



**APAT**

Agenzia per la Protezione dell'Ambiente  
e per i Servizi Tecnici

**Proposta per la valutazione dello stato qualitativo dei sedimenti  
fluviali nel sito di interesse nazionale  
Fiumi Saline ed Alento**

marzo 2008 (Revisione 0)

# INDICE

<b>Glossario .....</b>	<b>3</b>
<b>1. Premessa .....</b>	<b>4</b>
<b>2. Definizioni .....</b>	<b>4</b>
<b>3. Introduzione .....</b>	<b>4</b>
<b>4. Criteri metodologici per la caratterizzazione dei sedimenti .....</b>	<b>7</b>
4.1 <i>Raccolta e analisi dei dati esistenti .....</i>	<i>9</i>
4.1.1 Caratteristiche principali del bacino idrografico e idrodinamica del corso d'acqua .....	9
4.1.2 Dati sulle attività antropiche e sulla composizione geochimica dei terreni/sedimenti .....	9
4.1.3 Raccolta ed analisi dei dati sito specifici .....	10
4.2 <i>Prelievo ed analisi dei campioni di sedimento nell'area indagata.....</i>	<i>11</i>
4.2.1 Ubicazione e densità di campionamento.....	11
4.2.2 Modalità di campionamento .....	12
4.2.3 Set analitico .....	12
4.2.4 Modalità di analisi .....	12
4.3 <i>Confronto con i livelli chimici di riferimento (LCR) .....</i>	<i>13</i>
4.4 <i>Prelievo dei campioni di sedimento nell'area di riferimento afferente allo stesso bacino.....</i>	<i>14</i>
4.5 <i>Derivazione dei valori rappresentativi del “fondo” chimico ed ecotossicologico dei sedimenti e loro confronto con i valori rappresentativi dell'area in esame .....</i>	<i>14</i>
4.6 <i>Definizione dello stato qualitativo dei sedimenti.....</i>	<i>14</i>
4.7 <i>Indicazioni sugli interventi da effettuare in funzione dello stato qualitativo dei sedimenti.....</i>	<i>16</i>
<b>5 Bibliografia .....</b>	<b>16</b>
<b>ALLEGATO 1: Livelli chimici di riferimento .....</b>	<b>18</b>
<b>ALLEGATO 2: Esempio.....</b>	<b>20</b>

## GLOSSARIO

WQB (*Water Quality Benchmark*): indicatori di qualità delle acque

K<sub>p</sub> (*partitioning coefficient*): coefficiente di ripartizione fase solida-acqua [L kg<sup>-1</sup>]

K<sub>OC</sub> coefficiente di partizione carbonio organico-acqua [L kg<sup>-1</sup>]

f<sub>OC</sub> (*fraction of organic carbon*): frazione di carbonio organico su base ponderale [kg kg<sup>-1</sup>]

SQB (*Sediment Quality Benchmark*): indicatori di qualità dei sedimenti

TOC (*total organic carbon*): carbonio organico totale. E' la quantità di carbonio presente in composti organici ed è spesso utilizzato come indicatore non-specifico della qualità delle acque.

## 1. PREMESSA

Il presente documento risponde ad una specifica richiesta del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, formalizzata nel verbale della Conferenza di servizi decisoria del 11.05.2005, relativa al sito di interesse nazionale dei Fiumi Saline e Alento, con la quale si affidava ad APAT ed ARTA, di concerto con i comuni interessati, e con l'eventuale collaborazione di ICRAM, l'incarico di predisporre un adeguato progetto di intervento sui sedimenti del fiume Saline comprensivo dei criteri metodologici per la caratterizzazione dei sedimenti fluviali ed i limiti cui dovrà tendere la bonifica degli stessi.

Con l'intento di fornire risposta a quanto richiesto, l'Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici (APAT) presenta dei criteri generali che, nelle more della predisposizione di normativa specifica relativa ai sedimenti di corsi d'acqua, possano costituire un riferimento applicabile nel SIN dei Fiumi Saline e Alento ad integrazione del PdC redatto dalla Regione Abruzzo APAT-ARTA e approvato in sede di Conferenza di Servizi decisoria del 12.04.2005.

## 2. DEFINIZIONI

Ai fini del presente documento si definisce:

*sedimento: frazione media e fine (minore di 2 mm) di materiale organico ed inorganico depositato al fondo di bacini acquatici. Nella definizione di sedimento è insito il concetto che esso sia normalmente a contatto della fase liquida corrente (cioè si tratti di materiale usualmente sommerso). Materiali depositati in occasioni di piene, ovvero da corsi d'acqua effimeri non sono, in questo contesto, considerati sedimenti in quanto essi sono prevalentemente soggetti ad alterazioni fisica, chimica, biologica, ed antropica sub-aerea.*

*Livelli Chimici di Riferimento (LCR): concentrazione di riferimento per ogni singolo contaminante, non sito specifica. I livelli chimici di riferimento non sono direttamente correlabili con l'ecotossicità del sedimento, per la cui determinazione sono necessarie indagini ecotossicologiche sito specifiche.*

*Misure di intervento: tutte le azioni messe in opera a seguito del superamento dei LCR. L'entità delle misure di intervento dipende dal numero e tipologia dei contaminanti che superano i LCR, dall'entità dei superamenti e dal contesto ambientale e dalla destinazione d'uso della risorsa fluviale (o di un tratto di essa). Le misure di intervento comprendono indagini conoscitive sito specifiche (es. determinazione dei valori di fondo, ecotossicità dei sedimenti), interdizioni a determinati usi della risorsa; rimozione dei sedimenti ecc.*

*Valore di Fondo (VF): la concentrazione nei sedimenti di una sostanza caratteristica, legata ad un contesto ambientale a scala di bacino. Tale concentrazione può essere data sia da sorgenti naturali sia da sorgenti diffuse non naturali.*

## 3. INTRODUZIONE

Con il DM 367/03 "Regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell'articolo 3, comma 4, del D.Lgs. 11 maggio 1999, n.

152.” erano introdotti degli standard di qualità dei corpi idrici superficiali (marino-lagunari e di acque dolci superficiali) da raggiungere in due fasi, rispettivamente nel 2008 e nel 2015. Lo stesso decreto, in Tabella 2, prendeva in considerazione gli standard di qualità dei sedimenti limitatamente agli ambienti di acque marino-costiere, lagune e stagni costieri e limitatamente a singoli contaminanti (metalli: As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb; tributilstagno, IPA, alcuni pesticidi, PCB, PCDD, PCDF). Questo dispositivo non contemplava pertanto la qualità dei sedimenti delle acque dolci superficiali.

Tale tema è invece stato affrontato a livello internazionale; in letteratura spesso ci si riferisce al Sediment Quality Benchmark (SQB) per acque dolci. La definizione di benchmark specifici per la matrice sedimento, in aggiunta ai benchmark riferiti alla colonna d’acqua dolce (Water Quality Benchmark, WQB) è imposta dalle seguenti considerazioni:

- a) alcuni contaminanti che si rinvenivano solo in traccia nella colonna di acqua, mostrano una spiccata tendenza ad accumularsi nei sedimenti;
- b) i sedimenti fungono da serbatoio di contaminanti che possono tornare in circolo nell’ambiente, tramite trasferimento nella colonna d’acqua soprastante, in un momento successivo a quello della loro immissione nel bacino;
- c) le concentrazioni di contaminanti nei sedimenti possono aumentare nel tempo in funzione della quantità e qualità di materiale solido sospeso in acqua e sedimentabile
- d) la contaminazione dei sedimenti ha effetti sugli organismi bentonici e sugli altri organismi che, direttamente o indirettamente, entrano in relazione con i sedimenti, in quanto essi costituiscono parte integrale dell’ambiente acquatico.

Nel presente documento sono proposti dei *Livelli Chimici di Riferimento* (LCR) non sito specifici, che, in analogia alle CSC (Concentrazioni Soglia di Contaminazione) per i suoli definite nella normativa vigente di settore (D.Lgs. 152/06), possano evidenziare i tratti di corso d’acqua che necessitano di specifiche indagini finalizzate alla definizione della eco-compatibilità dei sedimenti e, conseguentemente, alla eventuale individuazione di tratti di alveo da sottoporre ad ulteriori interventi.

I soli LCR non possono propriamente definirsi dei valori di riferimento per lo stato qualitativo di un corso d’acqua che, dovrebbe essere sempre affrontato a scala sito specifica e con metodologie appropriate. Per tale motivo è importante sottolineare che i LCR non costituiscono necessariamente i livelli cui tendere in occasione di eventuali interventi di bonifica.

Essi, tuttavia, offrono un semplice ed immediato ausilio alla definizione del quadro conoscitivo preliminare perché:

- 1 non essendo sito specifici sono applicabili a scala nazionale;
- 2 nella fase conoscitiva preliminare i dati di input sono relativi al chimismo dei sedimenti, per i quali esiste un oramai consolidato protocollo analitico;
- 3 permettono di definire degli indici in base ai quali modulare la priorità/severità degli interventi (es. identificazione di *hot spot*).

D’altra parte, nella letteratura internazionale il dibattito è ancora acceso circa i metodi per definire gli SQB; in alternativa all’approccio ecotossicologico sono anche utilizzati metodi di chimica analitica e

metodi empirici basati sulle indagini di campo.

1. L'approccio chimico analitico prevede i seguenti metodi:

*1a - misura diretta delle concentrazioni di contaminante sull'acqua interstiziale.* Le concentrazioni dei contaminanti presenti nell'acqua interstiziale sono comparate ai limiti per le acque superficiali; in questo modo non si definisce propriamente un SBQ, ma si fa riferimento agli standard riferiti alle acque superficiali (WQB);

*1b - stima delle concentrazioni mediante il modello dell'equilibrio di ripartizione (EqP).* La concentrazione ammissibile di un contaminante nel sedimento è assunta pari a quella che, in base all'equilibrio di ripartizione con l'acqua, determini concentrazioni minori dei limiti per le acque superficiali. In sostanza noto il coefficiente di partizione  $K_p$  (litri /kg di sedimento) si ha:

$$SQB = K_p * WQB$$

Per i composti organici il coefficiente di partizione  $K_p$  può essere espresso come il prodotto fra il coefficiente di ripartizione sul carbonio organico ( $K_{OC}$ ) e la frazione di carbonio organico ( $f_{OC}$ ) espressa in g di carbonio organico/g di sedimento secco:

$$K_p = K_{OC} * f_{OC}$$

Questo approccio richiede che siano rispettati diversi assunti: i) la ripartizione dei composti organici fra la sostanza organica e l'acqua sia stabile all'equilibrio, ii) le sensibilità ai composti organici delle specie bentoniche, a contatto con i sedimenti, siano simili a quelle degli organismi utilizzati per ottenere i WQB. Inoltre questo metodo è applicabile solo quando  $f_{OC}$  è maggiore dello 0,2 % [EPA 1993]. In caso contrario, infatti altri parametri (dimensione delle particelle, adsorbimento sulle frazioni minerali non organiche) diventano importanti.

Per i metalli questo approccio non è molto indicato. A differenza dei composti organici per i quali la partizione fra le fasi solido/liquido è in sostanza legata al parametro  $f_{OC}$  (attraverso il coefficiente  $K_{OC}$ ) per i metalli la partizione solido/liquido è controllata da numerosi parametri (adsorbimento superficiale, presenza di carbonati, ossidi e idrossidi di ferro e manganese, solfuri ecc.), difficilmente quantificabili.

2. Fra i metodi basati su test di tossicità si citano:

*2a - test di tossicità sul sedimento tal quale:* gli organismi di riferimento sono esposti ai sedimenti prelevati in campo o a campioni non contaminati arricchiti in laboratorio con concentrazioni note dei contaminanti presi in esame. Le analisi di laboratorio evidenziano la mortalità e/o gli effetti sub-letali, e sono determinate le relazioni dose/effetto.

*2b - test di tossicità sull'acqua interstiziale:* in questo caso è l'acqua interstiziale ad essere utilizzata per i test di tossicità. Si evidenzia la mancanza di metodi condivisi per l'estrazione di acqua interstiziale dal sedimento, e che esistono elevate possibilità di alterare le caratteristiche di tossicità dell'acqua stessa (Maughan, 1993).

3 - Metodi empirici basati sulle indagini di campo:

*3a - concentrazione al livello di screening (SLC):* la concentrazione più elevata di un particolare

contaminante nel sedimento che può essere tollerata dal 95% degli organismi bentonici.

*3b - soglie dell'effetto visibile:* gli effetti biologici sono valutati sia attraverso l'analisi delle comunità bentoniche, sia attraverso i test di tossicità dei sedimenti. La soglia è definita come la concentrazione di un contaminante nel sedimento oltre la quale si registrano effetti biologici statisticamente significativi. Questa concentrazione è alternativamente identificata come la concentrazione di non effetto (NEC, *No Effect Concentration*).

In base allo stato dell'arte e delle esperienze proprie, APAT ritiene che uno strumento non sito specifico (tabellare) possa essere impiegato a livello nazionale solo come screening preliminare, e quindi di ingresso ad una procedura sito specifica che coinvolga analisi chimiche, biologiche ed un confronto con aree di riferimento (fondo) afferenti allo stesso bacino, presumibilmente rappresentative di un quadro ambientale non significativamente compromesso.

#### **4. CRITERI METODOLOGICI PER LA CARATTERIZZAZIONE DEI SEDIMENTI**

Nella presente proposta, lo stato qualitativo dei sedimenti è valutato tramite un approccio integrato che tiene conto sia delle componenti chimiche sia di quelle ecotossicologiche. L'identificazione delle azioni da intraprendere in base ai risultati scaturiti dall'applicazione della procedura di seguito descritta sono demandate agli organi competenti, anche sulla base di considerazioni sito-specifiche.

La Figura 1 schematizza il processo logico che dalla fase di campionamento ed analisi giunge a stabilire lo stato qualitativo (i.e. livello di attenzione basso, medio, alto) dei sedimenti presenti in un corso d'acqua (o in un tratto di esso).

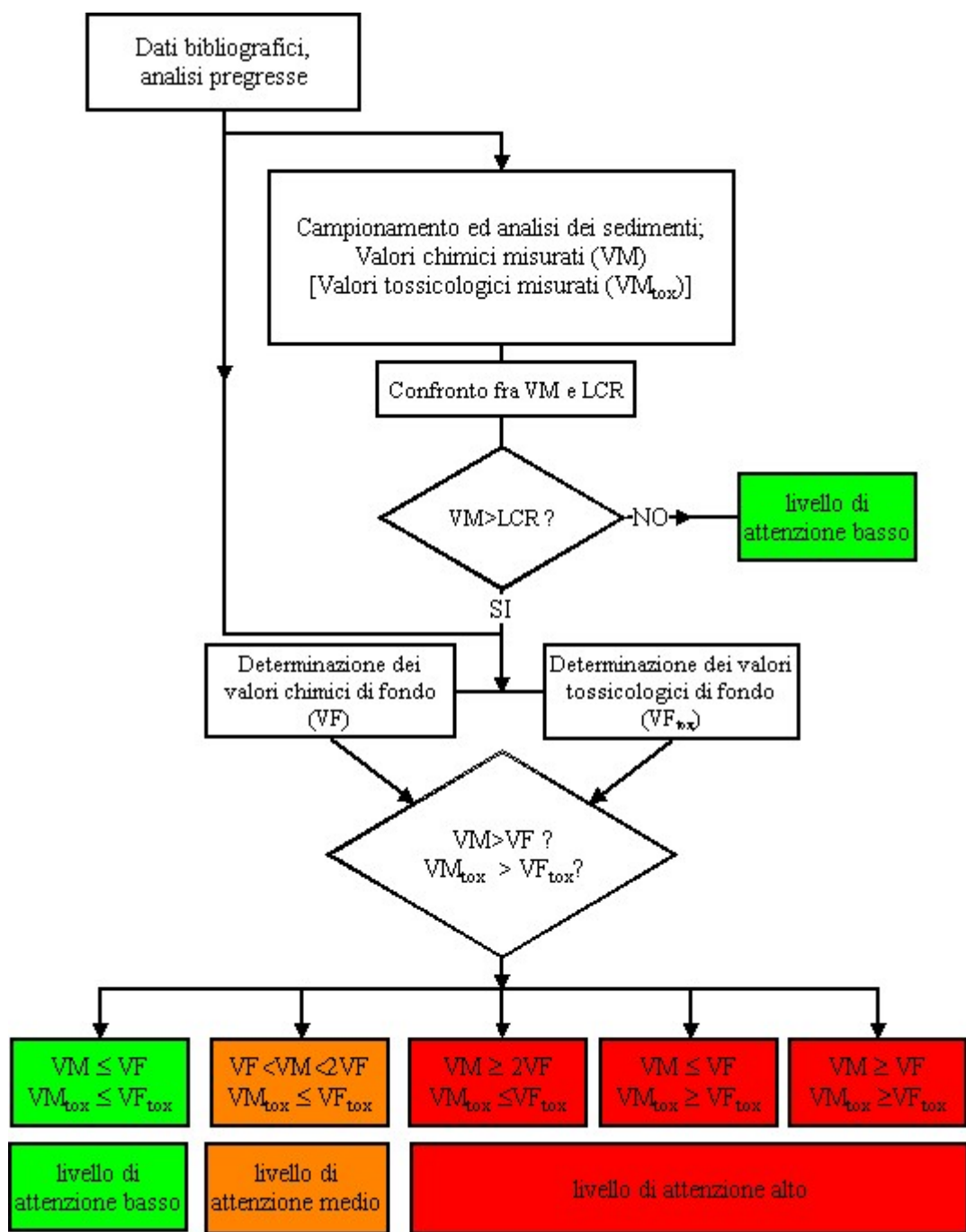


Figura 1. Schema riassuntivo del processo decisionale per la definizione dello stato qualitativo dei sedimenti fluviali.

Di seguito si riportano i criteri e le specifiche che regolano le singole fasi operative:

1. raccolta e analisi dei dati esistenti;
2. prelievo dei campioni di sedimento nell'area indagata, soggetta a potenziale contaminazione;
3. confronto con i livelli chimici di riferimento (LCR);



4. qualora uno o più campioni mostrino dei superamenti rispetto ai LCR si procederà al prelievo dei campioni di sedimento nell' area di riferimento (fondo) afferente allo stesso bacino e con simili caratteristiche geochimiche ed idrologiche;
5. derivazione dei valori rappresentativi del "fondo" chimico ed ecotossicologico dei sedimenti e loro confronto con i valori rappresentativi dell'area in esame;
6. derivazione dello stato qualitativo dei sedimenti;
7. indicazioni su ulteriori interventi da effettuare in funzione dello stato qualitativo dei sedimenti.

In allegato (Allegato 1) si riporta il metodo proposto da APAT per la determinazione dei LCR e una rassegna delle principali conoscenze e esperienze raccolte a livello nazionale ed internazionale riguardanti l'individuazione di livelli di screening e/o di riferimento per la qualità dei sedimenti di corsi d'acqua dolce (Allegato 2).

#### **4.1 Raccolta e analisi dei dati esistenti**

Questa prima fase, che consisterà nella raccolta e nella elaborazione di dati bibliografici, ha come obiettivi principali:

1. la definizione delle caratteristiche principali e della evoluzione geomorfologica del bacino idrografico e dell'idrodinamica del corso d'acqua in esame;
2. l'acquisizione di informazioni relative alle attività antropiche e alla composizione geochimica dei sedimenti presenti nel bacino idrografico di interesse;
3. l'acquisizione dei dati sito specifici sulle concentrazioni dei composti di interesse nei sedimenti, ricavati dagli studi di caratterizzazione già effettuati, con particolare riferimento a quelli finalizzati alla definizione dei valori di fondo naturale.

##### **4.1.1 Caratteristiche principali del bacino idrografico e idrodinamica del corso d'acqua**

La prima fase dello studio deve portare alla definizione delle caratteristiche morfometriche del bacino idrografico: esse devono comprendere la delimitazione del bacino idrografico, la composizione del reticolo idrografico (es. gerarchizzazione secondo Horton-Stralher), l'identificazione delle aree di alimentazione dei segmenti del corso d'acqua in esame, le proprietà del rilievo, curve ipsografiche e valutazione dello grado di evoluzione del bacino.

Parallelamente si acquisiranno tutti gli elementi cartografici inerenti il corso d'acqua (carte corografiche, sezioni trasversali, profili longitudinali) e alla sua dinamica (regime delle portate, eventi di piena), identificazione delle aree in erosione e di aree di deposizione.

##### **4.1.2 Dati sulle attività antropiche e sulla composizione geochimica dei terreni/sedimenti**

A questo scopo si potranno consultare elaborati cartografici quali:

- 1 Carte geochimiche (progetti a scala regionale o nazionale, quali ad esempio il progetto

- “Geochemical baselines of Italy” APAT/CNR per la realizzazione di carte tematiche);
- 2 Reti di monitoraggio (possono fornire valori di concentrazione dei principali composti);
  - 3 Archivio geochimico nazionale che raccoglie le principali informazioni sui suoli, sui sedimenti fluviali attivi e sulle acque del territorio italiano;
  - 4 Cartografia tecnica Regionale e Piani Regolatori (contengono informazioni relative alle strutture presenti sul territorio e alla destinazione d’uso delle aree.

#### 4.1.3 Raccolta ed analisi dei dati sito specifici

Per la determinazione delle concentrazioni di fondo nei sedimenti si può valutare l’opportunità di utilizzare i dati acquisiti nel corso delle attività di caratterizzazione svolte dai soggetti obbligati, pubblici e privati. In questo modo si potranno evitare inutili duplicazioni di informazioni con un conseguente contenimento degli oneri economici. L’attività comporterà:

1. l’acquisizione delle informazioni riguardanti le attività produttive che caratterizzano il sito in esame, con particolare riferimento a quelle che direttamente sfruttano la presenza del bacino fluviale (es. scarichi, utilizzo idrico, ecc.).
2. verifica dei soggetti presenti all’interno dell’area perimetrata (bacino o sottobacino sotteso dall’area di interesse);
3. stato di attuazione delle attività di caratterizzazione;
4. verifica dei dati esistenti.

L’utilizzo dei dati esistenti sarà subordinato alla verifica della completezza e dell’adeguatezza degli stessi. La conseguente necessità di procedere al prelievo di ulteriori campioni di sedimento, rispetto a quelli già disponibili, potrà derivare da una o più delle seguenti motivazioni:

- 1 il numero di campioni è insufficiente per una corretta analisi statistica;
- 2 i campioni sono stati localizzati in aree prossime a sorgenti di contaminazione ben individuabili;
- 3 le modalità di campionamento non sono uniformi;
- 4 le metodiche analitiche utilizzate non permettono il confronto dei diversi set di dati;
- 5 la qualità dei dati non è validata dagli enti di controllo;
- 6 lo spettro delle variabili indagate non risulta adeguato rispetto alle caratteristiche sito-specifiche.

L’acquisizione e l’analisi dei documenti esistenti potrà fornire, anche attraverso l’elaborazione di carte e tabelle, le indicazioni preliminari sulle concentrazioni tipiche, nell’area in studio, dei parametri di interesse e potrà essere di supporto nel valutare la necessità di procedere ad ulteriori prelievi.

## 4.2 *Prelievo ed analisi dei campioni di sedimento nell'area indagata*

### 4.2.1 *Ubicazione e densità di campionamento*

Generalmente la distribuzione spaziale dei contaminanti in ambiente acquatico è fortemente correlata alla distribuzione delle caratteristiche fisiche dei sedimenti; è infatti assodato che la concentrazione più elevata di contaminanti è prevalentemente associata alla frazione fine di sedimento ( $< 0,063$  mm), costituita principalmente da argille/limi e da sostanza organica. La frazione fine di sedimento si accumula nelle zone a bassa-energia, ovvero in bacini e in aree profonde, mentre la frazione grossolana e le sabbie tendono a depositarsi in aree caratterizzate da acque a rapido scorrimento o soggette a particolari processi idrodinamici, quali moti turbolenti, ecc.

La conoscenza del contesto idrodinamico e sedimentario è fondamentale per la scelta dei siti di campionamento e quindi diventa necessario acquisire informazioni su:

- 1 le condizioni idrodinamiche (correnti, regime idrico, velocità di flusso);
- 2 la dinamica dei processi di formazione dei sedimenti e sulla variabilità stagionale;
- 3 la presenza di zone di erosione del sedimento e sul tasso di deposizione.

Alcune indicazioni, non esaustive, su cui basare la strategia di campionamento sono riportate nelle Tabelle I e II.

Tabella I. Relazione fra caratteristiche del corso d'acqua e criteri di campionamento.

Fattore	Campionamento
Dinamica del sedimento	Identificare zone di erosione, trasporto e accumulo del sedimento, definite sulla base dei processi idrodinamici, morfologia dei fondali, distribuzione della vegetazione acquatica che vive sul fondo, ecc.
Dimensioni del tratto d'alveo in esame	Il numero di campioni minimo in funzione della lunghezza e della larghezza del corso d'acqua è riportato in Tabella IV
Caratteristiche morfologiche del corso d'acqua (presenza di canali, anse, bacini, ecc).	Privilegiare il campionamento nelle aree prossime ad immissari, e di massimo accumulo (es. sponda interna)
Fonti antropogeniche	Il campionamento deve comprendere prelievi a monte e a valle dell' input antropogenico.

Il numero di stazioni da campionare è funzione della lunghezza e della larghezza dell'alveo in esame (Tabella II). Per corsi d'acqua con larghezza d'alveo maggiore di 5 e 10 m si suggerisce la realizzazione di sezioni trasversali costituite rispettivamente da 2 o da 3 campioni.

Tabella II. Numero di campioni ( $N_C$ ) in funzione della lunghezza (in km) e della larghezza (in m) del tratto d'alveo indagato.

<b>lunghezza del tratto indagato [L]</b>	<b>[L] &lt; 10 km</b>	<b>10 km &lt; [L] &lt; 50 km</b>	<b>[L] &gt; 50 km</b>
Numero di campioni lungo il tratto d'alveo ( $N_C$ )	$N_C = L$ (minimo 3)	$N_C = 10 + 0,5(L - 10)$	$N_C = 30 + 0,25(L - 50)$
<b>larghezza del tratto indagato [S]</b>	<b>[S] &lt; 5 m</b>	<b>5 m &lt; [S] &lt; 10 m</b>	<b>[S] &gt; 10 m</b>
Numero di campioni per sezioni trasversali	1	2	3

#### 4.2.2 *Modalità di campionamento*

Il campionamento dei sedimenti superficiali può essere effettuato con una benna, con box corer o manualmente mediante liner con caratteristiche idonee a prelevare uno spessore di almeno 30 cm (generalmente l'intervallo 0-30 cm).

Il campionamento dei sedimenti profondi può essere effettuato mediante l'utilizzo di un carotiere anche manuale fino a profondità di un metro, ovvero mediante carotieri idonei a prelevare spessori di sedimento superiori ad un metro. La profondità di sedimento da campionare dovrà interessare tutto il corpo dei materiali presumibilmente contaminati, al fine di valutare i volumi da sottoporre ad una eventuale procedura di intervento.

Ciascun campione deve essere omogeneizzato e quindi conservato in appositi contenitori, idonei all'analisi chimica da effettuare, etichettati e datati.

Per ogni stazione di campionamento deve essere compilata una scheda dove riportare i dati inerenti il punto (nome della stazione, data e ora, coordinate effettive del punto di prelievo, strumentazione utilizzata, profondità del fondale, ecc.), il numero e la sigla dei campioni prelevati ed infine la descrizione macroscopica del campione (caratteristiche fisiche, colore, ecc.).

Ciascun campione prelevato dovrà essere suddiviso in quattro aliquote, una destinata alle analisi richieste dal piano di caratterizzazione, una seconda inviata al laboratorio per le analisi tossicologiche, la terza conservata a  $-20^{\circ}\text{C}$  per le verifiche, e le controanalisi da parte degli enti di controllo, e la quarta conservata a  $-20^{\circ}\text{C}$  per ulteriori misure da effettuare in caso di controversie giuridiche. In funzione del piano della qualità, ovvero previo accordo con gli enti di controllo, si potrà prevedere il prelievo di campioni di controllo (bianchi di campo, duplicati ecc.).

#### 4.2.3 *Set analitico*

Il set analitico da determinare non necessariamente comprenderà le stesse classi di contaminanti previste nel piano della caratterizzazione, relativamente alla matrice suolo/sottosuolo.

Esso comprenderà, tuttavia, non solo le sostanze di cui è presunta la contaminazione, ma anche parametri necessari alla caratterizzazione chimico fisica del substrato, quali pH, pE, carbonio organico totale (TOC), granulometria, contenuto in acqua e salinità.

Le indagini ecotossicologiche riguarderanno almeno tre organismi da selezionare nell'ambito delle specie-test per le quali siano disponibili protocolli standardizzati, o comunque riconosciuti da enti nazionali e/o internazionali quali ISO, ASTM, APAT, IRSA-CNR, AFNOR, DIN, ecc.

E' auspicabile, altresì, che tali organismi appartengano ecologicamente a livelli trofici diversi e a taxa filogeneticamente distanti, al fine di costruire una batteria di saggi biologici maggiormente rappresentativa dell'ecosistema di studio. In via prioritaria si raccomanda l'utilizzo di organismi indicatori quali batteri, crostacei, molluschi (es. bivalvi), anellidi (es. policheti) ed alghe.

#### 4.2.4 *Modalità di analisi*

Per le metodologie analitiche da utilizzare nel caso dei contaminanti si rimanda al testo pubblicato da APAT *"Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati"*. Per la determinazione del pH, del carbonio organico totale (TOC) e del contenuto in acqua si consiglia di adottare la metodologia analitica riportata nei *"Metodi Ufficiali di analisi chimica del suolo"*, D.M. 13 settembre 1999 (Supplemento Ordinario n. 185 alla G.U. n. 248 del 21 ottobre 1999).

Le analisi sono effettuate al passante 2 mm e i risultati riferiti al secco passante ai 2 mm. Per la determinazione della distribuzione granulometrica si consiglia di adottare la scala di Shepard (1954) evidenziando le classi riportate in Tabella III.

Tabella III. Classi granulometriche adottate per la matrice sedimenti.

ghiaia > 2 mm
0,063<sabbia<2 mm
pelite (limo+argilla)<0,063 mm

#### 4.3 Confronto con i livelli chimici di riferimento (LCR)

Una volta terminata l'acquisizione dei dati, i valori misurati (VM) sono confrontati con i LCR.

Seguendo criteri analoghi a quelli proposti da ICRAM (*es. CII-Pr-CA-valori di intervento; CII-Pr-CA-DF-valori di intervento Regi Lagni-01.01*) l'attivazione delle successive fasi conoscitive e/o di intervento seguirà i seguenti criteri:

le successive fasi conoscitive e/o di intervento **saranno attivate** se:

- i) una percentuale dei campioni superiore al 10% non è conforme ai valori tabellari, considerando una tolleranza del 10% sugli stessi (LCR+10%LCR) (Tabella IV);
- ii) almeno un parametro eccede gli scostamenti di seguito ammessi anche in un solo campione.

Tabella IV. Scostamenti ammessi per i parametri analizzati. Per le sostanze identificate come pericolose prioritarie (Allegato X alla decisione N. 2455/2001/CE, escluse le sostanze soggette ad un riesame) è ammesso uno scostamento non superiore al 10% rispetto ai LCR.

parametro	scostamento ammesso rispetto a LCR
Cd e composti, Hg e composti IPA, esaclorobenzene, esaclorocicloesano	10%
altri parametri	20%

le successive fasi conoscitive e/o di intervento da attivare saranno pertinenti a **l'intero set di campioni** prelevato nell'area di potenziale contaminazione.

Le successive fasi conoscitive e/o di intervento **non saranno attivate** se:

- i) tutti i parametri presentano concentrazioni minori ai rispettivi LCR;
- ii) la percentuale dei campioni non conformi è, rispetto al totale, inferiore o uguale al 10%, e allo stesso tempo gli scostamenti sono inferiori a quelli descritti in Tabella IV.

In tal caso al set di campioni sarà assegnato un livello di attenzione "basso".

#### **4.4    *Prelievo dei campioni di sedimento nell'area di riferimento afferente allo stesso bacino***

Nel caso il confronto descritto nella sezione precedente abbia evidenziato il superamento “non tollerabile” degli LCR, si procederà alla determinazione del fondo chimico ed ecotossicologico che costituirà il nuovo riferimento al quale confrontare i parametri chimici ed ecotossicologici misurati in sito.

Il metodo per valutare i valori di fondo delle sostanze chimiche nei sedimenti di acqua dolce si basa sostanzialmente sulla scelta di un'area di riferimento non soggetta ad input derivanti da attività umane localizzate. Tale area dovrà essere situata a monte del tratto d'alveo soggetto a presunte attività antropiche; essa dovrà avere caratteristiche possibilmente simili all'area potenzialmente contaminata in termini di forza della corrente, trasparenza dell'acqua, dimensioni del corso d'acqua, ecc. I campioni prelevati nell'area di riferimento per il fondo naturale saranno soggetti alle stesse determinazioni e agli stessi metodi di campionamento e di analisi dei campioni prelevati dal sito di potenziale contaminazione, sia per quanto riguarda i parametri chimici, sia ecotossicologici. Le analisi ecotossicologiche saranno volte a determinare i valori di tossicità di riferimento, necessari per essere ragionevolmente certi che l'area di background non presenti tossicità intrinseca o, se tale tossicità è dimostrata, al fine di poterla considerare quando si debba procedere agli interventi sull'area potenzialmente contaminata.

#### **4.5    *Derivazione dei valori rappresentativi del “fondo” chimico ed ecotossicologico dei sedimenti e loro confronto con i valori rappresentativi dell'area in esame***

Per la determinazione del valore rappresentativo del fondo, si consiglia il prelievo di almeno 10 campioni nella zona di riferimento. Tuttavia, in relazione alle dimensioni del tratto da investigare/importanza del bacino, sarà cura dell'ente di controllo stabilire un numero minimo di campioni per la determinazione del fondo. Previa rimozione di outliers, per la definizione del valore di fondo rappresentativo di ogni singolo parametro (VF), si propone la media delle concentrazioni rilevate più la deviazione standard ( $VF = \bar{x} + \sigma$ ) qualora i dati abbiano una distribuzione normale, la mediana in caso contrario. Saranno considerati superamenti i valori misurati che eccedono VF. Analogamente per i test ecotossicologici, nell'ambito di ciascun test, il valore ecotossicologico del campione sarà confrontato con la media + 1  $\sigma$  del set di dati relativi all'area di riferimento o con la mediana in caso di distribuzioni non normali.

#### **4.6    *Definizione dello stato qualitativo dei sedimenti***

Terminate le analisi chimiche e tossicologiche nell'area di riferimento si procederà alla identificazione degli indici rappresentativi.

L'esigenza di ulteriori approfondimenti e/o dello sviluppo di procedure di intervento viene definito in base al grado di “scostamento” chimico-tossicologico che il singolo campione, rappresentativo di un tratto d'alveo, presenta rispetto alle condizioni di “riferimento” sito specifiche, secondo tre livelli (Tabella V):

- ❑ livello di attenzione **“basso”**: il campione VM mostra concentrazioni chimiche inferiori ai LCR, o, in alternativa, i valori chimici e di ecotossicità (per tutti e tre i test) non sono significativamente maggiori a quelli dell'area di riferimento.
- ❑ livello di attenzione **“medio”**: il campione VM mostra concentrazioni chimiche inferiori a 2VF,

ma le indagini ecotossicologiche (per tutti e tre i test) che non mostrano significativi discostamenti rispetto all'area di riferimento;

- livello di attenzione “*alto*”; a) il campione VM mostra concentrazioni chimiche maggiori di 2VF, seppure con una tossicità inferiore a quella dell'area di riferimento; b) il campione mostra una ecotossicità significativamente maggiore (anche se per un solo test) a quella riscontrata nell'area di riferimento.

Il processo di assegnazione di un set di campioni di sedimento a uno dei tre livelli è così riassunto:

**Fase I.** I campioni sono confrontati con i livelli chimici di riferimento proposti nel presente documento (Allegato 1). Qualora i valori misurati risultino inferiori ai LCR (par. 4.3) il livello di attenzione è considerato “basso”. Viceversa, se i valori misurati risultano superiori ai livelli chimici di riferimento si dovrà passare alla Fase II.

**Fase II** Quando, a seguito dell'applicazione dei criteri descritti nella Fase I, si riconosce la necessità di attivare l'ulteriore fase conoscitiva, l'**intero** set di campioni (VM) sarà confrontato con i valori di fondo chimici (VF) ed ecotossicologici ( $VF_{tox}$ ) secondo quanto riportato nel par. 4.5. I campioni che risultano, inferiori o uguali ai valori dell'area di fondo (sia chimici che ecotossicologici) viene attribuito un livello di attenzione basso.

I campioni che mostrano valori misurati VM maggiori di VF (ma inferiori a 2VF) e  $VM_{tox}$  inferiori a  $VF_{tox}$  sono da considerarsi con un livello di attenzione “medio”. In tale caso si raccomanda un monitoraggio le cui modalità e frequenza saranno stabilite in accordo con l'ente di controllo. Ai campioni che mostrano una tossicità maggiore ( $VM_{tox} \geq VF_{tox}$ ) dell'area di riferimento o ai campioni per i quali risulta VM maggiore di 2VF è attribuito un livello di attenzione “alto”. Si sottolinea che i test ecotossicologici andranno valutati singolarmente, ovvero, laddove almeno uno dei test risulti con  $VM_{tox} \geq VF_{tox}$  il livello di attenzione per l'area sarà da considerarsi “alto”. La Tabella V riassume le diverse fasi del processo atto a definire lo stato di contaminazione dei campioni di sedimento.

Tabella V. Schema riassuntivo dei processi per identificare lo stato qualitativo dei sedimenti

Fase	Confronto	Esito	Stato
I (non sito specifico)	$VM \leftrightarrow LCR$	$VM \leq LCR$	livello di attenzione basso
		$VM > LCR$	Passa alla fase II
II (sito specifico)	$VM \leftrightarrow VF$ e $VM_{(tox)} \leftrightarrow VF_{(tox)}$	$VM \leq VF$ $VM_{(tox)} \leq VF_{(tox)}$	livello di attenzione basso
		$VF < VM < 2VF$ $VM_{(tox)} \leq VF_{(tox)}$	livello di attenzione medio
		$VM \geq 2VF$ $VM_{(tox)} \leq VF_{(tox)}$	livello di attenzione alto
		$VM \leq VF$ $VM_{(tox)} \geq VF_{(tox)}$	livello di attenzione alto
		$VM \geq VF$ $VM_{(tox)} \geq VF_{(tox)}$	livello di attenzione alto

#### 4.7 Indicazioni sugli interventi da effettuare in funzione dello stato qualitativo dei sedimenti

A titolo puramente indicativo, in funzione dello stato qualitativo riscontrato, sono proposte le seguenti linee d'azione:

- ❑ livello di attenzione **basso**: per i tratti fluviali rappresentati dai campioni che mostrano  $VM \leq LCR$  e/o  $VM \leq VF$  ed  $VM_{(tox)} < VF_{(tox)}$  non sono previsti interventi;
- ❑ livello di attenzione **medio**: per i tratti fluviali rappresentati dai campioni che mostrano  $VF \leq VM \leq 2VF$  e  $VM_{(tox)} < VF_{(tox)}$ , ed eventualmente per i tratti immediatamente a valle, possono essere adottate misure in funzione del contesto specifico dell'area, quali ad esempio: monitoraggio semestrale, limitazioni d'uso, sistemazioni d'alveo, attenuazione/eliminazione delle possibili sorgenti di contaminazione;
- ❑ livello di attenzione **alto**: per i tratti fluviali rappresentati dai campioni che mostrano  $VM > 2VF$  e  $VM_{(tox)} < VF_{(tox)}$ ,  $VM < VF$  e  $VM_{(tox)} > VF_{(tox)}$ ,  $VM > VF$  e  $VM_{(tox)} > VF_{(tox)}$ , ed eventualmente per i tratti immediatamente a valle, possono essere adottate misure in funzione del contesto specifico dell'area quali ad esempio: limitazioni d'uso, sistemazioni d'alveo, campagne di dettaglio per la definizione dei volumi su cui intervenire, dragaggio, interventi in situ, attenuazione/eliminazione delle possibili sorgenti di contaminazione.

Nel caso lo stato qualitativo dei sedimenti del SIN in oggetto mostri la necessità di procedere con interventi diretti tesi a diminuire i livelli di contaminazione, si propone, salvo quanto diversamente disposto in sede di CdS e anche a valle della fase di caratterizzazione, che i limiti di intervento cui dovrà tendere la bonifica siano posti, per ogni parametro, pari al valore rappresentativo della distribuzione caratteristica dell'area di riferimento (ovvero VF).

## 5 BIBLIOGRAFIA

APAT Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici (2006) - Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati, rev1, agosto 2006.

APAT Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici (2007) – Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati.

ARPAV, Comune di Venezia, Provincia di Venezia (2002) - “Determinazione del livello di fondo di metalli pesanti nei suoli dell'entroterra veneziano”.

Battelle Memorial Institute Earth Tech, Inc NewFields, Inc. (2002) - Guidance for environmental background analysis Volume I: Soil. Naval facilities engineering command Washington, DC 20374-5065.

Beretta G.P. (2001) - “Gestione dei dati analitici in fase di caratterizzazione, bonifica e certificazione dei siti contaminati”. Atti della giornata di studio Bonifica di siti contaminati. Quaderni Direzione Centrale Ambiente Provincia di Milano, pp 38 – 77.

ISO TEC 190/SC 7N 131-DATE 2002-01-10 ( ISO/CD 19258).

Maughan, J.T. (1993) pp. 176-205 in Ecological Assessment of Hazardous Waste Sites ed. J.T.



Maughan, Van Nostrand Reinhold, New York

Neff J.M., Cornaby B.W., Vaga R.M. Gulbransen T.C. Scanlon J.A., Bean D.J. (1988) pp. 115-127 in Aquatic Toxicology and Hazard Assessment : 10th volume, ASTM STP 971, ed. J. Adams, G.P. Chapman e W.G. Landis, American Society for Testing and Materials, Philadelphia

Ottonello G., Serva L. (2003): Geochemical Baselines of Italy. Pacini ed.

Parlamento europeo e il Consiglio dell'Unione Europea. Decisione n. 2455/2001/CE del 20 novembre 2001 relativa all'istituzione di un elenco di sostanze prioritarie in materia di acque e che modifica la direttiva 2000/60/CE

Provincia di Milano, Università degli Studi di Milano Dipartimento di Scienze della Terra 'A. Desio (2003) - Linee guida per la determinazione dei valori del fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati.

Salminen R., Tarvainen T., Demetriades A., Duris M., Fordyce F. M., Gregorauskiene V., Kahelin H., Kivisilla J., Klaver G., Klein H., Larson J.O., Lis J., Locutura J., Marsina K., Mjartanova H., Mouvet C., O Connor P., Odor L., Ottonello G., Paukola T., Plant J. A., Reimann C., Schermann O., Siewers U., Steenfelt A., Van der Sluys J., de Vivo B., Williams L. (1998) - FOREGS geochemical mapping. Field manual. Geologian tutkimuskeskus, Opas - Geological Survey of Finland, Guide 47. 36 pages, 15 figures, and 1 appendix.

U.S. Environmental Protection Agency (1993) – Technical basis for deriving sediment quality criteria for non ionic organic contaminant for the protection of benthic organism by using equilibrium partitioning, EPA-822-R-93-011, Washington D.C.

U.S. Environmental Protection Agency (1996) – “The Data Quality Evaluation Statistical Toolbox (Data QUEST) Software”, EPA QA/G-9D. Office of Research and Development, Washington D.C.

U.S. Environmental Protection Agency (2000a) - Data Quality Objectives Process for Hazardous Waste Site Investigations. EPAQA/G-4HW, Final. Office of Environmental Information, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.

U.S. Environmental Protection Agency (2000b) - Guidance for Data Quality Assessment: Practical Methods for Data Analysis. EPA QA/G-9, QA00 Update. Office of Environmental Information, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.

U.S. Environmental Protection Agency (2002) - “Guidance for Comparing Background and Chemical Concentrations in Soil for CERCLA Sites”. Office of Emergency and Remedial Response U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC 20460.

U.S. Environmental Protection Agency (2001) - “RAGS: volume 3 PART A-Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment\_Appendix A )”.

## ALLEGATO 1: LIVELLI CHIMICI DI RIFERIMENTO

I criteri per definire i LCR hanno seguito due approcci distinti in relazione rispettivamente ai contaminanti organici e ai contaminanti inorganici (metalli).

Per i composti organici l'LCR per ogni contaminante è assunto pari alla concentrazione nel sedimento che, all'equilibrio con l'acqua, sia compatibile (dal punto di vista di equilibri chimici) con gli standard di qualità definiti per le acque superficiali (WQB).

La relazione che lega LCR a WQB è data semplicemente da

$$LCR = K_p \text{ WQB}$$

dove  $K_p$  è il coefficiente di partizione (litri/kg di sedimento); per i composti non ionici quali gli organici è dato dal prodotto fra il coefficiente  $K_{OC}$  e la frazione di carbonio organico  $f_{OC}$ :

$$K_p = K_{OC} f_{OC}$$

Gli standard qualitativi considerati in questo documento sono stati tratti dalla Tabella 1 del DM 367/03 obiettivi da raggiungere 2015, acque dolci, il  $K_{OC}$  (coefficiente di ripartizione sul carbonio organico) è stato desunto da lavori bibliografici, e  $f_{OC}$  è stato posto uguale a 1%, assunto in via cautelativa come concentrazione rappresentativa dei sedimenti fluviali [Neff *et al.* 1988].

In base a questi assunti i valori di LCR relativi agli analiti considerati nella Tabella 2 “*Standard di qualità dei sedimenti di acque marino-costiere, lagune e stagni costieri*” del DM367/03 sono riportati in Tabella I.

Tabella I: Livelli chimici di riferimento per i contaminanti organici. Per confronto sono riportati i valori proposti da normative/organismi nazionali. (1) CSC per i suoli ad uso residenziale/verde pubblico e (2) ad uso industriale (D. Lgs. 152/06); (3) Standard di qualità dei sedimenti limitatamente agli ambienti di acque marino-costiere Tab. 2 DM 367/03.

(\*) LCR proposto da APAT è desunto dai limiti proposti nel DM 367/03

(\*\*) LCR proposto su base bibliografica (National Screening Level Criterion; OC=1%. Neff *et al.* 1988).

	LCR $\mu\text{g/kg}$ dw (Italy)	Col. A (mg/kg) D.Lgs 152/06 <sup>(1)</sup>	Col. B (mg/kg) D.Lgs 152/06 <sup>(2)</sup>	DM 367/03 <sup>(3)</sup> ( $\mu\text{g/kg}$ )
Naftalene	<b>0,20</b>			35
Antracene	<b>3,0</b>			45
Fluorantene	<b>11</b>			110
Benzo(a)pirene	<b>10</b>	0.1	10	30
Benzo(b)fluorantene	<b>12</b>	0.5	10	40
Benzo(k)fluorantene	<b>12</b>	0.5	10	20
Benzo(g,h,i)perilene	<b>25</b>	0.1	10	55
Indenopirene	<b>35</b>	0.1	5	70
Esaclorobenzene	<b>1,8</b>	0.05	5	0.1
$\alpha$ -esaclorocicloesano	<b>0,01</b>	0.01	0.1	0.2
$\beta$ -esaclorocicloesano	<b>0,01</b>	0.01	0.5	0.2
$\gamma$ -esaclorocicloesano (lindano)	<b>0,05</b>	0.01	0.5	0.2
DDT	<b>0,5</b>	0.01	0.1	0.5
DDE	<b>0,9</b>	0.01	0.1	0.5
DDD	<b>0,3</b>	0.01	0.1	0.5
Dieldrin	<b>0,1</b>	0.01	0.1	0.2
PCDD+PCDF, PCB <sub>dl</sub> (*)	<b><math>15 \times 10^{-3}</math> (TE)</b>	$1 \times 10^{-5}$	$15 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-3}$
PCB totali (**)	<b>2.9</b>	0.06	5	4

Qualora i valori di LCR calcolati risultino inferiori ai limiti di rilevabilità del metodo (MDL) raggiungibili dalle migliori procedure analitiche, si suggerisce di fare riferimento al MDL più basso ottenibile tra le varie metodologie analitiche più diffuse a livello nazionale ed internazionale al momento della valutazione ambientale.

Per i metalli non è stato possibile adottare l'approccio sopra descritto per due motivi:

- a) a differenza dei composti organici per i quali la partizione fra le fasi solido/liquido è in sostanza legata al parametro  $f_{OC}$  (attraverso il coefficiente  $K_{OC}$ ), per i metalli la partizione solido/liquido è controllata da numerosi parametri (adsorbimento superficiale, presenza di carbonati, ossidi e idrossidi di ferro e Mn, solfuri ecc.) estremamente variabili in funzione delle caratteristiche della matrice e del contesto geochimico;
- b) i metalli sono naturalmente presenti nell'ambiente e quindi anche nella matrice sedimento. La definizione di LCR basata su criteri chimico-analitici potrebbe essere non applicabile.

Per questi motivi si è ritenuto più corretto un approccio basato sulla definizione dei valori di “fondo naturale”. Nelle more di costituire un data base che, a scala di bacino, possa fornire i valori di fondo naturale sito-specifici, i LCR per i metalli sono stati derivati da lavori condotti a scala Nazionale (Progetto Foregs, Geochemical Baselines of Italy). I valori proposti (90° percentile delle distribuzioni dei dati relativi al territorio nazionale presenti nel database del Progetto Foregs, esclusi gli outliers) e relativi ai metalli considerati nella Tabella 2 “*Standard di qualità dei sedimenti di acque marino-costiere, lagune e stagni costieri*” del DM 367/03 sono riportati in Tabella II.

Tabella II: Livelli chimici di riferimento per i metalli. Per confronto sono riportati i valori proposti da normative/organismi nazionali. (1) CSC per i suoli ad uso residenziale/verde pubblico e (2); ad uso industriale (D. Lgs. 152/06); (3); Standard di qualità dei sedimenti limitatamente agli ambienti di acque marino-costiere Tab. 2 DM 367/03. Tutti valori espressi in mg/kg dw. (\*) LCR proposto da APAT è desunto dai limiti proposti nel DM 367/03

	LCR (APAT) (mg/kg)	Col. A (mg/kg) D.Lgs 152/06 <sup>(1)</sup>	Col. B (mg/kg) D.Lgs 152/06 <sup>(2)</sup>	DM 367/03 <sup>(3)</sup> (mg/kg)
As	<b>13</b>	20	50	12
Cd	<b>0.5</b>	2	15	0,3
Cr Tot	<b>47</b>	150	800	50
Cr <sub>VI</sub> (*)	<b>5</b>			5
Hg	<b>0.4</b>	1	5	0,3
Ni	<b>56</b>	120	500	30
Pb	<b>41</b>	100	1000	30

## ALLEGATO 2: ESEMPIO

I risultati di 5 campioni provenienti dall'area di potenziale contaminazione, sono prima confrontati con i valori di LCR proposti nelle Tabelle I e II:

Tabella A1. Risultati analitici del sito "Rio"

ID	Pb mg/kg	Benzo(a)pirene µg/kg
Rio_1	74	56
Rio_2	82	22
Rio_3	66	14
Rio_4	62	5,5
Rio_5	70	0,6

Dal confronto con i LCR si evidenziano i seguenti superamenti (in grassetto):

ID	Pb mg/kg	Benzo(a)pirene µg/kg
Rio_1	<b>74</b>	<b>56</b>
Rio_2	<b>82</b>	<b>22</b>
Rio_3	<b>66</b>	<b>14</b>
Rio_4	<b>62</b>	5,5
Rio_5	<b>70</b>	0,6

Tutti i campioni mostrano un superamento per il parametro Pb. Risulta necessario, pertanto, attivare le successive fasi conoscitive. In particolare si procederà al confronto con i valori di fondo.

Tabella A2. Risultati di 10 campioni provenienti dall'area rappresentativa del fondo: in presenza di eventuali parametri al di sotto del limite di rilevabilità, per la determinazione della media è stato considerato il valore di rilevabilità del metodo

ID	Test 1	Test 2	Test 3	Pb	Benzo(a)pirene
	% effetto tossico			mg/kg	µg/kg
Bk_1	32	17	26	78	<0,1
Bk_2	45	26	23	81	4,4
Bk_3	27	36	40	79	1,4
Bk_4	31	16	55	70	0,7
Bk_5	33	9	24	71	13
Bk_6	27	32	11	68	<0,1
Bk_7	27	28	17	66	2,2
Bk_8	34	19	22	61	21
Bk_9	23	25	12	60	2,4
Bk_10	34	16	10	63	<0,1
Media	31	22	24	<b>69,7</b>	<b>4,5</b>
Dev.Stand	6	8	14	7,6	7,0

Con il riconoscimento degli outliers, effettuato per ogni analita mediante i test di Grubbs e di Dixon, si escludono i due campioni che sono stati riconosciuti come tali (nel caso in esame il Bk\_5 e il Bk\_8 per il benzo (a) pirene e si ricalcola la media e la deviazione standard.

ID	Test 1	Test 2	Test 3	Pb	Benzo(a)pirene
	% effetto tossico			mg/kg	µg/kg
Bk_1	32	17	26	78	<0,1
Bk_2	45	26	23	81	4,4
Bk_3	27	36	40	79	1,4
Bk_4	31	16	55	70	0,7
<b>Bk_5</b>	33	9	24	71	<b>13</b>
Bk_6	27	32	11	68	<0,1
Bk_7	27	28	17	66	2,2
<b>Bk_8</b>	34	19	22	61	<b>21</b>
Bk_9	23	25	12	60	2,4
Bk_10	34	16	10	63	<0,1
Media	31	22	24	<b>69,7</b>	<b>1.4</b>
Dev.Stand	6	8	14	7,6	1.5

Da questo confronto risultano i seguenti superamenti (in grassetto):

ID	Pb mg/kg	Benzo(a)pirene µg/kg
Rio_1	74	<b>56</b>
Rio_2	<b>82</b>	<b>22</b>
Rio_3	66	<b>14</b>
Rio_4	62	<b>5,5</b>
Rio_5	70	0,6

I campioni Rio\_1, Rio\_2, Rio\_3, Rio\_4 devono essere analizzati mediante saggi ecotossicologici. I risultati relativi ai tre test utilizzati sono riportati di seguito. Ricordiamo che è obbligatorio utilizzare gli stessi test ecotossicologici e con le stesse modalità operative applicate per le analisi dei campioni prelevati nell'area di riferimento.

ID	Area indagata			Risultati di confronto		
	Test 1	Test 2	Test 3	Test 1	Test 2	Test 3
	% effetto tossico					
<b>Rio_1</b>	44 (37)	22 (30)	28 (38)	+	-	-
<b>Rio_2</b>	28 (37)	17 (30)	25 (38)	-	-	-
<b>Rio_3</b>	22 (37)	31 (30)	28 (38)	-	+	-
Rio_4	25 (37)	12 (30)	16 (38)	-	-	-

*In parentesi sono riportati i valori rappresentativi  $VF_{tox}$  determinati dal set di dati relativi all'area di riferimento.*

In grassetto sono evidenziati i campioni che mostrano una tossicità maggiore dei campioni prelevati nell'area di riferimento, tenendo conto che è sufficiente che almeno un test ecotossicologico abbia dato un valore di tossicità dell'area indagata maggiore del corrispondente  $VF_{tox}$  dell'area di riferimento, per assegnare al campione stesso lo stato di "livello di attenzione alto".

Si assegna comunque un livello di attenzione alto anche al campione Rio\_2 in quanto la concentrazione misurata VM, per il benzo (a) pirene, risulta maggiore di 2VF (pari nell'esempio a 2,9 µg/kg)  
Riassumendo, in base alla procedura per la definizione dello stato di contaminazione dei campioni Rio1/Rio5, risulta:

ID	Pb mg/kg	Benzo(a)pirene µg/kg	stato
Rio_1	74	56	livello di attenzione alto
Rio_2	82	22	livello di attenzione alto
Rio_3	66	14	livello di attenzione alto
Rio_4	62	6	livello di attenzione medio
Rio_5	70	0,6	livello di attenzione basso