



**ATTIVITA' PER LA CARATTERIZZAZIONE E IL MONITORAGGIO  
DI UN'AREA DESTINATA A RIPASCIMENTO  
CON LE SABBIE PROVENIENTI DALL'AREA PORTUALE DI MARINA DI  
CARRARA**



Analisi chimiche per la valutazione di bioaccumulo su mitili autoctoni (*Mytilus galloprovincialis*) mediante protocollo *Mussel-*

*Watch*

**Fase di caratterizzazione**

RELAZIONE FINALE

Livorno 25 giugno 2015





**ATTIVITA' PER LA CARATTERIZZAZIONE E IL MONITORAGGIO DI UN'AREA  
DESTINATA A RIPASCIMENTO CON LE SABBIE PROVENIENTI DALL'AREA  
PORTUALE DI MARINA DI CARRARA**

RELAZIONE FINALE – FASE DI CARATTERIZZAZIONE

**Responsabile di commessa**

Dott. Andrea Vannucci

**Presidente Soc. Coop. r.l. Aplysia**

Dott.ssa Ilaria Rossetti

**Laboratorio di analisi:**

**Centro Interuniversitario di Biologia Marina – C.I.B.M Livorno**



## PREMESSA

---

L'impiego dei molluschi bivalvi come bioindicatori nei monitoraggi ambientali risulta uno dei metodi migliori e più usati per l'individuazione di contaminazione chimica degli ambienti costieri. Il protocollo Mussel watch consente di evidenziare gradienti di inquinamento sia in senso spaziale che temporale e di valutare la "biodisponibilità" delle sostanze tossiche presenti nell'ambiente marino e di valutare il rischio legato al trasferimento di questi elementi attraverso le catene alimentari. Per questi motivi tale metodo è particolarmente usato nel monitoraggio di attività antropiche che prevedono la movimentazione di sedimenti in mare (dragaggi portuali e ripascimenti).

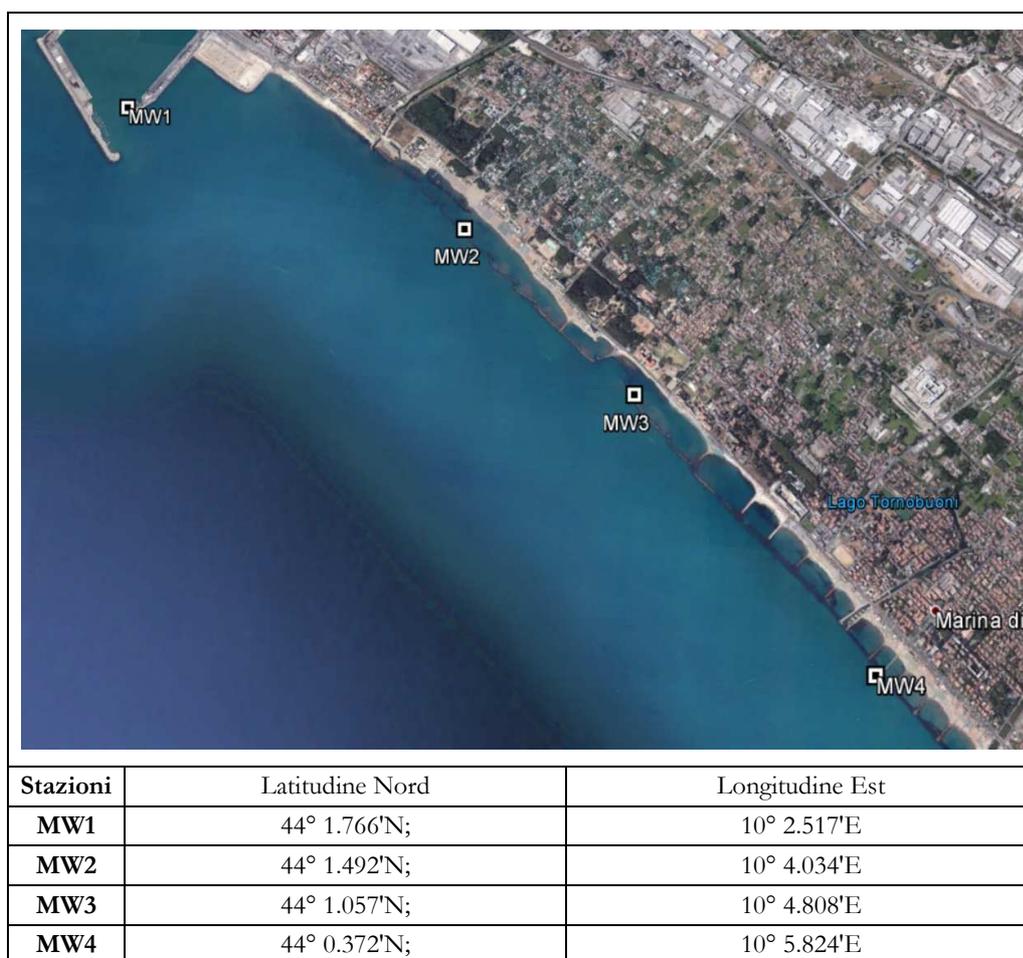
Per questo tipo di indagini si fanno uso di organismi autoctoni cioè già presenti nell'area indagata, tuttavia qualora non fossero presenti popolazioni locali possono essere utilizzati mitili provenienti da allevamenti vicini. Per le analisi descritte di seguito sono stati utilizzati organismi raccolti in loco.

I risultati ottenuti nella fase di caratterizzazione (*ante-operam*) saranno utilizzati come confronto per la valutazione di eventuali variazioni future a seguito delle attività di ripascimento. Alla caratterizzazione seguirà quindi una fase di monitoraggio dove saranno effettuate ulteriori analisi su mitili prelevati nelle aree di monitoraggio, sia durante che dopo le attività di dragaggio e di ripascimento.

Il seguente studio e le attività in esso comprese è stato eseguito seguendo le "INDICAZIONI TECNICO-SCIENTIFICHE RELATIVE ALLE ATTIVITÀ DI CARATTERIZZAZIONE E MONITORAGGIO DELL'AREA COSTIERA PROPOSTA PER LE ATTIVITÀ DI RIPASCIMENTO CON LE SABBIE PROVENIENTI DALL'AREA PORTUALE DI MARINA DI CARRARA", documento redatto dall'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA).

*Area di studio e stazioni di prelievo*

All'interno dell'area destinata alle attività di ripascimento a sud del porto di Marina di Carrara, sono stati individuati quattro punti di prelievo (Figura 1).



**Figura 1 – Area di studio: Stazioni e coordinate di campionamento.**

Il campionamento è stato effettuato il giorno 28 Maggio 2015. Nella stazione MW1 i mitili sono stati prelevati lungo la parete della banchina portuale. Nelle stazioni MW2 e MW3 i mitili sono stati raccolti lungo le barriere frangiflutti nel lato che dà verso il mare, mentre nella stazione MW3 sono stati prelevati lungo i piloni del pontile di Marina di Massa. Le stazioni MW2 e MW3 sono collocate all'interno dell'area interessata dal ripascimento, mentre le stazioni MW1 e MW4 rappresentano due stazioni di controllo (a nord ed a sud dell'area). La stazione MW1 permetterà inoltre di valutare variazioni nei livelli di bioaccumulo a seguito delle attività di dragaggio.

La raccolta è stata effettuata con spatola in acciaio inox e gli organismi, raccolti in retine, sono stati poi deposti in frigo portatili e trasportati in laboratorio.

Gli organismi sono stati selezionati per le analisi in modo che avessero una taglia omogenea, approssimativamente intorno ai 4 cm. Gli individui scelti, in quantità sufficiente, sono stati inviati ai laboratori competenti.

Le procedure di campionamento e di analisi sono state condotte secondo le indicazioni riportate nella sezione “Bioaccumulo in bivalvi, SCHEDA 1 - *Utilizzo dei molluschi bivalvi nel programma di monitoraggio dell'ambiente costiero (Protocollo Mussel Watch)*” del volume “*Metodologie analitiche di riferimento*” redatto dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e da ICRAM nel 2001.

Sul pool di mitili prelevati è stata effettuata l'analisi dei seguenti metalli:

Cu, Ni, Mn, V, Zn, Cr, Cd, As, Pb e Hg

**Metalli.** L'analisi dei metalli sui mitili (matrice organica) viene condotta secondo le metodiche EPA con tecnica ICP-AES (Cr tot., Cu, Ni, Mn, V e Zn) o AAS (As, Pb, Cd), previa mineralizzazione acida a microonde, ad eccezione del mercurio che è stato determinato sul tal quale secco.

La mineralizzazione del campione viene effettuata su aliquote di circa 0,3-0,4 grammi di sostanza (preventivamente seccata a peso costante e frantumata meccanicamente) mediante un sistema di digestione a microonde opportunamente programmato, utilizzando una miscela acida composta da 5 ml di HNO<sub>3</sub> (al 65%), 1 ml di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (al 30%) e 2 ml di acqua ultrapura Millipore. Al termine della mineralizzazione i campioni vengono filtrati, se necessario, e portati ad un volume finale di 25 ml utilizzando acqua Millipore.

Per la determinazione di Ba, Cr tot., Cu, Ni, Mn, V e Zn, l'analisi è stata condotta mediante la tecnica ICP-AES (Varian ICP-720ES), secondo la metodica EPA 6010C. Per As, Cd e Pb, l'analisi è stata condotta mediante la tecnica AAS (fornetto di grafite Varian SpectrAA-240Z), seguendo la metodica EPA 7010. Per quanto concerne il Mercurio, l'analisi è stata condotta sul campione tal quale (senza passaggio di mineralizzazione) impiegando un analizzatore diretto del Mercurio DMA-80 seguendo la metodica EPA 7473.

Di seguito si riportano i limiti di quantificazione (LQ) espressi in mg/kg s.s.

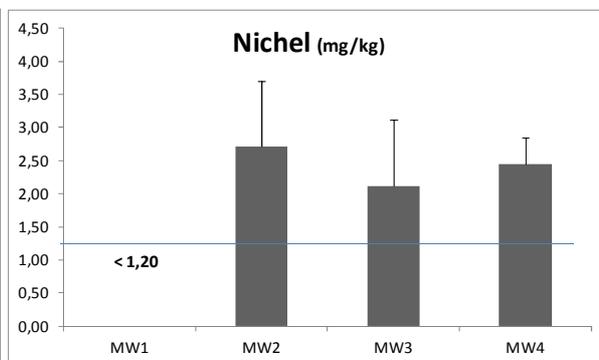
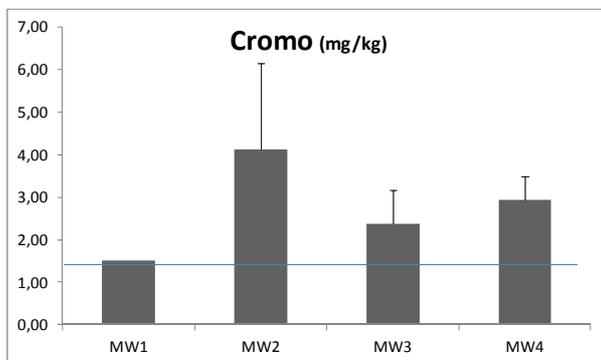
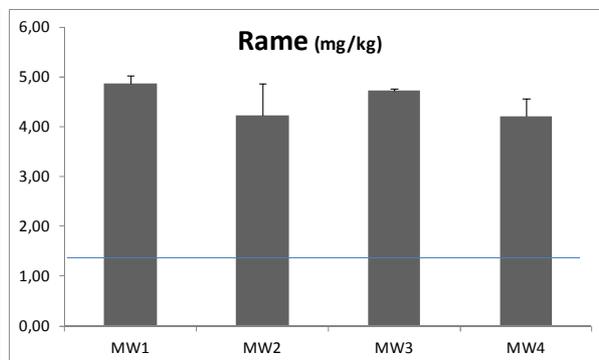
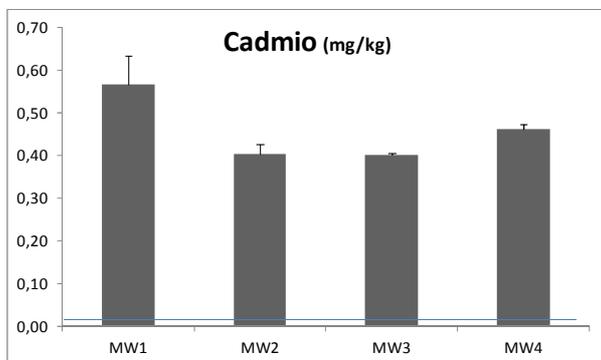
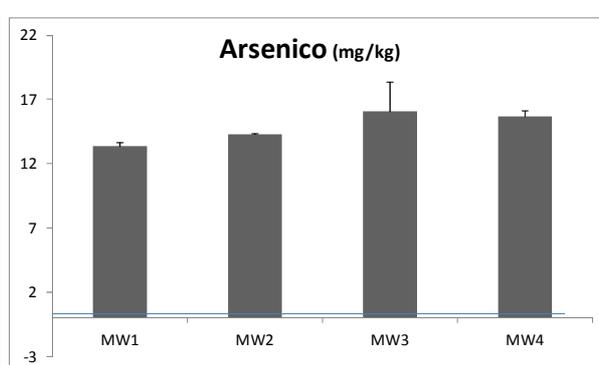
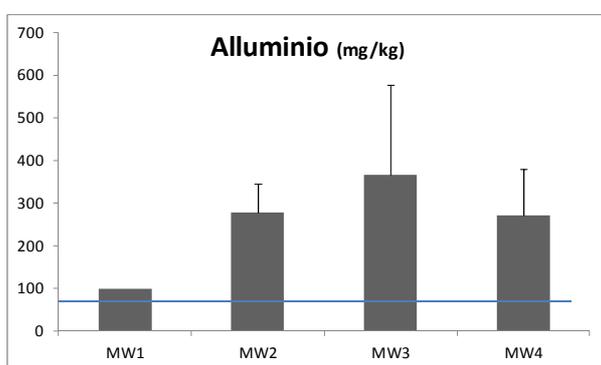
Campione	Al	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	V	Zn
LQ	80,00	0,30	0,010	1,20	1,20	0,005	1,2	0,30	1,20	1,20

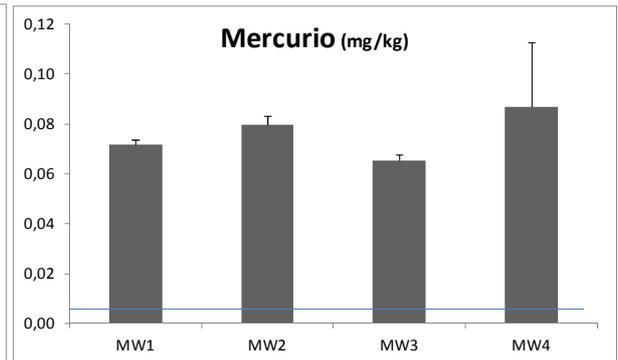
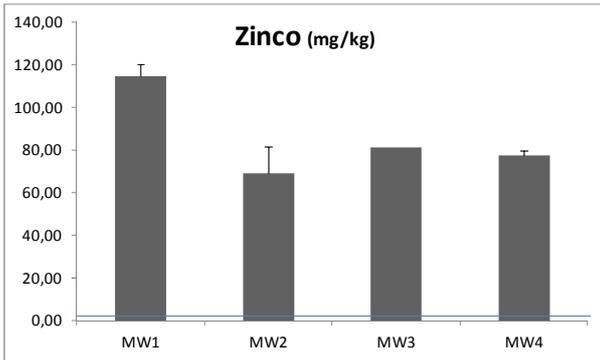
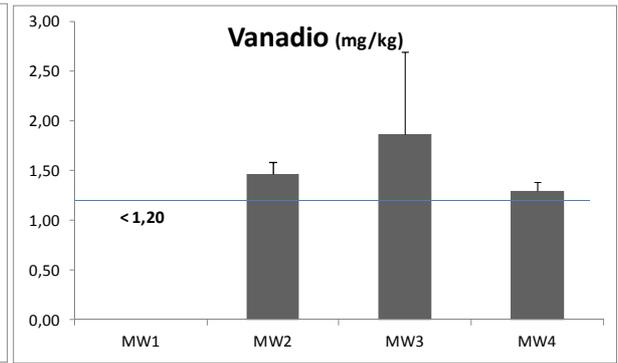
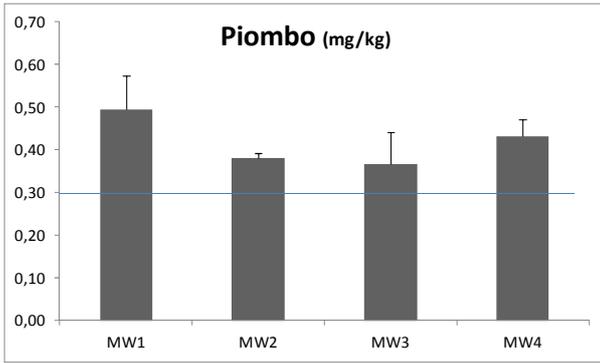
## RISULTATI

Riportiamo di seguito i valori medi dei livelli di concentrazione dei metalli analizzati sui mitili raccolti (Tabella 1). Nei grafici sono inoltre riportate le rispettive deviazioni standard e i limiti di quantificazione di ogni parametro (linea blu).

Tabella 1. Valori medi espressi in mg/kg.

Campione	Al	As	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	V	Zn	Hg
MW1	98,68	13,35	0,57	4,86	1,51	< LQ	0,49	< LQ	114,65	0,07
MW2	277,50	14,33	0,40	4,23	4,11	2,72	0,38	1,46	69,23	0,08
MW3	365,95	16,04	0,40	4,72	2,37	2,12	0,37	1,87	81,02	0,07
MW4	271,88	15,71	0,46	4,21	2,92	2,45	0,43	1,30	77,62	0,09





## CONCLUSIONI

---

Le analisi chimiche effettuate sui mitili autoctoni, in questa fase del monitoraggio, permettono di stabilire quali sono i valori dei metalli presenti nell'area indagata prima dell'inizio delle attività di dragaggio del porto di Carrara e le successive operazioni di ripascimento nell'area più a sud.

La stazione di controllo MW4 ha evidenziato valori generalmente in linea con le stazioni all'interno dell'area (MW2 e MW3) con differenze non statisticamente significative per tutti i metalli analizzati. Ciò conferma la validità di questa stazione in qualità di controllo soprattutto in previsione dei futuri confronti nelle successive fasi del monitoraggio. Le due stazioni interne MW2 e MW3 presentano anch'esse valori tra loro confrontabili e mai significativamente diversi.

Per quanto riguarda la stazione MW1 sono stati rilevati valori differenti rispetto alle altre tre stazioni, sia in termini inferiori che superiori. Tra i valori più bassi l'Alluminio ed il Cromo risultano, in questa stazione, significativamente minori rispetto alle altre tre, mentre per Nichel e Vanadio non è possibile fare considerazioni dati i valori inferiori ai limiti di rilevabilità.

Nella Stazione MW1 sono invece risultati significativamente più alti, i valori di Cadmio, Piombo e Zinco, elementi questi legati presumibilmente alle attività industriali portuali e quindi ciò può spiegare il loro maggiore livello di bioaccumulo nei mitili posizionati all'imboccatura del porto.

I valori di Arsenico e di Mercurio risultano simili in tutte e quattro le stazioni.



**Ricerca e servizi  
pesca e biologia marina**

***Aplysia Soc. Coop. r.l.***

***Via Menichetti, 35 – 57121 Livorno***

***Tel e Fax. 0586/260723***

***[www.aplysia.it](http://www.aplysia.it)***

***Mail: [aplysia@pec.aplysia.it](mailto:aplysia@pec.aplysia.it); [info@aplysia.it](mailto:info@aplysia.it)***

***P.IVA e C.F. 01336260490***

***N° Iscr. Albo Coop. A100447***

***Reg. delle Imprese di Livorno N. 01336260490***

***R.E.A. N. LI – 0119719***

***Iban IT39B0623013901000040113169***