

DIPARTIMENTI DI  
GROSSETO e SIENA



**ARPAT**

Agenzia regionale  
per la protezione ambientale  
della Toscana

# ACQUIFERO DEL MONTE AMIATA



**MONITORAGGIO ARPAT ANNI 1999 – 2010,  
VALUTAZIONI SUI TREND PER  
I PARAMETRI MAGGIORMENTE SIGNIFICATIVI**

**Luglio 2010**



**Regione Toscana**

Diritti Valori Innovazione Sostenibilità

**luglio 2010**

**ACQUIFERO del MONTE AMIATA**  
**SANTA FIORA (Galleria Bassa e Galleria Alta)**  
**ARCIDOSSO (Ente)**  
**PIANCASTAGNAIO (Vena Vecchia e Galleria Drenante)**  
**CASTIGLIONE D'ORCIA (Ermicciolo)**  
**ABBADIA S.SALVATORE (Pian Dei Renai e Acqua Gialla)**

**MONITORAGGIO ARPAT ANNI 1999 – 2010,**  
**VALUTAZIONI SUI TREND PER I PARAMETRI MAGGIORMENTE SIGNIFICATIVI**

Giancarlo Sbrilli, Alessandro Becatti, Dario Giannerini

ARPAT DIPARTIMENTI DI GROSSETO e SIENA

**Sommario**

<b>INTRODUZIONE</b>	<b>2</b>
<b>METODOLOGIA STATISTICA</b>	<b>2</b>
<b>METODI ANALITICI UTILIZZATI</b>	<b>4</b>
<b>MONITORAGGIO GALLERIA BASSA – SANTA FIORA</b>	<b>6</b>
<b>MONITORAGGIO GALLERIA ALTA – SANTA FIORA</b>	<b>12</b>
<b>MONITORAGGIO SORGENTE ENTE – ARCIDOSSO</b>	<b>24</b>
<b>MONITORAGGIO POZZO ACQUA GIALLA – ABBADIA S. SALVATORE</b>	<b>30</b>
<b>MONITORAGGIO POZZO PIAN DEI RENAI – ABBADIA S. SALVATORE</b>	<b>36</b>
<b>MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA DRENANTE – PIANCASTAGNAIO</b>	<b>42</b>
<b>SORGENTE VENA VECCHIA – PIANCASTAGNAIO</b>	<b>49</b>
<b>SORGENTE ERMICCIOLO – CASTIGLIONE D'ORCIA</b>	<b>55</b>
<b>CONSIDERAZIONI</b>	<b>61</b>
<b>ALLEGATO - TABELLE COMPLETE DELLE ANALISI EFFETTUATE</b>	<b>62</b>

## Introduzione

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

Nella figura sotto è riportata la posizione degli otto punti di captazione per i quali è stata effettuata l'elaborazione statistica.



## Metodologia statistica

Sono stati elaborati i dati ottenuti dal monitoraggio ARPAT nel periodo 2002-2010. Lo scopo dell'elaborazione statistica è stato quello di valutare, in termini oggettivi, l'andamento, nel tempo, delle concentrazioni rilevate nelle acque al fine di individuare un eventuale incremento o diminuzione statisticamente significativi.

L'elaborazione è stata condotta secondo i 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'individuazione delle tendenze significative e durature all'aumento*.

A tal fine è stata adottata, la seguente procedura statistica:

1. Per ciascun parametro è stata identificata una serie di dati e per ciascuna serie:
2. sono stati calcolati i seguenti valori: media, varianza, scarto tipo, coefficiente di variazione %, valore minimo, valore massimo, escursione (range), mediana, indice di asimmetria e indice di curtosi;
3. è stata calcolata la media mobile con lo scopo di evidenziare graficamente una eventuale tendenza. Nel caso di distribuzione normale sul grafico è stata riportata la linea di tendenza e l'equazione che la identifica;
4. è stata effettuata l'elaborazione mediante il test di Shapiro-Wilks ( $p=5\%$ ) con lo scopo di valutare la distribuzione normale.
5. Ciascuna serie è stata inoltre sottoposta al test di Dixon ( $p=5\%$ ) con lo scopo di identificare eventuali valori anomali (Outlier); quest'ultimi, in assenza di elementi oggettivi che evidenziassero le cause dell'anomalia, sono stati mantenuti nel dataset sottoposto alle elaborazioni statistiche, in caso contrario, ed in particolare quando impedivano la distribuzione normale, sono stati scartati e, la nuova serie, è stata sottoposta ad ulteriore elaborazione statistica.

Nelle serie di dati distribuite normalmente la tendenza centrale è rappresentata dal valore medio; il trend verso l'incremento o verso la diminuzione nel tempo delle concentrazioni o valori misurati è stato determinato mediante la statistica parametrica, più precisamente mediante il calcolo del coefficiente di correlazione "r".

Nel caso di distribuzione log-normale i singoli valori della serie di dati sono stati trasformati nei rispettivi logaritmi calcolando quindi il coefficiente di correlazione "r" e valutandone la significatività in relazione al numero di dati.

Nelle serie di dati non distribuite normalmente la tendenza centrale è rappresentata dalla mediana; la significatività statistica di un'eventuale trend in aumento o diminuzione nel tempo è stata valutata mediante la statistica non parametrica. A tale scopo è stato applicato il "test di Cox e Stuart", il quale consente, in termini probabilistici, di scartare o accettare l'ipotesi nulla (ovvero che non esiste trend). Nel test di Cox e Stuart sono stati utilizzati tutti i valori determinati per ciascuna serie, inclusi anche i valori considerati anomali secondo il test di Dixon. Per serie di dati inferiori a 12 il test di Cox e Stuart non è applicabile, in tali casi è proposta l'utilizzazione del test non parametrico di Daniels, che utilizza il calcolo del coefficiente di correlazione "p" ( $\rho$ ) di Spearman.

Nei casi in cui sia necessario confrontare due serie di dati distribuite normalmente è utilizzabile il test di Bartlett ( $p=5\%$ ) per verificare la condizione di varianze uguali (omoscedasticità). Il confronto tra le serie di dati è eseguibile mediante la statistica parametrica (test t) solo se entrambe le condizioni di distribuzione normale e omogeneità delle varianze risultavano confermate.

Nei casi in cui anche soltanto una delle due condizioni suddette non risultasse rispettata, le serie di dati sono confrontate con il test non parametrico di Wilcoxon-Mann-Whitney. In tutti i test statistici adottati è stato utilizzato, come riferimento, il livello di probabilità 5% ( $p = 0,05$ ).

## Metodi analitici utilizzati

Le determinazioni analitiche sono state eseguite presso il Dipartimento ARPAT di Grosseto, che ha ottenuto l'accreditamento in base alla norma ISO UNI EN 17025 nell'anno 2004 ed il Dipartimento ARPAT di Siena, che ha ottenuto l'accreditamento in base alla norma ISO UNI EN 17025 nell'anno 2001.

Di seguito sono riportati i principali parametri prestazionali per le prove di laboratorio utilizzate nella presente presentazione.

<b>ARSENICO</b>	
<b>Versante grossetano</b>	<b>Versante senese</b>
<p>Metodo di analisi UNI EN ISO 17294-2:2005; ICP-MS Acque.                      Incertezza al valor medio <math>\pm 0,25 \mu\text{g/L}</math>.                      Limite di rivelabilità <math>0,2 \mu\text{g/L}</math>                      Accreditato SINAL dal 2007 presso Dip. ARPAT GR</p>	<p><i>fino marzo 2007:</i>                      Metodo di analisi: RAPPORTI ISTISAN 2007/31 pag. 213 – Met. ISS DAA 003 rev. 00 metodo spettrofotometrico di AAS con atomizzazione elettrotermica                      Incertezza estesa: <math>2 (0.123 C + 0.131)</math>                      Limite di rivelabilità: <math>3 \mu\text{g/l}</math>                      Accreditato SINAL dal 2002 presso Dip. ARPAT SI</p> <p><i>Da Aprile 2007</i>, la determinazione è stata effettuata presso il Dip. ARPAT GR</p>

<b>BORO</b>	
<b>Versante grossetano</b>	<b>Versante senese</b>
<p>Metodo di analisi UNI EN ISO 17294-2:2005; ICP-MS Acque.                      Incertezza al valor medio <math>\pm 5 \mu\text{g/L}</math>.                      Limite di rivelabilità <math>2 \mu\text{g/L}</math>                      Accreditato SINAL dal 2007 presso Dip. ARPAT GR</p>	<p>Metodo di analisi UNI EN ISO 17294-2:2005; ICP-MS Acque.                      Incertezza al valor medio <math>\pm 5 \mu\text{g/l}</math>.                      Limite di rivelabilità <math>2 \mu\text{g/l}</math></p> <p><i>Da Aprile 2007</i>, la determinazione è stata effettuata presso il Dip. ARPAT GR</p>

<b>CONDUCIBILITÀ</b>	
<b>Versante grossetano</b>	<b>Versante senese</b>
<p>Metodo di analisi UNI EN 27888:1995; determinazione della conducibilità elettrica.                      Incertezza al valor medio <math>\pm 14,8 \mu\text{S/cm}</math>.                      Accreditato SINAL dal 2005 presso Dip. ARPAT GR</p>	<p>Metodo di analisi UNI EN 27888:1995; determinazione della conducibilità elettrica.                      Incertezza estesa: <math>\pm 1\%</math> in tutto il campo di misura.                      Accreditato SINAL dal 2002 presso Dip. ARPAT SI</p>

<b>pH</b>	
<b>Versante grossetano</b>	<b>Versante senese</b>
Metodo di analisi APAT CNR IRSA 2060; Determ. del pH Metodo potenziometrico. Incertezza al valor medio $\pm 0,2$ . Accreditato SINAL dal 2005 presso Dip. ARPAT GR	Metodo di analisi UNI 10501; Determinazione del pH Metodo potenziometrico. Incertezza estesa: $\pm 0,3$ unità di pH in tutto il campo di misura. Accreditato SINAL dal 2002 presso Dip. ARPAT SI

<b>SOLFATI</b>	
<b>Versante grossetano</b>	<b>Versante senese</b>
Metodo di analisi APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003; determinazione di anioni mediante cromatografia ionica. Incertezza al valor medio $\pm 1$ mg/L. Limite di rivelabilità 1 mg/L Accreditato SINAL dal 2004 presso Dip. ARPAT GR	Metodo di analisi APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003; determinazione di anioni mediante cromatografia ionica. Incertezza estesa: $0.030 C + 0.598$ Limite di determinazione: 1 mg/l Accreditato SINAL dal 2001 presso Dip. ARPAT SI

<b>CLORURI</b>	
<b>Versante grossetano</b>	<b>Versante senese</b>
Metodo di analisi Metodo di analisi APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003; determinazione di anioni mediante cromatografia ionica. Incertezza al valor medio $\pm 1$ mg/L. Limite di rivelabilità 1 mg/L Accreditato SINAL dal 2004 presso Dip. ARPAT GR	Metodo di analisi Metodo di analisi APAT CNR IRSA 4020 Man 29 2003; determinazione di anioni mediante cromatografia ionica. Incertezza estesa: $0.050 C + 0.426$ . Limite di determinazione: 1 mg/l Accreditato SINAL dal 2001 presso Dip. ARPAT SI

## MONITORAGGIO GALLERIA BASSA – SANTA FIORA

### Arsenico

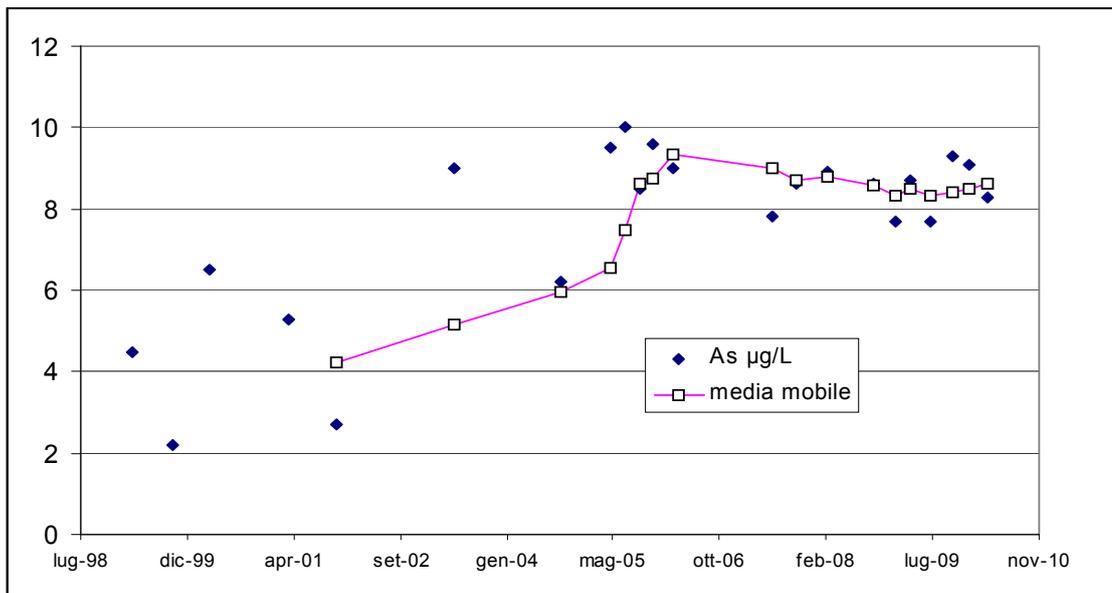
Sono disponibili 22 dati, corrispondenti a campioni prelevati dal marzo 1999 al marzo 2010; non sono distribuiti normalmente, presentano un valore mediano di 8,6 µg/L e un'elevata variabilità (CV 29%).

Tabella 1

data	As µg/L	statistica descrittiva	As µg/L
23/03/99	4,5	Numero dati	22,00
29/09/99	2,2	Media (xm)	7,60
22/03/00	6,5	Varianza	4,80
22/03/01	5,3	Scarto tipo (s)	2,20
07/11/01	2,7	CV%	29,00
14/05/03	9,0		
23/09/04	6,2	Minimo	2,20
17/05/05	9,5	Massimo	10,00
22/07/05	10,0	Escursione (Range)	7,80
28/09/05	8,5	Mediana	8,60
01/12/05	9,6	Indice di asimmetria	-1,40
09/03/06	9,0	Indice di curtosi	1,20
14/06/07	7,8	Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	NO
09/10/07	8,6		
26/02/08	8,9	Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	NO
29/09/08	8,6		
09/01/09	7,7		
23/03/09	8,7		
24/06/09	7,7		
09/10/09	9,3		
22/12/09	9,1		
23/03/10	8,3		

La distribuzione non risulta distribuita normalmente. L'incremento nel tempo, calcolato secondo la statistica non parametrica (test di Cox e Stuart), risulta non significativo; per n = 11, la probabilità p = 0,113, risulta superiore a p = 0,05, in tal modo non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla (andamento costante nel tempo).

Figura 1 - Arsenico, andamento dei valori (µg/L), media mobile



## **Boro**

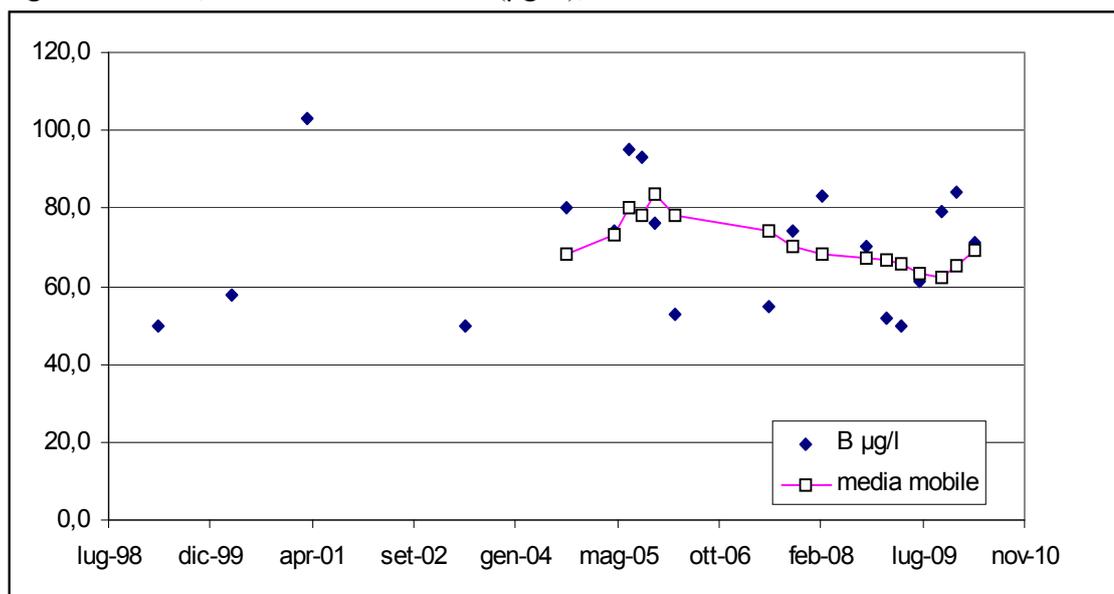
Sono disponibili 21 dati. Il periodo di campionamento va dal marzo 1999 a marzo 2010, i dati sono distribuiti normalmente, presentano un valore medio di 71  $\mu\text{g/L}$  e un'elevata variabilità (CV 23%).

Tabella 2

data	B $\mu\text{g/L}$	statistica descrittiva	B $\mu\text{g/L}$
23/03/99	50	Numero dati	20,00
22/03/00	58	Media (xm)	70,60
22/03/01	103	Varianza	269,20
14/05/03	50	Scarto tipo (s)	16,40
23/09/04	80	CV%	23,00
17/05/05	74		
22/07/05	95	Minimo	50,00
28/09/05	93	Massimo	103,00
01/12/05	76	Escursione (Range)	53,00
09/03/06	53	Mediana	72,50
14/06/07	55	Indice di asimmetria	0,30
09/10/07	74	Indice di curtosi	-0,90
26/02/08	83	Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	SI
29/09/08	70		
09/01/09	52	Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	NO
23/03/09	50		
24/06/09	61		
09/10/09	79		
22/12/09	84		
23/03/10	71		

In tutto il periodo considerato la concentrazione di boro si presenta stabile senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione, ( $n = 20$ ;  $p = 0,05$ ;  $r$  calcolato = 0,017,  $r$  tabulato 0,44; correlazione non significativa).

Figura 2 - Boro, andamento dei valori ( $\mu\text{g/L}$ ), media mobile.



## Conducibilità

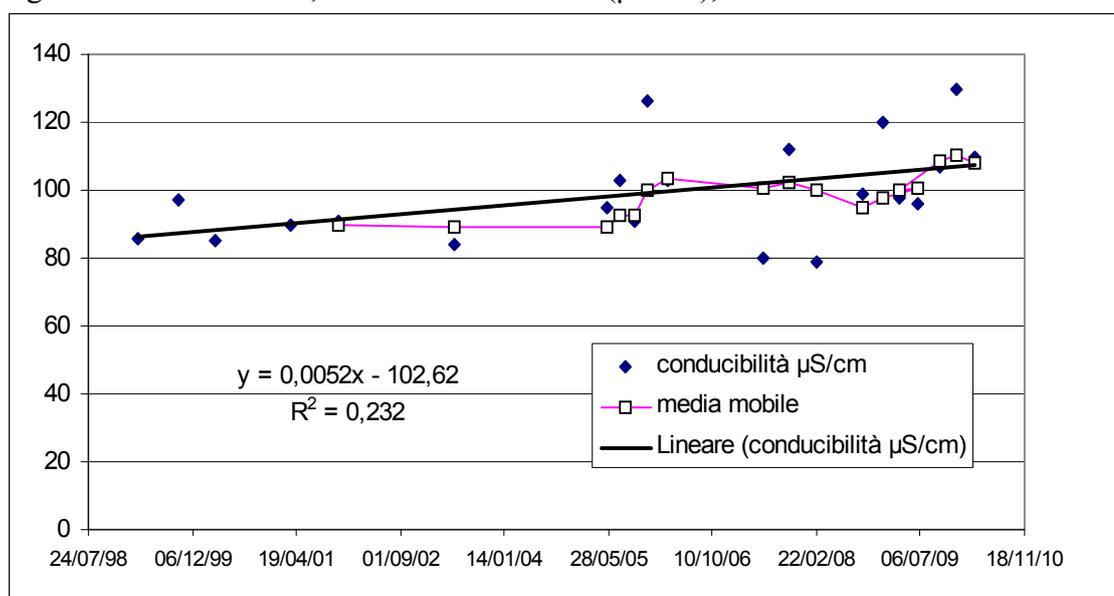
Sono disponibili 21 dati. Il periodo di campionamento va dal marzo 1999 a marzo 2010, i dati sono distribuiti normalmente, presentano un valore medio di 99  $\mu\text{S}/\text{cm}$  con una variabilità del 14 % (CV).

Tabella 3

data	Cond. $\mu\text{S}/\text{cm}$	statistica descrittiva	Cond. $\mu\text{S}/\text{cm}$
23/03/99	86	Numero dati	21,00
29/09/99	97	Media (xm)	99,00
22/03/00	85	Varianza	206,00
22/03/01	90	Scarto tipo (s)	14,00
07/11/01	91	CV%	14,00
14/05/03	84		
17/05/05	95	Minimo	79,00
22/07/05	103	Massimo	130,00
28/09/05	91	Escursione (Range)	51,00
01/12/05	126	Mediana	97,00
09/03/06	103	Indice di asimmetria	0,70
14/06/07	80	Indice di curtosi	-0,10
09/10/07	112	Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	SI
26/02/08	79		
29/09/08	99	Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	NO
09/01/09	120		
24/06/09	96		
23/03/09	98		
09/10/09	107		
22/12/09	130		
23/03/10	110		

La conducibilità presenta una tendenza significativa all'incremento ( $n = 21$ ;  $p = 0,05$ ;  $r$  calcolato = 0,48,  $r$  tabulato 0,43 (correlazione significativa). Il trend, esaminato secondo la statistica non parametrica (test di Cox e Stuart), risulta, invece, non significativo; per  $n = 20$ , la probabilità  $p = 0,172$ , risulta superiore a  $p = 0,05$ , in tal modo non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla (andamento costante nel tempo). I risultati dei test statistici risultano in contrasto; tra i due, secondo i criteri stabiliti in premessa, si ritiene preferibile il test parametrico.

Figura 3 - Conducibilità, andamento dei valori ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), media mobile.



## pH

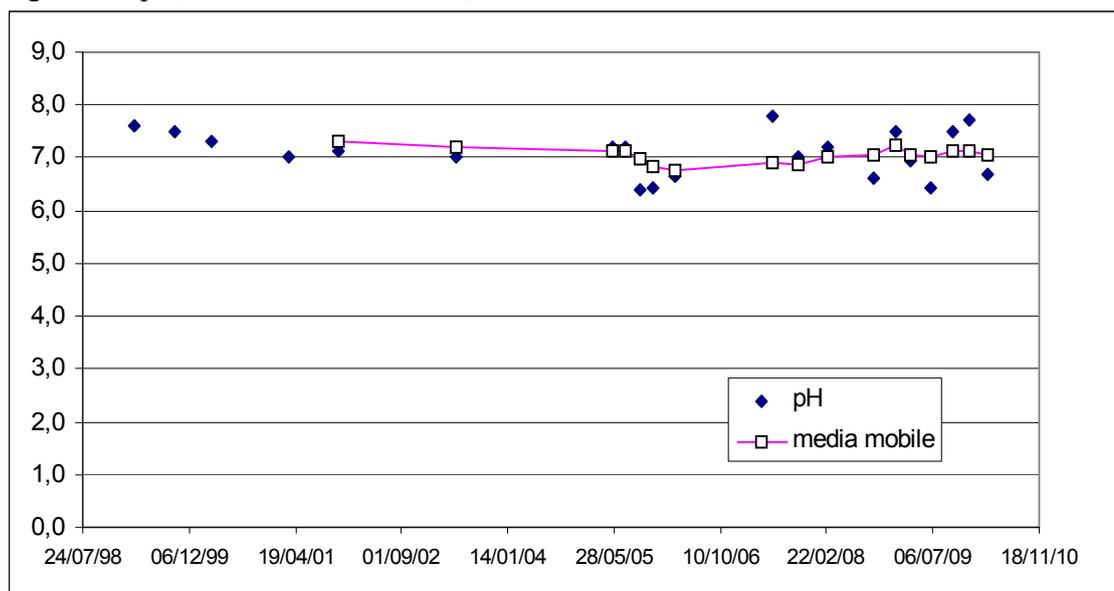
Sono disponibili 21 dati. Il periodo di campionamento va dal marzo 1999 a marzo 2010 i dati sono distribuiti normalmente, presentano un valore medio di 7,1 e una bassa variabilità (CV 6 %).

Tabella 4

data	pH	statistica descrittiva	pH
23/03/99	7,6	Numero dati	21,00
29/09/99	7,5	Media (xm)	7,10
22/03/00	7,3	Varianza	0,20
22/03/01	7,0	Scarto tipo (s)	0,40
07/11/01	7,1	CV%	6,00
14/05/03	7,0		
17/05/05	7,2	Minimo	6,40
22/07/05	7,2	Massimo	7,80
28/09/05	6,4	Escursione (Range)	1,40
01/12/05	6,4	Mediana	7,10
09/03/06	6,6	Indice di asimmetria	-0,10
14/06/07	7,8	Indice di curtosi	-1,00
09/10/07	7,0	Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	SI
26/02/08	7,2		
29/09/08	6,6	Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	NO
09/01/09	7,5		
23/03/09	6,9		
24/06/09	6,42		
09/10/09	7,5		
22/12/09	7,7		
23/03/10	6,7		

La tendenza della serie di dati è illustrata in fig. 5. In tutto il periodo considerato il pH si presenta stabile senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione, ( $n = 17$ ;  $p = 0,05$ ;  $r$  calcolato = 0,13,  $r$  tabulato 0,48 (correlazione non significativa).

Figura 4 – pH, andamento dei valori, media mobile.



## Solfati

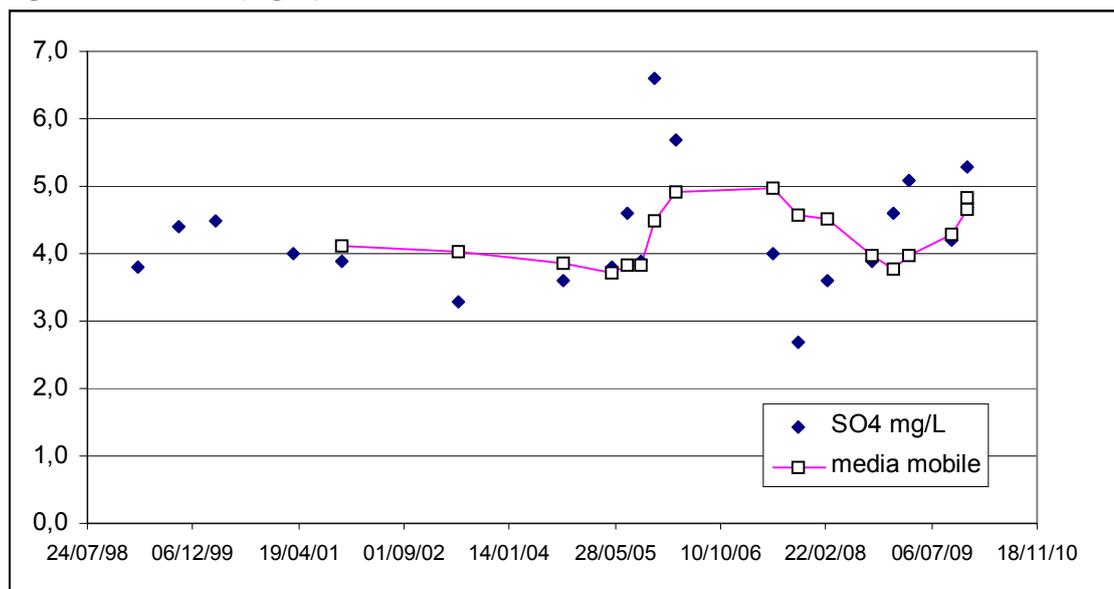
Il periodo di campionamento va dal marzo 1999 a marzo 2010. Sono disponibili 21 dati che risultano distribuiti normalmente, il valore medio è 4,3 mg/L, la variabilità è elevata (CV 20%).

Tabella 5

data	SO <sub>4</sub> mg/L	statistica descrittiva	SO <sub>4</sub> mg/L
23/03/99	3,8	Numero dati	21,00
29/09/99	4,4	Media (xm)	4,30
22/03/00	4,5	Varianza	0,70
22/03/01	4,0	Scarto tipo (s)	0,90
07/11/01	3,9	CV%	20,00
14/05/03	3,3		
23/09/04	3,6	Minimo	2,70
17/05/05	3,8	Massimo	6,60
22/07/05	4,6	Escursione (Range)	3,90
28/09/05	3,9	Mediana	4,00
01/12/05	6,6	Indice di asimmetria	0,90
09/03/06	5,7	Indice di curtosi	1,50
14/06/07	4,0	Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	SI
09/10/07	2,7		
26/02/08	3,6	Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	NO
29/09/08	3,9		
09/01/09	4,6		
23/03/09	5,1		
09/10/09	4,2		
22/12/09	4,7		
23/03/10	5,3		

La tendenza della serie di dati è illustrata in fig. 5. Nel periodo considerato il parametro solfati si presenta stabile senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione, ( $n = 21$ ;  $p = 0,05$ ;  $r$  calcolato = 0,19,  $r$  tabulato 0,41 (correlazione non significativa).

Figura 5 – Solfati (mg/L), andamento dei valori, media mobile



## Cloruri

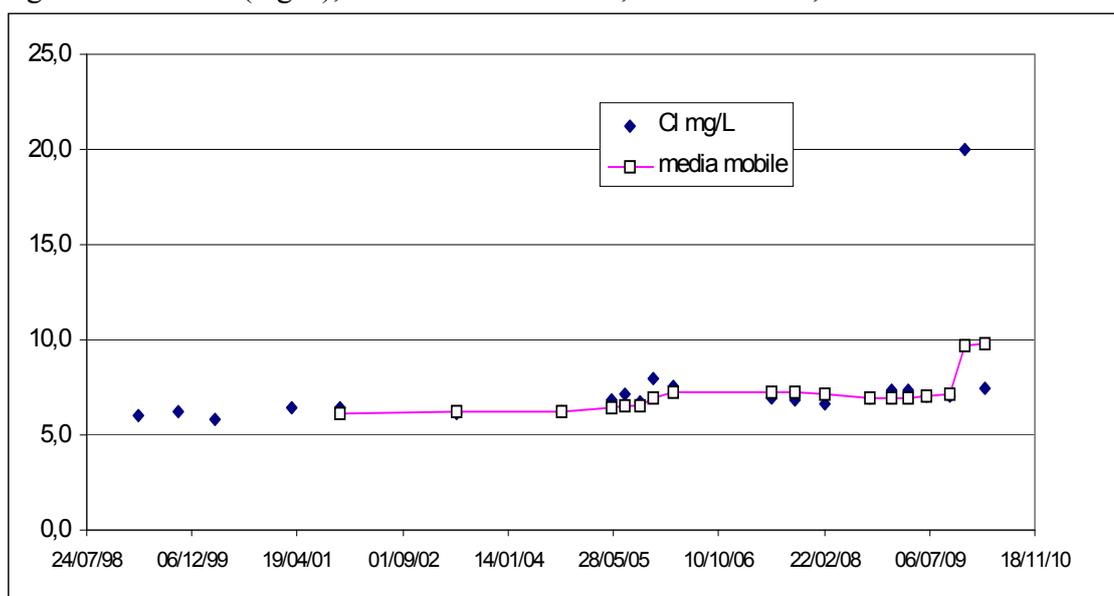
Il periodo di campionamento va dal marzo 1999 a marzo 2010. La serie è costituita da 21 dati distribuiti normalmente attorno al valore medio 6,8 mg/L; la variabilità è bassa (CV 8 %). Il valore rilevato il 22/12/2009, di 20 mg/L è da considerarsi anomalo secondo il test di Dixon 5%.

Tabella 6

data	Cl mg/L	statistica descrittiva	Cl mg/L
23/03/99	6,0	Numero dati	22,00
29/09/99	6,2	Media (xm)	7,40
22/03/00	5,8	Varianza	8,20
22/03/01	6,4	Scarto tipo (s)	2,90
07/11/01	6,4	CV%	39,00
14/05/03	6,1		
23/09/04	6,2	Minimo	5,80
17/05/05	6,8	Massimo	20,00
22/07/05	7,1	Escursione (Range)	14,20
28/09/05	6,7	Mediana	6,90
01/12/05	8	Indice di asimmetria	4,40
09/03/06	7,6	Indice di curtosi	20,10
14/06/07	6,9	Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	NO
09/10/07	6,8		
26/02/08	6,6	Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	SI
29/09/08	6,9		
09/01/09	7,3		
23/03/09	7,3		
24/06/09	7		
09/10/09	7		
22/12/09	20		
23/03/10	7,5		

L'incremento dei cloruri nel tempo, calcolato secondo la statistica non parametrica (test di Cox e Stuart), risulta significativo; per  $n = 22$ , la probabilità  $p = 0,033$ , risulta inferiore a  $p = 0,05$ , in tal modo è possibile rifiutare l'ipotesi nulla (trend stazionario).

Figura 6 – Cloruri (mg/L), andamento dei valori, media mobile, linea di tendenza



## MONITORAGGIO GALLERIA ALTA – SANTA FIORA

### Arsenico

Il periodo di campionamento va dal marzo 1999 a marzo 2010. Sono disponibili 30 dati. L'elaborazione complessiva restituisce una popolazione di dati che non è distribuita normalmente.

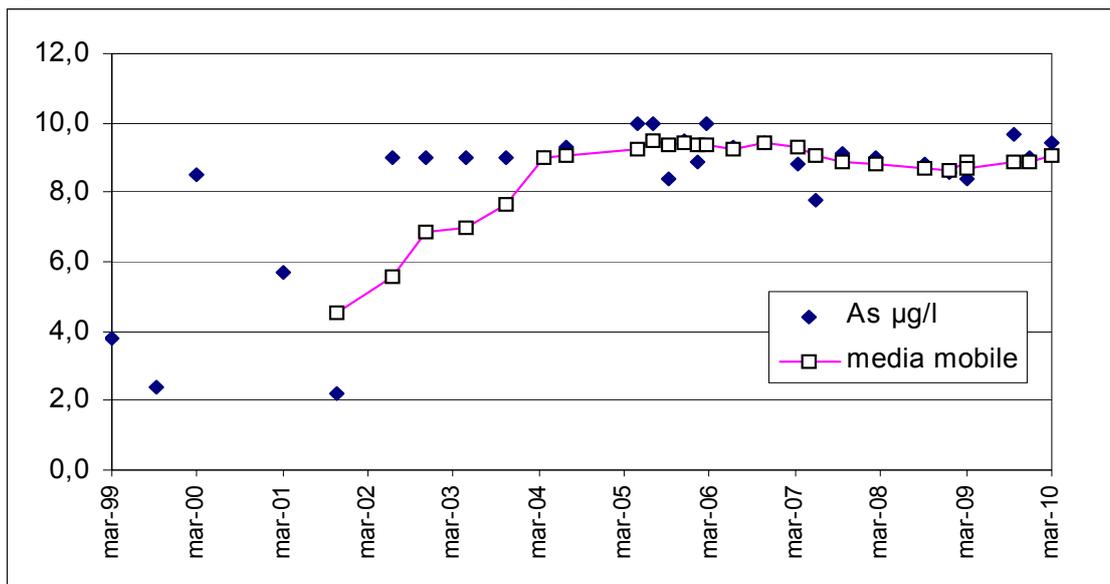
Il valore mediano corrisponde a 9,0 µg/L. Questo significa che la variazione osservata non dipende soltanto da motivi casuali.

Tabella 7

data	As µg/L	statistica descrittiva	As µg/L
23/03/99	3,8	Numero dati	30,00
29/09/99	2,4	Media (xm)	8,30
22/03/00	8,5	Varianza	4,20
22/03/01	5,7	Scarto tipo (s)	2,00
07/11/01	2,2	CV%	25,00
09/07/02	9,0		
28/11/02	9,0	Minimo	2,20
14/05/03	9,0	Massimo	10,00
30/10/03	9,0	Escursione (Range)	7,80
16/04/04	9,0	Mediana	9,00
20/07/04	9,3	Indice di asimmetria	-2,30
17/05/05	10,0	Indice di curtosi	4,30
22/07/05	10,0	Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	NO
01/12/05	9,5	Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	NO
02/02/06	8,9		
09/03/06	10,0		
05/07/06	9,3		
15/11/06	9,4		
03/04/07	8,8		
14/06/07	7,8		
09/10/07	9,1		
26/02/08	9,0		
29/09/08	8,8		
09/01/09	8,6		
23/03/09	8,8		
23/03/09	8,4		
09/10/09	9,7		
22/12/09	9,0		
23/03/10	9,4		

L'andamento dei dati presenta un comportamento oscillante sino al 2002, che si stabilizza, successivamente, intorno ai valori più alti rilevati, così come evidenziato anche dall'andamento della media mobile (figura 8). L'esame complessivo dell'andamento dei valori, elaborato mediante il test non parametrico di Cox e Stuart, dimostra che il trend risulta non significativo; per  $n = 30$ , la probabilità  $p = 0,395$ , risulta notevolmente superiore a  $p = 0,05$ , in tal modo non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla (andamento costante nel tempo).

Figura 7 – Arsenico, andamento dei valori ( $\mu\text{g/L}$ ) e media mobile



## **Boro**

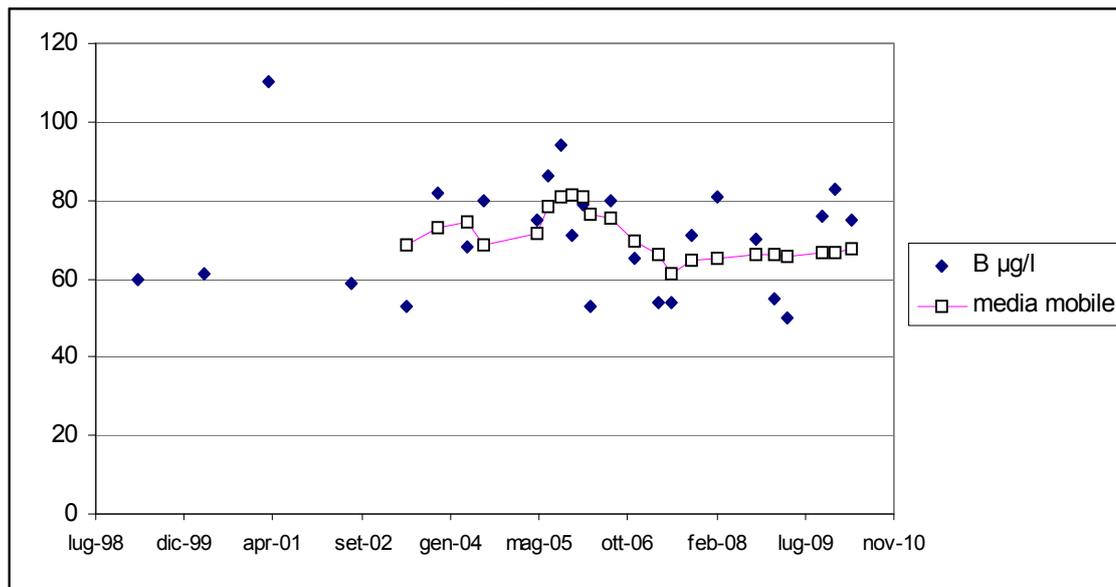
Il periodo di campionamento va dal marzo 1999 a marzo 2010. Considerando complessivamente i 26 dati del boro, questi si presentano distribuiti normalmente intorno al valore medio di 71 µg/L; la variabilità è elevata (CV 20%).

Tabella 8

<b>data</b>	<b>B µg/L</b>	<b>statistica descrittiva</b>	<b>B µg/L</b>
23/03/99	60	Numero dati	26,00
22/03/00	61	Media (xm)	71,00
22/03/01	110	Varianza	210,00
09/07/02	59	Scarto tipo (s)	15,00
14/05/03	53	CV%	20,00
30/10/03	82		
16/04/04	68	Minimo	50,00
20/07/04	80	Massimo	110,00
17/05/05	75	Escursione (Range)	60,00
22/07/05	86	Mediana	71,00
28/09/05	94	Indice di asimmetria	0,60
01/12/05	71	Indice di curtosi	0,50
02/02/06	79	Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	SI
09/03/06	53		
05/07/06	80	Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	NO
15/11/06	65		
03/04/07	54		
14/06/07	54		
09/10/07	71		
26/02/08	81		
29/09/08	70		
09/01/09	55		
23/03/09	50		
09/10/09	76		
22/12/09	83		
23/03/10	75		

A partire dal 1999 la concentrazione di boro si presenta stabile senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione ( $n = 26$ ;  $p = 0,05$ ;  $r$  calcolato = 0,1233;  $r$  tabulato = 0,3882, assenza di correlazione significativa).

Figura 8 – Boro, andamento dei valori ( $\mu\text{g/L}$ ) e media mobile



## Conducibilità

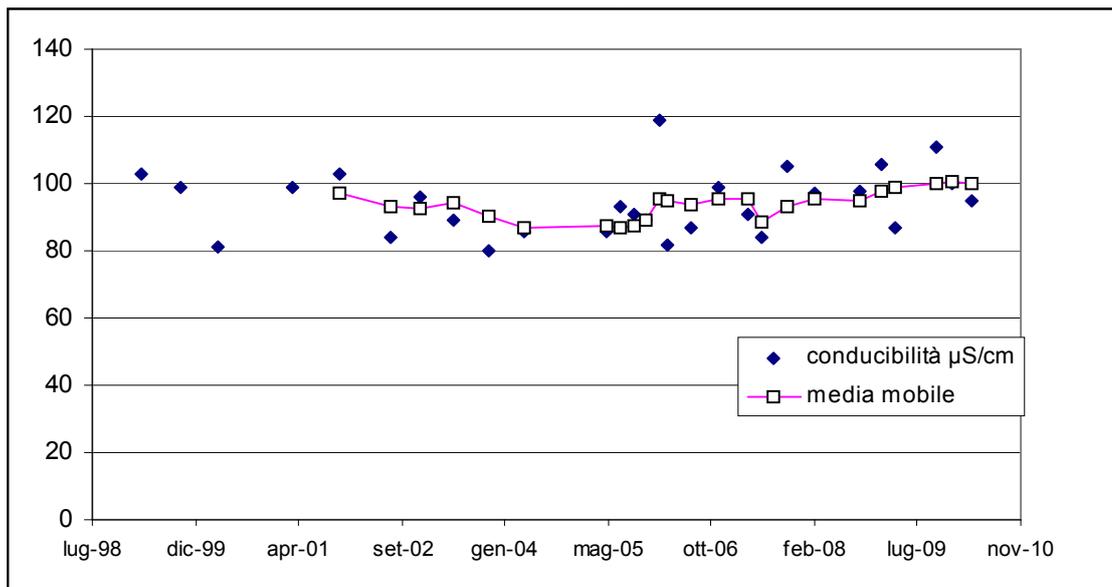
Il periodo di campionamento va dal marzo 1999 a marzo 2010. Considerando complessivamente i 28 dati del valore di conducibilità, questi non risultano distribuiti normalmente, il valore mediano corrisponde a 94  $\mu\text{S/cm}$ , risulta una variabilità contenuta (CV 10 %), sono assenti valori anomali.

Tabella 9

data	Cond. $\mu\text{S/cm}$	statistica descrittiva	Cond. $\mu\text{S/cm}$
23/03/99	103	Numero dati	28,00
29/09/99	99	Media (xm)	94,00
22/03/00	81	Varianza	92,00
22/03/01	99	Scarto tipo (s)	10,00
07/11/01	103	CV%	10,00
09/07/02	84		
28/11/02	96	Minimo	80,00
14/05/03	89	Massimo	119,00
30/10/03	80	Escursione (Range)	39,00
16/04/04	86	Mediana	94,00
17/05/05	86	Indice di asimmetria	0,60
22/07/05	93	Indice di curtosi	0,10
28/09/05	91	Distribuzione normale	NO
01/12/05	89	col test Shapiro-Wilks 5%	
02/02/06	119	Presenza di dati anomali	NO
09/03/06	82	col test Dixon - 5%	
05/07/06	87		
15/11/06	99		
03/04/07	91		
14/06/07	84		
09/10/07	105		
26/02/08	97		
29/09/08	98		
09/01/09	106		
23/03/09	87		
09/10/09	111		
22/12/09	100		
23/03/10	95		

A partire dal 1999 il valore della conducibilità presenta una tendenza significativa all'incremento. L'esame complessivo dell'andamento dei valori, elaborato mediante il test non parametrico di Cox e Stuart, dimostra che il trend risulta significativo; per  $n = 28$ , la probabilità  $p = 0,019$ , risulta inferiore a  $p = 0,05$ , in tal modo è possibile rifiutare l'ipotesi nulla (trend stazionario).

Figura 9 – Conducibilità, andamento dei valori ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) e media mobile



## pH

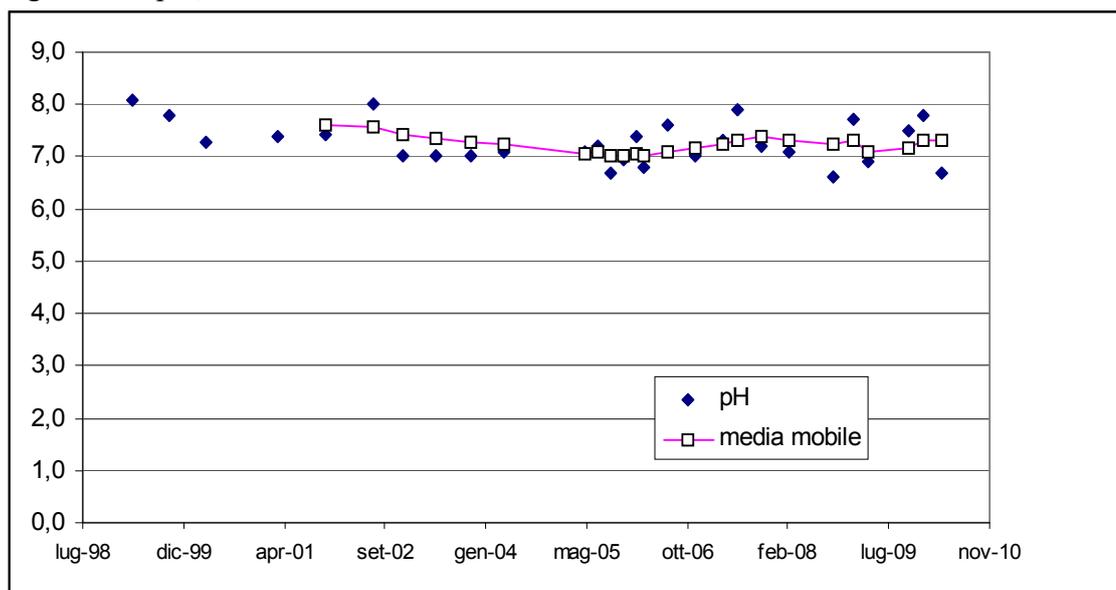
Il periodo di campionamento va dal marzo 1999 a marzo 2010. Considerando complessivamente i 28 dati, questi si presentano distribuiti normalmente, il valore medio corrisponde a 7,3, risulta una bassa variabilità (CV 6 %), non sono presenti valori anomali.

Tabella 10

data	pH	statistica descrittiva	pH
23/03/99	8,1	Numero dati	28,00
29/09/99	7,8	Media (xm)	7,30
22/03/00	7,3	Varianza	0,20
22/03/01	7,4	Scarto tipo (s)	0,40
07/11/01	7,4	CV%	6,00
09/07/02	8,0		
28/11/02	7,0	Minimo	6,60
14/05/03	7,0	Massimo	8,10
30/10/03	7,0	Escursione (Range)	1,50
16/04/04	7,1	Mediana	7,20
17/05/05	7,1	Indice di asimmetria	0,40
22/07/05	7,2	Indice di curtosi	-0,70
28/09/05	6,7	Distribuzione normale	SI
01/12/05	6,9	col test Shapiro-Wilks 5%	
02/02/06	7,4	Presenza di dati anomali	NO
09/03/06	6,8	col test Dixon - 5%	
05/07/06	7,6		
15/11/06	7,0		
03/04/07	7,3		
14/06/07	7,9		
09/10/07	7,2		
26/02/08	7,1		
29/09/08	6,6		
09/01/09	7,7		
23/03/09	6,9		
09/10/09	7,5		
22/12/09	7,8		
23/03/10	6,7		

A partire dal 1999 il valore del pH si presenta stabile senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione. (n = 28; p = 0,05; r calcolato = 0,3023; r tabulato = 0,3739, assenza di correlazione significativa).

Figura 10 – pH, andamento dei valori e media mobile



## Solfati

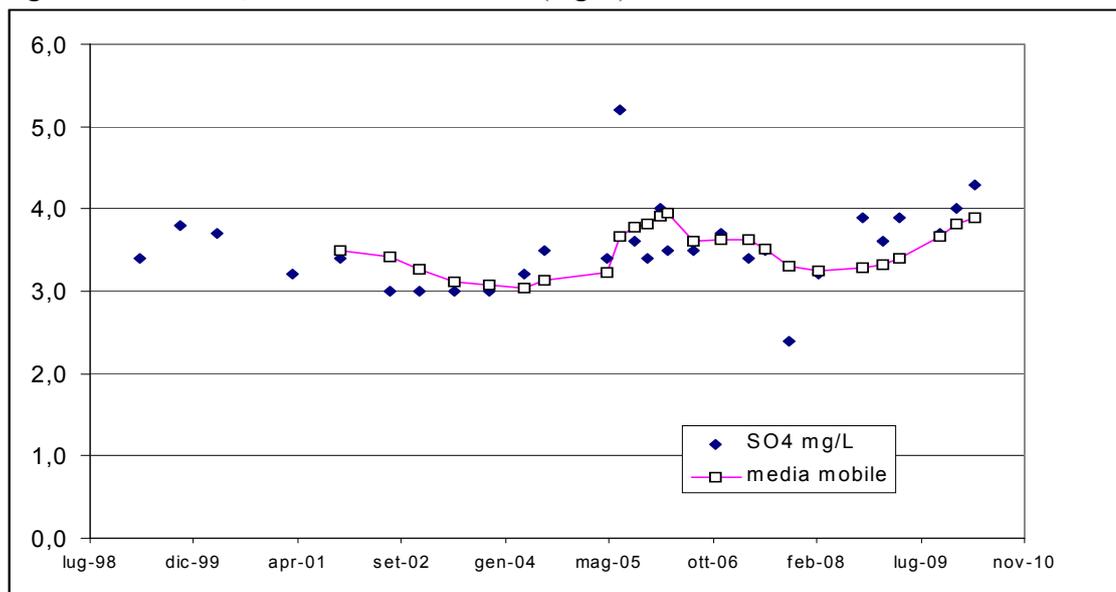
Il periodo di campionamento va dal marzo 1999 a marzo 2010. Considerando complessivamente i 29 dati del valore dei solfati, questi si presentano distribuiti normalmente, il valore medio di 3,5 mg/L.

Tabella 11

data	SO <sub>4</sub> mg/L	statistica descrittiva	SO <sub>4</sub> mg/L
23/03/99	3,4	Numero dati	29,00
29/09/99	3,8	Media (xm)	3,50
22/03/00	3,7	Varianza	0,30
22/03/01	3,2	Scarto tipo (s)	0,50
07/11/01	3,4	CV%	14,00
09/07/02	3,0		
28/11/02	3,0	Minimo	2,40
14/05/03	3,0	Massimo	5,20
30/10/03	3,0	Escursione (Range)	2,80
16/04/04	3,2	Mediana	3,50
20/07/04	3,5	Indice di asimmetria	1,00
17/05/05	3,4	Indice di curtosi	3,70
22/07/05	5,2	Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	SI
28/09/05	3,6		
01/12/05	3,4	Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	SI
02/02/06	4,0		
09/03/06	3,5		
05/07/06	3,5		
15/11/06	3,7		
03/04/07	3,4		
14/06/07	3,5		
09/10/07	2,4		
26/02/08	3,2		
29/09/08	3,9		
09/01/09	3,6		
23/03/09	3,9		
09/10/09	3,7		
22/12/09	4,0		
23/03/10	4,3		

Il valore si presenta stabile senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione. (n = 29; p = 0,05; r calcolato = 0,2647; r tabulato = 0,3673, assenza di correlazione significativa).

Figura 11 – Solfati, andamento dei valori (mg/L) e media mobile



## Cloruri

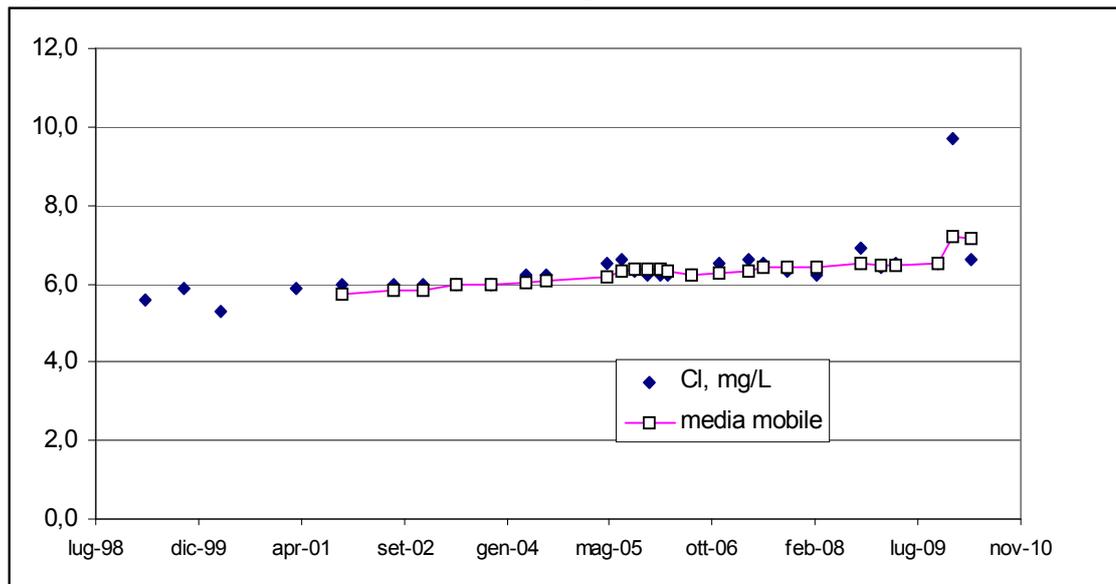
Il periodo di campionamento va dal marzo 1999 a marzo 2010. Considerando complessivamente i 29 dati della concentrazione di cloruri, questi non si presentano distribuiti normalmente, contenendo valori anomali (5,3 mg/L del 22/03/2000 e 9,7 del 22/12/2009). Il valore mediano è 6,2 mg/L, la variabilità è piuttosto elevata (CV 11%).

Tabella 12

data	Cl mg/L	statistica descrittiva	Cl mg/L
23/03/99	5,6	Numero dati	29,00
29/09/99	5,9	Media (xm)	6,30
22/03/00	5,3	Varianza	0,50
22/03/01	5,9	Scarto tipo (s)	0,70
07/11/01	6,0	CV%	11,00
09/07/02	6,0		
28/11/02	6,0	Minimo	5,30
14/05/03	6,0	Massimo	9,70
30/10/03	6,0	Escursione (Range)	4,40
16/04/04	6,2	Mediana	6,20
20/07/04	6,2	Indice di asimmetria	3,60
17/05/05	6,5	Indice di curtosi	17,40
22/07/05	6,6	Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	NO
28/09/05	6,3		
01/12/05	6,2	Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	SI
02/02/06	6,2		
09/03/06	6,2		
05/07/06	6,2		
15/11/06	6,5		
03/04/07	6,6		
14/06/07	6,5		
09/10/07	6,3		
26/02/08	6,2		
29/09/08	6,9		
09/01/09	6,4		
23/03/09	6,5		
09/10/09	6,5		
22/12/09	9,7		
23/03/10	6,6		

L'esame complessivo dell'andamento dei valori, elaborato mediante il test non parametrico di Cox e Stuart, dimostra che il trend presenta un incremento significativo; per  $n = 29$ , la probabilità  $p = 0,00$ , risulta inferiore a  $p = 0,05$ , in tal modo è possibile rifiutare l'ipotesi nulla.

Figura 12 – Cloruri, andamento dei valori (mg/L), media mobile



## MONITORAGGIO SORGENTE ENTE – ARCIDOSSO

### Arsenico

Il periodo di campionamento va da aprile 1999 a marzo 2010. Sono disponibili 19 dati, la distribuzione non risulta normale, mediana 11,9 µg/L, alta variabilità (CV 23%).

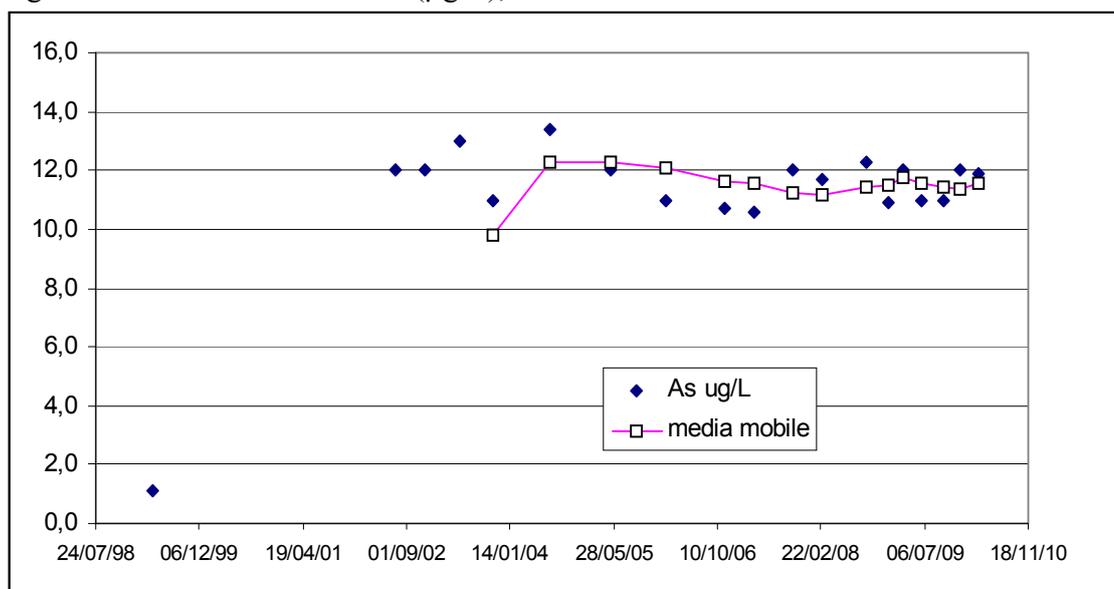
E' presenta un valore anomalo, corrispondente alla conc 1,1 µg/L, determinata in data 28/04/1999.

Tabella 13

data	As µg/L	statistica descrittiva	As µg/L
28/04/99	1,1	Numero dati	19,00
09/07/02	12,0	Media (xm)	11,10
28/11/02	12,0	Varianza	6,50
14/05/03	13,0	Scarto tipo (s)	2,50
23/10/03	11,0	CV%	23,00
20/07/04	13,4		
17/05/05	12,0	Minimo	1,10
02/02/06	11,0	Massimo	13,40
15/11/06	10,7	Escursione (Range)	12,30
03/04/07	10,6	Mediana	11,90
09/10/07	12,0	Indice di asimmetria	-3,70
26/02/08	11,7	Indice di curtosi	15,30
29/09/08	12,3	Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	NO
09/01/09	10,9		
23/03/09	12,0	Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	SI
24/06/09	11,0		
09/10/09	11,0		
22/12/09	12,0		
23/03/10	11,9		

L'esame complessivo dell'andamento dei valori, elaborato mediante il test non parametrico di Cox e Stuart, dimostra che il trend risulta non significativo; per n = 19, la probabilità p = 0,500, risulta notevolmente superiore a p = 0,05, in tal modo non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla (andamento costante nel tempo).

Figura 13. Andamento arsenico (µg/L), media mobile



## **Boro**

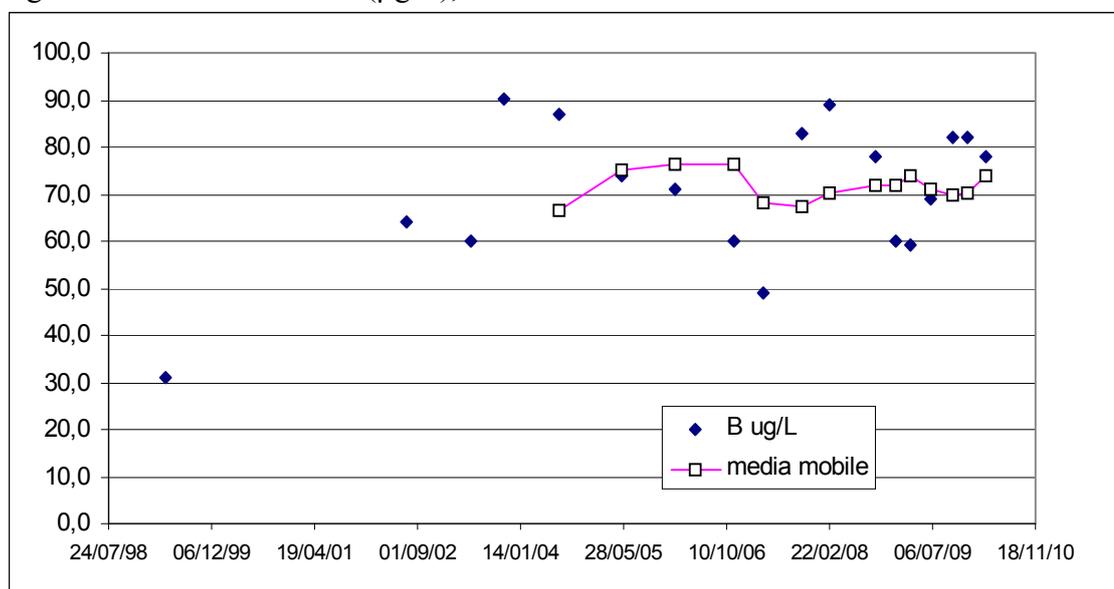
Il periodo di campionamento va da aprile 1999 a marzo 2010. Sono disponibili 18 dati, distribuiti normalmente; media 70,3 mg/L, variabilità elevata (CV 22%).

Tabella 14

data	B µg/L	statistica descrittiva	B µg/L
28/04/99	31,0	Numero dati	18,00
09/07/02	64,0	Media (xm)	70,30
14/05/03	60,0	Varianza	239,40
23/10/03	90,0	Scarto tipo (s)	15,50
20/07/04	87,0	CV%	22,00
17/05/05	74,0		
02/02/06	71,0	Minimo	31,00
15/11/06	60,0	Massimo	90,00
03/04/07	49,0	Escursione (Range)	59,00
09/10/07	83,0	Mediana	72,50
26/02/08	89,0	Indice di asimmetria	-0,90
29/09/08	78,0	Indice di curtosi	0,90
09/01/09	60,0	Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	SI
23/03/09	59,0		
24/06/09	69,0	Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	NO
09/10/09	82,0		
22/12/09	82,0		
23/03/10	78,0		

In tutto il periodo considerato (10 anni) la concentrazione di boro si presenta stabile senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione, (n = 18; p = 0,05; r calcolato = 0,425, r tabulato 0,468; correlazione non significativa).

Figura 14. Andamento boro (µg/L), media mobile.



## Conducibilità

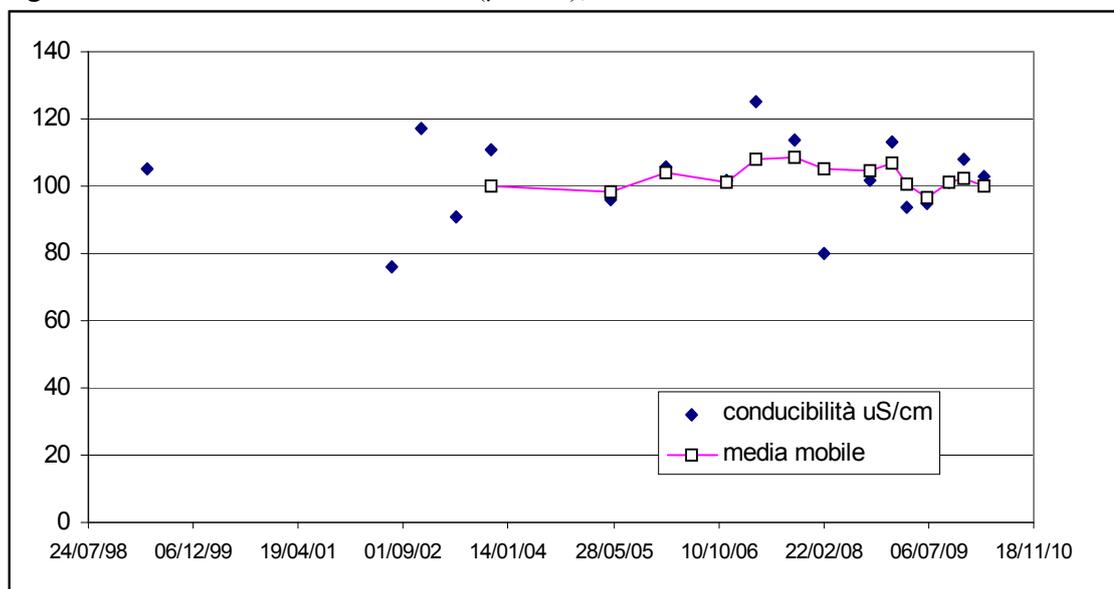
Il periodo di campionamento va da aprile 1999 a marzo 2010. Sono disponibili 18 dati, la distribuzione è normale, valore medio 102  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , variabilità modesta (CV 12%).

Tabella 15

data	Cond. $\mu\text{S}/\text{cm}$	statistica descrittiva	Cond. $\mu\text{S}/\text{cm}$
28/04/99	105	Numero dati	18,00
09/07/02	76	Media (xm)	102,00
28/11/02	117	Varianza	153,00
14/05/03	91	Scarto tipo (s)	12,00
23/10/03	111	CV%	12,00
17/05/05	96		
02/02/06	106	Minimo	76,00
15/11/06	102	Massimo	125,00
03/04/07	125	Escursione (Range)	49,00
09/10/07	114	Mediana	103,00
26/02/08	80	Indice di asimmetria	-0,40
29/09/08	102	Indice di curtosi	0,30
09/01/09	113	Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	SI
23/03/09	94		
24/06/09	95	Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	NO
09/10/09	101		
22/12/09	108		
23/03/10	103		

Nel periodo considerato la conducibilità si presenta stabile senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione ( $n = 18$ ;  $p = 0,05$ ;  $r$  calcolato = 0,042,  $r$  tabulato 0,468; correlazione non significativa).

Figura 15. Andamento conducibilità ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), media mobile.



## pH

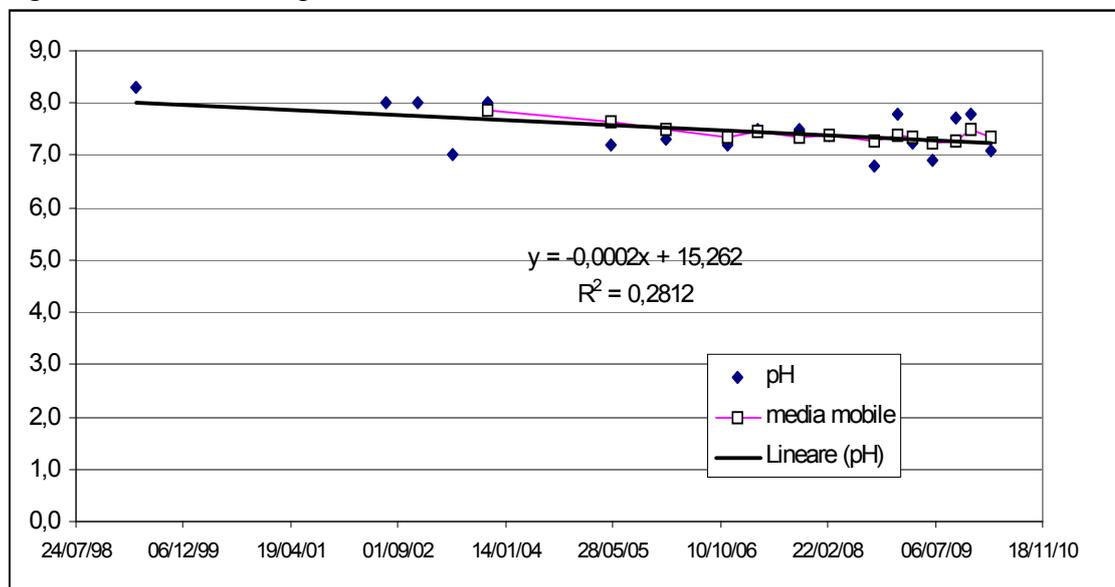
Il periodo di campionamento va da aprile 1999 a marzo 2010. La serie è composta da 18 dati, distribuiti normalmente, valore medio 7,5, bassa variabilità (CV 6 %).

Tabella 16

data	pH	statistica descrittiva	pH
28/04/99	8,3	Numero dati	18,00
09/07/02	8,0	Media (xm)	7,50
28/11/02	8,0	Varianza	0,20
14/05/03	7,0	Scarto tipo (s)	0,40
23/10/03	8,0	CV%	6,00
17/05/05	7,2		
02/02/06	7,3	Minimo	6,80
15/11/06	7,2	Massimo	8,30
03/04/07	7,5	Escursione (Range)	1,50
09/10/07	7,5	Mediana	7,50
26/02/08	7,4	Indice di asimmetria	0,20
29/09/08	6,8	Indice di curtosi	-0,90
09/01/09	7,8	Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	SI
23/03/09	7,3	Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	NO
24/06/09	6,9		
09/10/09	7,7		
22/12/09	7,8		
23/03/10	7,1		

Nel periodo considerato, secondo la statistica parametrica, il pH tende a diminuire in misura significativa (n = 18; p = 0,05; r calcolato = 0,530, r tabulato 0,468; correlazione significativa). Invece, secondo la statistica non parametrica (test di Cox e Stuart), il trend risulta stabile, senza variazioni significative; per n = 18, la probabilità p = 0,254, risulta notevolmente superiore a p = 0,05, in tal modo non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla (andamento costante nel tempo). I risultati dei test statistici risultano in contrasto; tra i due, secondo i criteri stabiliti in premessa, si ritiene preferibile il test parametrico.

Figura 16. Andamento pH, media mobile e linea di tendenza.



## Solfati

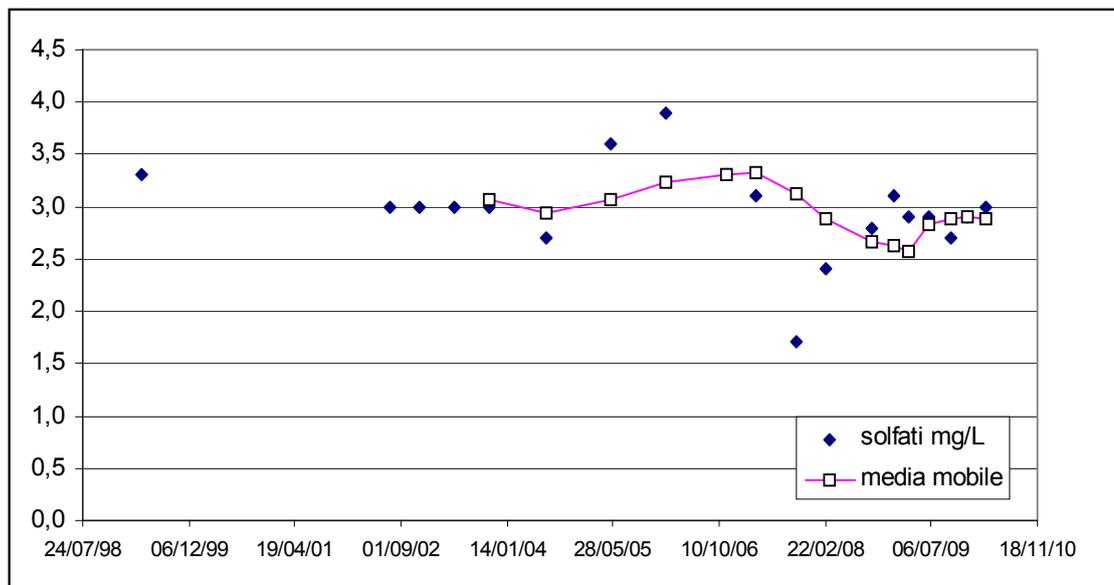
Il periodo di campionamento va da aprile 1999 a marzo 2010. La serie è composta da 19 dati, che rispettano la distribuzione normale, valore medio di 3,0 mg/L, variabilità piuttosto elevata (CV 15%). E' presente un valore anomalo (1,7 mg/L del 09/10/2007).

Tabella 17

data	SO <sub>4</sub> mg/L	statistica descrittiva	SO <sub>4</sub> mg/L
28/04/99	3,3	Numero dati	19,00
09/07/02	3,0	Media (xm)	3,00
28/11/02	3,0	Varianza	0,20
14/05/03	3,0	Scarto tipo (s)	0,40
23/10/03	3,0	CV%	15,00
20/07/04	2,7		
17/05/05	3,6	Minimo	1,70
02/02/06	3,9	Massimo	3,90
15/11/06	3,3	Escursione (Range)	2,20
03/04/07	3,1	Mediana	3,00
09/10/07	1,7	Indice di asimmetria	-0,70
26/02/08	2,4	Indice di curtosi	3,30
29/09/08	2,8	Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	SI
09/01/09	3,1		
23/03/09	2,9	Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	SI
24/06/09	2,9		
09/10/09	2,7		
22/12/09	2,9		
23/03/10	3,0		

Nel periodo considerato la concentrazione di solfati non presenta alcun andamento significativo in crescita o diminuzione ( $n = 19$ ;  $p = 0,05$ ;  $r$  calcolato = 0,285,  $r$  tabulato 0,455; correlazione non significativa).

Figura 17. Andamento solfati, media mobile.



## Cloruri

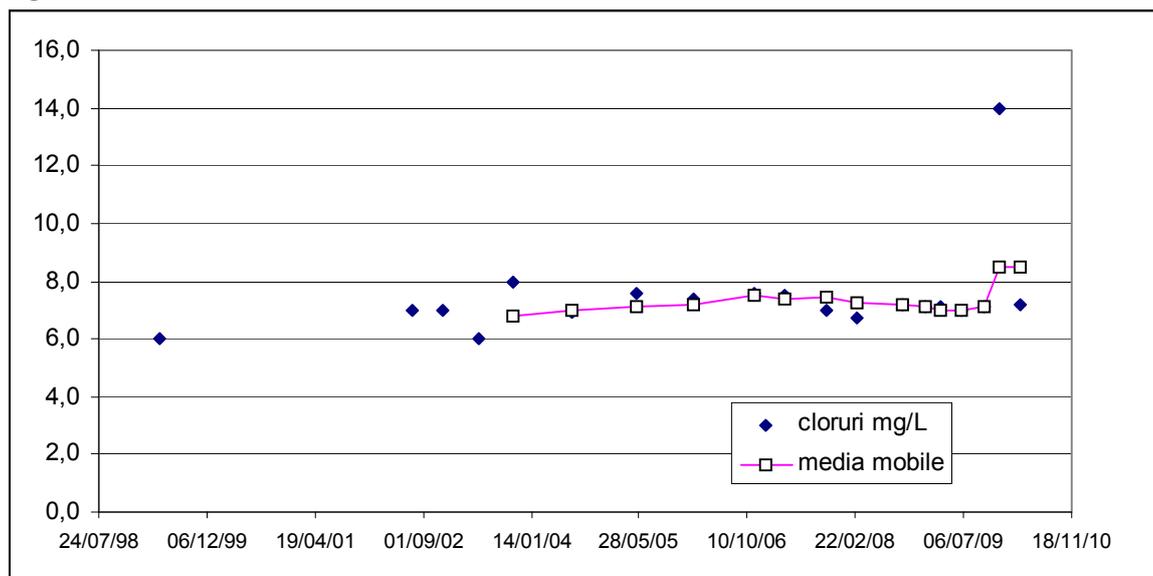
Il periodo di campionamento va da aprile 1999 a marzo 2010. La serie è composta da 19 dati, non distribuiti normalmente, con valore mediano di 7,1 mg/L, con una variabilità elevata (CV 22 %).

Tabella 18

data	Cl mg/L	statistica descrittiva	Cl mg/L
28/04/99	6,0	Numero dati	19,00
09/07/02	7,0	Media (xm)	7,40
28/11/02	7,0	Varianza	2,80
14/05/03	6,0	Scarto tipo (s)	1,70
23/10/03	8,0	CV%	22,00
20/07/04	6,9		
17/05/05	7,6	Minimo	6,00
02/02/06	7,4	Massimo	14,00
15/11/06	7,6	Escursione (Range)	8,00
03/04/07	7,5	Mediana	7,10
09/10/07	7,0	Indice di asimmetria	3,70
26/02/08	6,7	Indice di curtosi	15,40
29/09/08	7,2	Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	NO
09/01/09	7,1		
23/03/09	7,1	Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	SI
24/06/09	7,0		
09/10/09	7,1		
22/12/09	14,0		
23/03/10	7,2		

Nel periodo considerato la concentrazione di cloruri tende ad essere stabile, non presenta alcun andamento significativo in crescita o diminuzione. L'andamento, elaborato mediante il test non parametrico di Cox e Stuart, dimostra un valore di probabilità  $p=0,500$ , notevolmente superiore al massimo livello di probabilità ritenuto necessario per scartare l'ipotesi nulla ( $p = 0,05$ ).

Figura 18. Andamento cloruri, media mobile e linea di tendenza.



# MONITORAGGIO POZZO ACQUA GIALLA – ABBADIA S. SALVATORE

## Arsenico

Sono disponibili 23 dati, corrispondenti a campioni prelevati dal giugno 2002 al marzo 2010; non sono distribuiti normalmente, presentano un valore mediano di 28 µg/l e un'elevata variabilità (CV 78,8%), influenzata dalla presenza di due valori anomali secondo il test di Dixon 5%, riscontrati rispettivamente in data 08/07/2008 (18.6 µg/l) e 23/12/2009 (154 µg/l).

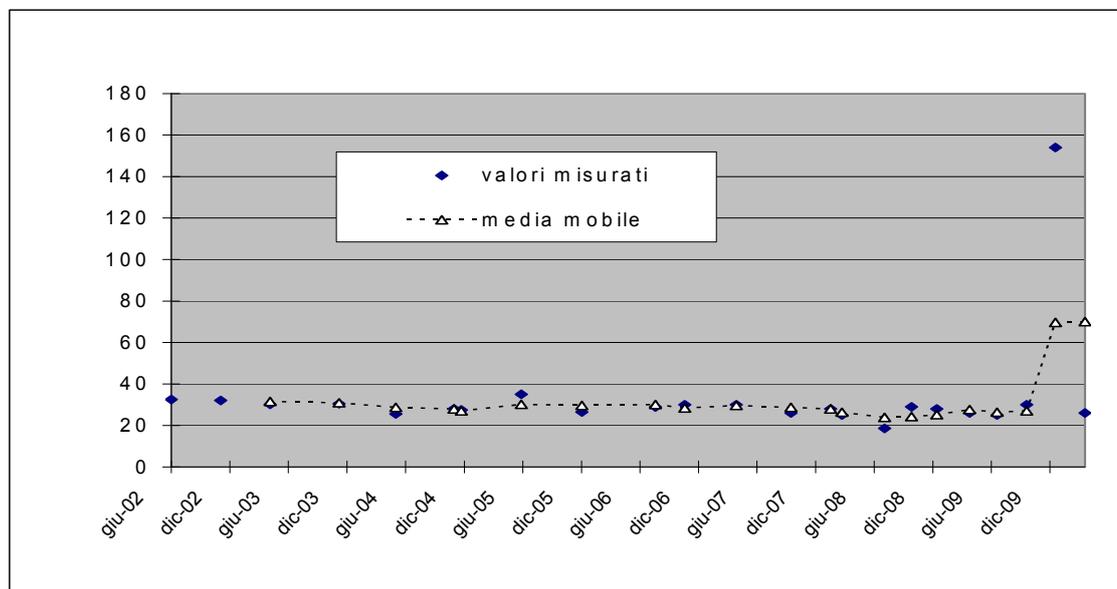
Tabella 19

data	As µg/L	statistica descrittiva	As µg/L
06/06/02	32,5	Media	33,50
07/11/02	32,0	Errore standard	5,50
10/04/03	30,2	Mediana	28,00
11/11/03	30,5	Moda	28,00
06/05/04	25,5	Deviazione standard	26,40
03/11/04	28,0	Varianza campionaria	699,90
26/11/04	27,5	CV	0,80
01/06/05	35,0	Curtosi	22,20
07/12/05	26,5	Asimmetria	4,70
25/07/06	28,9	Intervallo	135,40
24/10/06	30,0	Minimo	18,60
03/04/07	30,0	Massimo	154,00
20/09/07	26,0	Somma	772,20
22/01/08	28,0	Conteggio	23,00
26/02/08	25,0	Livello di Confidenza(95.0%)	11,40
08/07/08	18,6		
30/09/08	29,0	Distribuzione normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	NO
18/12/08	28,0		
30/03/09	26,0	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	NO
24/06/09	25,0		
24/09/09	30,0	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	SI
23/12/09	154,0		
25/03/10	26,0		

La distribuzione non risulta distribuita normalmente. L'incremento nel tempo, calcolato secondo la statistica non parametrica (test di Cox e Stuart), risulta non significativo; per n = 11, la probabilità p = 0,113, risulta superiore a p = 0,05, in tal modo non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla (andamento costante nel tempo).

Come evidenziato dal grafico seguente, la presenza del valore anomalo di 154 µg/l rilevato in data 22/12/2009 influenza sensibilmente l'andamento della media mobile. Al fine di accertare le possibili cause dell'anomalia sono state effettuate verifiche per quanto riguarda le metodiche e le attrezzature di campionamento ed analisi, senza tuttavia rilevare situazioni atipiche. E' stata inoltre contattato Acquedotto del Fiora per confrontare il dato anomalo con i risultati delle analisi effettuate dal gestore della rete idrica nei giorni precedenti e successivi. Sono stati comunicati valori di 23.7 µg/l sul campione del 15/12/2009 e 37.2 µg/l sul campione del 29/12/2009 (comunicazione personale Dr. Massimo Bellatalla), che pertanto non sembrano confermare l'incremento di As riscontrato in data 22/12/2009.

Figura 19 - Arsenico, andamento dei valori (µg/l), media mobile



## Boro

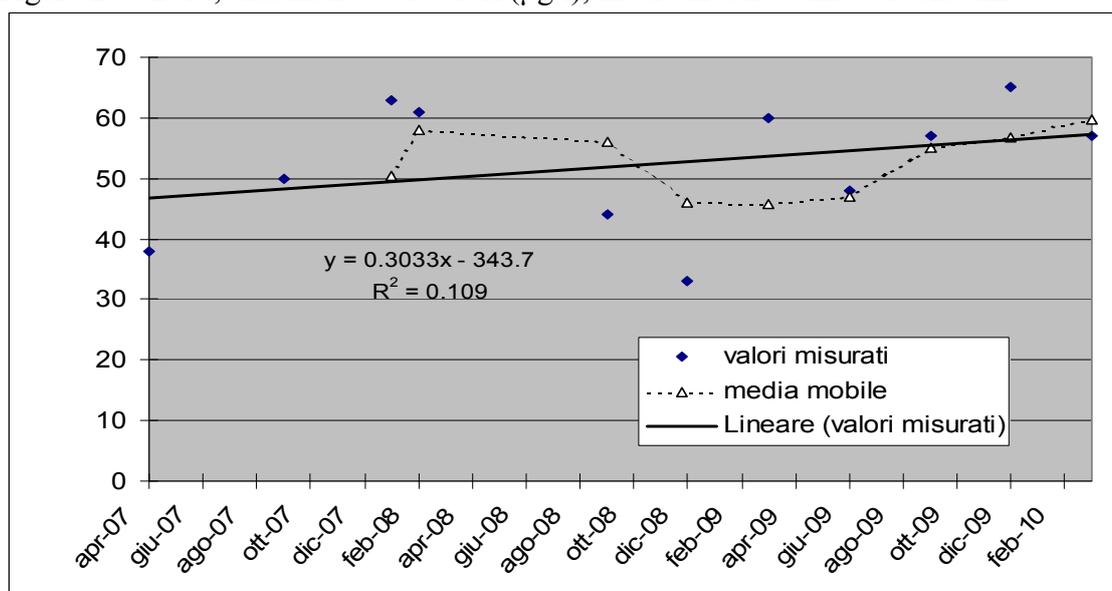
Sono disponibili 11 dati. Il periodo di campionamento va dal aprile 2007 a marzo 2010, i dati sono distribuiti normalmente, presentano un valore medio di 52 µg/l e un'elevata variabilità (CV 20.3%).

Tabella 20

data	B µg/L	statistica descrittiva	B µg/L
03/04/07	38	Media	52,40
20/09/07	50	Errore standard	3,20
22/01/08	63	Mediana	57,00
26/02/08	61	Moda	57,00
30/09/08	44	Deviazione standard	10,60
18/12/08	33	Varianza campionaria	112,50
30/03/09	60	CV	0,20
24/06/09	48	Curtosi	-0,70
24/09/09	57	Asimmetria	-0,70
23/12/09	65	Intervallo	32,00
25/03/10	57	Minimo	33,00
		Massimo	65,00
		Somma	576,00
		Conteggio	11,00
		Livello di Confidenza(95.0%)	7,10
		Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	SI
		Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	SI
		Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	NO

In tutto il periodo considerato la concentrazione di boro si presenta stabile senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione, (n = 11; p = 0,05; r calcolato = 0,337, r tabulato 0,669; correlazione non significativa).

Figura 20 - Boro, andamento dei valori (µg/l), media mobile e linea di tendenza.



## Conducibilità

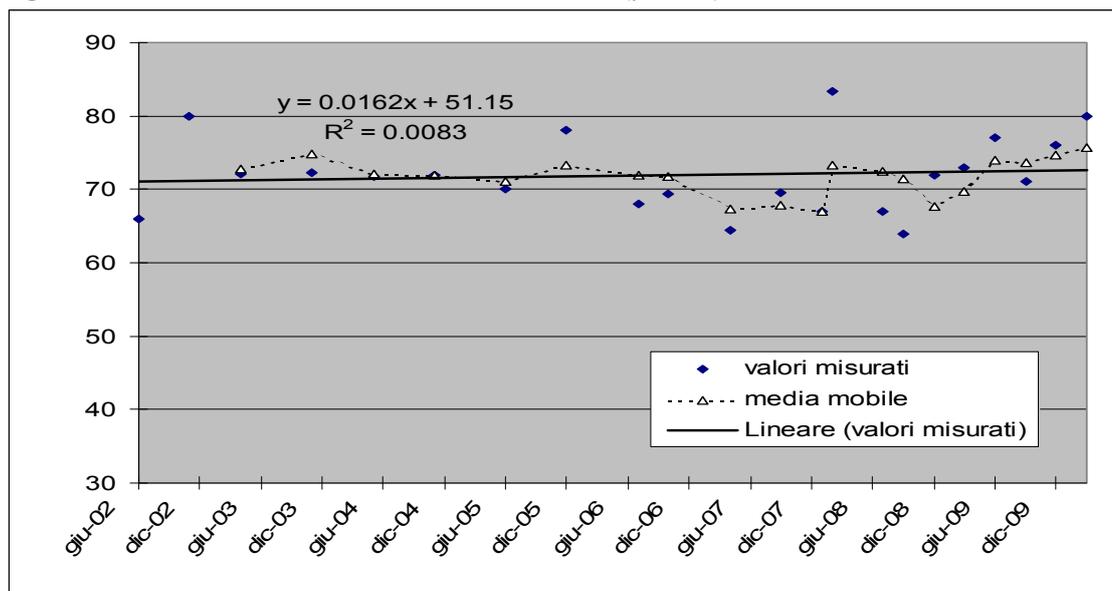
Sono disponibili 21 dati. Il periodo di campionamento va da giugno 2002 a marzo 2010, i dati sono distribuiti normalmente, presentano un valore medio di 71.9  $\mu\text{S}/\text{cm}$  con una coefficiente di variazione del 7.3 %.

Tabella 21

data	Cond. $\mu\text{S}/\text{cm}$	statistica descrittiva	Cond. $\mu\text{S}/\text{cm}$
06/06/02	66,0	Media	71,99
07/11/02	80,0	Errore standard	1,12
10/04/03	72,1	Mediana	71,85
11/11/03	72,3	Moda	80,00
06/05/04	71,7	Deviazione standard	5,23
26/11/04	72,0	Varianza campionaria	27,34
01/06/05	70,0	CV	0,07
07/12/05	78,0	Curtosi	-0,35
25/07/06	68,0	Asimmetria	0,51
24/10/06	69,3	Intervallo	19,30
03/04/07	64,5	Minimo	64,00
20/09/07	69,6	Massimo	83,30
22/01/08	67,0	Somma	1584,00
26/02/08	83,3	Conteggio	22,00
08/07/08	67,0	Livello di Confidenza(95.0%)	2,32
30/09/08	64,0		
18/12/08	72,0	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	SI
30/03/09	73,0		
24/06/09	77,0	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	SI
24/09/09	71,0		
23/12/09	76,0	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	NO
25/03/10	80,0		

Nel periodo esaminato la conducibilità elettrica si presenta stabile senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione, ( $n = 21$ ;  $p = 0,05$ ;  $r$  calcolato = 0,096,  $r$  tabulato 0,360; correlazione non significativa).

Figura 21 - Conducibilità, andamento dei valori ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), media mobile e linea di tendenza.



## pH

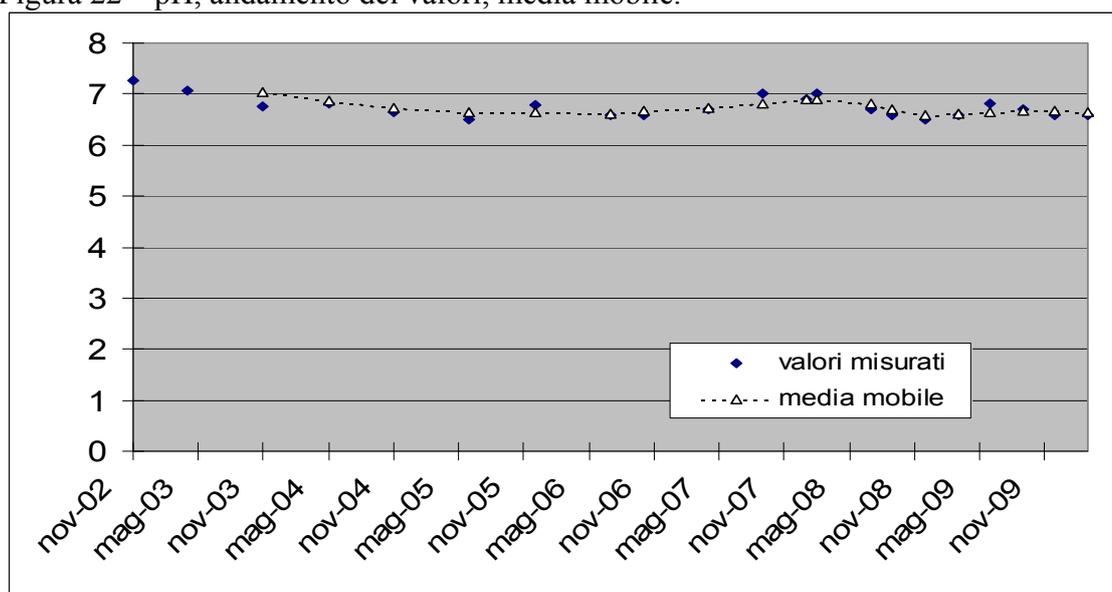
Sono disponibili 21 dati. Il periodo di campionamento va dal novembre 2002 a marzo 2010; i dati non sono distribuiti normalmente, presentano una mediana di 7,1 e una bassa variabilità (CV 3 %).

Tabella 22

data	pH	statistica descrittiva	pH
07/11/02	7,3	Media	6,75
10/04/03	7,1	Errore standard	0,04
11/11/03	6,8	Mediana	6,70
06/05/04	6,8	Moda	6,60
26/11/04	6,6	Deviazione standard	0,20
01/06/05	6,5	Varianza campionaria	0,04
07/12/05	6,8	CV	0,03
25/07/06	6,6	Curtosi	0,66
24/10/06	6,6	Asimmetria	1,04
03/04/07	6,7	Intervallo	0,77
20/09/07	7,0	Minimo	6,49
22/01/08	6,9	Massimo	7,26
26/02/08	7,0	Somma	141,70
08/07/08	6,7	Conteggio	21,00
30/09/08	6,6	Livello di Confidenza(95.0%)	0,09
18/12/08	6,5		
30/03/09	6,6	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	NO
24/06/09	6,8		
24/09/09	6,7	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	NO
23/12/09	6,6		
25/03/10	6,6	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	NO

L'esame dell'andamento dei valori, elaborato mediante il test non parametrico di Cox e Stuart, non individua l'esistenza di un trend significativo in diminuzione, anche se il valore di probabilità calcolato risulta prossimo al valore considerato per la significatività del test; per  $n = 10$ , la probabilità calcolata  $p = 0,055$ , risulta solo leggermente superiore a  $p = 0,05$ ; in tal modo non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla (andamento costante nel tempo).

Figura 22 – pH, andamento dei valori, media mobile.



## Solfati

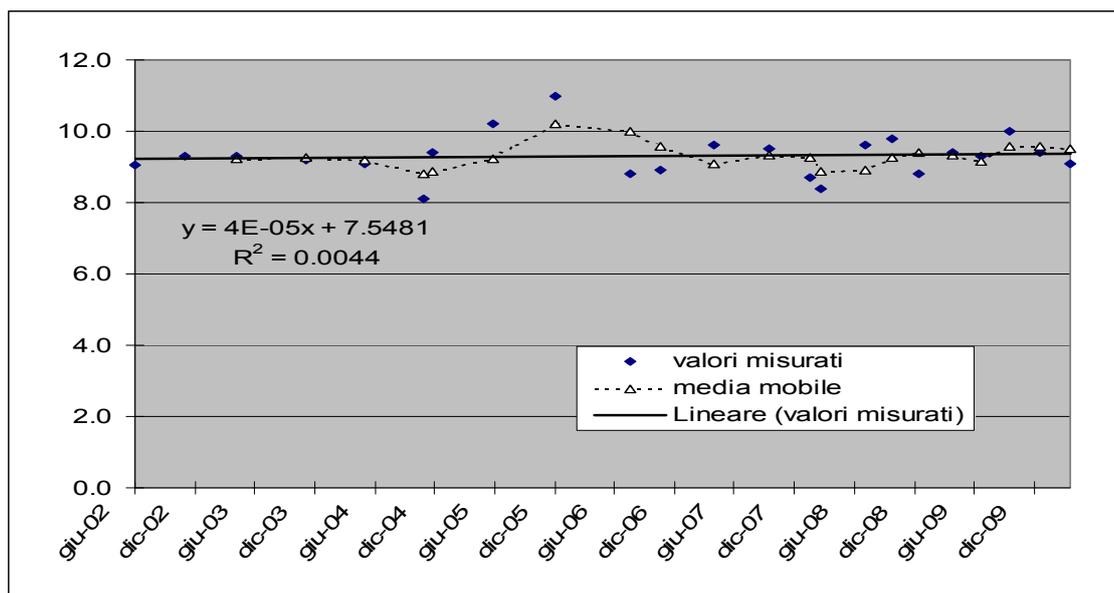
Il periodo di campionamento va dal giugno 2002 a marzo 2010. La serie è costituita da 23 dati che sono distribuiti normalmente; presentano una media di 9.3 e una bassa variabilità (CV 6.5 %). Si segnala la presenza di un valore anomalo secondo il test di Dixon 5% (anche se con valore di significatività prossimo al 5%), rilevato il 07/12/2005 (11 mg/l) .

Tabella 23

data	SO <sub>4</sub> mg/L	statistica descrittiva	SO <sub>4</sub> mg/L
06/06/02	9,0	Media	9,30
07/11/02	9,3	Errore standard	0,13
10/04/03	9,3	Mediana	9,30
11/11/03	9,2	Moda	9,30
06/05/04	9,1	Deviazione standard	0,61
03/11/04	8,1	Varianza campionaria	0,37
26/11/04	9,4	CV	0,07
01/06/05	10,2	Curtosi	1,95
07/12/05	11,0	Asimmetria	0,69
25/07/06	8,8	Intervallo	2,90
24/10/06	8,9	Minimo	8,10
03/04/07	9,6	Massimo	11,00
20/09/07	9,5	Somma	213,90
22/01/08	8,7	Conteggio	23,00
26/02/08	8,4	Livello di Confidenza(95.0%)	0,26
08/07/08	9,6		
30/09/08	9,8	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	SI
18/12/08	8,8		
30/03/09	9,4	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	SI
24/06/09	9,3		
24/09/09	10,0	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	SI
23/12/09	9,4		
25/03/10	9,1		

La tendenza della serie di dati è illustrata in fig. 23. Nel periodo considerato il parametro solfati si presenta stabile senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione, (n = 23; p = 0,05; r calcolato = 0,066, r tabulato 0,352 (correlazione non significativa).

Figura 23 – Solfati (mg/l), andamento dei valori, media mobile e linea di tendenza



## Cloruri

Il periodo di campionamento va dal giugno 2002 a marzo 2010. La serie è costituita da 23 dati che non sono distribuiti normalmente; presentano una mediana di 5.4 e una variabilità CV del 12.3 %.

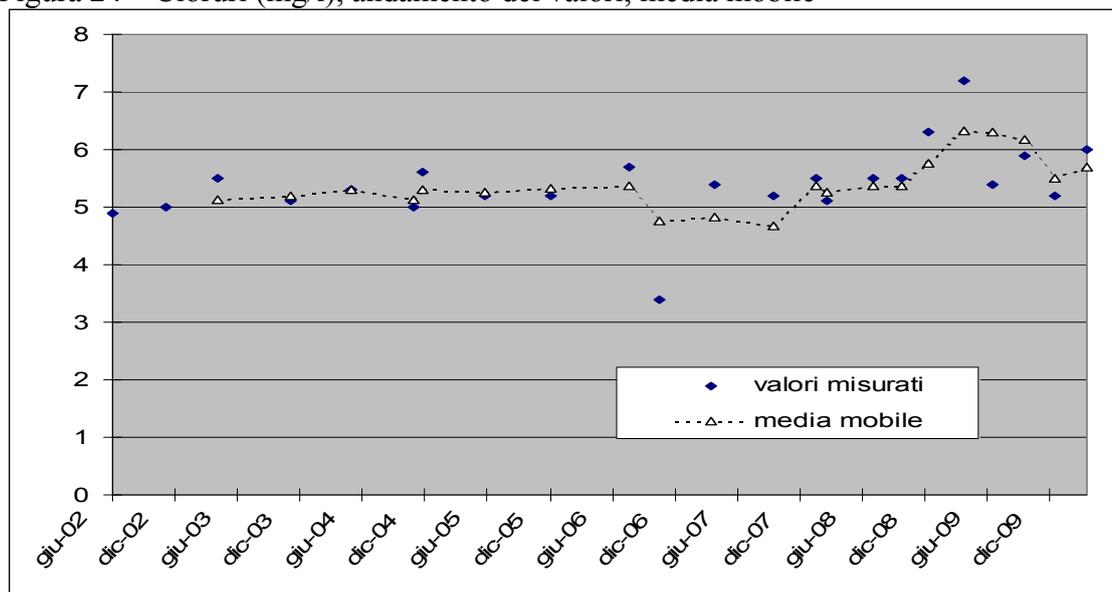
Si segnala la presenza di due valori anomali secondo il test di Dixon 5%, rilevati il 24/10/2006 (3.4 mg/l) ed il 30/03/2009 (7.2 mg/l).

Tabella 24

data	Cl mg/L	statistica descrittiva	Cl mg/L
06/06/02	4,9	Media	5,40
07/11/02	5,0	Errore standard	0,14
10/04/03	5,5	Mediana	5,40
11/11/03	5,1	Moda	5,50
06/05/04	5,3	Deviazione standard	0,67
03/11/04	5,0	Varianza campionaria	0,44
26/11/04	5,6	CV	0,12
01/06/05	5,2	Curtosi	4,90
07/12/05	5,2	Asimmetria	-0,21
25/07/06	5,7	Intervallo	3,80
24/10/06	3,4	Minimo	3,40
03/04/07	5,4	Massimo	7,20
20/09/07	5,2	Somma	124,10
22/01/08	5,5	Conteggio	23,00
26/02/08	5,1	Livello di Confidenza(95.0%)	0,29
08/07/08	5,5		
30/09/08	5,5	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	NO
18/12/08	6,3		
30/03/09	7,2	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	NO
24/06/09	5,4		
24/09/09	5,9	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	SI
23/12/09	5,2		
25/03/10	6,0		

L'incremento dei cloruri nel tempo, calcolato secondo la statistica non parametrica (test di Cox e Stuart), risulta significativo; per  $n = 11$ , la probabilità  $p = 0,033$ , risulta inferiore a  $p = 0,05$ , in tal modo è possibile rifiutare l'ipotesi nulla (trend stazionario).

Figura 24 – Cloruri (mg/l), andamento dei valori, media mobile



# MONITORAGGIO POZZO PIAN DEI RENAI – ABBADIA S. SALVATORE

## Arsenico

Il periodo di campionamento va da luglio 2002 a marzo 2010. Sono disponibili 23 dati. La distribuzione presenta elevata variabilità (CV = 31,6%) con valore medio di 11.4, molto vicino al valore della mediana. Il test di Dixon 5% mostra la presenza di un valore anomalo, rilevato il 24/10/2006 (23 µg/l). L'elaborazione complessiva restituisce una popolazione di dati che evidenzia una distribuzione log-normale.

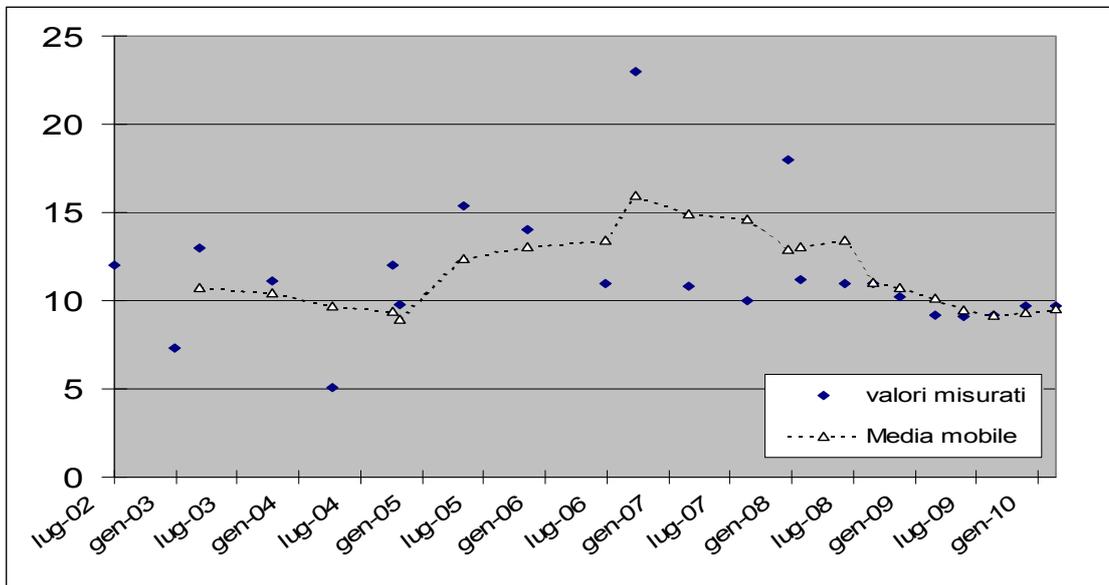
Tabella 25

data	As µg/L	statistica descrittiva	As µg/L
31/07/02	12,0	Media	11,43
24/01/03	7,3	Errore standard	0,76
10/04/03	13,0	Mediana	11,00
11/11/03	11,1	Moda	11,00
06/05/04	5,1	Deviazione standard	3,62
03/11/04	12,0	Varianza campionaria	13,11
26/11/04	9,8	CV	0,32
01/06/05	15,4	Curtosi	4,23
07/12/05	14,0	Asimmetria	1,62
25/07/06	11,0	Intervallo	17,90
24/10/06	23,0	Minimo	5,10
03/04/07	10,8	Massimo	23,00
20/09/07	10,0	Somma	262,80
22/01/08	18,0	Conteggio	23,00
26/02/08	11,2	Livello di Confidenza(95.0%)	1,57
08/07/08	11,0		
30/09/08	11,0	Distribuzione normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	NO
18/12/08	10,2		
30/03/09	9,2	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	SI
24/06/09	9,1		
24/09/09	9,2	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	SI
23/12/09	9,7		
25/03/10	9,7		

E' stata quindi analizzata la distribuzione log-normale, calcolando il relativo coefficiente di correlazione r e valutandone la significatività rispetto al numero di osservazioni disponibili. La concentrazione di arsenico a partire dal luglio 2002 si presenta stabile, senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione (n = 23; p = 0,05; r calcolato = - 0,00576; r tabulato = 0,352, assenza di correlazione significativa).

Osservando il grafico si nota come la variabilità dei dati risulti evidente nel periodo precedente il campionamento del febbraio 2008, mentre nel periodo successivo si osserva una stabilizzazione dei valori rilevati. Tale andamento può essere messo in relazione sia all'utilizzo di una diversa 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'As avviene su campione filtrato al momento del prelievo con filtro da 0.45 µm. 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 Fe che, a seguito di reazioni di ossidazione, precipita come ossidrossido, coprecipitando anche l'arsenico.

Figura 25 – Arsenico, andamento dei valori (µg/l) e media mobile



## Boro

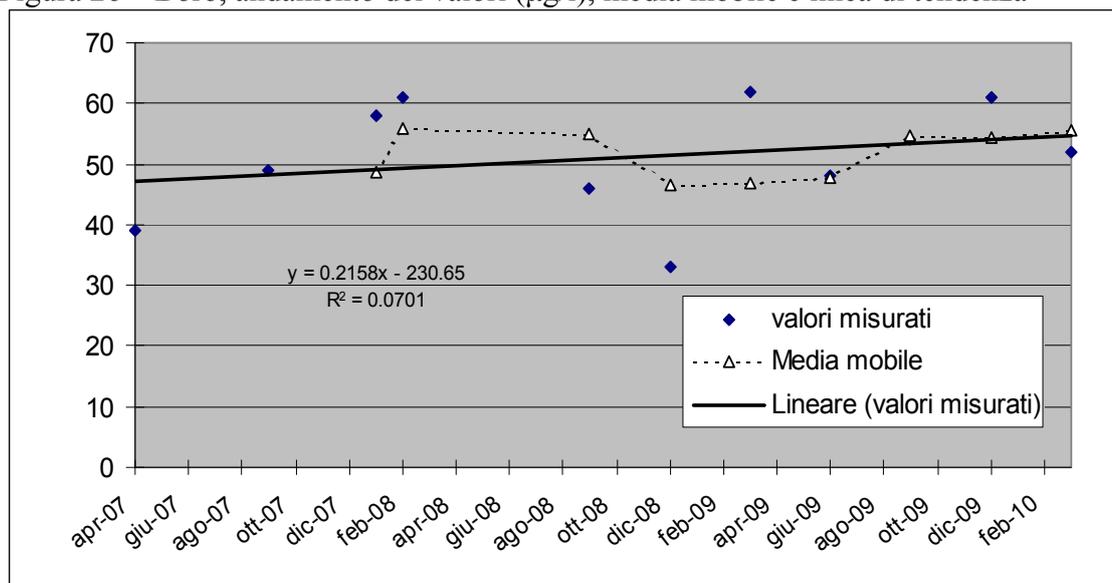
Il periodo di campionamento va da aprile 2007 a marzo 2010. Considerando complessivamente gli 11 dati del boro, questi si presentano distribuiti normalmente intorno al valore medio di 51.1 µg/l; la variabilità è elevata (CV 18,6%). Non sono presenti valori anomali secondo il test di Dixon 5%

Tabella 26

data	B µg/L	statistica descrittiva	B µg/L
03/04/07	38	Media	51,10
20/09/07	50	Errore standard	2,84
22/01/08	63	Mediana	52,00
26/02/08	61	Moda	61,00
30/09/08	44	Deviazione standard	9,41
18/12/08	33	Varianza campionaria	88,56
30/03/09	60	CV	0,18
24/06/09	48	Curtosi	-0,27
24/09/09	57	Asimmetria	-0,66
23/12/09	65	Intervallo	29,00
25/03/10	57	Minimo	33,00
		Massimo	62,00
		Somma	563,00
		Conteggio	11,00
		Livello di Confidenza(95.0%)	6,32
		Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	SI
		Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	SI
		Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	NO

Nel periodo considerato la concentrazione di boro si presenta stabile senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione, (n = 11; p = 0,05; r calcolato = 0,273, r tabulato 0,669; correlazione non significativa).

Figura 26 – Boro, andamento dei valori (µg/l), media mobile e linea di tendenza



## Conducibilità

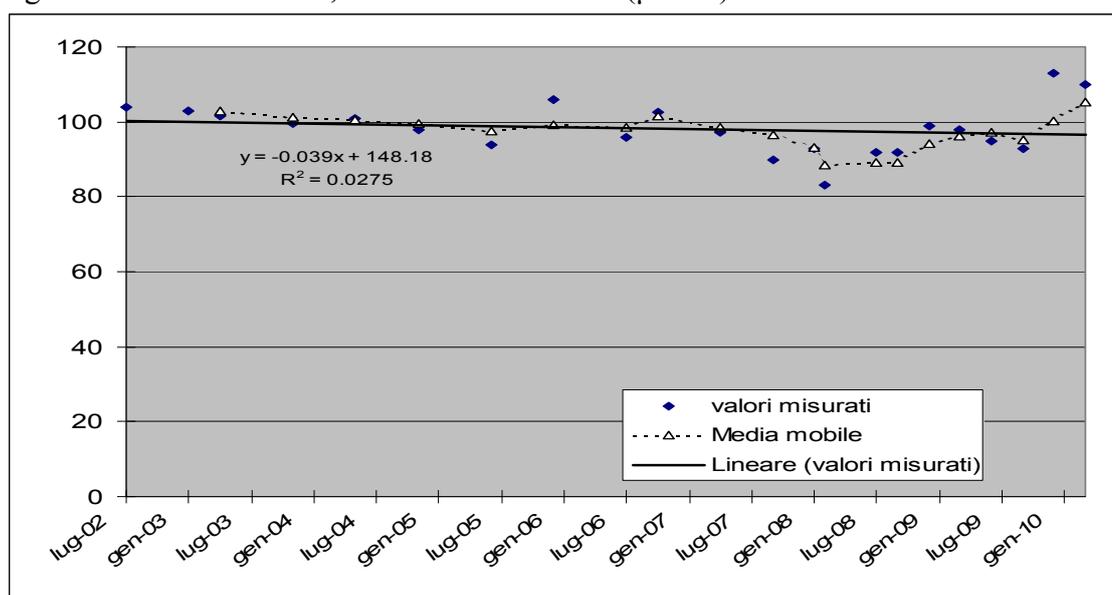
Il periodo di campionamento va dal luglio 2002 a marzo 2010. Considerando complessivamente i 22 dati del valore di conducibilità, questi risultano distribuiti normalmente, il valore medio corrisponde a 98.2  $\mu\text{S/cm}$ , risulta una bassa variabilità (CV 6.9 %); sono assenti valori anomali.

Tabella 27

data	Cond. $\mu\text{S/cm}$	statistica descrittiva	Cond. $\mu\text{S/cm}$
31/07/02	104,0	Media	98,20
24/01/03	103,0	Errore standard	1,46
10/04/03	101,7	Mediana	98,00
11/11/03	99,4	Moda	98,00
06/05/04	100,8	Deviazione standard	6,84
26/11/04	98,0	Varianza campionaria	46,74
01/06/05	94,0	CV	0,07
07/12/05	106,0	Curtosi	0,47
25/07/06	96,0	Asimmetria	0,14
24/10/06	102,6	Intervallo	30,00
03/04/07	97,1	Minimo	83,00
20/09/07	90,0	Massimo	113,00
22/01/08	92,8	Somma	2160,40
26/02/08	83,0	Conteggio	22,00
08/07/08	92,0	Livello di Confidenza(95.0%)	3,03
30/09/08	92,0		
18/12/08	99,0	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	SI
30/03/09	98,0		
24/06/09	95,0	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	SI
24/09/09	93,0		
23/12/09	113,0	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	NO
25/03/10	110,0		
31/07/02	104,0		

Nel periodo esaminato la conducibilità elettrica si presenta stabile senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione, ( $n = 22$ ;  $p = 0,05$ ;  $r$  calcolato = - 0,165,  $r$  tabulato 0,360; correlazione non significativa).

Figura 27 – Conducibilità, andamento dei valori ( $\mu\text{S/cm}$ ) media mobile e linea di tendenza



## pH

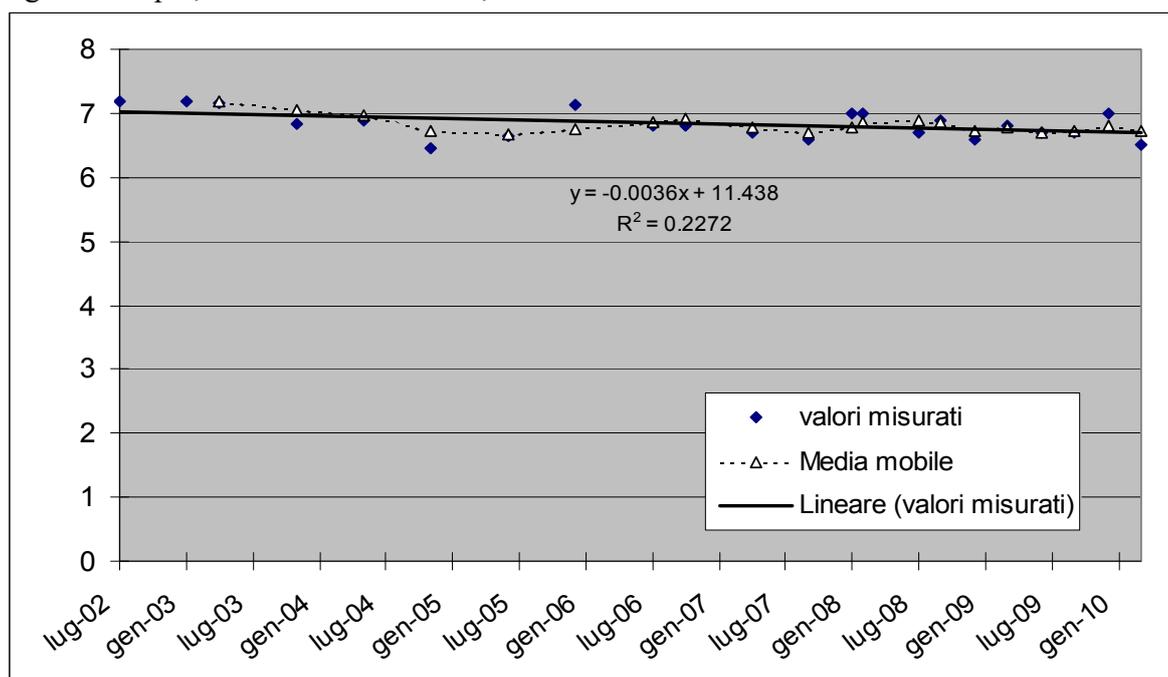
Il periodo di campionamento va dal luglio 2002 a marzo 2010. Sono disponibili 22 dati del valore di pH, questi risultano distribuiti normalmente con il valore medio di 6,8; la variabilità è molto bassa (CV 3.1 %); non sono presenti valori anomali.

Tabella 28

data	pH	statistica descrittiva	pH
31/07/02	7,2	Media	6,80
24/01/03	7,2	Errore standard	0,05
10/04/03	7,2	Mediana	6,80
11/11/03	6,8	Moda	6,70
06/05/04	6,9	Deviazione standard	0,22
26/11/04	6,5	Varianza campionaria	0,05
01/06/05	6,7	CV	0,03
07/12/05	7,1	Curtosi	-0,90
25/07/06	6,8	Asimmetria	0,19
24/10/06	6,8	Intervallo	0,74
03/04/07	6,7	Minimo	6,46
20/09/07	6,6	Massimo	7,20
22/01/08	7,0	Somma	150,30
26/02/08	7,0	Conteggio	22,00
08/07/08	6,7	Livello di Confidenza(95.0%)	0,10
30/09/08	6,9		
18/12/08	6,6	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	SI
30/03/09	6,8		
24/06/09	6,7	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	SI
24/09/09	6,7		
23/12/09	7,0	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	NO
25/03/10	6,5		

Nel periodo considerato il valore del pH presenta una tendenza significativa alla diminuzione (n = 22; p = 0,05; r calcolato = - 0,474; r tabulato = 0,3739, può essere rifiutata l'ipotesi nulla, presenza di correlazione significativa).

Figura 28 – pH, andamento dei valori, media mobile e linea di tendenza



## Solfati

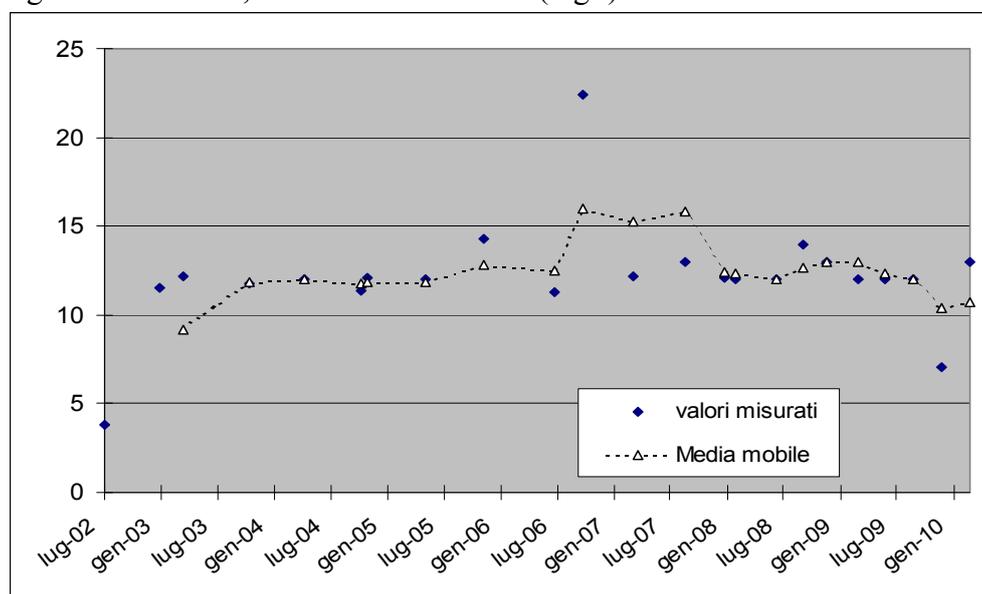
Il periodo di campionamento va dal luglio 2002 al marzo 2010. Considerando complessivamente i 23 dati del valore dei solfati, questi non presentano distribuzione normale o log-normale; il valore della mediana è di 12 mg/l; i dati presentano un'elevata variabilità (CV=25,6%). Il valore si presenta stabile senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione. (n = 29; p = 0,05; r calcolato = 0,2647; r tabulato = 0,3673, assenza di correlazione significativa). Il test di Dixon 5% segnala la presenza di due valori anomali rilevati rispettivamente il 31/07/2002 (3.8 mg/l) ed il 24/10/2006 (23.8 mg/l).

Tabella 29

data	SO <sub>4</sub> mg/L	statistica descrittiva	SO <sub>4</sub> mg/L
31/07/02	3,8	Media	12,10
24/01/03	11,5	Errore standard	0,65
10/04/03	12,2	Mediana	12,00
11/11/03	11,8	Moda	12,00
06/05/04	12,0	Deviazione standard	3,11
03/11/04	11,4	Varianza campionaria	9,66
26/11/04	12,1	CV	0,26
01/06/05	12,0	Curtosi	7,17
07/12/05	14,3	Asimmetria	0,65
25/07/06	11,3	Intervallo	18,60
24/10/06	22,4	Minimo	3,80
03/04/07	12,2	Massimo	22,40
20/09/07	13,0	Somma	279,20
22/01/08	12,1	Conteggio	23,00
26/02/08	12,0	Livello di Confidenza(95.0%)	1,34
08/07/08	12,0		
30/09/08	14,0	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	NO
18/12/08	13,0		
30/03/09	12,0	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	NO
24/06/09	12,0		
24/09/09	12,0	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	SI
23/12/09	7,1		
25/03/10	13,0		

L'elaborazione condotta secondo la statistica non parametrica (test di Cox e Stuart), non individua trend significativi in incremento o diminuzione; per n = 11, la probabilità p = 0,50, risulta superiore a p = 0,05, in tal modo non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla (andamento costante nel tempo).

Figura 29 – Solfati, andamento dei valori (mg/l) e media mobile



## Cloruri

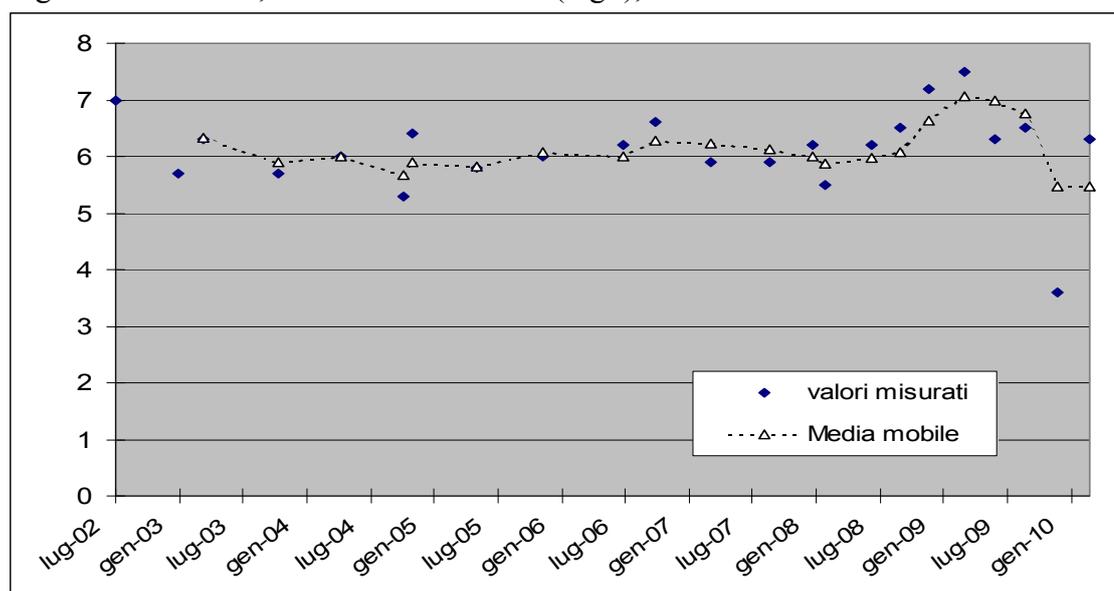
Il periodo di campionamento va dal luglio 2002 a marzo 2010. Il set della concentrazione di cloruri è composto da 23 dati, che non presentano distribuzione normale o log-normale; il test di Dixon 5% indica l'esistenza di un valore anomalo, riscontrato in data 23/12/2009 (3.6mg/l). Il valore mediano è 6.1 mg/l, la variabilità è abbastanza elevata (CV 12.4%).

Tabella 30

data	Cl mg/L	statistica descrittiva	Cl mg/L
31/07/02	7,0	Media	6,10
24/01/03	0,2	Errore standard	0,16
10/04/03	0,3	Mediana	6,20
11/11/03	0,2	Moda	6,30
06/05/04	6,0	Deviazione standard	0,76
03/11/04	0,2	Varianza campionaria	0,57
26/11/04	0,3	CV	0,12
01/06/05	0,2	Curtosi	5,06
07/12/05	6,0	Asimmetria	-1,38
25/07/06	0,3	Intervallo	3,90
24/10/06	0,3	Minimo	3,60
03/04/07	0,2	Massimo	7,50
20/09/07	0,2	Somma	140,60
22/01/08	0,3	Conteggio	23,00
26/02/08	0,2	Livello di Confidenza(95.0%)	0,33
08/07/08	0,3		
30/09/08	0,3	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	NO
18/12/08	0,3		
30/03/09	0,3	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	NO
24/06/09	0,3		
24/09/09	0,3	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	SI
23/12/09	0,1		
25/03/10	0,3		

L'esame complessivo dell'andamento dei valori, elaborato mediante il test non parametrico di Cox e Stuart, dimostra che il trend non presenta un incremento significativo; per  $n = 11$ , la probabilità  $p = 0,0274$ , risulta superiore a  $p = 0,05$ , in tal modo non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla (trend stazionario).

Figura 30 – Cloruri, andamento dei valori (mg/l), media mobile



## MONITORAGGIO SORGENTE GALLERIA DRENANTE – PIANCASTAGNAIO

### Arsenico

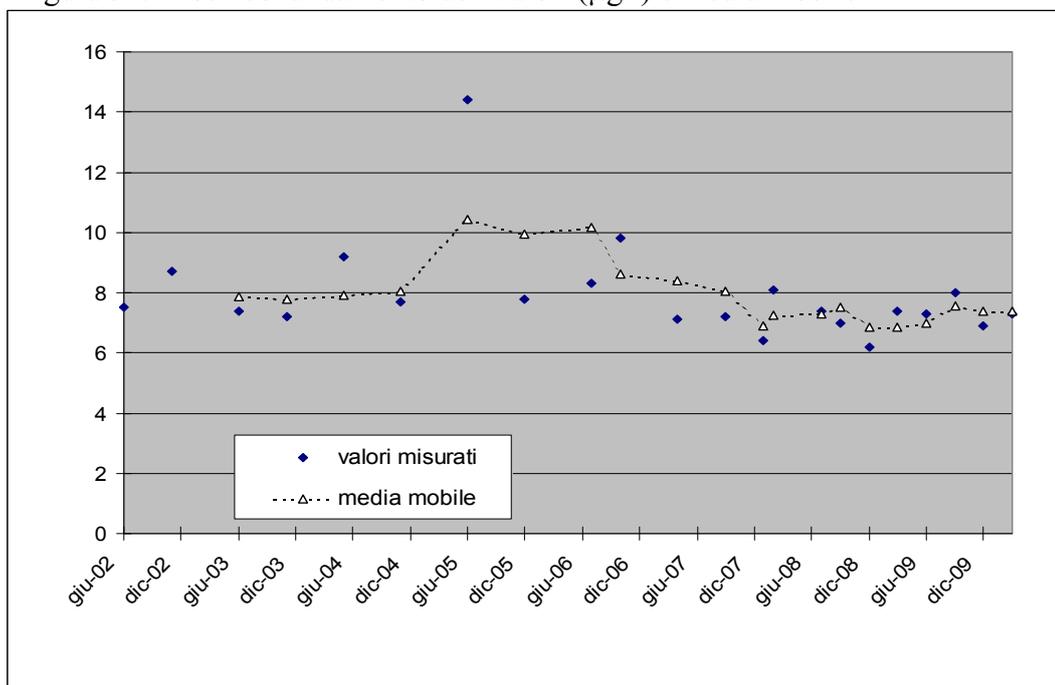
Il periodo di campionamento va da giugno 2002 a marzo 2010. Sono disponibili 22 dati, la distribuzione non risulta normale o log-normale; mediana 7.4 µg/l, alta variabilità (CV 21.1%). E' presenta un valore anomalo, corrispondente alla concentrazione di 14.4 µg/l, sul campione prelevato in data 01/06/2005.

Tabella 31

data	As µg/L	statistica descrittiva	As µg/L
06/06/02	7,5	Media	7,92
07/11/02	8,7	Errore standard	0,36
18/06/03	7,4	Mediana	7,40
11/11/03	7,2	Moda	7,40
06/05/04	9,2	Deviazione standard	1,67
26/11/04	7,7	Varianza campionaria	2,79
01/06/05	14,4	CV	0,21
07/12/05	7,8	Curtosi	11,10
25/07/06	8,3	Asimmetria	3,01
24/10/06	9,8	Intervallo	8,20
19/04/07	7,1	Minimo	6,20
20/09/07	7,2	Massimo	14,40
22/01/08	6,4	Somma	174,30
26/02/08	8,1	Conteggio	22,00
08/07/08	7,4	Livello di Confidenza(95.0%)	0,74
30/09/08	7,0		
18/12/08	6,2	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	NO
30/03/09	7,4		
24/06/09	7,3	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	NO
24/09/09	8,0		
23/12/09	6,9	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	SI
25/03/10	7,3		

L'esame complessivo dell'andamento dei valori, elaborato mediante il test non parametrico di Cox e Stuart, dimostra che il trend risulta non significativo; per n = 11, la probabilità p = 0.113, risulta superiore a p = 0.05, in tal modo non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla, ovvero che l'andamento sia costante nel tempo)

Figura 31. Arsenico andamento dei valori (µg/l) e media mobile





## Boro

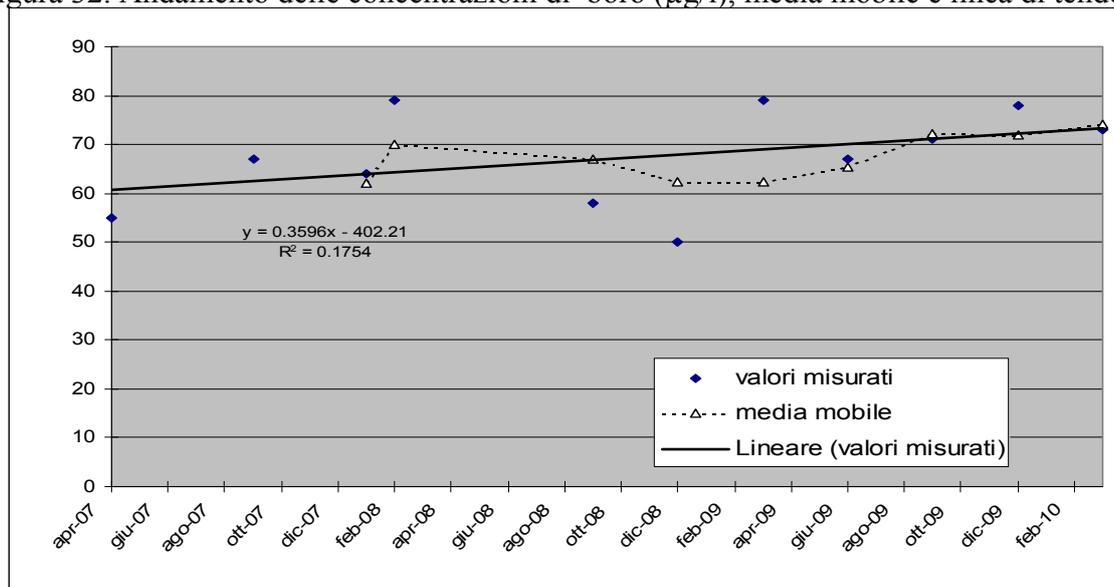
Il periodo di campionamento va da aprile 2007 a marzo 2010. Sono disponibili 11 dati, distribuiti normalmente; media 67.3 mg/l, variabilità consistente (CV 14.7%). La distribuzione dei valori è risultata normale al test di Shapiro-Wilks. Non si osservano dati anomali al test di Dixon 5%.

Tabella 32

data	B µg/L	statistica descrittiva	B µg/L
19/04/07	55	Media	67,30
20/09/07	67	Errore standard	2,99
22/01/08	64	Mediana	67,00
26/02/08	79	Moda	67,00
30/09/08	58	Deviazione standard	9,91
18/12/08	50	Varianza campionaria	98,26
30/03/09	79	CV	0,15
24/06/09	67	Curtosi	-0,89
24/09/09	71	Asimmetria	-0,43
23/12/09	78	Intervallo	29,00
25/03/10	73	Minimo	50,00
		Massimo	79,00
		Somma	741,00
		Conteggio	11,00
		Livello di Confidenza(95.0%)	6,66
		Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	SI
		Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	SI
		Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	NO

Nel periodo considerato la tendenza all'incremento della concentrazione di boro non risulta significativa ( $n = 11$ ;  $p = 0,05$ ;  $r$  calcolato = 0,422,  $r$  tabulato 0,669; correlazione non significativa).

Figura 32. Andamento delle concentrazioni di boro (µg/l), media mobile e linea di tendenza



## Conducibilità

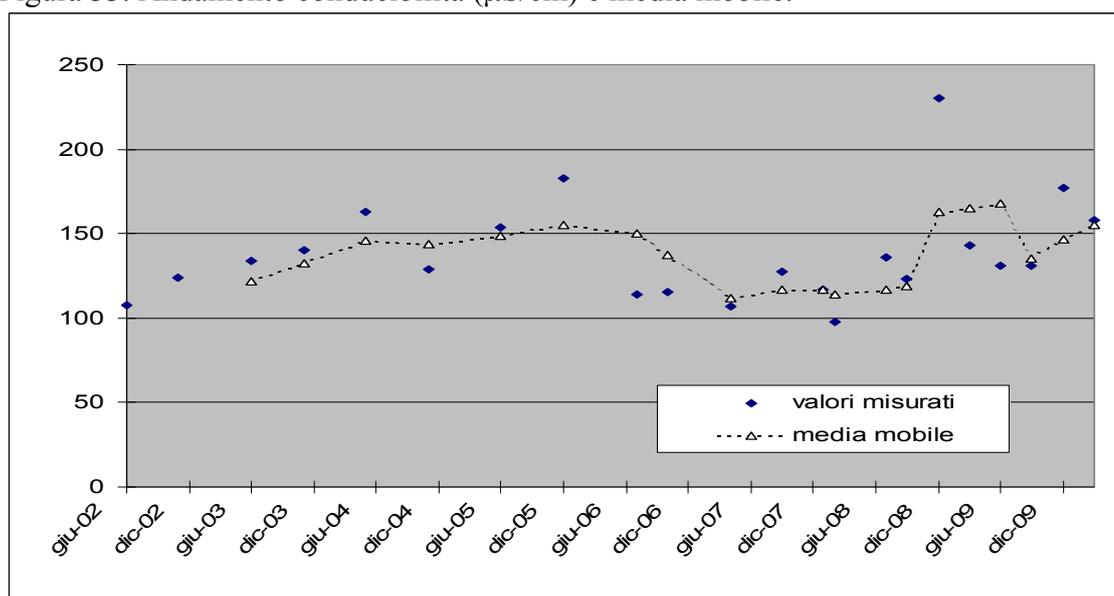
Il periodo di campionamento va da giugno 2002 a marzo 2010. Sono disponibili 22 dati, che presentano distribuzione log-normale; il valore medio è di 138  $\mu\text{S/cm}$ , la variabilità elevata (CV 21.8%). Il test di Dixon 5% indica la presenza di un valore anomalo di 230  $\mu\text{S/cm}$  sul campione prelevato il 18/12/2008.

Tabella 33

data	Cond $\mu\text{S/cm}$	statistica descrittiva	Cond $\mu\text{S/cm}$
06/06/02	108,0	Media	138,30
07/11/02	124,0	Errore standard	6,42
18/06/03	134,2	Mediana	131,00
11/11/03	139,9	Moda	131,00
06/05/04	162,7	Deviazione standard	30,12
26/11/04	129,0	Varianza campionaria	907,20
01/06/05	154,0	CV	0,22
07/12/05	183,0	Curtosi	2,91
25/07/06	114,1	Asimmetria	1,49
24/10/06	115,3	Intervallo	132,00
19/04/07	106,7	Minimo	98,00
20/09/07	127,7	Massimo	230,00
22/01/08	116,6	Somma	3042,00
26/02/08	98,0	Conteggio	22,00
08/07/08	136,0	Livello di Confidenza(95.0%)	13,35
30/09/08	123,0		
18/12/08	230,0	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	No
30/03/09	143,0		
24/06/09	131,0	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	SI
24/09/09	131,0		
23/12/09	177,0	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	SI
25/03/10	158,0		

Nel periodo considerato la conducibilità si presenta stabile senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione ( $n = 22$ ;  $p = 0,05$ ;  $r$  calcolato = 0,195,  $r$  tabulato 0,36; correlazione non significativa).

Figura 33. Andamento conducibilità ( $\mu\text{S/cm}$ ) e media mobile.



## pH

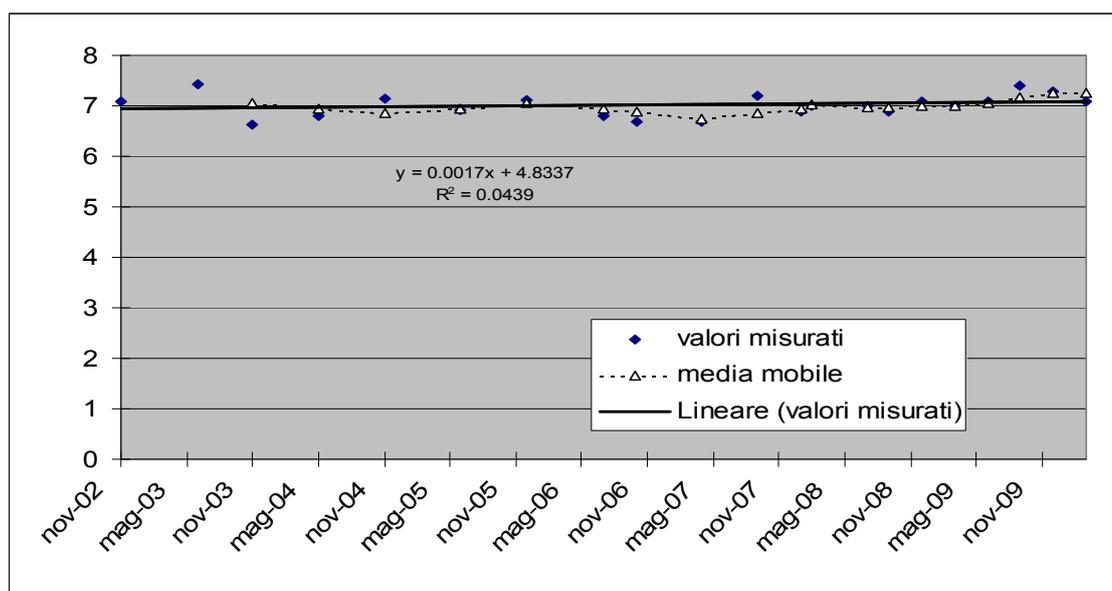
Il periodo di campionamento va da giugno 2002 a marzo 2010. La serie è composta da 21 dati, distribuiti normalmente, valore medio 7.0, variabilità molto bassa (CV 3.1 %).

Tabella 34

data	pH	statistica descrittiva	pH
07/11/02	7,1	Media	7,00
18/06/03	7,4	Errore standard	0,05
11/11/03	6,6	Mediana	7,00
06/05/04	6,8	Moda	7,00
26/11/04	7,2	Deviazione standard	0,22
01/06/05	6,9	Varianza campionaria	0,05
07/12/05	7,1	CV	0,32
25/07/06	6,8	Curtosi	-0,41
24/10/06	6,7	Asimmetria	0,12
19/04/07	6,7	Intervallo	0,81
20/09/07	7,2	Minimo	6,63
22/01/08	6,9	Massimo	7,44
26/02/08	7,0	Somma	147,30
08/07/08	7,0	Conteggio	21,00
30/09/08	6,9	Livello di Confidenza(95.0%)	0,10
18/12/08	7,1		
30/03/09	7,0	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	SI
24/06/09	7,1		
24/09/09	7,4	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	SI
23/12/09	7,3		
25/03/10	7,1	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	NO

Nel periodo considerato, secondo la statistica parametrica, il pH mostra un trend stazionario ( $n = 18$ ;  $p = 0,05$ ;  $r$  calcolato = 0,210,  $r$  tabulato 0,369; correlazione non significativa).

Figura 34. Andamento pH, media mobile e linea di tendenza.



## Solfati

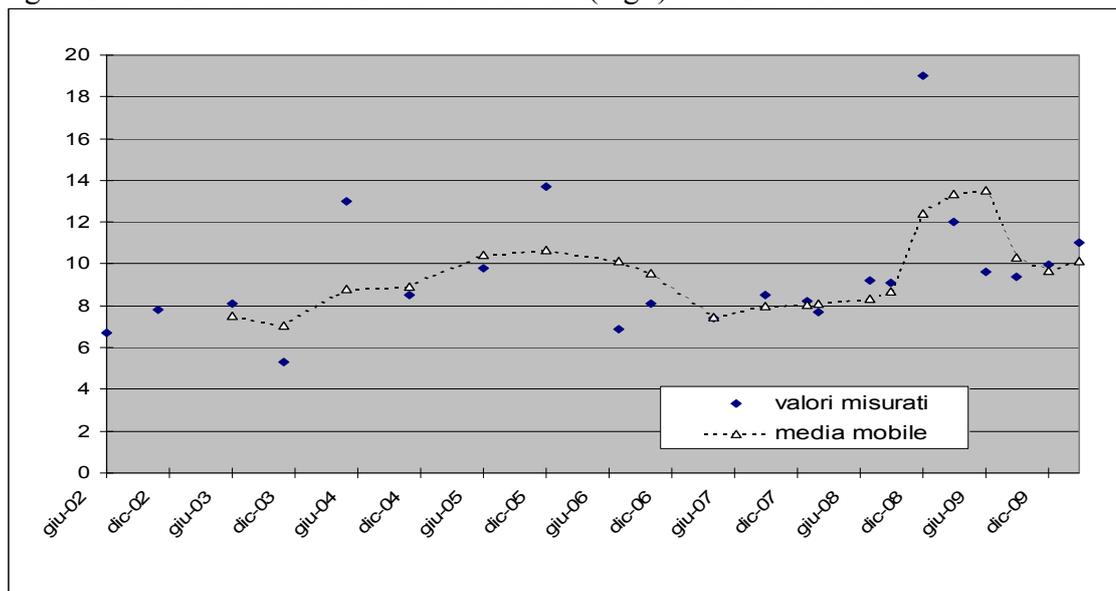
Il periodo di campionamento va da giugno 2002 a marzo 2010. La serie è composta da 22 dati, che rispettano la distribuzione log-normale, valore medio di 3,0 mg/l, variabilità elevata (CV 30.8 %). E' presente un valore anomalo (19 mg/l del 18/12/2008).

Tabella 35

data	SO <sub>4</sub> mg/L	statistica descrittiva	SO <sub>4</sub> mg/L
06/06/02	6,7	Media	9,50
07/11/02	7,8	Errore standard	0,62
18/06/03	8,1	Mediana	8,80
11/11/03	5,3	Moda	8,10
06/05/04	13,0	Deviazione standard	2,93
26/11/04	8,5	Varianza campionaria	8,55
01/06/05	9,8	CV	0,31
07/12/05	13,7	Curtosi	4,42
25/07/06	6,9	Asimmetria	1,78
24/10/06	8,1	Intervallo	13,70
19/04/07	7,4	Minimo	5,30
20/09/07	8,5	Massimo	19,00
22/01/08	8,2	Somma	209,00
26/02/08	7,7	Conteggio	22,00
08/07/08	9,2	Livello di Confidenza(95.0%)	1,30
30/09/08	9,1		
18/12/08	19,0	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	NO
30/03/09	12,0		
24/06/09	9,6	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	SI
24/09/09	9,4		
23/12/09	10,0	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	SI
25/03/10	11,0		

Analizzando la distribuzione log-normale, nel periodo considerato la concentrazione di solfati presenta un andamento significativo in crescita ( $n = 22$ ;  $p = 0,05$ ;  $r$  calcolato = 0,406,  $r$  tabulato 0,360; correlazione significativa, può essere rifiutata l'ipotesi nulla).  
Da segnalare che il test non parametrico di Cox e Stuart restituisce, al contrario, un trend in incremento non significativo (per  $n = 11$ , la probabilità  $p = 0.113$ , risulta superiore a  $p = 0.05$ , quindi non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla, andamento costante nel tempo).

Figura 35. Andamento concentrazione solfati (mg/l) e media mobile.



## Cloruri

Il periodo di campionamento va da giugno 2002 a marzo 2010. La serie è composta da 22 dati, distribuiti normalmente, con valore medio di 9.2 mg/l, con una discreta variabilità (CV 12 %). Non sono presenti dati anomali.

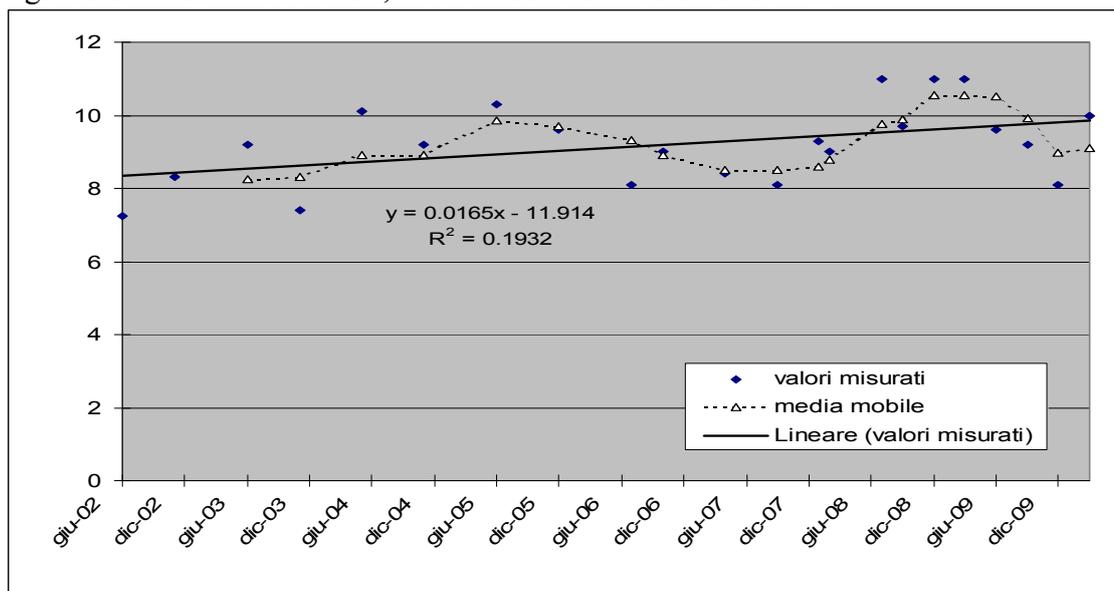
Tabella 36

data	CI mg/L	statistica descrittiva	CI mg/L
06/06/02	7,3	Media	9,20
07/11/02	8,3	Errore standard	0,23
18/06/03	9,2	Mediana	9,20
11/11/03	7,4	Moda	9,20
06/05/04	10,1	Deviazione standard	1,09
26/11/04	9,2	Varianza campionaria	1,20
01/06/05	10,3	CV	0,12
07/12/05	9,6	Curtosi	-0,63
25/07/06	8,1	Asimmetria	0,01
24/10/06	9,0	Intervallo	3,75
19/04/07	8,4	Minimo	7,25
20/09/07	8,1	Massimo	11,00
22/01/08	9,3	Somma	203,00
26/02/08	9,0	Conteggio	22,00
08/07/08	11,0	Livello di Confidenza(95.0%)	0,49
30/09/08	9,7		
18/12/08	11,0	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	SI
30/03/09	11,0		
24/06/09	9,6	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	SI
24/09/09	9,2		
23/12/09	8,1	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	SI
25/03/10	10,0		

Nel periodo considerato la concentrazione di cloruri tende ad essere stabile, non presenta alcun andamento significativo in crescita o diminuzione. L'andamento, elaborato mediante la statistica parametrica mostra un trend significativo in incremento ( $n=22$ ,  $p=0.05$ ,  $r$  calcolato = 0.437,  $r$  tabulato = 0.360, correlazione significativa, può essere rifiutata l'ipotesi nulla).

Come per i solfati, anche per i cloruri il test non parametrico di Cox e Stuart indica invece un trend in incremento non significativo (per  $n = 11$ , la probabilità  $p = 0.113$ , risulta superiore a  $p = 0.05$ , quindi non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla, andamento costante nel tempo).

Figura 36. Andamento cloruri, media mobile e linea di tendenza.



## SORGENTE VENA VECCHIA – PIANCASTAGNAIO

### Arsenico

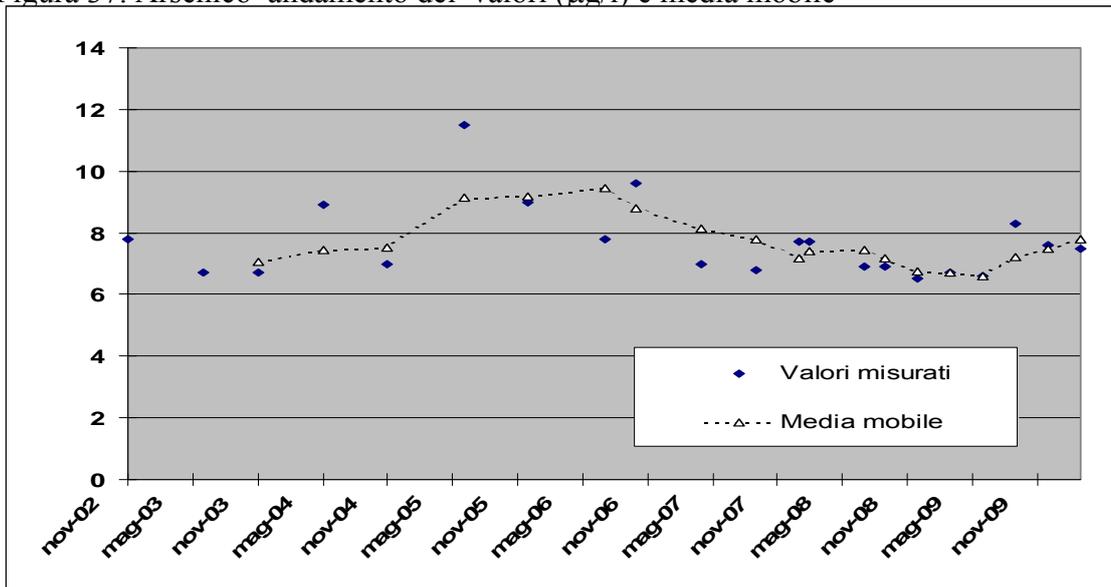
Il periodo di campionamento va da novembre 2002 a marzo 2010. Sono disponibili 21 dati, la distribuzione non risulta normale o log-normale; mediana 7.5 µg/l, piuttosto alta la variabilità (CV 16%). E' presente un valore anomalo, riscontrato sul campione prelevato in data 01/06/2005, corrispondente alla concentrazione di 11.5 µg/l.

Tabella 37

data	As µg/L	statistica descrittiva	As µg/L
07/11/02	7,8	Media	7,70
18/06/03	6,7	Errore standard	0,27
11/11/03	6,7	Mediana	7,50
06/05/04	8,9	Moda	6,70
26/11/04	7,0	Deviazione standard	1,23
01/06/05	11,5	Varianza campionaria	1,52
07/12/05	9,0	CV	3,57
25/07/06	7,8	Curtosi	16,00
24/10/06	9,6	Asimmetria	1,76
19/04/07	7,0	Intervallo	5,00
20/09/07	6,8	Minimo	6,50
22/01/08	7,7	Massimo	11,50
26/02/08	7,7	Somma	161,00
08/07/08	6,9	Conteggio	21,00
30/09/08	6,9	Livello di Confidenza(95.0%)	0,56
18/12/08	6,5		
30/03/09	6,7	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	NO
24/06/09	6,6		
24/09/09	8,3	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	NO
23/12/09	7,6		
25/03/10	7,5	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	SI

L'esame complessivo dell'andamento dei valori, elaborato mediante il test non parametrico di Cox e Stuart, dimostra che il trend risulta non significativo; per n = 10, la probabilità p = 0.377, risulta superiore a p = 0.05, in tal modo non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla, ovvero che l'andamento sia costante nel tempo.

Figura 37. Arsenico andamento dei valori (µg/l) e media mobile



## Boro

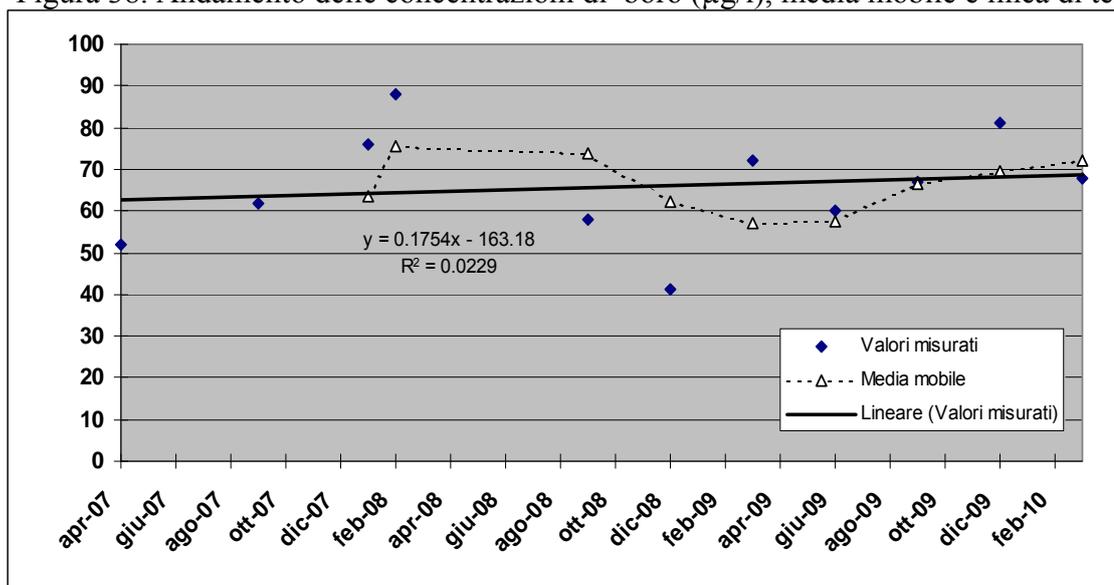
Il periodo di campionamento va da aprile 2007 a marzo 2010. Sono disponibili 11 dati, distribuiti normalmente; media 65.9 mg/l, variabilità elevata (CV 20.3 %). La distribuzione dei valori è risultata normale al test di Shapiro-Wilks. Non si osservano dati anomali al test di Dixon 5%.

Tabella 38

data	B µg/L	statistica descrittiva	B µg/L
19/04/07	52	Media	65,90
20/09/07	62	Errore standard	4,03
22/01/08	76	Mediana	67,00
26/02/08	88	Moda	---
30/09/08	58	Deviazione standard	13,37
18/12/08	41	Varianza campionaria	178,70
30/03/09	72	CV	0,20
24/06/09	60	Curtosi	0,02
24/09/09	67	Asimmetria	-0,18
23/12/09	81	Intervallo	47,00
25/03/10	68	Minimo	41,00
		Massimo	88,00
		Somma	725,00
		Conteggio	11,00
		Livello di Confidenza(95.0%)	8,98
		Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	SI
		Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	SI
		Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	NO

Nel periodo considerato la tendenza all'incremento della concentrazione di boro non risulta significativa (n = 11; p = 0,05; r calcolato = 0,152, r tabulato 0,669; correlazione non significativa).

Figura 38. Andamento delle concentrazioni di boro (µg/l), media mobile e linea di tendenza



## Conducibilità

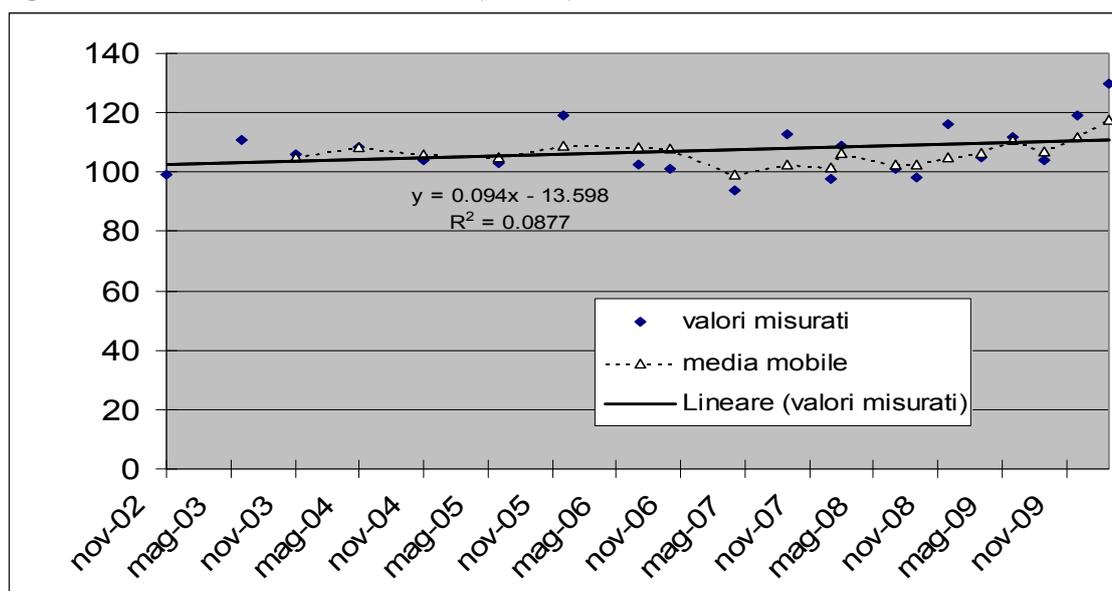
Il periodo di campionamento va da novembre 2002 a marzo 2010. Sono disponibili 21 dati, che presentano distribuzione normale; il valore medio è di 107  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , la variabilità è bassa (CV 8.1 %). Non sono presenti valori anomali.

Tabella 39

data	As $\mu\text{g}/\text{L}$	statistica descrittiva	As $\mu\text{g}/\text{L}$
07/11/02	99,0	Media	107,30
18/06/03	110,8	Errore standard	1,89
11/11/03	105,8	Mediana	105,00
06/05/04	108,5	Moda	104,00
26/11/04	104,0	Deviazione standard	8,66
01/06/05	103,0	Varianza campionaria	75,06
07/12/05	119,0	CV	0,08
25/07/06	102,8	Curtosi	0,91
24/10/06	101,3	Asimmetria	0,90
19/04/07	93,8	Intervallo	36,20
20/09/07	112,6	Minimo	93,80
22/01/08	97,9	Massimo	130,00
26/02/08	109,0	Somma	2253,00
08/07/08	101,0	Conteggio	21,00
30/09/08	98,0	Livello di Confidenza(95.0%)	3,94
18/12/08	116,0		
30/03/09	105,0	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	SI
24/06/09	112,0		
24/09/09	104,0	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	SI
23/12/09	119,0		
25/03/10	130,0	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	NO

Nel periodo considerato la conducibilità si presenta stabile senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione ( $n = 21$ ;  $p = 0,05$ ;  $r$  calcolato = 0,294,  $r$  tabulato 0,369; correlazione non significativa).

Figura 39. Andamento conducibilità ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), media mobile e linea di tendenza.



## pH

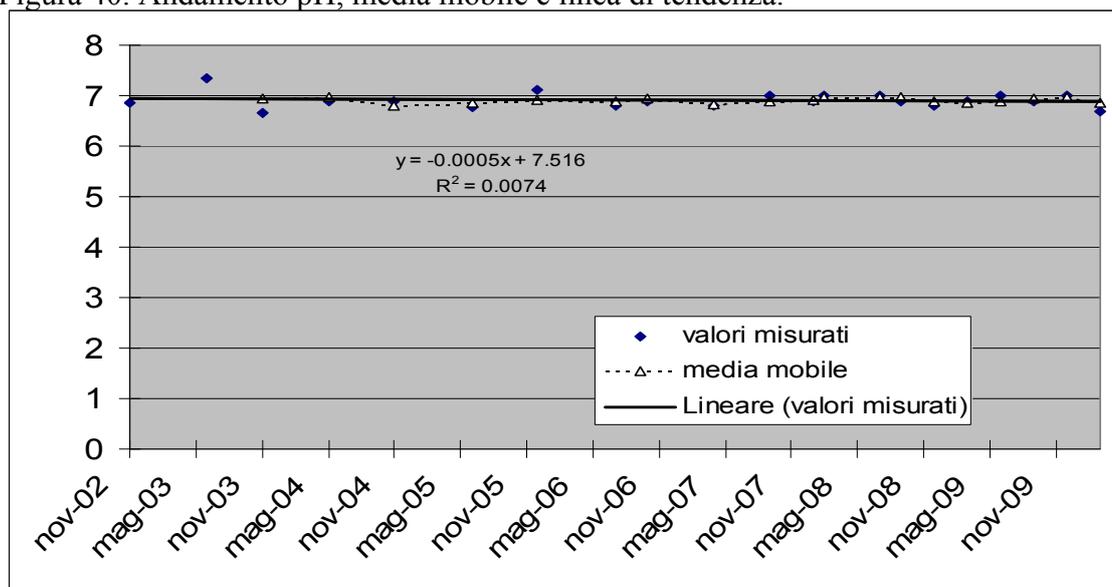
Il periodo di campionamento va da giugno 2002 a marzo 2010. La serie è composta da 21 dati, distribuiti normalmente, valore medio 6.91, variabilità molto bassa (CV 2.2 %). E' presente un valore anomalo al test di Dixon 5%, rilevato in data 18/06/2003 (pH= 7.35).

Tabella 40

data	As µg/L	statistica descrittiva	As µg/L
07/11/02	6,9	Media	6,91
18/06/03	7,4	Errore standard	0,03
11/11/03	6,7	Mediana	6,90
06/05/04	6,9	Moda	6,90
26/11/04	6,9	Deviazione standard	0,15
01/06/05	6,8	Varianza campionaria	0,02
07/12/05	7,1	CV	0,02
25/07/06	6,8	Curtosi	2,78
24/10/06	6,9	Asimmetria	1,05
19/04/07	6,8	Intervallo	0,70
20/09/07	7,0	Minimo	6,65
22/01/08	6,9	Massimo	7,35
26/02/08	7,0	Somma	145,10
08/07/08	7,0	Conteggio	21,00
30/09/08	6,9	Livello di Confidenza(95.0%)	0,07
18/12/08	6,8		
30/03/09	6,9	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	SI
24/06/09	7,0		
24/09/09	6,9	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	SI
23/12/09	7,0		
25/03/10	6,7	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	SI

Nel periodo considerato, secondo la statistica parametrica, il pH mostra un trend stazionario (n = 21; p = 0,05; r calcolato = -0,085, r tabulato 0,369; correlazione non significativa).

Figura 40. Andamento pH, media mobile e linea di tendenza.



## Solfati

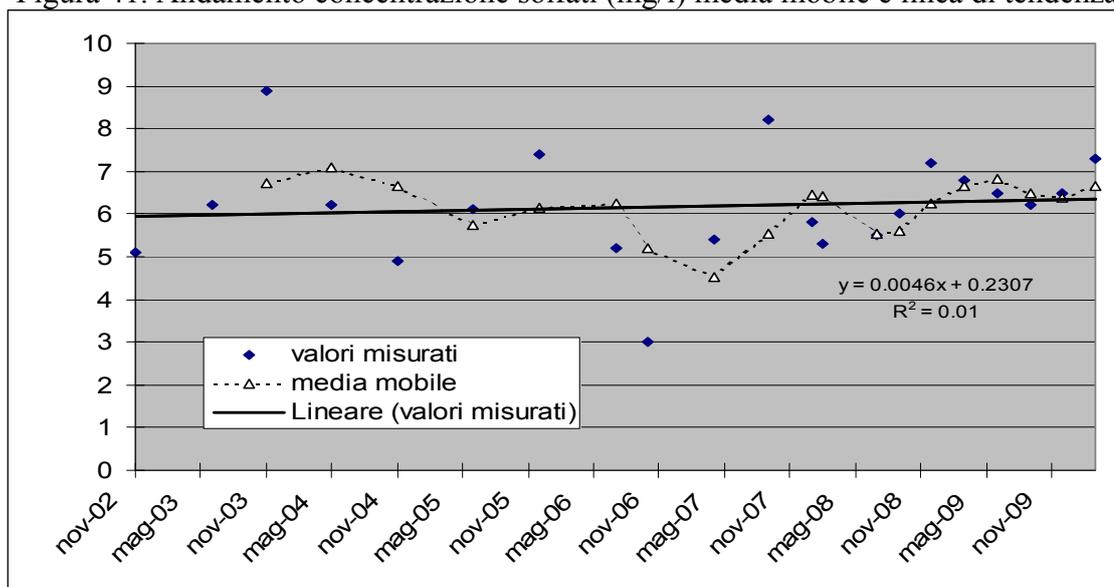
Il periodo di campionamento va da giugno 2002 a marzo 2010. La serie è composta da 22 dati, che rispettano la distribuzione normale, valore medio di 6.2 mg/l, variabilità elevata (CV 20.4 %). E' presente un valore anomalo (3 mg/l del 24/10/2006).

Tabella 41

data	SO <sub>4</sub> mg/L	statistica descrittiva	SO <sub>4</sub> mg/L
07/11/02	5,1	Media	6,20
18/06/03	6,2	Errore standard	0,28
11/11/03	8,9	Mediana	6,20
06/05/04	6,2	Moda	6,20
26/11/04	4,9	Deviazione standard	1,26
01/06/05	6,1	Varianza campionaria	1,59
07/12/05	7,4	CV	0,20
25/07/06	5,2	Curtosi	1,44
24/10/06	3,0	Asimmetria	-0,13
19/04/07	5,4	Intervallo	5,90
20/09/07	8,2	Minimo	3,00
22/01/08	5,8	Massimo	8,90
26/02/08	5,3	Somma	129,70
08/07/08	5,5	Conteggio	21,00
30/09/08	6,0	Livello di Confidenza(95.0%)	0,57
18/12/08	7,2		
30/03/09	6,8	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	SI
24/06/09	6,5		
24/09/09	6,2	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	SI
23/12/09	6,5		
25/03/10	7,3	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	SI

Analizzando la distribuzione normale, nel periodo considerato la concentrazione di solfati presenta un trend stazionario (n = 21; p = 0,05; r calcolato = 0,097, r tabulato 0,369; correlazione non significativa, non può essere rifiutata l'ipotesi nulla).

Figura 41. Andamento concentrazione solfati (mg/l) media mobile e linea di tendenza.



## Cloruri

Il periodo di campionamento va da novembre 2002 a marzo 2010. La serie è composta da 21 dati, che non sono distribuiti normalmente; la mediana è pari a 8 mg/l; i dati presentano una discreta variabilità (CV 11.5 %). E' presente un valore anomalo (4.8 mg/l sul campione del 24/10/2006).

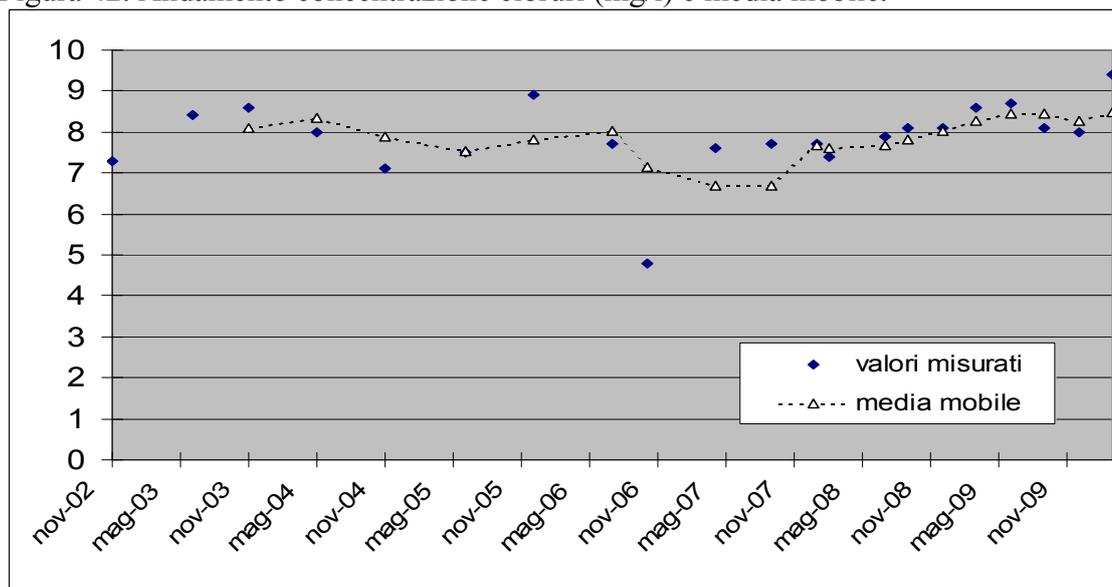
Tabella 42

data	CI mg/L	statistica descrittiva	CI mg/L
07/11/02	7,3	Media	7,90
18/06/03	8,4	Errore standard	0,20
11/11/03	8,6	Mediana	8,00
06/05/04	8,0	Moda	7,70
26/11/04	7,1	Deviazione standard	0,91
01/06/05	7,5	Varianza campionaria	0,82
07/12/05	8,9	CV	0,12
25/07/06	7,7	Curtosi	6,29
24/10/06	4,8	Asimmetria	-1,80
19/04/07	7,6	Intervallo	4,60
20/09/07	7,7	Minimo	4,80
22/01/08	7,7	Massimo	9,40
26/02/08	7,4	Somma	165,60
08/07/08	7,9	Conteggio	21,00
30/09/08	8,1	Livello di Confidenza(95.0%)	0,41
18/12/08	8,1		
30/03/09	8,6	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	NO
24/06/09	8,7		
24/09/09	8,1	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	NO
23/12/09	8,0		
25/03/10	9,4	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	SI

La distribuzione è stata valutata con la statistica non parametrica: il test di Cox e Stuart non evidenzia alcun tendenza significativa in aumento o diminuzione.

Per  $n = 10$ , la probabilità  $p = 0.172$ , risulta superiore a  $p = 0.05$ , quindi non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla, andamento costante nel tempo.

Figura 42. Andamento concentrazione cloruri (mg/l) e media mobile.



## SORGENTE ERMICCILOLO – CASTIGLION D’ORCIA

### Arsenico

Il periodo di campionamento va da luglio 2002 a marzo 2010. Sono disponibili 23 dati, dei quali 3 risultano inferiori al limite di rilevabilità della metodica analitica utilizzata fino al 2007, pari a 4 µg/l. Per consentire l’elaborazione statistica del data-set tali valori sono stati trattati secondo quanto previsto all’allegato 6 del D.Lgs 30/09 relativamente alle procedure per l’individuazione delle “tendenze significative e durature all’aumento”, ponendoli pari alla metà del limite di rilevabilità (2 µg/l).

La distribuzione non risulta normale o log-normale; mediana 4.4 µg/l, molto alta la variabilità (CV 12.3%), influenzata dalla presenza di un valore anomalo, riscontrato sul campione prelevato in data 06/05/2004, corrispondente alla concentrazione di 12 µg/l.

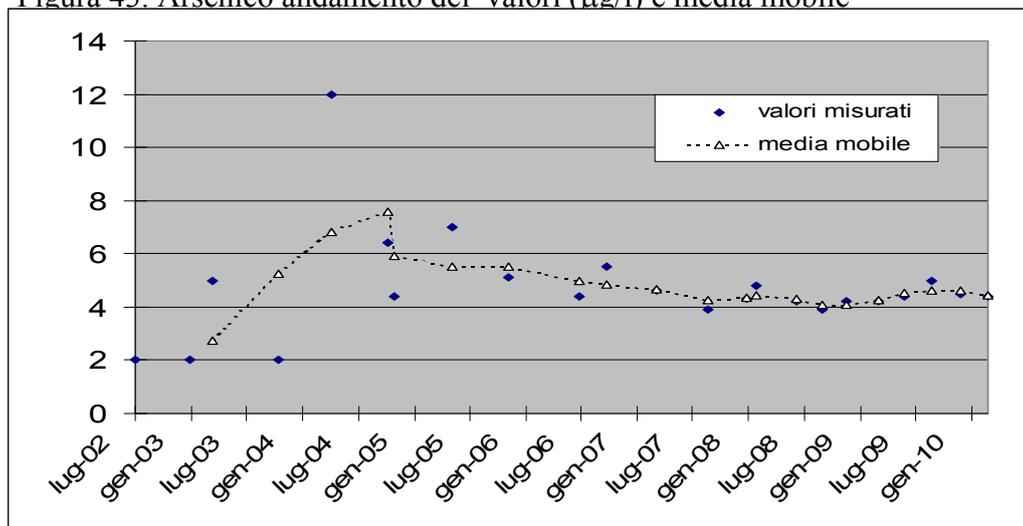
Tabella 43

data	As µg/L	As corretto µg/L	statistica descrittiva	As µg/L
31/07/02	< 4	2	Media	4,7
24/01/03	< 4	2	Errore standard	0,4
10/04/03	5	5	Mediana	4,4
11/11/03	< 4	2	Moda	4,4
06/05/04	12	12	Deviazione standard	2,0
03/11/04	6,4	6,4	Varianza campionaria	4,0
26/11/04	4,4	4,4	CV	0,4
01/06/05	7	7	Curtosi	8,1
07/12/05	5,1	5,1	Asimmetria	2,2
25/07/06	4,4	4,4	Intervallo	10
24/10/06	5,5	5,5	Minimo	2
03/04/07	4,6	4,6	Massimo	12
20/09/07	3,9	3,9	Somma	108,2
22/01/08	4,3	4,3	Conteggio	23
26/02/08	4,8	4,8	Livello di Confidenza(95.0%)	0,9
08/07/08	4,2	4,2		
30/09/08	3,9	3,9	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	NO
16/12/08	4,2	4,2		
30/03/09	4,2	4,2	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	NO
24/06/09	4,4	4,4		
24/09/09	5,0	5,0	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	SI
23/12/09	4,5	4,5		
25/03/10	4,4	4,4		

L’esame complessivo dell’andamento dei valori, elaborato mediante il test non parametrico di Cox e Stuart, dimostra che il trend risulta non significativo; per n = 11, la probabilità p = 0.274, risulta superiore a p = 0.05, in tal modo non è possibile rifiutare l’ipotesi nulla, ovvero che l’andamento sia costante nel tempo.

L’andamento grafico della media mobile mostra un repentino aumento nei primi due anni di monitoraggio; va tuttavia tenuto conto che su tale andamento pesa sia la presenza dei tre dati inferiori al limite di rilevabilità, posti convenzionalmente pari a 2 µg/l, sia il valore anomalo riscontrato il 06/05/2004.

Figura 43. Arsenico andamento dei valori (µg/l) e media mobile



## Boro

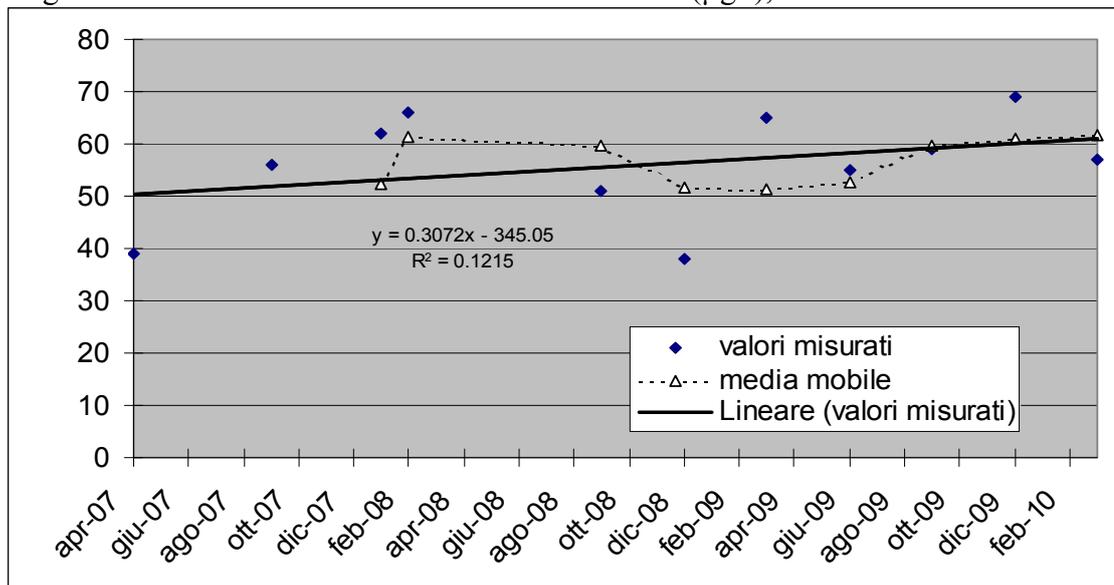
Il periodo di campionamento va da aprile 2007 a marzo 2010. Sono disponibili 11 dati, distribuiti normalmente; media 56.1 mg/l, variabilità piuttosto elevata (CV 18.1 %). La distribuzione dei valori è risultata normale al test di Shapiro-Wilks. Non si osservano dati anomali al test di Dixon 5%.

Tabella 44

data	B µg/L	statistica descrittiva	B µg/L
03/04/07	39	Media	56,10
20/09/07	56	Errore standard	3,07
22/01/08	62	Mediana	57,00
26/02/08	66	Moda	----
30/09/08	51	Deviazione standard	10,17
16/12/08	38	Varianza campionaria	103,50
30/03/09	65	CV	0,18
24/06/09	55	Curtosi	-0,09
24/09/09	59	Asimmetria	-0,81
23/12/09	69	Intervallo	31,00
25/03/10	57	Minimo	38,00
		Massimo	69,00
		Somma	617,00
		Conteggio	11,00
		Livello di Confidenza(95.0%)	6,83
		Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	SI
		Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	SI
		Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	NO

Nel periodo considerato la tendenza all'incremento della concentrazione di boro non risulta significativa ( $n = 11$ ;  $p = 0,05$ ;  $r$  calcolato = 0,359,  $r$  tabulato 0,669; correlazione non significativa).

Figura 44. Andamento delle concentrazioni di boro (µg/l), media mobile e linea di tendenza



## Conducibilità

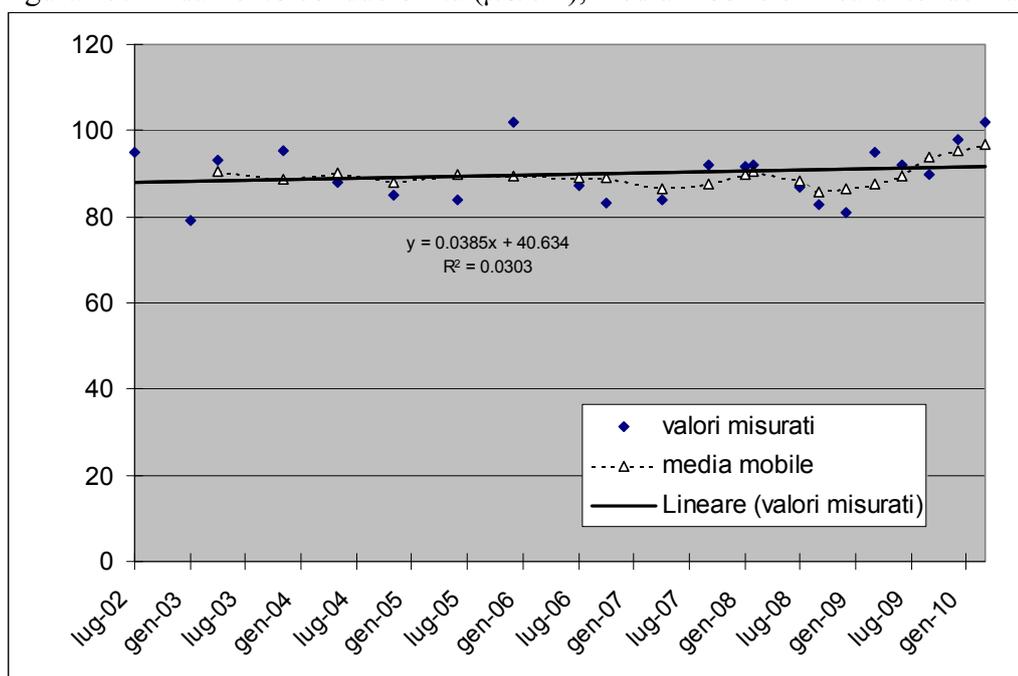
Il periodo di campionamento va da luglio 2002 a marzo 2010. Sono disponibili 22 dati, che presentano distribuzione normale; il valore medio è di 90  $\mu\text{S/cm}$ , la variabilità è bassa (CV 7.1 %). Non sono presenti valori anomali.

Tabella 45

data	Cond $\mu\text{S/cm}$	statistica descrittiva	Cond $\mu\text{S/cm}$
31/07/02	95	Media	90,00
24/01/03	79	Errore standard	1,37
10/04/03	93	Mediana	90,80
11/11/03	95,3	Moda	95,00
06/05/04	87,8	Deviazione standard	6,43
26/11/04	85	Varianza campionaria	41,39
01/06/05	84	CV	0,72
07/12/05	102	Curtosi	-0,63
25/07/06	87,4	Asimmetria	0,23
24/10/06	83,1	Intervallo	23,00
03/04/07	84,1	Minimo	79,00
20/09/07	91,9	Massimo	102,00
22/01/08	91,6	Somma	1979,00
26/02/08	92,2	Conteggio	22,00
08/07/08	87	Livello di Confidenza(95.0%)	2,85
30/09/08	83		
16/12/08	81	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	SI
30/03/09	95		
24/06/09	92	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	SI
24/09/09	90		
23/12/09	98	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	NO
25/03/10	102		

Nel periodo considerato la conducibilità si presenta stabile senza alcuna tendenza significativa all'incremento o alla diminuzione ( $n = 22$ ;  $p = 0,05$ ;  $r$  calcolato = 0,174,  $r$  tabulato 0,360; correlazione non significativa).

Figura 45. Andamento conducibilità ( $\mu\text{S/cm}$ ), media mobile e linea di tendenza.



## pH

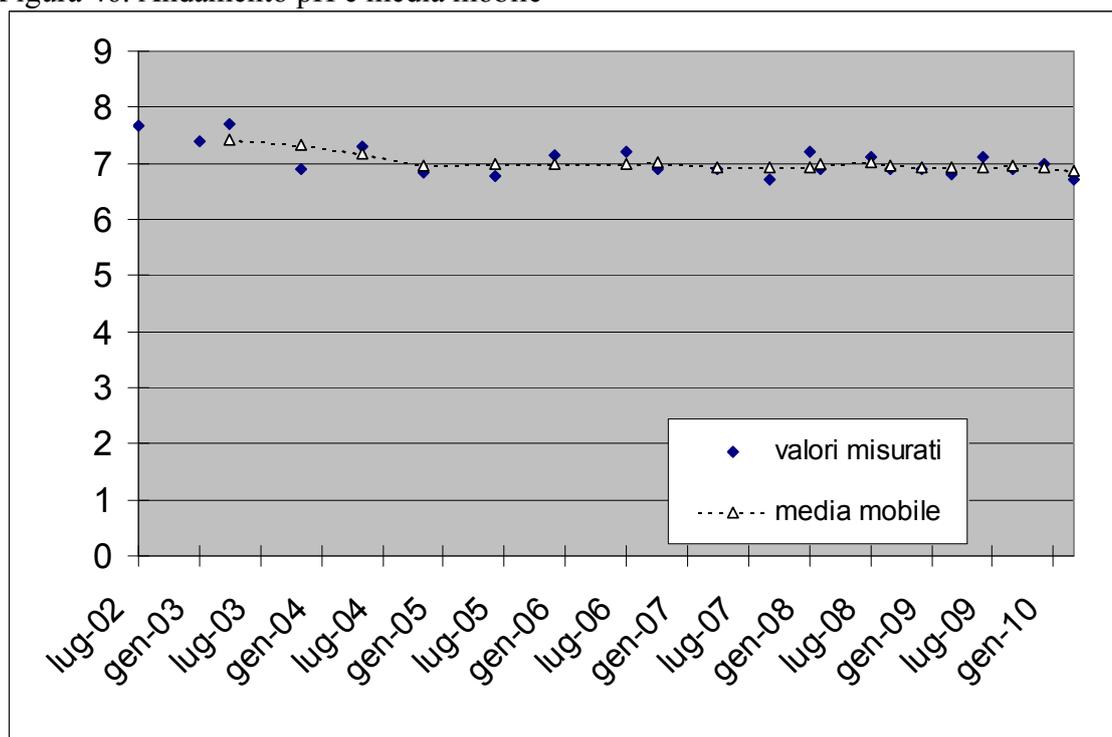
Il periodo di campionamento va da luglio 2002 a marzo 2010. La serie è composta da 22 dati, che non presentano distribuzione normale o log-normale; mediana 6.91, variabilità bassa (CV 3.9 %). Non sono presenti valori anomali al test di Dixon 5%.

Tabella 46

data	pH	statistica descrittiva	pH
31/07/02	7,66	Media	7,04
24/01/03	7,4	Errore standard	0,06
10/04/03	7,69	Mediana	6,90
11/11/03	6,91	Moda	6,90
06/05/04	7,3	Deviazione standard	0,28
26/11/04	6,82	Varianza campionaria	0,08
01/06/05	6,76	CV	0,04
07/12/05	7,14	Curtosi	0,66
25/07/06	7,2	Asimmetria	1,08
24/10/06	6,9	Intervallo	0,99
03/04/07	6,9	Minimo	6,70
20/09/07	6,7	Massimo	7,69
22/01/08	7,2	Somma	154,90
26/02/08	6,9	Conteggio	22,00
08/07/08	7,1	Livello di Confidenza(95.0%)	0,12
30/09/08	6,9		
16/12/08	6,9	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	NO
30/03/09	6,8		
24/06/09	7,1	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	NO
24/09/09	6,9		
23/12/09	7	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	SI
25/03/10	6,7		

I dati sono stati elaborati secondo la statistica non parametrica, utilizzando il test di Cox e Stuart. Nel periodo considerato, il pH mostra un trend stazionario (per  $n = 11$ ; la probabilità  $p = 0.274$  risulta superiore a  $p=0.05$ ; non è possibile quindi rifiutare l'ipotesi nulla, andamento costante).

Figura 46. Andamento pH e media mobile



## Solfati

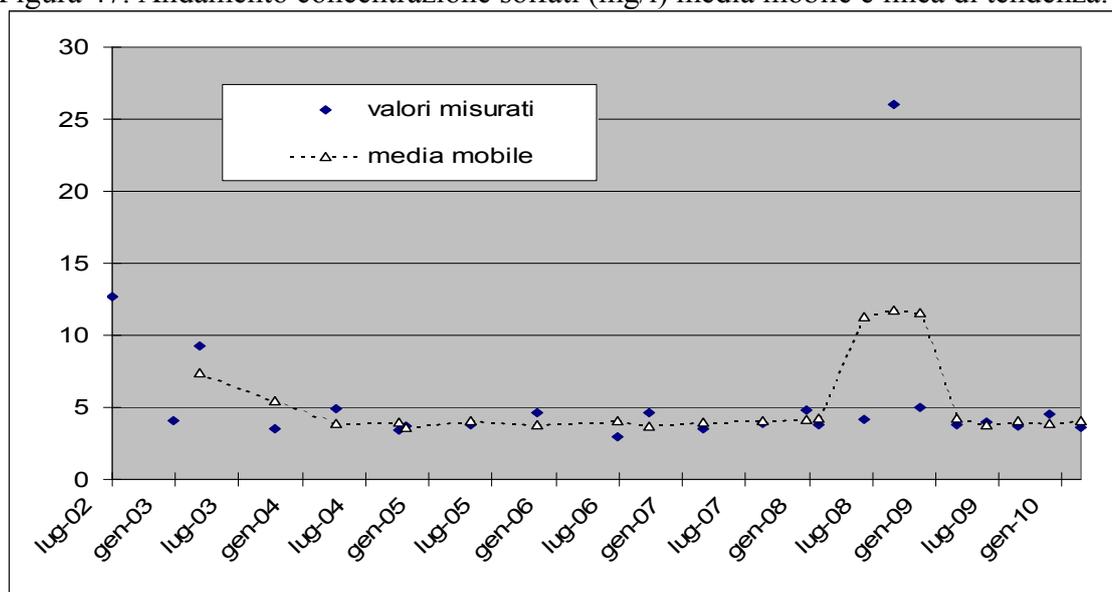
Il periodo di campionamento va da giugno 2002 a marzo 2010. La serie è composta da 22 dati, che rispettano la distribuzione normale, valore medio di 6.2 mg/l, variabilità molto elevata (CV 88.4 %) influenzata dalla presenza di un valore anomalo (26 mg/l del 30/09/2008).

Tabella 47

data	SO <sub>4</sub> mg/L	statistica descrittiva	SO <sub>4</sub> mg/L
31/07/02	12,7	Media	5,60
24/01/03	4,1	Errore standard	1,03
10/04/03	9,3	Mediana	4,00
11/11/03	3,5	Moda	3,80
06/05/04	4,9	Deviazione standard	4,94
03/11/04	3,4	Varianza campionaria	24,36
26/11/04	3,7	CV	0,88
01/06/05	3,8	Curtosi	14,33
07/12/05	4,6	Asimmetria	3,65
25/07/06	3	Intervallo	23,00
24/10/06	4,6	Minimo	3,00
03/04/07	3,5	Massimo	26,00
20/09/07	3,9	Somma	128,40
22/01/08	4,8	Conteggio	23,00
26/02/08	3,8	Livello di Confidenza(95.0%)	2,13
08/07/08	4,2		
30/09/08	26	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	NO
16/12/08	5		
30/03/09	3,8	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	NO
24/06/09	4		
24/09/09	3,7	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	SI
23/12/09	4,5		
25/03/10	3,6		

Per i solfati l'elaborazione condotta secondo la statistica non parametrica (test di Cox e Stuart) evidenzia nel periodo considerato un trend stazionario (per  $n = 11$ ; la probabilità  $p = 0.274$  risulta superiore a  $p=0.05$ ; non è possibile quindi rifiutare l'ipotesi nulla, andamento costante).

Figura 47. Andamento concentrazione solfati (mg/l) media mobile e linea di tendenza.



## Cloruri

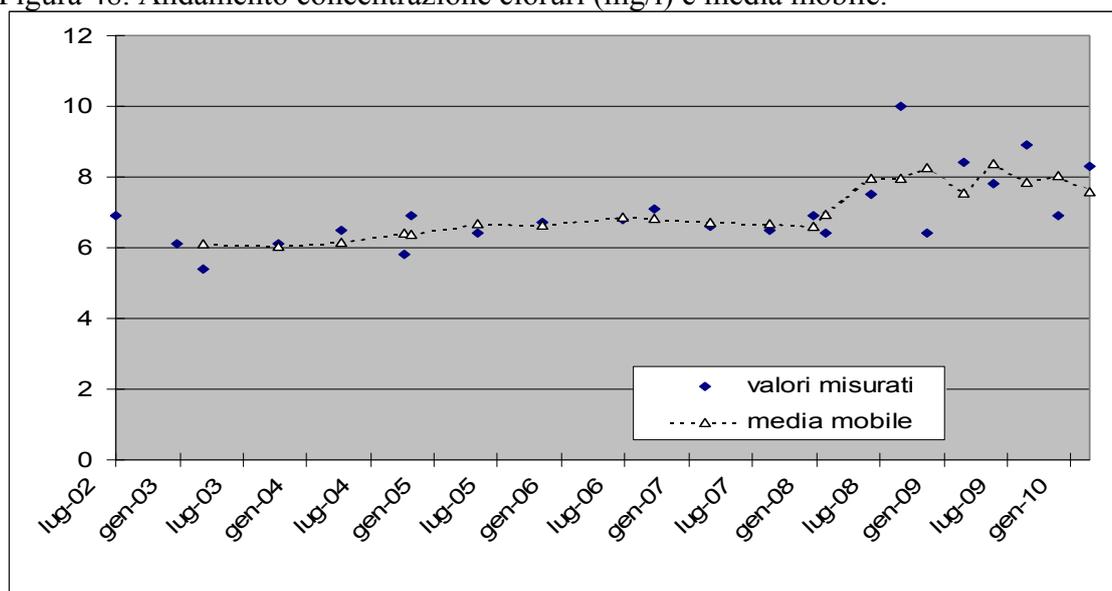
Il periodo di campionamento va da giugno 2002 a marzo 2010. La serie è composta da 23 dati, che seguono la distribuzione log-normale; la media è pari a 7.9 mg/l; i dati presentano una discreta variabilità (CV 15.1 %). Non sono presenti valori anomali.

Tabella 48

data	CI mg/L	statistica descrittiva	CI mg/L
31/07/02	6,9	Media	7,90
24/01/03	6,1	Errore standard	0,20
10/04/03	5,4	Mediana	8,00
11/11/03	6,1	Moda	7,70
06/05/04	6,5	Deviazione standard	0,91
03/11/04	5,8	Varianza campionaria	0,82
26/11/04	6,9	CV	0,12
01/06/05	6,4	Curtosi	6,29
07/12/05	6,7	Asimmetria	-1,80
25/07/06	6,8	Intervallo	4,60
24/10/06	7,1	Minimo	4,80
03/04/07	6,6	Massimo	9,40
20/09/07	6,5	Somma	165,60
22/01/08	6,9	Conteggio	21,00
26/02/08	6,4	Livello di Confidenza(95.0%)	0,41
08/07/08	7,5		
30/09/08	10	Distribuzione normale con test di Shapiro –Wilks – 5 %	NO
16/12/08	6,4		
30/03/09	8,4	Distribuzione log-normale con test di Shapiro–Wilks – 5 %	SI
24/06/09	7,8		
24/09/09	8,9	Presenza di dati anomali con test di Dixon -5%	NO
23/12/09	6,9		
25/03/10	8,3		

Analizzando la distribuzione log-normale, nel periodo considerato la concentrazione di cloruri presenta un trend in crescita significativo ( $n = 23$ ;  $p = 0,05$ ;  $r$  calcolato = 0,645,  $r$  tabulato 0,352; correlazione significativa, può essere rifiutata l'ipotesi nulla).

Figura 48. Andamento concentrazione cloruri (mg/l) e media mobile.



## Considerazioni

I risultati del monitoraggio chimico e chimico fisico della Galleria Bassa e Galleria Alta delle sorgenti del Fiora, e della sorgente Ente di Arcidosso, relativamente al periodo 1999-2010 e Pozzo Acqua Gialla, Pozzo Pian dei Renai, Sorgente Galleria Drenante, Sorgente Vena Vecchia e Sorgente Ermicciolo, relativamente al periodo 2002-2010, sono stati elaborati con procedura statistica con lo scopo di evidenziare, in maniera oggettiva, la presenza di andamenti in crescita o in diminuzione.

I risultati sono sintetizzati nella tabella seguente.

parametro	Andamento							
	Sorgente Galleria Bassa	Sorgente Galleria Alta	Sorgente Ente	Pozzo Acqua Gialla	Pozzo Pian dei Renai	Sorgente Galleria Drenante	Sorgente Vena Vecchia	Sorgente Ermicciolo
arsenico	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario
boro	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario
conducibilità	<b>incremento</b>	<b>incremento</b>	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario
pH	stazionario	stazionario	<b>diminuzione</b>	<b>diminuzione</b>	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario
solforati	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	stazionario	<b>incremento</b>	stazionario	stazionario
cloruri	<b>incremento</b>	<b>incremento</b>	stazionario	<b>incremento</b>	stazionario	<b>incremento</b>	stazionario	<b>incremento</b>

È necessario ricordare che le considerazioni riportate nel presente lavoro dipendono da procedure statistiche esclusivamente rivolte a valutare la semplice correlazione tra ciascun parametro considerato ed il tempo; nei calcoli non sono considerati altri fattori presenti “al contorno”, quali, ad esempio, la variabilità delle portate, la ricarica delle falde, la piovosità.

Le indicazioni che si ottengono devono essere considerate soltanto una presentazione razionale dei dati registrati sino ad oggi, da intendersi esclusivamente come base per le indispensabili valutazioni geochimiche ed idrogeologiche che dovranno consentire una più accurata definizione delle eventuali dinamiche in atto all'interno dell'acquifero capaci di determinare gli andamenti dei parametri presi in esame.

**ALLEGATO - Tabelle complete delle analisi effettuate**

### SORGENTE GALLERIA BASSA (MAT S566) Santa Fiora GR

DATA	23/03/99	29/09/99	22/03/00	22/03/01	07/11/01	14/05/03	23/09/04	17/05/05	22/07/05	28/09/05	28/09/05	01/12/05
Temperatura °C						12,1		13,5	13,2	14,4	14,4	11,3
pH	7,6	7,5	7,3	7	7,1	7,02		7,2	7,2	6,4	6,4	6,42
Conducib. µS/cm	86	97	85	90	91	84,5		95	103	91	91	126,1
Pot. Redox mV												
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l						51,20		43,60				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l						0,02		<0,1				<0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l						1,7	1,8	2,1	<1	1	1	3,6
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l						<0,05		<0,05				
F <sup>-</sup> mg/l						<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cl <sup>-</sup> mg/l	6	6,2	5,8	6,4	6,4	6,1	6,2	6,8	7,1	6,7	6,7	8
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	3,8	4,4	4,5	4	3,9	3,3	3,6	3,8	4,6	16	3,9	6,6
Na mg/l	6,7	6,6				6,3	6,9	6,6	6,6	6,9	6,9	7,9
K mg/l	3,1	3				3	3,2	3	2,9	2,9	2,9	3,6
Mg mg/l	2,1	2,1				2	2,4	2,4	2,4	2,5	2,5	3,2
Ca mg/l	7,9	9,7				7,5	8,3	9,3	9,9	9,6	9,6	14
Al µg/l						<20		28				
Sb µg/l						<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
As µg/l	4,5	2,2	6,5	5,3	2,7	9	6,2	9,5	10	8,5	8,5	9,6
Ba µg/l												
Be µg/l						<5		1				
B µg/l	50		58	103		50	80	74	95	93	93	76
Cd µg/l						<1		<0,5				
Co µg/l								0,63				
Cr tot. µg/l						<5		<1				
Fe µg/l	<50					<50	60	35	72	26	26	6,7
Mn µg/l	<5					12	1,8	1,2	2,1	1,2	1,2	1,2
Hg µg/l						<0,05				<0,1	<0,1	
Ni µg/l						<5		<1				
Pb µg/l						<5		1,3				
Cu µg/l						<2		2,6				
Se µg/l						<2	<2	<2	<1	<1	<1	<1
Tl µg/l												
V µg/l						<5		2,3				
Zn µg/l						9		21				

### SORGENTE GALLERIA BASSA (MAT S566) Santa Fiora GR

DATA	09/03/06	14/06/07	09/10/07	26/02/08	29/09/08	09/01/09	23/03/09	24/06/09	09/10/09	09/10/09	22/12/09	23/03/10
Temperatura °C	10,5		12,5	11,6	12,8	11,1		12,4	12,9	12,9	12,1	12,4
pH	6,64	7,8	7	7,2	6,6	7,5	6,93	6,42	7,5	7,5	7,7	6,7
Conducib. µS/cm	103	80	112	79	99	120	98	96	107	107	130	110
Pot. Redox mV												260
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l		31,40	55,00	48,00	60,00				30,00	30,00	45,00	32,00
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l		0,05	0,05	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	2,5	1,8	1,5	1,3	1,4	2,4	2,5	2,7	2,4	2,4	2,7	2,6
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l		0,025	0,025	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
F <sup>-</sup> mg/l	<0,2	0,1	0,1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cl <sup>-</sup> mg/l	7,6	6,9	6,8	6,6	6,9	7,3	7,3	7	7	7	20	7,5
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	5,7	4	2,7	3,6	3,9	4,6	5,1	4,6	4,2	4,2	4,7	5,3
Na mg/l	7,4	6,4	6,9	7	7,8	7,2	7,3	6,8	6,9	6,9	7	7,2
K mg/l	3,3	2,8	3,1	3,2	3,6	3,3	3,2	3,2	3,2	3,2	18	3,2
Mg mg/l	3	2,2	2,4	2,5	3	2,6	2,7	2,5	2,4	2,4	2,6	2,7
Ca mg/l	17	8,9	9,3	9,7	12	13	16	10	14	14	16	15
Al µg/l		0,05	9,1	6,7	<0,1	9,1	3,3	5,2	<0,5	2,1	16	13
Sb µg/l	<0,5	0,25	0,25	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
As µg/l	9	7,8	8,6	8,9	8,6	7,7	8,7	7,7	9,3	9,3	9,1	8,3
Ba µg/l							0,69					<0,5
Be µg/l		0,025	0,1	0,07	0,08	0,05	<0,05	0,06	<0,05	<0,05	<0,05	0,05
B µg/l	53	55	74	83	70	52	50	61	79	80	84	71
Cd µg/l		0,025	0,025	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Co µg/l		0,05	0,05	<0,1	<0,1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cr tot. µg/l		0,25	1,9	1,6	1,6	<0,5	<0,5	0,8	<0,5	<0,5	0,66	<0,5
Fe µg/l	71	12	20	35	31	<0,5	2,4	48	<0,5	<0,5	11	22
Mn µg/l	3,4	0,84	0,79	1,9	0,73	0,61	0,8	0,75	<0,1	<0,1	<0,11	1,2
Hg µg/l		0,05	0,05	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ni µg/l		0,25	0,25	1,6	0,55	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,51
Pb µg/l		0,12	0,6	1,1	0,28	0,11	<0,1	<0,1	<0,1	0,47	<0,1	0,34
Cu µg/l		0,57	3,2	<0,5	0,61	<0,5	0,56	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	1,5
Se µg/l	<1	0,25	0,7	<0,5	0,94	1,2	0,6	0,98	<0,5	0,79	<0,5	0,61
Tl µg/l			0,05	<0,1	0,1	<0,5		<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
V µg/l		1,2	1,9	1,6	0,51	0,89	0,81	1,6	1,4	1,4	1,9	1,6
Zn µg/l		16	14	6	4,1	<0,5	<0,5	<0,5	3,4	3,4	<0,5	10

### SORGENTE GALLERIA ALTA (MAT-S020) Santa Fiora GR

DATA	23/03/99	29/09/99	22/03/00	22/03/01	07/11/01	09/07/02	28/11/02	14/05/03	30/10/03	16/04/04
Temperatura °C						12	12	7	11	10,9
pH	8,1	7,8	7,3	7,4	7,4	8	7	7	7	7,1
Conducib. µS/cm	103	99	81	99	103	84	96	89	80	86
Pot. Redox mV										
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l						46,00	49,00	55,00	44,00	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l						0	0	<2		<2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l						2	2	1	1	1,2
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l						<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
F <sup>-</sup> mg/l						<0,2	0,21	<0,2	<0,2	<0,2
Cl <sup>-</sup> mg/l	5,6	5,9	5,3	5,9	6	6	6	6	6	6,2
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	3,4	3,8	3,7	3,2	3,4	3	3	3	3	3,2
Na mg/l	6,4	6,2				6	6	6	6	5,9
K mg/l	2,9	2,7				3	3	2,7	3	2,5
Mg mg/l	2,1	2,1				2	2	1,9	2	2
Ca mg/l	13,5	10,9				8	8	7	7	7,5
Al µg/l							15	60	40	38
Sb µg/l						<1	<1	<1	1,2	<1
As µg/l	3,8	2,4	8,5	5,7	2,2	9	9	9	9	9
Ba µg/l										
Be µg/l						0	<5	<5	<5	<0,1
B µg/l	60		61	110		59		53	82	68
Cd µg/l						<1	<1	<1	<1	1,1
Co µg/l										0,6
Cr tot. µg/l						<5	<5	<5	<6	2,6
Fe µg/l	<50					61	<50	80	<20	19
Mn µg/l	<5					<5	<5	100	<5	<0,5
Hg µg/l						<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Ni µg/l						<5	<5	<5	<5	3,4
Pb µg/l						<5	<5	<5	<5	<4
Cu µg/l						<2	<2	3	<5	<1,3
Se µg/l						<2	<2	<2	<2	<2
Tl µg/l										
V µg/l						<5	<5	<5	<5	1,8
Zn µg/l						15	31	17	31	4,5

### SORGENTE GALLERIA ALTA (MAT-S020) Santa Fiora GR

DATA	20/07/04	17/05/05	22/07/05	28/09/05	01/12/05	02/02/06	09/03/06	05/07/06	15/11/06	03/04/07
Temperatura °C		11,7	11,8	13,2	11,3	12,1	10,9	12,3	11,3	11,3
pH		7,1	7,2	6,7	6,93	7,4	6,8	7,6	7	7,3
Conducib. µS/cm		86	93	91	88,9	119	82	87	99	91
Pot. Redox mV										
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l		46,70			42,10	45,00			66,00	67,00
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l		<0,1			<0,1	<0,1			<0,1	<0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	1,2	<1	<1	<1	1,4	1,5	1,1	1,3	1,3	1,3
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l		<0,05			<0,05	<0,05			<0,05	<0,05
F <sup>-</sup> mg/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cl <sup>-</sup> mg/l	6,2	6,5	6,6	6,3	6,2	6,2	6,2	6,2	6,5	6,6
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	3,5	3,4	5,2	3,6	3,4	4	3,5	3,5	3,7	3,4
Na mg/l	6,2	6,2	6,4	6,4	6,5	6,4	6,4	6,4	6,1	6
K mg/l	2,6	2,6	2,6	2,6	2,7	2,7	2,7	2,6	2,5	2,5
Mg mg/l	1,8	2,3	2,2	2,4	2,3	2,7	2,6	2,4	2,1	2
Ca mg/l	7,7	8,3	12,5	8,8	8,5	16	16	9,1	12	7,6
Al µg/l		23			<7	90			31	55
Sb µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0,8	<0,5	<1	<0,5
As µg/l	9,3	10	10	8,4	9,5	8,9	10	9,3	9,4	8,8
Ba µg/l										
Be µg/l		1			<0,1	<0,1			<0,1	<0,05
B µg/l	80	75	86	94	71	79	53	80	65	54
Cd µg/l		<0,5			<0,5	1,5			<0,5	0,07
Co µg/l		0,76			<0,5	<0,5			<0,5	<0,1
Cr tot. µg/l		<1			<0,5	<1			1,1	<0,5
Fe µg/l	55	55	<1	25	5,5	84	44	154	38	4,9
Mn µg/l	1,2	2,1	0,7	1	1,3	3,6	2,5	620	12,7	0,18
Hg µg/l		<0,1		<0,1	<0,1	<0,1			<0,1	<0,1
Ni µg/l		<1			<1	<1			<1	0,68
Pb µg/l		<4			1,5	20			<4	0,29
Cu µg/l		9,1			1,5	3,9			1,8	3,3
Se µg/l	<0,5	<2	<1	<1	<1	<2	<1	<0,5	<2	<0,5
Tl µg/l					<0,1	<0,1			<0,1	<0,5
V µg/l		2,3			1,7	1,7			1,7	1,8
Zn µg/l		102			40	61			36	14

### SORGENTE GALLERIA ALTA (MAT-S020) Santa Fiora GR

DATA	14/06/07	09/10/07	26/02/08	29/09/08	09/01/09	23/03/09	09/10/09	22/12/09	23/03/10
Temperatura °C		12,4	11,1	12	10,8		12,2	11,4	11,6
pH	7,9	7,2	7,1	6,6	7,7	6,9	7,5	7,8	6,7
Conducib. µS/cm	84	105	97	98	106	87	111	100	95
Pot. Redox mV									184
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	45,00	45,00	55,00	80,00	55,00	65,00	36,00	36,00	36,00
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l	0,05	0,05	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	1,2	1,3	1	1,4	1,2	1,4	1,7	1,6	1,4
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l	0,025	0,025	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
F <sup>-</sup> mg/l	0,1	0,1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cl <sup>-</sup> mg/l	6,5	6,3	6,2	6,9	6,4	6,5	6,5	9,7	6,6
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	3,5	2,4	3,2	3,9	3,6	3,9	3,7	4	4,3
Na mg/l	6	6,6	6,7	7,5	6,6	6,7	6,6	7,6	6,6
K mg/l	2,5	2,8	2,9	3,3	2,9	3	2,9	7,5	2,8
Mg mg/l	2,1	2,4	2,5	2,9	2,4	2,4	2,4	2,5	2,4
Ca mg/l	11,3	8,8	9	10,5	9,4	14	10	16	15
Al µg/l	0,05	7,8	8	<0,1	2,1	1,5	<0,5	5,2	5,9
Sb µg/l	0,25	0,25	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
As µg/l	7,8	9,1	9	8,8	8,6	8,4	9,7	9	9,4
Ba µg/l						<0,5			<0,5
Be µg/l	0,06	0,025	0,07	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,07
B µg/l	54	71	81	70	55	50	76	83	75
Cd µg/l	0,025	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Co µg/l	0,05	0,05	<0,1	<0,1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cr tot. µg/l	0,25	2,7	1,7	1,8	<0,5	<0,5	<0,5	0,66	<0,5
Fe µg/l	9,4	12	13	15	2,8	<0,5	<0,5	3,5	9
Mn µg/l	1,4	0,56	0,4	0,24	0,11	<0,1	<0,1	<0,1	0,53
Hg µg/l	0,05	0,05	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,12
Ni µg/l	0,25	3,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Pb µg/l	7	1,2	0,16	0,52	0,13	<0,1	<0,1	<0,1	0,14
Cu µg/l	0,9	12	<0,5	10	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,1
Se µg/l	0,68	0,83	<0,5	<0,5	0,78	1,5	<0,5	<0,5	<0,5
Tl µg/l		0,05	<0,1	<0,1	<0,5		<0,1	<0,1	<0,1
V µg/l	1,2	2	1,6	0,63	1	0,78	1,3	1,9	1,8
Zn µg/l	28	39	5,5	13	1	<0,5	2,8	0,74	7,9

### SORGENTE ENTE (MAT-S010) Arcidosso GR

DATA	28/04/99	09/07/02	28/11/02	14/05/03	23/10/03	20/07/04	17/05/05	02/02/06	15/11/06	03/04/07
Temperatura °C		12	12	12	12		11,6	11	11,3	11,3
pH	8,3	8	8	7	8		7,2	7,3	7,2	7,5
Conducib. µS/cm	105	76	117	91	111		96	106	102	125
Pot. Redox mV										
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l		49,00	61,00	59,00	59,00		22,00	95,00	29,00	62,00
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l		0	0		0		0,1	<0,1	<0,1	<0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l		1	1		1	<1	<1	1,3	3,4	1,5
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05		0,05	<0,05	<0,05	<0,05
F <sup>-</sup> mg/l		<0,2	0,21	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cl <sup>-</sup> mg/l	6	7	7	6	8	6,9	7,6	7,4	7,6	7,5
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	3,3	3	3	3	3	2,7	3,6	3,9	3,3	3,1
Na mg/l	7,1	7	7	7	7	7	6,9	6,9	6,5	6,5
K mg/l	2,6	3	3	3	4	2,4	2,7	2,8	2,6	2,7
Mg mg/l	2,5	3	2	2	2	2,2	2,4	2,7	2,2	2,2
Ca mg/l	12	9	8	8	9	15	8,4	14	8,1	7,9
Al µg/l		30		34	37		21	110	41	65
Sb µg/l		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<0,5
As µg/l	1,1	12	12	13	11	13,4	12	11	10,7	10,6
Ba µg/l										
Be µg/l			<5	<5	<5		0,95	<0,1	<0,1	<0,05
B µg/l	31	64		60	90	87	74	71	60	49
Cd µg/l		<1	<1	<1	<1		<0,5	<0,1	<0,5	0,88
Co µg/l							0,53	<0,5	<0,5	<0,1
Cr tot. µg/l		<5	<5	<5	<6		<1	<1	<1	<0,5
Fe µg/l	<50	<50	<50	62	164	110	37	31	50	6,6
Mn µg/l	<5	<5	<5	35	<5	5,1	1,4	1,7	20	1,9
Hg µg/l		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05		<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Ni µg/l		<5	<5	<5	<5		<1	<1	<1	<0,5
Pb µg/l		<5	<5	<5	<5		<4	1,2	<4	0,46
Cu µg/l		<2	<2	2	<5		1,9	7,1	5	1,1
Se µg/l		<2	<2	<2	<2	<0,5	<2	<0,5	<2	0,68
Tl µg/l								<0,1	<0,1	<0,5
V µg/l		<5	<5	<5	<5		3,1	2,4	2,4	2,4
Zn µg/l		37	22	56	19		14	60	43	7,2

### SORGENTE ENTE (MAT-S010) Arcidosso GR

DATA	09/10/07	26/02/08	29/09/08	09/01/09	23/03/09	24/06/09	09/10/09	22/12/09	23/03/10
Temperatura °C	12	11,4	12,5	11		13,4	13,8	10,3	10,6
pH	7,5	7,4	6,8	7,8	7,25	6,89	7,7	7,8	7,1
Conducib. µS/cm	114	80	102	113	94	95	101	108	103
Pot. Redox mV									204
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	48,00	55,00	65,00				40,00	24,00	36,00
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l	0,05	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	1	<1	<1	1	1	1,1	1,4	1,2	1,7
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l	0,025	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
F <sup>-</sup> mg/l	0,1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cl <sup>-</sup> mg/l	7	6,7	7,2	7,1	7,1	7	7,1	14	7,2
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	1,7	2,4	2,8	3,1	2,9	2,9	2,7	2,9	3
Na mg/l	7,4	7,6	8,7	7,5	7,6	7,2	7,2	7,2	7,4
K mg/l	2,6	2,7	3	2,6	2,6	2,5	2,5	11	2,6
Mg mg/l	2,8	2,8	3,5	3	2,8	2,7	2,7	2,7	2,7
Ca mg/l	9,4	9,7	16	13	10,2	13	12	12,2	9,9
Al µg/l	16	5,5	<0,1	0,54	2,4	3,9	<0,5	5,6	7,2
Sb µg/l	0,25	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
As µg/l	12	11,7	12,3	10,9	12	11	11	12	11,9
Ba µg/l					0,82				<0,5
Be µg/l	0,025	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
B µg/l	83	89	78	60	59	69	82	82	78
Cd µg/l	0,025	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,07	<0,05
Co µg/l	0,05	<0,1	<0,1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cr tot. µg/l	1,4	1,9	1,1	<0,5	<0,5	0,96	<0,5	0,54	<0,5
Fe µg/l	8,1	18	6,8	1,6	1,7	10	6,9	6,4	11
Mn µg/l	0,65	0,6	0,25	<0,1	0,88	1,1	2,1	0,2	1,2
Hg µg/l	0,05	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ni µg/l	0,25	<0,5	1,2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Pb µg/l	0,37	0,5	0,37	0,12	<0,1	1,3	<0,1	<0,1	<0,1
Cu µg/l	2,8	1	4,3	2,5	1,6	3,9	2,5	0,76	3,6
Se µg/l	0,84	<0,5	<0,5	2,1	1,3	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Tl µg/l	0,05	<0,1	<0,1	<0,5		<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
V µg/l	3,2	3	2,4	2,3	2,3	3,1	2,9	3,4	3,1
Zn µg/l	6,1	3,5	4,2	<0,5	<0,5	3,9	2,4	<0,5	4,4

**POZZO ACQUA GIALLA (MAT-S044) Abbadia San Salvatore SI**

DATA	06/06/02	07/11/02	10/04/03	11/11/03	06/05/04	03/11/04	26/11/04	01/06/05	07/12/05	25/07/06	24/10/06	03/04/07
Temperatura °C	8,3	10,2	10,4	10,5	9,3		9,5	10	9	10,3	9,8	9,5
pH		7,26	7,08	6,75	6,8		6,64	6,49	6,79	6,6	6,6	6,7
Conducib. µS/cm	66	80	72,1	72,3	71,7		72	70	78	68	69,3	64,5
Pot. Redox mV							192	120	178	129		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	18,3	42,7	30,51	30,5	24,4		36,61	30,5	30	79,3	42,7	24,4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	0,5	< 0,5	0,57	< 0,5	< 0,5	<1	< 0,5	< 0,5	0,59	0,94	< 0,5	1
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02		< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
F <sup>-</sup> mg/l	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	< 0,2
Cl <sup>-</sup> mg/l	4,9	5	5,5	5,1	5,3	5	5,6	5,2	5,2	5,7	3,4	5,4
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	9,04	9,3	9,3	9,2	9,1	8,1	9,4	10,2	11	8,8	8,9	9,6
Na mg/l	4,48	4,6	4,7	4,7	4,8	4,5	4,8	7,6	4,5	4,4	4,7	4,6
K mg/l	2,74	2,3	2,8	2,6	2,7	2,6	3,3	4,7	3,3	2,7	2,4	2,8
Mg mg/l	1,53	1,6	1,8	1,4	1,8	1	1,7	2,7	1,4	1,5	1,9	1,8
Ca mg/l	2,56	5,4	5,1	5	5,6	17	4,7	7,9	4,9	5,1	6,8	6,9
Al µg/l							< 10	22	31	30,1	21	76
Sb µg/l	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	<1	< 5	< 5			<1	<0,5
As µg/l	32,5	32	30,2	30,5	25,5	28	27,5	35	26,5	28,9	30	30
Ba µg/l											1,9	
Be µg/l											0,55	<0,05
B µg/l						71					60	38
Cd µg/l							< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,05
Co µg/l											0,63	0,12
Cr tot. µg/l							< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	<0,5
Fe µg/l						120					129	133
Mn µg/l	7,2	6	8	3,8	2,7	6,4	2,56	12,4	4,2	3,9	4,6	5,7
Hg µg/l	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5		< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	<0,1
Ni µg/l	< 3	< 3	3	< 3	< 4		< 4	< 4	< 2	< 2	< 2	1,4
Pb µg/l							< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	<0,1
Cu µg/l							< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	1,4
Se µg/l						<2	< 0,5	< 0,5			2	<0,5
Tl µg/l												<0,5
V µg/l											1,9	2,1
Zn µg/l							< 100	< 100	< 100	< 100	5,9	<0,1

**POZZO ACQUA GIALLA (MAT-S044) Abbadia San Salvatore SI**

DATA	20/09/07	22/01/08	26/02/08	08/07/08	30/09/08	18/12/08	30/03/09	24/06/09	24/09/09	23/12/09	25/03/10
Temperatura °C	9,6	9,4	9,7	10,3		9,4	9,9	10,3	10,4	10,0	9,8
pH	7	6,9	7,0	6,7	6,6	6,5	6,6	6,8	6,7	6,6	6,6
Conducib. µS/cm	69,6	67	83,3	67	64	72	73	77	71	76	80
Pot. Redox mV	265		158	135		120	116	164	195	90	118
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	30,5	36,6	30,5	36,6	54,9	30	37	37	30	24	30
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l	< 0.1		< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	0,5	0,7	0,7	< 0.5	< 0.5	0,6	0,5	0,51	0,7	0,53	0,61
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
F <sup>-</sup> mg/l	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Cl <sup>-</sup> mg/l	5,2	5,5	5,1	5,5	5,5	6,3	7,2	5,4	5,9	5,2	6
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	9,5	8,7	8,4	9,6	9,8	8,8	9,4	9,3	10	9,4	9,1
Na mg/l	4,9	5	4,7	4,7	4,7	4,7	4,9	6,1	5,3	8,7	4,4
K mg/l	2,8	2,8	3,0	2,6	2,6	4,0	4,4	3,0	3,4	6,2	3,4
Mg mg/l	1,5	1,3	1,3	1,7	1,2	1,3	1,5	1,7	2,0	3,1	1,8
Ca mg/l	5,6	6	5,5	8,5	6,9	6,8	6,1	11	7,1	19	5,7
Al µg/l	22	20	25		22	23	16	14	40	158	16
Sb µg/l	<0.5	<0.5	<0.5		<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
As µg/l	26	28	25	18,6	29	28	26	25	30	154	26
Ba µg/l		0,7	28			1,2					
Be µg/l	0,06	0,1	0,06		<0.05	<0.05	0,06	0,06			
B µg/l	50	63	61		44	33	60	48	57	65	57
Cd µg/l	0,11	< 0.05	<0.05	< 0.5	<0.05	<0.05	<0.05	0,06	0,07	<0.05	<0.05
Co µg/l	0,12	0,11	0,1		<0.1	<0.5	<0.5	<0.5			
Cr tot. µg/l	0,94	< 0.5	0,5	< 1	<0.5	<0.5	0,57	<0.5	<0.5	2,3	<0.5
Fe µg/l	113	70	109		33	107					
Mn µg/l	5,4	5,4	6	7,3	2,4	6,9	3,9	6,2	3,7	5,7	3,5
Hg µg/l	< 0.5	< 0.5	< 0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Ni µg/l	0,89	2	0,8	< 2	<0.5	1,5	0,65	<0.5	1,6	<0.5	<0.5
Pb µg/l	0,27	0,5	0,2	< 2	<0.1	1,2	0,21	0,17	0,16	0,58	0,36
Cu µg/l	0,77	0,8	<0.5	< 2	<0.5	0,99	<0.5	0,65	<0.5	1,8	2,3
Se µg/l	0,69	0,5	<0.5		<0.5	1,4	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Tl µg/l	<0.1		<0.1					<0.1			
V µg/l	1,9	1,7	2		1,6	1,4	1,8	<0.1	2,1	7	2,4
Zn µg/l	5,2	7	4,3	< 100	3,7	8,9	282	<0.5	9,0	23,0	17,0

**POZZO PIAN DEI RENAI (MAT-P350) Abbadia San Salvatore SI**

DATA	31/07/02	24/01/03	10/04/03	11/11/03	06/05/04	03/11/04	26/11/04	01/06/05	07/12/05	25/07/06	24/10/06	03/04/07
Temperatura °C	8,5	10,8	10,7	10,7	9,3		9,8	10	9,7	10,4	10,2	9,9
pH	7,18	7,2	7,15	6,84	6,9		6,46	6,65	7,14	6,8	6,8	6,7
Conducib. µS/cm	104	103	101,7	99,4	100,8		98	94	106	96	102,6	97,1
Pot. Redox mV							125	56	98	15		175
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	30,5	36,6	36,61	42,7	36,6		73,22	42,7	48	36,6	48,8	42,7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l	< 0,05	0,24	< 0,1	< 0,1	< 0,1		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	1,1	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	<1	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,6	< 0,5
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02		< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
F <sup>-</sup> mg/l	<0,2	<0,2	0,234	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	< 0,2
Cl <sup>-</sup> mg/l	7	5,7	6,3	5,7	6	5,3	6,4	5,8	6	6,2	6,6	5,9
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	3,8	11,5	12,2	11,8	12	11,4	12,1	12	14,3	11,3	22,4	12,2
Na mg/l	5,2	5,8	6,1	5,9	5,7	5,5	6	9,1	5,7	5,6	6	6,2
K mg/l	3,1	1,6	2,2	1,8	1,9	1,7	2,4	2,8	2,5	2	1,8	1,9
Mg mg/l	2	3,2	3,7	3,1	3,4	2	3,5	4,9	2,9	3,1	3,9	2,9
Ca mg/l	7	7	7,2	6,9	7,5	19	7,2	10,7	6,8	7,1	11,5	7,3
Al µg/l							< 10	< 10	16	25,8	7,4	54
Sb µg/l	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	<1	< 5	< 5			0,5	<0,5
As µg/l	12	7,3	13	11,1	5,1	12	9,8	15,4	14	11	23	10,8
Ba µg/l											1	
Be µg/l											0,57	0,07
B µg/l						79					61	39
Cd µg/l							< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,07
Co µg/l											3,1	0,94
Cr tot. µg/l		< 1					< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	<0,5
Fe µg/l						1420					2959	1065
Mn µg/l		35	70	50,6	58	67	28,3	95,5	38	5	69	58
Hg µg/l	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5		< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	<0,1
Ni µg/l	< 3	< 3	< 3	< 3	2		2	2	< 2	5,2	7,4	1,9
Pb µg/l		< 2					< 2	< 2	< 2	< 2	2	0,19
Cu µg/l		< 2					< 2	< 2	6,7	6,6	7,2	3,9
Se µg/l						<2	< 0,5	< 0,5			2,6	<0,5
Tl µg/l												<0,5
V µg/l											0,25	0,2
Zn µg/l							< 100	< 100	< 100	< 100	39	24

**POZZO PIAN DEI RENAI (MAT-P350) Abbadia San Salvatore SI**

DATA	20/09/07	22/01/08	26/02/08	08/07/08	30/09/08	18/12/08	30/03/09	24/06/09	24/09/09	23/12/09	25/03/10
Temperatura °C	9,8	9,7	9,7	10,4		10,0	10,1	10,3	10,5	9,7	10,1
pH	6,6	7	7	6,7	6,9	6,6	6,8	6,7	6,7	7,0	6,5
Conducib. µS/cm	90	92,8	104,8	92	92	99	98	95	93	113	110
Pot. Redox mV			86	63		59	24	24	36	-16	12
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	30,5	42,7	54,9	42,7	42,7	43	79	49	30	43	42
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l	< 0,1		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
F <sup>-</sup> mg/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cl <sup>-</sup> mg/l	5,9	6,2	5,8	6,2	6,5	7,2	7,5	6,3	6,5	3,6	6,3
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	13	12,1	11,8	12	14	13	12	12	12	7,1	13
Na mg/l	5,8	6,2	5,8	6,0	6,1	6,3	6,2	8,0	6,3	6,7	5,6
K mg/l	1,8	2	2,0	1,7	1,8	3,1	3,1	2,1	2,4	2,5	1,9
Mg mg/l	3,3	3	3,0	3,5	2,8	2,9	3,2	3,5	3,4	3,8	3,4
Ca mg/l	7,1	7,9	7,3	10	10	9,1	9,0	10	14	10	6
Al µg/l	2,7	5,2	16		10	11	6,1	1,3	17	27	4,7
Sb µg/l	< 0,5	< 0,5	<0,5		<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
As µg/l	10	18	11,2	11,0	11,0	10,2	9,2	9,1	9,2	9,7	9,7
Ba µg/l		1	1,9								
Be µg/l	0,08	0,09	0,08		0,06	<0,05	<0,05	0,05			0,09
B µg/l	49	58	61		46	33	62	48	54	61	52
Cd µg/l	< 0,05	< 0,05	<0,05	< 0,5	<0,05	<0,05	<0,05	0,06	0,75	0,08	<0,05
Co µg/l	0,92	1,1	0,9		0,6	0,78	0,89	0,81			0,92
Cr tot. µg/l	< 0,5	< 0,5	0,7	< 1	<0,5		<0,5	<0,5	<0,5	0,77	<0,5
Fe µg/l	1445	1768	1153		532	1014					
Mn µg/l	53	58	59	42	55	61	56	57	50	66	66
Hg µg/l	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Ni µg/l	1,8	3,2	2,4	< 2	<0,5	1,8	1,8	0,5	3,4	<0,5	1,4
Pb µg/l	< 0,1	1,7	0,5	< 2	0,19	0,29	<0,1	0,20	0,34	0,55	0,27
Cu µg/l	< 0,5	3,5	2,3	< 2	1,2	0,91	<0,5	<0,5	1,3	4,7	0,56
Se µg/l	0,62	< 0,5	<0,5		<0,5	1,6	<0,5	0,73	<0,5	<0,5	<0,5
Tl µg/l	< 0,1		<0,1					<0,1			<0,1
V µg/l	0,10	< 0,05	0,16		<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,16
Zn µg/l	12	26	19	< 100	15	22	15	26	161	41	29

### SORGENTE GALLERIA DRENANTE (MAT-S050) Piancastagnaio SI

DATA	06/06/02	07/11/02	18/06/03	11/11/03	06/05/04	26/11/04	01/06/05	07/12/05	25/07/06	24/10/06	19/04/07
Temperatura °C		13,9	15	14,2	12,9	13,4	14,1	12,4	15,4	13,8	13,4
pH		7,08	7,44	6,63	6,8	7,15	6,91	7,12	6,8	6,7	6,7
Conducib. µS/cm	108	124	134,2	139,9	162,7	129	154	183	114,1	115,3	106,7
Pot. Redox mV						238	40	182	212		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	48,8	69,6	48,8	61,02	61,02	91,53	61	73	54,9	54,9	42,7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l	< 0.05		< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	2,2	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	3,7	5,3	6,1	2,7	8,9	5,3	5,2	9,4	3,3	4,1	4,3
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l	< 0.02		< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
F <sup>-</sup> mg/l	0,17	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	< 0.2
Cl <sup>-</sup> mg/l	7,25	8,3	9,2	7,4	10,1	9,2	10,3	9,6	8,1	9	8,4
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	6,7	7,8	8,1	5,3	13	8,5	9,8	13,7	6,9	8,1	7,4
Na mg/l	7,47	7,9	8	7,2	8,9	8,2	15,5	7,7	7,4	7,7	7,6
K mg/l	4,81	5,6	5,2	4,4	5,7	6,1	11	6,2	5,2	4,7	5,2
Mg mg/l	2,15	2,6	2,5	2	3,3	2,7	4,1	2,7	2,3	2,3	2,4
Ca mg/l	8,51	10,4	9,7	7,4	16,1	12,1	16,2	17,3	9	8,7	8,4
Al µg/l						< 10	128	30	25,4	17	27
Sb µg/l	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5			0,5	<0.5
As µg/l	7,5	8,7	7,4	7,2	9,2	7,7	14,4	7,8	8,3	9,8	7,1
Ba µg/l										2	22
Be µg/l										0,65	<0.05
B µg/l										70	55
Cd µg/l						< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	<0.05
Co µg/l										0,58	<0.1
Cr tot. µg/l						< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	<0.5
Fe µg/l										43	25
Mn µg/l	3,1	2,3	< 1	< 1	< 1	< 1	160,1	9	2,8	1,6	3
Hg µg/l	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Ni µg/l	< 3	< 3	< 3	< 3	< 4	< 4	< 4	< 2	< 2	3	<0.5
Pb µg/l			< 2			< 2	< 2	< 2	< 2	0,14	<0.1
Cu µg/l						< 2	< 2	11,8	< 2	3,6	<0.5
Se µg/l						< 0.5	< 0.5			1,7	0,8
Tl µg/l											<0.1
V µg/l										1,6	1,3
Zn µg/l						< 100	< 100	< 100	< 100	8,6	<0.1

### SORGENTE GALLERIA DRENANTE (MAT-S050) Piancastagnaio SI

DATA	20/09/07	22/01/08	26/02/08	08/07/08	30/09/08	18/12/08	30/03/09	24/06/09	24/09/09	23/12/09	25/03/10
Temperatura °C	13,4	13,1	13,0	14,5		13,1	13,7	14,3	14,5	13,3	15,7
pH	7,2	6,9	7,0	7	6,9	7,1	7,0	7,1	7,4	7,3	7,1
Conducib. µS/cm	127,7	116,6	131,1	136	123	230	143	131	131	158	158
Pot. Redox mV	270		224	242		163	189	185	187	143	174
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	48,8	54,9	48,8	54,9	54,9	104	61	55	55	37	49
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l	< 0.1		< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	3,9	5	4,8	1,3	5,6	10	7,1	5,4	4,5	8,4	5,4
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0,08	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
F <sup>-</sup> mg/l	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Cl <sup>-</sup> mg/l	8,1	9,3	9,5	11	9,7	11	11	9,6	9,2	8,1	10
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	8,5	8,2	7,6	9,2	9,1	19	12	9,6	9,4	10	11
Na mg/l	8,6	8,2	7,9	8,7	8,4	8,2	9	11	8,3	8,7	7,7
K mg/l	5,7	5,2	6,6	5,9	5,1	7,3	5,7	6,1	6,6	6,2	5,9
Mg mg/l	2,4	2,2	2,2	2,4	2,1	2,9	2,9	2,9	2,7	3,1	2,8
Ca mg/l	11,6	9,8	7,9	13	12	34	14	15	13	19	12
Al µg/l	7,9	13	9		11	43	4,4	7,9	9,1	21	17
Sb µg/l	< 0.5	< 0.5	< 0.5		< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
As µg/l	7,2	6,4	8,1	7,4	7,0	6,2	7,4	7,3	8,0	6,9	7,3
Ba µg/l		1,6	2			14					
Be µg/l	0,12	0,09	0,13		0,11	0,11	0,13	0,15			
B µg/l	67	64	79		58	50	79	67	71	78	73
Cd µg/l	0,05	< 0.05	0,17	< 0.5	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	1,6	0,08	0,15
Co µg/l	< 0.1	< 0.05	< 0.1		< 0.1	< 0.5	< 0.5	< 0.5			
Cr tot. µg/l	< 0.5	< 0.5	1,3	< 1	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Fe µg/l	7,6	10	15		< 0.5	63					
Mn µg/l	1,2	0,6	0,8	< 1	< 0.1	10	0,2	1,4	0,62	2,5	1,4
Hg µg/l	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Ni µg/l	< 0.5	< 0.5	1	< 2	< 0.5	1,1	< 0.5	< 0.5	1,8	< 0.5	< 0.5
Pb µg/l	< 0.1	2,6	0,15	< 2	< 0.1	1,3	< 0.1	0,25	0,62	0,38	0,58
Cu µg/l	3,7	1,8	10	< 2	8,1	2,0	< 0.5	0,7	0,97	4,10	1,30
Se µg/l	< 0.5	< 0.5	0,5		2,0	2,0	< 0.5	< 0.5	< 0.5	0,99	1,4
Tl µg/l	0,10		0,13					0,13			
V µg/l	1,4	0,7	1,4		0,87	0,97	1,1	< 0.1	1,5	1,8	1,7
Zn µg/l	4,0	3,3	5,0	< 100	2,9	8,0	19,0	15,0	49,0	68,0	35,0

### SORGENTE VENA VECCHIA (MAT-S049) Piancastagnaio SI

DATA	07/11/02	18/06/03	11/11/03	06/05/04	26/11/04	01/06/05	07/12/05	25/07/06	24/10/06	19/04/07	20/09/07
Temperatura °C	13,8	14,3	14,1	12,9	13,2	13,5	13	14,1	13,5	13,1	13,8
pH	6,85	7,35	6,65	6,9	6,88	6,78	7,12	6,8	6,9	6,8	7,0
Conducib. µS/cm	99	110,8	105,8	108,5	104	103	119	102,8	101,3	93,8	112,6
Pot. Redox mV					223	103	191	181			275
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	79,3	54,9	48,8	36,6	54,92	48,8	48	42,7	54,9	36,6	54,9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l	0,025	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	2,3	2,7	6,8	3,1	2,1	2,7	3,3	2,1	0,25	2,5	2,6
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
F <sup>-</sup> mg/l	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0,2	<0.2	<0.2	<0.2	< 0.2	<0.2
Cl <sup>-</sup> mg/l	7,3	8,4	8,6	8	7,1	7,5	8,9	7,7	4,8	7,6	7,7
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	5,1	6,2	8,9	6,2	4,9	6,1	7,4	5,2	3	5,4	8,2
Na mg/l	7	7,5	8,2	7,5	2,9	11	7,2	7	7	6,9	8,6
K mg/l	4,9	4,3	5,2	4,6	2,3	7,7	5,6	4,8	4,2	4,5	5,4
Mg mg/l	2,1	2,5	2,5	2,4	0,9	3,6	2	2,1	2,1	2,2	2,6
Ca mg/l	7,3	12,1	10,9	8,1	3	11,6	7,6	7,6	7,9	7,7	12,6
Al µg/l					< 10	< 10	94	14,4	2,5	16	2,9
Sb µg/l	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5			0,5	<0.5	<0.5
As µg/l	7,8	6,7	6,7	8,9	7	11,5	9	7,8	9,6	7,0	6,8
Ba µg/l									0,64	14	
Be µg/l									0,14	0,06	0,12
B µg/l									70	52	62
Cd µg/l					<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.05	< 0.05
Co µg/l									0,56	<0.1	< 0.1
Cr tot. µg/l					< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	<0.5	< 0.5
Fe µg/l									9,9	8,2	1,9
Mn µg/l	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2	< 1	5,1	1,2	0,5	0,22
Hg µg/l	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 2	< 0.5	< 0.5
Ni µg/l	5,6	4,5	< 3	< 4	< 4	< 4	< 2	< 2	< 2	<0.5	< 0.5
Pb µg/l		< 2			< 2	< 2	< 2	< 2	0,05	<0.1	< 0.1
Cu µg/l					< 2	< 2	12,2	2,8	1	1,7	< 0.5
Se µg/l					< 0.5	< 0.5			1,05	0,8	< 0.5
Tl µg/l										<0.1	< 0.1
V µg/l									1,1	1,3	1,2
Zn µg/l					< 100	< 100	< 100	< 100	2,7	105	< 0.5

### SORGENTE VENA VECCHIA (MAT-S049) Piancastagnaio SI

DATA	22/01/08	26/02/08	08/07/08	30/09/08	18/12/08	30/03/09	24/06/09	24/09/09	23/12/09	25/03/10
Temperatura °C	12,7	13,1	14,9		12,6	13,8	13,9	14,1	13,2	13,5
pH	6,9	7,0	7,0	6,9	6,8	6,9	7,0	6,9	7,0	6,7
Conducib. µS/cm	97,9	109	101	98	116	105	112	104	119	130
Pot. Redox mV		261	238		172	197	232	131	145	193
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	48,8	61,02	48,8	61,02	116	55	55	37	37	42
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	3,2	2,6	0,6	2,5	3,2	3,3	3,1	2,6	2,5	2,8
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
F <sup>-</sup> mg/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cl <sup>-</sup> mg/l	7,7	7,4	7,9	8,1	8,1	8,6	8,7	8,1	8,0	9,4
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	5,8	5,3	5,5	6	7,2	6,8	6,5	6,2	6,5	7,3
Na mg/l	7,5	7,1	7,1	7,7	7,9	7,9	10	7,6	8,4	7,1
K mg/l	4,7	5,0	4,3	4,4	4,8	4,7	5,9	5,8	5,7	6,2
Mg mg/l	1,8	1,9	2,2	1,7	1,9	2,2	2,6	2,4	2,6	2,5
Ca mg/l	8	8	11	9,8	10	9,4	12	9,5	10	8,7
Al µg/l	3,0	23		10,0	8,6	1,0	2,8	14,0	17,0	7,2
Sb µg/l	<0,5	<0,5		<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
As µg/l	7,7	7,7	6,9	6,9	6,5	6,7	6,6	8,3	7,6	7,5
Ba µg/l	0,7	0,8			0,92					
Be µg/l	0,16	0,3		0,14	0,09	0,11	0,06			0,16
B µg/l	76	88		58	41	75	60	67	81	68
Cd µg/l	< 0,05	<0,05	<0,5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,13	0,07	<0,05
Co µg/l	< 0,05	<0,1		<0,1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cr tot. µg/l	< 0,5	<0,5	< 1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,7	<0,5
Fe µg/l	9,1	40		<0,5	<0,5					
Mn µg/l	0,4	0,6	< 1	<0,1	<0,1	<0,1	0,38	<0,1	0,54	0,39
Hg µg/l	< 0,5	< 0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Ni µg/l	< 0,5	<0,5	< 2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,1	<0,5	<0,5
Pb µg/l	0,2	0,2	< 2	0,18	< 0,1	< 0,1	0,15	0,22	0,23	0,1
Cu µg/l	0,7	<0,5	< 2	0,58	0,50	<0,5	<0,5	0,56	12	0,76
Se µg/l	0,7	<0,5		<0,5	1,3	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Tl µg/l		<0,1					<0,1			<0,1
V µg/l	1,1	1,1		0,74	0,42	0,84	<0,1	2,2	1,7	1,3
Zn µg/l	3,0	3,6	< 100	2,2	0,59	< 0,5	< 0,5	5,6	30	<0,5

### SORGENTE ERMICCILO (MAT- S045) Castiglion d'Orcia SI

DATA	31/07/02	24/01/03	10/04/03	11/11/03	06/05/04	03/11/04	26/11/04	01/06/05	07/12/05	25/07/06	24/10/06	03/04/07
Temperatura °C	8,8	8,7	8,8	8,9	7,8		7,8	8,3	7,8	8,8	8,1	7,8
pH	7,66	7,4	7,69	6,91	7,3		6,82	6,76	7,14	7,2	6,9	6,9
Conducib. µS/cm	95	79	93	95,3	87,8		85	84	102	87,4	83,1	84,1
Pot. Redox mV							238	40	182	212		311
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	36,6	36,6	30,51	48,8	42,7		51,87	42,7	42	42,7	54,9	48,8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l	< 0,05	0,22	< 0,1	< 0,1	< 0,1		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	< 0,5	0,92	< 0,5	0,95	1	1,2	0,8	0,95	1,2	1,2	1,1	1
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02		< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
F <sup>-</sup> mg/l	0,094	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	< 0,2
Cl <sup>-</sup> mg/l	6,9	6,1	5,4	6,1	6,5	5,8	6,9	6,4	6,7	6,8	7,1	6,6
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	12,7	4,1	9,3	3,5	4,9	3,4	3,7	3,8	4,6	3	4,6	3,5
Na mg/l	5,6	5,6	5,4	5,7	5,7	5,3	5,7	8,5	5,4	5,4	5,7	5,8
K mg/l	1,8	3	3,2	3,2	3,3	3	3,7	5,6	4,3	3,4	2,9	3,3
Mg mg/l	3,3	2,1	2,1	1,9	2,3	1,5	2,2	3,2	1,9	1,9	2,2	1,9
Ca mg/l	7,6	6,8	8,6	6,6	7,7	14,3	6,9	10,4	6,8	8	14,6	8,6
Al µg/l							< 10	26	13	< 10	11	56
Sb µg/l	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	<1	< 5	< 5			<1	<0,5
As µg/l	< 4	< 4	5	< 4	12	6,4	4,4	7	5,1	4,4	5,5	4,6
Ba µg/l											<1	
Be µg/l											0,54	<0,05
B µg/l						70					62	39
Cd µg/l							< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	<0,05
Co µg/l											0,72	<0,1
Cr tot. µg/l		< 1					< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	<0,5
Fe µg/l						200					154	44
Mn µg/l		1,8	0,007	< 1	< 1	4,5	1,84	3,4	< 1	< 1		0,63
Hg µg/l	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5		< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	<0,1
Ni µg/l	< 3	< 3	< 3	< 3	< 4		< 4	< 4	< 2	< 2	< 2	<0,5
Pb µg/l		< 2					< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	<0,1
Cu µg/l		< 2					5	< 2	< 2	< 2	2,2	<0,5
Se µg/l						5	< 0,5	< 0,5			0,65	<0,5
Tl µg/l												<0,5
V µg/l											0,25	0,8
Zn µg/l							< 100	< 100	< 100	< 100	9,8	<0,1

### SORGENTE ERMICCILO (MAT- S045) Castiglion d'Orcia SI

DATA	20/09/07	22/01/08	26/02/08	08/07/08	30/09/08	18/12/08	30/03/09	24/06/09	24/09/09	23/12/09	25/03/10
Temperatura °C	7,8	7,9	7,8	8,5	8,0	9,3	8,2	8,2	8,3	8,5	8,5
pH	6,7	7,2	6,9	7,1	6,9	6,9	6,8	7,1	6,9	7,0	7,0
Conducib. µS/cm	91,9	91,6	92,2	87	83	81	95	92	90	98	102
Pot. Redox mV			245	150	200	176	171	213	234	156	88
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	42,7	48,8	54,9	42,7	48,8	43	73	49	37	43	42
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l	< 0.1		< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	1,1	1,2	1,3	< 0.5	0,6	1,3	1,0	1,1	1,2	1,1	1,1
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
F <sup>-</sup> mg/l	<0.2	<0.2	<0.2	< 0.2	0,8	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Cl <sup>-</sup> mg/l	6,5	6,9	6,4	7,5	10	6,4	8,4	7,8	8,9	6,9	8,3
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	3,9	4,8	3,8	4,2	26	5,0	3,8	4,0	3,7	4,5	3,6
Na mg/l	5,3	5,7	5,6	5,7	6,1	5,6	5,8	8,0	6,3	6,4	5,2
K mg/l	3,2	3,3	3,5	4,1	3,7	3,0	4,7	4,5	5,8	3,6	4,7
Mg mg/l	2	1,8	1,9	2,2	1,8	1,7	1,9	2,2	2,2	2,5	2,3
Ca mg/l	7,1	8,5	7,9	10	9,9	11	7,9	10	8,2	10	7,5
Al µg/l	5,0	8,9	10		10	11	0,95	2,0	12	20	4,9
Sb µg/l	< 0.5	< 0.5	<0.5		<0.5	<0.5	<0.5	0,67	<0.5	<0.5	<0.5
As µg/l	3,9	4,3	4,8	4,2	3,9	4,2	4,2	4,4	5,0	4,5	4,4
Ba µg/l		0,5	0,9								
Be µg/l	0,06	0,04	0,05		<0.05	<0.05	0,06	<0.05			<0.05
B µg/l	56	62	66		51	38	65	55	59	59	57
Cd µg/l	< 0.05	< 0.05	<0.05	< 0.5	<0.05	<0.05	0,25	0,13	0,07	<0.05	<0.05
Co µg/l	< 0.1	< 0.05	<0.1		<0.1	<0.5	<0.5	<0.5			<0.5
Cr tot. µg/l	0,66	0,5	0,7	< 1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0,88	<0.5
Fe µg/l	5,6	7,5	12		<0.5	15					
Mn µg/l	0,64	0,8	0,6	1,4	0,25	0,77	<0.1	0,76	<0.1	0,49	0,49
Hg µg/l	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Ni µg/l	< 0.5	0,5	<0.5	< 2	0,33	<0.5	<0.5	<0.5	2,5	<0.5	<0.5
Pb µg/l	0,12	0,4	0,6	< 2	0,76	0,1	0,13	0,38	0,22	0,49	0,1
Cu µg/l	0,61	1,9	0,5	< 2	0,76	0,63	<0.5	0,60	0,63	5,3	0,52
Se µg/l	1,1	< 0.5	<0.5		1,6	2,7	0,94	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Tl µg/l	< 0.1		<0.1					<0.1			<0.1
V µg/l	0,62	0,5	0,8		0,35	<0.1	0,33	<0.1	0,86	0,96	0,82
Zn µg/l	3,6	10	3	< 100	3,5	1,3	<0.5	<0.5	4,3	32	16