



Il Programma di monitoraggio per il controllo dell'ambiente marino-costiero 2001-2003

In Italia l'attività di monitoraggio dell'ambiente marino-costiero è stata finora condotta in riferimento ai dettami della legge 979/82. Inizialmente finalizzata alla conoscenza dello stato degli ecosistemi marini-costieri e al controllo dell'eutrofizzazione e condotta attraverso il monitoraggio delle acque e dei bivalvi, tale attività si è finora esplicata attraverso l'analisi di alcuni parametri chimici, fisici e microbiologici. L'emanazione delle più recenti normative nazionali ed internazionali in materia di monitoraggio dell'ambiente marino-costiero hanno, oggi, portato alla definizione di una strategia di monitoraggio più complessa per ciò che attiene la selezione dei comparti di indagine e dei parametri indagati.

Di seguito, per maggiore chiarezza, viene presentata l'articolazione dell'intero Programma di monitoraggio, così come allegato alle convenzioni firmate, nel dicembre 2000, tra il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e le Regioni costiere italiane.

Il Programma è stato avviato ufficialmente il 4 giugno 2001.

→ CRITERI PER LA SCELTA DELLE AREE DI CAMPIONAMENTO

La selezione delle aree oggetto di indagine (aree di campionamento) è stata condotta sulla base delle conoscenze relative alle diverse realtà territoriali, nonché sulla base dei risultati ottenuti dai precedenti programmi di monitoraggio, così da individuare aree sottoposte a specifiche pressioni antropiche, *aree critiche*, e aree scarsamente sottoposte a impatti antropici, che assumono in tal modo la funzione di zone di controllo o *aree di bianco*. Queste ultime sono state individuate principalmente all'interno di Aree Marine Protette (AMP).

Posizionamento dei transetti

All'interno di ogni area di indagine, si effettueranno i campionamenti lungo i transetti disposti perpendicolarmente alla linea di costa.

Nel posizionare i transetti dovranno essere privilegiati i siti nei quali siano presenti banchi naturali di *Mytilus galloprovincialis* e praterie di *Posidonia oceanica* o biocenosi caratteristiche di fondi mobili.

Posizionamento delle stazioni di campionamento

Su ciascun transetto verranno posizionate le stazioni di prelievo (stazioni di campionamento).

Per le acque, il posizionamento delle stazioni di prelievo lungo il transetto varia in funzione della tipologia del fondale, suddivisa in:

- **Alto fondale:** caratterizzata da una batimetria superiore a 50 m a 3000 m dalla costa.
- **Medio fondale:** caratterizzata da una batimetria superiore a 5 m a 200 m dalla costa e da una batimetria inferiore a 50 m a 3000 m dalla costa.
- **Basso fondale:** caratterizzata da una batimetria inferiore a 5 m a 200 m dalla costa.

Per ogni tipologia così individuata, il posizionamento delle stazioni di prelievo viene condotto secondo quanto riportato nello schema all'inizio della pagina seguente.

Le stazioni di prelievo per l'analisi dei sedimenti dovranno essere individuate, a seconda della geomorfologia del tratto costiero considerato, in corrispondenza della fascia di sedimentazione della frazione pelitica.

	I stazione	II stazione	III stazione
Alto fondale	entro e non oltre 100 m dalla costa	in posizione intermedia tra la I e la III stazione se la distanza tra dette stazioni è maggiore di 1000 m. Se invece la distanza è inferiore o uguale a 1000 m i prelievi e le misure verranno effettuati solo nella I e nella III stazione	non oltre la batimetrica dei 50 m
Medio fondale	200 m dalla costa	1000 m dalla costa	3000 m dalla costa
Basso fondale	500 m dalla costa	1000 m dalla costa	3000 m dalla costa

→ ARTICOLAZIONE DEL PIANO DI MONITORAGGIO

Acque

Con cadenza quindicinale, nelle stazioni individuate secondo i criteri illustrati ai punti precedenti, verranno condotte sulle acque le indagini di cui alla tabella qui a destra.

Per ogni data di campionamento dovranno essere acquisiti i dati relativi alle variabili meteo-marine a disposizione presso le Stazioni costiere.

I campionamenti sulle acque vanno eseguiti entro la I ed entro la III settimana di ogni mese. In caso di particolari avversità meteo-marine o per cause fortuite o di forza maggiore, tali scadenze possono essere procrastinate di una settimana, purché ne sia informato il Ministero e sia garantito un intervallo minimo di sette giorni tra un campionamento ed il successivo.

Biota (bioaccumulo in *Mytilus*) e sedimenti

Due volte l'anno, lungo i transetti specificati, si individuerà un sito dove verranno effettuate misure di bioaccumulo sul bivalve *Mytilus galloprovincialis* e un sito dove verranno effettuate le analisi su campioni di sedimento, indagando le variabili di seguito specificate.

Qualora non fossero presenti banchi naturali di *Mytilus galloprovincialis*, si provvederà alla predisposizione di impianti artificiali lungo i transetti già individuati (vedi capitolo *Utilizzo dei molluschi bivalvi nel programma di monitoraggio dell'ambiente costiero - Protocollo Mussel Watch*).

Temperatura (lungo la colonna d'acqua)
pH (lungo la colonna d'acqua)
Salinità (lungo la colonna d'acqua)
Ossigeno disciolto (lungo la colonna d'acqua)
Clorofilla "a" (lungo la colonna d'acqua)
Azoto totale (in superficie)
Azoto ammoniacale (in superficie)
Azoto nitroso (in superficie)
Azoto nitrico (in superficie)
Fosforo totale (in superficie)
Ortofosfato (in superficie)
Silicati (in superficie)
Trasparenza
Analisi quali-quantitative del fitoplancton*
Analisi quali-quantitative dello zooplancton*

I anno: densità delle Diatomee, densità dei Dinoflagellati, densità dell'altro fitoplancton

II anno: lista e densità delle specie

I anno: densità dei Copepodi e dei Cladoceri

II anno: lista e densità delle specie

* Un solo punto di prelievo nella stazione più vicina alla costa.

Variabili indagate su <i>Mytilus galloprovincialis</i>	Variabili indagate su campioni di sedimento
Composti organoclorurati*	Granulometria
Metalli pesanti**	Composti organoclorurati*
Idrocarburi Policiclici Aromatici***	Metalli pesanti**
Composti organostannici (TBT)	Idrocarburi Policiclici Aromatici***
	Carbonio organico totale
	Composti organostannici (TBT)
	Saggi biologici (<i>Vibrio fischeri</i> più un'altra specie a scelta)
	Spore di clostridi solfitoriduttori

*DDT e analoghi (DD's); isomeri dell'esaclorocicloesano (HCH's); Aldrin, Dieldrin (Drin's); esaclorobenzene; PCB's (4/7 atomi di cloro, specificando quali congeneri sono stati ricercati ed i valori delle singole concentrazioni).

**Hg, Cd, Cr, Pb, Zn, Cu, V, As, Ni, Al e Fe come screening preliminare per il I anno.

***Naftalene, Acenaftene, Acenaftilene, Fluorene, Fenantrene, Antracene, Fluorantene, Pirene, Benz(a)antracene, Crisene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(a)pirene, Dibenz(a,h)antracene, Benzo(g,h,i)perilene, Indeno(1,2,3,c,d)pirene.



Benthos

Una volta l'anno, nelle aree individuate secondo i criteri riportati ai punti precedenti, verranno effettuate indagini sulle praterie di *Posidonia oceanica* o, ove non presenti, sulle comunità bentoniche di fondi mobili.

Analisi sulla <i>Posidonia oceanica</i>	Comunità Bentoniche di Fondi Mobili
Densità fogliare	Lista delle specie completa o, in alternativa, la lista delle specie guida della biocenosi
Lepidocronologia	Numero di individui per specie e parametri strutturali della biocenosi
Fenologia	
Marcaggio del limite inferiore	

Valutazione ed elaborazione del dato analitico

Qualsiasi determinazione analitica sperimentale, seppure condotta con la massima cura, comporta un certo errore. L'obiettivo del ricercatore deve essere quello di perseguire la messa a punto, e quindi successivamente l'impiego, di un metodo che fornisca risultati attendibili.

L'**attendibilità** di un risultato è la rispondenza tra il risultato sperimentale ed il valor "vero"; essa è condizionata da molti fattori, di cui alcuni dipendenti dal metodo, altri dall'esecuzione ed altri ancora dall'efficienza della strumentazione. La differenza tra il risultato di un'analisi ed il valor "vero" rappresenta, complessivamente, l'errore da cui è inficiata una determinazione.

→ ERRORI

Gli errori, che normalmente si compiono nell'eseguire un'analisi, si distinguono in sistematici (determinati) e casuali (indeterminati).

Errori sistematici

Gli errori sistematici sono di entità costante o tutt'al più variabile secondo una legge ben definita e si ripetono ogni volta che si effettua una stessa determinazione nelle stesse condizioni.

Questo tipo di errori è sempre dovuto ad una causa nota od individuabile; può essere previsto e quindi evitato oppure corretto. Le cause che originano tali errori sono dovute:

- alle caratteristiche specifiche del metodo di analisi (es. parziale solubilizzazione di un precipitato oppure presenza di reazioni collaterali); sono le cause più serie di risultati poco attendibili;
- all'impiego di apparecchiature non adeguatamente messe a punto o funzionanti, e all'impiego di reagenti non correttamente standardizzati o inquinati da sostanze estranee;
- alle caratteristiche personali dell'operatore (es. incapacità di apprezzare la variazione di colore di un indicatore per daltonismo).

Errori casuali

Gli errori casuali sono dovuti all'effetto di variabili incontrollate e la loro comparsa non segue alcuna legge. Essi variano da determinazione a determinazione e non possono essere individuati e corretti, come avviene per gli errori sistematici, poiché non se ne conosce la causa o la legge secondo cui si verificano. In ogni caso possono essere considerevolmente ridotti operando con la massima cura, ripetendo la stessa analisi con lo stesso metodo n volte e facendo la media fra i singoli risultati ottenuti.

L'influenza degli errori indeterminati sui risultati può essere stimata teoricamente applicando l'analisi statistica (legge della probabilità) ai valori ottenuti da una serie di determinazioni.

Senza entrare nel merito di una trattazione statistica approfondita, il che esula dagli obiettivi di queste brevi righe, è doveroso accennare ai concetti di media, deviazione standard e scarto per poter meglio comprendere i fattori che incidono maggiormente sull'attendibilità di un risultato.

Se in una serie di analisi non vi sono particolari motivi per ritenere che un risultato sia più attendibile degli altri (il che significa che tutti i risultati hanno uguale peso statistico), il **valore medio** o media aritmetica è **più probabile** di ogni singolo risultato. Inoltre, da un punto di vista prettamente matematico, quando il numero delle determinazioni tende ad infinito il valore medio tende al valore "vero" e la somma delle differenze degli **scarti** tende a zero.

Tuttavia la media aritmetica da sola non è in grado di rappresentare in maniera univoca una serie di risultati e necessita dell'aggiunta di un valore statistico che esprima come i singoli risultati siano distribui-



ti intorno alla media stessa. Per infinite determinazioni, gli errori si distribuiscono intorno alla media secondo una distribuzione normale, detta curva di Gauss o curva delle probabilità (Fig. 1).

I singoli risultati sperimentali si addensano intorno al valor medio, che è quindi il più probabile.

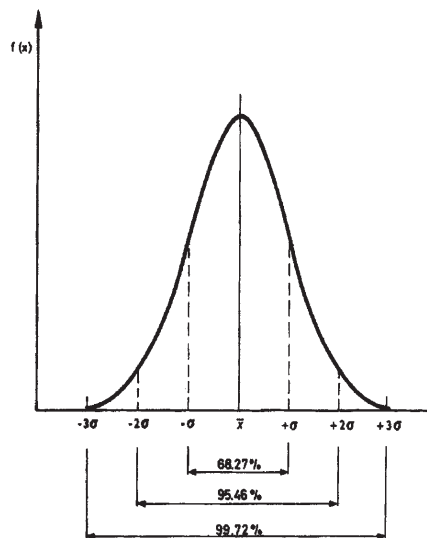


Fig. 1 - Distribuzione degli errori: curva di Gauss.

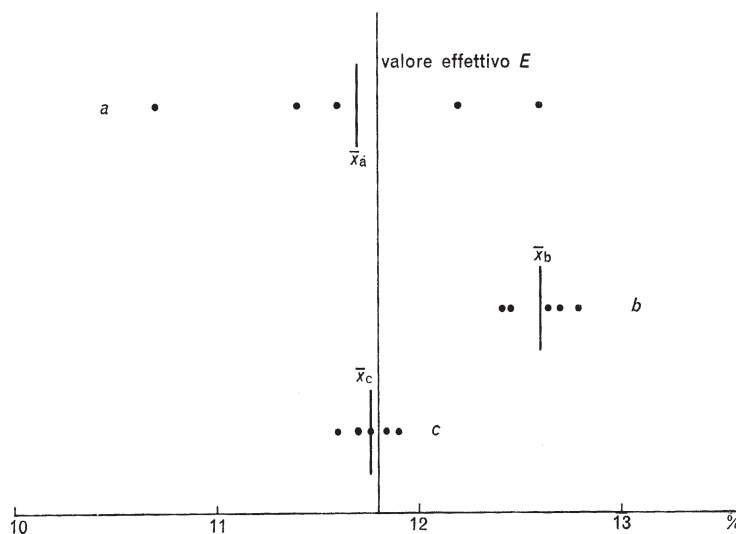


Fig. 2. Accuratezza e precisione in tre serie di analisi (a, b, c). In ascisse i valori delle determinazioni (espressi come percentuali). Le sbarrette verticali rappresentano i valori medi di ciascuna serie.

La probabilità di errore è nulla per il valor medio e cresce in valore assoluto allontanandosi da esso. La distanza tra il valor medio e i due punti di flesso si chiama **deviazione standard** e normalmente si indica con σ (sigma). Questa grandezza è un indice della dispersione dei valori intorno al valor medio ed è pertanto un indice di precisione delle misure sperimentali. Più piccolo è il valore di σ , maggiore è la precisione della misura.

I fattori più importanti che incidono sull'attendibilità di un risultato sono l'accuratezza e la precisione; i concetti, appena visti, di errore determinato ed errore indeterminato sono strettamente connessi con essi (Fig. 2).

L'**accuratezza** è il grado di concordanza tra il valore medio di un certo numero di misure ed il valor "vero"; essa è quindi tanto maggiore quanto minore è l'errore sistematico. La **precisione** è il grado di concordanza tra i risultati ottenuti da prove indipendenti sotto condizioni definite, applicando uno stesso metodo analitico su uno stesso materiale, ed è quindi tanto più grande quanto più piccoli sono gli errori indeterminati.

Nella figura 2 i risultati della Serie *a* sono poco precisi, mentre il valor medio è accurato perché si scosta assai poco dal valor "vero"; nella Serie *b* le misure sono precise perché ben riproducibili, ma poco accurate in quanto il valor medio si scosta notevolmente dal valor "vero"; nella Serie *c* le misure sono sia precise che accurate.

La precisione di un'analisi può variare notevolmente da un operatore all'altro; è bene distinguere, pertanto, tra la **ripetibilità** di un'analisi (grado di concordanza tra i risultati ottenuti da prove indipendenti *effettuate da uno stesso operatore*, utilizzando lo stesso metodo, sullo stesso materiale, in un ristretto arco di tempo) e la **riproducibilità** di questa (grado di concordanza fra i risultati ottenuti da prove indipendenti *effettuate da operatori diversi, in laboratori diversi* utilizzando lo stesso metodo, sullo stesso materiale, in tempi diversi).

Per la verità ripetibilità, accuratezza e riproducibilità sono caratteristiche analitiche dei risultati ottenuti con un certo metodo; tuttavia esse vengono spesso estese anche al metodo di analisi. Tale estensione, che a rigore non sarebbe accettabile, è entrata ormai nel linguaggio comune.

Per definire la ripetibilità, l'accuratezza e la precisione di un metodo è quindi necessario aver cura di utilizzare laboratori opportunamente scelti tra quelli che presumibilmente dovranno applicare il metodo stesso, o con caratteristiche simili, eseguendo prove interne e prove interlaboratorio.

Per caratterizzare in maniera completa un metodo di analisi è necessario conoscere anche i valori di altre due grandezze, rispettivamente **limite di rivelabilità** (qualitativo) e **limite di determinazione** (quantitativo).

Per limite di determinazione (spesso indicato come limite di quantificazione) si intende la minima concentrazione di sostanza da analizzare alla quale si ha un recupero medio accettabile (normalmente tra il 70 e il 110% con una deviazione standard $\leq 20\%$); si può definire anche come quel valore pari a dieci volte la deviazione standard calcolata su 7 o più repliche del campione di *bianco*.

Il limite di rivelabilità rappresenta, a sua volta, il valore limite di una certa grandezza che è possibile distinguere in modo significativo dal valore di *bianco* e può essere definito come quel segnale (es. altezza di un picco cromatografico) della grandezza da misurare pari almeno a tre volte il rumore di fondo.

Conoscere tali limiti non solo dà informazioni sul valore minimo rilevabile di una certa grandezza, ottenuto con un certo metodo, ma consente anche di esprimere correttamente il risultato di una analisi il cui valore non sia significativamente diverso da zero (valore del *bianco* o rumore di fondo). Non è corretto, infatti, riportare zero come risultato di un'analisi, mentre è corretto riportare che la grandezza misurata è risultata inferiore al limite di determinazione.

BIBLIOGRAFIA

- APHA, AWWA, WEF (1992) *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, 18° ed. (Washington, APHA).
- Young F. (1998) *Statistical Analysis*, Journal of AOAC International, Vol. 81, n. 1, pag. 101.
- Saini G., Liberti A. (1980) *Fondamenti di metodologie e tecniche analitiche strumentali*, UTET Torino.
- G. C.C. Su (1998) *A comparison of statistical and empirical detection limits*, Journal of AOAC International, Vol. 81, n. 1 pag. 106.
- Gazzetta Ufficiale del 30/1/97 n. 24, *Decreto del 6 dic. 1996 del Ministero della Sanità*, Allegato 1, pag. 13.
- Gazzetta Ufficiale del 31/10/94 n. 83, *Direttiva CEE*, Allegato 2, pag. 56.
- Gorbach S.G., Bos U., Thier H.P., Frehse H., Weinmann W. D. (1987) *Limits of Detection and Determination*, Manual of Pesticide Residue Analysis, DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, pag. 37.
- Istituto Superiore di Sanità (1997) *Linee guida per l'applicazione di buone pratiche di laboratorio*, Rapporti ISTISAN.
- Miller J.C., Miller J.N. (1988) *Statistics for analytical chemistry*. Ed. Ellis Horwood.