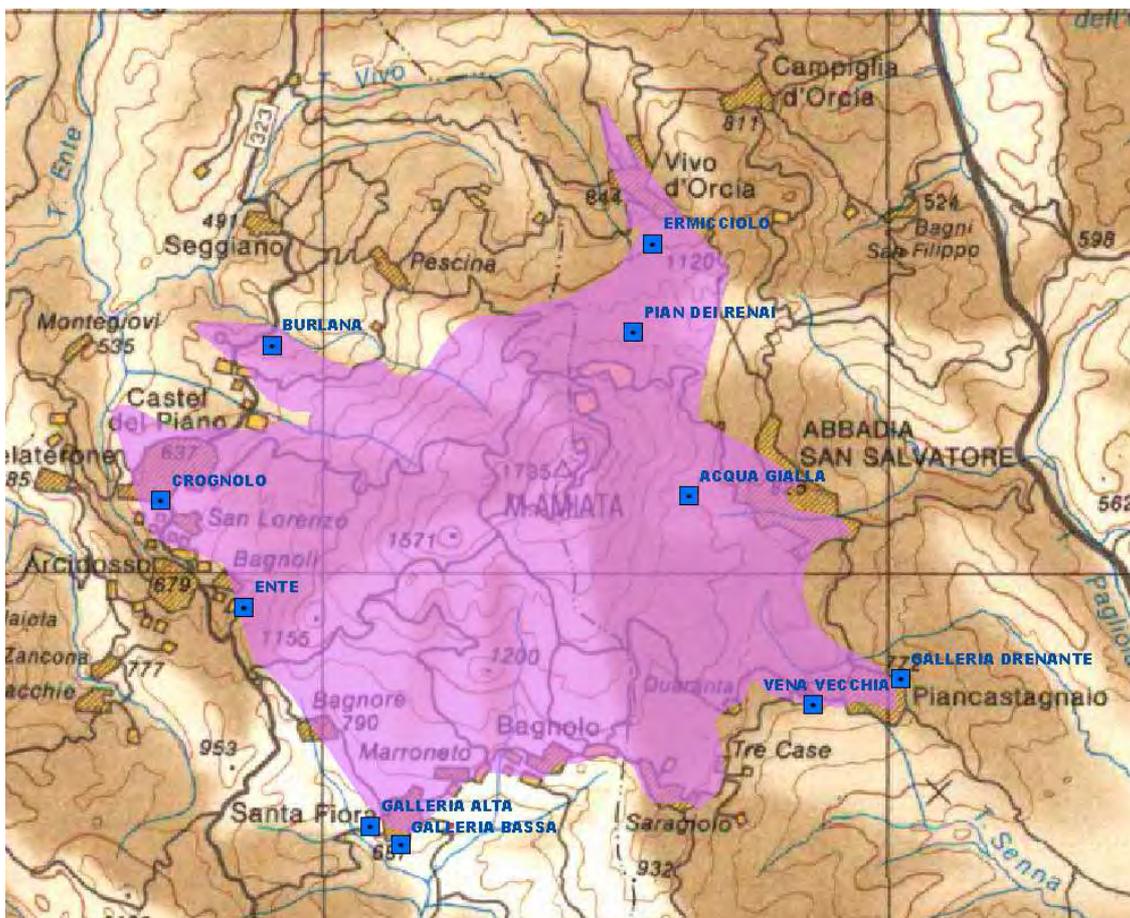
**I valori registrati nel 2015 per i parametri oggetto del monitoraggio, non dimostrano variazioni significative dello stato chimico qualitativo delle sorgenti monitorate.**

## 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 ARPAT<sup>1</sup> (2014), 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 amiata, 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 - MAT<sup>2</sup>



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

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

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

## 2 Metodi analitici utilizzati

Le determinazioni analitiche relative alle acque di sorgente 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 (mantenedolo fino al 2010). Dal 2010 al 2014, 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. Dal 2104 ad oggi, la tutte le analisi, compresa la determinazione dei metalli, vengono eseguite dal laboratorio AVS 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.

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

<b>ARSENICO</b>	
Sorgenti versante grossetano	Pozzi e sorgenti versante senese
<p><b><u>Dipartimento di Grosseto.</u></b> 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: <math>\pm 0,25 \mu\text{g/L}</math>. Limite di rilevabilità: <math>0,2 \mu\text{g/L}</math></p> <p><b><u>Laboratorio di Pisa dal 2010.</u></b> metodo accreditato SINAL - 17025 APHA Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 21<sup>st</sup> ed 2005, 3120 Tecnica ICP-MS Incertezza estesa al valore di <math>10 \mu\text{g/l}</math> è <math>1\mu\text{g/L}</math> Limite di quantificazione: <math>1 \mu\text{g/L}</math></p> <p><b><u>Laboratorio di Siena dal 2014</u></b> Metodo UNI EN ISO 17294-2:2005 Tecnica ICP-MS Incertezza estesa al 20% Limite di quantificazione: <math>1 \mu\text{g/L}</math></p>	<p><b><u>Dipartimento di Siena</u></b> Fino al 2006: Metodo di prova RAPPORTI ISTISAN 00/14 – metodo spettrofotometrico di AAS con atomizzazione elettrotermica. Incertezza estesa: <math>\pm 15,8\%</math> in tutto il campo di misura Limite di rilevabilità: <math>4 \mu\text{g/L}</math> Accreditato SINAL dal 2002.</p> <p>Dal 2007 al 2010 la determinazione è stata effettuata presso il Dipartimento ARPAT di Grosseto, successivamente dal Dipartimento di Pisa.</p> <p><b><u>Laboratorio di Siena dal 2014</u></b> Metodo UNI EN ISO 17294-2:2005 Tecnica ICP-MS Incertezza estesa al 20% Limite di quantificazione: <math>1 \mu\text{g/L}</math></p>

<b>BORO</b>	
Sorgenti versante grossetano	Pozzi e sorgenti versante senese
<p><b><u>Dipartimento di Grosseto.</u></b>            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: <math>\pm 5 \mu\text{g/L}</math>.            Limite di rilevabilità: <math>2 \mu\text{g/L}</math></p> <p><b><u>Laboratorio di Pisa dal 2010.</u></b>            metodo APHA Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 21<sup>st</sup> ed 2005, 3120            Incertezza estesa al valore di <math>1000\mu\text{g/l}</math> è <math>141 \mu\text{g/L}</math>            Limite quantificazione: <math>10 \mu\text{g/L}</math></p> <p><b><u>Laboratorio di Siena dal 2014.</u></b>            Metodo UNI EN ISO 17294-2:2005            Tecnica ICP-MS            Incertezza estesa al 20%            Limite di quantificazione: <math>20 \mu\text{g/L}</math></p>	<p>Fino al 2010 la determinazione è stata effettuata presso il Dipartimento ARPAT di Grosseto, successivamente dal Dipartimento di Pisa.</p> <p><b><u>Laboratorio di Siena dal 2014.</u></b>            Metodo UNI EN ISO 17294-2:2005            Tecnica ICP-MS            Incertezza estesa al 20%            Limite di quantificazione: <math>20 \mu\text{g/L}</math></p>

<b>CONDUCIBILITÀ</b>	
Sorgenti versante grossetano	Pozzi e sorgenti versante senese
<p><b><u>Laboratorio di Grosseto.</u></b>            Dal 2005 al 2010 metodo Accreditato SINAL UNI EN            Metodo di analisi UNI EN 27888:1995; determinazione della conducibilità elettrica.            Incertezza al valor medio: <math>\pm 14,8 \mu\text{S/cm}</math>.            Dal 2010 al 2011 in conformità al metodo precedente in assenza di accreditamento.            Dal 2011 presso il dipartimento di Siena            Dal 2015 eseguita dagli operatori in campo con metodo APAT CNR IRSA 29/2003 met. 2030</p>	<p><b><u>Laboratorio di Siena</u></b>            Metodo di prova UNI EN 27888:1995; determinazione della conducibilità elettrica.            Incertezza estesa: <math>\pm 13\%</math> in tutto il campo di misura.            Accreditato SINAL dal 2002.</p> <p>Dal 2015 eseguita dagli operatori in campo con metodo APAT CNR IRSA 29/2003 met. 2030</p>

<b>pH</b>	
Sorgenti versante grossetano	Pozzi e sorgenti versante senese
<p><b><u>Laboratorio di Grosseto.</u></b>            Dal 2005 al 2010 metodo Accreditato SINAL APAT CNR IRSA 2060; Determinazione del pH Metodo potenziometrico.            Incertezza al valor medio: <math>\pm 0,2</math>.            Dal 2010 a tutt'oggi in conformità al metodo precedente in assenza di accreditamento.            Dal 2015 eseguita dagli operatori in campo con metodo APAT CNR IRSA 29/2003 met. 2060</p>	<p><b><u>Laboratorio di Siena</u></b>            Metodo di prova UNI 10501; Determinazione del pH - Metodo potenziometrico.            Incertezza estesa: <math>\pm 0,3</math> unità di pH in tutto il campo di misura.            Accreditato SINAL dal 2002.</p> <p>Dal 2015 eseguita dagli operatori in campo con metodo APAT CNR IRSA 29/2003 met. 2060</p>

<b>SOLFATI</b>	
Sorgenti versante grossetano	Pozzi e sorgenti versante senese
<p><b><u>Laboratorio di Grosseto.</u></b>  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: <math>\pm 1</math> mg/L.  Limite di rivelabilità: 1 mg/L  Dal 2011 presso il dipartimento di Siena</p>	<p><b><u>Laboratorio di Siena</u></b>  Fino al 2003:  Metodo di prova IRSA CNR ISSN 1125-2464 (2000) - determinazione di anioni mediante cromatografia ionica.  Incertezza estesa: <math>\pm 4\%</math> 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: <math>\pm 0,091C</math>  Limite di determinazione: 2,0 mg/L  Accreditato SINAL dal 2004.</p>

<b>CLORURI</b>	
Sorgenti versante grossetano	Pozzi e sorgenti versante senese
<p><b><u>Laboratorio di Grosseto.</u></b>  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: <math>\pm 1</math> mg/L.  Limite di rivelabilità: 1 mg/L  Dal 2011 presso il dipartimento di Siena</p>	<p><b><u>Laboratorio di Siena</u></b>  Fino al 2003:  Metodo di prova IRSA CNR ISSN 1125-2464 (2000) - determinazione di anioni mediante cromatografia ionica.  Incertezza estesa: <math>\pm 6\%</math> 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: <math>\pm 0,082C</math>  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 2002-2015 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 robusta<sup>3</sup> dello scarto tipo (MAD/0,675), asimmetria (skewness), curtosi (kurtosis) 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. È 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) e nel caso, esclusi gli outlier, ripetuto il precedente test di normalità:
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.

---

<sup>3</sup> 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

### MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA BASSA – SANTA FIORA

#### Arsenico

La serie storica si compone di 40 prelievi compresi tra Maggio 2003 e Dicembre 2015. I dati nel periodo monitorato non sono distribuiti normalmente e presentano un valore mediano di 9 µg/L con limitata variabilità 13%. 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	2003-2015
14/05/03	9	03/02/11	9,3	NumObs	40
23/09/04	6,2	13/04/11	8,7	Minimum	4,7
17/05/05	9,5	28/07/11	9,2	Maximum	10
22/07/05	10	28/10/11	9	Mean	8,548
28/09/05	8,5	16/01/12	9,3	Median	9
01/12/05	9,6	26/04/12	9	Variance	1,244
09/03/06	9	29/10/12	9	SD	1,115
14/06/07	7,8	05/02/13	9,3	MAD/0.675	0,445
09/10/07	8,6	04/04/13	4,7*	Skewness	-1,733
26/02/08	8,9	25/09/13	9,8	Kurtosis	3,027
29/09/08	8,6	26/11/13	8,1	CV	0,13
09/01/09	7,7	13/03/14	6,7	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
23/03/09	8,7	22/05/14	7,9	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
24/06/09	7,7	29/07/14	8,9		
09/10/09	9,3	22/10/14	6,6		
22/12/09	9,1	19/11/14	9,3		
09/03/10	8,3	25/03/15	6,1		
07/06/10	9,1	10/06/15	9		
14/09/10	9,2	08/09/15	9,1		
29/11/10	9	14/12/15	9,1		

(\*) 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  $p = 0,412$  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 del dato outlier di 4,7 µg/L fornisce probabilità di trend ancor meno significative con  $p = 0,53 > 0,05$ .

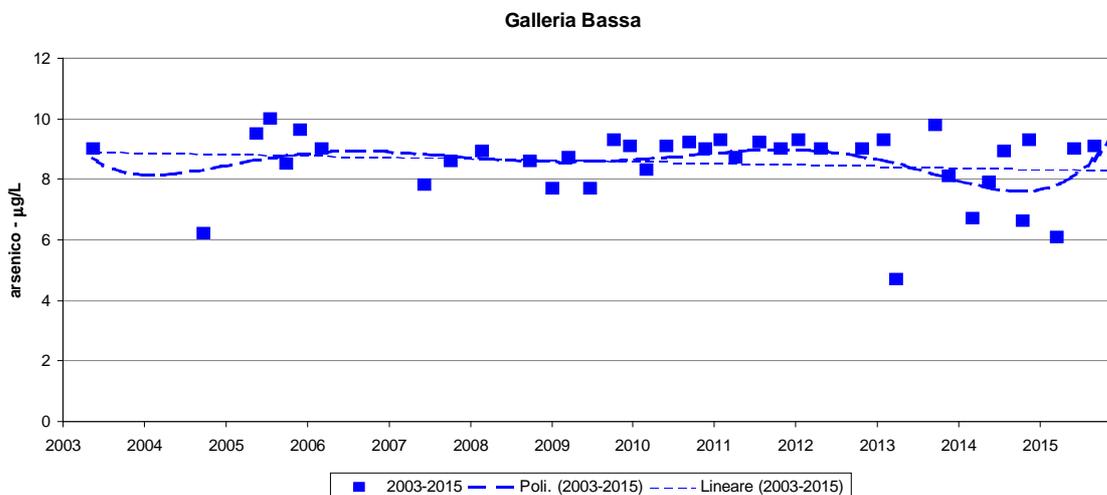


Figura 2- Arsenico, andamento dei valori con linee di tendenza

# Boro

La serie storica si compone di 41 prelievi nel periodo considerato che va dal Maggio 2003 a Dicembre 2015. I dati del periodo sono distribuiti normalmente con valore medio di 70,73 µg/L ed elevata variabilità (CV 18,9%).

Tabella 2

SORGENTE GALLERIA BASSA – SANTA FIORA					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2003-2015
14/05/03	50	13/04/11	68	NumObs	41
23/09/04	80	28/07/11	70	Minimum	40
17/05/05	74	28/10/11	60	Maximum	100
22/07/05	95	29/10/12	70	Mean	70,73
28/09/05	93	19/07/12	40	Median	71
01/12/05	76	26/04/12	60	Variance	178,1
09/03/06	53	16/01/12	70	SD	13,35
14/06/07	55	05/02/13	71	MAD/0.675	11,86
09/10/07	74	04/04/13	49	Skewness	-0,0226
26/02/08	83	25/09/13	83	Kurtosis	0,111
29/09/08	70	26/11/13	71	CV	0,189
09/01/09	52	13/03/14	73	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
23/03/09	50	22/05/14	76	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
24/06/09	61	29/07/14	66		
09/10/09	79	22/10/14	73		
22/12/09	84	19/11/14	60		
09/03/10	71	25/03/15	96		
07/06/10	73	10/06/15	100		
14/09/10	69	08/09/15	74		
29/11/10	71	14/12/15	82		
03/02/11	75				

**Assenza di trend.** Nel periodo considerato la concentrazione di Boro sembra accennare un aumento, tuttavia non valutabile come significativo sia secondo il test non parametrico di Mann Kendall, risultando  $p = 0,347 > 0,05$  sia secondo il test parametrico della regressione, verificata la normalità dei residui, che fornisce  $p = 0,579 > 0,05$ .

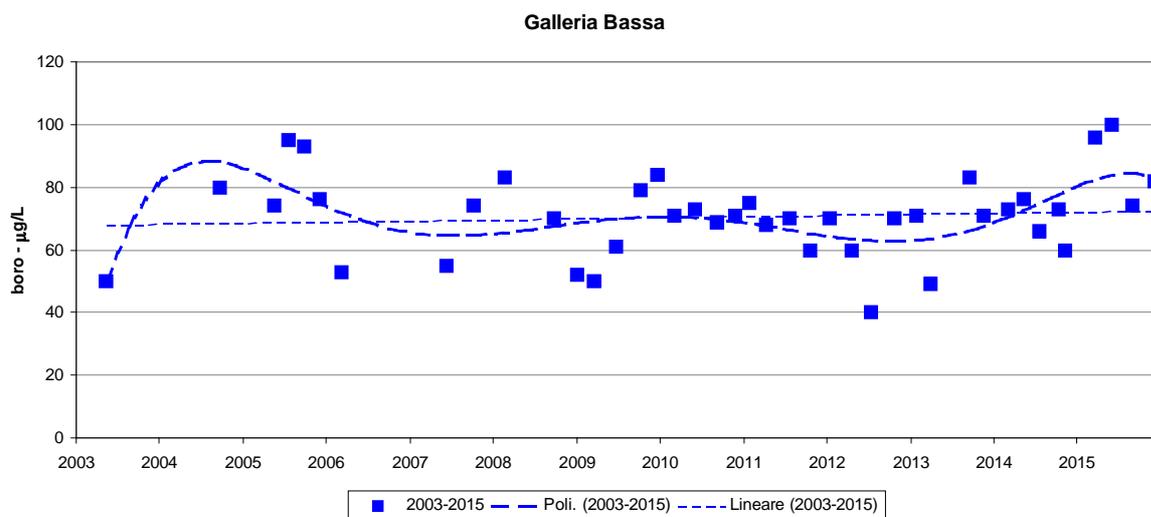


Figura 3 - Boro, andamento dei valori con linee di tendenza

# Conducibilità

La serie considerata si compone di 38 prelievi nel periodo da Maggio 2003 a Dicembre 2015. I dati sono distribuiti normalmente con valore medio di 98,78  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e variabilità contenuta del 9,4% (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	2002-2015
14/05/03	84,5	28/07/11	94,6	NumObs	38
17/05/05	95	28/10/11	112	Minimum	79
22/07/05	103	16/01/12	110	Maximum	126,1
28/09/05	91	26/04/12	93	Mean	98,78
30/11/05	126,1	19/07/12	92	Median	96,6
09/03/06	103	29/10/12	93	Variance	87,87
05/07/06	119	05/02/13	98	SD	9,374
10/10/07	112	04/04/13	103	MAD/0.675	5,337
26/02/08	79	25/09/13	95,9	Skewness	0,689
29/09/08	99	26/11/13	94	Kurtosis	1,344
23/03/09	98	13/03/14	100	CV	0,0949
24/06/09	96	22/05/14	99	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
09/10/09	107	29/07/14	98	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
23/03/10	110	22/10/14	95		
07/06/10	108	19/11/14	82		
14/09/10	94	25/03/15	96		
29/11/10	101	10/06/15	96		
03/02/11	95,5	08/09/15	93		
13/04/11	97,2	14/12/15	91		

**Trend in decremento.** Secondo la statistica non parametrica di Mann Kendall risulta un trend in decremento nel periodo 2003-2015, risultando  $p = 0,033 < 0,05$ . Il test parametrico della regressione che determina invece un  $p = 0,129 > 0,05$  non conferma, al momento, trend parametrici di decremento.

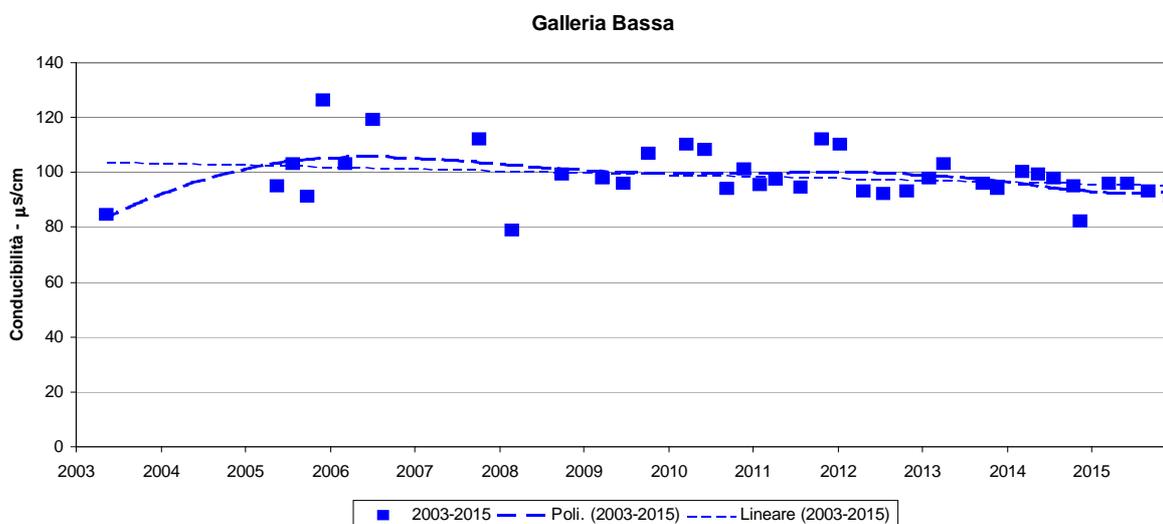


Figura 4- conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

# pH

La serie storica si compone di 38 prelievi nel periodo da Maggio 2003 a Dicembre 2015. I dati non sono distribuiti normalmente, con valore medio di 7,026 e variabilità comunque contenuta (CV 4,6 %). 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	2003-2015
14/05/03	7,02	28/07/11	7,01	NurrObs	38
17/05/05	7,2	28/10/11	7,16	Minimum	6,4
22/07/05	7,2	16/01/12	7,2	Maximum	8,1
28/09/05	6,4	26/04/12	7,3	Mean	7,026
30/11/05	6,42	19/07/12	6,7	Median	7,05
09/03/06	6,64	29/10/12	7	Variance	0,107
05/07/06	8,1*	05/02/13	7,3	SD	0,328
10/10/07	7	04/04/13	7,1	MAD/0,675	0,222
26/02/08	7,2	25/09/13	7,08	Skewness	0,438
29/09/08	6,6	26/11/13	7,1	Kurtosis	2,265
23/03/09	6,93	13/03/14	7,1	CV	0,0467
24/06/09	6,42	22/05/14	7,3	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
09/10/09	7,5	29/07/14	7,1	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
23/03/10	6,7	22/10/14	7		
07/06/10	6,55	19/11/14	6,9		
14/09/10	6,94	25/03/15	7,5		
29/11/10	7,1	10/06/15	6,9		
03/02/11	7,15	08/09/15	7		
13/04/11	7,15	14/12/15	7		

(\*) 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  $p = 0,202 > 0,05$ . Risultato analogo dal test parametrico della regressione che, verificata la normalità dei residui, riporta una  $p = 0,353 > 0,05$ .

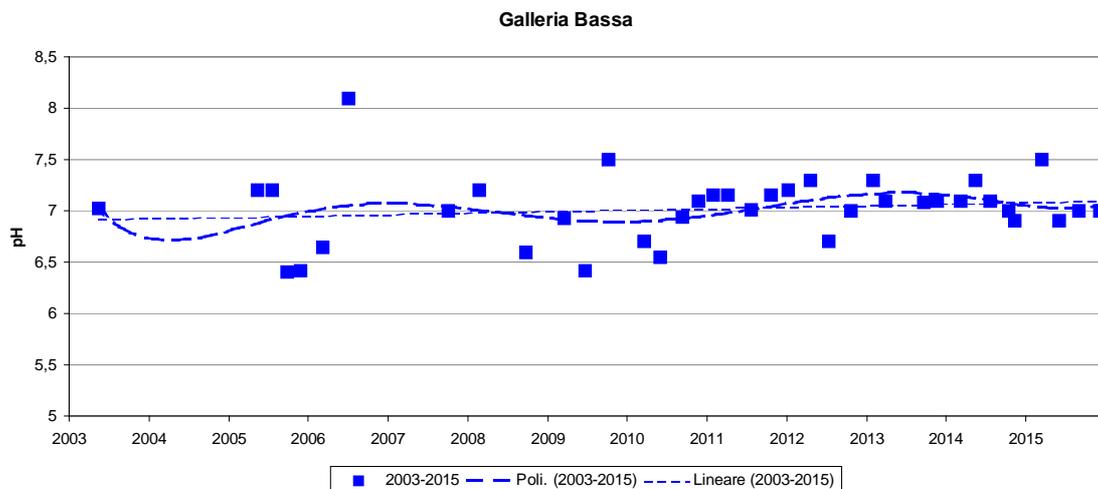


Figura 5 – pH, andamento dei valori e linee di tendenza

# Solfati

La serie si compone di 38 prelievi nel periodo da Maggio 2003 a Dicembre 2015. I dati presentano un outlier (6,6 del 30/11/05) e sono distribuiti normalmente con valore medio di 4,29 mg/L e variabilità elevata (CV 16,5 %).

Tabella 5

SORGENTE GALLERIA BASSA – SANTA FIORA					
data	SO4 mg/L	data	SO4 mg/L	Statistica descrittiva	2003-2015
14/05/03	3,3	13/04/11	4,8	NumObs	38
23/09/04	3,6	28/07/11	4,7	Minimum	2,7
17/05/05	3,8	28/10/11	4	Maximum	6,6
22/07/05	4,6	16/01/12	3,6	Mean	4,297
28/09/05	3,9	26/04/12	4,2	Median	4,2
30/11/05	6,6*	19/07/12	3,7	Variance	0,505
09/03/06	5,7	29/10/12	3,6	SD	0,71
05/07/06	4,2	05/02/13	4,8	MAD/0.675	0,593
10/10/07	2,7	25/09/13	4,4	Skewness	0,771
26/02/08	3,6	26/11/13	4,7	Kurtosis	2,15
29/09/08	3,9	13/03/14	4,6	CV	0,165
23/03/09	5,1	22/05/14	4,4	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
24/06/09	4,6	29/07/14	4,8	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
09/10/09	4,2	22/10/14	4,1		
23/03/10	5,3	19/11/14	5		
07/06/10	4,2	25/03/15	4,6		
14/09/10	3,4	10/06/15	4,2		
29/11/10	3,9	08/09/15	3,9		
03/02/11	4,5	14/12/15	4,1		

(\*) Valore outlier

**Assenza di Trend** Il test di Mann Kendall non evidenzia alcun trend in incremento nel periodo valutato poiché i valori forniscono  $p = 0,08 > 0,05$ . Verificata la normalità dei residui, anche la statistica parametrica della regressione non fornisce alcun trend  $p = 0,153 > 0,05$ .

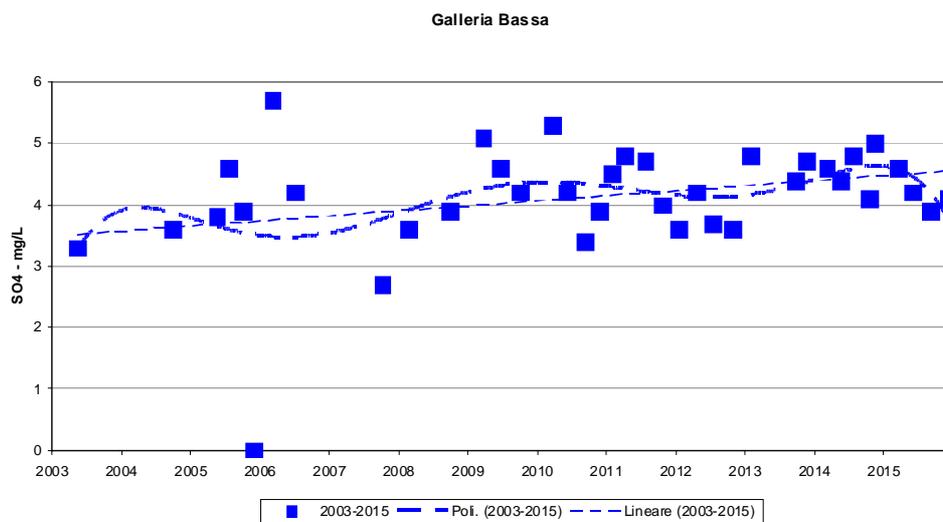


Figura 6– solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

## Cloruri

La serie si compone di 39 prelievi nel periodo da Maggio 2003 a Dicembre 2015. I dati non presentano valori anomali, sono distribuiti normalmente con valore medio di 7,38 mg/L e una variabilità contenuta (CV 7 %). Non sono stati rilevati valori outlier.

Tabella 6

SORGENTE GALLERIA BASSA – SANTA FIORA					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2003-2015
14/05/03	6,1	28/07/11	7,7	NurrObs	39
23/09/04	6,2	28/10/11	7,7	Minimum	6,1
17/05/05	6,8	16/01/12	7,3	Maximum	8,4
22/07/05	7,1	26/04/12	7,3	Mean	7,382
28/09/05	6,7	19/07/12	7,4	Median	7,4
30/11/05	8	29/10/12	7,5	Variance	0,267
09/03/06	7,6	05/02/13	8,1	SD	0,517
05/07/06	6,7	04/04/13	8,2	MAD/0,675	0,445
10/10/07	6,8	25/09/13	7,4	Skewness	-0,518
26/02/08	6,6	26/11/13	7,4	Kurtosis	0,25
29/09/08	6,9	13/03/14	7,9	CV	0,07
23/03/09	7,3	22/05/14	7,8	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
24/06/09	7	29/07/14	7,4	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
09/10/09	7	22/10/14	7,4		
23/03/10	7,5	19/11/14	8,4		
07/06/10	7,7	25/03/15	8		
14/09/10	7,5	10/06/15	7,9		
29/11/10	7,6	08/09/15	7,3		
03/02/11	7,6	14/12/15	7,5		
13/04/11	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  $p = 4,6E-5 \ll 0,05$ . Non applicabile il test parametrico della regressione vista la non normalità dei residui.

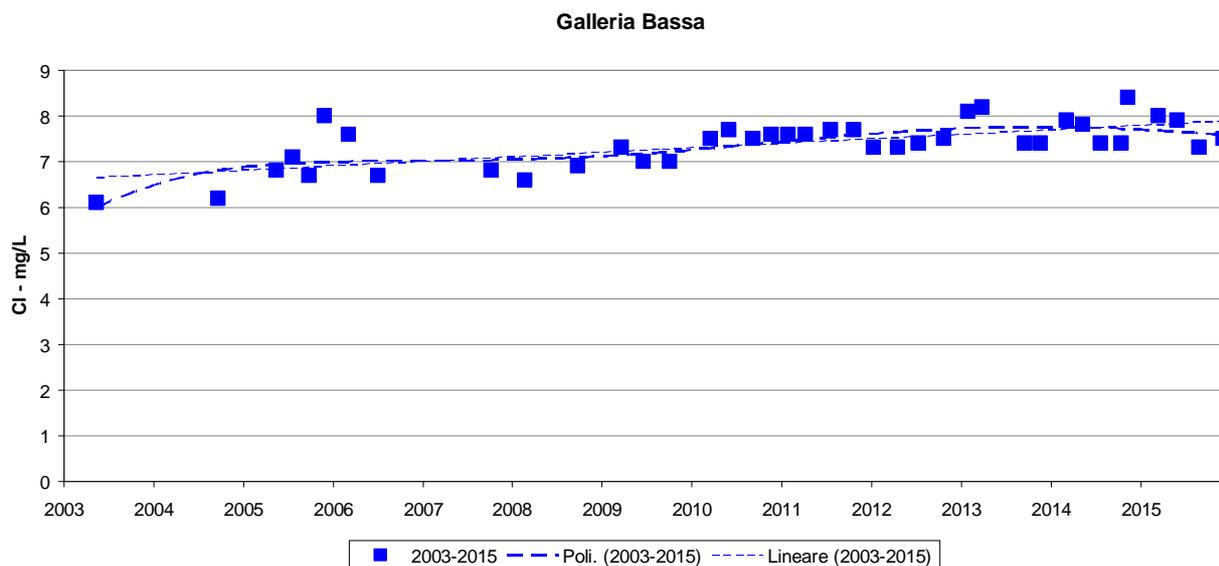


Figura 7 – cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

## 4.1 MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA

### Arsenico

La serie storica si compone di 46 prelievi nel periodo da Novembre 2002 a Dicembre 2015. L'elaborazione dei dati del periodo 2002-2015 restituisce una popolazione di dati che non è distribuita normalmente. Il valore medio corrisponde a 8,66 µg/L, la variabilità è elevata (CV 17,7%). Sono stati rilevati alcuni valori outlier (3,8 – 4,1 – 4,5 – 6 – 6,7).

Tabella 7

SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA					
data	As µg/L	data	As µg/L	Statistica descrittiva	2002-2015
28/11/02	9,3	14/09/10	9	NumObs	46
14/05/03	9	29/11/10	9	Minimum	3,8
30/10/03	8,9	03/02/11	10	Maximum	10
16/04/04	9	13/04/11	9	Mean	8,667
17/05/05	10	28/07/11	9	Median	9
22/07/05	10	28/10/11	9	Variance	2,354
28/09/05	8,4	16/01/12	9	SD	1,534
30/11/05	9,5	26/04/12	9	MAD/0.675	0,593
02/02/06	8,9	19/07/12	10	Skewness	-2,044
09/03/06	10	29/10/12	9	Kurtosis	3,638
05/07/06	9,3	05/02/13	10	CV	0,177
16/11/06	9,4	04/04/13	10	Outlier (Rosner – Dixon)	SI (3,8/4,1
03/04/07	8,8	25/09/13	10		4,5/6/6,7)
10/10/07	9,1	26/11/13	8	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
26/02/08	9	13/03/14	5,5*		
29/09/08	8,8	22/05/14	3,8*		
09/01/09	8,6	29/07/14	6,7*		
23/03/09	8,8	22/10/14	4,5*		
24/06/09	7,8	19/11/14	4,1*		
09/10/09	9,7	25/03/15	6*		
22/12/09	9	10/06/15	9,5		
23/03/10	9,5	08/09/15	9,1		
07/06/10	9	14/12/15	9,7		

(\*) Valore outlier

**Assenza di Trend.** Le probabilità per un trend valutate dal test non parametrico di Mann Kendall, non sono significative in quanto la probabilità risulta  $p = 0,124 > 0,05$ . Il test parametrico della regressione con un valore  $p = 0,0057 < 0,05$ , verificata la normalità dei residui [smARPAT1], sembra evidenziare invece un trend in decremento.

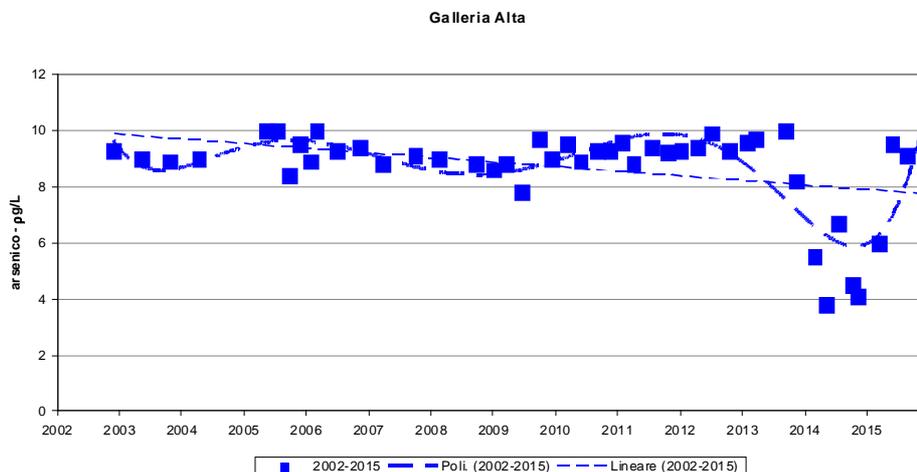


Figura 8– arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

# Boro

La serie è composta da 45 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Dicembre 2015. I dati si presentano distribuiti normalmente intorno al valore medio di 69,29 µg/L con variabilità elevata (CV 18,8%). Si rileva un valore outlier (110 del 10.6.16).

Tabella 8

SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2002-2015
09/07/02	59	14/09/10	68	NumObs	45
14/05/03	53	29/11/10	69	Minimum	40
30/10/03	82	03/02/11	75	Maximum	110
16/04/04	68	13/04/11	74	Mean	69,29
17/05/05	75	28/07/11	80	Median	70
22/07/05	86	28/10/11	60	Variance	169
28/09/05	94	16/01/12	70	SD	13
30/11/05	71	26/04/12	60	MAD/0.675	14,83
02/02/06	79	19/07/12	40	Skewness	0,349
09/03/06	53	29/10/12	70	Kurtosis	1,199
05/07/06	80	04/04/13	63	CV	0,188
16/11/06	65	25/09/13	74	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
03/04/07	54	26/11/13	72	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
10/10/07	71	13/03/14	53		
26/02/08	81	22/05/14	68		
29/09/08	70	29/07/14	58		
09/01/09	55	22/10/14	47		
23/03/09	50	19/11/14	62		
24/06/09	59	25/03/15	80		
09/10/09	76	10/06/15	110*		
22/12/09	83	08/09/15	74		
23/03/10	76	14/12/15	81		
07/06/10	70				

(\*) Valore outlier

**Assenza di Trend.** Le probabilità per un trend in decremento valuate dal test non parametrico di Mann Kendall non sono significative, risultando  $p = 0,33 > 0,05$ . La statistica parametrica della regressione, verificata la normalità dei residui, conferma la probabilità di assenza di trend  $p = 0,95 > 0,05$ .

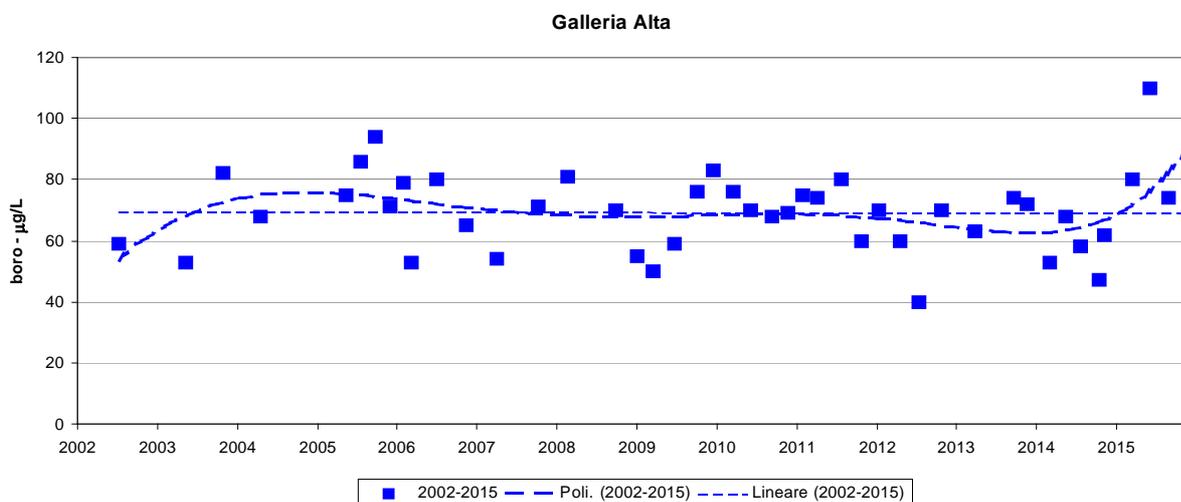


Figura 9 – boro, andamento dei valori e linee di tendenza

# Conducibilità

La series si compone di 46 dati nel periodo da Novembre 2002 a Dicembre 2015. I dati non sono distribuiti normalmente anche escludendo il valore outlier 119 del 2/2/06. Il valore medio è 90,97  $\mu\text{S}/\text{cm}$  con variabilità contenuta (CV 8,7 %).

Tabella 9

SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA					
data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	Statistica descrittiva	2002-2015
28/11/02	95,7	14/09/10	86	NumObs	46
14/05/03	88,7	29/11/10	87	Minimum	80
30/10/03	80	03/02/11	85,2	Maximum	119
16/04/04	86	13/04/11	86	Mean	90,97
17/05/05	86	28/07/11	85,3	Median	87,85
22/07/05	93	28/10/11	87,7	Variance	63,44
28/09/05	91	16/01/12	86	SD	7,965
30/11/05	88,9	26/04/12	87	MAD/0,675	3,484
02/02/06	119*	19/07/12	86	Skewness	1,669
09/03/06	82	29/10/12	87	Kurtosis	2,832
05/07/06	87	05/02/13	89	CV	0,0876
16/11/06	99	04/04/13	88	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
03/04/07	91	25/09/13	89,2	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
10/10/07	105	26/11/13	86		
26/02/08	97	13/03/14	105		
29/09/08	98	22/05/14	86		
09/01/09	106	29/07/14	87		
23/03/09	87	22/10/14	90		
24/06/09	88	19/11/14	91		
09/10/09	111	25/03/15	86		
22/12/09	100	10/06/15	84		
23/03/10	95	08/09/15	85		
07/06/10	96	14/12/15	85		

(\*) Valore outlier

**Trend in decremento.** Il test non parametrico di Mann Kendall con  $p = 0,029 < 0,05$ , evidenzia un trend in decremento. Al contrario, il test parametrico della regressione con  $p = 0,149 > 0,05$ , verificata al normalità dei residui [smARPAT1] indica l'assenza di trend.

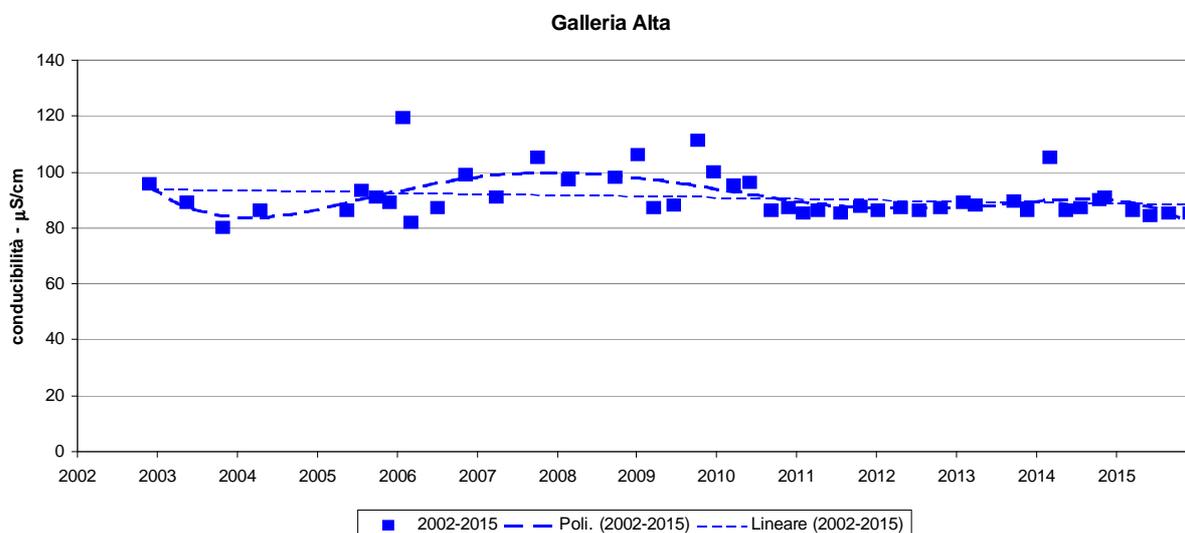


Figura 10– conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

# pH

La serie storica si compone di 43 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Dicembre 2015. 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*	14/09/10	6,95	NumObs	43
28/11/02	7	29/11/10	6,96	Minimum	6,5
14/05/03	6,97	03/02/11	6,89	Maximum	8
30/10/03	7,38	13/04/11	6,97	Mean	7,086
16/04/04	7,14	28/07/11	6,96	Median	7
17/05/05	7,1	28/10/11	6,99	Variance	0,111
22/07/05	7,2	16/01/12	7	SD	0,334
28/09/05	6,7	26/04/12	7,2	MAD/0.675	0,163
30/11/05	6,93	19/07/12	6,65	Skewness	0,759
02/02/06	7,4	29/10/12	7	Kurtosis	0,621
09/03/06	6,8	05/02/13	7	CV	0,0471
05/07/06	7,6	04/04/13	6,9	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
16/11/06	7	25/09/13	7	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
03/04/07	7,3	26/11/13	7,1		
10/10/07	7,2	13/03/14	7,7		
26/02/08	7,1	22/05/14	6,9		
29/09/08	6,6	29/07/14	7		
09/01/09	7,7	22/10/14	7,4		
23/03/09	6,9	19/11/14	7,1		
24/06/09	6,52	25/03/15	7,3		
09/10/09	7,5	10/06/15	6,9		
22/12/09	7,8	08/09/15	6,9		
23/03/10	6,7	14/12/15	6,9		
07/06/10	6,5				

(\*) 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  $p = 0,201 > 0,05$ . Risultato che è confermato anche dalla statistica parametrica della regressione che ottiene, comunque, una  $p = 0,202 > 0,05$ .

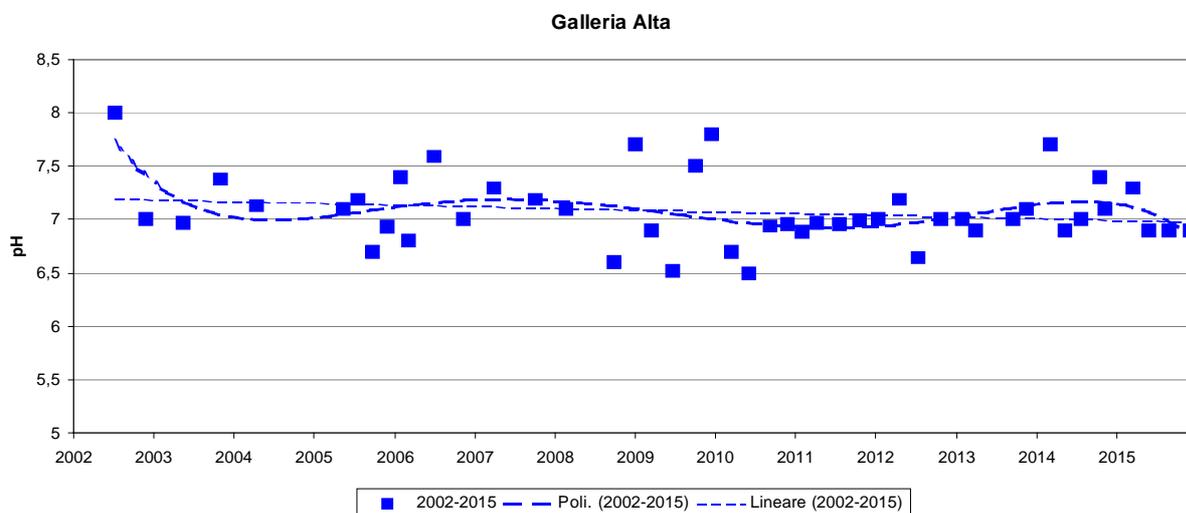


Figura 11– pH, andamento dei valori e linee di tendenza

## Solfati

La serie storica si compone di 42 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Dicembre 2015. Nel periodo considerato, i dati non si presentano distribuiti normalmente con valore medio di 3,5 mg/L e variabilità significativa (CV 14,9%). 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	2002-2015
09/07/02	3	07/06/10	3,2	NumObs	46
28/11/02	3,4	14/09/10	2,8	Minimum	2,4
14/05/03	3	29/11/10	2,7	Maximum	5,3
30/10/03	3,3	03/02/11	3,5	Mean	3,613
16/04/04	3,2	13/04/11	3,8	Median	3,5
17/05/05	3,4	28/07/11	3,8	Variance	0,289
22/07/05	5,2*	28/10/11	3,4	SD	0,538
28/09/05	3,6	16/01/12	3,3	MAD/0.675	0,371
30/11/05	3,4	26/04/12	3,5	Skewness	0,95
02/02/06	4	19/07/12	3,4	Kurtosis	2,58
09/03/06	3,5	29/10/12	3,4	CV	0,149
05/07/06	3,5	05/02/13	4,3	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
16/11/06	3,7	25/09/13	3,5	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI*)
03/04/07	3,4	26/11/13	5,3*		
10/10/07	2,4	13/03/14	4,2		
26/02/08	3,2	22/05/14	3,4		
29/09/08	3,9	29/07/14	3,7		
09/01/09	3,6	22/10/14	3,8		
23/03/09	3,9	19/11/14	4,3		
24/06/09	4,1	25/03/15	3,5		
09/10/09	3,7	10/06/15	3,5		
22/12/09	4	08/09/15	3,3		
23/03/10	4,3	14/12/15	3,9		

(\*) Valore outlier

**Trend in incremento.** Le probabilità per un trend in incremento valutate dal test non parametrico di Mann Kendall sono significative, risultando  $p = 0,029 < 0,05$ . Risultato non confermato dal test parametrico della regressione che, verificata la normalità dei residui, riporta una  $p = 0,127 > 0,05$ .

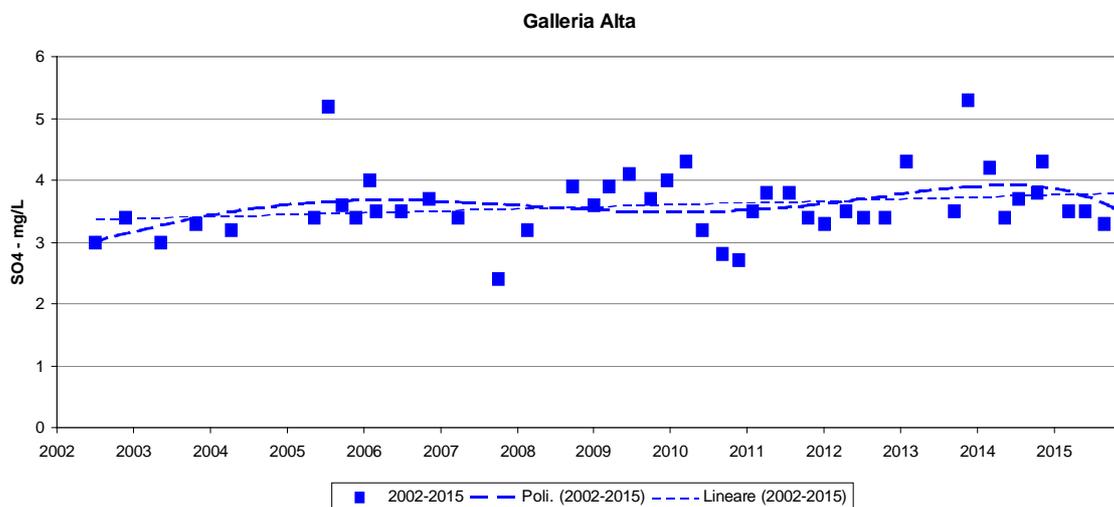


Figura 12– solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

# Cloruri

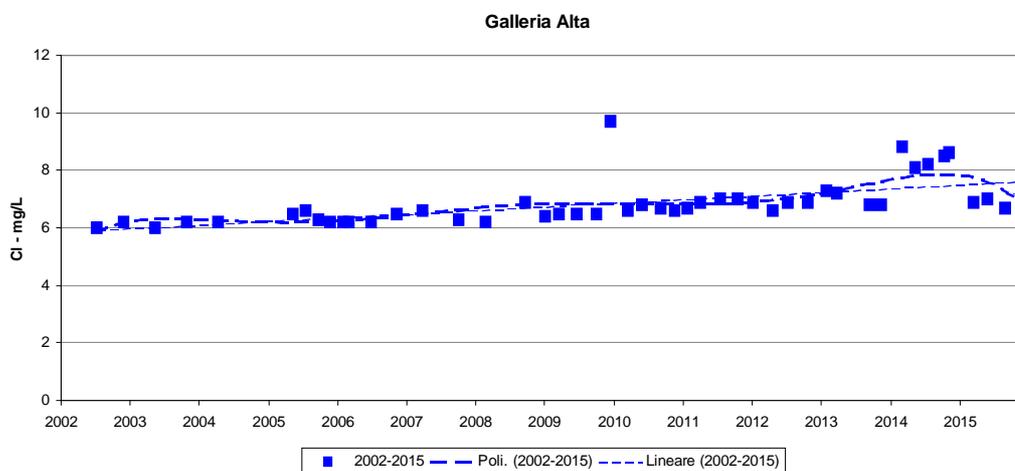
La serie storica, che si compone di 43 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Dicembre 2015, evidenzia un valore anomalo indicato nella tabella con un asterisco (9,7 mg/l). L'elaborazione nell'arco temporale 2002-2015, restituisce una popolazione di dati che non è distribuita normalmente. Il valore medio corrisponde a 6,86 mg/L e la variabilità è di CV = 11,4%.

**Tabella 12**

SORGENTE GALLERIA ALTA – SANTA FIORA					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2015
09/07/02	6	14/09/10	6,7	NumObs	47
28/11/02	6,2	29/11/10	6,6	Minimum	6
14/05/03	6	03/02/11	6,7	Maximum	9,7
30/10/03	6,2	13/04/11	6,9	Mean	6,868
16/04/04	6,2	28/07/11	7	Median	6,7
17/05/05	6,5	28/10/11	7	Variance	0,618
22/07/05	6,6	16/01/12	6,9	SD	0,786
28/09/05	6,3	26/04/12	6,6	MAD/0.675	0,445
30/11/05	6,2	19/07/12	6,9	Skewness	1,844
02/02/06	6,2	29/10/12	6,9	Kurtosis	3,478
09/03/06	6,2	05/02/13	7,3	CV	0,114
05/07/06	6,2	04/04/13	7,2	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
16/11/06	6,5	25/09/13	6,8	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
03/04/07	6,6	26/11/13	6,8		
10/10/07	6,3	13/03/14	8,8		
26/02/08	6,2	22/05/14	8,1		
29/09/08	6,9	29/07/14	8,2		
09/01/09	6,4	22/10/14	8,5		
23/03/09	6,5	19/11/14	8,6		
24/06/09	6,5	25/03/15	6,9		
09/10/09	6,5	10/06/15	7		
22/12/09	9,7*	08/09/15	6,7		
23/03/10	6,6	14/12/15	7,4		
07/06/10	6,8				

(\*) 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  $p = 4,17E-11$  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 in quanto fornisce una  $p$  tendente allo zero, quindi per un trend in incremento, comunque debole.



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

## 4.2 MONITORAGGIO SORGENTE ENTE – ARCIDOSSO

### Arsenico

Nel periodo 2002-2015, i dati disponibili sono 42 a partire dal Luglio 2002 fino a Dicembre 2015. Il complesso dei dati mostra una distribuzione non normale anche escludendo gli outlier di 2,3 – 4,3-6-7,7. La media corrisponde a 10,79 µg/L, la variabilità è elevata (CV 19,7 %).

Tabella 13

SORGENTE ENTE – ARCIDOSSO					
data	As µg/L	data	As µg/L	Statistica descrittiva	2002-2015
09/07/02	12	03/02/11	12	NumObs	42
28/11/02	12	13/04/11	11	Minimum	2,3
14/05/03	13	28/07/11	10	Maximum	13,4
23/10/03	11	28/10/11	11	Mean	10,79
20/07/04	13,4	16/01/12	11	Median	11
17/05/05	12	26/04/12	12	Variance	4,507
02/02/06	11	19/07/12	11	SD	2,123
15/11/06	10,7	29/10/12	11	MAD/0.675	1,483
03/04/07	10,6	05/02/13	11	Skewness	-2,601
09/10/07	12	04/04/13	9,9	Kurtosis	7,444
26/02/08	11,7	25/09/13	6*	CV	0,197
29/09/08	12,3	26/11/13	4,3*	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
09/01/09	10,9	13/03/14	2,3*	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
23/03/09	12	22/05/14	11		
24/06/09	11	29/07/14	11		
09/10/09	11	22/10/14	9,2		
22/12/09	12	19/11/14	12		
09/03/10	11,9	25/03/15	7,7*		
07/06/10	11	10/06/15	12		
14/09/10	11	08/09/15	12		
29/11/10	11	14/12/15	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  $p = 0,0215$  è infatti inferiore a  $p = 0,05$ . La statistica parametrica della regressione, verificata la normalità dei residui, conferma la tendenza al decremento con probabilità  $p = 0,0155 < 0,05$ .

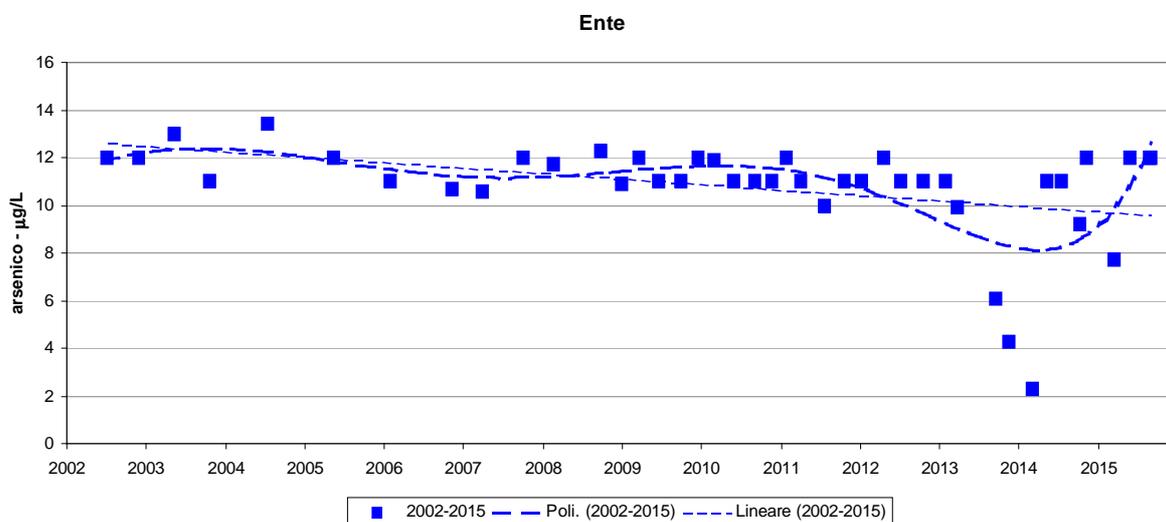


Figura 14 - arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

## Boro

La serie storica si compone di 41 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Dicembre 2015. In questo periodo, i dati sono distribuiti normalmente con media 73,78 µg/L e discreta variabilità (CV 16,9 %). Non si rileva alcun valore anomalo.

Tabella 14

SORGENTE ENTE – ARCIDOSSO					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2002-2015
09/07/02	64	13/04/11	76	NumObs	41
14/05/03	60	28/07/11	80	Minimum	40
23/10/03	90	28/10/11	70	Maximum	110
20/07/04	87	16/01/12	80	Mean	73,78
17/05/05	74	26/04/12	70	Median	76
02/02/06	71	19/07/12	40	Variance	156,3
16/11/06	60	29/10/12	80	SD	12,5
03/04/07	49	05/02/13	76	MAD/0.675	10,38
10/10/07	83	04/04/13	69	Skewness	-0,137
26/02/08	89	25/09/13	85	Kurtosis	1,491
29/09/08	78	26/11/13	65	CV	0,169
09/01/09	60	13/03/14	54	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
23/03/09	59	22/05/14	68	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
24/06/09	69	29/07/14	69		
09/10/09	84	22/10/14	79		
22/12/09	82	19/11/14	63		
23/03/10	78	25/03/15	84		
07/06/10	76	10/06/15	110		
14/09/10	76	08/09/15	82		
29/11/10	74	14/12/15	86		
03/02/11	76				

**Assenza di trend.** Le probabilità per un trend del Boro, valutate dal test non parametrico di Mann Kendall, non sono significative, con  $p = 0,306 > 0,05$ . Il test parametrico di regressione, verificata la normalità dei residui, conferma una probabilità non significativa per il decremento con  $p = 0,405 > 0,05$ .

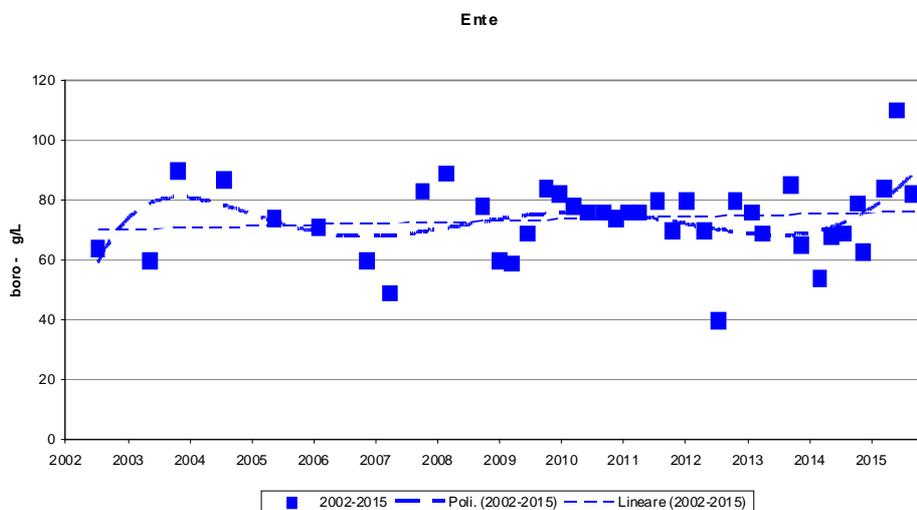


Figura 15 - boro, andamento dei valori e linee di tendenza

# Conducibilità

La serie storica si compone di 42 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Dicembre 2015. I dati non hanno una distribuzione normale ed il valore medio è pari a 96,59  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e variabilità modesta (CV 10.7%). Si rileva un solo valore outlier (125  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Tabella 15

SORGENTE ENTE – ARCIDOSSO					
data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	Statistica descrittiva	2002-2015
09/07/02	76	03/02/11	90,9	NumObs	42
28/11/02	76	13/04/11	91,5	Minimum	75
14/05/03	117	28/07/11	91	Maximum	125
23/10/03	91	28/10/11	92,3	Mean	96,59
20/07/04	111	16/01/12	93	Median	95
17/05/05	96	26/04/12	96	Variance	105,8
02/02/06	106	19/07/12	93	SD	10,29
16/11/06	102	29/10/12	95	MAD/0.675	5,93
03/04/07	125*	05/02/13	96	Skewness	0,32
09/10/07	114	04/04/13	97	Kurtosis	1,115
26/02/08	80	25/09/13	93	CV	0,107
29/09/08	102	26/11/13	99	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
09/01/09	113	13/03/14	98	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
23/03/09	94	22/05/14	92		
24/06/09	95	29/07/14	95		
09/10/09	101	22/10/14	99		
22/12/09	108	19/11/14	75		
09/03/10	103	25/03/15	90		
07/06/10	103	10/06/15	92		
14/09/10	91	08/09/15	99		
29/11/10	94	14/12/15	91		

(\*) 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  $p = 0,0506 > 0,05$ . Risultato confermato anche dalla statistica parametrica della regressione che, verificata la normalità dei residui, fornisce una  $p = 0,248 > 0,05$ .

Ente

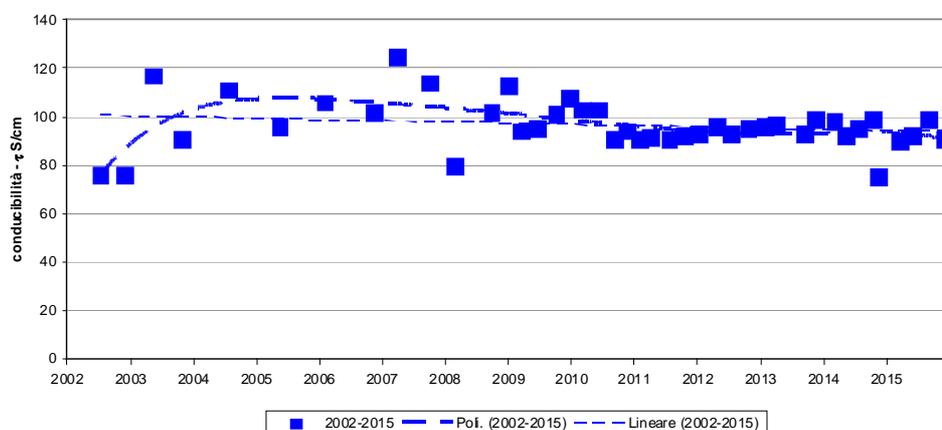


Figura 16 - conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

# pH

La serie storica si compone di 41 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Dicembre 2015. I dati sono distribuiti normalmente, con valore medio 7,34 e bassa variabilità (CV 4,2 %). Un potenziale outlier si riscontrano nei valori di 6.6-6.8 e 8.

Tabella 16

SORGENTE ENTE – ARCIDOSSO					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2015
09/07/02	8*	13/04/11	7,3	NumObs	41
28/11/02	8*	28/07/11	7,3	Minimum	6,6
14/05/03	7	28/10/11	7,2	Maximum	8
23/10/03	8*	16/01/12	7,3	Mean	7,348
17/05/05	7,2	26/04/12	7,5	Median	7,3
02/02/06	7,3	19/07/12	7,05	Variance	0,0952
15/11/06	7,2	29/10/12	7	SD	0,309
03/04/07	7,5	05/02/13	7,5	MAD/0.675	0,297
09/10/07	7,5	04/04/13	7,4	Skewness	0,229
26/02/08	7,4	25/09/13	7,5	Kurtosis	0,459
29/09/08	6,8*	26/11/13	7,6	CV	0,042
09/01/09	7,8	13/03/14	7,3	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
23/03/09	7,3	22/05/14	7,6	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
24/06/09	6,9	29/07/14	7,3		
09/10/09	7,7	22/10/14	7,3		
22/12/09	7,8	19/11/14	7		
09/03/10	7,1	25/03/15	7,5		
07/06/10	6,6*	10/06/15	7,2		
14/09/10	7,3	08/09/15	7,2		
29/11/10	7,3	14/12/15	7,2		
03/02/11	7,3				

(\*) Valore outlier

**Assenza di Trend.** Le probabilità per un trend del test non parametrico di Mann Kendall non sono significative in quanto  $p=0,139 > 0,05$ . Risultato confermato dalla statistica parametrica della regressione che, valutata la normalità dei residui, riporta una  $p = 0,0613 > 0,05$

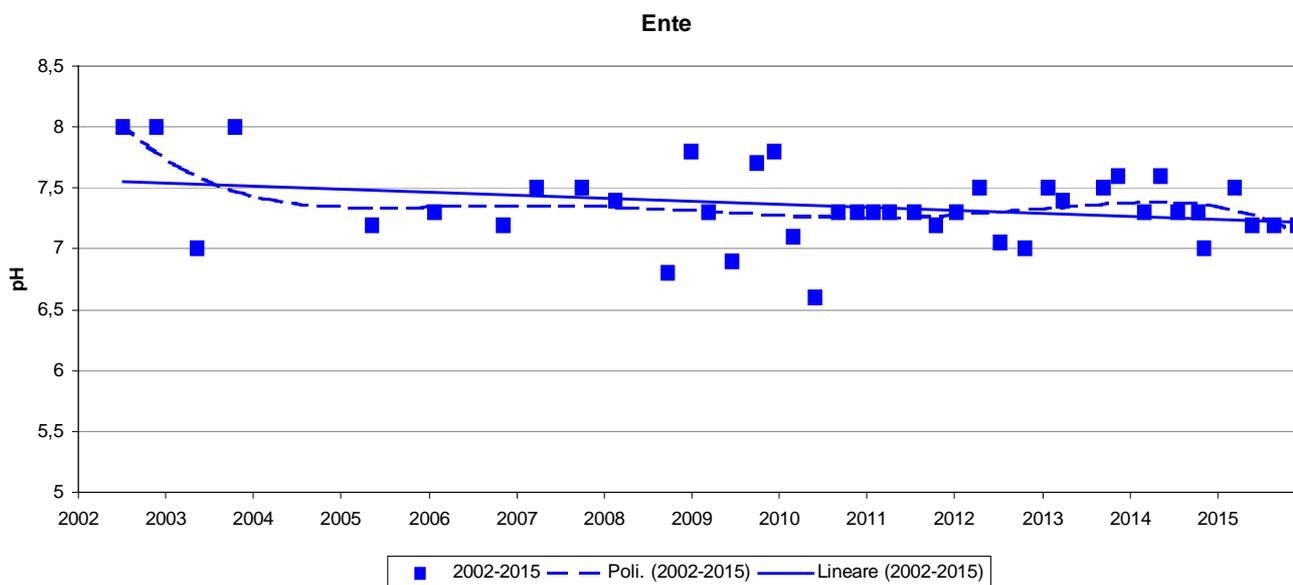


Figura 17- pH, andamento dei valori e linee di tendenza

# Solfati

La serie storica è composta da 41 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Dicembre 2015. Il valore medio è 3 mg/L la variabilità elevata (CV 39,1%). Con l'esclusione dei valori outlier (8,7 e 6,5) la distribuzione è normale.

Tabella 17

SORGENTE ENTE – ARCIDOSSO					
data	SO4 mg/L	data	SO4 mg/L	Statistica descrittiva	2002-2015
09/07/02	3	03/02/11	2,5	NumObs	41
28/11/02	3	13/04/11	2,7	Minimum	1,7
14/05/03	3	28/07/11	2,7	Maximum	8,7
23/10/03	3	28/10/11	2,8	Mean	3
20/07/04	2,7	16/01/12	2,4	Median	2,8
17/05/05	3,6	26/04/12	2,7	Variance	1,376
02/02/06	3,9	19/07/12	8,7*	SD	1,173
15/11/06	3,3	29/10/12	2,4	MAD/0.675	0,297
03/04/07	3,1	05/02/13	2,8	Skewness	3,637
09/10/07	1,7	25/09/13	2,6	Kurtosis	15,39
26/02/08	2,4	26/11/13	3,1	CV	0,391
29/09/08	2,8	13/03/14	4	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
09/01/09	3,1	22/05/14	2,5	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)**
23/03/09	2,9	29/07/14	2,6		
24/06/09	2,9	22/10/14	2,5		
09/10/09	2,7	19/11/14	2,8		
22/12/09	2,9	25/03/15	6,5*		
09/03/10	3	10/06/15	2,6		
07/06/10	2	08/09/15	2,4		
14/09/10	2,2	14/12/15	2,6		
29/11/10	1,9				

(\*) 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  $p = 0,0373 < 0,05$ . Il test parametrico della regressione, con l'esclusione del valore outlier e verificata la normalità dei residui fornisce invece una  $p = 0,7 > 0,05$ .

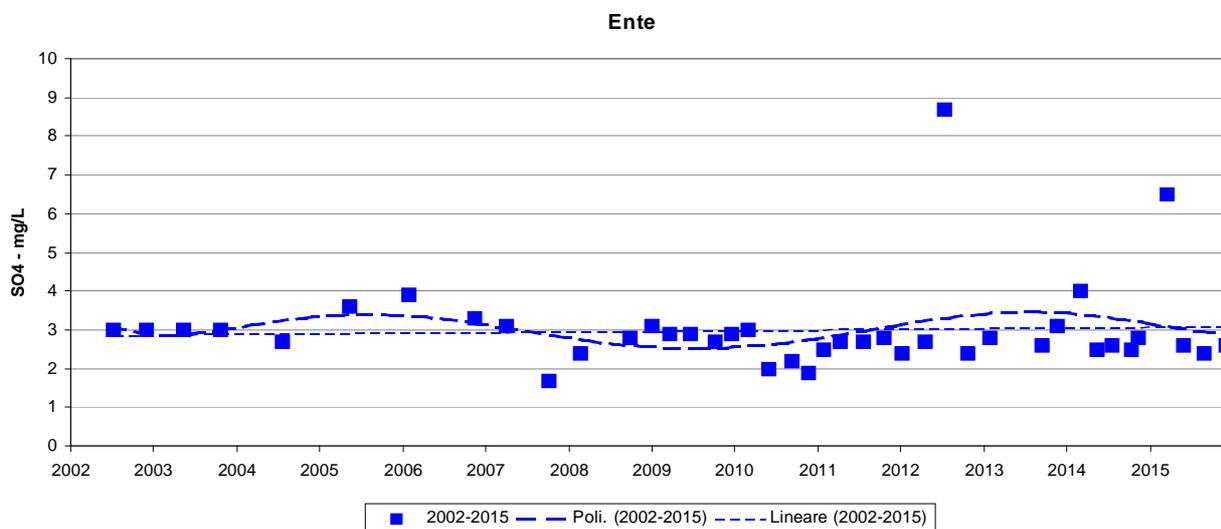


Figura 18- solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

# Cloruri

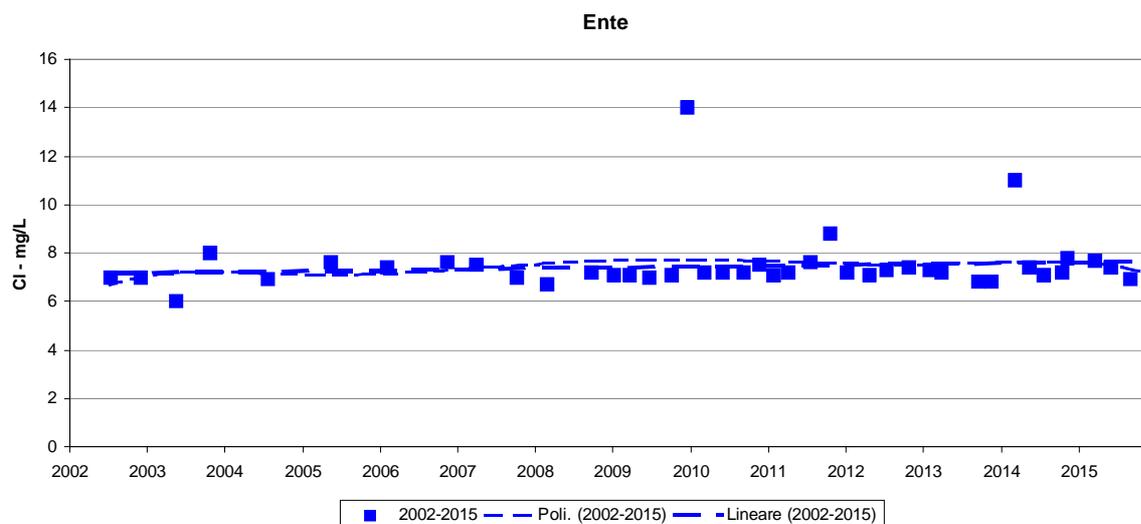
La serie storica è composta di 42 prelievi tra Luglio 2002 e Dicembre 2015. I dati forniscono una distribuzione non normale. La mediana corrisponde a 7,2 mg/L, con una variabilità elevata (CV 16,7 %). Sono presenti tre outlier, rappresentati in tabella con asterischi, senza i quali la distribuzione si presenta normale.

**Tabella 18**

SORGENTE ENTE – ARCIDOSSO					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2015
09/07/02	7	03/02/11	7,1	NumObs	42
28/11/02	7	13/04/11	7,2	Minimum	6
14/05/03	6*	28/07/11	7,6	Maximum	14
23/10/03	8	28/10/11	8,8*	Mean	7,498
20/07/04	6,9	16/01/12	7,2	Median	7,2
17/05/05	7,6	26/04/12	7,1	Variance	1,562
02/02/06	7,4	19/07/12	7,3	SD	1,25
15/11/06	7,6	29/10/12	7,4	MAD/0.675	0,297
03/04/07	7,5	05/02/13	7,3	Skewness	4,123
09/10/07	7	04/04/13	7,2	Kurtosis	19,32
26/02/08	6,7	25/09/13	6,8	CV	0,167
29/09/08	7,2	26/11/13	6,8	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
09/01/09	7,1	13/03/14	11*	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)**
23/03/09	7,1	22/05/14	7,4		
24/06/09	7	29/07/14	7,1		
09/10/09	7,1	22/10/14	7,2		
22/12/09	14*	19/11/14	7,8		
09/03/10	7,2	25/03/15	7,7		
07/06/10	7,2	10/06/15	7,4		
14/09/10	7,2	08/09/15	6,9		
29/11/10	7,5	14/12/15	7,3		

(\*) 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  $p = 0,0879 > 0,05$ . La statistica parametrica della regressione conferma l'assenza di un trend in quanto il valore di  $p = 0,4869 > 0,05$ .



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

### 4.3 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 37 prelievi nel periodo 2002-2015; i dati non sono distribuiti normalmente con valore mediano di 5,4 µg/L e una variabilità elevata (CV 19,2%). 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	2002-2015
09/07/02	6	28/10/11	5,1	NumObs	37
24/11/02	6	16/01/12	5,5	Minimum	3,7
22/05/03	5	26/04/12	5,5	Maximum	10,3
23/10/03	5	19/07/12	5,7	Mean	5,484
17/05/05	6,1	29/10/12	5,3	Median	5,4
02/02/06	5,6	05/02/13	5,2	Variance	1,106
15/11/06	10,3*	04/04/13	4,7	SD	1,052
03/04/07	5,5	25/09/13	5,9	MAD/0.675	0,445
09/10/07	5,6	26/11/13	4,8	Skewness	2,599
26/02/08	5,6	13/03/14	4,1	Kurtosis	12,06
09/10/09	5,7	22/05/14	4,5	CV	0,192
22/12/09	5,6	29/07/14	6,7	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
09/03/10	5,6	22/10/14	3,8	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)*
07/06/10	5,3	19/11/14	5,5		
14/09/10	5,4	25/03/15	3,7		
29/11/10	5,4	10/06/15	7,1		
03/02/11	5,4	08/09/15	5,2		
13/04/11	4,9	14/12/15	5,4		
28/07/11	5,2				

(\*) 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  $p = 0,005 < 0,05$ . Il test parametrico di regressione, verificata la normalità dei residui con l'esclusione del valore outlier, risulta invece in una  $p = 0,084 > 0,05$ .

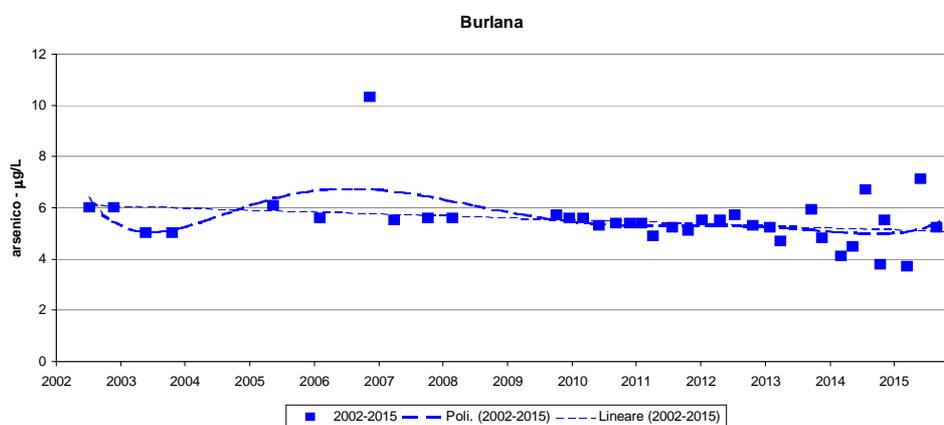


Figura 20 - arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

# Boro

La serie storica è composta di 36 prelievi nel periodo da luglio 2002 a Dicembre 2015; I dati sono distribuiti normalmente e presentano un valore mediano di 68 µg/L con una discreta variabilità (CV 17,3%). E' presente un valore outlier (30).

Tabella 20

SORGENTE BURLANA – SEGGIANO					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2002-2015
09/07/02	59	28/10/11	60	NumObs	36,00
22/05/03	89	16/01/12	70	Minimum	30
23/10/03	80	26/04/12	60	Maximum	91
17/05/05	68	19/07/12	30*	Mean	65,89
02/02/06	70	29/10/12	70	Median	68
15/11/06	69	05/02/13	62	Variance	129,5
03/04/07	48	04/04/13	54	SD	11,38
09/10/07	71	25/09/13	70	MAD/0.675	8,154
26/02/08	80	26/11/13	64	Skewness	-0,555
09/10/09	68	13/03/14	62	Kurtosis	2,265
22/12/09	76	22/05/14	47	CV	0,173
09/03/10	69	29/07/14	58	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
07/06/10	64	22/10/14	68	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
14/09/10	65	19/11/14	53		
29/11/10	59	25/03/15	69		
03/02/11	65	10/06/15	91		
13/04/11	64	08/09/15	73		
28/07/11	70	14/12/15	77		

(\*) Valore outlier

**Assenza di Trend** . Le probabilità per un trend in decremento valutate dalla statistica non parametrica di Mann Kendall evidenziano l'assenza di trend in quanto  $p = 0,14 > 0,05$ . La statistica parametrica della regressione conferma l'assenza di trend con valore di  $p=0,25 > 0,05$ .

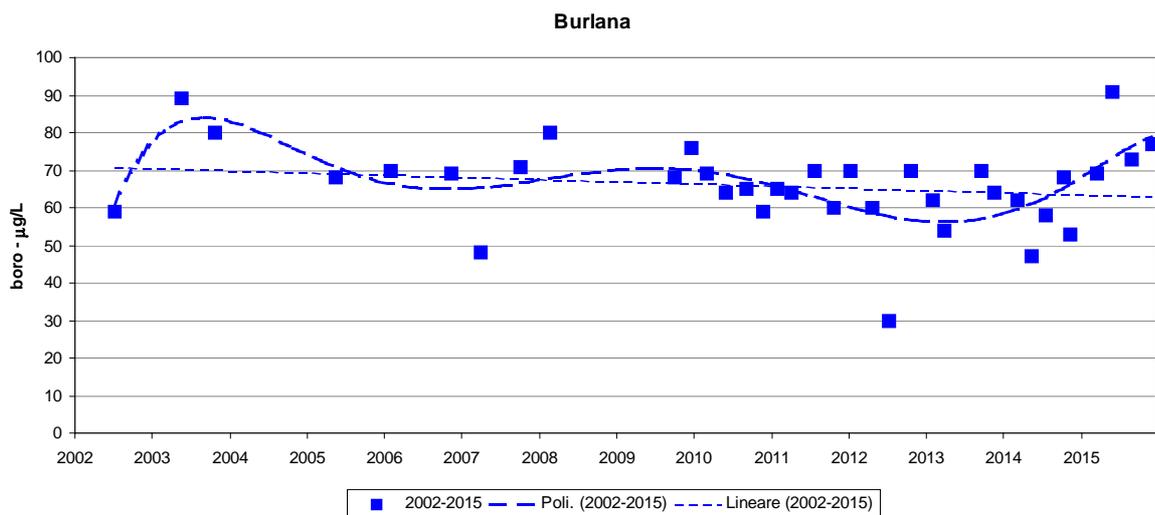


Figura 21- boro, andamento dei valori e linee di tendenza

# Conducibilità

La serie storica è composta da 37 prelievi nel periodo da luglio 2002 a Dicembre 2015; I dati non sono distribuiti normalmente, presentano un valore mediano di 88  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e una variabilità elevata (CV 17,8%). 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	2002-2015
09/07/02	83	28/10/11	86	NumObs	37
24/11/02	106	16/01/12	87	Minimum	72
22/05/03	100	26/04/12	92	Maximum	173
23/10/03	88	19/07/12	86,6	Mean	94,77
17/05/05	85	29/10/12	88	Median	88
02/02/06	104	05/02/13	120	Variance	283,6
15/11/06	111	04/04/13	87	SD	16,84
03/04/07	111	25/09/13	87	MAD/0.675	5,93
09/10/07	105	26/11/13	87	Skewness	3,006
26/02/08	72	13/03/14	91	Kurtosis	12,48
09/10/09	173*	22/05/14	90	CV	0,178
22/12/09	114	29/07/14	87	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
09/03/10	93	22/10/14	86	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
07/06/10	98	19/11/14	105		
14/09/10	84	25/03/15	84		
29/11/10	87	10/06/15	85		
03/02/11	83	08/09/15	97		
13/04/11	86	14/12/15	91		
28/07/11	87				

(\*) 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  $p = 0,186 > 0,05$ . Risultato confermato anche dal test parametrico della regressione, verificata la normalità dei residui con l'esclusione del valore outlier, che fornisce una  $p = 0,327 > 0,05$ .

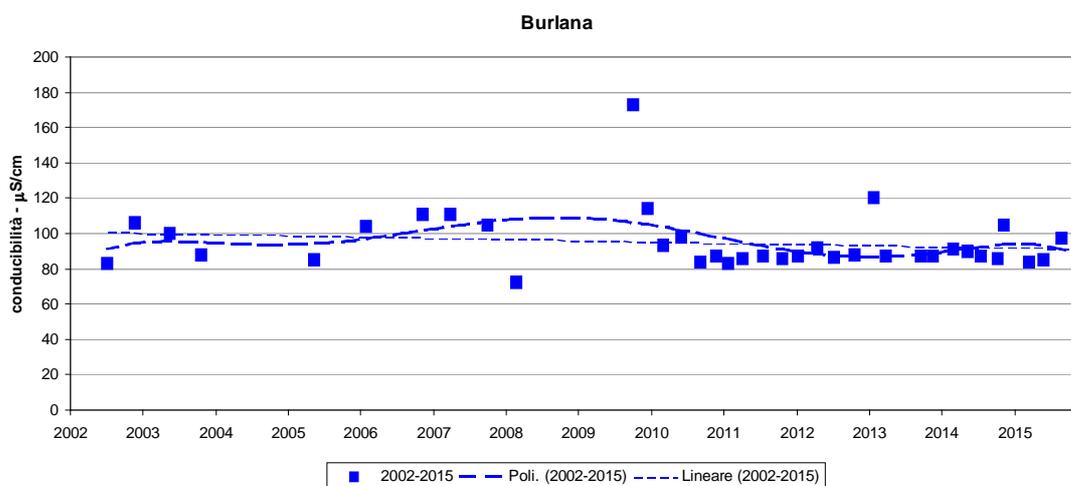


Figura 22- conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

# pH

La serie storica è composta da 37 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Dicembre 2015; I dati sono distribuiti normalmente, presentano un valore medio di 7,0 e una variabilità molto contenuta (CV 4,29%). Non si rilevano valori outlier.

Tabella 22

SORGENTE BURLANA – SEGGIANO					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2015
09/07/02	7	28/10/11	6,9	NumObs	37
24/11/02	7	16/01/12	7	Minimum	6,5
22/05/03	7	26/04/12	7,1	Maximum	7,7
23/10/03	7	19/07/12	6,65	Mean	7,051
17/05/05	7,3	29/10/12	6,5	Median	7
02/02/06	6,8	5/2/13	7,4	Variance	0,0913
15/11/06	7	4/4/13	7,3	SD	0,302
03/04/07	7,4	25/9/13	7,03	MAD/0.675	0,148
09/10/07	7	26/11/13	7,1	Skewness	0,225
26/02/08	7,1	13/03/14	7,1	Kurtosis	0,143
09/10/09	7,7	22/05/14	7,4	CV	0,0429
22/12/09	7,6	29/07/14	7	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
09/03/10	6,6	22/10/14	6,9	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
07/06/10	6,8	19/11/14	7,7		
14/09/10	7	25/03/15	7,4		
29/11/10	6,5	10/06/15	6,9		
03/02/11	6,5	08/09/15	6,9		
13/04/11	7,1	14/12/15	7,1		
28/07/11	7,1				

**Assenza di Trend.** Le probabilità per un trend, valutate dal test non parametrico di Mann Kendall, non sono significative, risultando  $p = 0,262 > 0,05$ . Risultato confermato anche dal test parametrico della regressione che riporta una  $p = 0,711 > 0,05$ .

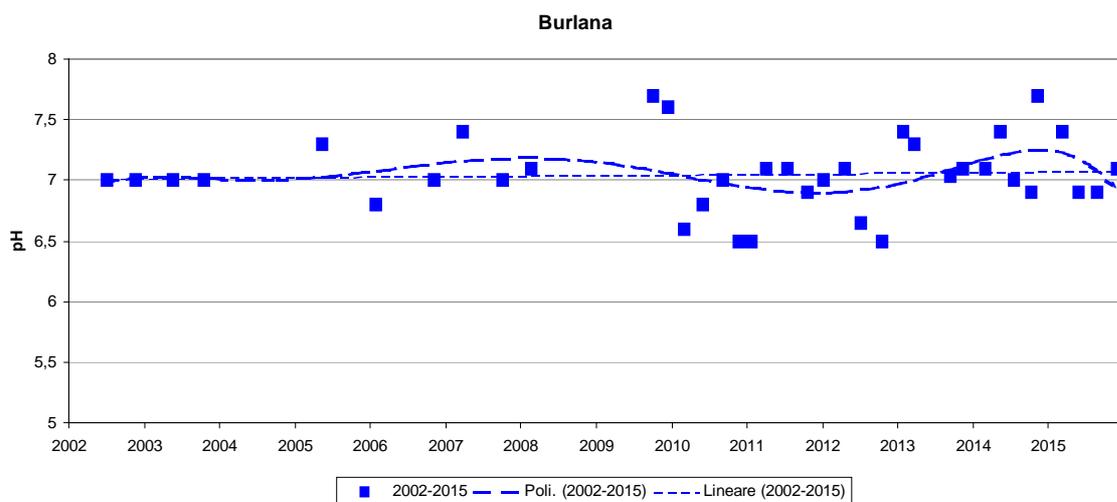


Figura 23- pH, andamento dei valori e linee di tendenza

# Solfati

La serie storica è composta da 36 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Dicembre 2015; sono distribuiti normalmente e presentano un valore medio di 3,45 mg/L con una variabilità elevata (CV 17,8%). Si rileva un solo valore outlier potenziale.

Tabella 23

SORGENTE BURLANA – SEGGIANO					
data	SO4 mg/L	data	SO4 mg/L	Statistica descrittiva	2002-2015
09/07/02	3	28/07/11	3,8	NumObs	36
24/11/02	3	28/10/11	3,3	Minimum	1,8
22/05/03	5	16/01/12	3,6	Maximum	5
23/10/03	3	26/04/12	3,5	Mean	3,453
17/05/05	3,2	19/07/12	3,2	Median	3,4
02/02/06	3,6	29/10/12	2,9	Variance	0,376
15/11/06	3,1	05/02/13	3,5	SD	0,613
03/04/07	3	25/09/13	3,3	MAD/0.675	0,593
09/10/07	1,8	26/11/13	3,4	Skewness	0,0215
26/02/08	2,6	13/03/14	4,3	Kurtosis	1,072
09/10/09	3,4	22/05/14	3,8	CV	0,178
22/12/09	3,5	29/07/14	3,7	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
09/03/10	4	22/10/14	3,4	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
07/06/10	3,3	19/11/14	4,2		
14/09/10	2,6	25/03/15	3,8		
29/11/10	2,6	10/06/15	3,9		
03/02/11	3,3	08/09/15	4,5		
13/04/11	4,4	14/12/15	3,8		

**Trend in incremento.** Le probabilità per un trend in incremento valutate dal test non parametrico di Mann Kendall sono significative, con  $p = 0,001 < 0,05$ . Risultato non confermato dalla statistica non parametrica della regressione che riporta una  $p = 0,056 > 0,05$ .

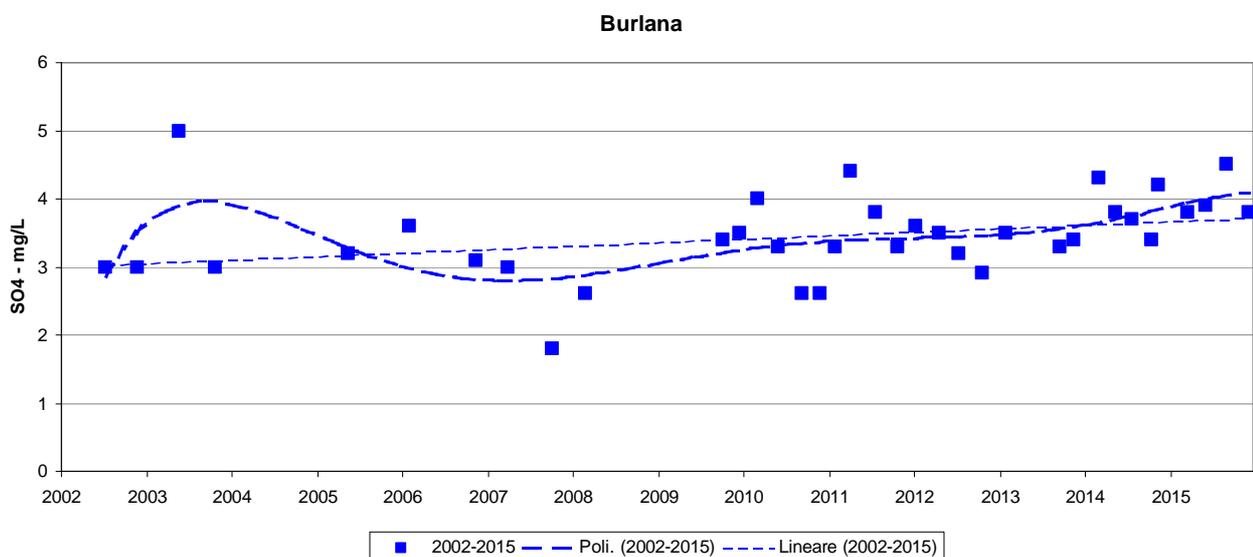


Figura 24 - solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

# Cloruri

La serie storica è composta di 37 prelievi compresi dal Luglio 2002 a Dicembre 2015. I dati non sono distribuiti normalmente. Presentano un valore mediano di 7,9 mg/L e una variabilità elevata (CV 15,7%). 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	2002-2015
09/07/02	7	28/10/11	8	NumObs	37
24/11/02	7	16/01/12	8	Minimum	6,9
22/05/03	7	26/04/12	7,6	Maximum	15
23/10/03	7	19/07/12	7,7	Mean	8,024
17/05/05	7,9	29/10/12	7,7	Median	7,9
02/02/06	7,9	05/02/13	7,9	Variance	1,595
15/11/06	7,6	04/04/13	8	SD	1,263
03/04/07	7,5	25/09/13	8,5	MAD/0.675	0,445
09/10/07	7,4	26/11/13	8	Skewness	4,868
26/02/08	6,9	13/03/14	8,6	Kurtosis	27,38
09/10/09	7,8	22/05/14	8,5	CV	0,157
22/12/09	15*	29/07/14	8,2	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
09/03/10	7,8	22/10/14	8,1	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI*)
07/06/10	8,2	19/11/14	8,8		
14/09/10	7,9	25/03/15	8,1		
29/11/10	7,6	10/06/15	8,1		
03/02/11	7,6	08/09/15	7,9		
13/04/11	8	14/12/15	7,9		
28/07/11	8,2				

(\*) Valore outlier

**Trend in incremento.** Le probabilità per un trend in incremento valutate dalla statistica non parametrica di Mann Kendall, sono significative, con  $p = 3,7 \text{ E-}5 < 0,05$ . Il risultato è confermato dalla statistica parametrica della regressione, per la verifica della normalità dei residui, che riporta per un trend in incremento con una  $p = 8\text{E-}8 \ll 0,05$ .

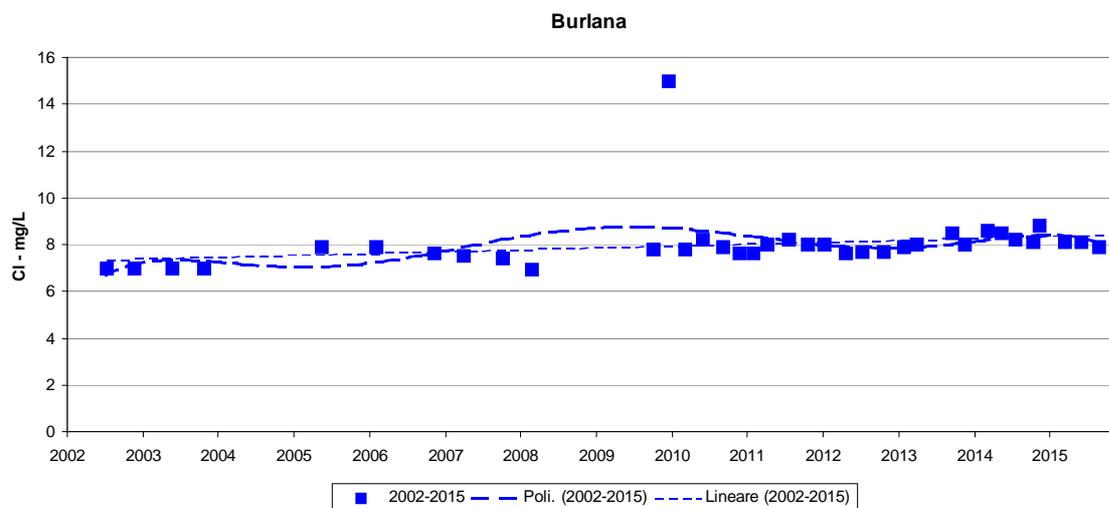


Figura 25 - cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

#### 4.4 MONITORAGGIO SORGENTE CROGNOLO – CASTEL DEL PIANO

### Arsenico

La serie storica è composta da 41 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Dicembre 2015. I dati non sono distribuiti normalmente, con valore mediano di 12,0 µg/L e una variabilità alta (CV 17,7%). 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	2002-2015
09/07/02	12	13/04/11	12	NumObs	41
11/12/02	12	28/07/11	12	Minimum	1
22/05/02	12	28/10/11	12	Maximum	15
22/12/03	11	16/01/12	12	Mean	11,64
22/07/05	14*	26/04/12	12	Median	12
25/08/06	15*	19/07/12	13	Variance	4,227
15/11/06	12,1	29/10/12	12	SD	2,056
03/04/07	12	05/02/13	12	MAD/0.675	0
09/10/07	13	04/04/13	<1*	Skewness	-3,681
26/02/08	12,6	25/09/13	13	Kurtosis	18,24
29/09/08	12,3	26/11/13	11	CV	0,177
09/01/09	11	13/03/14	8,6*	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
23/03/09	11,9	22/05/14	12	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
24/06/09	11	29/07/14	12		
09/10/09	13	22/10/14	9,4*		
22/12/09	12	19/11/14	12		
09/03/10	11,9	25/03/15	8,3*		
07/06/10	12	10/06/15	12		
14/09/10	12	08/09/15	12		
29/11/10	12	14/12/15	12		
03/02/11	12				

(\*) Valore outlier

**Trend in decremento:** Le probabilità per un trend valutate dal test non parametrico di Mann Kendall sono significative con  $p = 0,035 < 0,05$ . Il test parametrico, verificata la normalità dei residui, ha invece un valore di  $p = 0,077 > 0,05$ .

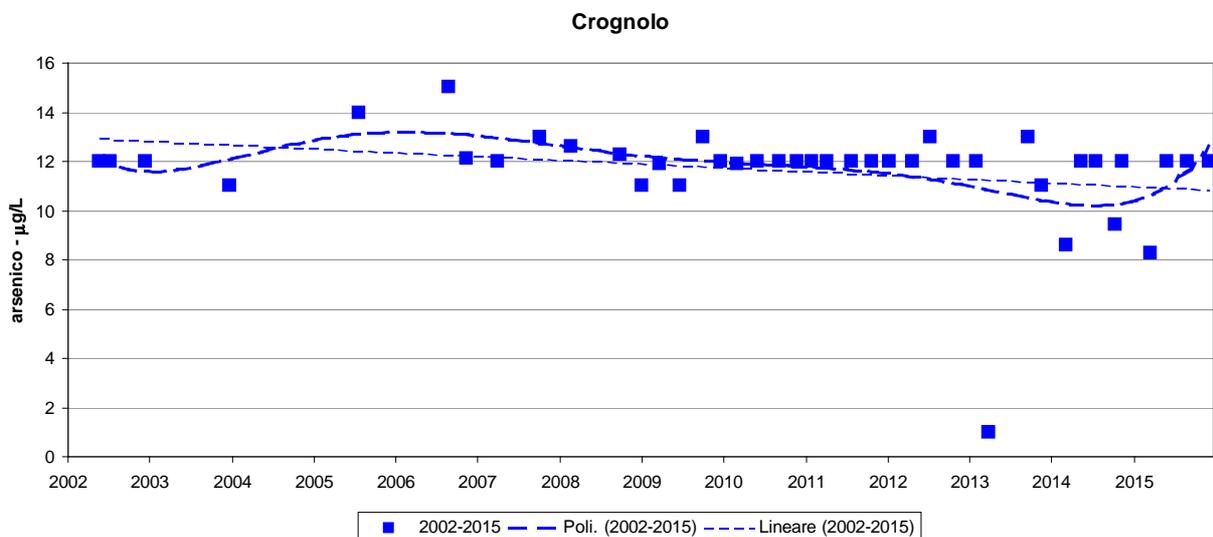


Figura 26- arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

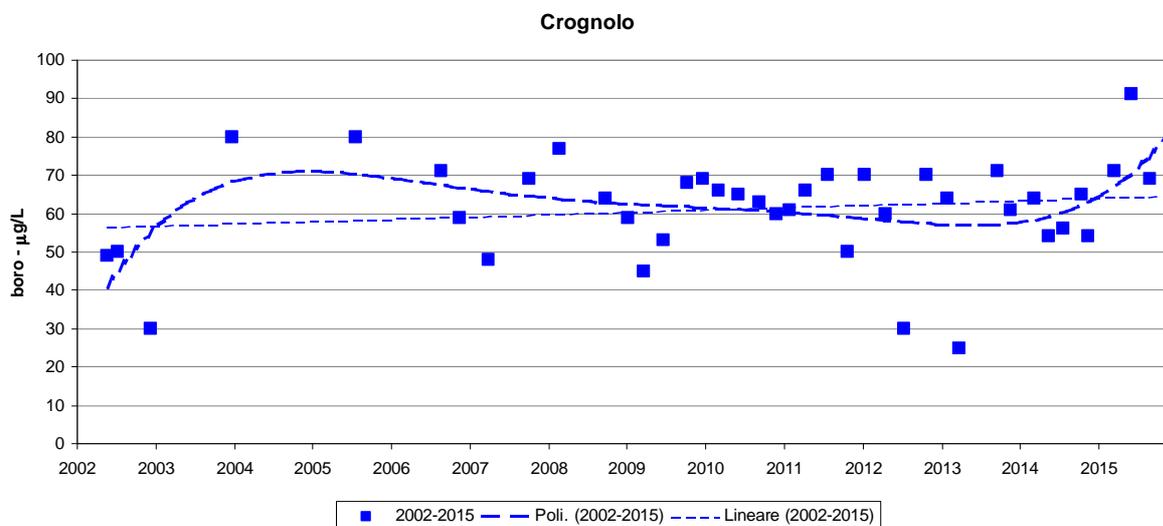
# Boro

La serie storica si compone di 41 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Dicembre 2015; i dati non sono distribuiti normalmente, presentano un valore mediano di 64 µg/L e una variabilità elevata (CV 21,8%). Non sono presenti dati outlier.

**Tabella 26**

SORGENTE CROGNOLO - CASTEL DEL PIANO					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2002-2015
09/07/02	50	13/04/11	66	NumObs	41
11/12/02	30	28/07/11	70	Minimum	25
22/05/02	49	28/10/11	50	Maximum	91
22/12/03	80	16/01/12	70	Mean	61,49
22/07/05	80	26/04/12	60	Median	64
25/08/06	71	19/07/12	30	Variance	179
15/11/06	59	29/10/12	70	SD	13,38
03/04/07	48	05/02/13	64	MAD/0.675	8,895
09/10/07	69	04/04/13	25	Skewness	-0,814
26/02/08	77	25/09/13	71	Kurtosis	1,336
29/09/08	64	26/11/13	61	CV	0,218
09/01/09	59	13/03/14	64	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
23/03/09	45	22/05/14	54	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
24/06/09	53	29/07/14	56		
09/10/09	68	22/10/14	65		
22/12/09	69	19/11/14	54		
09/03/10	66	25/03/15	71		
07/06/10	65	10/06/15	91		
14/09/10	63	08/09/15	69		
29/11/10	60	14/12/15	74		
03/02/11	61				

**Assenza di trend.** Le probabilità per un trend in incremento valutate dal test non parametrico di Mann Kendall non sono significative, con  $p = 0,196 > 0,05$ . Risultato confermato anche dal test parametrico di regressione, verificata la normalità dei residui, essendo  $p = 0,298 > 0,05$ .



**Figura 27- boro, andamento dei valori**

# Conducibilità

La serie storica è composta da 41 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Dicembre 2015. 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 22,7%). 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	2002-2015
09/07/02	83	13/04/11	85,9	NumObs	41
11/12/02	110	28/07/11	96	Minimum	73
22/05/02	97	28/10/11	88,3	Maximum	206
22/12/03	76	16/01/12	88	Mean	97,9
22/07/05	142*	26/04/12	98	Median	90
25/08/06	136*	19/07/12	89	Variance	494,9
15/11/06	97	29/10/12	91	SD	22,25
03/04/07	206*	05/02/13	90	MAD/0.675	7,413
09/10/07	113	04/04/13	91	Skewness	3,323
26/02/08	90	25/09/13	89	Kurtosis	13,88
29/09/08	101	26/11/13	89	CV	0,227
09/01/09	103	13/03/14	89	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
23/03/09	90	22/05/14	89	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)
24/06/09	89	29/07/14	89		
09/10/09	97	22/10/14	85		
22/12/09	129*	19/11/14	73		
09/03/10	98	25/03/15	87		
07/06/10	95	10/06/15	89		
14/09/10	85,6	08/09/15	106		
29/11/10	100	14/12/15	88		
03/02/11	85,9				

(\*) Valore outlier

**Trend in decremento** Il trend è stato calcolato secondo la statistica non parametrica (test di Mann Kendall), la probabilità  $p = 0,00139$  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  $p = 0,031 < 0,05$ .

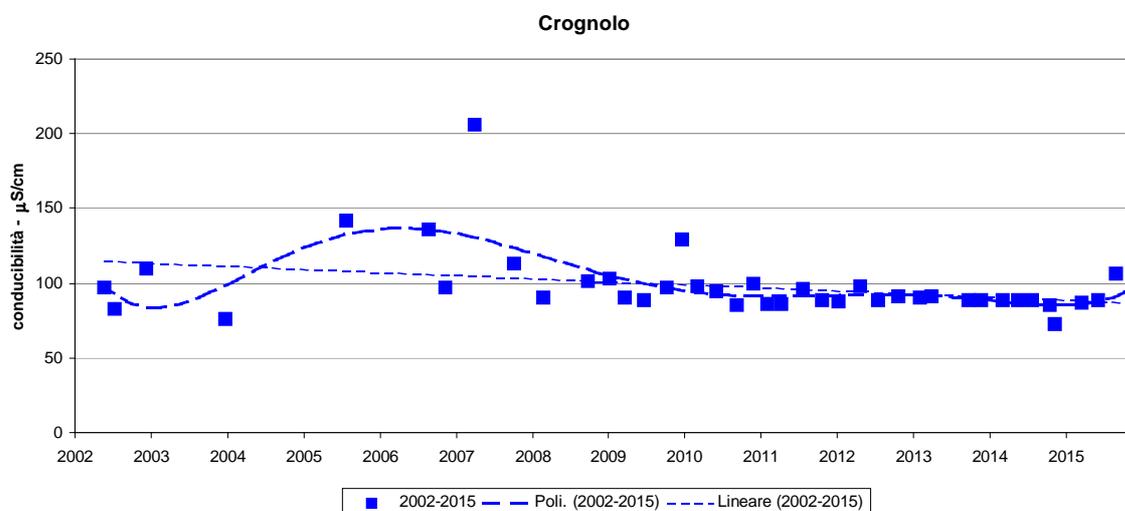


Figura 28- conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

# pH

La serie storica è composta da 41 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Dicembre 2015; i dati non sono distribuiti normalmente, presentano un valore mediano di 6,9 e una variabilità molto contenuta (CV 5,12%). E' presente un dato outlier (7,8).

Tabella 28

SORGENTE CROGNOLO - CASTEL DEL PIANO					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2015
09/07/02	7	13/04/11	6,9	NumObs	41
11/12/02	7	28/07/11	6,9	Minimum	6,4
22/05/02	7	28/10/11	6,9	Maximum	7,8
22/12/03	7	16/01/12	6,7	Mean	6,95
22/07/05	7	26/04/12	6,9	Median	6,9
25/08/06	7,7	19/07/12	6,55	Variance	0,127
15/11/06	6,9	29/10/12	6,5	SD	0,356
03/04/07	7,6	05/02/13	7	MAD/0.675	0,297
09/10/07	7,2	04/04/13	6,8	Skewness	0,955
26/02/08	7,7	25/09/13	7	Kurtosis	0,481
29/09/08	6,4	26/11/13	6,7	CV	0,0512
09/01/09	7,7	13/03/14	7,1	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
23/03/09	6,5	22/05/14	7,1	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
24/06/09	6,5	29/07/14	7		
09/10/09	7,5	22/10/14	6,9		
22/12/09	7,8	19/11/14	7		
09/03/10	6,6	25/03/15	6,7		
07/06/10	6,6	10/06/15	6,8		
14/09/10	6,9	08/09/15	6,8		
29/11/10	6,7	14/12/15	6,8		
03/02/11	6,6				

**Assenza di trend.** Le probabilità per un trend valutate dal test non parametrico di Mann Kendall non sono significative, con  $p = 0,978 > 0,05$ . Risultato confermato anche dal test parametrico di regressione, verificata la normalità dei residui, risultando una  $p = 0,076 > 0,05$ .

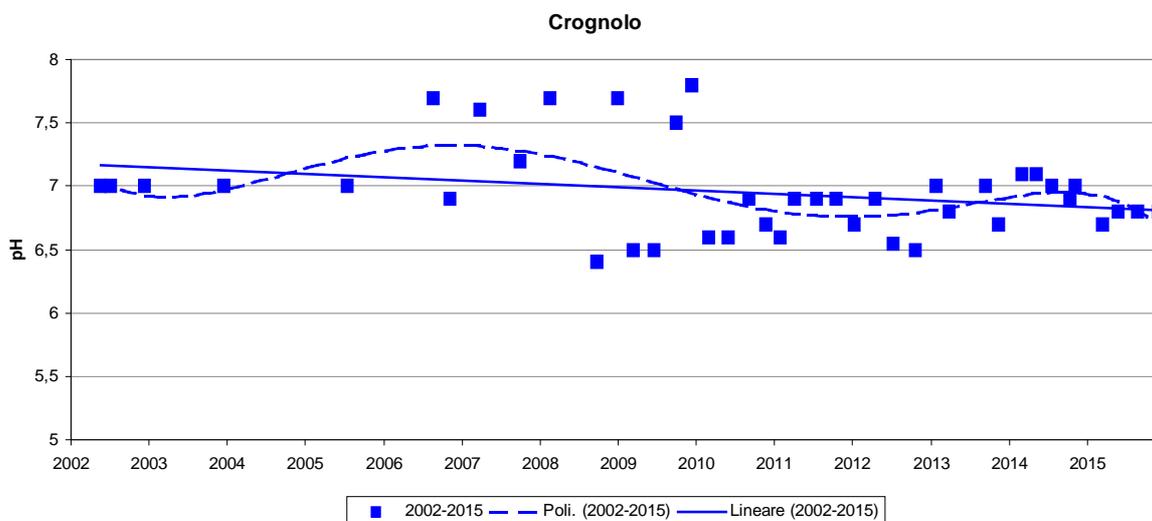


Figura 29- pH, andamento dei valori e linee di tendenza

## Solfati

La serie storica è composta di 36 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Dicembre 2015; 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-WIilk)	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  $p = 0,00564$  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  $p = 0,03 < 0,05$ .

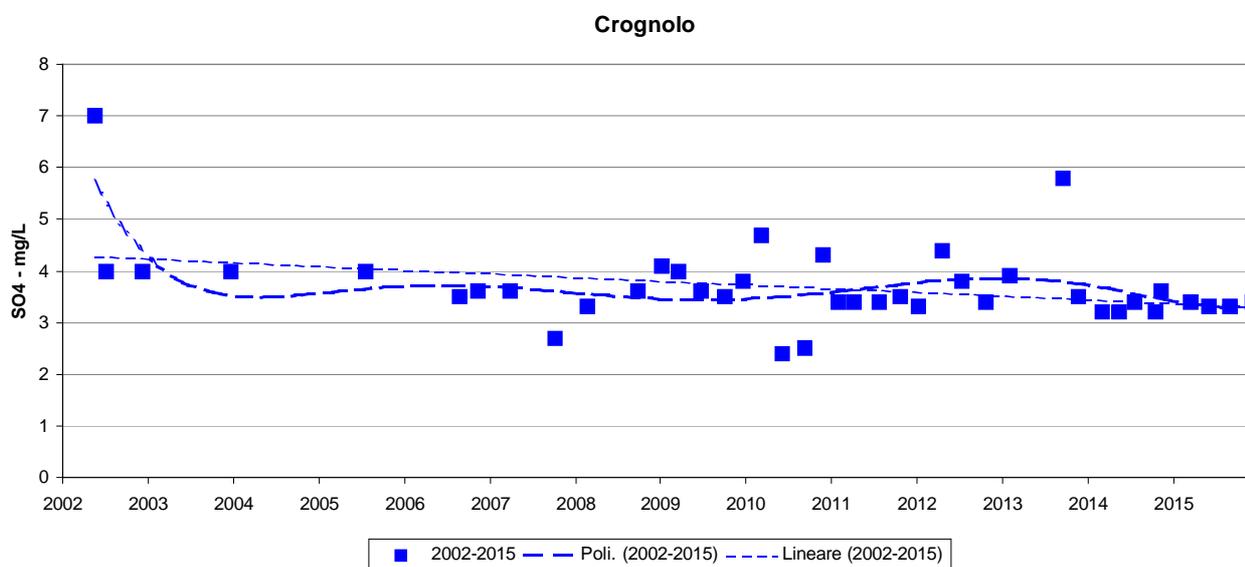


Figura 30- solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

# Cloruri

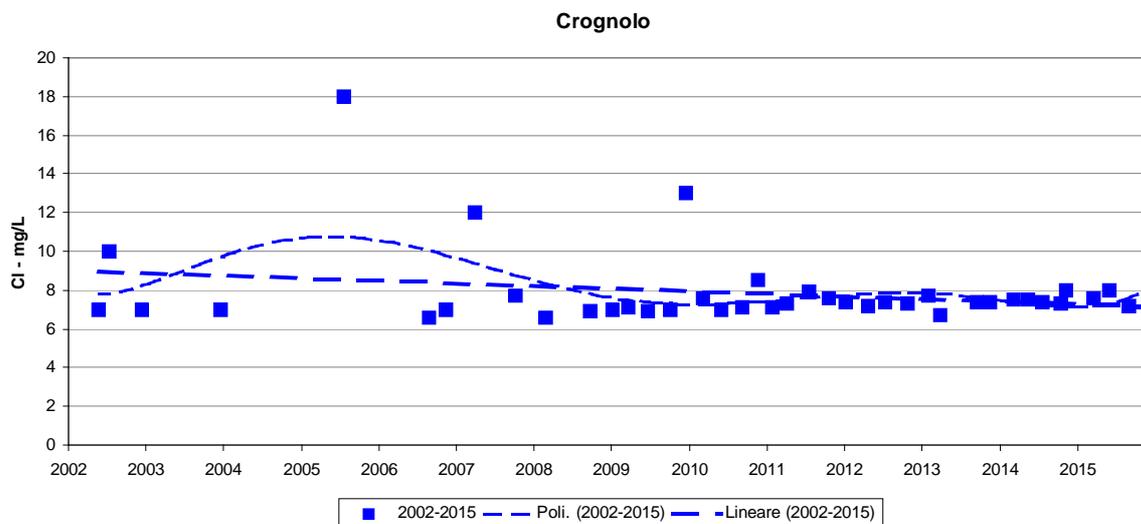
La serie storica è composta da 41 prelievi nel periodo 2002-2015 non sono distribuiti normalmente con presenza di ben 5 outlier secondo il test di Rosner. La distribuzione presenta un valore mediano di 7,3 mg/L e una variabilità molto elevata (CV 26%). Escludendo i 5 valori outlier si giunge ad una distribuzione normale.

**Tabella 30**

SORGENTE CROGNOLO - CASTEL DEL PIANO					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2015
22/05/02	7	13/04/11	7,3	NumObs	41
09/07/02	10*	28/07/11	7,9	Minimum	6,6
11/12/02	7	28/10/11	7,6	Maximum	18
22/12/03	7	16/01/12	7,4	Mean	7,883
22/07/05	18*	26/04/12	7,2	Median	7,3
25/08/06	6,6	19/07/12	7,4	Variance	4,209
15/11/06	7	29/10/12	7,3	SD	2,052
03/04/07	12*	05/02/13	7,7	MAD/0.675	0,445
09/10/07	7,7	04/04/13	6,7	Skewness	3,752
26/02/08	6,6	25/09/13	7,4	Kurtosis	15,59
29/09/08	6,9	26/11/13	7,4	CV	0,26
09/01/09	7	13/03/14	7,5	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
23/03/09	7,1	22/05/14	7,5	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)
24/06/09	6,9	29/07/14	7,4		
09/10/09	7	22/10/14	7,3		
22/12/09	13*	19/11/14	8		
09/03/10	7,6	25/03/15	7,6		
07/06/10	7	10/06/15	8		
14/09/10	7,1	08/09/15	7,2		
29/11/10	8,5	14/12/15	7,3		
03/02/11	7,1				

(\*) Valore outlier

**Trend in incremento**[smARPAT1]. Le probabilità per un trend in incremento valutate dalla statistica non parametrica di Mann Kendall, evidenziano una  $p = 0,0372 < 0,05$ . La statistica parametrica della regressione, anche escludendo il valore outlier per la verifica della normalità dei residui, riporta invece per un trend in incremento con una  $p = 0,134 > 0,05$



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

## 4.5 MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA DRENANTE – PIANCASTAGNAIO

### Arsenico

Il periodo di osservazione va da Giugno 2002 a Dicembre 2015. Sono disponibili in totale 44 dati e la distribuzione non risulta normale con mediana pari a 7,7 µg/L e variabilità piuttosto alta (CV 20,29%). 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	2002-2015
06/06/02	7,5	24/08/10	7,7	NumObs	44
07/11/02	8,7	10/12/10	7,9	Minimum	6,1
18/06/03	7,4	23/03/11	8,2	Maximum	14,4
11/11/03	7,2	12/05/11	7,8	Mean	7,939
06/05/04	9,2	21/09/11	7,8	Median	7,7
26/11/04	7,7	15/12/11	7,2	Variance	2,575
01/06/05	14,4*	23/09/12	7,6	SD	1,605
07/12/05	7,8	21/06/12	8,5	MAD/0.675	0,667
25/07/06	8,3	23/08/12	7,7	Skewness	2,796
24/10/06	9,8	08/01/13	9,2	Kurtosis	9,508
19/04/07	7,1	24/04/13	7,3	CV	0,202
20/09/07	7,2	18/06/13	14*	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
22/01/08	6,4	03/09/13	7,3	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
26/02/08	8,1	14/11/13	7,3		
08/07/08	7,4	29/01/14	6,4		
30/09/08	7	26/06/14	6,1		
18/12/08	6,2	29/09/14	6,8		
30/03/09	7,4	04/12/14	-		
24/06/09	7,3	20/03/15	6,3		
24/09/09	8	21/05/15	8,7		
23/12/09	6,9	06/08/15	8,1		
25/03/10	7,3	11/12/15	8,1		
23/06/10	8				

(\*) Valore outlier

**Assenza di trend.** L'esame complessivo dell'andamento dei valori elaborato mediante il test non parametrico di Mann Kendall, dimostra che non esistono trend significativi; la probabilità calcolata  $p = 0,306$ , risulta superiore a  $p = 0,05$ . Tale risultato è confermato anche dalla statistica parametrica, verificata la normalità dei residui con l'esclusione dell'outlier, da cui risulta  $p = 0,469 > 0,05$ .

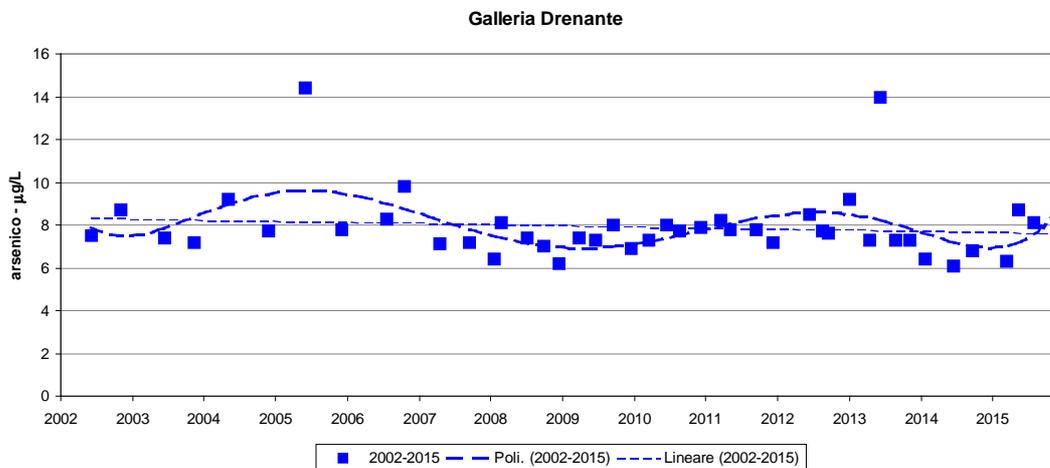


Figura 32- arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

# Boro

Il periodo di campionamento va da Ottobre 2006 ad Dicembre 2015 evidenziando però che nella data di sopralluogo (04.12.2014) il campionamento non è stato possibile per difficoltà operative nel prelievo. Sono disponibili 34 dati, distribuiti normalmente con media 65,85 µg/L, variabilità piuttosto elevata (CV 15,0%). 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	2006-2015
24/10/06	70	15/12/11	70	NumObs	34
19/04/07	55	23/09/12	< 100	Minimum	40
20/09/07	67	21/06/12	60	Maximum	90
22/01/08	64	23/08/12	60	Mean	65,85
26/02/08	79	08/01/13	63	Median	67
30/09/08	58	24/04/13	83	Variance	98,13
18/12/08	50	18/06/13	66	SD	9,906
30/03/09	79	03/09/13	68	MAD/0.675	8,154
24/06/09	67	14/11/13	60	Skewness	-0,0926
24/09/09	71	29/01/14	60	Kurtosis	0,945
23/12/09	78	26/06/14	56	CV	0,15
25/03/10	73	29/09/14	63	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
23/06/10	90	04/12/14	-	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
24/08/10	66	20/03/15	58		
10/12/10	70	21/05/15	67		
23/03/11	72	06/08/15	68		
12/05/11	40	11/12/15	68		
21/09/11	70				

**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  $p = 0,152 > 0,05$ . Lo stesso risultato si ottiene con il test non parametrico di Mann Kendall con  $p = 0,425 > 0,05$ .

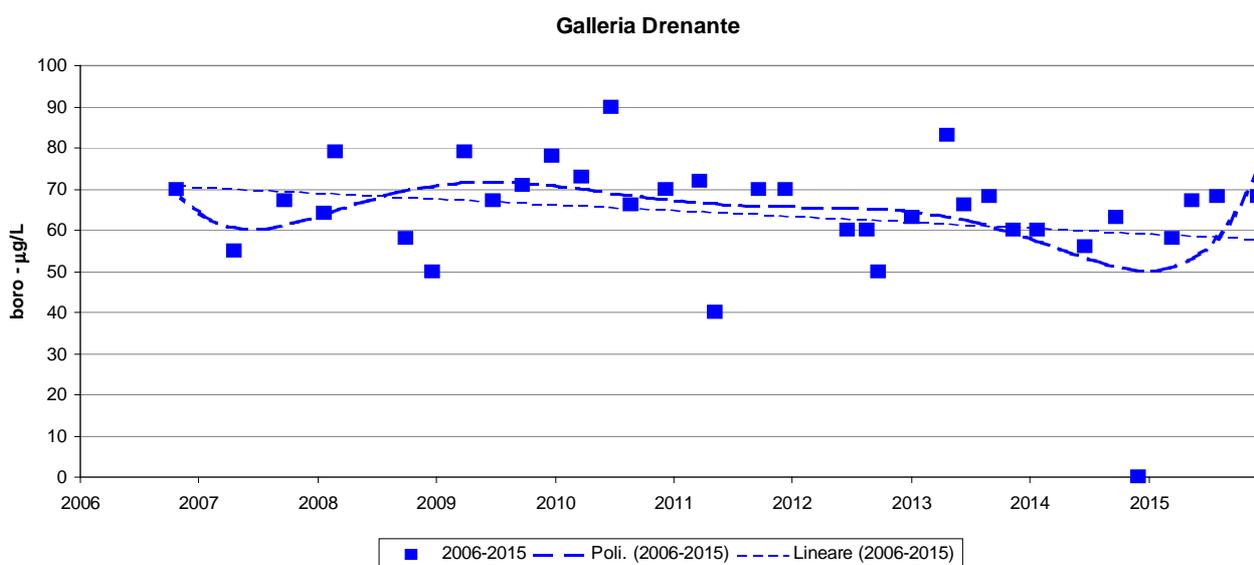


Figura 33- boro, andamento dei valori e linee di tendenza

# Conducibilità

Il periodo di campionamento va da Giugno 2002 a Dicembre 2015; nella 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 18,7%). 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	2002-2015
06/06/02	108	24/08/10	125	NumObs	44
07/11/02	124	10/12/10	129	Minimum	96,1
18/06/03	134,2	23/03/11	131	Maximum	230
11/11/03	139,9	12/05/11	133	Mean	129,1
06/05/04	162,7	21/09/11	115	Median	125
26/11/04	129	15/12/11	120	Variance	581,4
01/06/05	154	23/09/12	111	SD	24,11
07/12/05	183	21/06/12	120	MAD/0.675	13,57
25/07/06	114,1	23/08/12	125	Skewness	2,136
24/10/06	115,3	08/01/13	129,3	Kurtosis	6,563
19/04/07	106,7	24/04/13	121,8	CV	0,187
20/09/07	127,7	18/06/13	120	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
22/01/08	116,6	03/09/13	102,8	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
26/02/08	98	14/11/13	115,9		
08/07/08	136	29/01/14	116,9		
30/09/08	123	26/06/14	105,3		
18/12/08	230*	29/09/14	112,8		
30/03/09	143	04/12/14	-		
24/06/09	131	20/03/15	116		
24/09/09	131	21/05/15	126,9		
23/12/09	177	06/08/15	138,6		
25/03/10	158	11/12/15	96,1		
23/06/10	126				

(\*) Valore outlier (-) difficoltà di accesso per il campionamento

**Trend in decremento.** Il trend calcolato secondo la statistica non parametrica (test di Mann Kendall), fornisce una probabilità per un decremento  $p = 0,012$  inferiore al valore di riferimento  $p = 0,05$ . Il trend è confermato dalla statistica parametrica della regressione con  $p = 0,031 < 0,05$  depurato del valore outlier.

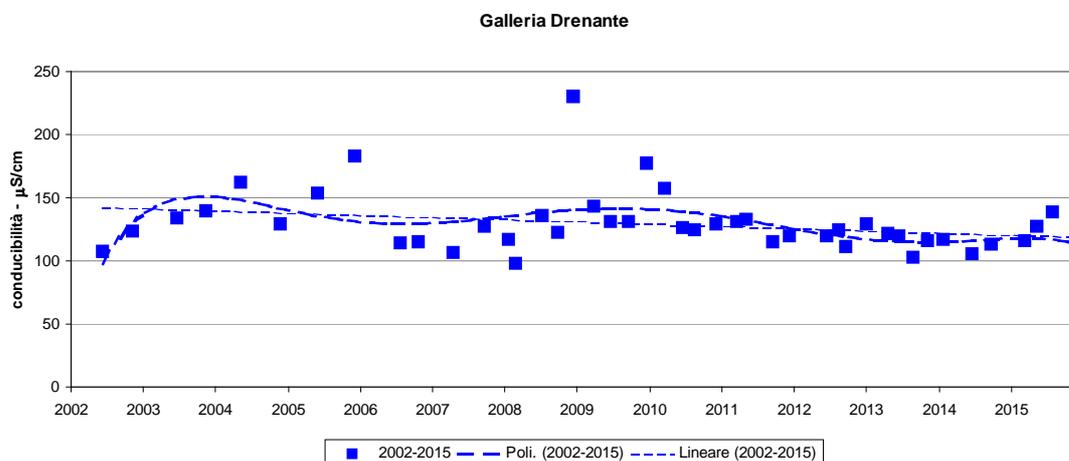


Figura 34 - conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

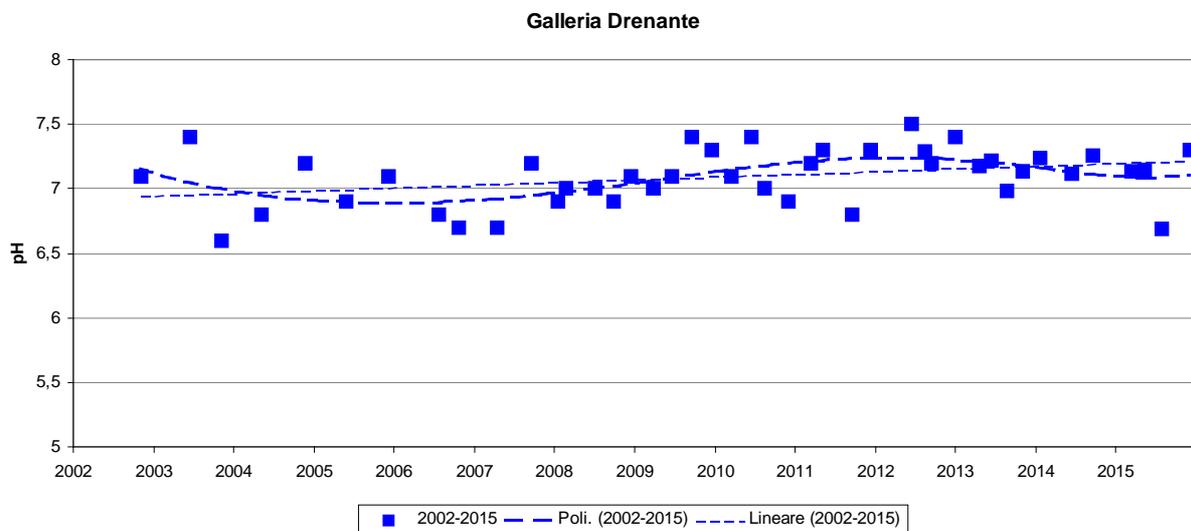
# pH

Il periodo di campionamento rientra tra Novembre 2002 a Dicembre 2015 evidenziando però che nella data di sopralluogo (04.12.2014) il campionamento non è stato possibile per difficoltà operative nel prelievo. La serie è composta da 43 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	2002-2015
07/11/02	7,1	24/08/10	7	NumObs	43
18/06/03	7,4	10/12/10	6,9	Minimum	6,6
11/11/03	6,6	23/03/11	7,2	Maximum	7,5
06/05/04	6,8	12/05/11	7,3	Mean	7,093
26/11/04	7,2	21/09/11	6,8	Median	7,12
01/06/05	6,9	15/12/11	7,3	Variance	0,0488
07/12/05	7,1	23/09/12	7,2	SD	0,221
25/07/06	6,8	21/06/12	7,5	MAD/0.675	0,208
24/10/06	6,7	23/08/12	7,29	Skewness	-0,406
19/04/07	6,7	08/01/13	7,4	Kurtosis	-0,51
20/09/07	7,2	24/04/13	7,18	CV	0,0311
22/01/08	6,9	19/06/13	7,22	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
26/02/08	7	03/09/13	6,98	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
08/07/08	7	14/11/13	7,14		
30/09/08	6,9	29/01/14	7,24		
18/12/08	7,1	26/06/14	7,12		
30/03/09	7	29/09/14	7,26		
24/06/09	7,1	04/12/14	-		
24/09/09	7,4	20/03/15	7,14		
23/12/09	7,3	21/05/15	7,15		
25/03/10	7,1	06/08/15	6,69		
23/06/10	7,4	11/12/15	7,3		

**Trend in incremento.** Nel periodo considerato, secondo la statistica parametrica, il pH risulta in incremento in quanto il valore  $p = 0,00958 < 0,05$ . Il trend è confermato dal test parametrico di regressione, in quanto risulta un valore  $p = 0,0254 < 0,05$ .



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

## Solfati

Il periodo di campionamento va da Giugno 2002 a Dicembre 2015. Nella data di prelievo (04.12.2014) il campionamento non è stato possibile per difficoltà operative. La serie è composta di 44 dati, con un valore medio di 8,3 mg/l, variabilità elevata (CV 29,9 %) 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	2002-2015
06/06/02	6,7	24/08/10	7,3	NumObs	44
07/11/02	7,8	10/12/10	7,7	Minimum	5,3
18/06/03	8,1	23/03/11	8,6	Maximum	19
11/11/03	5,3	12/05/11	7,4	Mean	8,316
06/05/04	13*	21/09/11	6,5	Median	7,85
26/11/04	8,5	15/12/11	6,3	Variance	6,166
01/06/05	9,8	23/09/12	6,3	SD	2,483
07/12/05	13,7*	21/06/12	6,3	MAD/0.675	1,927
25/07/06	6,9	23/08/12	6,3	Skewness	2,261
24/10/06	8,1	08/01/13	7,9	Kurtosis	7,272
19/04/07	7,4	24/04/13	9	CV	0,299
20/09/07	8,5	18/06/13	8	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
22/01/08	8,2	03/09/13	6,3	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)
26/02/08	7,7	14/11/13	6,6		
08/07/08	9,2	29/01/14	9		
30/09/08	9,1	26/06/14	6,3		
18/12/08	19*	29/09/14	6,1		
30/03/09	12	04/12/14	-		
24/06/09	9,6	20/03/15	7,4		
24/09/09	9,4	21/05/15	6,5		
23/12/09	10	06/08/15	6,2		
25/03/10	11	11/12/15	5,8		
23/06/10	9,1				

(\*) Valore outlier

**Trend in decremento.** Il trend calcolato secondo la statistica non parametrica (test di Mann Kendall), fornisce una probabilità per un decremento  $p = 0,00114$  inferiore al valore di riferimento  $p = 0,05$ . Il Trend in decremento è confermato dalla statistica parametrica della regressione con  $p = 0,0399 < 0,05$ .

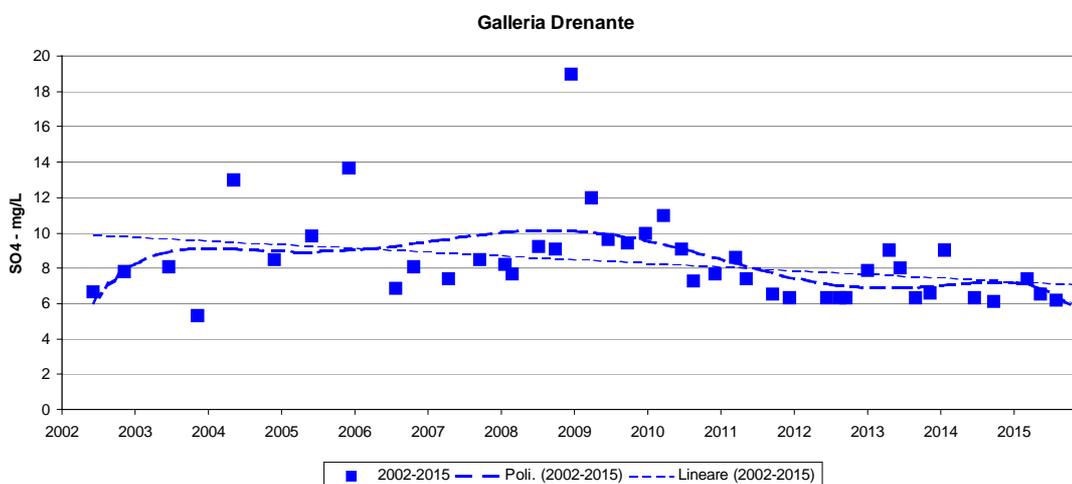


Figura 36- solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

# Cloruri

Il periodo di campionamento va da giugno 2002 a Dicembre 2015. La serie è composta da 44 dati, distribuiti normalmente, con una discreta variabilità (CV 11,3 %) ed un valore medio di 9,1 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	2002-2015
06/06/02	7,3	24/08/10	8,6	NumObs	44
07/11/02	8,3	10/12/10	8,8	Minimum	7,3
18/06/03	9,2	23/03/11	9,5	Maximum	12
11/11/03	7,4	12/05/11	9,2	Mean	9,136
06/05/04	10,1	21/09/11	7,8	Median	9,1
26/11/04	9,2	15/12/11	7,9	Variance	1,057
01/06/05	10,3	23/09/12	8,1	SD	1,028
07/12/05	9,6	21/06/12	8,2	MAD/0.675	0,89
25/07/06	8,1	23/08/12	9,3	Skewness	0,679
24/10/06	9	08/01/13	9,4	Kurtosis	0,428
19/04/07	8,4	24/04/13	10	CV	0,113
20/09/07	8,1	18/06/13	11	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
22/01/08	9,3	03/09/13	8,6	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
26/02/08	9	14/11/13	9,1		
08/07/08	11	29/01/14	12		
30/09/08	9,7	26/06/14	9,1		
18/12/08	11	29/09/14	8,4		
30/03/09	11	04/12/14	-		
24/06/09	9,6	20/03/15	8,5		
24/09/09	9,2	21/05/15	8,7		
23/12/09	8,1	06/08/15	8,5		
25/03/10	10	11/12/15	8,9		
23/06/10	9,5				

(\*) 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  $p = 0,492 > 0,05$ ; Risultato confermato dal test parametrico di regressione, in quanto risulta  $p = 0,57 > 0,05$ .

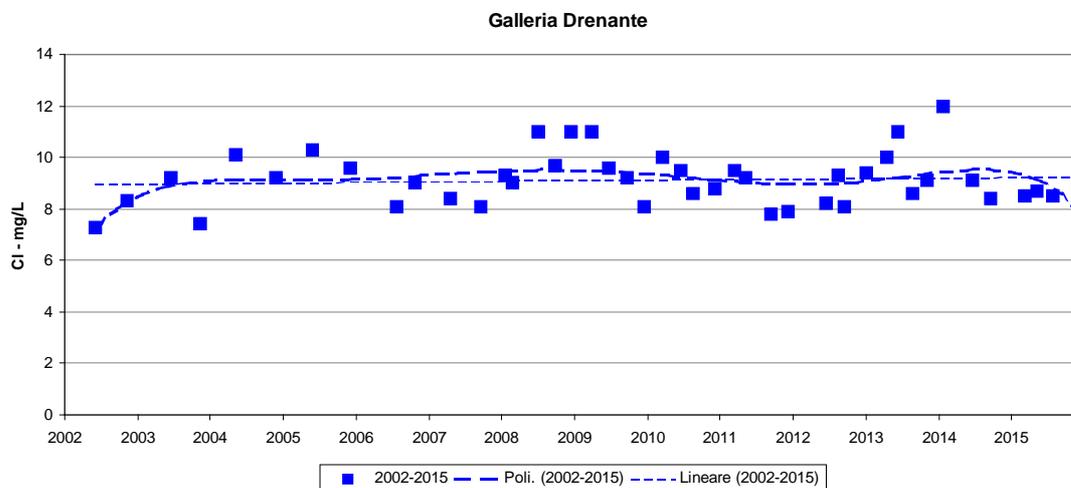


Figura 37- cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

## 4.6 MONITORAGGIO SORGENTE VENA VECCHIA – PIANCASTAGNAIO

### Arsenico

Il periodo di campionamento è compreso tra Novembre 2002 e Dicembre 2015. Sono disponibili 44 dati, con mediana pari a 7,3 µg/l e discreta la variabilità (CV 14,7%). 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	2002-2015
07/11/02	7,8	24/08/10	7,6	NumObs	44
18/06/03	6,7	10/12/10	6,9	Minimum	5,7
11/11/03	6,7	23/03/11	7,5	Maximum	11,5
06/05/04	8,9	12/05/11	7,3	Mean	7,423
26/11/04	7	21/09/11	7,4	Median	7,3
01/06/05	11,5*	15/12/11	7,2	Variance	1,194
07/12/05	9	23/09/12	7,5	SD	1,093
25/07/06	7,8	21/06/12	7,2	MAD/0.675	0,741
24/10/06	9,6	23/08/12	7,4	Skewness	1,435
19/04/07	7	08/01/13	5,9	Kurtosis	3,586
20/09/07	6,8	24/04/13	7,6	CV	0,147
22/01/08	7,7	18/06/13	6,8	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
26/02/08	7,7	03/09/13	6,4	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)
08/07/08	6,9	14/11/13	8		
30/09/08	6,9	29/01/14	6,2		
18/12/08	9,5	26/06/14	5,7		
30/03/09	6,7	29/09/14	6,8		
24/06/09	6,6	04/12/14	5,7		
24/09/09	8,3	20/03/15	6,3		
23/12/09	7,6	21/06/15	8,8		
25/03/10	7,5	06/08/15	7,6		
23/06/10	7,3	11/12/15	7,4		

(\*) 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  $p = 0,0113 < 0,05$ . Il risultato è confermato dalla statistica parametrica applicata alla distribuzione che fornisce una  $p = 0,0149 < 0,05$ .

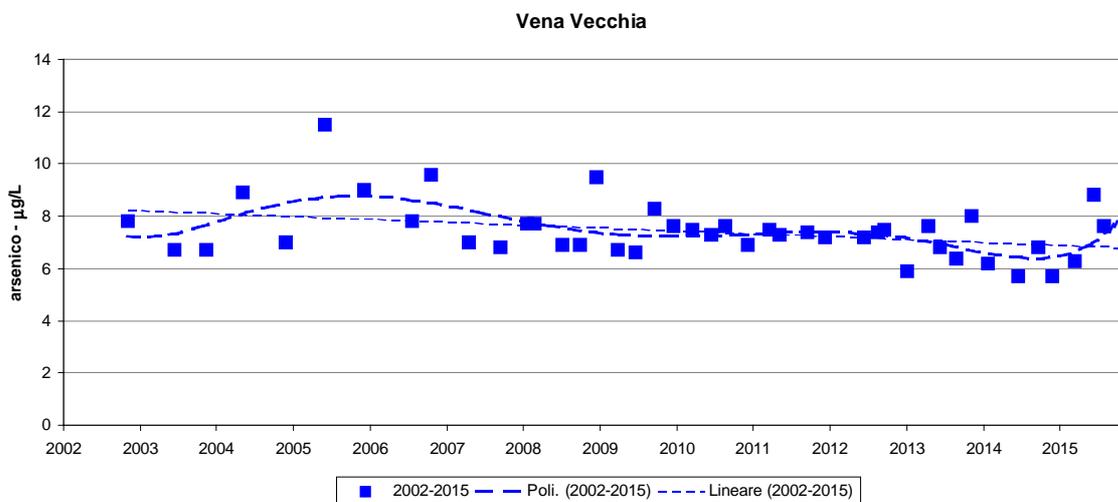


Figura 38- arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

## BORO

Il periodo di campionamento va da ottobre 2006 a Dicembre 2015. Sono disponibili 35 dati, distribuiti normalmente al test di Shapiro-Wilks; media 64, 7  $\mu\text{g/L}$ , variabilità elevata (CV 17,2 %). 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	2006-2015
24/10/06	70	15/12/11	80	NumObs	35
19/04/07	52	23/09/12	< 100	Minimum	40
20/09/07	62	21/06/12	60	Maximum	91
22/01/08	76	23/08/12	60	Mean	64,74
26/02/08	88	08/01/13	63	Median	64
30/09/08	58	24/04/13	80	Variance	123,6
18/12/08	41	18/06/13	65	SD	11,12
30/03/09	72	03/09/13	65	MAD/0.675	7,413
24/06/09	60	14/11/13	60	Skewness	0,19
24/09/09	67	29/01/14	59	Kurtosis	0,745
23/12/09	81	26/06/14	55	CV	0,172
25/03/10	68	29/09/14	62	Outlier (Rosner)	NO
23/06/10	91	04/12/14	62	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
24/08/10	64	20/03/15	57		
10/12/10	68	21/05/15	64		
23/03/11	72	06/08/15	64		
12/05/11	40	11/12/15	70		
21/09/11	60				

**Assenza di trend.** Nel periodo considerato, la tendenza all'incremento o diminuzione della concentrazione di boro secondo la statistica parametrica non risulta significativa ( $p = 0,4 > 0,05$ ; regressione non significativa). Il trend è confermato dal test di Mann Kendall con valori  $p = 0,2 > 0,05$ .

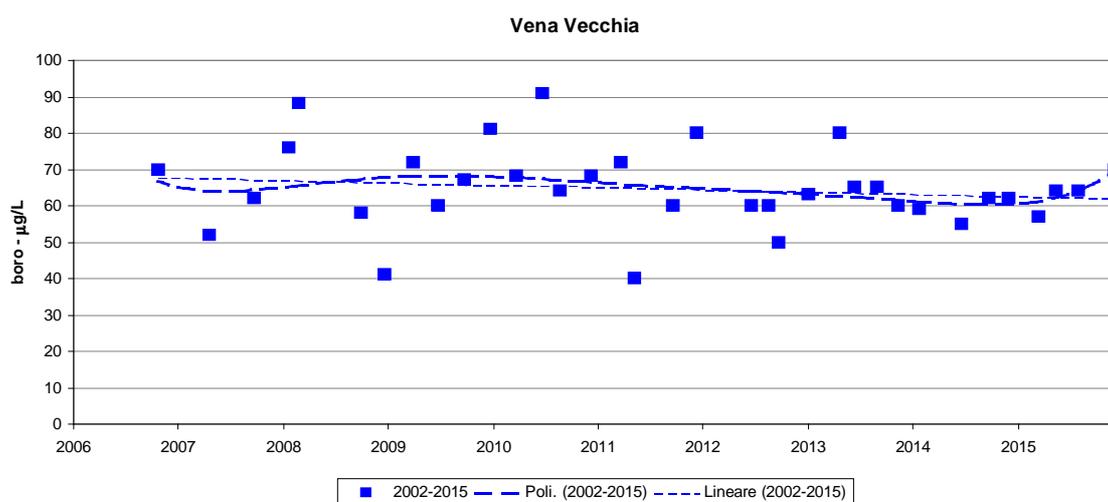


Figura 39- boro, andamento dei valori e linee di tendenza

# Conducibilità

Il periodo di campionamento va da novembre 2002 a Dicembre 2015. Sono disponibili 40 dati, che presentano distribuzione normale; il valore medio è di 106,4  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , la variabilità è bassa (CV 7,24 %). E' presente un valore outlier (130  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Tabella 39

SORGENTE VENA VECCHIA - PIANCASTAGNAIO					
data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	data	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	Statistica descrittiva	2002-2015
07/11/02	99	24/08/10	113	NumObs	40
18/06/03	110,8	10/12/10	115	Minimum	92,6
11/11/03	105,8	23/03/11	108	Maximum	130
06/05/04	108,5	12/05/11	115	Mean	106,4
26/11/04	104	21/09/11	102	Median	105,4
01/06/05	103	15/12/11	110	Variance	59,28
07/12/05	119	23/09/12	101	SD	7,7
25/07/06	102,8	21/06/12	110	MAD/0.675	6,82
24/10/06	101,3	23/08/12	108	Skewness	0,638
19/04/07	93,8	08/01/13	108,6	Kurtosis	0,98
20/09/07	112,6	24/04/13	102,4	CV	0,0724
22/01/08	97,9	18/06/13	111,5	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
26/02/08	109	03/09/13	93,8	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
08/07/08	101	14/11/13	98,3		
30/09/08	98	29/01/14	100,4		
18/12/08	116	26/06/14	92,6		
30/03/09	105	29/09/14	103,2		
24/06/09	112	04/12/14	102,4		
24/09/09	104	20/03/15	94,9		
23/12/09	119	21/05/15	93,1		
25/03/10	130	06/08/15	126,8		
23/06/10	107	11/12/15	92,1		

**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  $p = 0,068 > 0,05$ . Conferma l'assenza di un trend anche il test parametrico della regressione il quale fornisce un  $p = 0,35 > 0,05$ .

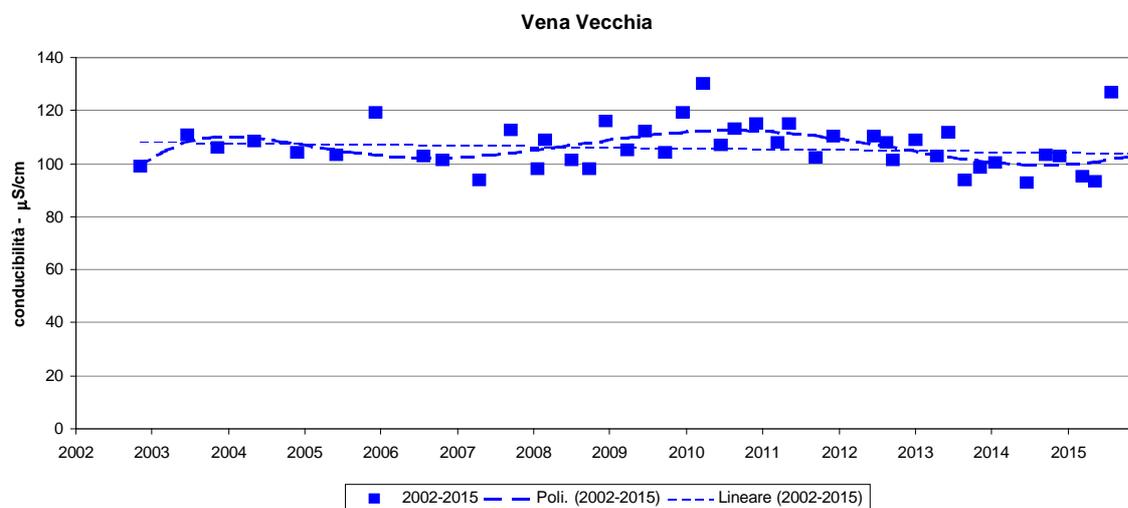


Figura 40- conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

# pH

Il periodo di campionamento va da Novembre 2002 a Dicembre 2015. La serie è composta da 44 dati, non distribuiti normalmente, con valore mediano 6,9 e variabilità molto bassa (CV 2 %). 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	2002-2015
07/11/02	6,9	24/08/10	6,8	NumObs	44
18/06/03	7,4*	10/12/10	6,7	Minimum	6,69
11/11/03	6,7	23/03/11	6,9	Maximum	7,4
06/05/04	6,9	12/05/11	7,1	Mean	6,931
26/11/04	6,9	21/09/11	6,9	Median	6,9
01/06/05	6,8	15/12/11	7	Variance	0,0209
07/12/05	7,1	23/09/12	6,8	SD	0,145
25/07/06	6,8	21/06/12	7,1	MAD/0.675	0,148
24/10/06	7,1	23/08/12	6,89	Skewness	0,626
19/04/07	6,8	08/01/13	7	Kurtosis	1,276
20/09/07	7	24/04/13	6,91	CV	0,0209
22/01/08	6,9	18/06/13	6,86	Outlier (Rosner - Dixon)	SI
26/02/08	7	03/09/13	6,72	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
08/07/08	7	14/11/13	6,95		
30/09/08	6,9	29/01/14	6,98		
18/12/08	6,8	26/06/14	7,01		
30/03/09	6,9	29/09/14	7,09		
24/06/09	7	04/12/14	6,91		
24/09/09	6,9	20/03/15	6,69		
23/12/09	7	21/06/15	6,83		
25/03/10	6,7	06/08/15	7,17		
23/06/10	7	11/12/15	7,14		

(\*) 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  $p = 0,244 \gg 0,05$ . La mancanza di un trend è confermata anche dal test parametrico della regressione il quale fornisce un  $p = 0,9988 \gg 0,05$  pur non scartando il valore dell'outlier.

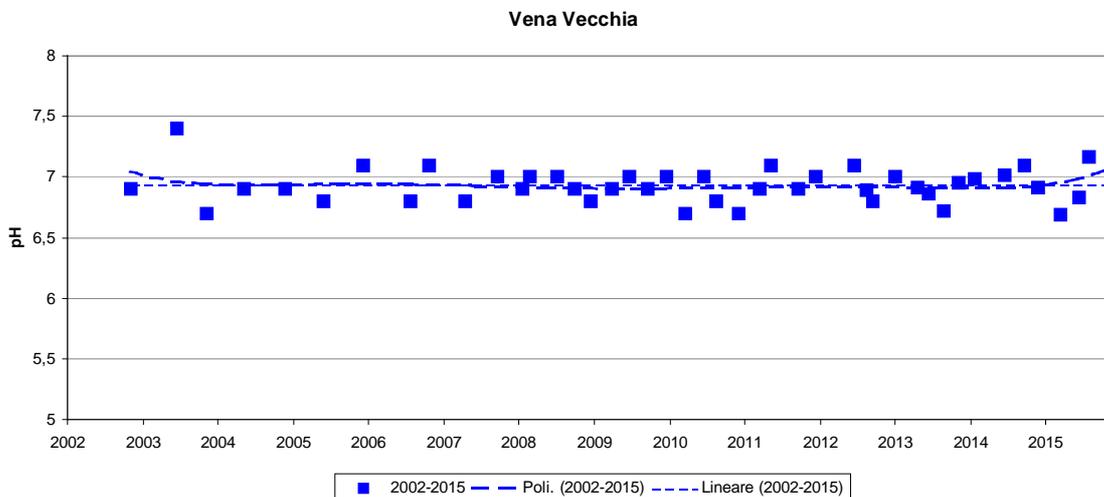


Figura 41- pH, andamento dei valori e linee di tendenza

# Solfati

Il periodo di campionamento va da Novembre 2002 a Dicembre 2015. La serie è composta da 43 dati, che non hanno una distribuzione normale, valore mediano di 5.7 mg/l, variabilità elevata (CV 20,1 %). 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	2002-2015
07/11/02	5,1	24/08/10	5,8	NumObs	43
18/06/03	6,2	10/12/10	5,5	Minimum	3
11/11/03	8,9*	23/03/11	5,7	Maximum	9,9
06/05/04	6,2	12/05/11	9,9*	Mean	5,886
26/11/04	4,9	21/09/11	5,7	Median	5,7
01/06/05	6,1	15/12/11	5,2	Variance	1,394
07/12/05	7,4	23/09/12	5,1	SD	1,181
25/07/06	5,2	21/06/12	5	MAD/0.675	0,89
24/10/06	3*	23/08/12	4,9	Skewness	1,232
19/04/07	5,4	08/01/13	5,1	Kurtosis	3,303
20/09/07	8,2*	24/04/13	5,9	CV	0,201
22/01/08	5,8	18/06/13	5,9	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
26/02/08	5,3	03/09/13	5,2	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
08/07/08	5,5	14/11/13	5,1		
30/09/08	6	29/01/14	5,8		
18/12/08	7,2	26/06/14	5,1		
30/03/09	6,8	29/09/14	5,1		
24/06/09	6,5	04/12/14	-		
24/09/09	6,2	20/03/15	5,9		
23/12/09	6,5	21/05/15	5,3		
25/03/10	7,3	06/08/15	4,9		
23/06/10	6,5	11/12/15	4,8		

(\*) 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 dei Solfati mostra un trend significativo in decremento con un  $p = 0,00522 < 0,05$ . Il test di statistica parametrica applicata alla distribuzione fornisce, invece, una  $p = 0,09 > 0,05$ .

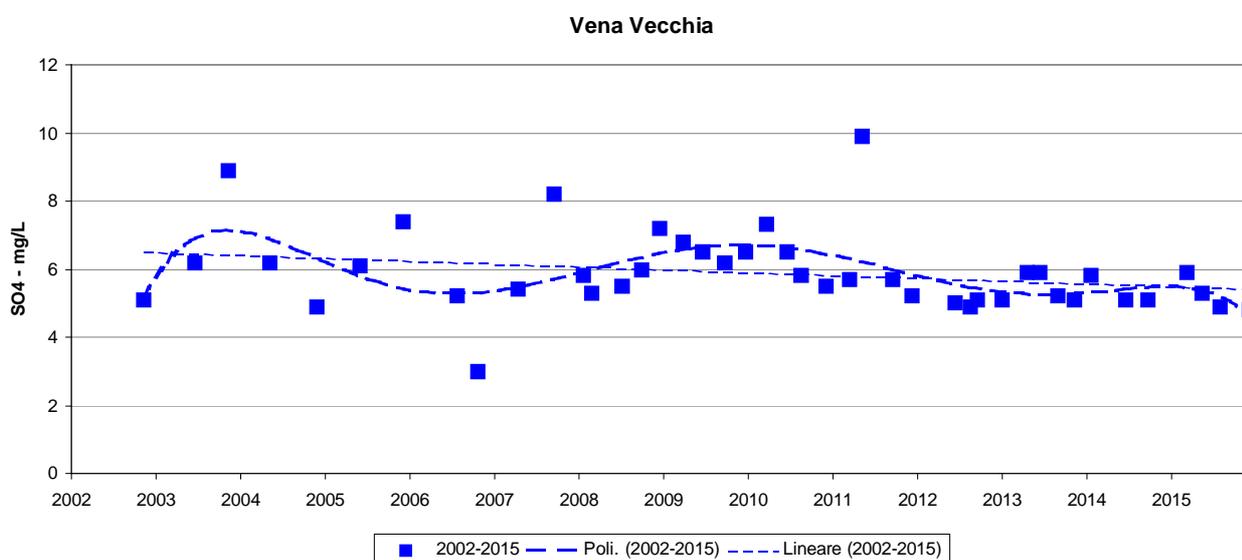


Figura 42- Solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

# Cloruri

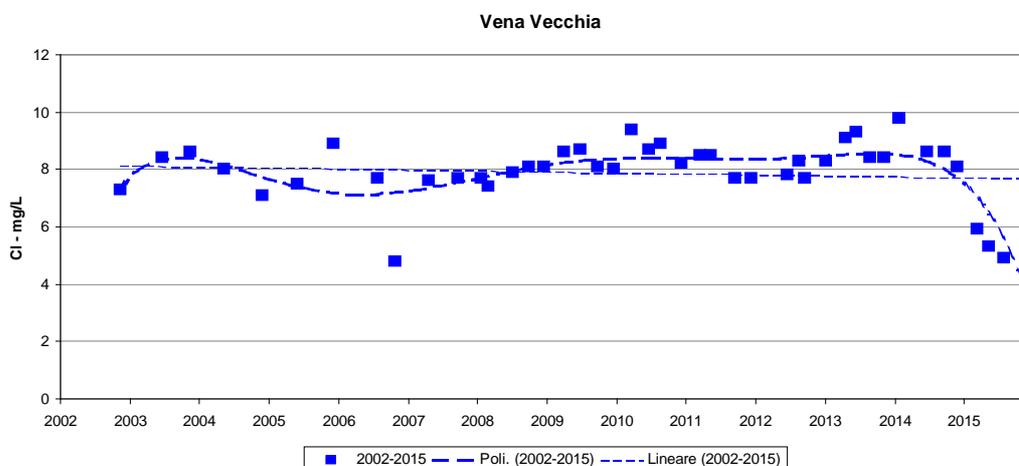
Il periodo di campionamento va da Novembre 2002 a Dicembre 2015. La serie è composta da 44 dati, che non sono distribuiti normalmente; la mediana è pari a 8,1 mg/l; i dati presentano una discreta variabilità (CV 14,6 %). E' presente un valore anomalo (4,8 mg/l sul campione del 24/10/2006), con la sua esclusione la distribuzione risulta normale.

**Tabella 42**

SORGENTE VENA VECCHIA - PIANCASTAGNAIO					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2015
07/11/02	7,3	24/08/10	8,9	NumObs	44
18/06/03	8,4	10/12/10	8,2	Minimum	4,8
11/11/03	8,6	23/03/11	8,5	Maximum	9,8
06/05/04	8	12/05/11	8,5	Mean	7,889
26/11/04	7,1	21/09/11	7,7	Median	8,1
01/06/05	7,5	15/12/11	7,7	Variance	1,332
07/12/05	8,9	23/09/12	7,7	SD	1,154
25/07/06	7,7	21/06/12	7,8	MAD/0.675	0,667
24/10/06	4,8*	23/08/12	8,3	Skewness	-1,443
19/04/07	7,6	08/01/13	8,3	Kurtosis	2,085
20/09/07	7,7	24/04/13	9,1	CV	0,146
22/01/08	7,7	18/06/13	9,3	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
26/02/08	7,4	03/09/13	8,4	Normalità (Shapiro-WIilk)	NO
08/07/08	7,9	14/11/13	8,4		
30/09/08	8,1	29/01/14	9,8		
18/12/08	8,1	26/06/14	8,6		
30/03/09	8,6	29/09/14	8,6		
24/06/09	8,7	04/12/14	8,1		
24/09/09	8,1	20/03/15	5,9		
23/12/09	8	21/05/15	5,3		
25/03/10	9,4	06/08/15	4,9		
23/06/10	8,7	11/12/15	4,8		

(\*) Valore outlier

**Assenza di Trend.** La distribuzione è stata prima valutata con la statistica non parametrica: il test di Mann Kendall evidenzia una mancanza di tendenza significativa della concentrazione del parametro cloruri con  $p = 0,148 > 0,05$ . Risultato confermato dalla statistica parametrica applicata alla distribuzione con esclusione del valore outlier, la probabilità fornita dal test di regressione fornisce una  $p = 0,518 > 0,05$ .



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

## 4.7 MONITORAGGIO SORGENTE ERMICCIOLO – CASTIGLION D’ORCIA

### Arsenico

La serie storica si compone di 42 prelievi compresi tra luglio 2002 e Dicembre 2015, 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 %) influenzata dalla presenza di tre valori anomali, riscontrati sui campioni con concentrazioni di 12,7 e 6,4 µg/L.

Tabella 43

SORGENTE ERMICCIOLO - CASTIGLION D'ORCIA					
data	As µg/L	data	As µg/L	Statistica descrittiva	2002-2015
31/07/02	<4	24/08/10	4,3	NumObs	46
24/01/02	<4	10/12/10	4,5	Minimum	3,2
10/04/03	5	23/03/11	4,4	Maximum	12
11/11/03	<4	12/05/11	4,2	Mean	4,567
06/05/04	12*	21/09/11	4,3	Median	4,3
03/11/04	6,4*	15/12/11	4,1	Variance	1,756
26/11/04	4,4	29/03/12	4,5	SD	1,325
01/06/05	7*	21/06/12	4,2	MAD/0.675	0,445
07/12/05	5,1	23/08/12	4,4	Skewness	4,235
25/07/06	4,4	08/01/13	3,4	Kurtosis	22,41
24/10/06	5,5	24/04/13	4,5	CV	0,29
03/04/07	4,6	27/05/13	4,3	Outlier (Rosner)	SI
20/09/07	3,9	18/06/13	3,7	Normalità (Shapiro-WIilk)	NO (SI)
22/01/08	4,3	03/09/13	4,4		
26/02/08	4,8	14/11/13	3,7		
08/07/08	4,2	29/01/14	4,2		
30/09/08	3,9	26/06/14	3,2		
16/12/08	4,2	29/09/14	4,2		
30/03/09	4,2	04/12/14	3,4		
24/06/09	5	18/03/15	4,3		
23/12/09	4,5	10/06/15	5,8		
25/03/10	4,4	27/08/15	3,6		
23/06/10	4,5	10/12/15	4,4		

(\*) 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  $p = 0,00468 < 0,05$ . Il risultato è confermato dalla statistica parametrica applicata alla distribuzione che fornisce una  $p = 0,0096 < 0,05$ .

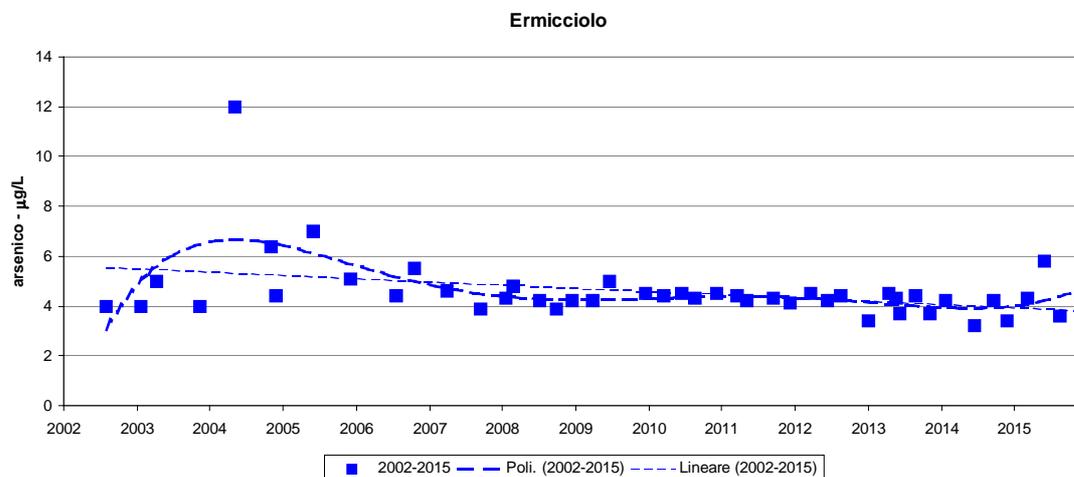


Figura 44 - arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

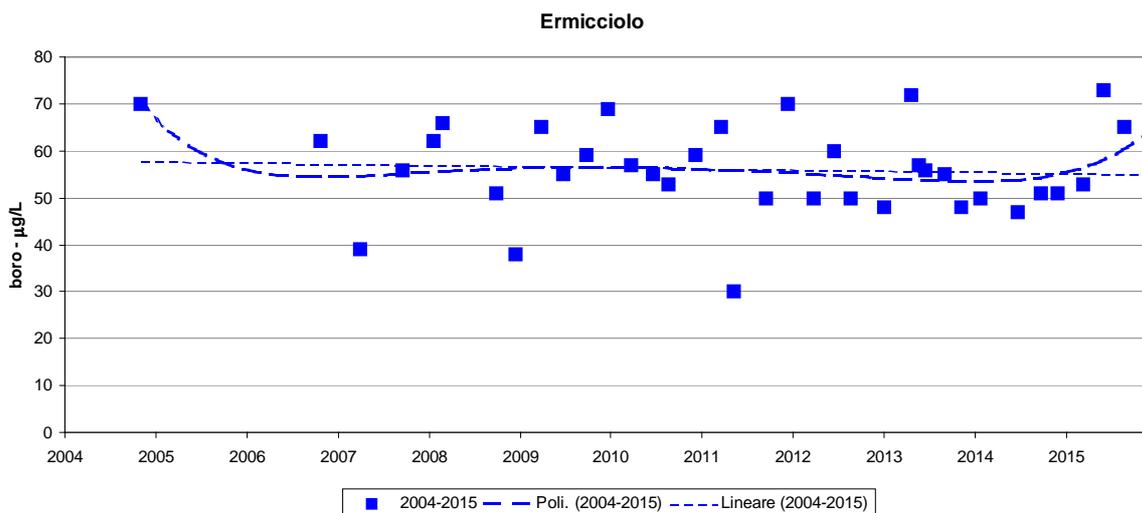
# Boro

La serie storica è composta da 37 prelievi compresi tra Novembre 2004 ad Dicembre 2015. La distribuzione dei valori è normale al test di Shapiro-Wilks con media 56,05 mg/L e variabilità piuttosto elevata (CV 17,1 %). Non si osservano dati anomali al test di Rosner 5%.

**Tabella 44**

SORGENTE ERMICCIOLO - CASTIGLION D'ORCIA					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2002-2015
03/11/04	70	15/12/11	70	NumObs	37
24/10/06	62	29/03/12	<100	Minimum	30
03/04/07	39	21/06/12	60	Maximum	73
20/09/07	56	23/08/12	50	Mean	56,05
22/01/08	62	08/01/13	48	Median	56
26/02/08	66	24/04/13	72	Variance	91,55
30/09/08	51	27/05/13	57	SD	9,568
16/12/08	38	18/06/13	56	MAD/0.675	8,895
30/03/09	65	03/09/13	55	Skewness	-0,385
24/06/09	55	14/11/13	48	Kurtosis	0,48
24/09/09	59	29/01/14	50	CV	0,171
23/12/09	69	26/06/14	47	Outlier (Rosner)	NO
25/03/10	57	29/09/14	51	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
23/06/10	55	04/12/14	51		
24/08/10	53	18/03/15	53		
10/12/10	59	10/06/15	73		
23/03/11	65	27/08/15	65		
12/05/11	30	10/12/15	57		
21/09/11	50				

**Assenza di Trend.** I dati sono stati elaborati secondo la statistica non parametrica, utilizzando il test di Mann Kendall ottenendo un valore della concentrazione di Boro che non mostra alcun trend significativo con un  $p = 0,19 > 0,05$ . Il risultato è confermato dalla statistica parametrica applicata alla distribuzione che fornisce una  $p = 0,67 > 0,05$ .



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

# Conducibilità

La serie storica si compone di 46 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Dicembre 2015. La disistribuzione dei dati non è normale; la mediana è pari a 87,6  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , la variabilità discreta (CV 14,2 %). 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	2002-2015
31/07/02	95	24/08/10	91	NumObs	46
24/01/02	79	10/12/10	154*	Minimum	71,8
10/04/03	93	23/03/11	104	Maximum	154
11/11/03	95,3	12/05/11	102	Mean	89,01
06/05/04	87,8	21/09/11	88	Median	87,6
26/11/04	85	15/12/11	99	Variance	159
01/06/05	84	29/03/12	90	SD	12,61
07/12/05	102	21/06/12	90	MAD/0.675	7,413
25/07/06	87,4	23/08/12	95	Skewness	3,091
24/10/06	83,1	08/01/13	91	Kurtosis	15,13
03/04/07	84,1	24/04/13	78	CV	0,142
20/09/07	91,9	27/05/13	83	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
22/01/08	91,6	18/06/13	77	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI*)
26/02/08	92,2	03/09/13	78		
08/07/08	87	14/11/13	83		
30/09/08	83	29/01/14	76,3		
16/12/08	81	26/06/14	71,8		
30/03/09	95	29/09/14	84,5		
24/06/09	92	04/12/14	85,6		
24/09/09	90	18/03/15	77,9		
23/12/09	98	10/06/15	78,5		
25/03/10	102	27/08/15	75,7		
23/06/10	83	10/12/15	78,8		

(\*) 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 della Conducibilità mostra un trend significativo in decremento con un  $p = 0,00259 < 0,05$ . Il risultato è confermato dalla statistica parametrica applicata alla distribuzione che fornisce una  $p = 0,0125 < 0,05$  eliminando il dato outlier.

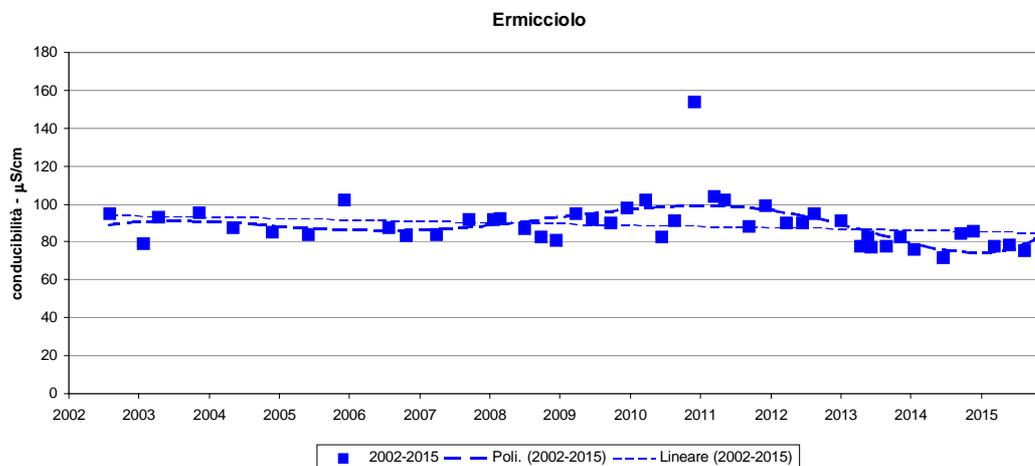


Figura 46- conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

# pH

La serie storica è composta da 46 prelievi nel periodo da Luglio 2002 a Dicembre 2015. La distribuzione non è normale, con mediana 6,9 e variabilità comunque bassa (CV 5,8%). Non sono presenti valori outlier.

Tabella 46

SORGENTE ERMICCIOLO - CASTIGLION D'ORCIA					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2015
31/07/02	7,7	24/08/10	6,6	NumObs	46
24/01/02	7,4	10/12/10	6,6	Minimum	6
10/04/03	7,7	23/03/11	6,9	Maximum	7,7
11/11/03	6,9	12/05/11	6,8	Mean	6,828
06/05/04	7,3	21/09/11	7	Median	6,9
26/11/04	6,8	15/12/11	7	Variance	0,16
01/06/05	6,8	29/03/12	6,9	SD	0,4
07/12/05	7,1	21/06/12	7,1	MAD/0.675	0,297
25/07/06	7,2	23/08/12	6,83	Skewness	-0,44
24/10/06	6,9	08/01/13	6,5	Kurtosis	0,613
03/04/07	6,9	24/04/13	6,98	CV	0,0586
20/09/07	6,7	27/05/13	7,4	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
22/01/08	7,2	18/06/13	6,47	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
26/02/08	6,9	03/09/13	6,71		
08/07/08	7,1	14/11/13	6,79		
30/09/08	6,9	29/01/14	7,16		
16/12/08	6,9	26/06/14	6,49		
30/03/09	6,8	29/09/14	6,67		
24/06/09	7,1	04/12/14	6,79		
24/09/09	6,9	18/03/15	6,53		
23/12/09	7	10/06/15	6,42		
25/03/10	6,7	27/08/15	7,14		
23/06/10	6,9	10/12/15	6,37		

**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  $p = 7 \cdot 10^{-5} < 0,05$ . Il risultato è confermato dalla statistica parametrica applicata alla distribuzione dei dati.

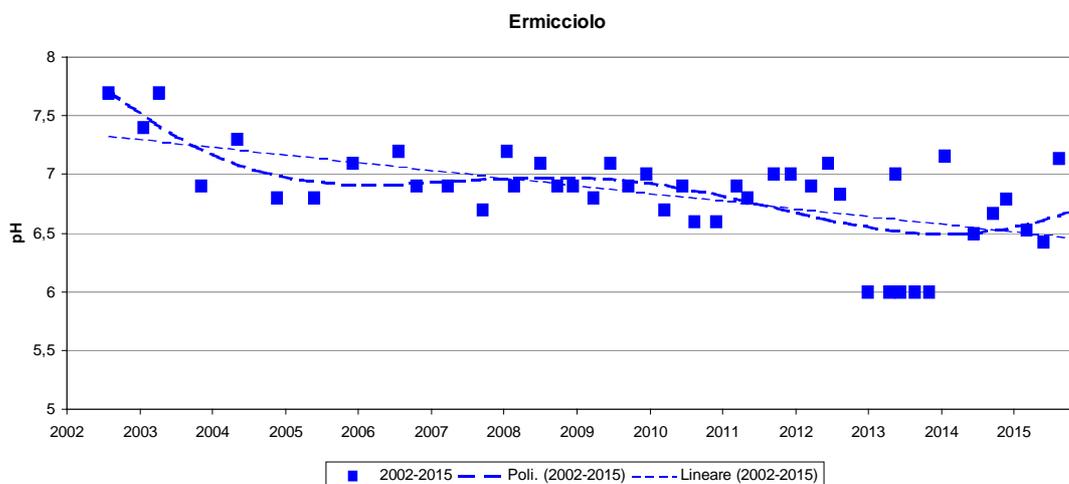


Figura 47- pH, andamento dei valori e linee di tendenza

## Solfati

La serie storica si compone di 46 campionamenti nel periodo che va da Luglio 2002 a Dicembre 2015. 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 3,6 mg/L e la variabilità molto elevata (CV 81,8 %), influenzata dalla presenza di quattro valori anomali al test di Rosner. Anche escludendo tali valori, la distribuzione non è normale.

Tabella 47

SORGENTE ERMICCIOLO - CASTIGLION D'ORCIA					
data	SO4 mg/L	data	SO4 mg/L	Statistica descrittiva	2002-2015
31/07/02	12,7*	24/08/10	4,6	NumObs	46
24/01/03	4,1	10/12/10	2,9	Minimum	2,7
10/04/03	9,3*	23/03/11	3	Maximum	26
11/11/03	3,5	12/05/11	6,9*	Mean	4,498
06/05/04	4,9	21/09/11	2,9	Median	3,6
03/11/04	3,4	15/12/11	3,1	Variance	13,55
26/11/04	3,7	29/03/12	3,6	SD	3,681
01/06/05	3,8	21/06/12	3,3	MAD/0.675	0,89
07/12/05	4,6	23/08/12	3,6	Skewness	4,913
25/07/06	3	08/01/13	3,4	Kurtosis	27,08
24/10/06	4,6	24/04/13	3,5	CV	0,818
03/04/07	3,5	27/05/13	3,2	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
20/09/07	3,9	18/06/13	3,5	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
22/01/08	4,8	03/09/13	3,3		
26/02/08	3,8	14/11/13	4,6		
08/07/08	4,2	29/01/14	3,6		
30/09/08	26*	26/06/14	2,7		
16/12/08	5	29/09/14	4,8		
30/03/09	3,8	04/12/14	-		
24/06/09	4	18/03/15	2,9		
24/09/09	3,7	10/06/15	2,8		
23/12/09	4,5	27/08/15	2,7		
25/03/10	3,6	10/12/15	2,9		
23/06/10	3,2				

(\*) 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  $p = 1,45 \cdot 10^{-5} < 0,05$ . Risultato che si conferma nell'elaborazione parametrica con esclusione dei valori outlier, che fornisce un trend decrescente con  $p$  di  $0,0008 < 0,05$  (soglia di significatività)

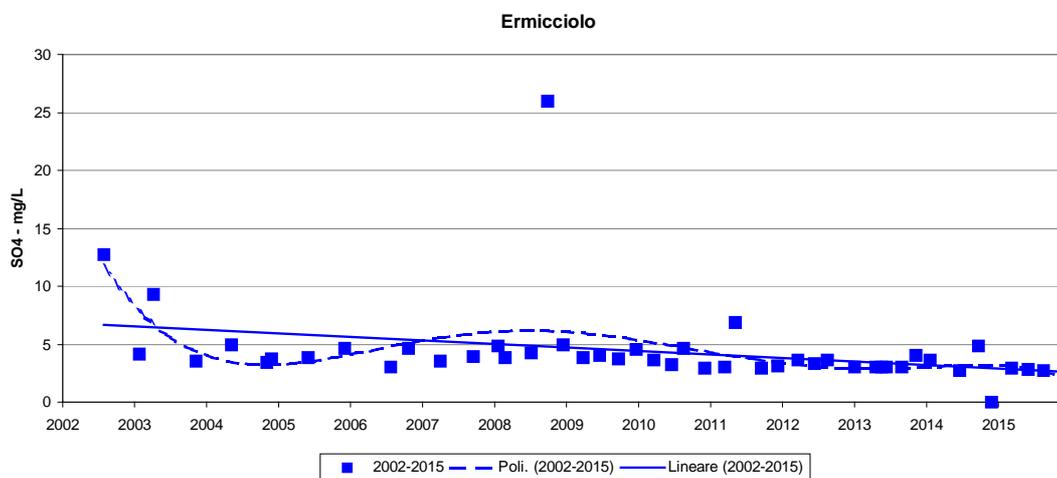


Figura 48- solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

# Cloruri

La serie storica si compone di 47 campionamenti nel periodo che va da Luglio 2002 a Dicembre 2015. I dati seguono una distribuzione normale con media pari a 7,3 mg/L e discreta variabilità (CV 12 %). Non sono presenti dati outlier secondo il Rosner's test.

Tabella 48

SORGENTE ERMICCIOLO - CASTIGLION D'ORCIA					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2015
31/07/02	6,9	24/08/10	8,9	NumObs	47
24/01/03	6,1	10/12/10	7,9	Minimum	5,4
10/04/03	5,4	23/03/11	7,8	Maximum	10
11/11/03	6,1	12/05/11	8,6	Mean	7,353
06/05/04	6,5	21/09/11	7,2	Median	7,2
03/11/04	5,8	15/12/11	7,5	Variance	0,778
26/11/04	6,9	29/03/12	7,2	SD	0,882
01/06/05	6,4	21/06/12	7	MAD/0.675	0,89
07/12/05	6,7	23/08/12	7,6	Skewness	0,387
25/07/06	6,8	08/01/13	7,7	Kurtosis	0,723
24/10/06	7,1	24/04/13	7,8	CV	0,12
03/04/07	6,6	27/05/13	7,7	Outlier (Rosner - Dixon)	NO
20/09/07	6,5	18/06/13	8	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
22/01/08	6,9	03/09/13	7,5		
26/02/08	6,4	14/11/13	8		
08/07/08	7,5	29/01/14	7,5		
30/09/08	10	26/06/14	8		
16/12/08	6,4	29/09/14	8		
30/03/09	8,4	04/12/14	7,9		
24/06/09	7,8	18/03/15	8		
24/09/09	8,9	10/06/15	7,8		
23/12/09	6,9	27/08/15	7,9		
25/03/10	8,3	10/12/15	7,8		
23/06/10	7,7				

**Trend in incremento.** La statistica non parametrica di Mann Kendall rivela un trend in incremento significativo con  $p = 2,13E-5 \ll 0,05$ . Il Trend è confermato anche dal test statistico della regressione parametrica evidenzia una  $p = 0,0001 < 0,05$ .

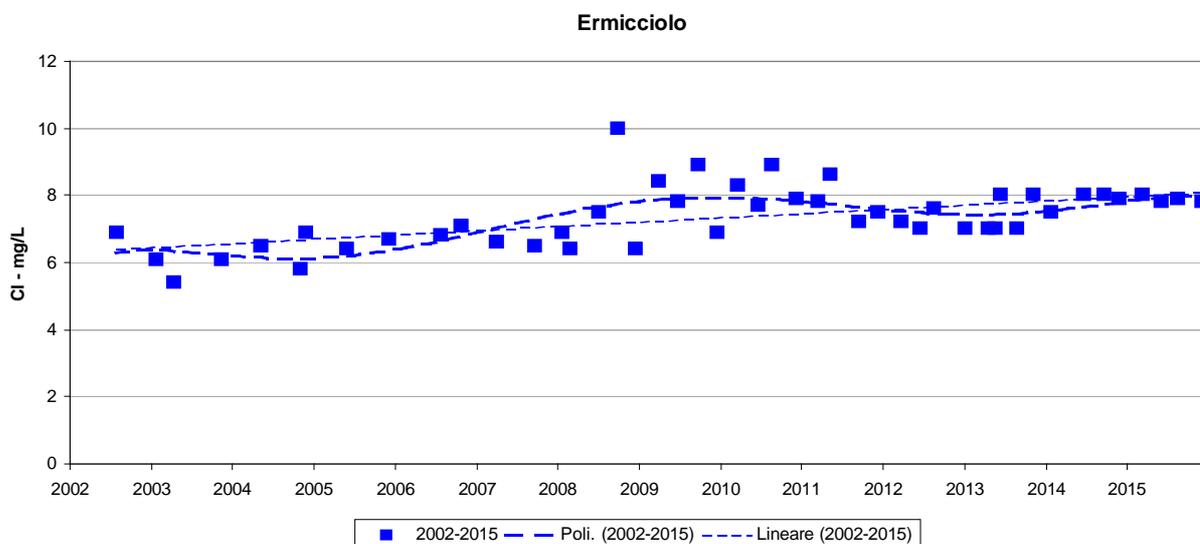


Figura 49- cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

#### 4.8 MONITORAGGIO POZZO PIAN DEI RENAI – ABBADIA SAN SALVATORE

### Arsenico

La serie storica si compone di 43 prelievi in un periodo che va da Luglio 2002 a Dicembre 2015 e presentano una distribuzione non normale e caratterizzata da elevata variabilità (CV = 29%). Il valore della mediana è di 11 µg/l. Il test di Rosner al 5% mostra la presenza di un valore anomalo, rilevato il 24/10/2006 (23 µg/l), evidenziato in tabella con un asterisco, con l'esclusione del valore la distribuzione è normale.

Tabella 49

POZZO PIAN DE RENAI - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	As µg/L	data	As µg/L	Statistica descrittiva	2002-2015
31/07/02	12	25/03/10	9,7	NumObs	43
24/01/03	7,3	23/06/10	9,3	Minimum	3,4
10/04/03	13	24/08/10	9,3	Maximum	23
11/11/03	11,1	21/09/11	17	Mean	11,42
06/05/04	5,1	28/12/11	15	Median	11
03/11/04	12	29/03/12	14	Variance	11
26/11/04	9,8	21/06/12	12	SD	3,317
01/06/05	15,4	23/08/12	12	MAD/0.675	1,779
07/12/05	14	08/01/13	12	Skewness	0,951
25/07/06	11	24/04/13	10	Kurtosis	3,247
24/10/06	23*	20/06/13	9	CV	0,29
03/04/07	10,8	03/09/13	12	Outlier (Rosner)	SI
20/09/07	10	05/12/13	12	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
22/01/08	18	29/01/14	12		
26/02/08	11,2	26/06/14	10		
08/07/08	11	29/09/14	3,4		
30/09/08	11	04/12/14	9,5		
18/12/08	10,2	18/03/15	11		
30/03/09	9,2	10/06/15	17		
24/06/09	9,1	27/08/15	9,8		
24/09/09	9,2	10/12/15	12		
23/12/09	9,7				

(\*) Valore outlier

**Assenza di trend.** La valutazione con statistica non parametrica di Mann Kendall restituisce una probabilità non significativa di trend  $p = 0,33 > 0,05$ . La statistica parametrica fornisce similmente una probabilità non significativa di trend con  $p = 0,794 > 0,05$ , verificata la normalità dei residui anche senza esclusione del valore outlier di 23,0 mg/L.

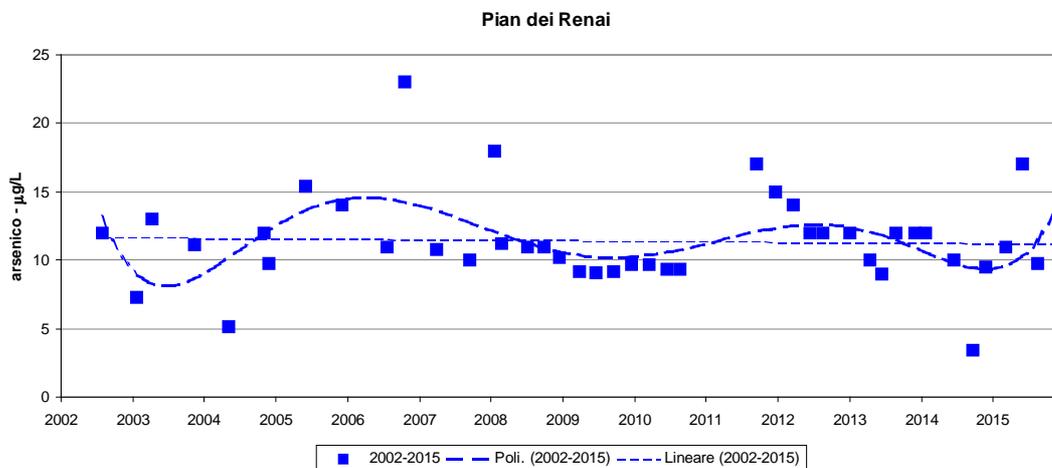


Figura 50- arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

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.

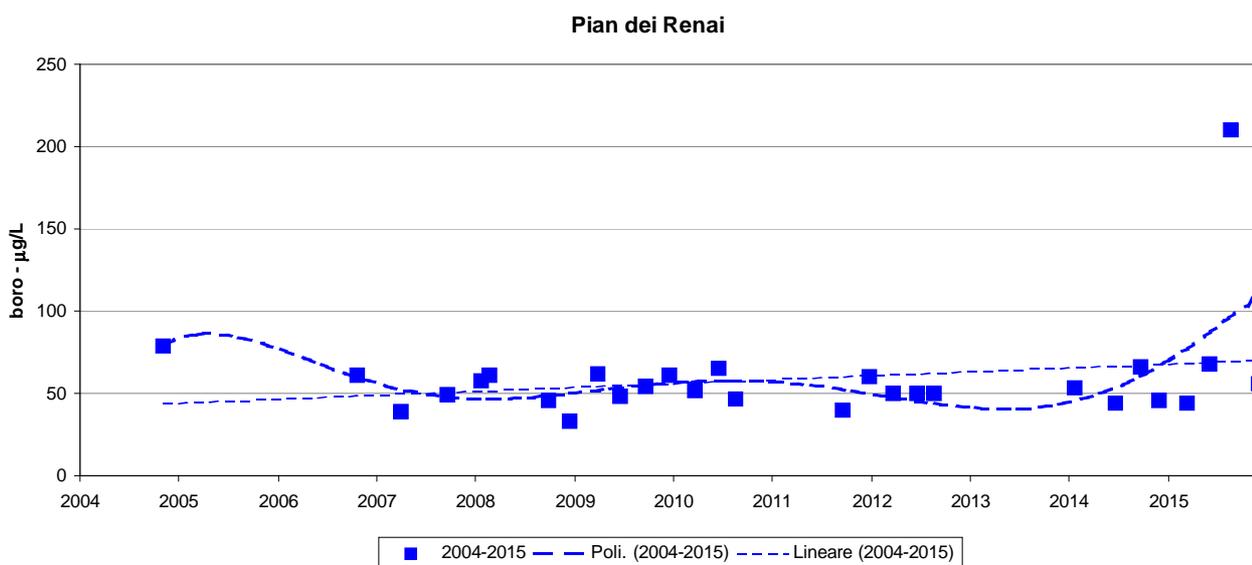
# Boro

La serie storica si compone di 28 prelievi compresi tra Settembre 2004 e Dicembre 2015. E' presente un valore inferiore al limite di determinazione di 100 mg/L. I dati sono distribuiti normalmente intorno al valore medio di 59 µg/l con variabilità elevata (CV 52,9%).

**Tabella 50**

POZZO PIAN DE RENAI - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2004-2015
03/11/04	79	29/03/12	<100	NumObs	28,00
24/10/06	61	21/06/12	50	Minimum	33
03/04/07	39	23/08/12	50	Maximum	210
20/09/07	49	08/01/13	49	Mean	59
22/01/08	58	24/04/13	67	Median	52,5
26/02/08	61	20/06/13	48	Variance	975,6
30/09/08	46	03/09/13	48	SD	31,24
18/12/08	33	05/12/13	49	MAD/0.675	11,86
30/03/09	62	29/01/14	53	Skewness	4,452
24/06/09	48	26/06/14	44	Kurtosis	21,96
24/09/09	54	29/09/14	66	CV	0,529
23/12/09	61	04/12/14	46	Outlier (Rosner)	NO
25/03/10	52	18/03/15	44	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)
23/06/10	65	10/06/15	68		
24/08/10	47	27/08/15	210*		
21/09/11	40	10/12/15	56		
28/12/11	60				

**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  $p = 0,33 > 0,05$ , sia per la statistica parametrica della regressione con  $p = 0,79 > 0,05$ .



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

# Conducibilità

La serie storica è composta da 42 prelievi nel periodo tra Luglio 2002 e Dicembre 2015. 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 μS/cm	data	Cond μS/cm	Statistica descrittiva	2002-2015
31/07/02	104	25/03/10	110	NumObs	42
24/01/03	103	23/06/10	93	Minimum	83
10/04/03	101,7	24/08/10	101	Maximum	115
11/11/03	99,4	21/09/11	115*	Mean	98,07
06/05/04	100,8	28/12/11	110	Median	97,05
26/11/04	98	29/03/12	108	Variance	58,96
01/06/05	94	21/06/12	108	SD	7,678
07/12/05	106	23/08/12	104	MAD/0.675	7,487
25/07/06	96	08/01/13	110	Skewness	0,345
24/10/06	102,6	24/04/13	97	Kurtosis	-0,479
03/04/07	97,1	20/06/13	93	CV	0,0783
20/09/07	90	03/09/13	94	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
22/01/08	92,8	05/12/13	91	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI)
26/02/08	83	29/01/14	89,1		
08/07/08	92	26/06/14	89,6		
30/09/08	92	29/09/14	84,7		
18/12/08	99	04/12/14	101,8		
30/03/09	98	18/03/15	95		
24/06/09	95	10/06/15	93,9		
24/09/09	93	27/08/15	88,3		
23/12/09	113	10/12/15	92		

**Assenza di Trend :** Nel periodo esaminato le probabilità di trend valutate con la statistica non parametrica di Mann Kendall, evidenziano un trend in decremento[ARPAT1] con  $p = 0,028 < 0,05$ . La statistica parametrica della regressione fornisce invece una  $p = 0,23 > 0,05$ .

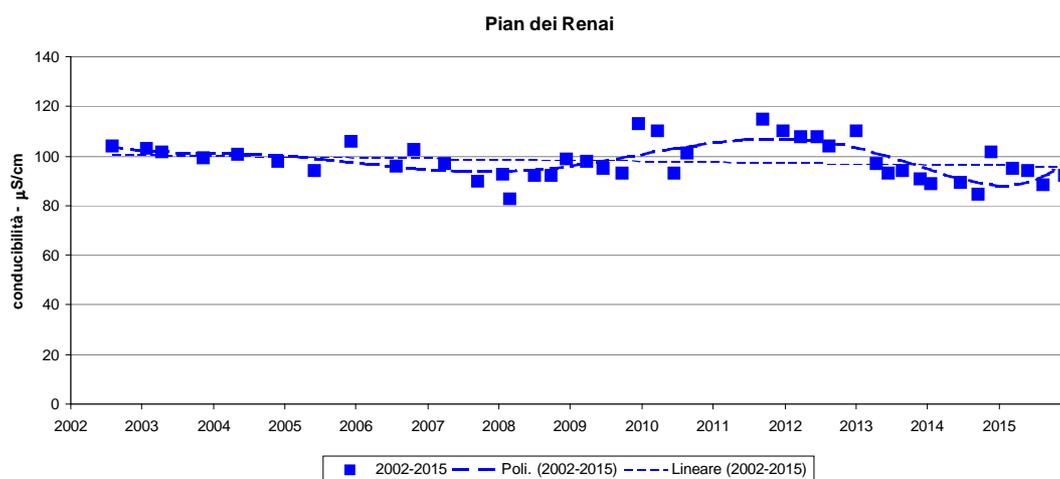


Figura 52– conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

# pH

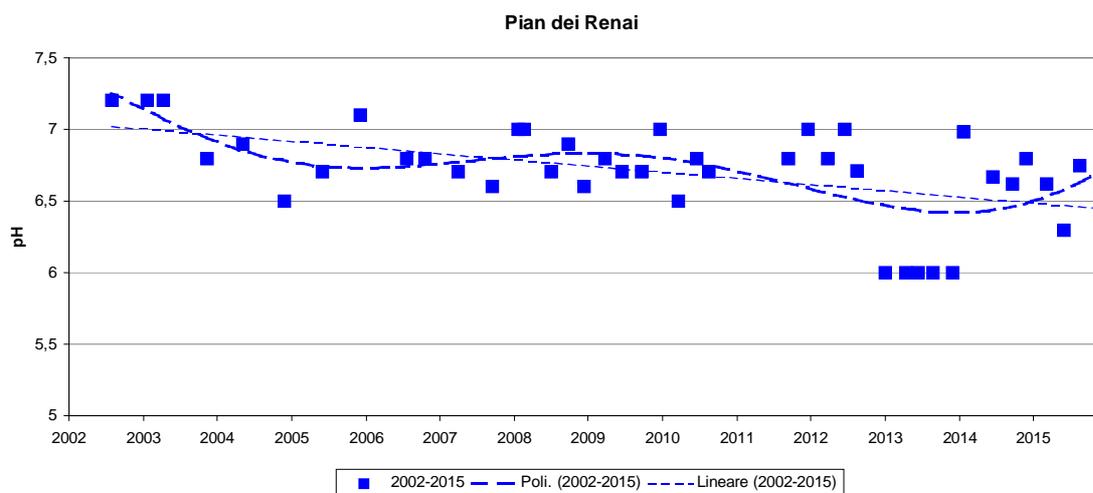
La serie storica si compone di 42 prelievi compresi tra Luglio 2002 e Dicembre 2015. I dati hanno una distribuzione non normale con valore della mediana di 6,7 e variabilità molto bassa (CV 4,8 %). E' presente un valore outlier calcolato con il Rosner's test (6) misurato per 5 volte tutte nell'Anno 2013. L'eliminazione dei dati outlier determina una distribuzione normale.

**Tabella 52**

POZZO PIAN DE RENAI - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2015
31/07/02	7,2	25/03/10	6,5	NumObs	42
24/01/03	7,2	23/06/10	6,8	Minimum	6
10/04/03	7,2	24/08/10	6,7	Maximum	7,2
11/11/03	6,8	21/09/11	6,8	Mean	6,703
06/05/04	6,9	28/12/11	7	Median	6,73
26/11/04	6,5	29/03/12	6,8	Variance	0,106
01/06/05	6,7	21/06/12	7	SD	0,325
07/12/05	7,1	23/08/12	6,71	MAD/0.675	0,208
25/07/06	6,8	08/01/13	6*	Skewness	-0,908
24/10/06	6,8	24/04/13	6*	Kurtosis	0,571
03/04/07	6,7	20/06/13	6*	CV	0,0485
20/09/07	6,6	03/09/13	6*	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
22/01/08	7	05/12/13	6*	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI*)
26/02/08	7	29/01/14	6,98		
08/07/08	6,7	26/06/14	6,67		
30/09/08	6,9	29/09/14	6,62		
18/12/08	6,6	04/12/14	6,8		
30/03/09	6,8	18/03/15	6,62		
24/06/09	6,7	10/06/15	6,3		
24/09/09	6,7	27/08/15	6,75		
23/12/09	7	10/12/15	6,58		

(\*) Valore outlier

**Trend in decremento.** La statistica non parametrica di Mann Kendall rivela un trend in decremento significativo con  $p = 6,59 \cdot 10^{-4} \ll 0,05$ . Il Trend è confermato anche dal test statistico della regressione parametrica evidenzia una  $p = 0,0004 < 0,05$ .



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

## Solfati

La serie storica si compone di 42 prelievi compresi tra Luglio 2002 e Dicembre 2015. La distribuzione dei dati non è normale, il valore della mediana è di 12,2 mg/L e la variabilità elevata (CV=20,6 %). 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	2002-2015
31/07/02	3,8*	25/03/10	13	NumObs	42
24/01/03	11,5	23/06/10	13	Minimum	3,8
10/04/03	12,2	24/08/10	12	Maximum	22,4
11/11/03	11,8	21/09/11	18*	Mean	12,22
06/05/04	12	28/12/11	12	Median	12
03/11/04	11,4	29/03/12	12	Variance	6,315
26/11/04	12,1	21/06/12	12	SD	2,513
01/06/05	12	23/08/12	13	MAD/0.675	0,519
07/12/05	14,3	08/01/13	12	Skewness	0,855
25/07/06	11,3	24/04/13	14	Kurtosis	9,246
24/10/06	22,4*	20/06/13	13	CV	0,206
03/04/07	12,2	03/09/13	12	Outlier (Rosner)	SI
20/09/07	13	05/12/13	11	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
22/01/08	12,1	29/01/14	11		
26/02/08	12	26/06/14	12		
08/07/08	12	29/09/14	11		
30/09/08	14	04/12/14	<1*		
18/12/08	13	18/03/15	12		
30/03/09	12	10/06/15	11		
24/06/09	12	27/08/15	12		
24/09/09	12	10/12/15	11		
23/12/09	7,1*				

(\*) 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  $p = 0,185$ , risulta superiore a  $p = 0,05$ . La statistica parametrica della regressione, conferma l'assenza di trend con un valore di  $p = 0,726$ .

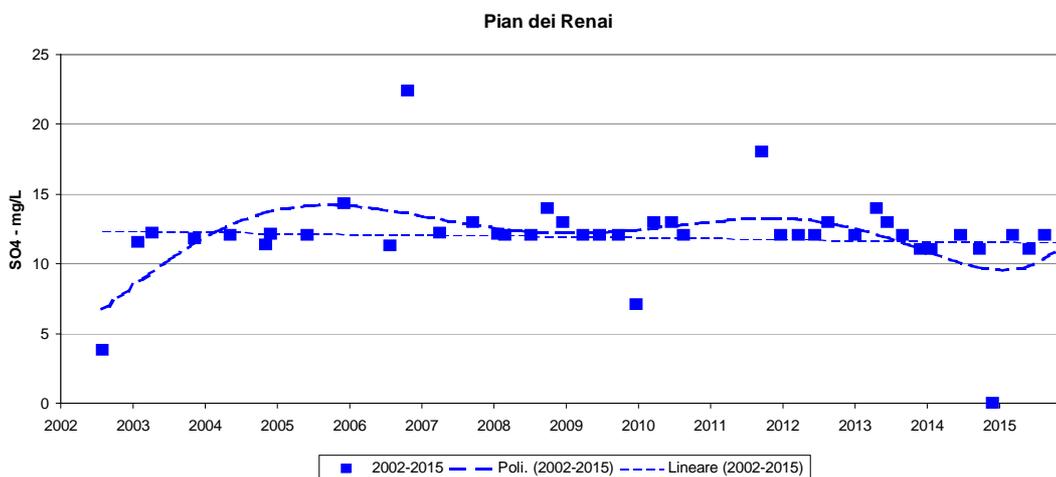


Figura 54- solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

# Cloruri

La serie storica comprende 42 prelievi da Luglio 2002 a Dicembre 2015. La distribuzione non è normale con valore mediano di 6,2 mg/L e variabilità contenuta (CV = 10,4%); 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	2002-2015
31/07/02	7	25/03/10	6,3	NumObs	42
24/01/03	5,7	23/06/10	6,4	Minimum	3,6
10/04/03	6,3	24/08/10	6,7	Maximum	7,5
11/11/03	5,7	21/09/11	7,2	Mean	6,16
06/05/04	6	28/12/11	5,9	Median	6,2
03/11/04	5,3	29/03/12	5,8	Variance	0,407
26/11/04	6,4	21/06/12	5	SD	0,638
01/06/05	5,8	23/08/12	6,4	MAD/0.675	0,371
07/12/05	6	08/01/13	6	Skewness	-1,316
25/07/06	6,2	24/04/13	7	Kurtosis	5,675
24/10/06	6,6	20/06/13	6	CV	0,104
03/04/07	5,9	03/09/13	6	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
20/09/07	5,9	05/12/13	6	Normalità (Shapiro-WIilk)	NO (SI*)
22/01/08	6,2	29/01/14	6,4		
26/02/08	5,5	26/06/14	6,4		
08/07/08	6,2	29/09/14	6,1		
30/09/08	6,5	04/12/14	<1*		
18/12/08	7,2	18/03/15	6,3		
30/03/09	7,5	10/06/15	6,2		
24/06/09	6,3	27/08/15	6,4		
24/09/09	6,5	10/12/15	5,9		
23/12/09	3,6*				

(\*) Valore outlier

**Assenza di Trend.** L'andamento dei valori appare nel complesso stazionario, il test non parametrico di Mann Kendall non rivela alcun trend con  $p = 0,201 > 0,05$ . La statistica parametrica della regressione, fornisce probabilità ancora minori per il rifiuto dell'ipotesi nulla dell'assenza di trend con  $p = 0,745$  che è  $\gg 0,05$ .

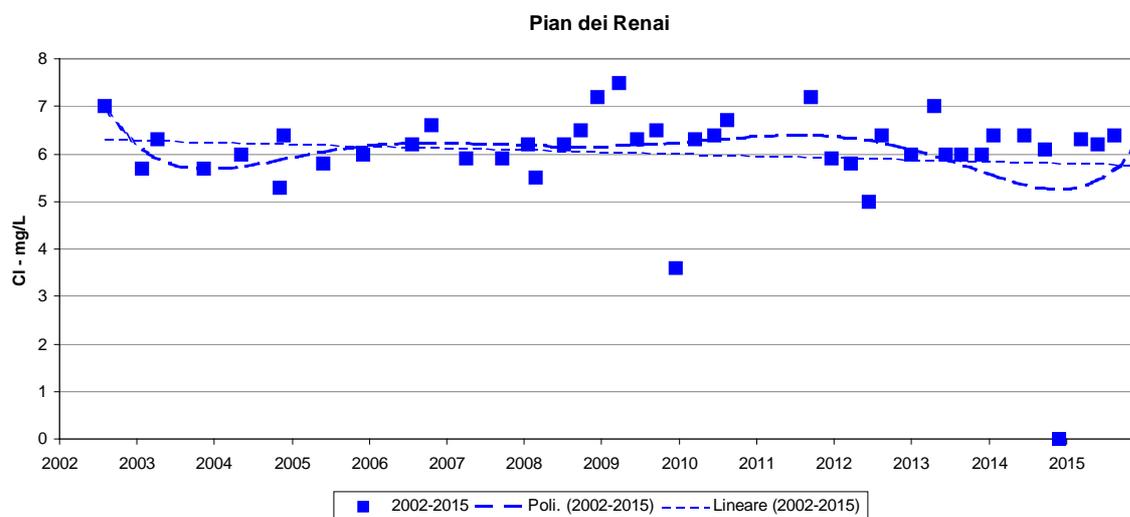


Figura 55– cloruri, andamento dei valori e linee di tendenza

## 4.9 MONITORAGGIO POZZO ACQUA GIALLA – ABBADIA SAN SALVATORE

### Arsenico

La serie storica si compone di 46 campioni prelevati dal Giugno 2002 a Dicembre 2015; i dati non sono distribuiti normalmente, presentano un valore mediano di 26 µg/L e un'elevata variabilità (CV 72,1%), influenzata dalla presenza di tre valori anomali secondo il test di Rosner 5%, riscontrati rispettivamente in data 23/12/2009 (154 µg/L) e 23/03/2011 (110 µg/L). 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	2002-2015
06/06/02	32,5	23/06/10	26	NumObs	46
07/11/02	32	24/08/10	26	Minimum	18,6
10/04/03	30,2	10/12/10	26	Maximum	154
11/11/03	30,5	23/03/11	110*	Mean	31,22
06/05/04	25,5	12/05/11	26	Median	26
03/11/04	28	21/09/11	25	Variance	506,4
26/11/04	27,5	15/12/11	24	SD	22,5
01/06/05	35	29/03/12	28	MAD/0.675	3,632
07/12/05	26,5	21/06/12	28	Skewness	4,746
25/07/06	28,9	23/08/12	29	Kurtosis	23,11
24/10/06	30	08/01/13	22	CV	0,721
03/04/07	30	24/04/13	25	Outlier (Rosner)	SI
20/09/07	26	18/06/13	23	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI*)
22/01/08	28	03/09/13	25		
26/02/08	25	14/11/13	22		
08/07/08	18,6	29/01/14	23		
30/09/08	29	26/06/14	21		
18/12/08	28	29/09/14	25		
30/03/09	26	04/12/14	22		
24/06/09	25	20/03/15	22		
24/09/09	30	10/06/15	37		
23/12/09	154*	27/08/15	22		
25/03/10	26	10/12/15	27		

(\*) Valore outlier

**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  $2,84 \cdot 10^{-5} < 0,05$ . La statistica parametrica della regressione, verificata la normalità dei residui con l'esclusione dei valori outlier, conferma un trend in decremento  $p = 0,0006 < 0,05$ .

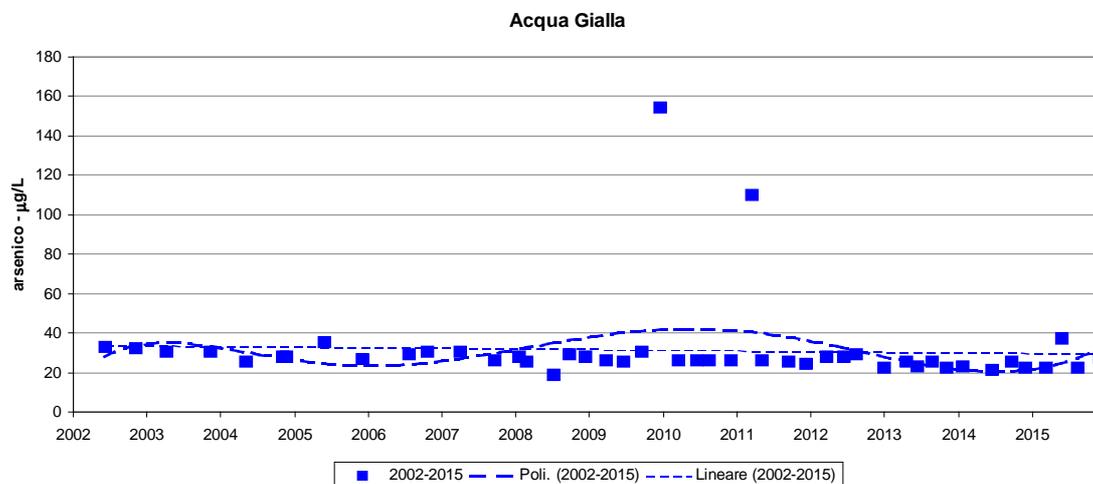
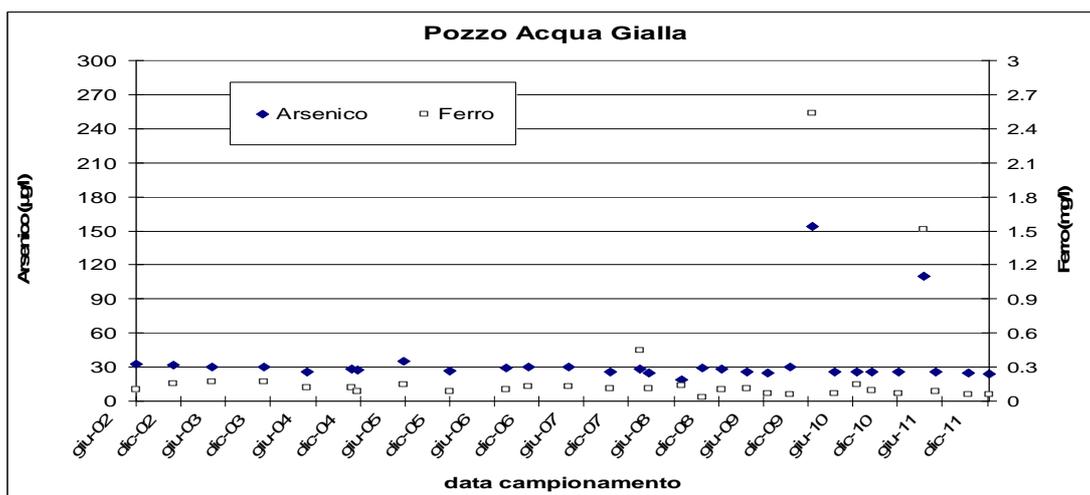


Figura 56- arsenico, andamento dei valori e linee di tendenza

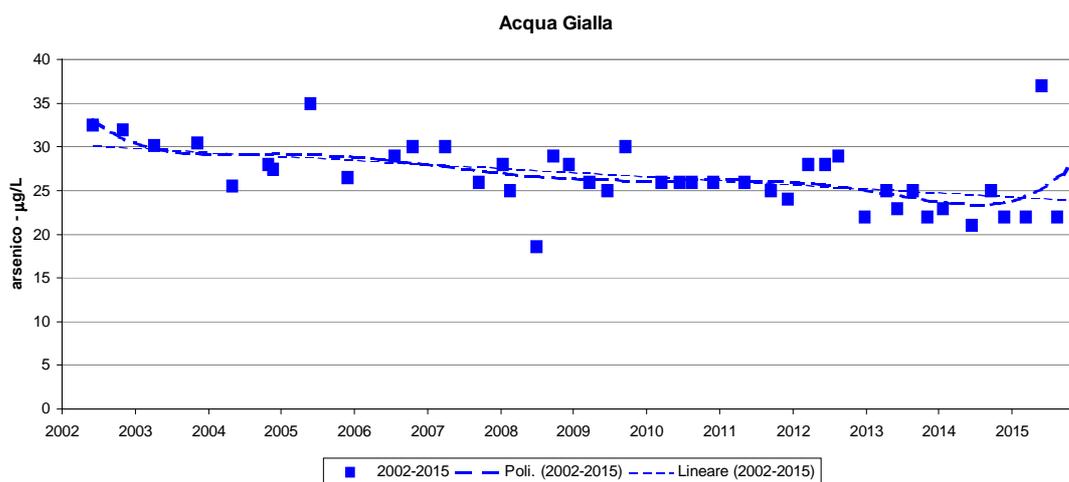
Nel grafico precedente (Figura 56), la presenza di due valori outlier che influenza sensibilmente l'andamento delle linee di tendenza ha reso opportuno un approfondimento per valutare le possibili cause delle anomalie. In primo luogo è stato contattato Acquedotto del Fiora per acquisire i risultati delle 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 36 prelievi compresi tra Novembre 2004 a Dicembre 2015. I dati sono distribuiti normalmente; presentano un valore medio di 56,19 µg/L e un'elevata variabilità (CV 22,6 %). E' presente un valore outlier.

Tabella 56

POZZO ACQUA GIALLA - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	B µg/L	data	B µg/L	Statistica descrittiva	2004-2015
03/11/04	71	21/09/11	50	NumObs	36
24/10/06	60	15/12/11	70	Minimum	30
03/04/07	38	29/03/12	< 100*	Maximum	100
20/09/07	50	21/06/12	50	Mean	56,19
22/01/08	63	23/08/12	50	Median	54
26/02/08	61	08/01/13	49	Variance	161,1
30/09/08	44	24/04/13	66	SD	12,69
18/12/08	33	18/06/13	54	MAD/0.675	8,154
30/03/09	60	03/09/13	54	Skewness	0,931
24/06/09	48	14/11/13	50	Kurtosis	3,134
24/09/09	57	29/01/14	51	CV	0,226
23/12/09	65	26/06/14	48	Outlier (Rosner)	SI
25/03/10	57	29/09/14	53	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI*)
23/06/10	72	04/12/14	50		
24/08/10	50	20/03/15	50		
10/12/10	57	10/06/15	72		
23/03/11	59	27/08/15	73		
12/05/11	30	10/12/15	58		

(\*) Valore outlier

**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,  $p = 0,456 > 0,05$ , non significativa, confermata anche dal test parametrico della regressione che verificata la normalità dei residui fornisce una  $p = 0,7266 > 0,05$ . Non è possibile quindi rifiutare l'ipotesi nulla dell'assenza di trend.

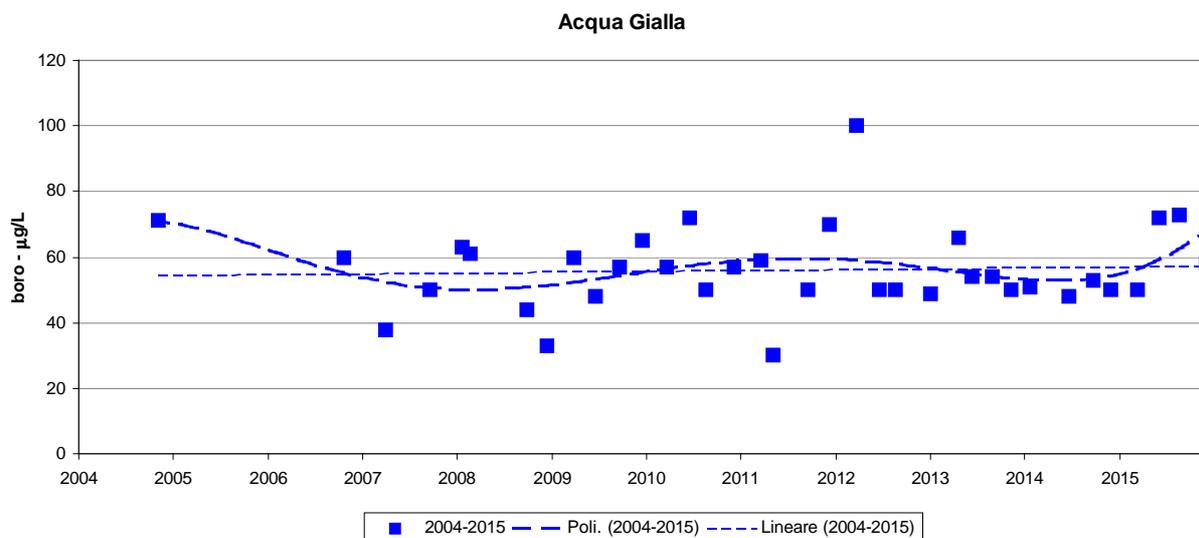


Figura 59- boro, andamento dei valori e linee di tendenza

# Conducibilità

La serie storica si compone di 45 prelievi compresi tra Giugno 2002 e Dicembre 2015. I dati sono distribuiti normalmente e presentano un valore medio di 70,45  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , con un coefficiente di variazione del 7,8 %. 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	2002-2015
06/06/02	66	24/08/10	74	NumObs	45
07/11/02	80	10/12/10	75	Minimum	59,2
10/04/03	72,1	23/03/11	69	Maximum	83,3
11/11/03	72,3	12/05/11	79	Mean	70,45
06/05/04	71,7	21/09/11	69	Median	71
26/11/04	72	15/12/11	77	Variance	30,9
01/06/05	70	29/03/12	74	SD	5,559
07/12/05	78	21/06/12	70	MAD/0.675	5,93
25/07/06	68	23/08/12	74	Skewness	0,093
24/10/06	69,3	08/01/13	75	Kurtosis	-0,33
03/04/07	64,5	24/04/13	66	CV	0,0789
20/09/07	69,6	18/06/13	71	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
22/01/08	67	03/09/13	61	Normalità (Shapiro-Wilk)	SI
26/02/08	83,3	14/11/13	67		
08/07/08	67	29/01/14	60,6		
30/09/08	64	26/06/14	59,2		
18/12/08	72	29/09/14	67,1		
30/03/09	73	04/12/14	71,1		
24/06/09	77	20/03/15	63		
24/09/09	71	10/06/15	63		
23/12/09	76	27/08/15	67,5		
25/03/10	80	10/12/15	62,9		
23/06/10	71				

**Trend in decremento.** Nel periodo esaminato la conducibilità elettrica si presenta con una tendenza alla diminuzione, il test non parametrico di Mann Kendall fornisce una probabilità di trend in decremento  $p = 0,0098 < 0,05$ ,. Risultato confermato anche dal test parametrico di regressione che riporta una  $p = 0,0174 < 0,05$ .

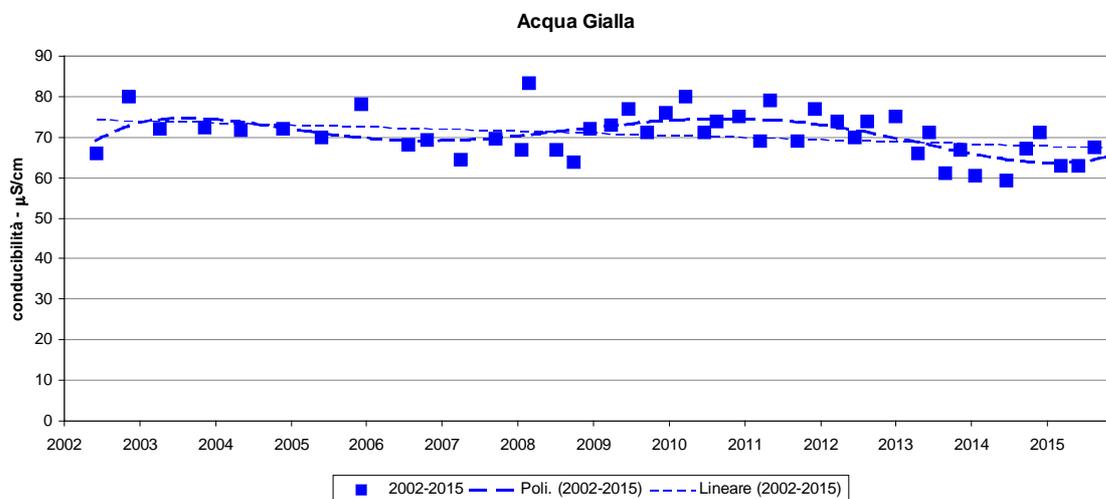


Figura 60- conducibilità, andamento dei valori e linee di tendenza

# pH

La serie storica si compone di 44 prelievi nel periodo che va da Novembre 2002 a Dicembre 2015. I dati non sono distribuiti normalmente; presentano una mediana di 6,7 ed una bassa variabilità (CV 4,6 %). Non sono presenti dati outlier.

Tabella 58

POZZO ACQUA GIALLA - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	pH	data	pH	Statistica descrittiva	2002-2015
07/11/02	7,3	24/08/10	6,9	NumObs	44
10/04/03	7,1	10/12/10	6,8	Minimum	6
11/11/03	6,8	23/03/11	6,9	Maximum	7,3
06/05/04	6,8	12/05/11	6,7	Mean	6,672
26/11/04	6,6	21/09/11	7	Median	6,7
01/06/05	6,5	15/12/11	6,8	Variance	0,0974
07/12/05	6,8	29/03/12	6,5	SD	0,312
25/07/06	6,6	21/06/12	6,9	MAD/0.675	0,267
24/10/06	6,6	23/08/12	6,6	Skewness	-0,77
03/04/07	6,7	08/01/13	6	Kurtosis	0,534
20/09/07	7	24/04/13	6	CV	0,0468
22/01/08	6,9	18/06/13	6	Outlier (Rosner – Dixon)	NO
26/02/08	7	03/09/13	6	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
08/07/08	6,7	14/11/13	6		
30/09/08	6,6	29/01/14	6,76		
08/07/08	6,7	26/06/14	6,93		
30/03/09	6,6	29/09/14	7,14		
24/06/09	6,8	04/12/14	6,42		
24/09/09	6,7	20/03/15	6,33		
23/12/09	6,6	10/06/15	6,84		
25/03/10	6,6	27/08/15	6,91		
23/06/10	6,8	10/12/15	6,54		

**Trend in decremento** Nel periodo esaminato i risultati del test non parametrico di Mann Kendall, forniscono un  $p = 0,0683 > 0,05$  evidenziando un'assenza di trend. Il test parametrico, verificata la normalità dei residui, sembra evidenziare, invece, un trend in incremento con  $p = 0,0174 < 0,05$ .

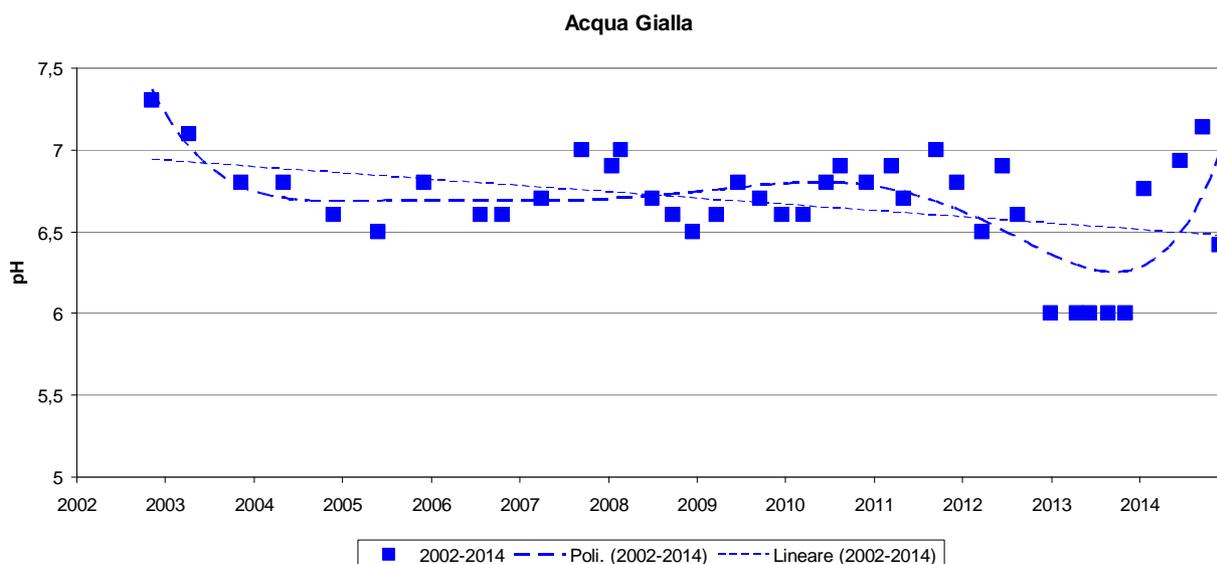


Figura 61– pH, andamento dei valori e linee di tendenza

## Solfati

La serie storica è composta da 46 prelievi nel periodo dal Giugno 2002 a Dicembre 2015. I dati non sono distribuiti normalmente; presentano una mediana di 8,8 ed un'elevata variabilità (CV 45,6 %) 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	2002-2015
06/06/02	9	23/06/10	9,2	NumObs	46
07/11/02	9,3	24/08/10	8,8	Minimum	7
10/04/03	9,3	10/12/10	8,4	Maximum	37
11/11/03	9,2	23/03/11	8,8	Mean	9,337
06/05/04	9,1	12/05/11	8,9	Median	8,8
03/11/04	8,1	21/09/11	37*	Variance	18,1
26/11/04	9,4	15/12/11	8,3	SD	4,254
01/06/05	10,2	29/03/12	8,8	MAD/0.675	0,89
07/12/05	11	21/06/12	8,6	Skewness	6,368
25/07/06	8,8	23/08/12	8,9	Kurtosis	42,21
24/10/06	8,9	08/01/13	8	CV	0,456
03/04/07	9,6	24/04/13	8	Outlier (Rosner)	SI
20/09/07	9,5	18/06/13	8	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO (SI*)
22/01/08	8,7	03/09/13	7		
26/02/08	8,4	14/11/13	7		
26/02/08	8,4	29/01/14	8,2		
26/02/08	8,4	26/06/14	7,9		
18/12/08	8,8	29/09/14	7,8		
30/03/09	9,4	04/12/14	7,7		
24/06/09	9,3	20/03/15	7,6		
24/09/09	10	10/06/15	7,7		
23/12/09	9,4	27/08/15	7,6		
25/03/10	9,1	10/12/15	7,4		

(\*) Valore outlier

**Trend in decremento.** Il test non parametrico di Mann Kendall fornisce, un trend in decremento, con una  $p = 1,06 \cdot 10^{-7} \ll 0,05$ . Il trend è confermato anche con il test parametrico di regressione con una  $p \ll 0,05$

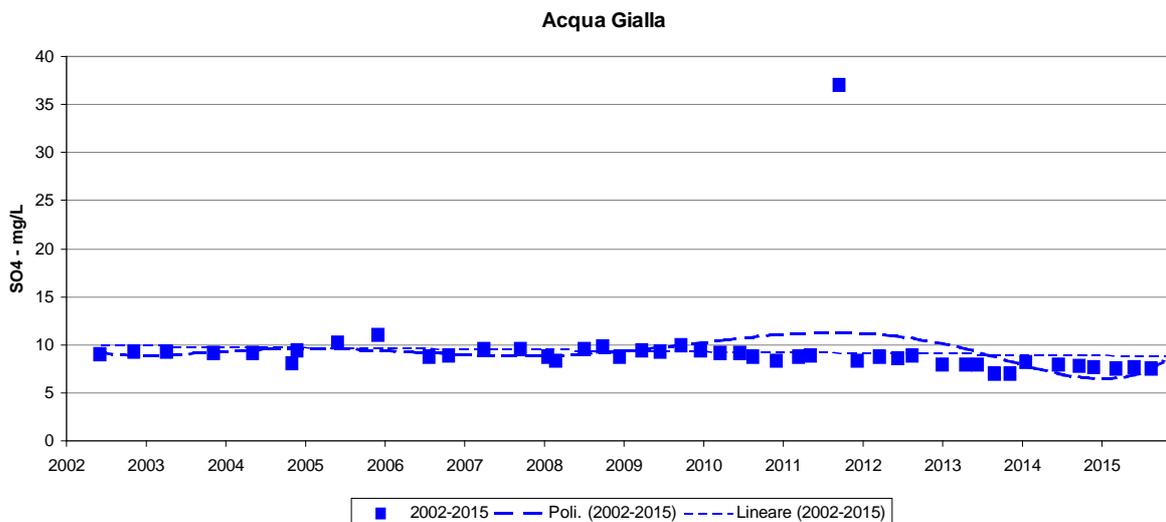


Figura 62– solfati, andamento dei valori e linee di tendenza

# Cloruri

La serie storica è composta da 46 prelievi nel periodo dal Giugno 2002 a Dicembre 2015. I dati non sono distribuiti normalmente; presentano una mediana di 5,4 e una variabilità CV del 9,9 %.

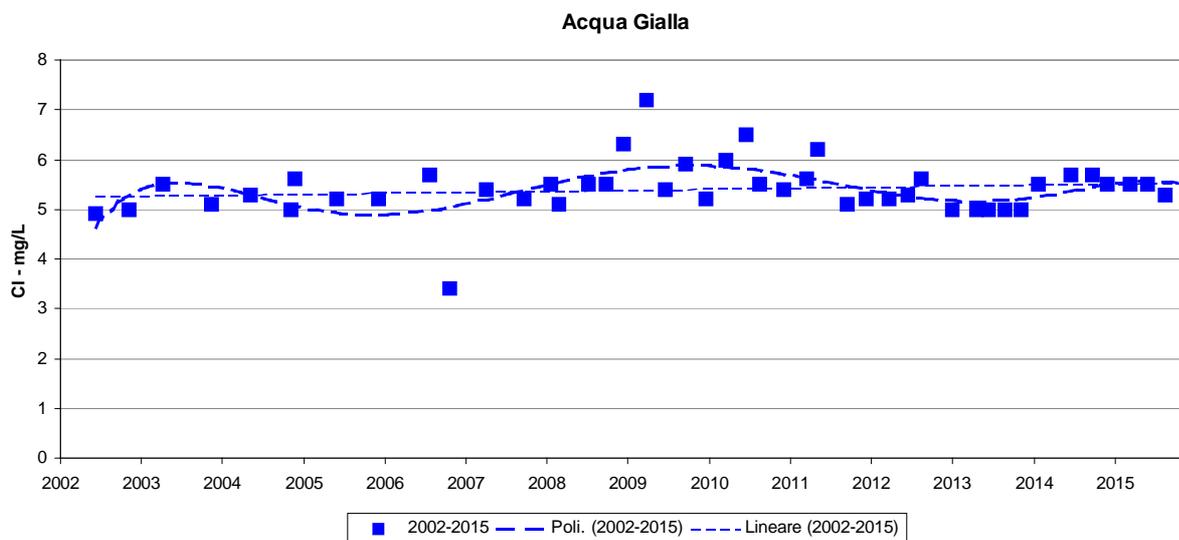
Si segnala la presenza di due valori anomali secondo il test di Rosner 5%, rilevati rispettivamente il 24/10/2006 (3,4 mg/L) ed il 30/03/2009 (7,2 mg/L).

**Tabella 60**

POZZO ACQUA GIALLA - ABBADIA SAN SALVATORE					
data	Cl mg/L	data	Cl mg/L	Statistica descrittiva	2002-2015
06/06/02	4,9	23/06/10	6,5	NumObs	46
07/11/02	5	24/08/10	5,5	Minimum	3,4
10/04/03	5,5	10/12/10	5,4	Maximum	7,2
11/11/03	5,1	23/03/11	5,6	Mean	5,413
06/05/04	5,3	12/05/11	6,2	Median	5,4
03/11/04	5	21/09/11	5,1	Variance	0,287
26/11/04	5,6	15/12/11	5,2	SD	0,536
01/06/05	5,2	29/03/12	5,2	MAD/0.675	0,297
07/12/05	5,2	21/06/12	5,3	Skewness	-0,0519
25/07/06	5,7	23/08/12	5,6	Kurtosis	5,869
24/10/06	3,4*	08/01/13	5,3	CV	0,099
03/04/07	5,4	24/04/13	5,5	Outlier (Rosner – Dixon)	SI
20/09/07	5,2	18/06/13	5,5	Normalità (Shapiro-Wilk)	NO
22/01/08	5,5	03/09/13	5,2		
26/02/08	5,1	14/11/13	5,8		
08/07/08	5,5	29/01/14	5,5		
30/09/08	5,5	26/06/14	5,7		
18/12/08	6,3	29/09/14	5,7		
30/03/09	7,2*	04/12/14	5,5		
24/06/09	5,4	20/03/15	5,5		
24/09/09	5,9	10/06/15	5,5		
23/12/09	5,2	27/08/15	5,3		
25/03/10	6	10/12/15	5,6		

(\*) Valore outlier

**Assenza di Trend.** La statistica non parametrica (test di Mann Kendall), non indica alcun trend  $p = 0,138 > 0,05$ . La statistica parametrica della regressione conferma il risultato anche non escludendo i due valori outlier e determinando una  $p = 0,319 > 0,05$ .



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

#### 4.10 RAPPORTI TRA STATO CHIMICO E STATO QUANTITATIVO

Nelle tabelle 61a e 61c sotto riportate, sono indicati, in sintesi, gli esiti delle valutazioni statistiche sul periodo 2002-2015 messi al confronto con il precedente periodo attraverso le diverse campiture celle (giallo = incremento nel periodo 2002-2014, neutro = stazionario, celeste = decremento).

Comunque, per un più facile confronto, nelle successive tabelle 61b e 61d, sono riportate le tendenze registrate nel periodo 2002-2014 delle quali si rimanda alla specifica relazione anno 2014.

**Tabella:61a Versante grossetano – PERIODO 2002-2015**

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

**Tabella:61b Versante grossetano – PERIODO 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:61c Versante senese – PERIODO 2002-2015**

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	stazionario	stazionario	stazionario
Conducibilità	decremento	stazionario	decremento	stazionario	decremento
pH	incremento	stazionario	decremento	decremento	stazionario
Solfati	decremento	decremento	decremento	stazionario	decremento
Cloruri	stazionario	stazionario	incremento	stazionario	stazionario

**Tabella:61d Versante senese – PERIODO 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.

### **Arsenico**

Lo studio degli andamenti del parametro “*Arsenico*” nel periodo considerato 2002-2014, tabelle 61b e 61d, ha evidenziato trend monotonici significativi di decremento in 6 stazioni su 10 (Galleria Alta, Ente, Burlana, Vena Vecchia, Ermicciolo, Acqua gialla) e condizioni di stazionarietà. 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.

L’elaborazione al 2015 ha confermato suddette tendenze.

### **Boro**

Anche per il “*Boro*”, la nuova elaborazione dimostra una generale tendenza alla stazionarietà dei dati, infatti non si rileva alcuna sorgente in incremento o decremento. Nel periodo precedente, Galleria Alta, Burlana e Ermicciolo risultavano in decremento.

### **Conducibilità**

Il parametro “*Conducibilità*”, nell’elaborazione 2014, evidenzia un andamento in prevalenza stazionario, con qualche tendenza al decremento (3 stazioni su 10). L’elaborazione anno 2015, ha evidenziato un decremento su 6 stazioni.

### **pH, Solfati**

Dai dati elaborati al 2014, solfati e pH dimostrano tendenze contrastanti, con alcuni casi di trend monotonicamente in decremento e alcuni in incremento

Per il “*pH*”, i dati 2015 dimostrano tendenze più contrastate. Si conferma il trend in incremento su Galleria Drenante e il trend in decremento a Ermicciolo e Acqua Gialla, al quale si aggiunge Pian dei Renai nel 2015.

Riguardo ai “*Solfati*”, si mantiene in incremento la Sorgente Galleria Alta, mentre si confermano in decremento 5 sorgenti, Ente, Galleria Drenante, Vena Vecchia, Ermicciolo e Acqua Gialla.

Galleria Bassa passa, da un trend in incremento, a un trend stazionario nel 2015.

### **Cloruri**

I dati 2014 hanno evidenziato un incremento dei “*Cloruri*” in 5 stazioni su 10 e in controtendenza rispetto alle tendenze in decremento di altre sostanze. Nella relazione 2014 è stato considerato che i cloruri essendo una specie tipicamente conservativa, tendono all’incremento con il tempo di residenza lungo le vie di deflusso sotterraneo. Il debole incremento dei cloruri, a fronte del notato recupero piezometrico nel periodo 2002-2012 potrebbe, in ipotesi, essere messo in relazione con l’aumento dei volumi saturi invasati e conseguente incremento dei tempi di residenza o rinnovamento.

Con i dati 2015, si osserva una tendenza simile tra i due versanti; si confermano nel grossetano gli incrementi su Galleria Bassa ed Alta, Burlana cui si aggiunge quello su Crognolo, mentre nel senese si confermano gli incrementi su Ermicciolo e si annulla quello su Vena Vecchia. L’ipotesi più accreditata circa le cause delle tendenze agli incrementi in alcune stazioni, rimane quella già formulata del 2014 e sopra riportata.

In termini ancora più sintetici si sono osservati :

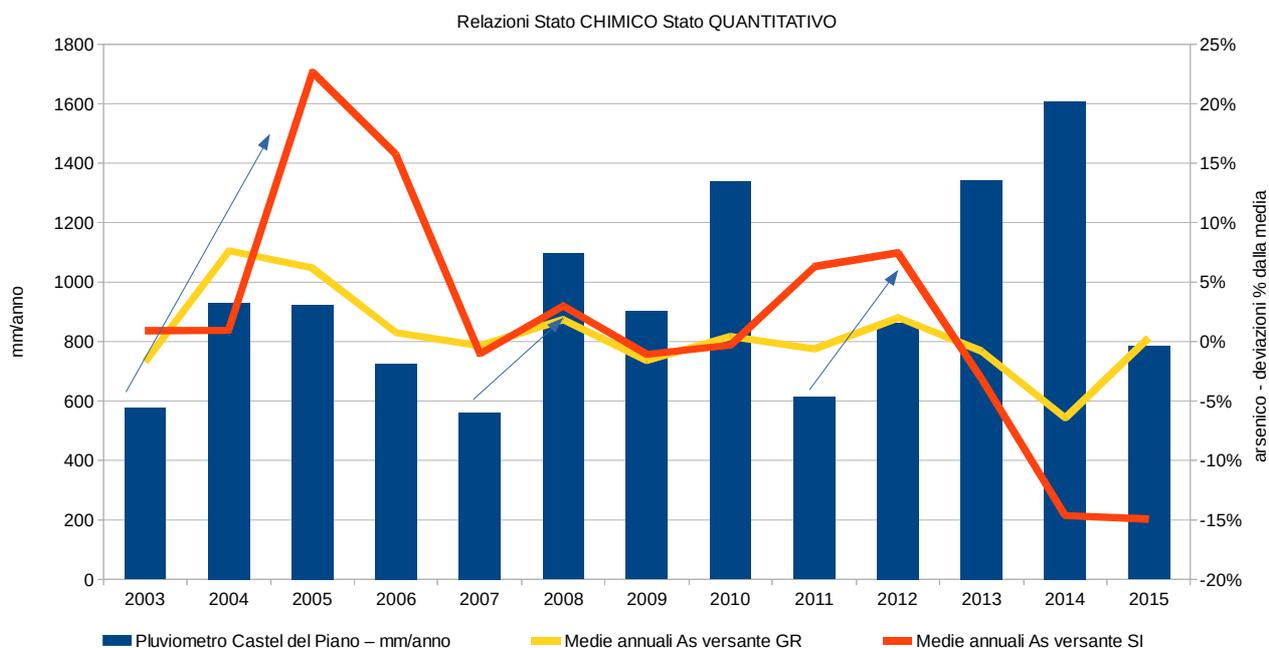
- sul versante grossetano, un nuovo trend di incremento da uno stato stazionario (Sorgente Crognolo) e tre passaggi da stazionario a decremento (Galleria Bassa, Galleria Alta, Sorgente Crognolo), a fronte di due nuovi stati stazionari a partire da una tendenza all'incremento nel 2014 (Galleria Bassa e Sorgente Burlana) e tre stati stazionari da trend di decremento nel 2014 (Galleria Alta, Sorgente Burlana). In sostanza, sei segnali di diminuzione (-) a fronte di cinque in aumento (+)
- sul versante senese, nel 2015 si registra un nuovo decremento (Pozzo Acqua Gialla) e, in più, un passaggio da incremento a stazionario (Vena Vecchia), ovvero 2 segnali esclusivamente in diminuzione (-), mentre si osservano due situazioni stazionarie nel 2015, a partire da trend in decremento nel 2014 (S. Ermicciolo, Pozzo Acqua Gialla), con 2 segnali in aumento (+).

Sono quindi maggiori i segnali di aumento sul versante grossetano rispetto al versante senese. Da sottolineare, per entrambi i versanti, comportamenti simili per l'Arsenico, stazionario o in decremento e per il boro, prevalentemente stazionario. Cloruri in incremento, specie nel versante grossetano.

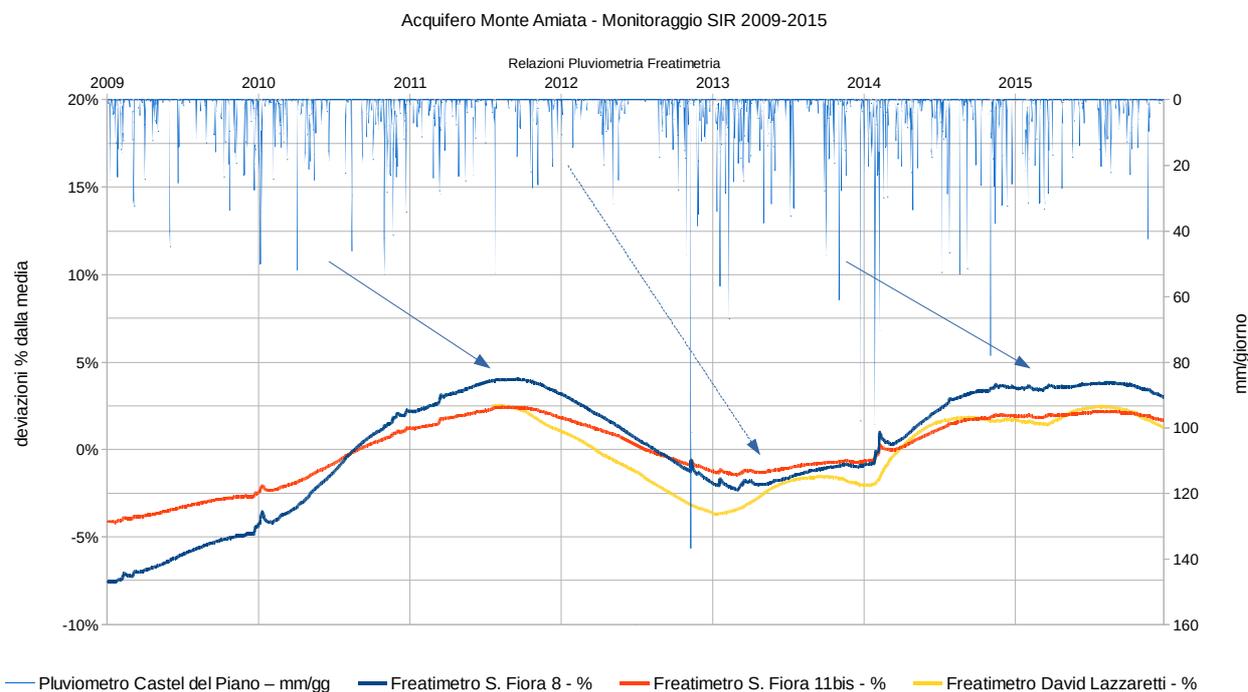
Una differenza tra i due versanti appare per i solfati, con sostanziale decremento nel versante senese.

Nei precedenti rapporti si era osservato, come elemento caratteristico e funzionale all'interpretazione delle oscillazioni pluriennali del contenuto in arsenico, l'esistenza di un distinto "picco" di arricchimento nell'anno 2005, elemento per il quale si era avanzata l'ipotesi di una sua dipendenza dal periodo di forte depressione piezometrica e riduzione delle portate delle sorgenti che era seguito al triennio di forte deficit idrico culminato nel 2003.

Nella figura seguente è riportato un analogo diagramma elaborato sul periodo 2003-2015, distintamente per le sorgenti del versante senese e grossetano. Le frecce indicate nel grafico sembrano, in effetti, confermare anche negli anni a seguire, l'ipotesi di uno sfasamento di 1-2 anni di massimi di arsenico (2004-2005, 2008, 2012) che seguono minimi pluviometrici (2003, 2007, 2011). Nel presente aggiornamento si rileva come la forte tendenza al decremento delle concentrazioni osservata nel 2013 e 2014 sembra già inizi a moderarsi e arrestarsi in risposta ad un 2015 con afflussi moderati.



Lo stesso intervallo di 1 - 2 anni si può riscontrare anche nel confronto più 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 frecce suggeriscono una corrispondenza tra massimi (2011 e 2014 - 2015) e minimi (2013) freatimetrici, rispettivamente con fasi umide (2010 e 2013-2014) e asciutte (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 2014, che suggeriscono di limitare ai soli dati raccolti nell'ambito del monitoraggio regionale, a partire dall'anno 2002, le valutazioni sugli andamenti nelle concentrazioni sia di arsenico sia degli altri parametri.

I risultati del monitoraggio chimico e chimico-fisico delle sorgenti e pozzi sottoposti a controllo, riguardo al periodo 2002-2015, sono stati dunque elaborati con procedura statistica al fine di evidenziare, in maniera oggettiva, la presenza di generali andamenti monotonici (stazionario/incremento/decremento).

I risultati hanno evidenziato, negli ultimi due anni, una generale e decisa riduzione delle concentrazioni di arsenico e un sostanziale stazionarietà del boro sui due versanti, mentre, per i cloruri, si confermano in generale gli incrementi pur molto deboli 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 2003-2015, 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 tra ricarica e deflussi sotterranei di 1-2 anni 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.

**In conclusione, si ritiene che i valori registrati nel 2015 per i parametri oggetto del monitoraggio, non dimostrano variazioni significative dello stato chimico qualitativo delle acque delle sorgenti monitorate.**

Data: 25/08/2016

Stesura  
Dott. Luca Sbrilli  
Dott. Stefano Menichetti

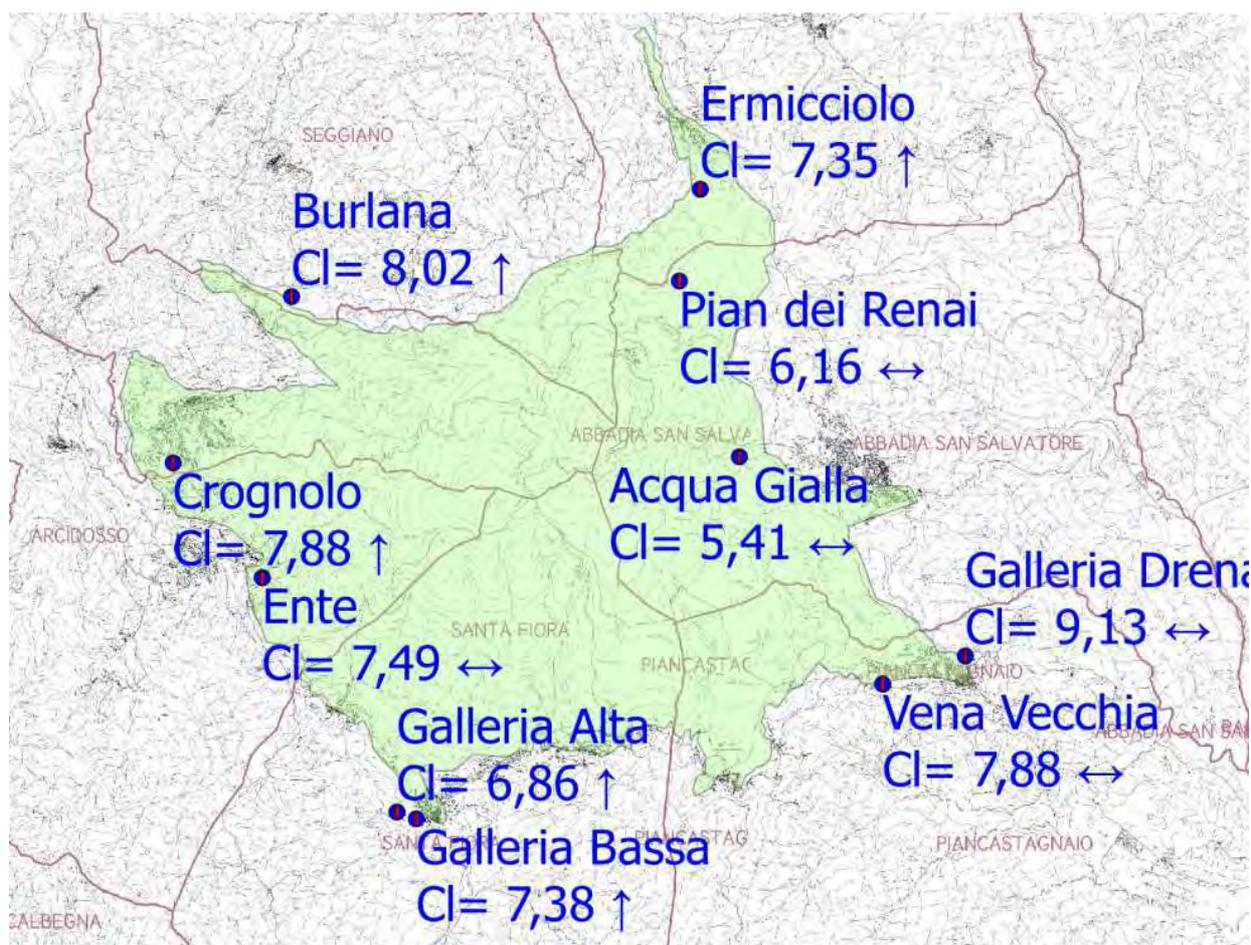
Responsabile della stesura  
Dott. Ivano Gartner(\*)

(\*) "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."



# APPENDICE

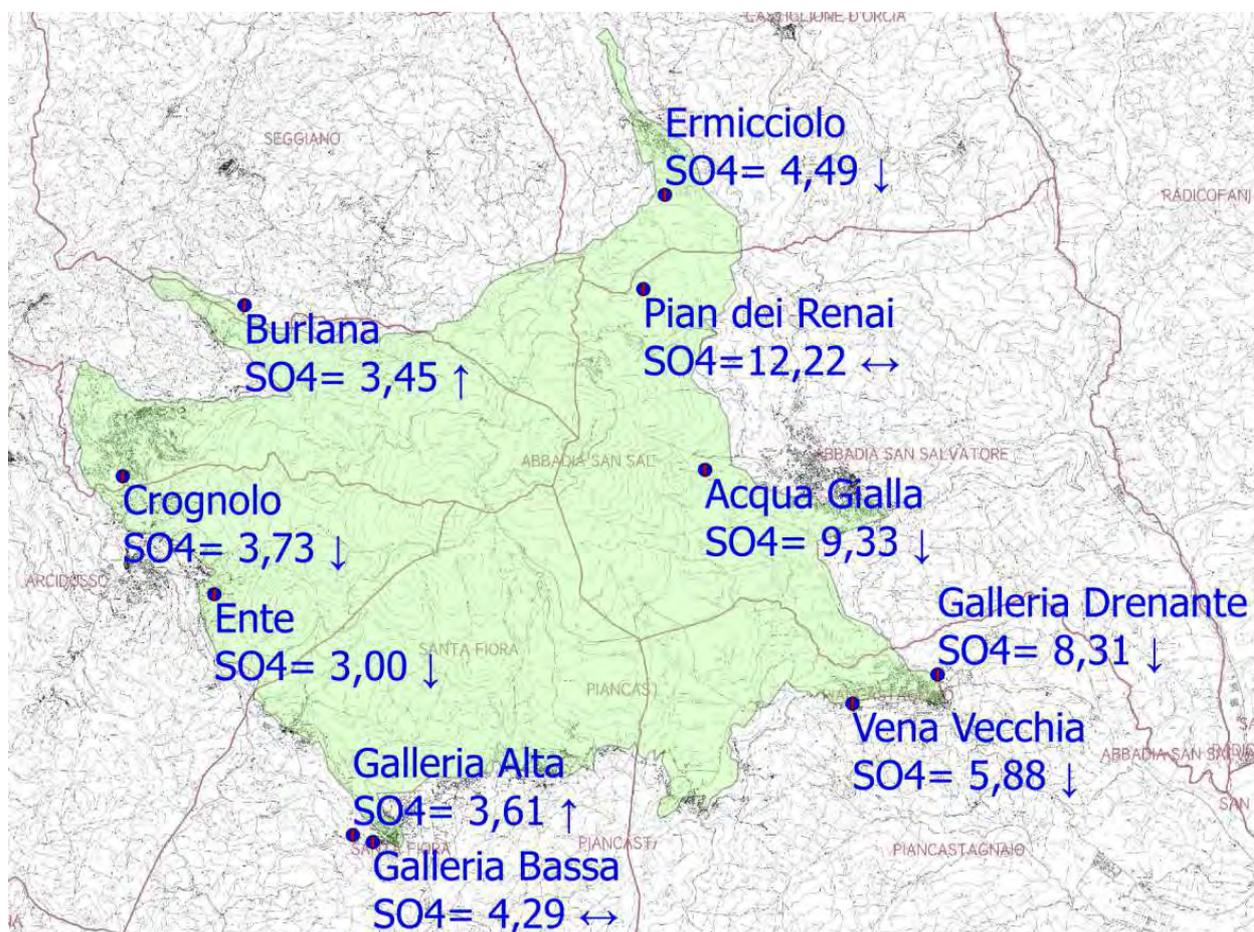
## QUADRO DI SINTESI 2003-2015 Cloruri



Valori medi di Concentrazione del periodo 2003-2015 espressi in mg/l

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

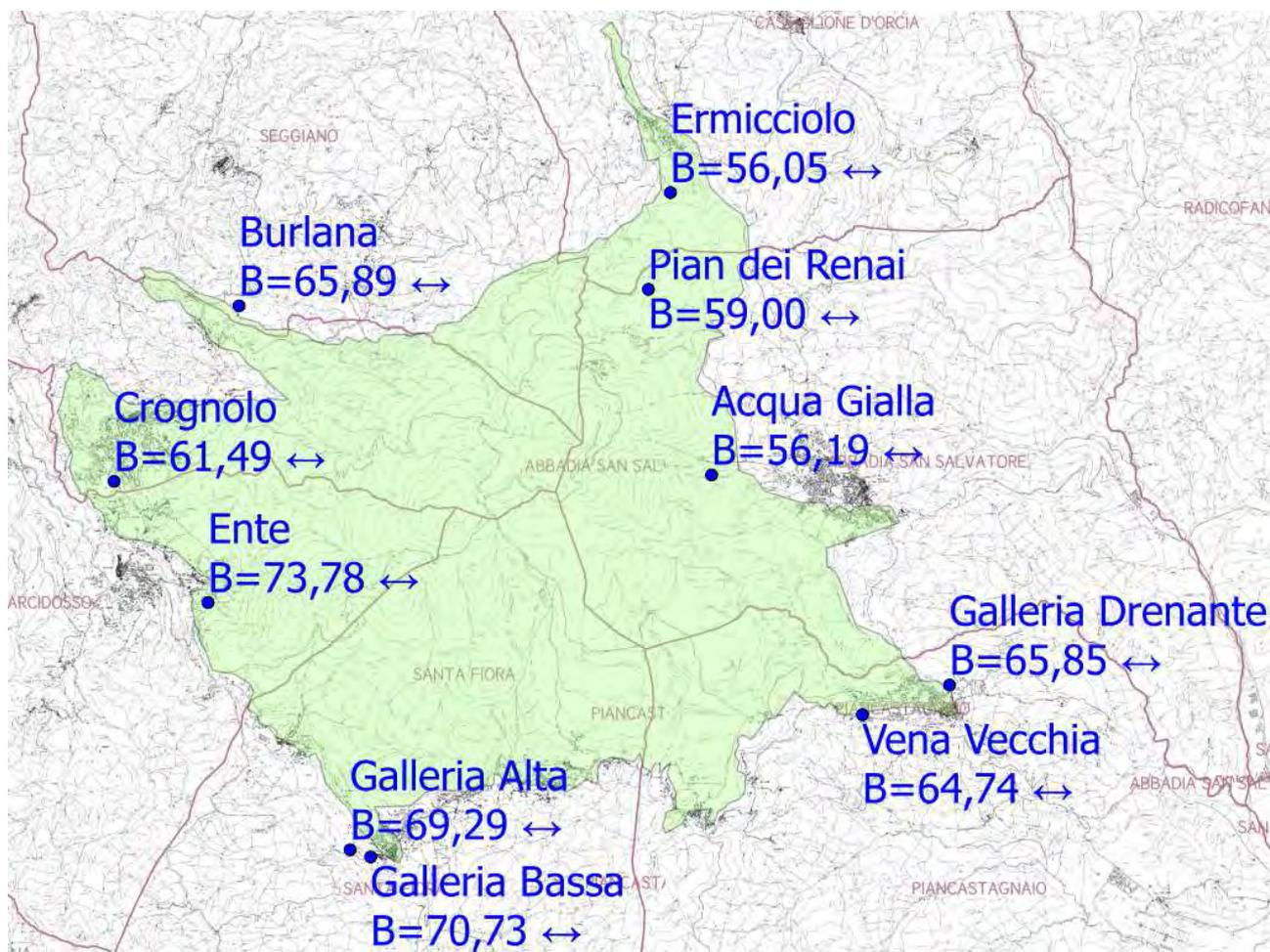
## QUADRO DI SINTESI 2003-2015 Solfati



Valori medi di Concentrazione del periodo 2003-2015 espressi in mg/l

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

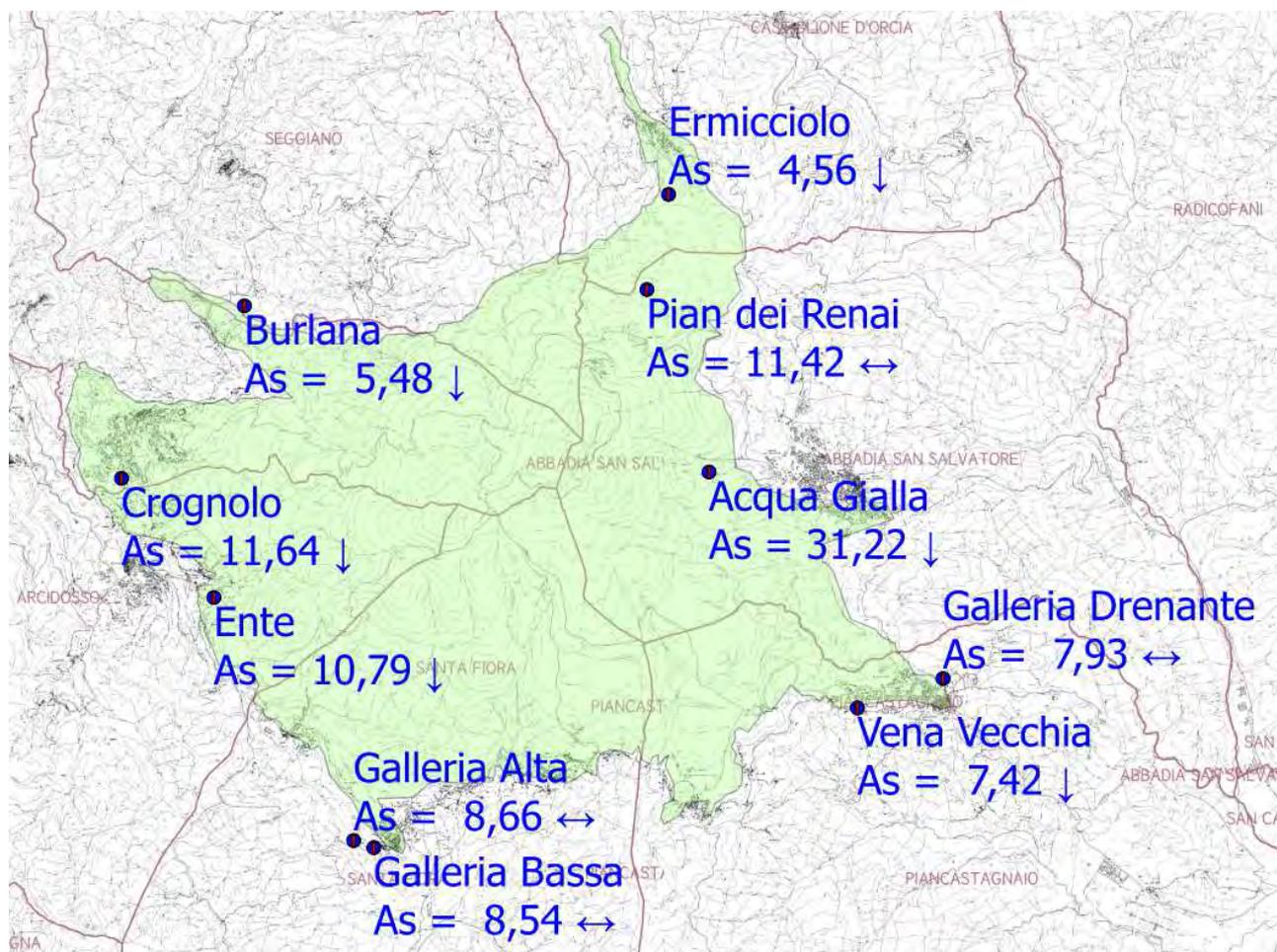
## QUADRO DI SINTESI 2003-2015 Boro



Valori medi di Concentrazione del periodo 2003-2015 espressi in µg/l

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

## QUADRO DI SINTESI 2003-2015 Arsenico



Valori medi di Concentrazione del periodo 2003-2015 espressi in µg/l

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