

DIPARTIMENTO DI GROSSETO

*MONITORAGGIO AMBIENTALE
DEL SISTEMA MERSE-CAMPIANO*



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



Allegato H

VALUTAZIONE DEGLI ANDAMENTI
NEL TEMPO DEI VALORI DI
PH, CONDUCIBILITÀ, SOLFATI E FERRO
NELLE SORGENTI MONITORATE.

Novembre 2009



Regione Toscana

Diritti Valori Innovazione Sostenibilità

**VALUTAZIONE DEGLI ANDAMENTI NEL TEMPO DEI VALORI DI
PH, CONDUCIBILITÀ, SOLFATI E FERRO
NELLE SORGENTI MONITORATE.
IL PERIODO DI RILEVAMENTO È COMPRESO TRA IL 2005 ED IL 2008.**

Le sorgenti sono indicate con le seguenti sigle: Fonte asciutta (FAS), sorgente Reticaggio (RET), sorgente Fonteverdi (FVE), pozzo Gabellino (GAB), sorgente Boccheggiano (BOC), sorgente La Fontina (LFO), pozzo Sondaggio minerario (SMI), sorgente Fonte S. Niccolò (FDN), sorgente Le Vene (LVE).

I parametri prescelti caratterizzano le acque presenti all'interno della miniera di Campiano, la loro concentrazione, rilevata nel tempo nella rete di sorgenti, è stata elaborata statisticamente con lo scopo di individuare la presenza di trend in aumento o diminuzione significativi. Ove il trend risulta assente, e quindi le concentrazioni risultano stabili nel tempo con variazioni dovute solo a motivi casuali, è possibile definire un intervallo di variabilità, corrispondente a due volte la deviazione standard, come riferimento per valutare eventuali scostamenti che dovessero verificarsi in futuro.

1. Parametro pH

In tabella H.1 è riportata la statistica descrittiva del parametro pH rilevato nel tempo nella rete delle sorgenti monitorate.

Non sono stati rilevati valori anomali e le distribuzioni risultano normali ad esclusione della sorgente Reticaggio.

Tabella H.1 – parametro pH statistica descrittiva

parametro pH	boccheggia no	fonte asciutta	fonte niccolò	fonte verdi	pozzo gabellino	sorgente la fontina	le vene	reticaggio	sondaggio minerario
Numero dati	8	8	6	8	8	7	21	8	8
Media (xm)	7,3	7,2	7,4	7,1	7,0	6,1	6,9	7,2	6,0
Varianza	0,14065	0,0404125	0,0939067	0,0423071	0,0929268	0,1030476	0,053829	0,1938125	0,0200554
Scarto tipo (s)	0,4	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,4	0,1
CV%	5	3	4	3	4	5	3	6	2
Minimo	6,9	6,9	6,8	6,8	6,7	5,7	6,5	6,8	5,8
Massimo	7,9	7,5	7,7	7,4	7,6	6,7	7,3	8,2	6,3
Escursione (Range)	1,0	0,6	0,9	0,6	0,9	1,0	0,8	1,4	0,5
Mediana	7,3	7,2	7,4	7,0	7,0	6,0	6,8	7,1	6,1
Indice di asimmetria	0,5467108	0,6718155	-1,3086264	0,3608846	1,1405449	1,4505805	0,4349963	1,7517406	-0,3312481
Indice di curtosi	-0,8250047	-0,188423	2,2884315	-1,4314703	0,3476818	2,9197987	-0,7186361	3,0719114	0,0761027
Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	NO	SI
Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO

L'ANOVA indica che, in relazione al pH, le sorgenti non si presentano come un insieme omogeneo (tabella H.2).

Tabella H.2 – ANOVA parametro pH

Analisi varianza: ad un fattore

RIEPILOGO

Gruppi	Conteggio	Somma	Media	Varianza
Colonna 1	8	58,54	7,3175	0,14065
Colonna 2	8	57,43	7,17875	0,040412
Colonna 3	6	44,12	7,353333	0,093907
Colonna 4	8	56,46	7,0575	0,042307
Colonna 5	8	56,31	7,03875	0,092927
Colonna 6	7	42,48	6,068571	0,103048
Colonna 7	21	144,74	6,892381	0,053829
Colonna 8	8	57,91	7,23875	0,193813
Colonna 9	8	48,37	6,04625	0,020055

ANALISI VARIANZA

Origine della variazione	SQ	gdl	MQ	F	Valore di significatività	F crit
Tra gruppi	15,18703	8	1,898378	23,58615	2,13E-17	2,067985
In gruppi	5,87555	73	0,080487			
Totale	21,06258	81				

In tabella H.3 è riportata la valutazione statistica dell'andamento nel tempo, o trend. A tal fine è stato utilizzato il calcolo del coefficiente di correlazione "r" in presenza di una distribuzione normale dei dati; in alternativa è stato utilizzato il calcolo del coefficiente "rho di Spearman" in

Allegato H - Andamento nel tempo della qualità delle acque delle sorgenti monitorate

assenza di una distribuzione normale dei dati. Il livello di probabilità utilizzato come riferimento è $p < 0,05$.

Tabella H.3 – parametri statistici per la valutazione dell'andamento nel tempo per il parametro pH

parametro pH	boccheggia no	fonte asciutta	fonte niccolò	fonte verdi	pozzo gabellino	sorgente la fontina	le vene	reticaggio	sondaggio minerario
r2	0,006	0,0269	0,1241	0,1465	0,0733	0,4925	0,4232	0,0853	0,6549
r	0,0774597	0,1640122	0,3522783	0,3827532	0,2707397	0,7017834	0,6505382	0,2920616	0,8092589
n	8	8	6	8	8	7	21	8	8
r tab	0,7067	0,7067	0,8114	0,7067	0,7067	0,7545	0,4329	0,7067	0,7067
significatività r	no	no	no	no	no	no	si	no	si
rho spearman calc								0,3665542	
rho spearman tab								0,738	
significatività rho spearman								no	
andamento o trend	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	in crescita	stazionario	in crescita

Conclusioni

In relazione al parametro pH le sorgenti, con esclusione della sorgente Reticaggio, presentano una distribuzione normale, ovvero le variazioni nel tempo sono dovute a motivi casuali; l'ANOVA indica che le sorgenti si presentano come un insieme non omogeneo. Il parametro pH risulta stazionario nelle sorgenti monitorate con esclusione delle sorgenti Le Vene e il sondaggio minerario, che presentano un trend in incremento.

2. Parametro conducibilità

In tabella H.4 è riportata la statistica descrittiva del parametro conducibilità rilevato nel tempo nella rete delle sorgenti monitorate.

Sono stati rilevati valori anomali che sono stati comunque considerati nei calcoli statistici; le distribuzioni risultano normali ad esclusione della fonte San Niccolò e Le vene.

Tabella H.4 – parametro conducibilità statistica descrittiva (µS/cm)

parametro conducibilità	boccheggia no	fonte asciutta	fonte niccolò	fonte verdi	pozzo gabellino	sorgente la fontina	le vene	reticaggio	sondaggio minerario
Numero dati	8	8	6	8	8	7	21	8	8
Media (xm)	629	519	692	634	613	801	1705	550	2306
Varianza	1069	660	654	827	759	26764	12492	359	10146
Scarto tipo (s)	33	26	26	29	28	164	112	19	101
CV%	5	5	4	5	4	20	7	3	4
Minimo	561	484	653	574	577	563	1350	524	2160
Massimo	667	567	727	662	652	984	1830	573	2500
Escursione (Range)	106	83	74	88	75	421	480	49	340
Mediana	636	517	694	637	612	845	1733	552	2305
Indice di asimmetria	-1,3952895	0,6769926	-0,2947274	-1,3272723	0,0155263	-0,5522677	-1,83479	-0,2268976	0,6964111
Indice di curtosi	2,385965	0,9749701	0,2146524	2,2170332	-1,3876531	-1,1155294	4,275858	-1,4453798	1,5273254
Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	SI	SI	NO	SI	SI	SI	NO	SI	SI
Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	NO	NO	NO	NO	NO	NO	SI	NO	NO

L'ANOVA indica che, in relazione alla conducibilità, le sorgenti non si presentano come un insieme omogeneo (tabella H.5).

Tabella H.5 – ANOVA parametro conducibilità (µS/cm)

Analisi varianza: ad un fattore

RIEPILOGO

Gruppi	Conteggio	Somma	Media	Varianza
Colonna 1	8	5033	629,125	1069,268
Colonna 2	8	4150	518,75	659,6429
Colonna 3	6	4152	692	653,6
Colonna 4	8	5070	633,75	826,5
Colonna 5	8	4907	613,375	758,5536
Colonna 6	7	5610	801,4286	26763,62
Colonna 7	21	35813	1705,381	12492,25
Colonna 8	8	4403	550,375	358,8393
Colonna 9	8	18449	2306,125	10146,41

ANALISI VARIANZA

Origine della variazione	SQ	gdl	MQ	F	Valore di significatività	F crit
Tra gruppi	31400484	8	3925061	561,35	2,53E-62	2,067985
In gruppi	510429,2	73	6992,18			
Totale	31910914	81				

In tabella H.6 è riportata la valutazione statistica dell'andamento nel tempo, o trend. A tal fine è stato utilizzato il calcolo del coefficiente di correlazione "r" in presenza di una distribuzione

Allegato H - Andamento nel tempo della qualità delle acque delle sorgenti monitorate

normale dei dati; in alternativa è stato utilizzato il calcolo del coefficiente “rho di Spearman” in assenza di una distribuzione normale dei dati. Il livello di probabilità utilizzato come riferimento è $p < 0,05$.

Tabella H.6 – parametri statistici per la valutazione dell’andamento nel tempo per il parametro conducibilità ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

parametro conducibilità	boccheggia no	fonte asciutta	fonte niccolò	fonte verdi	pozzo gabellino	sorgente la fontina	le vene	reticaggio	sondaggio minerario
r ²	0,1179	0,0074	0,6246	0,0462	0,0009	0,2825	0,003	0,01	0,686
r	0,3433657	0,0860233	0,7903164	0,2149419	0,03	0,5315073	0,0547723	0,1	0,82825117
n	8	8	6	8	8	7	21	8	8
r tab	0,7067	0,7067	0,8114	0,7067	0,7067	0,7545	0,4329	0,7067	0,7067
significatività r	no	no	no	no	no	no	no	no	si
rho spearman calc			-0,8285714						
rho spearman tab			0,886						
significatività rho spearman			no						
andamento o trend	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	in diminuzione

Conclusioni

In relazione al parametro conducibilità le sorgenti, con esclusione della sorgente Fonte Niccolò e Le Vene, presentano una distribuzione normale, ovvero le variazioni nel tempo sono dovute a motivi casuali; l’ANOVA indica che le sorgenti si presentano come un insieme non omogeneo. Il parametro conducibilità risulta stazionario nelle sorgenti monitorate con esclusione della sorgente Sondaggio minerario che presenta un trend in diminuzione.

3. Parametro solfati

In tabella H.7 è riportata la statistica descrittiva del parametro solfati rilevato nel tempo nella rete delle sorgenti monitorate.

Sono stati rilevati valori anomali che sono stati comunque considerati nei calcoli statistici; le distribuzioni risultano normali ad esclusione delle sorgenti La Fontina, Le Vene e Sondaggio minerario.

Tabella H.7 – parametro solfati, statistica descrittiva (mg/L)

solfati mg/L	boccheggia no	fonte asciutta	fonte niccolò	fonte verdi	pozzo gabellino	sorgente la fontina	le vene	reticaggio	sondaggio minerario
Numero dati	8	8	6	8	8	7	21	8	8
Media (xm)	27	12	26	31	38	4	846	19	189
Varianza	24	4	21	19	44	30,679524	17187,44	3,345714	306,0912
Scarto tipo (s)	5	2	5	4	7	6	131	2	17
CV%	18	16	18	14	18	156	16	10	9
Minimo	19	9	22	25	29	1	356	16	175
Massimo	34	16	34	39	47	16	995	21	228
Escursione (Range)	15	7	12	14	18	16	639	5	53
Mediana	27	12	24	30	36	2	877	20	183
Indice di asimmetria	-0,2389729	0,7367981	1,2470022	0,9036464	0,3451024	2,5412811	-2,78906	-0,871	1,899265
Indice di curtosi	-0,4376244	1,2321704	0,7956655	0,8106987	-1,1867226	6,5883171	9,889546	-0,64071	3,92374
Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	SI	SI	SI	SI	SI	NO	NO	SI	NO
Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	NO	NO	NO	NO	NO	SI	SI	NO	SI

L'ANOVA indica che, in relazione alla conducibilità, le sorgenti non si presentano come un insieme omogeneo (tabella H.8).

Tabella H.8 – ANOVA parametro parametro solfati (mg/L)

Analisi varianza: ad un fattore

RIEPILOGO

Gruppi	Conteggio	Somma	Media	Varianza
Colonna 1	8	216,4	27,05	23,82286
Colonna 2	8	97,3	12,1625	4,005536
Colonna 3	6	153	25,5	21,328
Colonna 4	8	247,1	30,8875	18,60696
Colonna 5	8	304,1	38,0125	44,38982
Colonna 6	7	24,9	3,557143	30,67952
Colonna 7	2117755,9	845,519	17187,44	
Colonna 8	8	151,2	18,9	3,345714
Colonna 9	8	1510,7	188,8375	306,0912

ANALISI VARIANZA

Origine della variazione	SQ	gdl	MQ	F	Valore di significatività	F crit
Tra gruppi	10225986	8	1278248	269,0341	5,85E-51	2,067985
In gruppi	346841,3	73	4751,251			
Totale	10572828	81				

Allegato H - Andamento nel tempo della qualità delle acque delle sorgenti monitorate

In tabella H.9 è riportata la valutazione statistica dell'andamento nel tempo, o trend. A tal fine è stato utilizzato il calcolo del coefficiente di correlazione “r” in presenza di una distribuzione normale dei dati; in alternativa è stato utilizzato il calcolo del coefficiente “rho di Spearman” in assenza di una distribuzione normale dei dati. Il livello di probabilità utilizzato come riferimento è $p < 0,05$.

Tabella H.9 – parametri statistici per la valutazione dell'andamento nel tempo per il parametro solfati (mg/L)

solfati mg/L	boccheggia no	fonte asciutta	fonte niccolò	fonte verdi	pozzo gabellino	sorgente la fontina	le vene	reticaggio	sondaggio minerario
r ²	0,0606	0,2645	0,4141	0,2496	0,0009	0,3571	0,00009	0,188	0,5973
r	0,2461707	0,5142956	0,643506	0,4996998	0,03	0,5975784	0,009487	0,43359	0,772852
n	8	8	6	8	8	7	21	8	8
r tab	0,7067	0,7067	0,8114	0,7067	0,7067	0,7545	0,4329	0,7067	0,7067
significatività r	no	no	no	no	no	no	no	no	si
rho spearman calc						-0,3214286			0,761905
rho spearman tab						0,714			0,643
significatività rho spearman						no			si
andamento o trend	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	incremento

Conclusioni

In relazione al parametro solfati le sorgenti, con esclusione della sorgente La Fontina, Le Vene e Sondaggio minerario, presentano una distribuzione normale, ovvero le variazioni nel tempo sono dovute a motivi casuali; l'ANOVA indica che le sorgenti si presentano come un insieme non omogeneo. Il parametro conducibilità risulta stazionario nelle sorgenti monitorate con esclusione della sorgente Sondaggio minerario, che presenta un trend in aumento.