

Studio Statistico dei Dati Idrochimici di Solfati e Manganese

Sito Snowstorm di Termoli

Dicembre 2015

www.erm.com

ERM sede di Milano

Via San Gregorio, 38
I-20124 Milano
T: +39 0267440.1
F: +39 0267078382

www.erm.com/italy

Snowstorm srl

Studio Statistico dei Dati
Idrochimici di Solfati e
Manganese: *Sito Snowstorm
di Termoli*

ERM sede di Milano

Via San Gregorio, 38
I-20124 Milano
T: +39 0267440.1
F: +39 0267078382

www.erm.com/italy



Snowstorm srl

Studio Statistico dei Dati
Idrochimici di Solfati e Manganese:
Sito Snowstorm di Termoli

2 dicembre 2015

Rif. 0299632

Preparato da: Michele Remonti

Questo documento è stato preparato da Environmental Resources Management, il nome commerciale di ERM Italia S.p.A., con la necessaria competenza, attenzione e diligenza secondo i termini del contratto stipulato con il Cliente e le nostre condizioni generali di fornitura, utilizzando le risorse concordate.

ERM Italia declina ogni responsabilità verso il Cliente o verso terzi per ogni questione non attinente a quanto sopra esposto.

Questo documento è riservato al Cliente. ERM Italia non si assume alcuna responsabilità nei confronti di terzi che vengano a conoscenza di questo documento o di parte di esso.

Alessandro Battaglia
Partner

Luca Vignali
Project Manager

INDICE

<i>1</i>	<i>INTRODUZIONE</i>	<i>1</i>
<i>1.1</i>	<i>PREMESSA</i>	<i>1</i>
<i>1.2</i>	<i>SCOPO DEL LAVORO</i>	<i>1</i>
<i>1.3</i>	<i>DOCUMENTAZIONE CONSULTATA</i>	<i>1</i>
<i>2</i>	<i>LA PRESENZA DI MANGANESE E SOLFATI COME VALORE DI FONDO NELLA PIANA DEL BASSO BIFERNO</i>	<i>3</i>
<i>2.1</i>	<i>LO STUDIO DI ARPA MOLISE</i>	<i>3</i>
<i>2.2</i>	<i>L'ATLANTE GEOCHIMICO EUROPEO</i>	<i>4</i>
<i>3</i>	<i>ANALISI STATISTICA DEI DATI IDROCHIMICI</i>	<i>7</i>
<i>3.1</i>	<i>DATA-SET SNOWSTORM</i>	<i>7</i>
<i>3.2</i>	<i>DATA-SET RAPPRESENTATIVO DELLA POPOLAZIONE DI FONDO NATURALE E CONFRONTO CON IL DATA-SET SNOWSTORM</i>	<i>14</i>
<i>4</i>	<i>CONCLUSIONI</i>	<i>30</i>

ALLEGATI

ALLEGATO A - FIGURE

ALLEGATO B - TABULATI SOFTWARE PROUCL

1 INTRODUZIONE

1.1 PREMESSA

A seguito del monitoraggio idrochimico della falda sottostante il sito *Snowstorm S.r.l.* di Termoli (CB), condotto tra il 2013 e il 2015, è emersa la presenza di superamenti delle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) previste dal D.Lgs. 152/06 in acqua di falda per alcuni parametri.

In particolare, sono emersi, in modo distribuito sul sito, superamenti delle rispettive CSC per i parametri Manganese e Solfati. Il presente documento approfondisce la situazione relativa ai parametri Manganese e Solfati, per i quali è nota da tempo la presenza in falda a Termoli di un fondo naturale con concentrazioni superiori alle CSC a causa delle caratteristiche geologiche dell'area, sulla base di uno studio eseguito da Arpa Molise nel 2013 ⁽¹⁾.

1.2 SCOPO DEL LAVORO

Lo scopo del lavoro è l'esecuzione di un'analisi statistica e idrochimica per confrontare le concentrazioni di Manganese e Solfati presenti in falda al di sotto del sito *Snowstorm* con quelle riscontrate presso altri punti di monitoraggio ubicati nel territorio di Termoli e utilizzati da Arpa per la valutazione del fondo naturale di queste sostanze, in modo da verificare se le concentrazioni riscontrate presso il sito siano o meno ascrivibili a cause naturali e confrontabili con i valori di fondo noti. In caso contrario, verrà eseguito un confronto tra le concentrazioni presenti presso i piezometri di monte al sito con quelli presenti lungo il settore di valle, in modo da verificare se esistono incrementi di concentrazione al di sotto del sito *Snowstorm*.

1.3 DOCUMENTAZIONE CONSULTATA

Per la realizzazione dello studio è stata consultata la seguente documentazione:

1. Dati analitici relativi alle campagne di marzo 2013, luglio 2013 e luglio 2015 eseguite presso il sito *Snowstorm* (ERM);
2. Foregs, 2005. *Geochemical Atlas of Europe*;
3. Arpa Molise, novembre 2013. *Caratterizzazione idrogeologica ed idrochimica della Piana del Basso Biferno*;
4. Dati idrochimici trasmessi da Arpa Molise relativi al data-set derivante dal monitoraggio della falda nell'area di Termoli, relativo al periodo

(1) Arpa Molise, novembre 2013. *Caratterizzazione idrogeologica ed idrochimica della Piana del Basso Biferno*.

marzo 2004-luglio 2014 e in parte utilizzato per la redazione dello studio
Arpa citato.

2.1

LO STUDIO DI ARPA MOLISE

Il documento “Caratterizzazione idrogeologica ed idrochimica della Piana del Basso Biferno” prodotto da Arpa Molise a novembre 2013 chiarisce le caratteristiche della presenza di Manganese e Solfati nelle acque di falda sottostanti la piana del Basso Biferno.

In particolare, dopo un inquadramento geologico ed idrogeologico dell’area, vengono presentati i valori di concentrazione di Manganese e Solfati nelle acque di falda dell’area, valutate sulla base dei risultati analitici relativi alle acque campionate periodicamente presso 11 punti di misura nel periodo 2004-2013, per un totale di oltre 300 misure di concentrazione disponibili per ciascun parametro.

Nel documento si riportano le caratteristiche statistiche delle popolazioni di dati idrochimici analizzati, che vengono riassunti nella seguente *Figura 2.1*, tratta dal documento Arpa.

Figura 2.1 Caratteristiche statistiche del data-set analizzato da Arpa Molise

	Periodo n° campioni	Valore Medio	Valore Max.	Valore Min.	Step 1,5*(90°p- 25°p)	Valore 25° percentile	Valore 90° percentile	Valore Soglia	Valore Soglia D.Lgs 152/2006*
Solfati SO ₄ ²⁻ (mg/L)	8 annualità ----- 319	376	4405	1	996	79	723	685	250
Manganese Mn (µg/L)	6 annualità ----- 379	57	824	1	144	10	106	105	50

* Tabella 2, Allegato 4 al Titolo V del D.Lgs 152/2006.

FONTE: Arpa Molise, 2013, pag. 16

Secondo lo studio Arpa, le acque di falda nell’area del Basso Biferno presentano delle concentrazioni medie di Manganese e Solfati con valori massimi superiori di oltre un ordine di grandezza rispetto alle CSC (824 µg/l di Manganese contro una CSC di 50 µg/l e 4.405 mg/l di Solfati contro una CSC di 250 mg/l).

Arpa identifica dei “valori soglia” per Manganese e Solfati, calcolati utilizzando la metodologia statistica riportata nelle linee guida ISPRA per il calcolo dei valori di fondo in acque di falda ⁽¹⁾. In particolare, dal documento Arpa emerge che la definizione di questi valori soglia è stata effettuata

(1) ISPRA, aprile 2009. Definizione dei valori di fondo per le sostanze inorganiche nelle acque sotterranee.

analizzando le curve cumulative di frequenza di Manganese e Solfati, identificando i “*gap o salti, ovvero variazioni di pendenza della curva*”. I valori soglia identificati da Arpa per Manganese e Solfati, corrispondenti ai rispettivi valori di fondo naturale, sono rispettivamente **105 µg/l** e **685 mg/l**.

Le concentrazioni di Manganese e Solfati riscontrate vengono messe in relazione con la composizione mineralogica dei depositi che costituiscono l’acquifero nell’area di studio, caratterizzato dalla presenza di depositi olistolitici di Solfato di Calcio (da cui la presenza di Solfati) in ambienti con bassi valori di concentrazione di ossigeno disciolto, che favoriscono la solubilizzazione dei sali di Manganese contenuti nella frazione argillosa dei terreni. I dati pubblicati evidenziano quindi che la presenza di Manganese e Solfati è dovuta a cause naturali di tipo geologico e idrochimico indipendenti.

Nella relazione di Arpa è indicata l’opportunità di verificare annualmente l’elaborazione proposta. ERM ha richiesto ad Arpa la trasmissione dei dati analitici aggiornati relativi alla piana del Basso Biferno, al fine di confrontarli con i risultati dei monitoraggi effettuati presso il sito Snowstorm di Termoli. I dati trasmessi da Arpa, che verranno descritti estesamente nel *Paragrafo 3.2.*, sono relativi a circa 50 punti di monitoraggio (contro gli 11 utilizzati da Arpa per al redazione dello studio) e sono aggiornati a luglio 2014.

2.2

L’ATLANTE GEOCHIMICO EUROPEO

Il documento “*Geochemical Atlas of Europe*” prodotto da Foregs (*Forum of European Geological Surveys*) nel 2005 presenta le mappe con la distribuzione ambientale di numerose sostanze inorganiche in diverse matrici ambientali in Europa.

Le mappe relative alla distribuzione del parametro Manganese nei sedimenti alluvionali, nei terreni profondi e nei top soil sono riprodotte in stralcio nelle seguenti figure (non sono disponibili invece le mappe relative alle acque di falda per il Manganese e per i Solfati nelle varie matrici ambientali). L’area di Termoli è evidenziata da un quadratino rosso.

Le mappe relative alla distribuzione di Manganese sia nei sedimenti alluvionali che nei terreni indica che l’area di Termoli è caratterizzata da un evidente arricchimento di questo metallo.

Figura 2.2 *Distribuzione del Manganese nei sedimenti alluvionali*

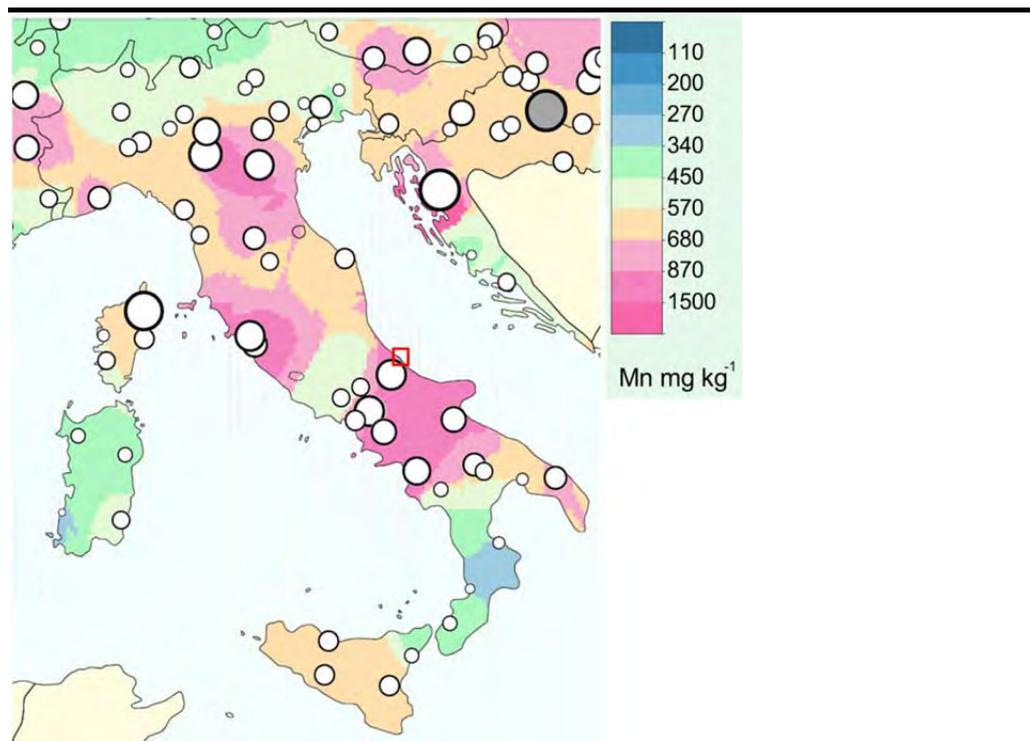


Figura 2.3 *Distribuzione del Manganese nei terreni*

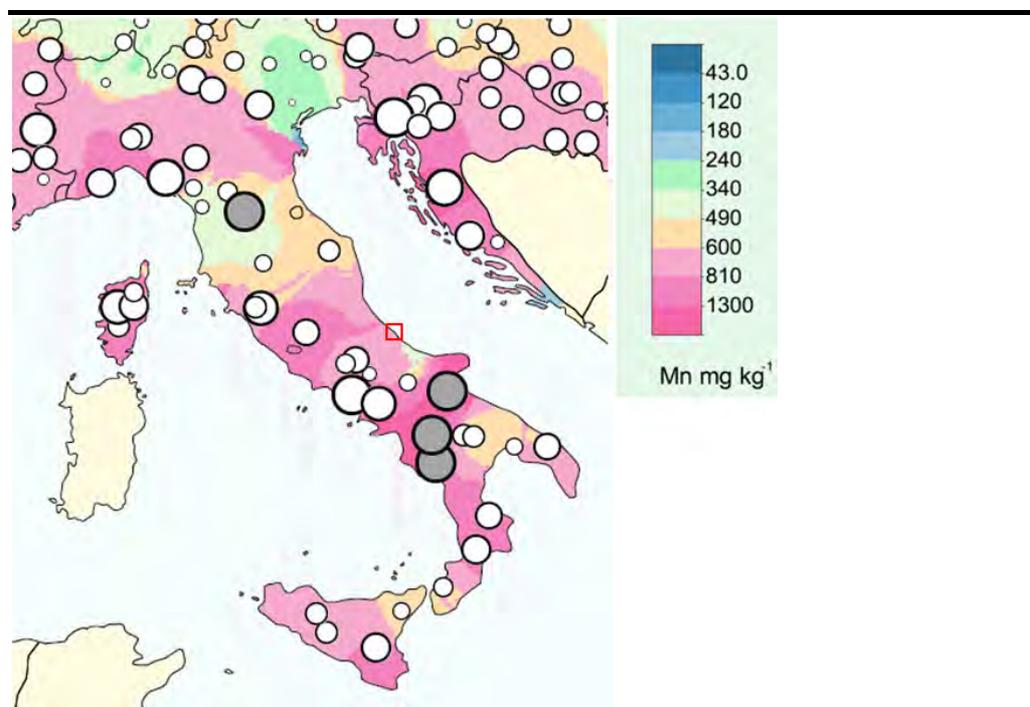
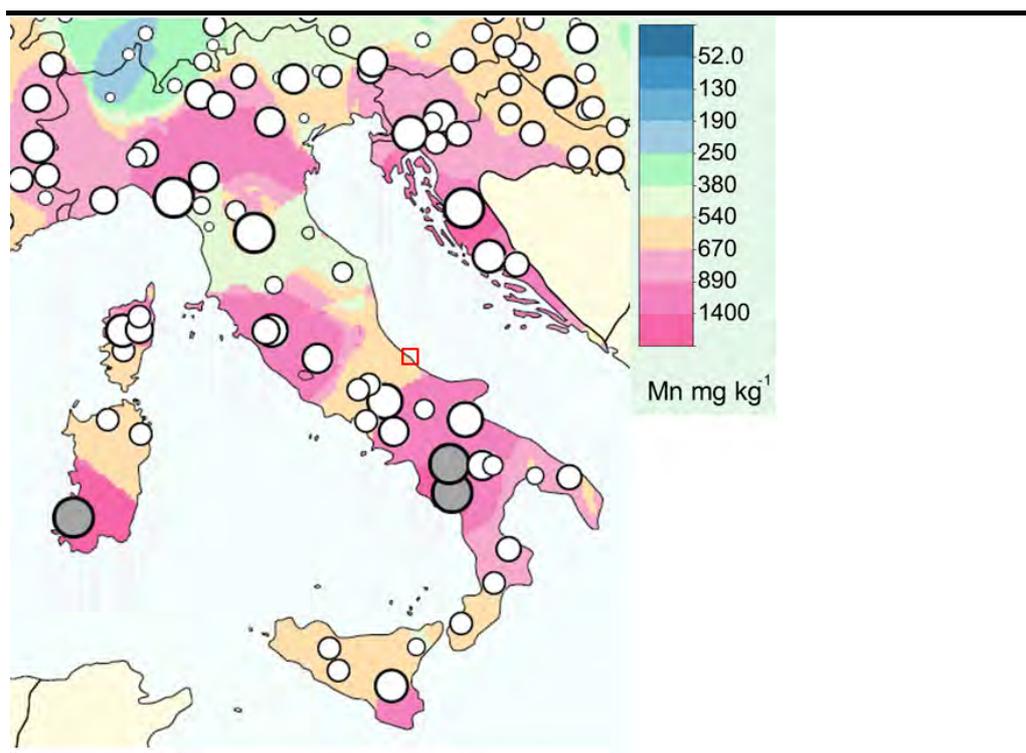


Figura 2.4 Distribuzione del Manganese nei top-soil



Secondo i dati riportati nella pubblicazione, l'area di Termoli si trova in una delle zone con il maggiore arricchimento di Manganese in Italia, con concentrazioni comprese tra 680 e 870 mg/Kg nella matrice sedimenti fluviali , tra 600 e 810 mg/Kg nei terreni profondi e tra 540 e 670 mg/Kg nei top soil. Ciò dovrebbe ragionevolmente corrispondere ad un arricchimento anche nelle acque sotterranee, seppur questo dipenda chiaramente dalle condizioni idrochimiche specifiche del sito, in particolare dal pH e dal potenziale redox delle acque di falda.

I dati dell'Atlante Geochimico Europeo forniscono quindi una conferma indiretta in merito all'arricchimento in Manganese nell'area di Termoli, ad ulteriore supporto alle informazioni, sicuramente più di dettaglio, riportate nella pubblicazione Arpa.

3.1 DATA-SET SNOWSTORM

Le valutazioni statistiche sono state condotte mediante l'analisi dei dati derivanti da tre campagne di campionamento delle acque di falda eseguite presso gli 8 piezometri presenti nel sito *Snowstorm* di Termoli a marzo 2013, luglio 2013 e luglio 2015.

I dati utilizzati per le valutazioni statistiche, riassunti nelle seguenti *Tabella 3.1* *Tabella 3.2*, comprendono i risultati analitici dei parametri Manganese e Solfati, ottenuti mediante il conferimento dei campioni al laboratorio *Theolab* di Volpiano, fornitore qualificato di ERM, e l'analisi chimica mediante metodiche rispondenti ai criteri stabiliti dal D.Lgs. 152/06 e certificate dall'organismo di certificazione *Accredia*. Le *Figure 1* e *2* dell'*Allegato A* riportano graficamente le concentrazioni di Manganese e Solfati mediante la rappresentazione di cerchi aventi diametro proporzionale alle concentrazioni rilevate.

Sono stati inoltre analizzati i dati relativi ai principali parametri idrochimici misurati in campo mediante sonda multiparametrica, vale a dire Ossigeno Disciolto, Temperatura, Potenziale Redox e Conducibilità Elettrica, al fine di identificare eventuali relazioni tra il valore di questi parametri e le concentrazioni di Manganese e Solfati.

Tabella 3.1 *Dati sito-specifici parametri Manganese e Solfati*

<i>Punto di misura</i>	<i>Data</i>	<i>Manganese ($\mu\text{g/l}$)</i> <i>CSC= 50 $\mu\text{g/l}$</i>	<i>Solfati (mg/l)</i> <i>CSC= 250 mg/l</i>
MW01	20/03/2013	629	71
MW02	20/03/2013	950	250
MW03	20/03/2013	2297	109
MW04	20/03/2013	1599	93
MW05	20/03/2013	2196	260
MW06	20/03/2013	364	74
MW07	20/03/2013	1888	230
MW08	20/03/2013	919	103
MW06	17/07/2013	3090	849
MW08	17/07/2013	1100	85,6
MW01	17/07/2013	657	69,8
MW07	17/07/2013	1290	78,8
MW04	17/07/2013	1770	82,8
MW02	17/07/2013	1360	66,2
MW03	17/07/2013	2570	186
MW05	17/07/2013	2370	282
MW01	28/07/2015	658	68,6
MW02	28/07/2015	1450	74
MW03	28/07/2015	2700	146
MW04	28/07/2015	1960	86,9
MW05	28/07/2015	2400	268
MW06	28/07/2015	3080	776
MW07	28/07/2015	2550	179
MW08	28/07/2015	1250	68,9

NOTA: in grassetto sono evidenziati i superamenti rispetto alle CSC.

Tabella 3.2 *Dati idrochimici sito-specifici*

<i>Punto di misura</i>	<i>Data</i>	<i>Concentrazione di Ossigeno Disciolto (mg/l)</i>	<i>Conducibilità Elettrica (µS/cm)</i>	<i>Potenziale Redox (mV)</i>	<i>pH</i>	<i>T (°C)</i>
MW01	mar-13	4,72	1.182	108,0	7,16	18,1
MW02	mar-13	4,75	1.165	68,7	7,19	16,9
MW03	mar-13	3,50	2.401	55,6	6,93	20,0
MW04	mar-13	3,75	1.378	88,5	7,20	18,2
MW05	mar-13	1,20	4.060	-51,0	7,00	19,4
MW06	mar-13	1,20	6.043	-15,0	6,92	17,9
MW07	mar-13	4,37	2.775	86,2	6,90	18,7
MW08	mar-13	4,70	1.654	121,0	7,13	17,5
MW01	lug-13	2,00	1.017	210,0	6,90	18,2
MW02	lug-13	2,30	1.053	194,0	6,96	17,4
MW03	lug-13	2,10	2.676	108,0	6,68	20,0
MW04	lug-13	1,50	1.222	163,0	6,91	18,3
MW05	lug-13	1,90	3.371	158,0	6,73	19,3
MW06	lug-13	1,50	5.100	115,0	6,63	17,9
MW07	lug-13	1,70	2.060	156,5	6,84	19,4
MW08	lug-13	1,50	1.530	154,0	6,80	18,0
MW01	lug-15	0,51	947	259,0	6,99	18,0
MW02	lug-15	0,57	1.074	247,0	7,01	17,8
MW03	lug-15	0,54	2.698	252,0	6,88	19,7
MW04	lug-15	0,56	1.247	221,0	7,01	18,3
MW05	lug-15	0,62	3.238	223,0	6,92	19,2
MW06	lug-15	0,58	4.797	261,0	6,97	18,3
MW07	lug-15	0,63	2.375	266,0	7,06	19,6
MW08	lug-15	0,50	1.656	221,0	7,02	18,0

3.1.1 *Statistiche descrittive*

L'analisi statistica dei dati disponibili è stata eseguita calcolando innanzitutto il valore di alcuni indicatori statistici di base relativamente ai parametri Manganese e Solfati: minimo, massimo, media, mediana, deviazione standard, in modo da fornire una prima descrizione semplificata delle caratteristiche della distribuzione dei campioni statistici rappresentativi del sito. Il valore dei parametri è riassunto nella seguente tabella.

Tabella 3.3 *Parametri statistici di base delle popolazioni di Manganese e Solfati*

<i>Parametro</i>	<i>Manganese (µg/l)</i>	<i>Solfati (mg/l)</i>
Valore minimo	364	66,2
Valore massimo	3.090	849,0
Media	1.712,4	189,9
Mediana	1.684,5	98,0
Deviazione Standard	811,8	205,7

3.1.2

Grafici bivariati

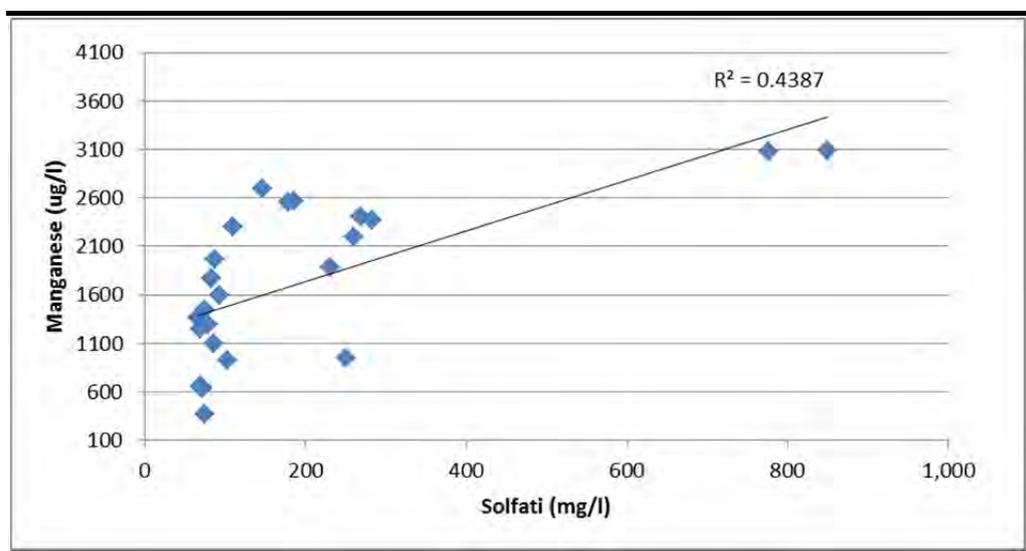
L'analisi è proseguita mediante la realizzazione di una serie di grafici bivariati, aventi lo scopo di evidenziare eventuali relazioni tra i dati dei vari parametri idrochimici, illustrati nelle figure seguenti.

Le concentrazioni dei parametri Manganese e Solfati appaiono leggermente correlate (indice di correlazione, $r^2= 0,44$), come evidenziato nella seguente *Figura 3.1*, da cui emerge che le concentrazioni maggiori di Solfati si hanno nei campioni caratterizzati dalle concentrazioni maggiori di Manganese e, al contrario, le concentrazioni minori di Solfati si hanno nei campioni caratterizzati dalle concentrazioni minori di Manganese.

Tuttavia, a parte i due punti con concentrazione di Solfati e Manganese più elevate, i restanti punti non appaiono correlati, ma sembrano distribuiti a formare una nuvola di punti.

La bassa correlazione tra Manganese e Solfati sembra confermare il modello concettuale proposto da Arpa Molise, che indica che l'abbondanza di Solfati e Manganese sembrerebbe determinata da differenti meccanismi, non tra loro necessariamente collegati. L'abbondanza di Solfati sarebbe infatti associata alla presenza nell'acquifero di olistoliti gessoso/evaporitici, mentre la presenza di Manganese sarebbe associata a condizioni di bassa concentrazione di ossigeno disciolto e basso valore di potenziale redox.

Figura 3.1 Concentrazione di Manganese vs. Concentrazione di Solfati



Le figure seguenti illustrano le relazioni esistenti tra Manganese e Solfati con i principali parametri chimico-fisici (Potenziale redox, concentrazione di ossigeno disciolto, temperatura e pH).

Dai grafici si evince quanto segue:

- Assenza di correlazioni significative tra Potenziale Redox e, rispettivamente, Manganese e Solfati;
- Limitata correlazione tra Ossigeno Disciolto e Manganese ($r^2= 0,10$) e assenza di correlazione tra Ossigeno Disciolto e Solfati;
- Limitata correlazione diretta tra Manganese e Temperatura ($r^2= 0,34$) ma assenza di correlazione tra Solfati e temperatura;
- Limitata correlazione inversa tra pH e, rispettivamente, Manganese ($r^2= 0,19$) e Solfati ($r^2= 0,13$).

In particolare, presso il sito Snowstorm la presenza di Manganese appare più influenzata dal valore di pH e temperatura, piuttosto che dalla concentrazione di Ossigeno disciolto e al potenziale redox.

Figura 3.2 Manganese vs. parametri chimico-fisici

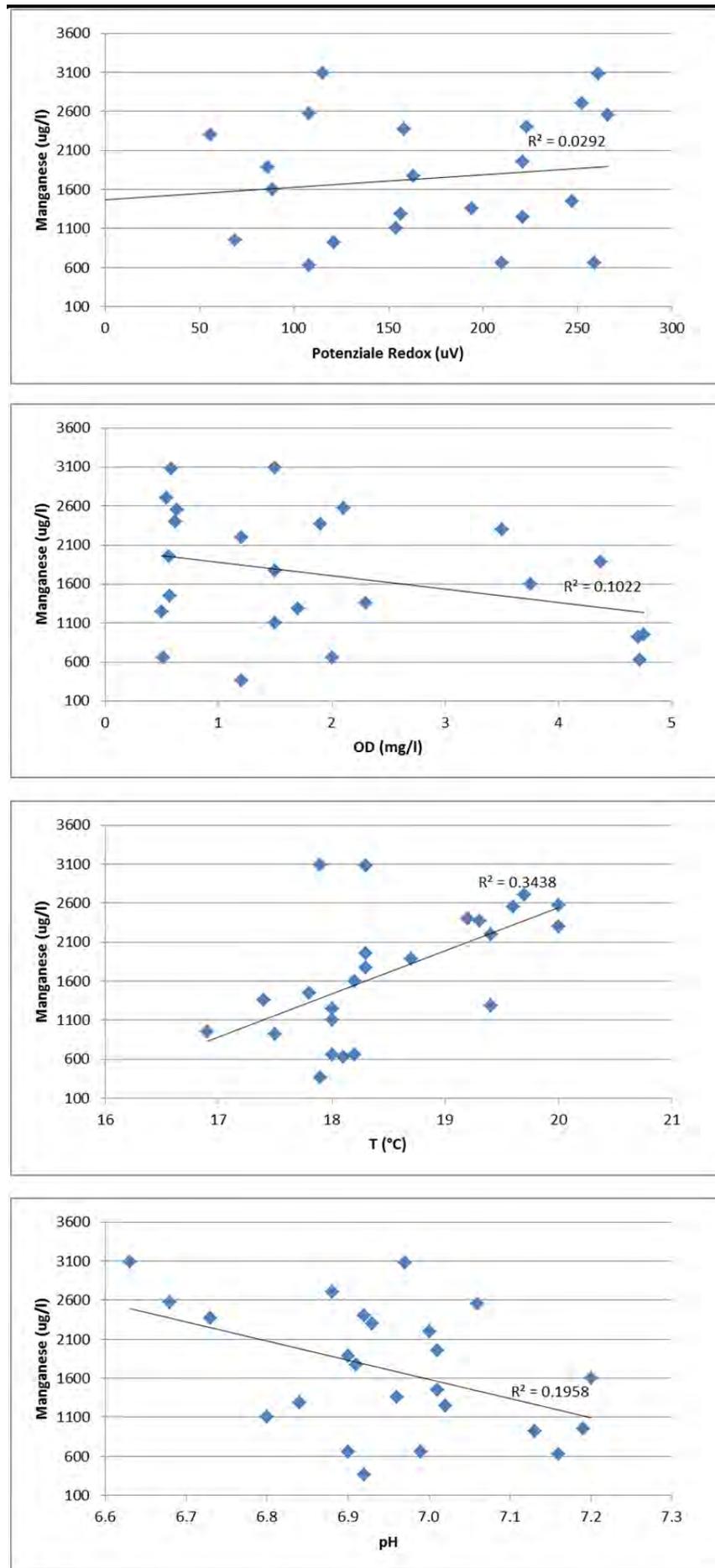
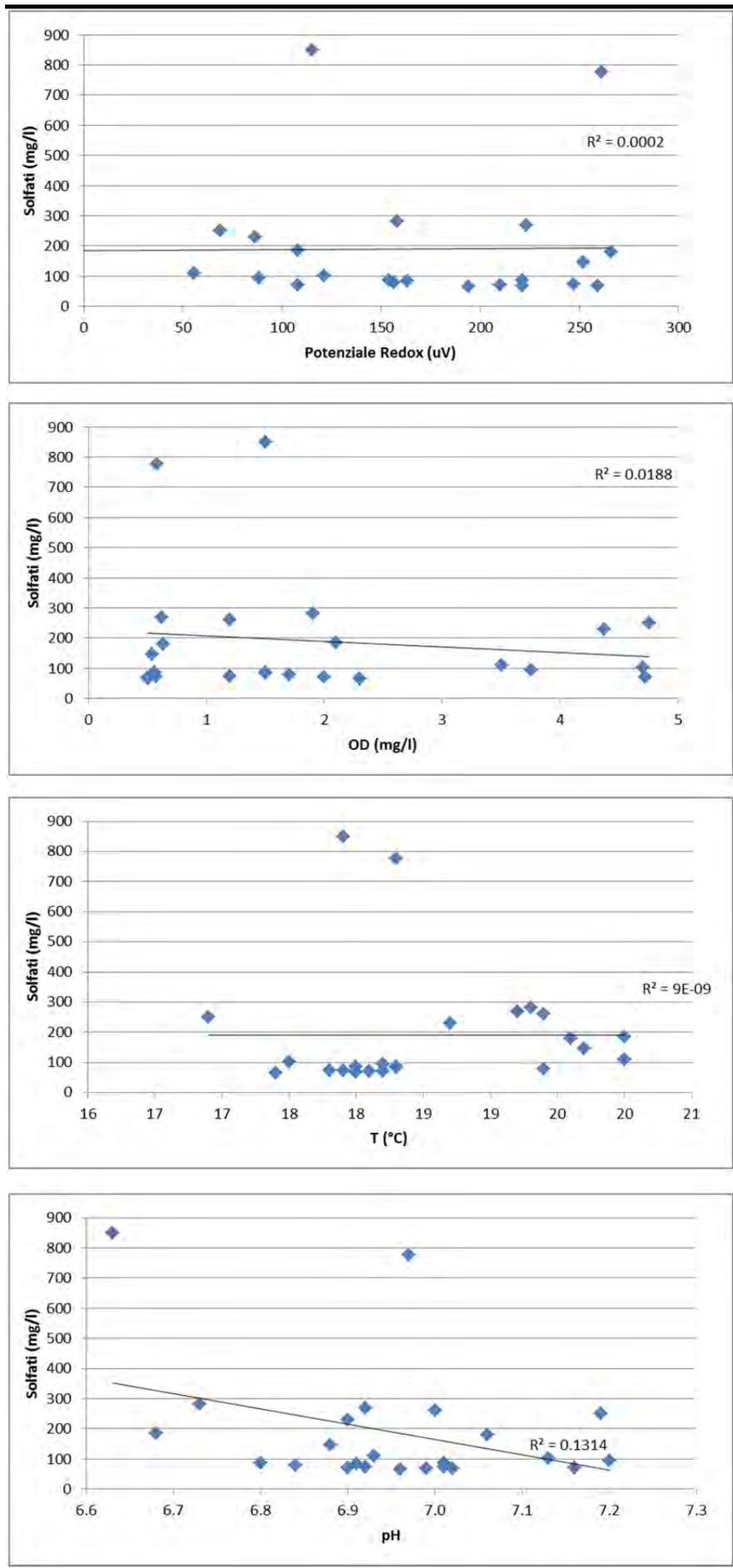


Figura 3.3 Solfati vs. parametri idrochimici



Al fine di confrontare le concentrazioni di Manganese e Solfati riscontrate da Arpa nella piana del Basso Biferno con i dati locali del sito Snowstorm, sono stati acquisiti da Arpa i dati idrochimici aggiornati relativi ai punti di misura rappresentativi del fondo naturale. I dati trasmessi sono relativi al periodo marzo 2004-luglio 2014 e comprendono circa 50 punti di misura. I dati trasmessi sono quindi più aggiornati rispetto al data-set utilizzato da Arpa per redigere il proprio studio e comprendono un numero maggiore di punti.

L'ubicazione dei punti di misura Arpa è illustrata nelle *Figure 3 e 4* dell'*Allegato A*. Nelle figure sono rappresentate graficamente le concentrazioni di Solfati e Manganese riscontrate presso i piezometri di monitoraggio, mediante l'utilizzo di cerchi aventi dimensione proporzionale alla concentrazione nelle varie campagne di misura.

L'area per cui si dispone di misure è molto ampia e relativa sia a settori di acquifero ubicati a monte che a valle del sito Snowstorm, assumendo una direzione di flusso circa SSO-NNE, circa perpendicolare alla linea di costa. Si sottolinea che non di tutti i piezometri monitorati si dispone delle coordinate, per cui nelle figure sono rappresentate le concentrazioni solo di un sottoinsieme dei punti disponibili (26 su circa 50). I punti di cui si dispone delle coordinate sono ben distribuiti sul territorio e comunque significativi al fine di una sua caratterizzazione idrochimica.

Sulla scorta dell'indicazione contenuta nel report di Arpa, secondo la quale è opportuno verificare annualmente l'elaborazione dei valori di fondo proposti alla luce dei nuovi risultati dei monitoraggi, nel presente documento vengono calcolati dei valori di fondo aggiornati per Manganese e Solfati, determinati secondo quanto descritto nelle Linee Guida Ispra sulla valutazione delle concentrazioni di fondo naturale ⁽¹⁾ e in analogia con le elaborazioni effettuate da Arpa nello studio citato.

Il protocollo Ispra prevede, in sintesi, l'esecuzione delle seguenti valutazioni:

- Calcolo delle statistiche di base;
- Valutazione dell'assenza di *trend* concentrazioni / tempo;
- Valutazione della numerosità del dato (minimo 30 dati);
- Trattamento dei *non detects*;
- Individuazione e trattamento degli *outliers*;
- Definizione della distribuzione statistica dei dati;
- Rappresentazione della curva cumulativa di frequenza e individuazione di punti di flesso;
- Determinazione del valore di fondo dal calcolo di descrittori statistici o mediante l'utilizzo dei punti di flesso;

(1) Ispra, aprile 2009. Protocollo per la Definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee.

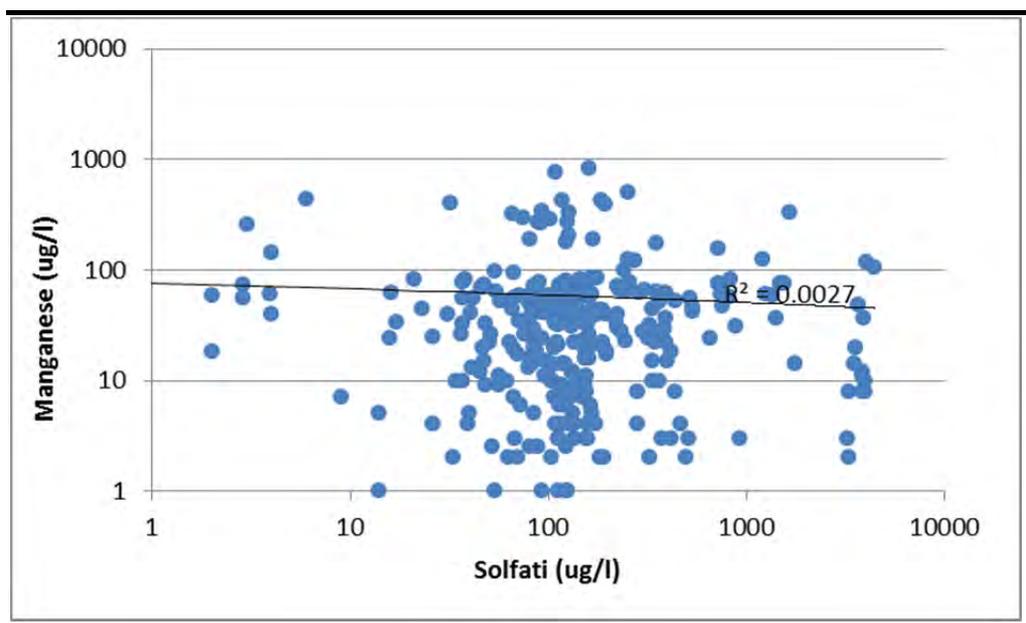
- Confronto tra le popolazioni statistiche rappresentative dei punti di monte idrogeologico del sito e di quelli interni al sito.

Di seguito si riassumono i risultati delle analisi condotte.

3.2.1 Grafici bivariati

Di seguito si riportano il grafico bivariato ottenuto utilizzando i dati di concentrazione di Manganese e Solfati misurati presso i punti della rete di monitoraggio Arpa.

Figura 3.4 Concentrazione di Manganese vs. Concentrazione di Solfati



Dal grafico si nota come tra la concentrazione di Solfati e quella di Manganese non vi sia una correlazione significativa, infatti il valore di coefficiente di correlazione è prossimo a zero ($r^2 = 0,0027$).

La bassa correlazione tra Manganese e Solfati conferma il modello concettuale proposto da Arpa Molise, che indica che l'abbondanza di Solfati e Manganese sembrerebbe determinata da meccanismi differenti. Infatti, l'abbondanza di Solfati sarebbe associata alla presenza nell'acquifero di olistoliti gessoso/evaporitici, mentre la presenza di Manganese sarebbe associata a condizioni di bassa concentrazione di ossigeno disciolto e basso valore di potenziale redox.

Non è stato possibile realizzare dei grafici bivariati tra le concentrazioni di Manganese e Solfati e i parametri chimico-fisici (pH, potenziale redox, ossigeno disciolto e temperatura) presso i punti delle rete di monitoraggio Arpa, dato che questi dati non sono stati trasmessi.

Statistiche descrittive

Di seguito si illustrano alcune statistiche di base calcolate sul data-set Arpa relativamente al parametro Solfati.

Tabella 3.4 *Dati Arpa - Parametri statistici di base della popolazione di Solfati*

Parametro	Solfati (mg/l)
Valore minimo	0,05
Valore massimo	4.405,0
Media	348,2
Mediana	126,0
Deviazione Standard	755,8

Confrontando la *Tabella 3.4* con la *Figura 2.1* che riporta le statistiche di base del data set utilizzato per la redazione del report Arpa, si nota che il valore dei parametri calcolati è sovrapponibile.

Confrontando la *Tabella 3.4* con la *Tabella 3.3* relativa ai dati dei piezometri Snowstorm, si può notare che il valore medio, mediano e massimo delle concentrazioni di Solfati misurate presso il sito Snowstorm sono inferiori a quelli relativi alla popolazione rappresentativa del fondo naturale.

Il valore minimo riscontrato nella popolazione locale è superiore a quello indicato da Arpa (66,2 mg/l contro 1 mg/l) mentre il valore medio locale è inferiore a quello di fondo (189,9 mg/l contro 376 mg/l). Il valore massimo locale è inferiore a quello indicato da Arpa per il fondo naturale (849 mg/l contro 4.405 mg/l).

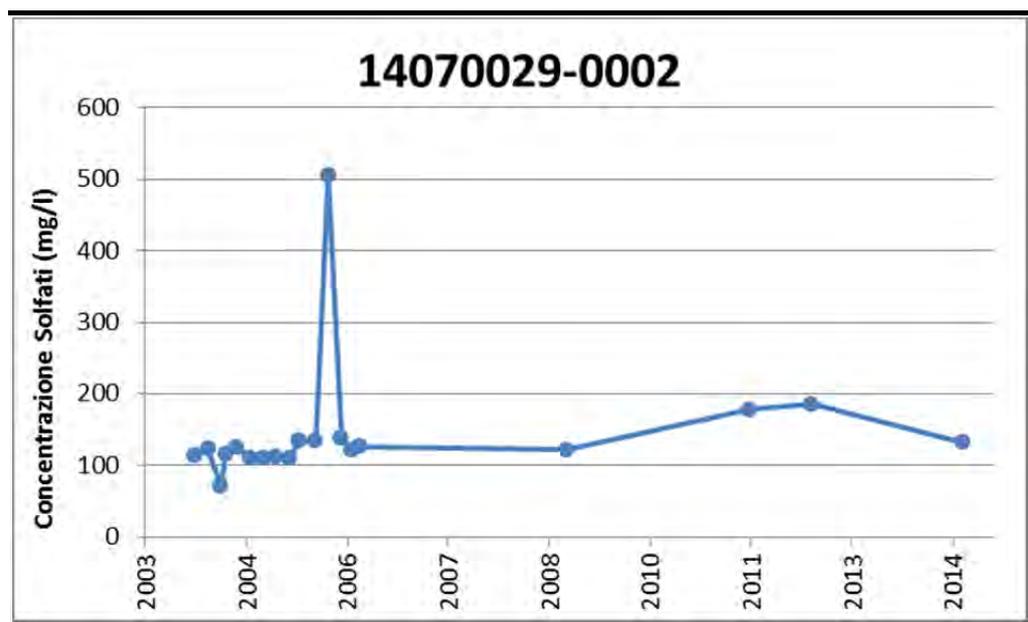
Ciò fornisce una prima indicazione circa la possibile naturalità delle concentrazioni di Solfati misurate presso il sito Snowstorm.

Valutazione dell'assenza di trend concentrazioni / tempo

Per i dati Arpa relativi al fondo naturale si dispone di un numero di misure variabile per ciascun piezometro monitorato, fino a un massimo di circa 20 misure eseguite nel periodo 2004-2014.

Il grafico seguente riporta l'andamento temporale delle concentrazioni di Solfati monitorate presso il piezometro 14070029-0002, vale a dire quello ubicato più a monte tra i vari punti di misura di cui si dispongono delle coordinate.

Figura 3.5 Grafico concentrazione tempo per il parametro Solfati presso il punto di misura 14070029-0002



Dal grafico si evince che non si ha un trend definito delle concentrazioni di Solfati nel tempo, informazione questa confermata anche per gli altri piezometri del data-set Arpa, per cui è stato possibile includere tutti i dati analitici Arpa nelle successive elaborazioni. Le concentrazioni di Solfati nel punto di misura considerato oscillano infatti, a parte un dato sporadico del 2005, tra circa 100 e circa 200 $\mu\text{g/l}$, senza evidenti crescite o decrescite stabili.

Valutazione della numerosità del dato (minimo 30 dati)

Il data-set Arpa comprende i dati di circa 50 punti di misura, con misure ripetute in numerose campagne di campionamento e una numerosità complessiva del data-set di oltre 330 dati, ben superiore al minimo di 30 dati richiesto dalle Linee Guida Ispra. La numerosità del data-set utilizzato è quindi più che sufficiente per rispettare il criterio stabilito da Ispra.

Trattamento dei non detects

Le concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità, molto poche in realtà, sono state sostituite con la metà del limite di rilevabilità stesso, utilizzando uno dei criteri illustrati nelle Linee Guida Ispra.

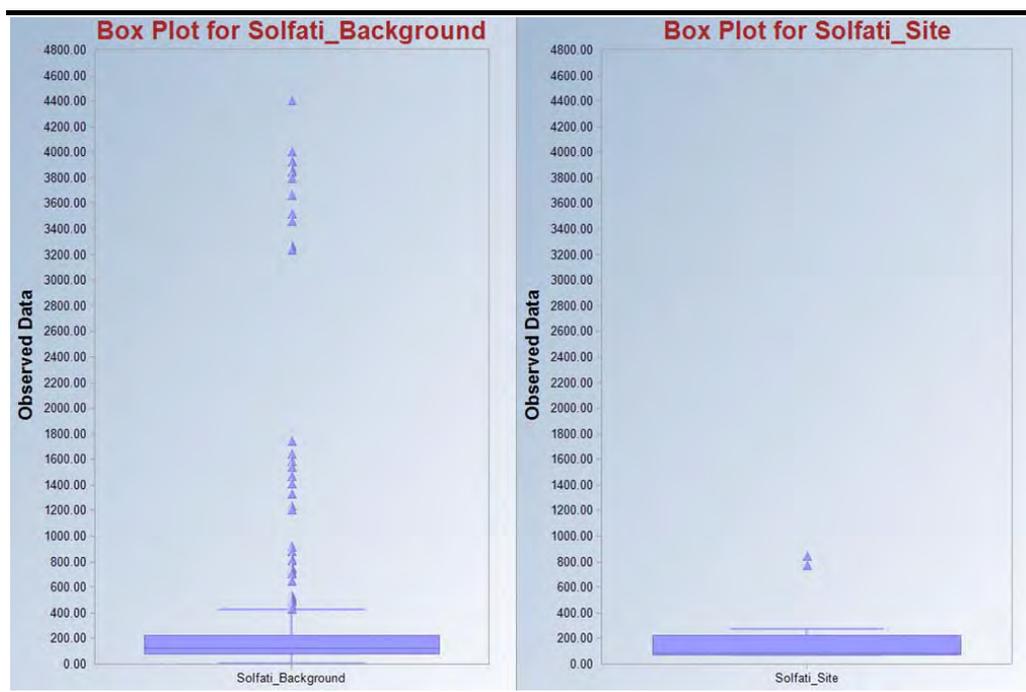
Individuazione e trattamento degli outliers

Gli eventuali *outliers* nella popolazione statistica dei dati sono stati valutati per mezzo di un metodo grafico, che consiste nel tracciamento del *box plot*, e mediante l'applicazione di opportuni test statistici condotti mediante il software ProUCL 4.1, prodotto da US-EPA e suggerito nelle Linee Guida Ispra.

La figura seguente illustra il *box plot* tracciato con i dati Arpa (a sinistra), affiancato per confronto con quello tracciato con i dati del sito Snowstorm (a destra). Dai grafici si evince che la gran parte dei dati delle due popolazioni sono correttamente sovrapposti, infatti i rettangoli blu che racchiudono i dati compresi tra il 25° e il 75° percentile dei dati sono perfettamente sovrapponibili.

La popolazione rappresentativa del fondo naturale (a sinistra) presenta delle concentrazioni massime di Solfati più elevate rispetto a quelle riscontrati in sito.

Figura 3.6 *Box plot*



NOTA: in ordinate le concentrazioni di Solfati espresse in µg/l

La popolazione rappresentativa del fondo naturale presenta numerosi dati con concentrazioni più elevate rispetto al 75° percentile della concentrazione di Solfati, rappresentati come punti singoli nella parte alta del grafico di sinistra. Questi dati potrebbero essere degli *outlier* statistici. Per verificarlo è stato applicato il Test di Rosner indicato nelle Linee Guida Ispra. Il test ha confermato la condizione di potenziali *outlier* per i 14 dati con concentrazione più elevata presenti nel data-set Arpa, comprendente 334 dati. Questi valori sono stati cautelativamente scartati per le successive elaborazioni.

Definizione della distribuzione statistica dei dati

La definizione della distribuzione statistica che meglio approssima i dati Arpa è stata eseguita applicando la procedura prevista dal software ProUCL, che consiste nell'esecuzione sequenziale di una serie di test opportuni per valutare se il *data-set* è distribuito secondo una distribuzione normale, log-normale o Gamma. Secondo i test applicati, la popolazione rappresentativa del fondo naturale non è distribuita secondo nessuna delle citate distribuzioni, per cui

per il prosieguo dell'analisi sono stati selezionati test non parametrici, che non richiedono appunto l'appartenenza ad una distribuzione nota.

Rappresentazione della curva cumulativa di frequenza e individuazione di punti di flesso

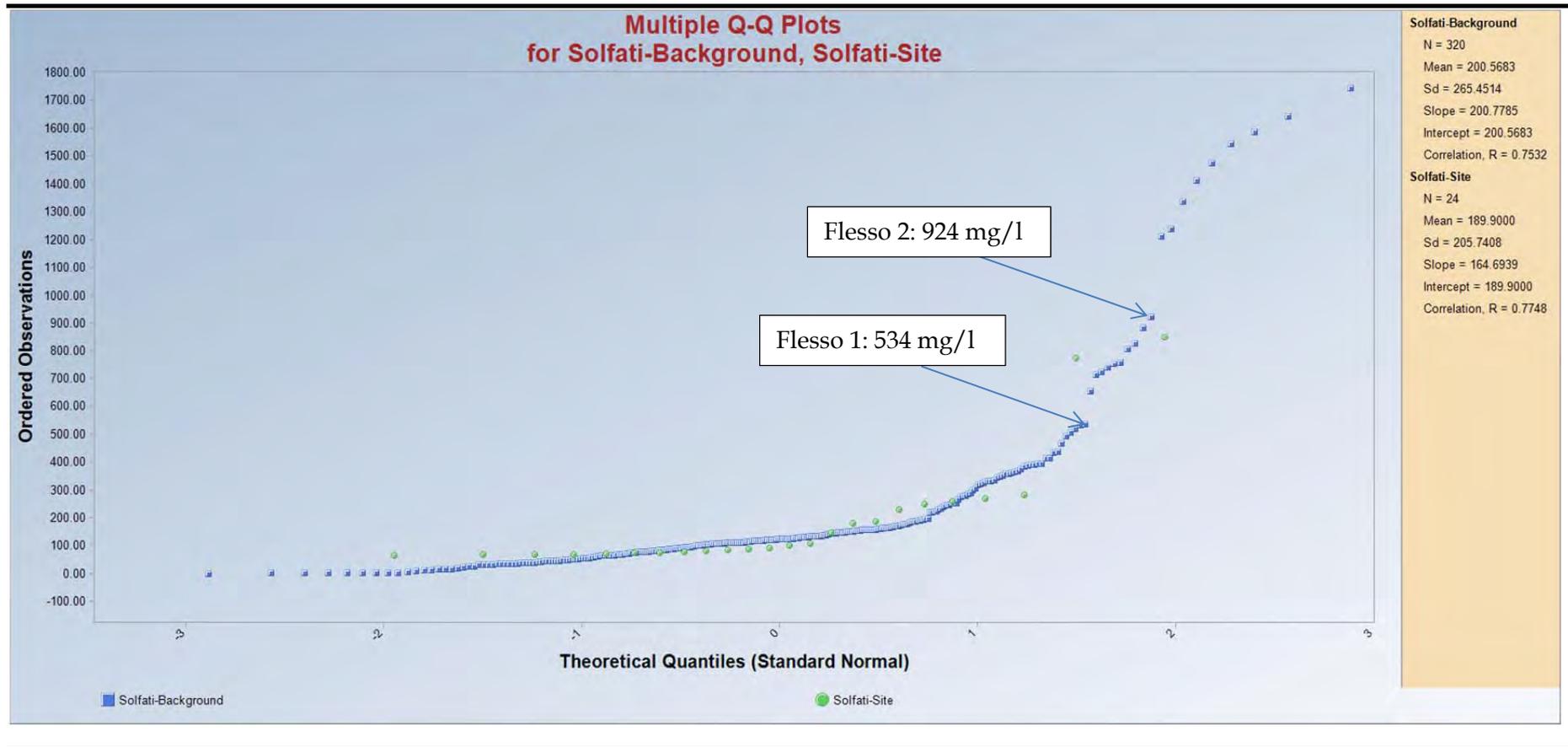
Le Linee Guida Ispra propongono due metodi per il calcolo del valore di fondo, di cui il primo è rappresentato dall'analisi dei punti di flesso della curva cumulativa di frequenza calcolata con i dati di concentrazione e il secondo l'utilizzo di opportuni indicatori statistici (i.e. il 95° percentile).

La rappresentazione della curva cumulativa di frequenza è stata eseguita rappresentando il grafico Quantile-Quantile (Q-Q plot), che può essere tracciato automaticamente dal software ProUCL e che approssima la curva cumulativa di frequenza (si veda la figura successiva, dove sono riportati in blu i punti del data-set Arpa e in verde i punti del data-set Snowstorm).

I punti del data-set Snowstorm si sovrappongono molto bene a quelli del data-set Arpa e il punto rappresentativo del sito Snowstorm con la concentrazione maggiore (ubicato quindi più a destra) si trova al di sotto della curva relativa alla popolazione Arpa ed è quindi caratterizzato da concentrazioni inferiori.

La curva dei dati Arpa presenta un primo flesso a 534 µg/l di Solfati e un secondo a 924 µg/l.

Figura 3.7 Q-Q plot per il parametro Solfati



Calcolo del 95° percentile delle concentrazioni di Solfati del data-set Arpa

Seguendo le indicazioni del protocollo Ispra, è stato calcolato il 95° percentile delle concentrazioni di Solfati del data-set Arpa utilizzando un metodo non parametrico, dato si è dimostrato che tale popolazione non è distribuita secondo nessuna distribuzione statistica nota. Il valore ottenuto è 737,2 µg/l, intermedio tra i due punti di flesso identificati nel grafico Q-Q plot.

Sulla base delle verifiche congiunte eseguite utilizzando il metodo di calcolo basato sui punti di flesso e di quello basato sull'utilizzo di descrittori statistici, si ritiene di indicare come valore di fondo aggiornato la concentrazione di **924 µg/l**. La concentrazione massima di Solfati riscontrata in sito è di 849 µg/l, inferiore al valore di fondo proposto.

Solo due misure, eseguite presso il piezometro di monte MW06 del sito Snowstorm, presentano limitate eccedenze del valore di fondo indicato da Arpa (849 µg/l a luglio 2013 e 779 µg/l a luglio 2015, da confrontare con il valore di 685 µg/l indicato nello studio Arpa). Essendo queste eccedenze riscontrabili solo presso un piezometro di monte, è ulteriormente confermato che il sito Snowstorm non determina alcun apporto di Solfati.

Confronto tra i dati del sito Snowstorm con la popolazione rappresentativa del fondo naturale

I dati di concentrazione di Solfati presso i piezometri del sito Snowstorm sono stati confrontati statisticamente con quelli del data-set Arpa, al fine di avere una conferma dell'appartenenza di tali dati alla popolazione rappresentativa del fondo naturale.

A tal fine è stato applicato il test di Wilcoxon-Mann-Whithney, indicato nelle Linee Guida Ispra. Il test conferma che la popolazione di dati di Solfati misurati presso i piezometri Snowstorm è statisticamente confrontabile con quella rappresentativa del fondo naturale, confermando le indicazioni esposte nel paragrafo precedente.

3.2.3 Manganese

Statistiche descrittive

Di seguito si illustrano alcune statistiche di base calcolate sul data-set Arpa relativamente al parametro Manganese.

Tabella 3.5 *Dati Arpa - Parametri statistici di base della popolazione di Manganese*

Parametro	Manganese (µg/l)
Valore minimo	1,0
Valore massimo	824,0
Media	58,0
Mediana	33,0
Deviazione Standard	97,6

Valutazione della numerosità del dato (minimo 30 dati)

Il data-set Arpa comprende i dati di circa 50 punti di misura, con misure ripetute in numerose campagne di campionamento, con una numerosità complessiva del data-set di oltre 330 dati, ben superiore al minimo di 30 dati richiesto dalle Linee Guida Ispra. La numerosità del data-set utilizzato è quindi più che sufficiente per rispettare il criterio stabilito da Ispra.

Trattamento dei non detects

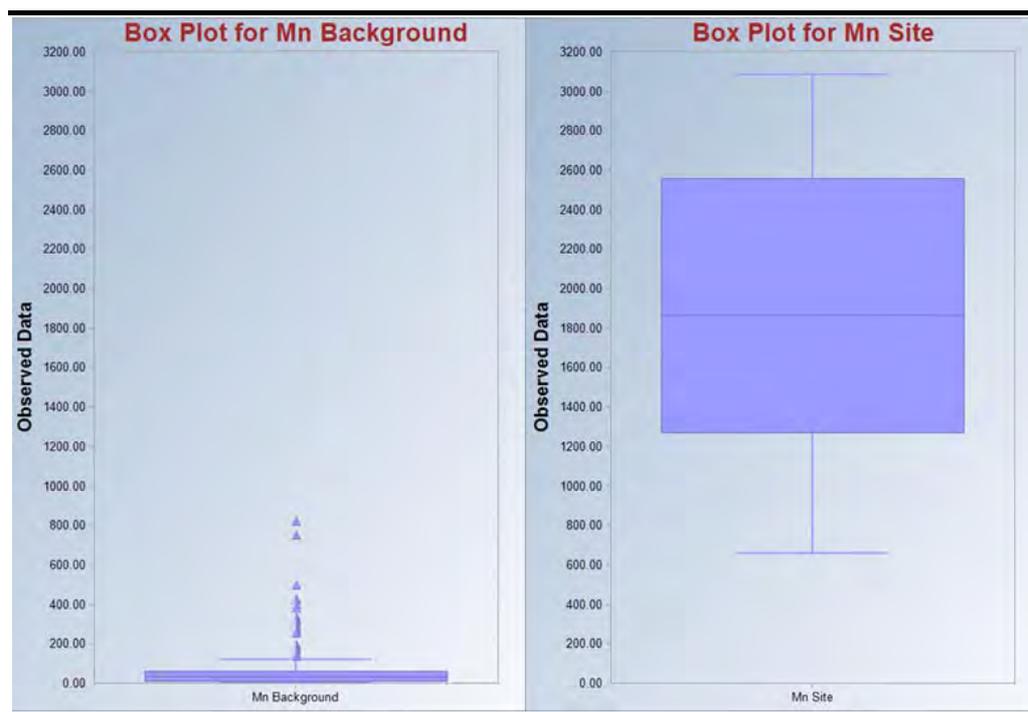
Le concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità, molto poche in realtà, sono state sostituite con la metà del limite di rilevabilità stesso, utilizzando uno dei criteri illustrati nelle Linee Guida Ispra.

Individuazione e trattamento degli outliers

Gli eventuali *outliers* nella popolazione statistica dei dati di Manganese sono stati valutati per mezzo di un metodo grafico, che consiste nel tracciamento del *box plot*, e mediante l'applicazione di opportuni test statistici condotti mediante il software ProUCL 4.1, prodotto da US-EPA e suggerito nelle Linee Guida Ispra.

La figura seguente illustra il box plot tracciato con i dati Arpa (a sinistra), affiancato per confronto con quello tracciato con i dati del sito Snowstorm (a destra). Dai grafici si conferma che le concentrazioni di Manganese riscontrate presso il sito Snowstorm (grafico a destra) sono mediamente più elevate di quelle rappresentative del fondo naturale.

Figura 3.9 *Box plot*



NOTA: in ordinate le concentrazioni di Manganese espresse in $\mu\text{g}/\text{l}$

E' stato applicato il Test di Rosner indicato nelle Linee Guida Ispra per valutare se le concentrazioni più elevate di Manganese nella popolazione di fondo costituiscono degli *outlier* statistici. Il test ha confermato la condizione di *outlier* statistico per i 10 dati con concentrazione più elevata presenti nel data-set Arpa, comprendente 312 dati. I valori massimi di Manganese nella popolazione di fondo non sembrerebbero essere, tuttavia, dei "veri *outlier*", ovvero degli errori di misura o di trascrizione, perché sono molto ravvicinati tra di loro e distribuiti abbastanza omogeneamente. Si è ritenuto quindi che si trattasse di "falsi *outlier*" e quindi non sono stati esclusi dal data set.

Definizione della distribuzione statistica dei dati

La definizione della distribuzione statistica che meglio approssima i dati Arpa è stata eseguita applicando la procedura prevista dal software ProUCL, che consiste nell'applicazione sequenziale di una serie di test opportuni per valutare se il data-set è distribuito secondo una distribuzione normale, log-normale o Gamma. Secondo i test applicati, la popolazione rappresentativa del fondo naturale non è distribuita secondo nessuna delle citate distribuzioni, per cui per il prosieguo dell'analisi sono stati selezionati test non parametrici, che non richiedono appunto l'appartenenza ad una distribuzione nota.

Rappresentazione della curva cumulativa di frequenza e individuazione di punti di flesso

La rappresentazione della curva cumulativa di frequenza è stata eseguita rappresentando il grafico Quantile-Quantile (Q-Q plot), che può essere tracciato automaticamente dal software ProUCL e che approssima la curva cumulativa di frequenza.

Il Q-Q plot per il parametro Manganese ottenuto con i dati rappresentativi del fondo naturale e del sito Snowstorm è rappresentato nella figura seguente, dove sono riportati in blu i punti del data-set Arpa e in verde i punti del data-set Snowstorm.

Come si può facilmente vedere, i punti del data-set Snowstorm sono tutti al di sopra della curva ottenuta con i dati rappresentativi del fondo naturale, a conferma dell'anomalia dei primi.

Nella curva relativa alle concentrazioni rappresentative del fondo naturale si identificano due punti di flesso, il primo a $203 \mu\text{g}/\text{l}$ e il secondo a $502 \mu\text{g}/\text{l}$, entrambi superiori al valore di fondo identificato da Arpa.

Calcolo del 95° percentile delle concentrazioni di Manganese del data-set Arpa

Seguendo le indicazioni del protocollo Ispra, è stato calcolato il 95° percentile delle concentrazioni di fondo del data-set Arpa, utilizzando un metodo non parametrico dato che tale popolazione si è dimostrato che non è correttamente descritta da nessuna popolazione statistica nota. Il valore ottenuto è $268 \mu\text{g}/\text{l}$,

simile al primo punto di flesso identificato (202 µg/l) e superiore al valore di riferimento identificato da Arpa (105 µg/l).

Dall'uso congiunto del metodo basato sui punti di flesso e di quello basato sull'uso di descrittori statistici e venendo incontro alle indicazioni fornite nelle Linee Guida Ispra, si propone l'uso della concentrazione di 202 µg/l come nuovo valore di fondo per il parametro Manganese per l'area di Termoli, al posto del valore di 105 µg/l indicato nello studio Arpa.

Tutte le concentrazioni di Manganese riscontrate in sito risulterebbero superiori al valore di fondo proposto.

Confronto con la popolazione rappresentativa del fondo naturale

I dati idrochimici relativi ai piezometri del sito Snowstorm sono stati confrontati statisticamente con quelli del data-set Arpa, al fine di avere una conferma dell'appartenenza dei dati misurati in sito alla popolazione rappresentativa del fondo naturale selezionata da Arpa.

A tal fine è stato applicato il test di Wilcoxon-Mann-Whitney, indicato nelle Linee Guida Ispra. Il test conferma che la popolazione di dati di Manganese misurati presso i piezometri Snowstorm ha, statisticamente, dei valori maggiori di quella rappresentativa del fondo naturale, confermandone la diversità.

Sito Snowstorm - Confronto monte valle per il parametro Manganese

Al fine di verificare se il sito Snowstorm contribuisca alla presenza di Manganese in falda, i dati relativi alle concentrazioni riscontrate presso i punti di monte, individuati nei punti MW02, MW03, MW05 e MW06, con i punti di valle, identificati con i piezometri MW7 e MW8.

A tal fine è stato applicato nuovamente il test di Wilcoxon-Mann-Whitney, che ha indicato che la popolazione costituita dai dati di Manganese misurati presso i piezometri di monte è statisticamente confrontabile con quella misurata presso i piezometri di valle, il che indica che al di sotto del sito Snowstorm non vi è alcun incremento delle concentrazioni di Manganese.

Il grafico seguente riporta il Q-Q plot delle concentrazioni di Manganese presso i piezometri di monte e di valle: la curva rappresentativa dei dati di monte (indicati in blu) è posizionata al di sopra di quella rappresentativa dei punti di valle (indicati in verde), il che conferma che le concentrazioni presso i punti di monte sono statisticamente più elevate di quelle dei punti di valle.

Anche i box plot tracciati con i dati dei piezometri di monte e di valle del sito Snowstorm, rappresentati nella figura seguente, confermano che le concentrazioni di monte sono maggiori di quelle uscenti dal sito e che quindi al di sotto del sito non vi è un incremento delle concentrazioni di Manganese.

Ciò significa che l'anomalia riscontrata nelle concentrazioni di questo metallo al di sotto del sito Snowstorm deriva da condizioni idrochimiche indipendenti dal sito e che il metallo è già presente nelle acque in ingresso al sito stesso.

Figura 3.10 Q-Q plot per il parametro Solfati

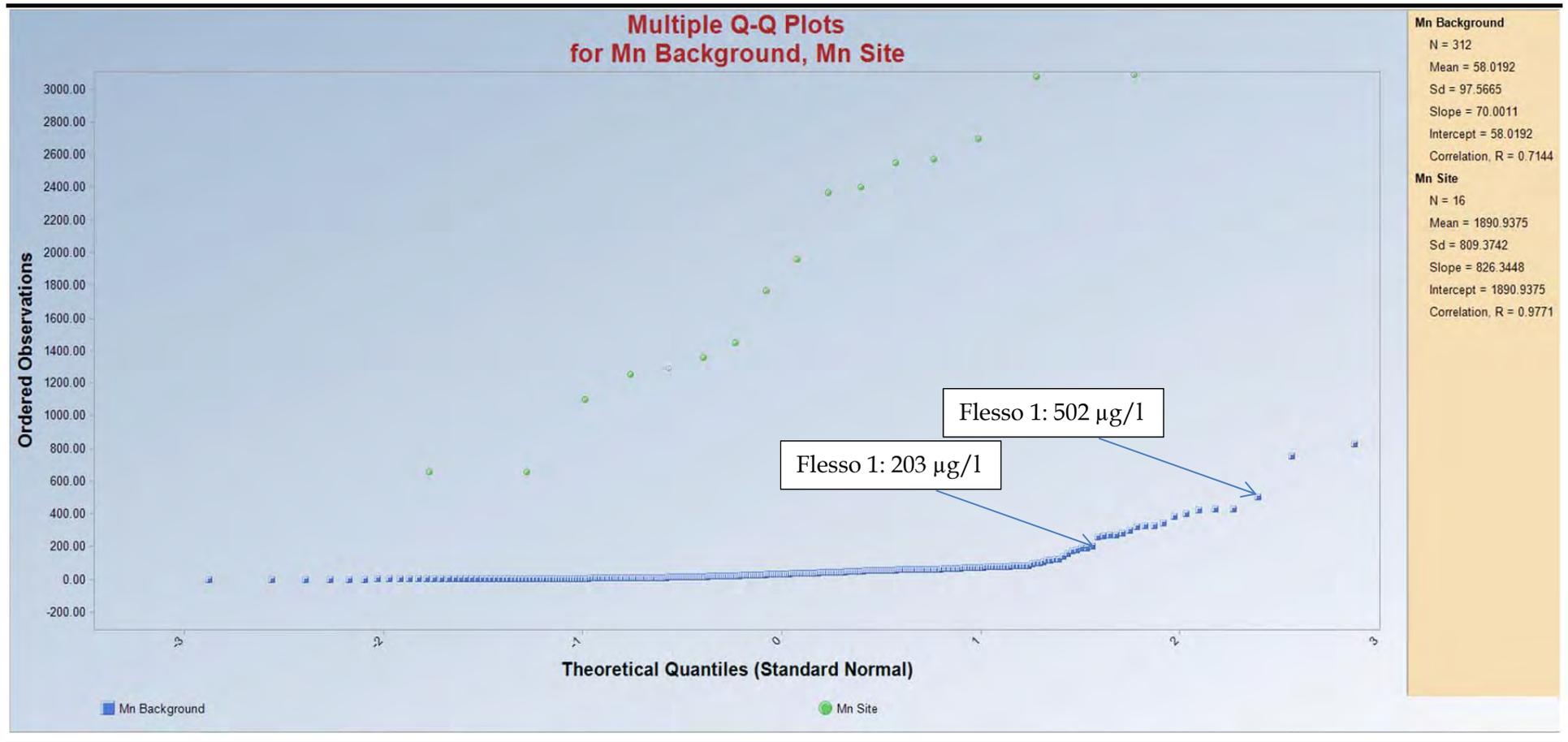


Figura 3.11 Sito Snowstorm - Confronto monte-valle per il parametro Manganese

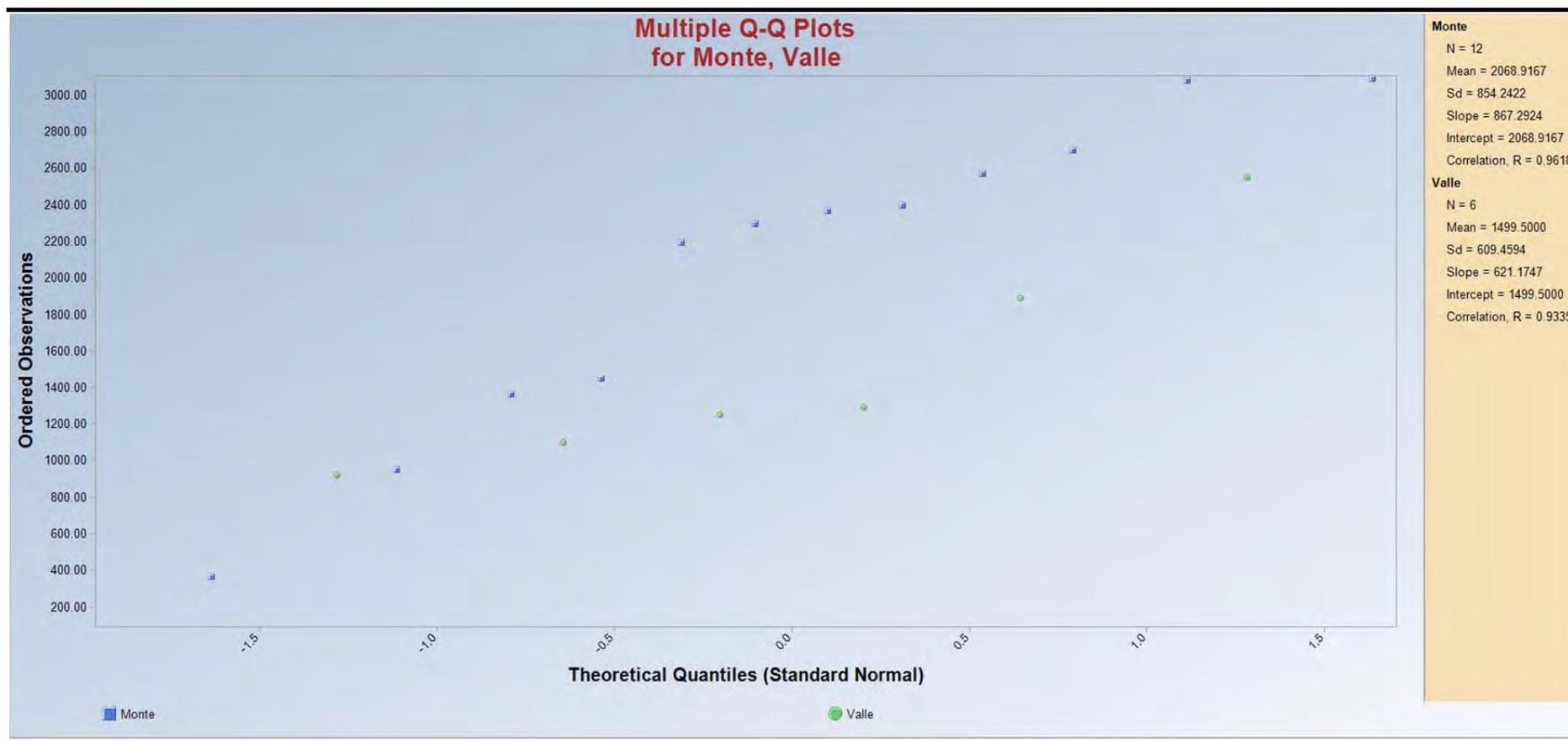
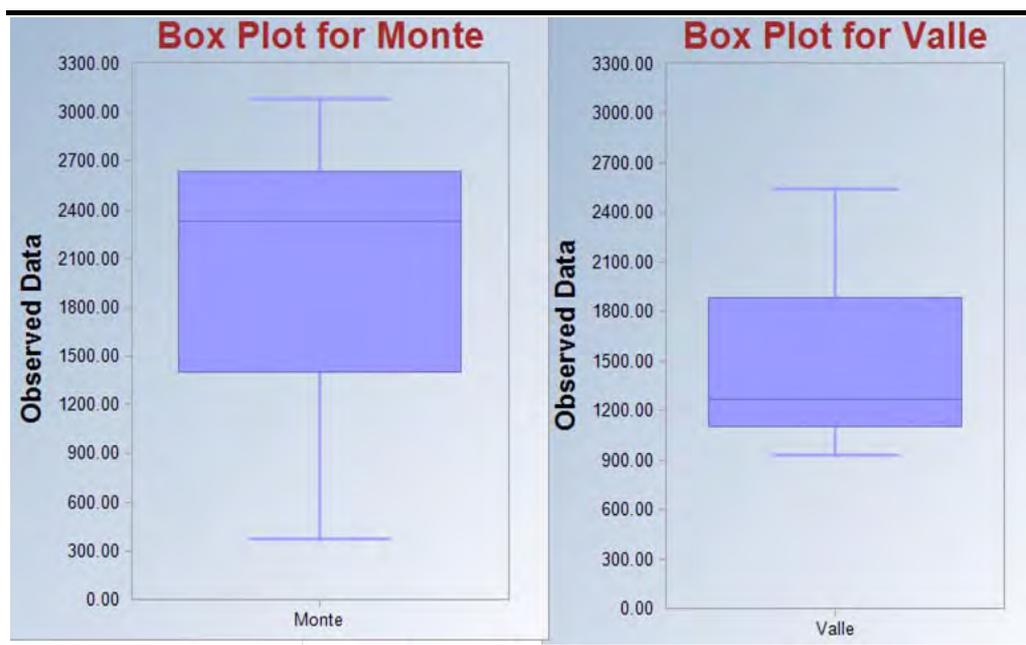


Figura 3.12 *Sito Snowstorm - Confronto monte valle per il parametro Manganese - Box plot*



NOTA: in ordinate le concentrazioni di Manganese espresse in µg/l

I test eseguiti sui dati relativi al parametro Solfati hanno evidenziato quanto segue:

- La popolazione di dati rappresentativa del sito Snowstorm è confrontabile con quella rappresentativa del fondo naturale ⁽¹⁾;
- Il valore massimo, medio e mediano di concentrazione di Solfati presso il sito Snowstorm sono inferiori a quelli valutati da Arpa per la popolazione di fondo;
- Sulla base dell'analisi statistica eseguita, in analogia al protocollo Ispra, il valore di fondo per il parametro Solfati potrebbe essere valutato in 924 µg/l, rispetto al quale non sarebbero presenti eccedenze nel data-set del sito Snowstorm;
- Nel caso si volesse mantenere come confronto numerico il valore di fondo indicato da Arpa (685 mg/l), il data-set di Snowstorm presenterebbe solo due limitate eccedenze, entrambe presso il piezometro di monte MW06 e quindi, in ogni caso, non attribuibili al sito Snowstorm.

Sulla base di queste evidenze, si conclude che la presenza di concentrazioni del parametro Solfati nelle acque di falda del sito Snowstorm è unicamente attribuibile ad un fondo naturale, e che nessun apporto da parte del sito è presente.

I test eseguiti sui dati relativi al parametro Manganese hanno evidenziato quanto segue:

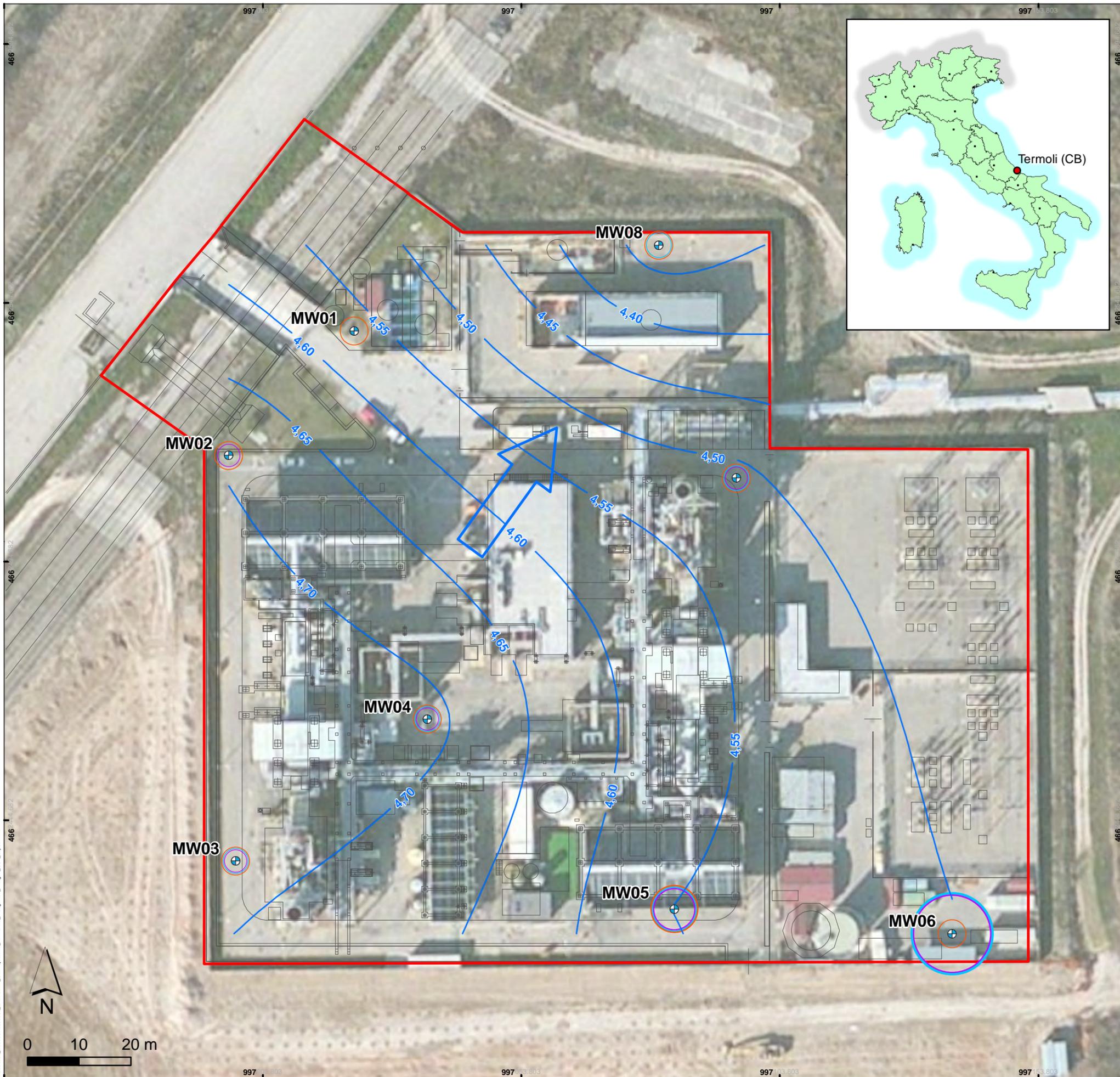
- Il confronto tra le concentrazioni di Manganese misurate presso i piezometri di monte e di valle del sito Snowstorm indica che le concentrazioni presso i punti di monte sono superiori a quelle di valle e che non vi è alcun incremento delle concentrazioni di Manganese al di sotto del sito. La diversità di concentrazione rilevate in sito rispetto la popolazione utilizzata dallo studio Arpa per la valutazione del fondo naturale deriva ragionevolmente da condizioni idrochimiche indipendenti dal sito e il metallo risulta già presente nelle acque in ingresso al sito stesso.

Sulla base di queste evidenze e di quanto già definito da Arpa (presenza di un fondo naturale per Manganese superiore alla CSC), si conclude che la presenza di concentrazioni del parametro Manganese nelle acque di falda del sito Snowstorm è attribuibile ad una condizione locale di fondo, e che nessun apporto da parte del sito è evidente.

(1) Arpa Molise, novembre 2013. Caratterizzazione idrogeologica ed idrochimica della Piana del Basso Biferno.

Allegato A

Figure



LEGENDA

- PERIMETRO DEL SITO
- LAYOUT DI SITO
- ⊕ UBICAZIONE PIEZOMETRO
- 4,50- ALTEZZA PIEZOMETRICA (m s.l.m.)
- ↗ DIREZIONE DI FLUSSO DELLA FALDA

SO₄ - MARZO 2013 (mg/l)

- ⊖ > 750
- ⊖ 500 - 750
- ⊖ 250 - 500
- ⊖ < 250 (CSC*)

SO₄ - LUGLIO 2013 (mg/l)

- ⊖ > 750
- ⊖ 500 - 750
- ⊖ 250 - 500
- ⊖ < 250 (CSC*)

SO₄ - LUGLIO 2015 (mg/l)

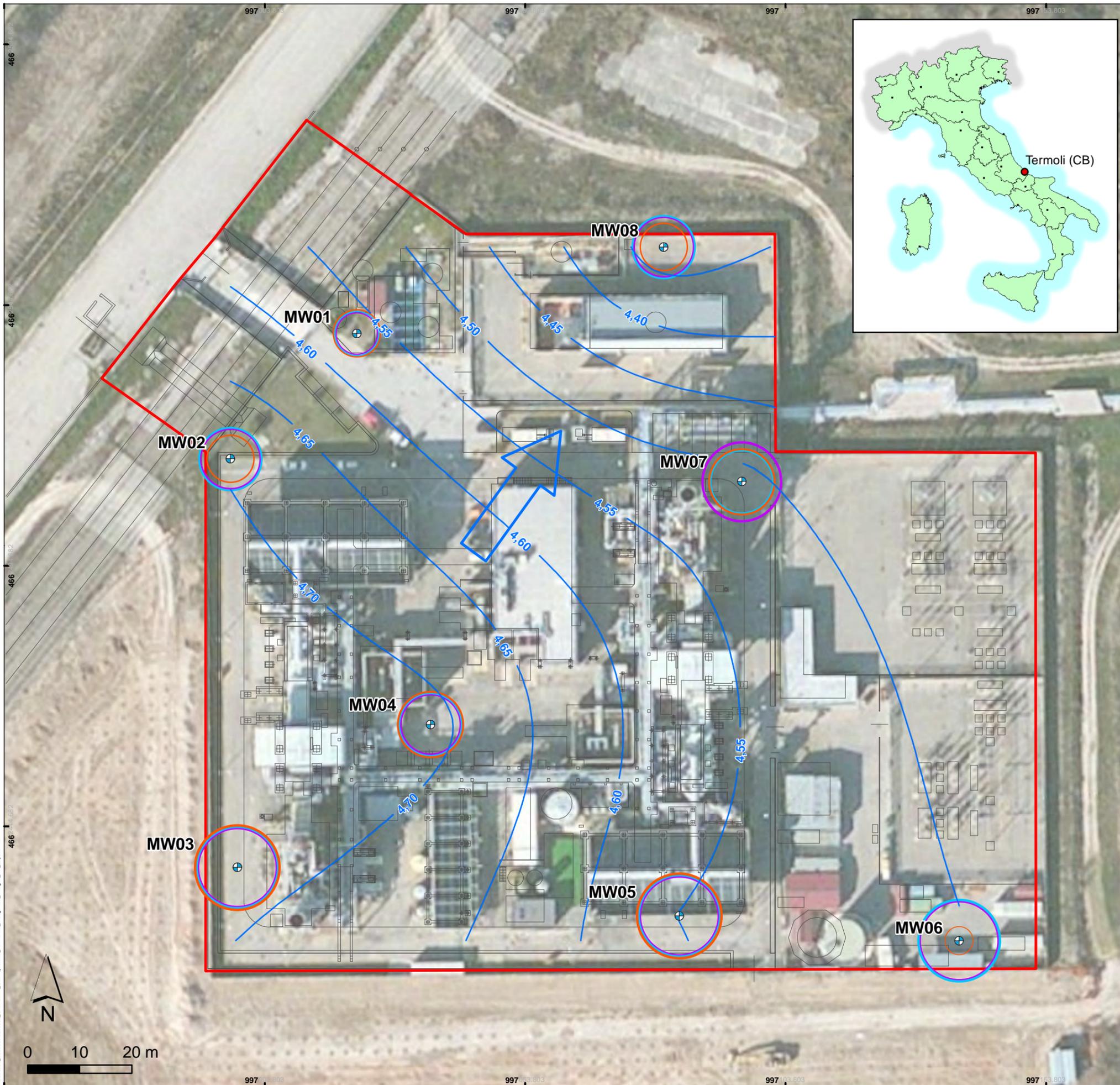
- ⊖ > 750
- ⊖ 500 - 750
- ⊖ 250 - 500
- ⊖ < 250 (CSC*)

* CSC Acque Sotterranee ai sensi dell'Allegato 4 al Titolo V del D. Lgs. 152/06.

Environmental Resources Management
Progetto: Studio statistico dei dati idrochimici di Solfati e Manganese
Sito Snowstorm di Termoli

1	Solfati - Area Snowstorm
----------	---------------------------------

<small>Scala:</small> 1:750	<small>Codice progetto:</small> 0299632	<small>Cliente:</small>
<small>Rev.</small> 00	<small>Data:</small> nov 2015	
<small>Formato:</small> A3	<small>Layout:</small> -	<small>Disegnato da:</small> MAR
	<small>PM:</small> LUV	<small>File:</small> 01_Indagini_SO4_Layout



LEGENDA

- PERIMETRO DEL SITO
- + UBICAZIONE PIEZOMETRO
- ALTEZZA PIEZOMETRICA (m s.l.m.)
- ↗ DIREZIONE DI FLUSSO DELLA FALDA

MANGANESE - MARZO 2013 ($\mu\text{g/l}$)

- >2000
- 1000 - 2000
- 50 - 1000
- <50 (CSC*)

MANGANESE - LUGLIO 2013 ($\mu\text{g/l}$)

- >2000
- 1000 - 2000
- 50 - 1000
- <50 (CSC*)

MANGANESE - LUGLIO 2015 ($\mu\text{g/l}$)

- >2000
- 1000 - 2000
- 50 - 1000
- <50 (CSC*)

* CSC Acque Sotterranee ai sensi dell'Allegato 4 al Titolo V del D. Lgs. 152/06.

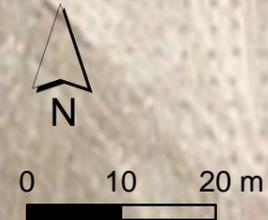
Environmental Resources Management

Progetto: Studio statistico dei dati idrochimici di Solfati e Manganese
Sito Snowstorm di Termoli

Tavola: 2 Manganese - Area Snowstorm

Scala: 1:750	Codice progetto: 0299632	Cliente: snowstorm
Rev. 00	Data: nov 2015	
Formato: A3	Layout: -	Disegnato da: MAR LUV

P:\0299632_029999\0299632_Snowstorm_SuProject02_Termoli02_Indagini_Mn_Layout.mxd





LEGENDA

- PERIMETRO DEL SITO
- + UBICAZIONE PIEZOMETRO
- ALTEZZA PIEZOMETRICA (m s.l.m.)
- ➔ DIREZIONE DI FLUSSO DELLA FALDA

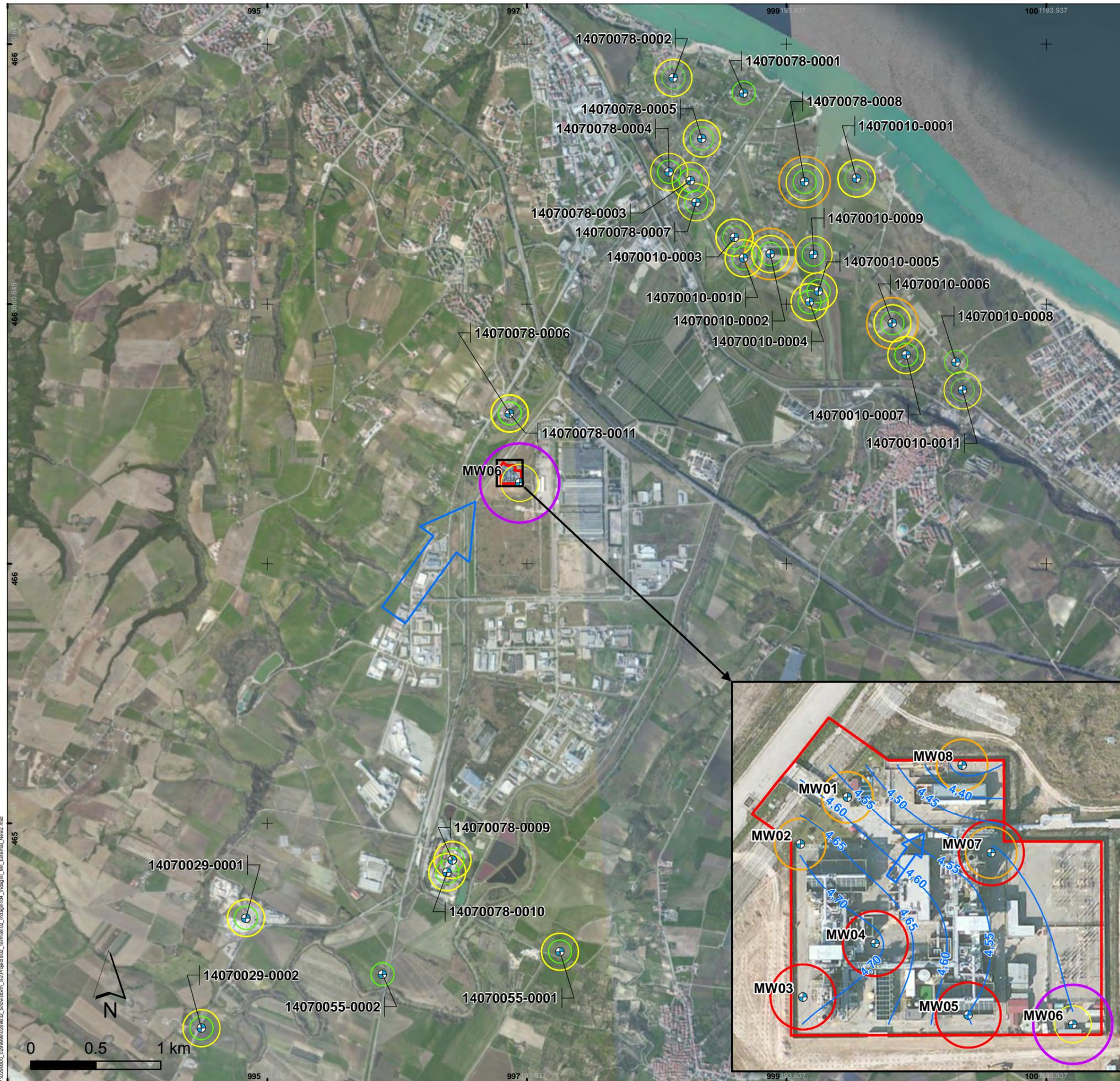
SOLFATI (mg/l)

- 1500 - 2000
- 1000 - 1500
- 500 - 1000
- 250 - 500
- <250 (CSC*)

Nota: per semplicità di lettura, nella mappa generale sono riportati soltanto i dati del piezometro interno al sito Snowstorm con le concentrazioni di Solfati più elevate (MW06). Il riquadro di dettaglio riporta i dati di tutti i piezometri interni.

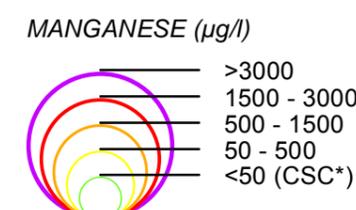
* CSC Acque Sotterranee ai sensi dell'Allegato 4 al Titolo V del D. Lgs. 152/06.

Environmental Resources Management			
Progetto: Studio statistico dei dati idrochimici di Solfati e Manganese Sito Snowstorm di Termoli			
Tavola:	3	Solfati – Confronto tra area Snowstorm e valori di fondo	
Scala:	1:30,000	Codice progetto:	0299632
Rev.	00	Data:	nov 2015
Formato:	A3	Disegnato da:	MAR
	Layout:	PM:	LUV
		File:	03 Indagini SO4 External New



LEGENDA

- PERIMETRO DEL SITO
- + UBICAZIONE PIEZOMETRO
- 4,50- ALTEZZA PIEZOMETRICA (m s.l.m.)
- ↗ DIREZIONE DI FLUSSO DELLA FALDA



Nota: per semplicità di lettura, nella mappa generale sono riportati soltanto i dati del piezometro interno al sito Snowstorm con le concentrazioni di Manganese più elevate (MW06). Il riquadro di dettaglio riporta i dati di tutti i piezometri interni.

* CSC Acque Sotterranee ai sensi dell'Allegato 4 al Titolo V del D. Lgs. 152/06.



Progetto: Studio statistico dei dati idrochimici di Solfati e Manganese
Sito Snowstorm di Termoli

Tavola: **4** Manganese – Confronto tra area Snowstorm e valori di fondo

Scala: 1:30,000	Codice progetto: 0299632	Cliente: snowstorm
Rev. 00	Data: nov 2015	
Formato: A3	Layout: -	Disegnato da: MAR
		PM: LUV
		File: 04 Indagini Mn External New2

Allegato B

Tabulati Software PROUCL

Dati di partenza

Nome punto	Solfati Site/Background
MW01	71 Site
MW02	250 Site
MW03	109 Site
MW04	93 Site
MW05	260 Site
MW06	74 Site
MW07	230 Site
MW08	103 Site
MW06	849 Site
MW08	85.6 Site
MW01	69.8 Site
MW07	78.8 Site
MW04	82.8 Site
MW02	66.2 Site
MW03	186 Site
MW05	282 Site
MW01	68.6 Site
MW02	74 Site
MW03	146 Site
MW04	86.9 Site
MW05	268 Site
MW06	776 Site
MW07	179 Site
MW08	68.9 Site
14070079/0009	80.6 Background
14070078-0015	6 Background
14070078-0015	391 Background
14070078-0014	363 Background
14070078-0014	3.92 Background
14070078-0013	394 Background
14070078-0013	2 Background
14070078-0013	15.9 Background
14070078-0013	221 Background
14070078-0012	46 Background
14070078-0012	37 Background
14070078-0012	9 Background
14070078-0012	2 Background
14070078-0012	3 Background
14070078-0011	124 Background
14070078-0011	74 Background
14070078-0011	66 Background
14070078-0011	48.3 Background
14070078-0011	120.9 Background
14070078-0011	45 Background
14070078-0011	47 Background
14070078-0010	114 Background
14070078-0010	97 Background
14070078-0010	111 Background
14070078-0010	112 Background
14070078-0010	109 Background
14070078-0010	111 Background
14070078-0010	161 Background
14070078-0010	124 Background
14070078-0010	58.6 Background
14070078-0010	101.7 Background
14070078-0010	119 Background
14070078-0010	80 Background
14070078-0010	110 Background
14070078-0009	120 Background
14070078-0009	117 Background
14070078-0009	79 Background
14070078-0009	106 Background
14070078-0009	54 Background
14070078-0009	92 Background
14070078-0009	151 Background
14070078-0009	120 Background
14070078-0009	124.1 Background
14070078-0009	127.5 Background
14070078-0009	122.3 Background
14070078-0009	113 Background
14070078-0009	113 Background
14070078-0008	234.2 Background
14070078-0008	279 Background
14070078-0008	186 Background
14070078-0008	132 Background
14070078-0008	331 Background
14070078-0008	243 Background
14070078-0008	159 Background
14070078-0007	40.3 Background
14070078-0007	95 Background
14070078-0007	97 Background
14070078-0007	117 Background
14070078-0007	89.1 Background
14070078-0006	164 Background
14070078-0006	190 Background
14070078-0006	172 Background

14070078-0006	185 Background
14070078-0006	159 Background
14070078-0006	223 Background
14070078-0006	1475 Background
14070078-0006	1211 Background
14070078-0006	180 Background
14070078-0006	1237 Background
14070078-0006	1544 Background
14070078-0006	883 Background
14070078-0006	107 Background
14070078-0006	157 Background
14070078-0006	193 Background
14070078-0006	34.8 Background
14070078-0006	82.7 Background
14070078-0006	17.1 Background
14070078-0006	753 Background
14070078-0006	1643 Background
14070078-0006	924 Background
14070078-0005	168 Background
14070078-0005	160 Background
14070078-0005	134 Background
14070078-0005	104 Background
14070078-0005	169 Background
14070078-0005	117 Background
14070078-0005	53.2 Background
14070078-0004	50 Background
14070078-0004	64 Background
14070078-0004	67 Background
14070078-0004	39 Background
14070078-0004	67 Background
14070078-0004	33 Background
14070078-0004	67 Background
14070078-0004	71 Background
14070078-0003	84 Background
14070078-0003	95 Background
14070078-0003	77 Background
14070078-0003	105 Background
14070078-0003	100 Background
14070078-0003	93 Background
14070078-0003	56 Background
14070078-0003	46.7 Background
14070078-0003	79 Background
14070078-0002	32 Background
14070078-0002	38 Background
14070078-0002	42 Background
14070078-0002	34 Background
14070078-0001	62 Background
14070078-0001	63 Background
14070078-0001	48 Background
14070078-0001	37 Background
14070078-0001	41 Background
14070078-0001	31 Background
14070070-0002	14 Background
14070070-0001	14 Background
14070055-0003	37.9 Background
14070055-0002	53.4 Background
14070055-0002	113 Background
14070055-0002	135 Background
14070055-0002	133 Background
14070055-0002	117 Background
14070055-0002	146 Background
14070055-0002	156 Background
14070055-0002	132 Background
14070055-0002	125 Background
14070055-0002	118 Background
14070055-0002	108.5 Background
14070055-0002	142 Background
14070055-0002	52 Background
14070055-0002	136.8 Background
14070055-0002	87.9 Background
14070055-0002	130 Background
14070055-0002	152 Background
14070055-0002	147 Background
14070055-0001	347.5 Background
14070055-0001	336 Background
14070055-0001	359 Background
14070055-0001	350 Background
14070055-0001	220 Background
14070055-0001	438 Background
14070055-0001	415 Background
14070055-0001	467 Background
14070055-0001	384 Background
14070055-0001	290 Background
14070055-0001	253 Background
14070055-0001	393 Background
14070055-0001	367 Background
14070055-0001	414 Background
14070031-0004	176 Background
14070031-0004	190 Background

14070031-0004	300 Background
14070031-0004	166 Background
14070031-0004	318 Background
14070031-0004	434 Background
14070031-0004	389 Background
14070031-0004	141 Background
14070031-0004	1588 Background
14070031-0004	1745 Background
14070031-0004	520 Background
14070031-0004	386 Background
14070031-0004	358 Background
14070031-0003	3875 Background
14070031-0003	3266 Background
14070031-0003	3940 Background
14070031-0003	3521 Background
14070031-0003	3798 Background
14070031-0003	3468 Background
14070031-0003	3275 Background
14070031-0003	1412 Background
14070031-0003	3241 Background
14070031-0003	3669 Background
14070031-0003	3931 Background
14070031-0003	3851 Background
14070031-0002	36.5 Background
14070031-0002	152 Background
14070031-0002	158 Background
14070031-0002	163 Background
14070031-0002	157 Background
14070031-0002	4405 Background
14070031-0002	78.5 Background
14070031-0002	4010 Background
14070031-0001	56.3 Background
14070031-0001	82 Background
14070031-0001	70 Background
14070031-0001	80 Background
14070031-0001	84 Background
14070031-0001	94 Background
14070031-0001	84 Background
14070031-0001	492 Background
14070031-0001	82 Background
14070029-0004	3851.7 Background
14070029-0003	67.9 Background
14070029-0002	114 Background
14070029-0002	123 Background
14070029-0002	70 Background
14070029-0002	116 Background
14070029-0002	126 Background
14070029-0002	111 Background
14070029-0002	111 Background
14070029-0002	113 Background
14070029-0002	110 Background
14070029-0002	134 Background
14070029-0002	135 Background
14070029-0002	506 Background
14070029-0002	132.5 Background
14070029-0002	122 Background
14070029-0002	178.5 Background
14070029-0002	185.4 Background
14070029-0002	139 Background
14070029-0002	121 Background
14070029-0002	127 Background
14070029-0001	151 Background
14070029-0001	127 Background
14070029-0001	163 Background
14070029-0001	67 Background
14070029-0001	111 Background
14070029-0001	148 Background
14070029-0001	154 Background
14070029-0001	148 Background
14070029-0001	123 Background
14070029-0001	165 Background
14070029-0001	158 Background
14070029-0001	149 Background
14070029-0001	40 Background
14070029-0001	118 Background
14070029-0001	132 Background
14070029-0001	151 Background
14070029-0001	173.5 Background
14070029-0001	136 Background
14070029-0001	126 Background
14070020-0008	323 Background
14070020-0007	116 Background
14070020-0006	1336 Background
14070020-0005	280 Background
14070020-0004	374 Background
14070020-0003	534 Background
14070020-0002	123 Background
14070020-0001	104 Background
14070010-0012	87.7 Background

14070010-0011	156 Background
14070010-0011	231 Background
14070010-0010	109 Background
14070010-0010	102 Background
14070010-0010	71 Background
14070010-0010	59 Background
14070010-0010	108 Background
14070010-0010	95 Background
14070010-0010	143 Background
14070010-0009	87 Background
14070010-0009	84 Background
14070010-0009	51 Background
14070010-0009	103 Background
14070010-0009	66 Background
14070010-0008	332 Background
14070010-0008	361 Background
14070010-0007	143 Background
14070010-0007	155 Background
14070010-0007	188 Background
14070010-0007	144 Background
14070010-0007	246 Background
14070010-0007	160 Background
14070010-0007	128 Background
14070010-0007	139 Background
14070010-0007	122 Background
14070010-0007	92 Background
14070010-0007	107 Background
14070010-0007	68.2 Background
14070010-0007	83.9 Background
14070010-0007	152.7 Background
14070010-0007	123 Background
14070010-0006	721 Background
14070010-0006	827 Background
14070010-0006	757 Background
14070010-0006	654 Background
14070010-0006	809 Background
14070010-0006	738 Background
14070010-0006	713 Background
14070010-0006	265 Background
14070010-0006	72 Background
14070010-0006	175.7 Background
14070010-0006	107.7 Background
14070010-0005	163 Background
14070010-0005	153 Background
14070010-0005	131 Background
14070010-0005	112 Background
14070010-0005	157 Background
14070010-0005	75 Background
14070010-0005	80 Background
14070010-0005	136 Background
14070010-0005	107.1 Background
14070010-0005	90.9 Background
14070010-0005	240.8 Background
14070010-0005	147 Background
14070010-0004	104 Background
14070010-0004	121 Background
14070010-0004	274 Background
14070010-0004	135 Background
14070010-0004	26 Background
14070010-0004	247 Background
14070010-0004	332 Background
14070010-0004	192.1 Background
14070010-0004	23 Background
14070010-0004	26 Background
14070010-0003	197 Background
14070010-0003	170 Background
14070010-0003	126 Background
14070010-0003	101 Background
14070010-0003	75 Background
14070010-0003	47 Background
14070010-0003	92.7 Background
14070010-0003	57 Background
14070010-0002	254 Background
14070010-0002	346 Background
14070010-0002	304 Background
14070010-0002	324 Background
14070010-0002	287 Background
14070010-0002	224 Background
14070010-0002	533 Background
14070010-0002	116.5 Background
14070010-0002	197 Background
14070010-0002	253 Background
14070010-0001	4 Background
14070010-0001	2.9 Background
14070010-0001	37 Background
14070010-0001	16 Background
14070010-0001	94 Background
14070010-0001	143 Background
14070010-0001	46 Background

14070010-0001	0.0499	Background
14070010-0001	2.9	Background
14070010-0001	37	Background
14070010-0001	4	Background
140170010-0001	21	Background

Legenda

0.05 Dato originario: n.d.
Sostituito con la metà del detection limit

3875 Outlier

Statistiche di base

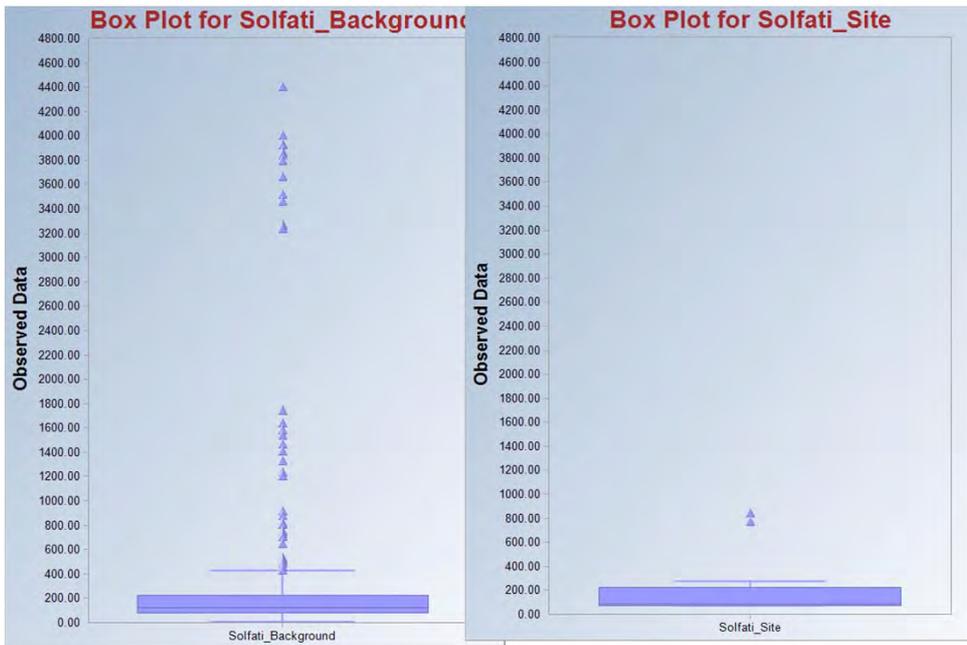
Solfati Background*		Solfati Site	
Mean	200.6	Mean	210.5
Standard Error	14.8	Standard Error	61.4
Median	123.0	Median	86.3
Mode	111.0	Mode	#N/A
Standard Deviation	265.5	Standard Deviation	245.7
Sample Variance	70464.5	Sample Variance	60374.0
Kurtosis	14.4	Kurtosis	3.7
Skewness	3.6	Skewness	2.2
Range	1745.0	Range	782.8
Minimum	0.05	Minimum	66.2
Maximum	1745.0	Maximum	849.0
Sum	64181.9	Sum	3367.6
Count	320.0	Count	16.0
Confidence Level(95.0%)	29.2	Confidence Level(95.0%)	130.9

* calcolo eseguito sui dati privati degli outliers

Trattamento n.d.

Sostituito con la metà del limite di rilevabilità -0.00001

Definizione outliers



Sospetti outliers

- Conc > 1200 (23 dati)
- Conc > 3200 (14 dati)

User Selected Options

- From File
- Full Precision
- Test for Suspected Outliers with Dixon test
- Test for Suspected Outliers with Rosner test

Outlier Tests for Selected Variables

O:\CSM\progetti\IT03_0299632_
Snowstorm_Su_LUV\4Data\Task04_Termoli\03_
StudioMnSolfati\Studio statistico
ERM_popolazioni reali\ProUCL\Solfati.wst
OFF

1
10

Rosner's Outlier Test for Solfati

Mean	348.2
Standard Deviation	755.8
Number of data	334
Number of suspected outliers	10

#	Mean	sd	Potential outlier	Obs. Number	Test value	Critical value (5%)	Critical value (1%)
1	348.2	754.7		4405	180	5.376	4.123
2	336	723.3		4010	182	5.079	4.121
3	324.9	695.6		3940	165	5.197	4.12
4	314	667.6		3931	173	5.418	4.119
5	303	638		3875	163	5.598	4.117
6	292.2	607.7		3852	192	5.857	4.117
7	281.3	575.8		3851	174	6.199	4.117
8	270.4	541.7		3798	167	6.512	4.117
9	259.6	505.9		3669	172	6.74	4.117
10	249.1	469.8		3521	166	6.965	4.117

For 5% significance level, there are 10 Potential Outliers
 Therefore, Potential Statistical Outliers are
 4405, 4010, 3940, 3931, 3875, 3852, 3851, 3798, 3669, 3521

For 1% Significance Level, there are 10 Potential Outliers
 Therefore, Potential Statistical Outliers are
 4405, 4010, 3940, 3931, 3875, 3852, 3851, 3798, 3669, 3521

Definizione della popolazione statistica

Goodness-of-Fit Test Statistics for Full Data Sets without Non-Detects

User Selected Options

O:\CSM\progetti\IT03_0299632_
 Snowstorm_Su_LUV\4Data\Task04_Termoli\03_StudioMnSolfati\Studio
 statistico ERM_popolazioni reali\ProUCL\Solfati.wst
 OFF

From File
 Full Precision
 Confidence Coefficient 0.95

Solfati-Background

Raw Statistics	
Number of Valid Observations	320
Number of Distinct Observations	236
Minimum	0.0499
Maximum	1745
Mean of Raw Data	200.6
Standard Deviation of Raw Data	265.5
Kstar	1.067
Mean of Log Transformed Data	5
Standard Deviation of Log Transformed Data	1

Normal Distribution Test Results

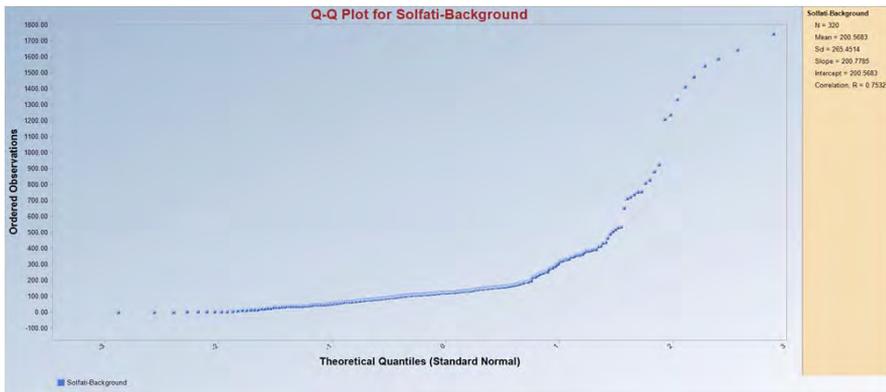
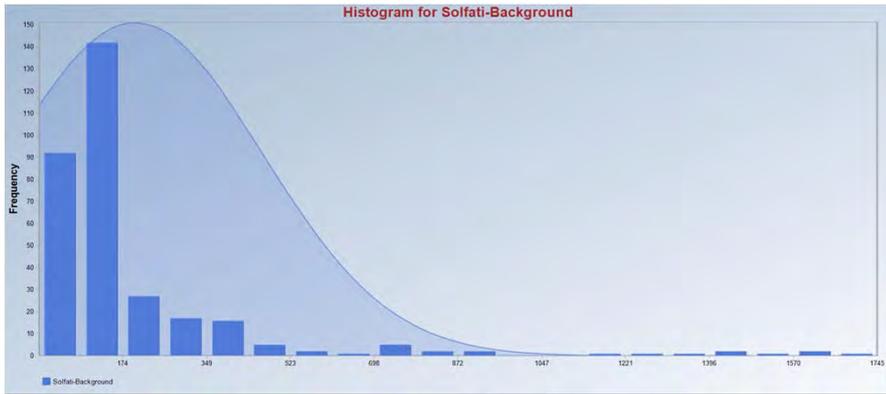
Correlation Coefficient R	0.753
Approximate Shapiro Wilk Test Statistic	0.575
Approximate Shapiro Wilk P Value	0
Lilliefors Test Statistic	0.28
Lilliefors Critical (0.95) Value	0.0495
Data not Normal at (0.05) Significance Level	

Gamma Distribution Test Results

Correlation Coefficient R	0.929
A-D Test Statistic	9.973
A-D Critical (0.95) Value	0.782
K-S Test Statistic	0.161
K-S Critical(0.95) Value	0.0522
Data not Gamma Distributed at (0.05) Significance Level	

Lognormal Distribution Test Results

Correlation Coefficient R	0.936
Approximate Shapiro Wilk Test Statistic	0.896
Approximate Shapiro Wilk P Value	0.00E+00
Lilliefors Test Statistic	0.124
Lilliefors Critical (0.95) Value	0.0495
Data not Lognormal at (0.05) Significance Level	



Confronto popolazioni

Wilcoxon-Mann-Whitney Site vs Background Comparison Test for Full Data Sets without NDs

User Selected Options

From File: O:\CSM\progetti\IT03_0299632_Snowstorm_Su_LUV\4Data\Task04_Termoli\03_StudioMnSolfati\Studio statistico
 ERM_popolazioni reali\ProUCL\Solfati.wst
 Full Precision: OFF
 Confidence Coefficient: 95%
 Substantial Difference: 0

Selected Null Hypothesis: Site or AOC Mean/Median Less Than or Equal to Background Mean/Median (Form 1)

Alternative Hypothesis: Site or AOC Mean/Median Greater Than Background Mean/Median

Area of Concern Data: Solfati-Site
 Background Data: Solfati-Background

Raw Statistics

	Site	Background
Number of Valid Observations	24	320
Number of Distinct Observations	23	236
Minimum	66.2	0.0499
Maximum	849	1745
Mean	189.9	200.6
Median	98	123
SD	205.7	265.5
SE of Mean	42	14.84

Wilcoxon-Mann-Whitney (WMW) Test

H0: Mean/Median of Site or AOC <= Mean/Median of Background

Site Rank Sum W-Stat	4045
WMW Test U-Stat	-0.203
WMW Critical Value (0.050)	1.645
P-Value	0.581

Conclusion with Alpha = 0.05

Do Not Reject H0, Conclude Site <= Background

P-Value >= alpha (0.05)

95^o percentile

General Background Statistics for Full Data Sets

User Selected Options

O:\CSM\progetti\IT03_0299632_Snowstorm_Su_LUV\4Data\Task04_Termoli\03_StudioMnSolfati\Studio statistico
ERM_popolazioni reali\ProUCL\Solfati.wst
OFF

From File
Full Precision
Confidence Coefficient 95%
Coverage 90%
Different or Future K Values 1
Number of Bootstrap Operations 2000

Solfati-Background

General Statistics

Total Number of Observations 320 Number of Distinct Observations 236
Tolerance Factor 1

Raw Statistics

Minimum	0.0499	Log-Transformed Statistics	
Maximum	1745	Minimum	-2.998
Second Largest	1643	Maximum	7.465
First Quartile	80	Second Largest	7.404
Median	123	80 First Quartile	4
Third Quartile	185.6	Median	5
Mean	200.6	Third Quartile	5
Geometric Mean	118	Mean	5
SD	265.5	SD	1
Coefficient of Variation	1		
Skewness	4		

Background Statistics

Normal Distribution Test		Lognormal Distribution Test	
Lilliefors Test Statistic	0.28	Lilliefors Test Statistic	0.124
Lilliefors Critical Value	0.0495	Lilliefors Critical Value	0.0495
Data not Normal at 5% Significance Level		Data not Lognormal at 5% Significance Level	

Assuming Normal Distribution

95% UTL with 90% Coverage	575.3	Assuming Lognormal Distribution	
95% UPL (t)	639.2	95% UTL with 90% Coverage	594.4
90% Percentile (z)	540.8	95% UPL (t)	783.4
95% Percentile (z)	637.2	90% Percentile (z)	512.1
99% Percentile (z)	818.1	95% Percentile (z)	776.8
		99% Percentile (z)	1697

Gamma Distribution Test

k star	1.067	Data Distribution Test	
Theta Star	188	Data do not follow a Discernable Distribution (0.05)	
MLE of Mean	200.6		
MLE of Standard Deviation	194.2		
nu star	682.9		

A-D Test Statistic

5% A-D Critical Value	0.782	Nonparametric Statistics	
K-S Test Statistic	0.161	90% Percentile	389.2
5% K-S Critical Value	0.0522	95% Percentile	721.9
Data not Gamma Distributed at 5% Significance Level		99% Percentile	1531

Assuming Gamma Distribution

90% Percentile	454.5	95% UTL with 90% Coverage	467
95% Percentile	587.3	95% Percentile Bootstrap UTL with 90% Coverage	469.5
99% Percentile	894.1	95% BCA Bootstrap UTL with 90% Coverage	469.5
		95% UPL	737.2
		95% Chebyshev UPL	1359
95% WH Approx. Gamma UPL	556.2	Upper Threshold Limit Based upon IQR	343.9
95% HW Approx. Gamma UPL	569.2		
95% WH Approx. Gamma UTL with 90% Coverage	472.2		
95% HW Approx. Gamma UTL with 90% Coverage	476		

Dati di partenza

Nome punto	Manganese	Site/Background
MW08	1250	Site
MW08	1100	Site
MW07	2550	Site
MW07	1290	Site
MW06	3080	Site
MW06	3090	Site
MW05	2400	Site
MW05	2370	Site
MW04	1960	Site
MW04	1770	Site
MW03	2700	Site
MW03	2570	Site
MW02	1450	Site
MW02	1360	Site
MW01	658	Site
MW01	657	Site
14070079/0009	190	Background
14070078-0015	431	Background
14070078-0015	62	Background
14070078-0014	56	Background
14070078-0014	60	Background
14070078-0013	15	Background
14070078-0013	18	Background
14070078-0013	24	Background
14070078-0013	30	Background
14070078-0012	69	Background
14070078-0012	33	Background
14070078-0012	7	Background
14070078-0012	58	Background
14070078-0012	257	Background
14070078-0011	271	Background
14070078-0011	298	Background
14070078-0011	320	Background
14070078-0011	9	Background
14070078-0011	78	Background
14070078-0011	12	Background
14070078-0011	15	Background
14070078-0010	74	Background
14070078-0010	59	Background
14070078-0010	3	Background
14070078-0010	62	Background
14070078-0010	33	Background
14070078-0010	1	Background
14070078-0010	58	Background
14070078-0010	284	Background
14070078-0010	56	Background
14070078-0010	49	Background
14070078-0010	46	Background
14070078-0009	72	Background
14070078-0009	6	Background
14070078-0009	13	Background
14070078-0009	36	Background
14070078-0009	64	Background
14070078-0009	1	Background
14070078-0009	53	Background
14070078-0009	326	Background
14070078-0009	80	Background
14070078-0009	56	Background
14070078-0009	56	Background
14070078-0008	28	Background
14070078-0008	4	Background
14070078-0008	43	Background
14070078-0008	39	Background
14070078-0008	29	Background
14070078-0008	63	Background
14070078-0008	824	Background
14070078-0007	41	Background
14070078-0007	45	Background
14070078-0007	15	Background
14070078-0007	9	Background
14070078-0007	78	Background
14070078-0006	5	Background
14070078-0006	2	Background
14070078-0006	4	Background
14070078-0006	43	Background
14070078-0006	26	Background
14070078-0006	72	Background
14070078-0006	76	Background
14070078-0006	125	Background

14070078-0006	2 Background
14070078-0006	60 Background
14070078-0006	75 Background
14070078-0006	31 Background
14070078-0006	20 Background
14070078-0006	40 Background
14070078-0006	14 Background
14070078-0006	34 Background
14070078-0006	47 Background
14070078-0006	329 Background
14070078-0006	3 Background
14070078-0005	191 Background
14070078-0005	57 Background
14070078-0005	56 Background
14070078-0005	14 Background
14070078-0005	44 Background
14070078-0005	14 Background
14070078-0005	98 Background
14070078-0004	22 Background
14070078-0004	22 Background
14070078-0004	19 Background
14070078-0004	4 Background
14070078-0004	7 Background
14070078-0004	2 Background
14070078-0004	95 Background
14070078-0004	35 Background
14070078-0003	5 Background
14070078-0003	11 Background
14070078-0003	31 Background
14070078-0003	10 Background
14070078-0003	42 Background
14070078-0003	24 Background
14070078-0003	9 Background
14070078-0003	20 Background
14070078-0003	52 Background
14070078-0002	401 Background
14070078-0002	83 Background
14070078-0002	55 Background
14070078-0002	10 Background
14070078-0001	10 Background
14070078-0001	2 Background
14070078-0001	33 Background
14070078-0001	10 Background
14070078-0001	13 Background
14070078-0001	40 Background
14070070-0002	5 Background
14070070-0001	1 Background
14070055-0002	1 Background
14070055-0002	3 Background
14070055-0002	4 Background
14070055-0002	40 Background
14070055-0002	6 Background
14070055-0002	9 Background
14070055-0002	3 Background
14070055-0002	5 Background
14070055-0002	1 Background
14070055-0002	42 Background
14070055-0002	4 Background
14070055-0002	2,5 Background
14070055-0002	2,5 Background
14070055-0002	12 Background
14070055-0002	9 Background
14070055-0002	7 Background
14070055-0001	175 Background
14070055-0001	45 Background
14070055-0001	51 Background
14070055-0001	64 Background
14070055-0001	36 Background
14070055-0001	8 Background
14070055-0001	3 Background
14070055-0001	4 Background
14070055-0001	60 Background
14070055-0001	124 Background
14070055-0001	37 Background
14070055-0001	23 Background
14070055-0001	18 Background
14070031-0004	84 Background
14070031-0004	20 Background
14070031-0004	28 Background
14070031-0004	21 Background
14070031-0004	24 Background
14070031-0004	52 Background

14070031-0004	22 Background
14070031-0004	9 Background
14070031-0004	14 Background
14070031-0004	56 Background
14070031-0004	29 Background
14070031-0004	26 Background
14070031-0003	37 Background
14070031-0003	8 Background
14070031-0003	10 Background
14070031-0003	20 Background
14070031-0003	12 Background
14070031-0003	14 Background
14070031-0003	2 Background
14070031-0003	37 Background
14070031-0003	3 Background
14070031-0003	48 Background
14070031-0003	8 Background
14070031-0003	11 Background
14070031-0002	26 Background
14070031-0002	16 Background
14070031-0002	4 Background
14070031-0002	6 Background
14070031-0002	33 Background
14070031-0002	105 Background
14070031-0002	117 Background
14070031-0001	11 Background
14070031-0001	25 Background
14070031-0001	2 Background
14070031-0001	16 Background
14070031-0001	20 Background
14070031-0001	41 Background
14070031-0001	15 Background
14070031-0001	2 Background
14070031-0001	39 Background
14070029-0004	8 Background
14070029-0003	3 Background
14070029-0002	6 Background
14070029-0002	6 Background
14070029-0002	17 Background
14070029-0002	39 Background
14070029-0002	4 Background
14070029-0002	21 Background
14070029-0002	7 Background
14070029-0002	9 Background
14070029-0002	22 Background
14070029-0002	3 Background
14070029-0002	60 Background
14070029-0002	3 Background
14070029-0002	12 Background
14070029-0002	425 Background
14070029-0002	58 Background
14070029-0002	14 Background
14070029-0002	40 Background
14070029-0001	58 Background
14070029-0001	203 Background
14070029-0001	85 Background
14070029-0001	56 Background
14070029-0001	42 Background
14070029-0001	69 Background
14070029-0001	3 Background
14070029-0001	62 Background
14070029-0001	46 Background
14070029-0001	61 Background
14070029-0001	3 Background
14070029-0001	34 Background
14070029-0001	5 Background
14070029-0001	50 Background
14070029-0001	40 Background
14070029-0001	9 Background
14070029-0001	33 Background
14070020-0008	2 Background
14070020-0007	4 Background
14070020-0006	59 Background
14070020-0005	8 Background
14070020-0004	3 Background
14070020-0003	42 Background
14070020-0002	1 Background
14070020-0001	2 Background
14070010-0012	271 Background
14070010-0011	8 Background
14070010-0011	65 Background
14070010-0010	35 Background

14070010-0010	13 Background
14070010-0010	59 Background
14070010-0010	53 Background
14070010-0010	55 Background
14070010-0010	47 Background
14070010-0010	64 Background
14070010-0009	18 Background
14070010-0009	71 Background
14070010-0009	26 Background
14070010-0009	47 Background
14070010-0009	44 Background
14070010-0008	10 Background
14070010-0008	10 Background
14070010-0007	37 Background
14070010-0007	11 Background
14070010-0007	22 Background
14070010-0007	81 Background
14070010-0007	23 Background
14070010-0007	16 Background
14070010-0007	7 Background
14070010-0007	48 Background
14070010-0007	2,5 Background
14070010-0007	7 Background
14070010-0007	29 Background
14070010-0007	77 Background
14070010-0007	177 Background
14070010-0006	155 Background
14070010-0006	83 Background
14070010-0006	70 Background
14070010-0006	24 Background
14070010-0006	57 Background
14070010-0006	61 Background
14070010-0006	76 Background
14070010-0006	6 Background
14070010-0006	754 Background
14070010-0005	40 Background
14070010-0005	19 Background
14070010-0005	31 Background
14070010-0005	32 Background
14070010-0005	65 Background
14070010-0005	26 Background
14070010-0005	2,5 Background
14070010-0005	266 Background
14070010-0005	100 Background
14070010-0005	23 Background
14070010-0004	10 Background
14070010-0004	60 Background
14070010-0004	120 Background
14070010-0004	22 Background
14070010-0004	25 Background
14070010-0004	73 Background
14070010-0004	15 Background
14070010-0004	386 Background
14070010-0004	45 Background
14070010-0004	4 Background
14070010-0003	17 Background
14070010-0003	39 Background
14070010-0003	71 Background
14070010-0003	58 Background
14070010-0003	57 Background
14070010-0003	73 Background
14070010-0003	342 Background
14070010-0003	52 Background
14070010-0002	78 Background
14070010-0002	22 Background
14070010-0002	65 Background

14070010-0002	32 Background
14070010-0002	62 Background
14070010-0002	40 Background
14070010-0002	46 Background
14070010-0002	428 Background
14070010-0002	18 Background
14070010-0002	502 Background
14070010-0001	40 Background
14070010-0001	73 Background
14070010-0001	56 Background
14070010-0001	62 Background
14070010-0001	57 Background
14070010-0001	62 Background
14070010-0001	69 Background
14070010-0001	56 Background
14070010-0001	56 Background
14070010-0001	78 Background
14070010-0001	142 Background
140170010-0001	82 Background

Legenda

2,5 Dato originario: n.d.
Sostituito con la metà del detection limit

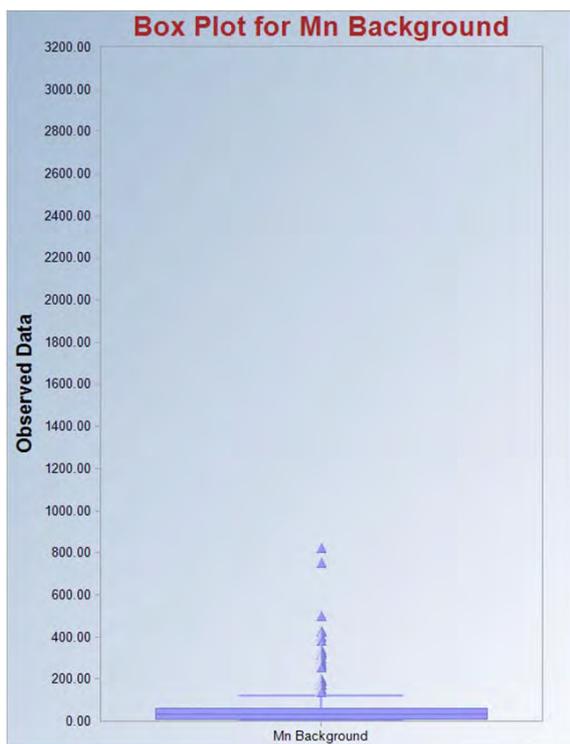
Statistiche di base

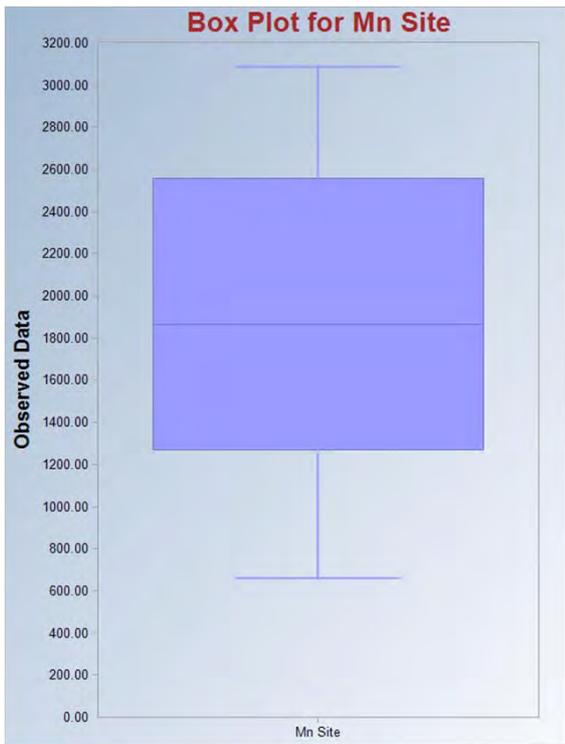
<i>Mn Background</i>		<i>Mn Site</i>	
Mean	58,0	Mean	1890,9
Standard Error	5,5	Standard Error	202,3
Median	33,0	Median	1865,0
Mode	3,0	Mode	#N/A
Standard Deviatio	97,6	Standard Deviatio	809,4
Sample Variance	9519,2	Sample Variance	655086,6
Kurtosis	23,6	Kurtosis	-1,3
Skewness	4,3	Skewness	0,0
Range	823,0	Range	2433,0
Minimum	1,0	Minimum	657,0
Maximum	824,0	Maximum	3090,0
Sum	18102,0	Sum	30255,0
Count	312,0	Count	16,0
Confidence Level(10,9	Confidence Level	431,3

Trattamento n.d.

Sostituito con la metà del limite di rilevabilità

Definizione degli outliers





Test di Rosner

User Selected Options

From File

Full Precision

Test for Suspected Outliers with Dixon test

Test for Suspected Outliers with Rosner test

Outlier Tests for Selected Variables

O:\CSM\progetti\IT03_0299632_
Snowstorm_Su_LUV\4Data\Task04_Termoli\03_StudioMn
Solfat\Studio statistico ERM_popolazioni
reali\ProUCL\Mn.wst
OFF

1
10

Rosner's Outlier Test for Mn Background

Mean 58,02
Standard Deviation 97,57
Number of data 312
Number of suspected outliers 10

#	Mean	sd	Potential outlier	Obs. Number	Test value	Critical value (5%)	Critical value (1%)
1	58,02		97,41	824	50	7,863	4,102
2	55,56		87,47	754	262	7,985	4,101
3	53,3		78,05	502	300	5,749	4,101
4	51,85		73,87	431	2	5,133	4,1
5	50,62		70,74	428	298	5,335	4,1
6	49,39		67,48	425	195	5,566	4,1
7	48,16		64,07	401	99	5,507	4,1
8	47,01		60,89	386	280	5,568	4,1
9	45,89		57,78	342	289	5,125	4,1
10	44,91		55,3	329	73	5,137	4,1

For 5% significance level, there are 10 Potential Outliers

Therefore, Potential Statistical Outliers are
824, 754, 502, 431, 428, 425, 401, 386, 342, 329

For 1% Significance Level, there are 10 Potential Outliers

Therefore, Potential Statistical Outliers are
824, 754, 502, 431, 428, 425, 401, 386, 342, 329

Definizione della popolazione statistica

Goodness-of-Fit Test Statistics for Full Data Sets without Non-Detects

BACKGROUND

User Selected Options

O:\CSM\progetti\T03_0299632_
 Snowstorm_Su_LUV\4Data\Task04_Termoli\03_StudioMnSolfati\
 Studio statistico ERM_popolazioni reali\ProUCL\Mn.wst
 OFF
 0,95

From File
 Full Precision
 Confidence Coefficient

Mn Background

Raw Statistics	
Number of Valid Observations	312
Number of Missing Values	22
Number of Distinct Observations	111
Minimum	1
Maximum	824
Mean of Raw Data	58,02
Standard Deviation of Raw Data	97,57
Kstar	0,735
Mean of Log Transformed Data	3,251
Standard Deviation of Log Transformed Data	1,338

Normal Distribution Test Results

Correlation Coefficient R	0,714
Approximate Shapiro Wilk Test Statistic	0,532
Approximate Shapiro Wilk P Value	0
Lilliefors Test Statistic	0,291
Lilliefors Critical (0.95) Value	0,0502

Data not Normal at (0.05) Significance Level

Gamma Distribution Test Results

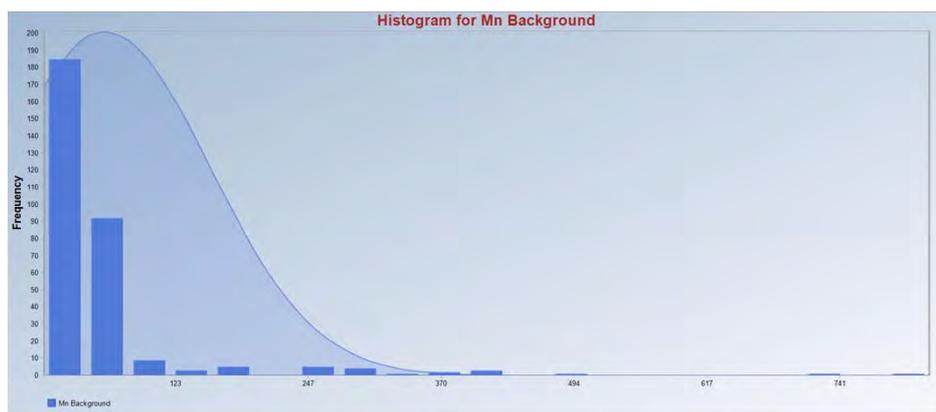
Correlation Coefficient R	0,93
A-D Test Statistic	5,604
A-D Critical (0.95) Value	0,798
K-S Test Statistic	0,129
K-S Critical(0.95) Value	0,0534

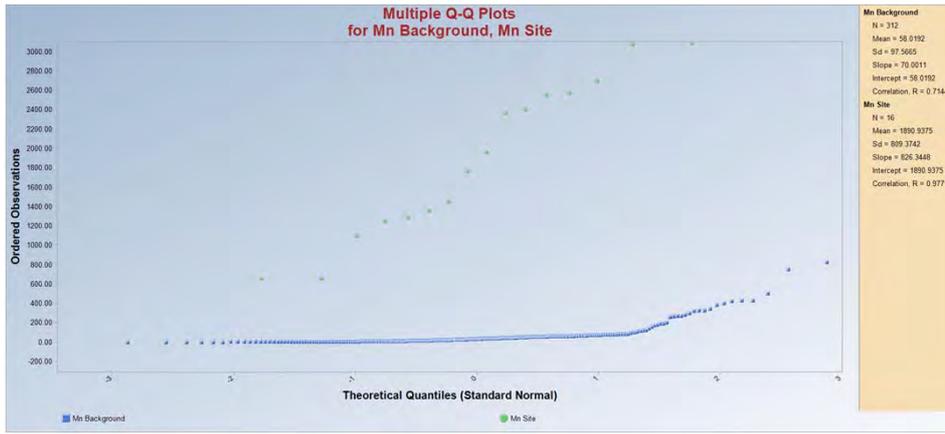
Data not Gamma Distributed at (0.05) Significance Level

Lognormal Distribution Test Results

Correlation Coefficient R	0,988
Approximate Shapiro Wilk Test Statistic	0,959
Approximate Shapiro Wilk P Value	2,63E-07
Lilliefors Test Statistic	0,0859
Lilliefors Critical (0.95) Value	0,0502

Data not Lognormal at (0.05) Significance Level





Confronto tra popolazione Site e Popolazione Background

Wilcoxon-Mann-Whitney Site vs Background Comparison Test for Full Data Sets without NDs

User Selected Options

O:\CSM\progetti\IT03_0299632_
Snowstorm_Su_LUV\4Data\Task04_Termoli\03_StudioMnSolfati\
Studio statistico ERM_popolazioni reali\ProUCL\Mn.wst
OFF

From File
Full Precision
Confidence Coefficient
Substantial Difference

95%
0

Selected Null Hypothesis

Site or AOC Mean/Median Greater Than or Equal to Background Mean/Median (Form 2)

Alternative Hypothesis

Site or AOC Mean/Median Less Than Background Mean/Median

Area of Concern Data: Mn Site
Background Data: Mn Background

Raw Statistics

	Site	Background
Number of Valid Observations	16	312
Number of Missing Values	0	22
Number of Distinct Observations	16	111
Minimum	657	1
Maximum	3090	824
Mean	1891	58,02
Median	1865	33
SD	809,4	97,57
SE of Mean	202,3	5,524

Wilcoxon-Mann-Whitney (WMW) Test

H0: Mean/Median of Site or AOC >= Mean/Median of Background

Site Rank Sum W-Stat	5124
WMW Test U-Stat	6,737
WMW Critical Value (0.050)	-1,645
P-Value	1

Conclusion with Alpha = 0.05

Do Not Reject H0, Conclude Site >= Background

P-Value >= alpha (0.05)

Calcolo 95° percentile

Nonparametric Background Statistics for Full Data Sets

User Selected Options	
From File	WorkSheet.wst
Full Precision	OFF
Confidence Coefficient	95%
Coverage	90%
Number of Bootstrap Operations	2000

C6

Some Non-Parametric Statistics	
Number of Valid Observations	312
Number of Distinct Observations	111
Minimum	1
Maximum	824
Second Largest	754
Mean	58,02
Geometric Mean	25,81
First Quartile	10
Median	33
Third Quartile	60
SD	97,57
Variance	9519
Coefficient of Variation	1,682
Skewness	4,323
Mean of Log-Transformed data	3,251
SD of Log-Transformed data	1,338

Data do not follow a Discernable Distribution (0.05)

Non-Parametric Background Statistics	
90% Percentile	97,7
95% Percentile	268,3
99% Percentile	430,7
95% UTL with 90% Coverage	
Order Statistic	289
Achieved CC	0,955
UTL	155
95% BCA Bootstrap UTL with 90% Coverage	
95% Percentile Bootstrap UTL with 90% Coverage	153,7
95% UPL	
95% Chebyshev UPL	484
Upper Limit Based upon IQR	135