



AUTORITA' PORTUALE DI CAGLIARI

**Stazione Marittima - Molo Sanita'
Cagliari**

**COMPLETAMENTO DELLA BANCHINA
SUL LATO NORD-EST DEL PORTO CANALE
(Porto industriale di Cagliari)**

revisione	data	descrizione della modifica

Elaborato :	PROGETTO DEFINITIVO I LOTTO FUNZIONALE	Data :
R015		Ottobre 2011
	CARATTERIZZAZIONI MATERIALI INTERESSATI DAL DRAGAGGIO	

Progetto :

MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
Provveditorato Interregionale OO.PP. Lazio-Abruzzo-Sardegna
Sede coordinata di Cagliari

Il Progettista

Dott. Ing. Andrea Botti

Collaboratore

D.T. geom. Emanuele Fanni

Caratterizzazioni eseguite da:

Unoversità Politecnica delle Marche
Dipartimento di Scienza della Vita
e dell'Ambiente (DiSVA)

Il Responsabile del procedimento
dell'Autorità Portuale

Dott. Ing. Alessandro Boggio



Università Politecnica delle Marche-Ancona
Dipartimento di Scienze della Vita e dell'Ambiente (DiSVA)

Valutazione della qualità dei sedimenti prelevati dal lato Nord Est del Porto Canale di Cagliari finalizzata ad attività di dragaggio



Responsabile scientifico: Prof. Francesco Regoli (DiSVA)

Ottobre 2011

INDICE

PREMESSA.....	3
1. ATTIVITA' DI CAMPIONAMENTO.....	4
2. MATERIALI E METODI DI ANALISI.....	5
2.1 ANALISI FISICO-CHIMICHE	5
2.1.1 CARATTERISTICHE GRANULOMETRICHE.....	5
2.1.2 AZOTO E FOSFORO TOTALI	6
2.1.3 SOSTANZA ORGANICA E METALLI	6
2.1.4 IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA)	7
2.1.5 POLICLOROBIFENILI (PCB) E PESTICIDI ORGANOCORURATI	8
2.1.6 IDROCARBURI ALIFATICI	10
2.1.7 COMPOSTI ORGANOSTANNICI	11
2.2 ANALISI ECOTOSSICOLOGICHE	13
2.2.1 SAGGIO BIOLOGICO CON <i>VIBRIO FISCHERI</i>	13
2.2.2 SAGGIO BIOLOGICO CON <i>ACARTIA TONSA</i>	14
2.2.3 SAGGIO BIOLOGICO CON <i>PARACENTROTUS LIVIDUS</i>	15
2.2.4 INTEGRAZIONE DEI RISULTATI DEI SAGGI BIOLOGICI ED ELABORAZIONE DELL'INDICE DI PERICOLO ECOTOSSICOLOGICO	17
2.3 ANALISI MICROBIOLOGICHE	20
3. RISULTATI.....	21
3.1 ANALISI FISICO-CHIMICHE	21
3.1.1 CARATTERISTICHE GRANULOMETRICHE.....	21
3.1.2 DESCRIZIONE MACROSCOPICA DEI SEDIMENTI	22
3.1.3 AZOTO E FOSFORO TOTALI	23
3.1.4 SOSTANZA ORGANICA E METALLI	23
3.1.5 IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA).....	25
3.1.6 POLICLOROBIFENILI (PCB) E PESTICIDI ORGANOCORURATI	27
3.1.7 IDROCARBURI ALIFATICI	32
3.1.8 COMPOSTI ORGANOSTANNICI	33
3.2 ANALISI ECOTOSSICOLOGICHE.....	34
3.2.1 SAGGIO BIOLOGICO CON <i>VIBRIO FISCHERI</i>	34
3.2.2 SAGGIO BIOLOGICO CON <i>ACARTIA TONSA</i>	35
3.2.3 SAGGIO BIOLOGICO CON <i>PARACENTROTUS LIVIDUS</i>	36
3.2.4 INTEGRAZIONE DEI RISULTATI DEI SAGGI BIOLOGICI ED ELABORAZIONE DELL'INDICE DI PERICOLO ECOTOSSICOLOGICO	38
3.3 ANALISI MICROBIOLOGICHE	39
4. CLASSIFICAZIONE INTEGRATA DEI MATERIALI E CONCLUSIONI	40
5. BIBLIOGRAFIA CITATA	43
APPENDICE 1 – SCHEDE GRANULOMETRICHE.....	46

PREMESSA

In questa relazione vengono presentati i risultati della caratterizzazione di 20 campioni di sedimenti marini provenienti dal lato Nord Est del Porto Canale di Cagliari, e la valutazione della loro qualità finalizzata ad attività di dragaggio e conseguenti opzioni gestionali.

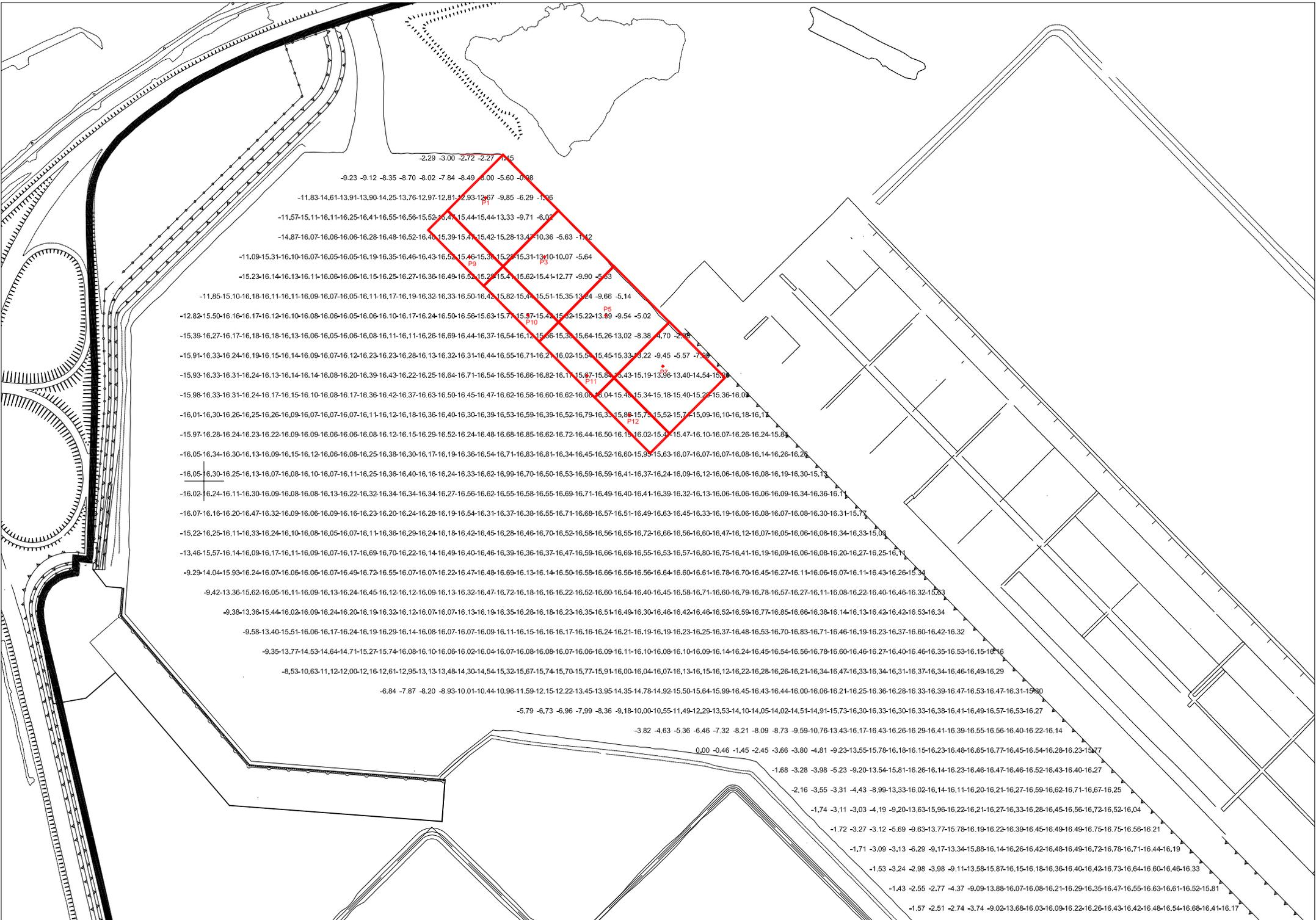
A tal fine, le indagini sono state effettuate tenendo conto delle prescrizioni del D.M. 24 gennaio 1996 del Ministero dell'Ambiente, integrate dalle indicazioni riportate nel "*Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini*" del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare redatto da ICRAM ed APAT (2007).

Per quanto riguarda le attività analitiche sono state considerate le indicazioni e i suggerimenti proposti nel quaderno "*Metodologie analitiche di riferimento*" redatto dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare in collaborazione con ICRAM e ANPA (AA.VV, 2001).

La classificazione dei materiali analizzati è stata elaborata secondo i criteri indicati nel Manuale ICRAM-APAT (2007) per la gestione ambientale dei sedimenti da movimentare, recentemente confermati negli Allegati Tecnici in riferimento all'art. 109 del D.Lgs. 152/06, riportante i criteri da osservare per il rilascio della autorizzazione alla immersione deliberata in mare dei materiali di escavo di fondali marini o salmastri o di terreni litoranei emersi, nonché le modalità per la esclusione della possibilità tecnica di un loro utilizzo a fini di ripascimento o di recupero oppure del loro smaltimento alternativo.

La valutazione della qualità dei sedimenti e la conseguente classificazione è basata sulla integrazione dei risultati relativi alle caratteristiche fisiche, chimiche ed ecotossicologiche dei materiali. I riferimenti per tale classificazione sono costituiti dai livelli chimici di base (LCB) e dai livelli chimici limite (LCL) delle sostanze nei materiali e dai requisiti ecotossicologici degli stessi. Tali livelli di riferimento sono relativi all'ambito nazionale, sebbene sarebbe opportuno avere a disposizione valori locali, così come previsto nel medesimo manuale ICRAM-APAT. Le risposte dei saggi ecotossicologici sono state anche elaborate attraverso un nuovo modello di valutazione della qualità dei sedimenti (SediquaSoft©) che "pesa" i diversi risultati dei vari saggi della batteria in un indice sintetico di pericolo (Benedetti et al., 2011; Piva et al., 2011)

Le attività di supporto al campionamento, quelle analitiche e di interpretazione dei risultati sono state condotte tenendo conto delle precedenti caratterizzazioni condotte in collaborazione tra il personale del Dipartimento di Scienze della Vita e dell'Ambiente (Università Politecnica delle Marche, Ancona), e dell'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) di Livorno.



1. ATTIVITA' DI CAMPIONAMENTO

Le attività di campionamento e le metodologie analitiche sono le stesse già descritte in una relazione precedente per la caratterizzazione dei sedimenti provenienti dall'avamposto Est.

In data 7-9 giugno 2011 sono stati effettuati i campionamenti dei sedimenti, e di seguito si riportano le sigle dei campioni, la lunghezza delle carote, il numero dei campioni da analizzare e le coordinate geografiche dei punti di prelievo (Tabella 1).

Tabella 1. Sigla dei campioni di sedimento prelevati nell'avamposto est, lunghezza carote, il numero dei campioni da analizzare e le coordinate geografiche delle stazioni di campionamento.

Area	Sigla	Lunghezza carota (m)	N. campioni da analizzare	COORDINATE GEOGRAFICHE (WGS 84)	
Porto Canale lato Nord Est	P1	8,00	4 (0-50, 100-150, 350-400, 750-800)	39° 13' 17,07"N	009° 03' 42,62"E
	P3	9,00	4 (0-50, 100-150, 350-400, 750-800)	39° 13' 14,70"N	009° 03' 45,43"E
	P5	7,30	4 (0-50, 100-150, 350-400, 680-730)	39° 13' 12,60"N	009° 03' 48,41"E
	P7	8,00	4 (0-50, 100-150, 350-400, 750-800)	39° 13' 10,69"N	009° 03' 51,14"E
	P9	0,50	1 (0-50)	39° 13' 14,69"N	009° 03' 40,77" E
	P10	0,50	1 (0-50)	39°13' 12,25" N	009° 03' 43,62" E
	P11	0,50	1 (0-50)	39° 13' 10,15" N	009° 03' 46,37" E
	P12	0,50	1 (0-50)	39° 13' 08,05" N	009° 03' 49,09" E
TOTALE CAMPIONI			20		

In accordo a quanto previsto per l'assistenza e la supervisione durante la fase di campionamento, immediatamente dopo il prelievo di ciascun campione, il sedimento è stato omogeneizzato sul campo e suddiviso in due aliquote principali, una delle quali utilizzata per la fase analitica e l'altra conservata a temperatura compresa tra -18 e -25 °C per eventuali verifiche.

Le modalità di trasporto e conservazione dei campioni sono indicate nella seguente Tabella 2.

Tabella 2. Contenitori utilizzati e temperature di trasporto e conservazione dei campioni di sedimento in funzione della tipologia di analisi.

PARAMETRO	CONTENITORE	TRASPORTO	CONSERVAZIONE
Granulometria	plastica	4/6 °C	4/6 °C
Sostanza organica	polietilene	4/6 °C	-18/-25 °C
Chimica organica	vetro	4/6 °C	-18/-25 °C
Metalli e inorganici	polietilene	4/6 °C	-18/-25 °C
Microbiologia¹	polietilene	4/6 °C	4/6 °C
Ecotossicologia²	polietilene	4/6 °C	4/6 °C

¹ da eseguire sul campione fresco entro le 24 ore;

² da eseguire sul campione fresco entro 10 giorni (salvo diversa indicazione prevista dagli specifici protocolli)

2. MATERIALI E METODI DI ANALISI

2.1 Analisi fisico-chimiche

2.1.1 Caratteristiche granulometriche

Per la determinazione delle caratteristiche granulometriche dei sedimenti marini si tratta ogni campione di sedimento (circa 70 g) con una soluzione di perossido di idrogeno ed acqua distillata (1:8) per 48 h a temperatura ambiente, per facilitare la separazione dei granuli.

In seguito, si separa il sedimento su maglia da 63 µm in umido con acqua distillata; le due frazioni così ottenute vengono essiccate in stufa a 60 °C e successivamente pesate.

Si procede a vagliare la frazione > 63 µm (sabbia e ghiaia) con pile di setacci da 2000, 1000, 500, 250, 125 e 63 µm della serie ASTM; si pesa il sedimento corrispondente a ciascun intervallo e al termine delle operazioni si calcola in quale percentuale le varie frazioni sono presenti all'interno del campione.

2.1.2 Azoto e fosforo totali

Le analisi condotte, il metodo utilizzato, l'unità di misura e il limite di quantificazione per la determinazione di azoto e fosforo sono riportati in Tabella 3.

Tabella 3. Metodiche analitiche, unità di misura e limite di quantificazione per azoto e fosforo totale nei campioni di sedimento.

	Metodo	U.M.	LOQ
Azoto totale	APAT IRSA-CNR 5030	mg/Kg t.q.	50
Fosforo totale	APAT IRSA-CNR 4110	mg/Kg t.q.	10

2.1.3 Sostanza organica e metalli

Per la determinazione della sostanza organica si pesano circa 3 g di campione e si lasciano in muffola a 365° per 12 ore. Si effettuano 2 pesate, una prima dell'esposizione in muffola ed una subito dopo e si determina la sostanza organica per sottrazione.

Per l'analisi dei metalli, il campione (circa 0.3 g sostanza secca, s.s.) è stato mineralizzato in bombe di teflon, con l'impiego di un forno a microonde opportunamente programmato (Milestone 1200), mediante l'aggiunta di 3 ml di HNO₃ (65%) e di 1 ml di HCl (30%) ultrapuri. Alla soluzione ottenuta è stata aggiunta una quantità di acqua ultrapura tale da raggiungere il volume finale di 25 ml. La determinazione analitica è stata effettuata sia mediante l'impiego di Spettrofotometria ad Emissione Atomica (Varian Liberty AX Sequential ICP-AES) che mediante tecniche di Assorbimento Atomico con fiamma (Varian SpectrAA 220FS) o microforno di grafite ed effetto Zeeman (Varian SpectrAA 200Z, SpectrAA 240Z) secondo metodi precedentemente descritti (Fattorini et al., 2008). La determinazione del Hg è stata eseguita tramite Spettrofotometria ad assorbimento atomico con LECO AMA 254 Advanced Mercury Analyzer, senza alcun pretrattamento del campione o preconcentrazione, e confermata mediante produzione di vapori freddi con uno specifico analizzatore di mercurio (Agilent, Cetac Quick Trace Mercury Analyzer M6100). L'accuratezza delle metodiche è stata valutata analizzando soluzioni di bianco ed appositi standard certificati di riferimento (LGC 6137; SRM-NIST 2977; SRM-NIST 1944), i quali sono stati processati con le stesse modalità dei campioni. Vengono di seguito riportati i limiti di rilevabilità, di quantificazione e la percentuale di recupero del materiale certificato (Tabelle 4 e 5).

Tabella 4. Limiti di rilevabilità e di quantificazione dei metalli.

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	V	Zn
Rilevabilità (mg/l)	0.005	0.0005	0.00004	0.015	0.012	0.5	0.0002	0.008	0.0036	0.002	0.2
Quantificazione (mg/kg)	0.1	0.0441	0.0029	1.25	1.25	10	0.001	1.25	0.2998	0.01	5

Tabella 5. Accuratezza della analisi espressa come % del valore misurato rispetto a quello indicato per i materiali certificati (sedimento portuale).

Recupero %	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	V	Zn
SRM	95	110	108	104	85	98	99	100	99	97	97

2.1.4 Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

La determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (PAHs) è stata effettuata secondo metodiche precedentemente descritte (Bocchetti et al., 2008), utilizzando un'aliquota decongelata, omogenea del campione, pari a 3 grammi. Al momento della preparazione i campioni sono stati addizionati con 5 ml di una soluzione di KOH 0.5 M in metanolo, per l'idrolisi dei lipidi e l'estrazione solido-liquido. I campioni sono stati agitati vigorosamente ed in seguito mantenuti in movimento per una notte intera a 4°C. Il completamento dell'idrolisi della componente lipidica e l'estrazione solido-liquido è stata eseguita mediante microonde a 200W e 55°C per 15 min (Microwave Digestion and Extraction System Mars-5, CEM). I campioni sono stati centrifugati a 1000×g per 5 min al fine di eliminare il residuo solido e i sovrantanti recuperati in nuovi tubi. Il volume dei campioni è stato ridotto a 0.5 ml mediante centrifuga evaporante (Speedvack, Juan), a 45°C per 60-120 min. Infine ai campioni è stato applicato un processo di purificazione e concentrazione attraverso una cromatografia a bassa pressione con resine SPE (estrazione in fase solida) del tipo Backerbond SPE C18 (500 mg, 6 mL) condizionate con 10 mL di fase mobile (tampone KHCO₃ 10 mM in H₂O ultrapura e metanolo al 10%) e recuperati in fine con 1 ml di acetonitrile puro per HPLC.

Il sistema cromatografico utilizzato è costituito da una pompa HPLC per gradiente binario e un detector in fluorescenza (Perkin Elmer Serie 200). La separazione cromatografica è stata eseguita

mediante equilibri di ripartizione utilizzando una colonna analitica Supelcosil LC-PAH (LC18 modificata e specifica per l'analisi di idrocarburi policiclici aromatici) da 10 cm di lunghezza, 4.6 mm di diametro interno e particelle da 3µm di diametro. L'analisi è stata condotta mediante gradiente dinamico utilizzando acqua ultrapura e acetonitrile come fasi mobili. Il gradiente utilizzato è il seguente: acqua 40% e acetonitrile 60% per 2 min; acetonitrile dal 60% al 100% con gradiente lineare per 10 min; acetonitrile 100% per 5 min; acetonitrile dal 100% al 60% con gradiente lineare per 2 min; acqua 40% e acetonitrile 60% per 6 min (ricondizionamento). La durata complessiva dell'analisi è di 25 minuti. La misurazione dei segnali è stata eseguita in fluorescenza modulando nel tempo le coppie di lunghezza d'onda applicate in eccitazione ed emissione secondo il seguente programma: 0 min, $E_c=280\text{nm}$, $E_m=330\text{nm}$; 6 min, $E_c=250\text{nm}$, $E_m=370\text{nm}$; 8 min, $E_c=280\text{nm}$, $E_m=450\text{nm}$; 9 min, $E_c=265\text{nm}$, $E_m=380\text{nm}$; 13 min, $E_c=290\text{nm}$, $E_m=410\text{nm}$; 25 min, $E_c=280\text{nm}$, $E_m=330\text{nm}$.

Il volume di campione iniettato è stato pari a 20 µL ed è garantito costante per tutte le analisi utilizzando un loop a volume noto, montato su una valvola di iniezione. La determinazione qualitativa e quantitativa degli analiti è stata eseguita attraverso il confronto dei cromatogrammi e dei segnali, con quelli ottenuti iniettando soluzioni standard a concentrazioni note e scalari, preparate utilizzando una miscela di idrocarburi aromatici puri (EPA 610). L'accuratezza della procedura analitica e l'efficienza dell'estrazione e preparazione dei campioni è stata controllata attraverso la stima del recupero degli analiti ricercati in appropriate matrici certificate standard (SRM-NIST 2977; SRM-NIST 1944). Gli analiti determinati mediante il metodo appena descritto possono essere classificati in IPA a basso peso molecolare (naftalene, 1-metil naftalene, 2-metil naftalene, acenaftene, fluorene, fenantrene ed antracene) e IPA ad alto peso molecolare (fluorantrene, pirene, benzo[a]antracene, crisene, 7,12-dimetil benzo[a]antracene, benzo[b]fluorantrene, benzo[k]fluorantrene, benzo[a]pirene, dibenzo[a,h]antracene, benzo[g,h,i]perilene, indeno(1,2,3-cd)pirene). Le concentrazioni sono espresse in ng/g di campione (peso secco); il peso secco dei campioni è stato determinato essiccando delle aliquote degli stessi alla temperatura di circa 60°C per almeno 8 ore e determinando, per ciascun sedimento, il contenuto d'acqua associato.

2.1.5 Policlorobifenili (PCB) e pesticidi organoclorurati

La determinazione di composti organici alogenati, tra cui policlorobifenili (PCBs), esaclorobenzene (HCB) e pesticidi organoclorurati inclusi nell'elenco EPA-8081 è stata condotta attraverso tecniche di gascromatografia con detector di massa (GC-MS). Aliquote scongelate ed omogenee pari a circa 3 g (peso umido) sono state addizionate con una soluzione di n-esano:acetone (2:1); in

seguito ad una vigorosa agitazione, i campioni sono estratti utilizzando un sistema di estrazione controllata a microonde, alla temperatura di 110°C per 15 minuti alla potenza di 400 Watt (Microwave Digestion and Extraction System Mars-5, CEM) (Piva et al., 2011). In seguito le soluzioni di estrazione sono state recuperate in tubi di pyrex ed i campioni centrifugati blandamente (1000× g per 5 minuti) al fine di rimuovere residui solidi del campione. Le soluzioni sono state purificate con tecniche di estrazione in fase solida (SPE) utilizzando resine di estrazione del tipo Strata-X (Phenomenex, Strata-X 33u Polymeric Reversed Phase) da 500 mg e 6 mL, precedentemente condizionate mediante 15 mL di acetone e 15 mL di esano, oltre a resine del tipo Strata-FL (Phenomenex, FL-PR) da 1000 mg e 6 mL, precedentemente condizionate con 15 mL di esano. I campioni, opportunamente eluiti con l'ausilio di soluzioni di acetone ed esano, sono stati raccolti in appositi tubi in pyrex e quindi posizionati all'interno di un evaporatore centrifugo (SpeedVack Juan RC 1009), dove sono stati concentrati fino a secchezza, alla temperatura ambiente. In fine i campioni vengono solubilizzati in 0.5 mL di n-esano e posti all'interno di apposite vials in pyrex da 1.5 mL, provviste di chiusura superiore con membrana in silicone per foratura da siringhe analitiche per gascromatografia.

Le determinazioni analitiche sono state condotte mediante un gascromatografo Varian Chrompack CP-3800 (Varian Inc.), dotato di auto campionatore CP-8400 ed un detector costituito da uno spettrometro di massa Varian Saturn 2000 con trappola ionica. Le condizioni strumentali sono riassunte in seguito: il gas carrier è costituito da elio ultrapuro compresso di grado 5.6, erogato attraverso un sistema di filtri e trappole per ossigeno e umidità, con un flusso in colonna costante e pari a 1 ml/min; al momento dell'iniezione è previsto uno step di flusso pulsato alla pressione di 35 psi in testa alla colonna per 0.8 min. La temperatura dell'iniettore è mantenuta costante a 280°C; lo splittaggio prevede un rapporto pari a 1:25 per 5 min ed in seguito viene mantenuto costante a 1:10; questo viene interrotto per 0.8 min al momento dell'iniezione. Il volume di iniezione è pari a 1 µL attraverso micro-siringa da 10 µL, dosato attraverso auto campionatore tarato CP-8400. La colonna gas-cromatografica è del tipo Varian FactorFour (Varian Capillary Column, CP8944, VF-5 ms, 30 M × 0.25 mmID, DF=0.25) all'interno del forno GC impostato alla temperatura iniziale di 70°C, mantenuta per 1.5 min; in seguito è prevista una prima rampa di temperatura del forno GC di 10°C/min fino a 200°C, una seconda di 5°C/min fino a 270°C ed un'ultima di 10°C/min fino al raggiungimento di 300°C, temperatura mantenuta per 8.5 min. Al termine tutte le zone riscaldate vengono riportate ai valori iniziali e la durata delle separazioni cromatografiche è pari a circa 40 min.

Le specifiche del detector di massa sono le seguenti: la temperatura della linea di trasferimento allo spettrometro di massa (Transfer line) è di 180°C, quella della Manifold è pari a 50°C e quella della trappola ionica è di 150°C. Il vuoto all'interno della trappola ionica viene garantito da una pompa esterna del tipo Varian DS 102. La detezione del segnale mediante spettrometro di massa

viene effettuata impostando i seguenti parametri strumentali: ritardo di accensione del filamento pari a 5 min; scansione degli ioni da 60 a 440 m/z fino a 40 min con modalità di ionizzazione automatica dei frammenti (0.76 secondi per scansione, corrente di emissione di 10 μ A).

Al fine di garantire l'accuratezza e la precisione delle determinazioni, durante ogni sessione analitica sono state processate soluzioni di bianco, preparate con le stesse procedure descritte per i campioni, ma utilizzando solamente i solventi puri precedentemente indicati, oltre ad apposite soluzioni (minimo 10) a diverse concentrazioni di standard analitici puri (Supelco Pesticide EPA8081 Standard Mix; Supelco Aroclor 1221, 1242, 1254 Standard Mix; Supelco Hexachlorobenzene standard; Polychlorinated Biphenyl Congeners NIST SRM1493) e le determinazioni corrette mediante l'utilizzo di uno standard interno (tetra cloro m-xylene TCMX).

La stima del recupero degli analiti ricercati è stata effettuata analizzando appropriate matrici certificate di riferimento (SRM-NIST 2977; SRM-NIST 1944). Gli analiti presenti nei campioni vengono determinati confrontando il tempo di ritenzione e gli spettri caratteristici con quelli precedentemente ottenuti per le soluzioni standard. Inoltre, gli spettri di massa caratteristici vengono confrontati con quelli di un database certificato di riferimento (NIST/EPA/NIH Mass Spectra Search Program Version 2.0f). Le concentrazioni sono espresse in ng/g di campione (peso secco); il peso secco dei campioni è stato determinato essiccando delle aliquote degli stessi alla temperatura di circa 60°C per almeno 8 ore e determinando, per ciascun sedimento, il contenuto d'acqua associato.

2.1.6 Idrocarburi alifatici

La determinazione degli idrocarburi alifatici semi-volatili o non volatili (>C10-C40) avviene mediante tecniche gas-cromatografiche, conformi a metodi descritti in letteratura (Piva et al., 2011). I campioni sono stati scongelati ed aliquote pari a circa 3 g (peso umido) sono state addizionate con una soluzione di n-esano:acetone (2:1) in un rapporto di 1:3, peso campione / volume di solvente (m/v). Dopo una vigorosa agitazione, i campioni sono stati estratti utilizzando un sistema di estrazione controllata a microonde, alla temperatura di 110°C per 15 minuti alla potenza di 400 Watt (Microwave Digestion and Extraction System Mars-5, CEM).

In seguito le soluzioni di estrazione sono state recuperate in tubi di pyrex ed i campioni centrifugati blandamente (1000 \times g per 5 minuti) al fine di rimuovere residui solidi del campione. Le soluzioni sono state purificate con tecniche di estrazione in fase solida (SPE) utilizzando resine di estrazione del tipo Strata-X (Phenomenex, Strata-X 33u Polymeric Reversed Phase) da 500 mg e 6 mL, precedentemente condizionate mediante 15 mL di acetone e 15 mL di esano, oltre a resine del tipo Strata-FL (Phenomenex, FL-PR) da 1000 mg e 6 mL, precedentemente condizionate con 15 mL di esano. I campioni eluiti con l'ausilio di soluzioni di acetone ed esano, sono stati raccolti in

appositi tubi in pyrex e quindi posizionati all'interno di un evaporatore centrifugo (SpeedVack Juan RC 1009), dove sono stati concentrati fino a secchezza, alla temperatura ambiente. Infine i campioni sono stati solubilizzati in 0.5 mL di n-pentano e posti all'interno di apposite vials in pyrex da 1.5 mL, provviste di chiusura superiore con membrana in silicone per foratura da siringhe analitiche per gascromatografia. L'analisi è stata condotta in gascromatografia con detector FID (Perkin Elmer Clarus 500). La colonna cromatografica utilizzata è del tipo Elite-5 (Perkin Elmer). Il metodo analitico prevede le seguenti specifiche: rampa di temperatura del forno da 40°C a 320°C, flusso di carrier (idrogeno) pari a 1 ml/min, con rapporto di splittaggio iniziale pari a 1:20; temperatura dell'iniettore variabile da 40°C a 280°C; temperatura del detector FID pari a 320°C costante, rapporto di fiamma pari a 10:1, aria:idrogeno. Al termine delle curve di riscaldamento di iniettore e forno, le temperature vengono riportate ai valori iniziali; la durata complessiva della separazione gas-cromatografica è di circa 25 min. La determinazione quantitativa degli idrocarburi totali è stata effettuata calibrando il sistema mediante uno standard puro costituito da un mix di specie chimiche di idrocarburi con pari numero di carbonio da C10 a C40, lineari ed insaturi, conforme alle specifiche EN ISO 9377-3.

Per la determinazione degli idrocarburi volatili (C5-C10) aliquote omogenee di campione pari a circa 5 grammi sono state scongelate a temperatura ambiente e rapidamente introdotte all'interno di apposite vials per campionamento di spazio di testa e chiuse ermeticamente per impedire la fuoriuscita dei composti volatili; i campioni così preparati sono stati riscaldati alla temperatura di 70°C in apposito bagno termostato per almeno 20 minuti, quindi un volume pari a 100 µL è stata campionata mediante apposita siringa per iniezione di gas ed immediatamente trasferita al sistema cromatografico descritto in precedenza, con il seguente metodo analitico: rampa di temperatura del forno da 40°C a 260°C, flusso di carrier (idrogeno) pari a 1 ml/min (splitless); temperatura dell'iniettore pari 160°C costante; temperatura del detector FID pari a 280°C costante, rapporto di fiamma pari a 10:1, aria:idrogeno. La durata complessiva dell'analisi è di circa 10 minuti.

Le concentrazioni degli idrocarburi volatili ed alifatici sono espresse in µg/g di campione (peso secco); il peso secco dei campioni è stato determinato essiccando delle aliquote degli stessi alla temperatura di circa 60°C per almeno 8 ore e determinando, per ciascun sedimento, il contenuto d'acqua associato.

2.1.7 Composti organostannici

I composti organo-stannici, specificatamente tributil-stagno (TBT) e trifetil-stagno (TPhT) sono stati determinati mediante tecniche di cromatografia liquida ad elevate prestazioni (HPLC). I sedimenti sono stati scongelati a temperatura ambiente e quindi vigorosamente mescolati al fine

di ottenere aliquote omogenee e rappresentative del campione; a questo punto, aliquote di circa 3 g (peso umido) sono state addizionate con una soluzione di n-esano:acetone (2:1) in un rapporto di 1:3, peso campione / volume di solvente (m/v). Dopo una vigorosa agitazione, i campioni sono stati estratti utilizzando un sistema di estrazione controllata a microonde, alla temperatura di 110°C per 15 minuti alla potenza di 400 Watt (Microwave Digestion and Extraction System Mars-5, CEM). In seguito i campioni sono stati raffreddati a temperatura ambiente e la fase polare recuperata separandola dalla fase acquosa e dal residuo solido del campione stesso. Le soluzioni di estrazione sono state addizionate di soda concentrata (NaOH 10 M) in rapporto 1:1 (v/v) ed i campioni sono stati così mantenuti in agitazione per 10 minuti al fine di rimuovere ogni forma organica interferente dello stagno eventualmente presente, oltre ai composti tri-sostituiti (TBT e TPhT) di interesse analitico. Al termine, i campioni sono centrifugati a 500x g per alcuni minuti in modo da separare efficacemente la fase polare da quella acquosa. La fase polare, è stata portata a secchezza mediante un evaporatore rotante (Speedvack, Juan) ed i campioni mantenuti in tal modo a +4°C fino al momento delle analisi; prima di queste, i campioni sono disciolti in metanolo (0.5 mL) e centrifugati a 5000x g per 5 minuti al fine di rimuovere eventuali residui insolubili.

Il sistema cromatografico utilizzato per la determinazione di TBT e TPhT, consiste di un HPLC con pompa binaria e detector in fluorescenza (Perkin Elmer Serie 200), con una colonna in fase inversa del tipo Supelcosil LC18 Ascentis (15cm x 4.6mmID x 5µm); la fase mobile è costituita da metanolo:acqua:acido acetico (70:25:5), 0.05% Trietilammia e 0.0015% Morin idrato (pH compreso tra 3.5 e 4.0), al flusso di 1mL/min. Il Morin idrato era stato precedentemente preparato alla concentrazione di 7.5 g/L in etanolo puro per HPLC e mantenuto alla temperatura di +4°C. Il Morin, aggiunto alla fase mobile analitica, ha il compito di legare i composti organo-stannici formando dei complessi fluorescenti; gli analiti vengono identificati alle lunghezze d'onda di 424 nm in eccitazione e 505 nm in emissione. La determinazione quantitativa è stata effettuata confrontando i segnali ottenuti con quelli di soluzioni di standard puri di TBT e TPhT precedentemente preparati in metanolo puro per HPLC, mentre l'accuratezza, la precisione delle determinazioni e la resa analitica è stata valutata analizzando appositi standard certificati di riferimento (SRM IRMM ERM-CE477) precedentemente preparati con le medesime modalità descritte per i campioni. Le concentrazioni sono espresse in parti per miliardo (ppb) di stagno, equivalenti a ng (Sn)/g di campione (peso secco); il peso secco dei campioni è stato determinato essiccando delle aliquote degli stessi alla temperatura di circa 60°C per almeno 8 ore e determinando, per ciascun sedimento, il contenuto d'acqua associato.

2.2 Analisi ecotossicologiche

2.2.1 Saggio biologico con *Vibrio fischeri*

Vibrio fischeri è un batterio marino Gram - negativo ed eterotrofo, appartenente alla famiglia delle *Vibrionaceae*. È cosmopolita, ma con maggior diffusione nelle fasce temperate e subtropicali. Il sistema Microtox[®] è un test biologico di tossicità acuta basato sull'utilizzo della bioluminescenza naturale di questa specie. Poiché in presenza di contaminanti l'emissione di luce da parte di *V. fischeri* diminuisce, la misura dell'eventuale inibizione della bioluminescenza a seguito dell'esposizione del batterio ad una sostanza nota o ad un campione naturale di acqua o sedimento, consente di valutare il grado di tossicità della sostanza o della matrice saggiata. Il sistema di misura risulta piuttosto versatile in quanto è applicabile a matrici naturali, sia continentali che marine, acquose (acqua potabile, acqua interstiziale, elutriato, ecc.) e solide (fanghi, suoli, sedimenti), nonché a soluzioni acquose di sostanze tossiche pure sia organiche sia inorganiche.

Preparazione e conservazione dei campioni

Per ogni campione di sedimento è stata analizzata la matrice elutriato, la quale fornisce indicazioni sulla frazione idrosolubile dei contaminanti, che per agitazione meccanica viene estratta in acqua, e rappresenta la matrice più indicativa in caso di movimentazione dei fondali marini (USACE, 1991; Onorati & Volpi Ghirardini, 2001).

Procedura adottata

L'emissione della bioluminescenza è stata misurata all'interno del luminometro termostato M500, dotato di pozzetti termostatati a 15°C per i controlli e i campioni, e a 4°C per il reagente.

Per i campioni di elutriato è stato applicato il test per l'individuazione di una curva dose-effetto (Azur Environmental, 1995a,b) organizzato con 3 repliche del controllo e 7 diluizioni del campione a partire dal 90%, effettuando le letture dopo esposizione di 5, 15 e 30 minuti. Tale procedura è riconducibile al protocollo ISO (2006), specifico per batteri liofilizzati.

Inoltre il diluente standard (soluzione di NaCl al 3,5%) è stato sostituito con acqua di mare sintetica a 35 PSU, in quanto essa fornisce un ambiente osmotico e fisiologico più idoneo all'attività metabolica dei batteri e consente di ottenere pertanto risultati più verosimili nello studio di ambienti marino-salmastri (Onorati & Mecozzi, 2004).

La relazione dose - risposta, ovvero concentrazione del campione-inibizione della bioluminescenza, è stata elaborata mediante un software dedicato (Microtox Omni[™] v. 1.16), che consente di

individuare l'EC₅₀ (o qualunque altra EC), ossia la concentrazione del campione cui corrisponde una riduzione della bioluminescenza pari al 50% o, in alternativa, la semplice variazione percentuale di emissione di luce rispetto al controllo.

Il campione è stato giudicato tossico quando la curva dose-risposta consente di individuare una EC₂₀ < 90%, secondo la Tabella 6, adottata anche nel DM/56 per la classificazione dei corpi idrici.

Tabella 6. Scale di tossicità acuta utilizzate nel saggio biologico mediante *Vibrio fischeri*.

<i>Vibrio fischeri</i> fase solida	<i>Vibrio fischeri</i> elutriato	Tossicità
S.T.I. ≤ 3	EC ₂₀ ≥ 90%	ASSENTE/TRASCURABILE
3 < S.T.I. ≤ 6	EC ₂₀ < 90% e EC ₅₀ ≥ 90%	MEDIA
6 < S.T.I. ≤ 12	20% ≤ EC ₅₀ < 90%	ELEVATA
S.T.I. > 12	EC ₅₀ < 20%	MOLTO ELEVATA

2.2.2 Saggio biologico con *Acartia tonsa*

Caratteristiche generali

Il saggio è stato eseguito seguendo la metodologia riportata in Gorbi *et al.* 2006, Savorelli *et al.* 2006. Come "materiale biologico" di partenza per la realizzazione di saggi tossicologici acuti e cronici si utilizza lo stadio uovo di *Acartia tonsa* (Copepoda, Calanoida), un crostaceo planctonico le cui dimensioni variano da 0.9 a 1.2 mm, caratterizzato da un evidente dimorfismo sessuale e da un ciclo vitale complesso con 13 fasi morfologicamente differenti (uovo, 6 fasi naupliari, 5 fasi copepodite, adulto). Gli endpoint utilizzati sono la schiusa delle uova e la vitalità naupliare.

Metodologia di esecuzione

Il saggio viene effettuato utilizzando uova di *A. tonsa* deposte, nell'arco delle 15-16 h circa precedenti l'inizio della prova, da adulti mantenuti in allevamento in condizioni definite (Gorbi *et al.* 2006, Savorelli *et al.* 2006). I campioni da testare sono costituiti da elutriato ed il test prevede per ogni campione l'utilizzo di una piastra contenente 24 pozzetti. Ai fini del saggio ne vengono utilizzati 18 in ognuno dei quali vengono aggiunti 2.5 ml di elutriato e un uovo. A 24 h e 48 h si verificano la schiusa delle uova e la vitalità naupliare mediante stereomicroscopio. Per ogni campione sono state effettuate tre repliche e parallelamente ai test sono stati allestiti controlli negativi con acqua di mare sintetica al 30‰ di salinità.

2.2.3 Saggio biologico con *Paracentrotus lividus*

L'affidabilità del riccio di mare come bioindicatore è riconosciuta a livello mondiale e già negli anni '80 i test di fecondazione e di sviluppo embrionale sono stati inclusi nella lista ICES dei test biologici più attendibili per il monitoraggio dell'inquinamento marino. Procedure standard per i test di fecondazione e di sviluppo embrionale sono state messe a punto per le specie della costa orientale (*Arbacia punctulata*, *Strongylocentrotus droebachiensis*) e per quelle della costa occidentale (*Strongylocentrotus purpuratus*, *Strongylocentrotus droebachiensis*, *Dendraster excentricus*) degli Stati Uniti (USEPA, 1994, 1995; ASTM, 1995, 2004) e per il Canada (Environment Canada, 1992). In Italia, la specie autoctona *Paracentrotus lividus*, ha trovato applicazione in campo ecotossicologico in particolare per quanto riguarda lo studio degli effetti sulla fecondazione e sullo sviluppo embrionale (difetti nello sviluppo e aberrazioni mitotiche) di sostanze pure e di effluenti. In effetti, il saggio biologico con *P. lividus* può essere impiegato sia nella valutazione della qualità di matrici ambientali (acque e sedimenti marini) sia nella stima della tossicità di sostanze o preparati solubili in acqua di mare. In particolare, per quanto riguarda i sedimenti marini esso è compatibile con l'acqua interstiziale e l'elutriato.

Matrici acquose testate

La matrice ambientale soggetta alla valutazione ecotossicologica in questo saggio biologico è l'elutriato. L'elutriato fornisce informazioni su tutte quelle componenti estraibili in acqua. Quest'ultima rappresenta una delle matrici più indicative nello studio degli effetti della movimentazione dei fondali (USACE, 1991; ASTM, 1995) come nei dragaggi portuali, nei siti di discarica, ecc.

Preparazione dell'elutriato

L'elutriato è stato preparato in accordo con il protocollo standard US EPA (1991) combinando in peso quattro parti di acqua filtrata prelevata da una zona non contaminata con una parte di sedimento. Il tutto è stato messo ad agitare per 1 h a 400 giri/min. La fase liquida è stata quindi raccolta e centrifugata per 20 min a 3500 giri/min. Subcampioni di surnatante sono stati congelati e utilizzati nei vari test, in modo da impiegare sempre lo stesso campione nel corso dei vari esperimenti. Il congelamento infatti non sembra alterare in modo significativo le caratteristiche dei nutrienti (NO_3 e PO_4) della fase liquida (Clementson & Wayte, 1992) e uno studio condotto da Pastorok et al. (1995) ha permesso di verificare l'assenza di differenze significative tra la tossicità di campioni di matrici acquose appena estratte o congelate. Il congelamento è pertanto un passaggio indispensabile per garantire la confrontabilità fra i dati sperimentali, in quanto permette

di stoccare adeguatamente i subcampioni rendendoli disponibili per la ripetizione del saggio in periodi diversi.

L'elutriato viene testato sia non diluito (100%) che diluito ai valori di 25%, 50% e 75% con acqua di mare filtrata e con acqua ricostituita.

Raccolta degli organismi

Per assicurare la maturità sessuale, i ricci di mare adulti vengono raccolti tra Settembre e Maggio. Esemplari adulti sono stati prelevati da fondali rocciosi del litorale di Livorno in una zona distante da fonti di inquinamento antropico (scarichi urbani e industriali).

Tutti i ricci (40-50) vengono raccolti ad una profondità tra 1 e 3 m. Gli animali raccolti sono stati posti in un contenitore di plastica e ricoperti con abbondante carta bibula umida per minimizzare lo stress da trasporto ed evitare così possibili emissioni di gameti. In laboratorio gli esemplari vengono posti in una camera termostata, in acquari di vetro contenenti acqua di mare raccolta nello stesso sito di campionamento e dotati di un sistema di areazione e di filtraggio (20-30 individui per 100 l di acqua). Periodicamente vengono controllati temperatura ($16\pm 1^\circ\text{C}$), salinità (34‰ - 38‰), pH (7,8-8,2), ammoniaca e nitrati.

In questo modo i ricci sono mantenuti in condizioni stabili, almeno per una settimana.

Modalità di esecuzione del test di embriotossicità

La fase vera e propria del test consiste nell'ottenere gli zigoti attraverso l'unione della sospensione spermatica (concentrazione desiderata) con la sospensione di uova in un rapporto spermatozoi:uova di 10:1. Lasciare il beaker a $18\pm 1^\circ\text{C}$ e aspettare almeno 20 min affinché possa avvenire la fecondazione delle uova.

Il saggio di embriotossicità viene eseguito esponendo 1 mL di soluzione di uova fecondate a 10 mL della soluzione test in cella termostatica al buio a $18^\circ\text{C}\pm 1$ per 72h.

Normalmente gli zigoti si sviluppano e raggiungono lo stadio larvale in 48h, ma il tempo di esposizione scelto per il test, garantisce che tutti gli zigoti raggiungano lo stadio di larva (pluteo) nel controllo negativo. Il test viene stoppato con l'aggiunta di 1 ml di formalina concentrata tamponata.

La stima della percentuale di plutei normali avviene contando 100 larve. Per ottenere una stima più accurata degli effetti embriotossici, si distinguono le anomalie dello sviluppo distinguendo tra plutei malformati, cioè larve sviluppate ma che presentano malformazioni scheletriche e/o all'apparato digerente, e fasi pre-larvali di blastula, gastrula, prisma e pluteo precoce, che si sono bloccate prima del raggiungimento del completo sviluppo.

Elaborazione dei dati

L'effetto della sostanza testata, di cui si vuole valutare la tossicità, viene rilevato dalla percentuale di uova non fecondate rispetto a un controllo di acqua di mare. Come abbiamo detto in precedenza, il test viene considerato accettabile se il tasso di fecondazione del controllo oscilla tra il 70%-90%. Applicando la formula di Abbott (Finney, 1971), la percentuale di uova non fecondate in ogni camera test viene confrontata e normalizzata rispetto al controllo.

$$\text{Abbott} = (X-Y)/(100-Y) \cdot 100$$

X=% di uova non fecondate nel campione da testare Y=% di uova non fecondate nel controllo

I valori così ottenuti vengono impiegati in due elaborazioni differenti: per quanto riguarda i campioni, la loro eventuale tossicità viene valutata mediante il calcolo dell' EC20 e dell' EC50 ottenuti con lo specifico programma Tox Calc 5.0 mediante il metodo della Probit Analysis. I valori ottenuti vengono confrontati con la scala di tossicità riportata in Tabella 7 ed il campione può essere valutato contaminato o non contaminato.

Tabella 7. Scala di tossicità utilizzate nel saggio con *Paracentrotus lividus*.

EC20/EC50	Tossicità
EC20 ≥ 90%	ASSENTE/TRASCURABILE
EC20 < 90% e EC50 > 100%	MEDIA
40% ≤ EC50 ≤ 100%	ALTA
EC50 < 40%	MOLTO ALTA

Per il rame, utilizzato come tossico di riferimento, i valori di EC50 vengono ottenuti utilizzando due metodi statistici differenti: il Trimmed Spearman-Kärber (Hamilton et al., 1978) e la Probit Analysis (Finney, 1971). Il valore dell'EC50 indica la concentrazione della sostanza di prova ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1000 mg/l)) che causa una riduzione della fecondazione del 50% rispetto a un controllo negativo.

2.2.4 Integrazione dei risultati dei saggi biologici ed elaborazione dell'indice di pericolo ecotossicologico

La valutazione di un indice sintetico che riassume i risultati ottenuti da tutta la batteria dei saggi ecotossicologici ha il vantaggio di non considerare esclusivamente il test che fornisce le indicazioni più negative. In analogia ai criteri di ponderazione dei saggi ecotossicologici previsti da

ISPRA e recepiti negli Allegati Tecnici all'articolo 109 del Decreto Legislativo 152/2006, il modello utilizzato in questa indagine permette una integrazione complessiva dei risultati, considerando e dando un peso diverso a fattori importanti nel modulare la sensibilità e dunque la variabilità nella risposta dei saggi, come la durata del test, la matrice utilizzata e la rilevanza biologica dell'end-point misurato. Questi parametri contribuiscono a determinare un valore di punteggio (Score) assegnato a ciascun test, per il quale è fissata anche una soglia di variazione biologicamente significativa (Threshold). Il sistema richiede un numero minimo di 3 saggi (con almeno 2 specie e 2 end-point diversi) ed il valore di HQ complessivo per la batteria di saggi è calcolato dalla entità della variazione di ciascun test rispetto alla propria soglia, corretto per la significatività statistica dell'effetto misurato, il punteggio del saggio e l'eventuale presenza di risposte ormetiche (Ew). L'HQ complessivo è quindi attribuito ad 1 di 5 classi di pericolo: considerando la soglia della batteria (Th_{Batt}) come la sommatoria degli Ew quando la variazione di ciascun test è uguale alla sua soglia, la classe di pericolo viene classificata come Assente se $HQ_{Batt} < Th_{Batt}$, Lieve se HQ_{Batt} è compreso tra 1- e 2- volte la Th_{Batt} , Media se tra 2 e 4, Alta tra 4 and 8, Molto Alta se HQ_{Batt} è almeno 8 volte più elevato della Th_{Batt} (Benedetti et al., 2011; Piva et al., 2011). Viene di seguito riportato il flow-chart della elaborazione complessiva.

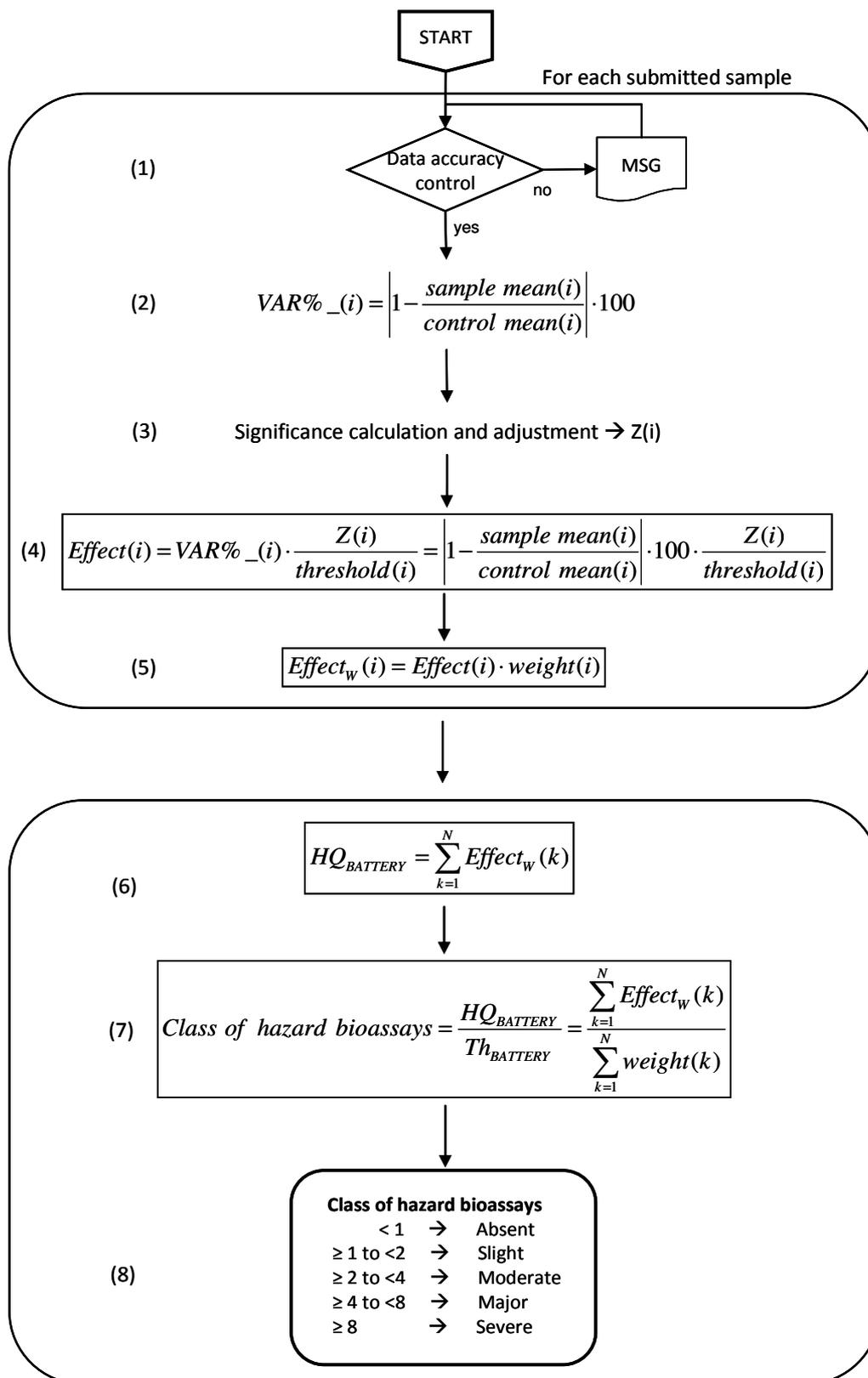


Figura 1. Flow-chart delle elaborazioni complessive dei risultati ottenuti dalla batteria di saggi ecotossicologici per il calcolo dell'indice di pericolo (HQ) e l'attribuzione della classe (da Piva et al., 2011).

2.3 Analisi microbiologiche

In Tabella 8 sono riportate le tipologie di analisi microbiologiche condotte, il metodo utilizzato e l'unità di misura.

Tabella 8. Schema riassuntivo delle analisi microbiologiche.

	Metodo	U.M.
Coliformi fecali (Escherichia coli)	APAT IRSA-CNR 7030	MPN/g t.q.
Enterococchi fecali	APAT IRSA-CNR 7040	MPN/g t.q.
Salmonella spp	APAT IRSA-CNR 7080	in 50g t.q.
Spore di clostridi solfito riduttori	APAT IRSA-CNR 7060 ICRAM 2001	UFC/g t.q.
Stafilococchi	Rapporti ISTISAN07/5	UFC/g t.q.

3. RISULTATI

3.1 Analisi fisico-chimiche

3.1.1 Caratteristiche granulometriche

Nella Tabella 9 viene riportata una sinetesi dei risultati delle analisi granulometriche dei sedimenti campionati. Le schede granulometriche relative alle stazioni di campionamento sono riportate in Appendice 1 – Schede granulometriche.

Tabella 9. Granulometria dei sedimenti campionati.

Campione	Ghiaia (%)	Sabbia (%)	Pelite (%)
P1 0-50	0,45	22,07	77,48
P1 100-150	0,00	26,87	73,13
P1 350-400	2,38	15,87	81,75
P1 750-800	1,35	10,11	88,54
P3 0-50	12,42	30,91	56,67
P3 100-150	4,71	28,92	66,37
P3 350-400	1,08	22,97	75,95
P3 750-800	0,00	12,37	87,63
P5 0-50	1,38	17,05	81,57
P5 100-150	0,00	15,75	84,25
P5 350-400	0,66	9,61	89,74
P5 680-730	2,17	35,77	62,06
P7 0-50	9,27	35,09	55,64
P7 100-150	2,46	18,72	78,82
P7 350-400	0,00	14,13	85,87
P7 750-800	5,14	58,53	36,33
P9 0-50	0,35	16,31	83,33
P10 0-50	0,00	16,36	83,64
P11 0-50	1,44	20,17	78,39
P12 0-50	1,30	33,04	65,65

In tutte le carote analizzate la distribuzione delle diverse frazioni granulometriche risulta essere piuttosto omogenea, prevalendo sempre la frazione pelitica (con la sola eccezione del campione P7 750-800) rispetto alle altre, con percentuali che variano da 55 a 88%. La ghiaia è quasi del tutto assente, tranne nel livello superficiale dei campioni P3 (12,42%) e P7 (9,27%).

3.1.2 Descrizione macroscopica dei sedimenti

Nella Tabella 10 è riportata la descrizione macroscopica dei sedimenti effettuata in campo al momento della preparazione delle aliquote di campione.

Tabella 10. Caratteristiche macroscopiche salienti dei sedimenti campionati.

Campione	Tipologia di sedimento	Colore	Odore	Grado di idratazione	Residui
P1 0-50	Limo sciolto	Grigio scuro	Assente	Buono	Detrito conchigliare
P1 100-150	Argilla limosa	Grigio scuro	Assente	Basso	-
P1 350-400	Argilla limosa	Grigio scuro	Assente	Basso	-
P1 750-800	Argilla limosa	Grigio scuro	Assente	Basso	-
P3 0-50	Limo sabbioso	Marrone chiaro	Assente	Alto	Detrito conchigliare
P3 100-150	Limo sabbioso	Marrone chiaro	Assente	Alto	Detrito conchigliare
P3 350-400	Limo	Grigio/beige	Assente	Medio	-
P3 750-800	Limo argilloso	Grigio	Assente	Basso	-
P5 0-50	Limo sciolto	Grigio scuro	Assente	Alto	-
P5 100-150	Argilla limosa	Grigio scuro	Assente	Basso	-
P5 350-400	Argilla limosa	Grigio scuro	Assente	Basso	-
P5 680-730	Sabbia fine	Grigio	Assente	Basso	-
P7 0-50	Limo sciolto	Grigio scuro	Assente	Alto	-
P7 100-150	Limo argilloso compresso	Grigio scuro	Assente	Basso	-
P7 350-400	Limo argilloso compresso	Grigio scuro	Assente	Basso	-
P7 750-800	Sabbia limosa	Grigio scuro	Assente	Media	Detrito conchigliare
P9 0-50	Sabbia limosa	Marrone/grigio	Assente	Media	-
P10 0-50	Sabbia fine	Marrone	Assente	Media	-
P11 0-50	Sabbia limosa	Marrone/grigio	Assente	Media	-
P12 0-50	Sabbia limosa	Marrone/grigio	Assente	Media	-

3.1.3 Azoto e fosforo totali

Nella Tabella 11 sono riportati i risultati delle analisi di azoto e fosforo totali nei sedimenti prelevati nell'area d'indagine.

Tabella 11. Risultati delle analisi di azoto e fosforo nei sedimenti (mg/Kg t.q.).

	P1 0-50	P1 100-150	P1 350-400	P1 750-800	P3 0-50	P3 100-150	P3 350-400	P3 750-800	P5 0-50	P5 100-150	P5 350-400	P5 680-730	P7 0-50	P7 100-150	P7 350-400	P7 750-800	P9 0-50	P10 0-50	P11 0-50	P12 0-50
Azoto	422	652	780	781	95	246	269	758	209	381	682	336	314	407	411	455	483	284	181	275
Fosforo	243	281	236	283	221	239	319	343	295	333	359	425	243	351	334	300	221	221	266	255

Sia i valori di azoto che quelli di fosforo rientrano nel range di variabilità per questo parametro in sedimenti di aree portuali.

3.1.4 Sostanza organica e metalli

Nella Tabella 12 sono riportati i risultati delle analisi della sostanza organica e dei metalli nei sedimenti prelevati nell'area d'indagine.

La concentrazione di tutti i metalli risulta generalmente inferiore al valore dell'LCB riportato nel "Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini" (ICRAM-APAT, 2007) in tutti i campioni analizzati, rispetto al contenuto di pelite presente. Le uniche eccezioni sono rappresentate da tre campioni di sedimento (P1 0-50; P1 750-800; P9 0-50) che mostrano un superamento minimo (inferiore al 10%) del valore LCB del piombo (LCB 40 µg/g, valore massimo misurato 43.7 µg/g); anche per lo zinco sono stati misurati valori leggermente più alti di LCB (100 µg/g) in un totale di 8 campioni, con superamenti tuttavia inferiori al 10% di LCB in P1 350-400, P5 100-150, P7 350-400, P10 0-50, P11 0-50, e di poco superiori al 20% di LCB in P1 750-800, P3 750-800 e P5 350-400.

Tabella 12. Risultati delle analisi di sostanza organica (S.O.%) e dei metalli (mg/kg s.s.) nei sedimenti analizzati.

	S.O.%	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	V	Zn
P01 (000-050)	3.28	3838	14.78	0.090	41.4	24.7	18037	0.1733	9.43	43.7	65.4	96.9
P01 (100-150)	2.07	4246	8.00	0.053	33.4	16.8	20916	0.0192	10.94	29.2	49.2	84.9
P01 (350-400)	2.83	6063	9.99	0.107	39.9	21.7	25688	0.0237	15.11	31.2	72.1	103.9
P01 (750-800)	2.33	5796	10.31	0.287	53.8	33.7	28198	0.0465	15.28	42.2	75.4	135.5
P03 (000-050)	1.16	2004	8.26	< 0.003	20.6	7.4	9150	0.1097	4.27	18.1	27.5	50.7
P03 (100-150)	1.95	3029	3.96	< 0.003	24.7	7.8	8454	0.0678	3.84	8.3	29.2	49.8
P03 (350-400)	2.92	4058	10.38	0.038	32.3	6.7	13777	0.1283	8.24	26.0	42.1	66.5
P03 (750-800)	3.71	11038	12.10	0.258	53.9	31.1	29574	0.0448	18.85	25.5	85.4	133.8
P05 (000-050)	2.62	3788	11.01	0.086	41.6	8.0	19824	0.0783	5.99	27.0	47.5	78.1
P05 (100-150)	1.91	8025	12.18	0.095	51.9	9.7	27344	0.0258	14.69	12.0	74.6	105.0
P05 (350-400)	2.93	6371	11.50	0.165	69.5	15.2	19384	0.0387	17.59	33.1	66.7	121.8
P05 (680-730)	1.76	3071	2.52	0.209	35.8	18.9	16814	0.0280	4.48	16.8	47.1	87.8
P07 (000-050)	2.3	2725	7.79	0.055	36.6	6.0	14159	0.0980	7.46	30.3	40.8	62.2
P07 (100-150)	2.32	4204	19.30	0.020	29.2	11.5	17601	0.0173	9.12	18.7	45.0	67.6
P07 (350-400)	1.94	5175	11.04	0.083	41.7	20.1	22904	0.0188	13.84	31.3	67.9	101.9
P07 (750-800)	1.11	1642	15.28	0.101	39.7	9.0	14030	0.0297	10.83	24.4	30.0	78.1
P09 (000-050)	6.77	4250	15.27	0.098	60.0	10.1	17248	0.1022	11.42	43.6	63.8	94.1
P10 (000-050)	6.4	5275	13.50	0.076	45.8	23.2	19565	0.0873	10.12	19.1	68.3	104.2
P11 (000-050)	7.4	5392	12.48	0.160	57.8	18.2	24960	0.0883	14.30	16.5	67.5	105.9
P12 (000-050)	2.61	5067	11.74	0.153	37.8	24.7	19809	0.0725	15.39	23.6	61.3	91.5
LCB (pelite <10%)	-	-	17	0.2	50	15	-	0.2	40	25	-	50
LCB (pelite >10%)	-	-	25	0.35	100	40	-	0.4	70	40	-	100
LCL	-	-	32	0.8	360	52	-	0.8	75	70	-	170

3.1.5 Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Nella Tabella 13 sono riportati i risultati delle analisi degli IPA determinati nei sedimenti prelevati nelle stazioni di campionamento.

Le concentrazioni degli IPA risultano generalmente inferiori al valore dell'LCB riportato nel "Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini" (ICRAM-APAT, 2007), con l'unica eccezione del naftalene che evidenzia sempre valori superiori a LCB (35 ng/g); in quasi tutti i campioni di sedimenti il superamento è maggiore del 20% di LCB, con una concentrazione massima di 95.7 in P10 0-50, valore comunque ben al di sotto di LCL (391 ng/g).

Tabella 13. Risultati delle analisi degli IPA (ng/g s.s.) nei sedimenti campionati.

	Naftalene	1-Metil naftalene	2-Metil naftalene	Acenaftene	Fluorene	Fenantrene	Antracene	Fluorantene	Pirene	Benzo(a)antracene	Crisene	7,12-Dimetil benzo(a)antracene
P01 (000-050)	52.7	5.01	9.03	0.192	7.89	5.0	0.767	0.743	8.38	0.105	0.285	< 0.01
P01 (100-150)	51.6	4.59	8.03	0.023	15.56	18.9	1.059	0.526	10.34	0.736	< 0.01	< 0.01
P01 (350-400)	47.6	3.87	6.72	0.181	1.39	3.7	0.157	0.126	2.70	< 0.01	< 0.01	< 0.01
P01 (750-800)	49.1	5.26	9.07	0.117	8.30	6.0	0.556	0.219	5.65	0.076	0.032	0.025
P03 (000-050)	52.2	4.81	7.97	0.238	2.20	6.1	0.032	0.984	0.15	< 0.01	< 0.01	0.010
P03 (100-150)	36.5	4.22	6.87	0.066	6.45	5.7	0.341	0.297	4.18	0.058	0.179	0.016
P03 (350-400)	36.1	4.08	6.84	0.032	11.31	5.1	0.920	0.113	8.85	0.207	0.051	0.011
P03 (750-800)	57.6	4.45	8.79	< 0.02	13.18	12.4	0.851	0.447	7.74	0.037	< 0.01	< 0.01
P05 (000-050)	50.8	4.65	8.73	0.222	12.81	4.4	1.386	0.260	11.21	0.155	0.012	0.038
P05 (100-150)	53.6	4.67	7.19	0.103	3.86	6.4	0.243	0.074	1.24	0.124	< 0.01	< 0.01
P05 (350-400)	60.1	5.32	9.69	0.258	13.46	5.1	1.406	0.184	11.01	0.017	< 0.01	< 0.01
P05 (680-730)	41.2	3.41	5.73	0.051	6.10	4.4	0.398	0.092	3.77	0.465	< 0.01	0.011
P07 (000-050)	48.2	4.88	8.37	0.218	4.94	7.1	0.607	0.764	6.62	0.225	0.211	0.012
P07 (100-150)	35.2	3.21	5.45	0.119	5.61	6.0	0.621	0.128	5.97	0.067	< 0.01	< 0.01
P07 (350-400)	53.5	4.16	7.28	0.090	4.49	4.0	0.386	0.089	3.12	< 0.01	< 0.01	< 0.01
P07 (750-800)	38.5	4.37	9.29	0.052	27.72	5.0	< 0.01	0.166	18.43	< 0.01	0.022	0.011
P09 (000-050)	66.4	6.50	12.30	0.126	15.55	8.0	0.985	0.128	6.15	0.027	0.299	0.051
P10 (000-050)	95.7	10.32	18.30	0.349	26.01	12.5	2.065	0.512	18.91	0.014	0.145	0.032
P11 (000-050)	56.9	6.27	9.60	0.185	5.96	9.6	0.547	0.377	7.55	0.227	0.141	0.087
P12 (000-050)	74.7	7.32	12.28	0.101	9.58	8.0	0.018	0.333	1.68	0.052	0.203	0.028
LCB	35				21	87	47	113	153	75	108	
LCL	391				144	544	245	1494	1398	693	846	

Tabella 13. (continua).

	Benzo(b)fluorantene	Benzo(k)fluorantene	Benzo(a)pirene	Dibenzo(a,h)antracene	Benzo(g,h,i)perilene	Indeno(1,2,3-cd)pirene		Σ IPA BPM	Σ IPA APM	Σ IPA metilati	Σ IPA tot
P01 (000-050)	0.169	0.082	0.119	0.032	< 0.01	< 0.01		66.6	9.9	14.0	90.5
P01 (100-150)	1.076	0.065	0.030	0.088	< 0.01	1.843		87.2	14.7	12.6	114.5
P01 (350-400)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.650		53.1	3.5	10.6	67.2
P01 (750-800)	0.010	0.017	< 0.01	0.011	0.037	0.846		64.1	6.9	14.4	85.3
P03 (000-050)	< 0.01	0.010	0.014	< 0.01	0.013	< 0.01		60.8	1.2	12.8	74.8
P03 (100-150)	0.072	0.062	0.115	0.020	< 0.01	< 0.01		49.1	5.0	11.1	65.2
P03 (350-400)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.438		53.4	9.7	10.9	74.0
P03 (750-800)	0.237	0.025	0.030	0.105	< 0.01	< 0.01		84.0	8.6	13.2	105.9
P05 (000-050)	0.032	0.011	0.014	0.016	< 0.01	0.961		69.6	12.7	13.4	95.7
P05 (100-150)	0.070	0.015	0.143	< 0.01	0.201	1.716		64.2	3.6	11.9	79.6
P05 (350-400)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	1.048		80.4	12.3	15.0	107.6
P05 (680-730)	0.063	0.061	0.081	0.083	0.034	2.525		52.1	7.2	9.2	68.4
P07 (000-050)	0.201	0.098	0.149	< 0.01	0.027	0.516		61.1	8.8	13.3	83.2
P07 (100-150)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.489		47.6	6.7	8.7	62.9
P07 (350-400)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.068	< 0.01	0.867		62.5	4.1	11.4	78.1
P07 (750-800)	< 0.01	0.012	0.012	< 0.01	< 0.01	1.442		71.3	20.1	13.7	105.1
P09 (000-050)	0.109	0.155	0.185	< 0.01	0.017	< 0.01		91.1	7.1	18.8	117.0
P10 (000-050)	0.050	0.031	0.078	< 0.01	< 0.01	< 0.01		136.6	19.7	28.7	185.0
P11 (000-050)	< 0.01	0.059	0.082	< 0.01	< 0.01	0.639		73.1	9.1	15.9	98.2
P12 (000-050)	0.434	0.141	0.173	< 0.01	0.014	2.840		92.4	5.9	19.6	117.9
LCB			80								900
LCL			763								4000

3.1.6 Policlorobifenili (PCB) e pesticidi organoclorurati

Nelle Tabella 14 sono riportati i risultati delle analisi dei PCB determinati nei sedimenti delle varie stazioni di campionamento, mentre in Tabella 15 sono riportati quelli relativi ai pesticidi organoclorurati.

Le concentrazioni di questi composti sono sempre risultate inferiori al limite di rilevabilità della metodica in tutti i campioni, e ben al di sotto dei rispettivi valori LCB.

Tabella 14. Risultati dei PCB (ng/g s.s.) nei sedimenti campionati.

	PCB4	PCB8	PCB11	PCB16	PCB17	PCB18	PCB19	PCB28	PCB38	PCB44	PCB46	PCB52
P01 (000-050)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
P01 (100-150)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
P01 (350-400)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
P01 (750-800)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
P03 (000-050)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
P03 (100-150)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
P03 (350-400)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
P03 (750-800)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
P05 (000-050)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
P05 (100-150)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
P05 (350-400)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
P05 (680-730)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
P07 (000-050)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
P07 (100-150)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
P07 (350-400)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
P07 (750-800)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
P09 (000-050)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
P10 (000-050)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
P11 (000-050)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
P12 (000-050)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5

Tabella 15. Risultati dei pesticidi organoclorurati (ng/g s.s.) nei sedimenti campionati.

	HCB	4,4'-DDD	4,4'-DDE	4,4'-DDT	Aldrin	a-Chlordane	g-Chlordane	a-Lindane	b-Lindane	d-Lindane	g-Lindane	Dieldrin
P01 (000-050)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P01 (100-150)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P01 (350-400)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P01 (750-800)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P03 (000-050)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P03 (100-150)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P03 (350-400)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P03 (750-800)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P05 (000-050)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P05 (100-150)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P05 (350-400)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P05 (680-730)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P07 (000-050)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P07 (100-150)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P07 (350-400)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P07 (750-800)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P09 (000-050)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P10 (000-050)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P11 (000-050)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P12 (000-050)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
LCB		1.2	2.1	1.2		2.3	2.3				0.3	2.7
LCL		7.8	3.7	4.8		4.8	4.8				1	62

Tabella 15. (continua).

	Endosulfan I	Endosulfan II	Endosulfan solfato	Endrin	Endrin aldeide	Endrin chetone	Heptachlor	Heptachlor epossido	Methoxychlor
P01 (000-050)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P01 (100-150)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P01 (350-400)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P01 (750-800)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P03 (000-050)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P03 (100-150)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P03 (350-400)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P03 (750-800)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P05 (000-050)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P05 (100-150)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P05 (350-400)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P05 (680-730)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P07 (000-050)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P07 (100-150)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P07 (350-400)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P07 (750-800)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P09 (000-050)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P10 (000-050)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P11 (000-050)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P12 (000-050)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
LCB				0.3				0.6	
LCL				1				2.7	

3.1.7 Idrocarburi alifatici

Nella Tabella 16 sono riportati i risultati degli idrocarburi determinati nei sedimenti delle stazioni di campionamento.

Sia per quanto riguarda gli idrocarburi volatili (C5-C10) che quelli semi-volatili o non volatili (C>10-C40), sono state misurate concentrazioni basse, comparabili con quelle normalmente riscontrabili in aree marine costiere non particolarmente impattate.

Tabella 16. Risultati delle analisi degli idrocarburi alifatici (C5-C10 e C>10-C40) nei sedimenti campionati ($\mu\text{g/g}$ s.s.).

	C5-C10	Σ >C10-C40
P01 (000-050)	2.368	47.53
P01 (100-150)	3.323	27.19
P01 (350-400)	1.382	58.62
P01 (750-800)	2.156	64.42
P03 (000-050)	0.731	38.48
P03 (100-150)	3.757	25.96
P03 (350-400)	6.380	24.75
P03 (750-800)	9.170	31.04
P05 (000-050)	2.952	24.38
P05 (100-150)	2.354	15.55
P05 (350-400)	2.145	20.36
P05 (680-730)	1.959	16.54
P07 (000-050)	4.089	43.68
P07 (100-150)	2.013	42.90
P07 (350-400)	1.126	23.66
P07 (750-800)	7.968	27.83
P09 (000-050)	2.159	88.47
P10 (000-050)	0.912	34.41
P11 (000-050)	2.503	50.20
P12 (000-050)	4.773	48.75

3.1.8 Composti organostannici

Nelle Tabella 17 sono riportati i risultati delle analisi dei composti organostannici determinati nei 7 campioni di sedimenti superficiali prelevati nelle varie stazioni di campionamento.

Il tributil stagno è stato misurato con una concentrazione superiore al valore LCB nel campione P3 0-50 (9.43 ng/g rispetto a 5 ng/g riportato nel "Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini" ICRAM-APAT, 2007), e superiore anche a LCL nel campione P12 0-50 (176 ng/g rispetto a 72 ng/g). In analogia ai risultati precedentemente ottenuti in quest'area portuale sulla presenza di TBT negli strati superficiali, si prefigura un'origine recente di tali composti ed un rilascio non costante nel tempo e nello spazio. Nei vari campioni sono presenti livelli misurabili anche di trifetil stagno, la cui origine è da attribuirsi probabilmente a particolari attività agricole e la valutazione della sua tossicità è da ritenersi minore.

Tabella 17. Risultati delle analisi dei composti organostannici nei sedimenti campionati (ng/g Sn s.s.).

		P01 (000-050)	P03 (000-050)	P05 (000-050)	P07 (000-050)	P09 (000-050)	P11 (000-050)	P12 (000-050)	LCB	LCL
TBT	ng/g	< 5	9.43	< 5	< 5	< 5	< 5	176.04	5	72
TPhT	ng/g	< 5	58.25	59.46	223.77	< 5	36.50	42.74	-	-

3.2 Analisi ecotossicologiche

3.2.1 Saggio biologico con *Vibrio fischeri*

Nella Tabella 18 sono riportati i risultati del saggio biologico con il batterio *Vibrio fischeri* applicato all'elutriato.

Le variazioni di bioluminescenza causate da tutti i sedimenti analizzati rientrano nell'ambito della variabilità naturale misurabile anche nei controlli, e pertanto tali campioni possono essere considerati privi di tossicità acuta.

Tabella 18. Risultati del saggio biologico Microtox® applicato all'elutriato.

Campione	Incubaz.	EC ₂₀ (%)	R ²	Fattore di correzione	Massimo Effetto (%)	Media ± d.s. (%)	Tossicità	Classe
P 1 (0-50)	5'	>90	-	-	5,138	-1,00 ± 7,58	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	-9,476			
	30'	>90	-	-	1,331			
P 1 (100-150)	5'	>90	-	-	6,146	8,77 ± 3,60	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	7,295			
	30'	>90	-	-	12,88			
P 1 (350-400)	5'	>90	-	-	3,198	6,74 ± 4,84	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	4,771			
	30'	>90	-	-	12,26			
P 1 (750-800)	5'	>90	-	-	4,826	5,85 ± 1,10	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	7,011			
	30'	>90	-	-	5,710			
P 3 (0-50)	5'	>90	-	-	8,052	5,19 ± 2,63	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	2,876			
	30'	>90	-	-	4,650			
P 3 (100-150)	5'	>90	-	-	9,836	8,04 ± 1,81	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	6,226			
	30'	>90	-	-	8,059			
P 3 (350-400)	5'	>90	-	-	6,380	4,57 ± 1,62	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	4,073			
	30'	>90	-	-	3,249			
P 3 (750-800)	5'	>90	-	-	1,750	4,77 ± 4,67	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	2,405			
	30'	>90	-	-	10,14			
P 5 (0-50)	5'	>90	-	-	4,925	5,03 ± 0,40	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	5,471			
	30'	>90	-	-	4,691			
P 5 100-150	5'	>90	-	-	6,110	6,68 ± 0,59	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	7,283			
	30'	>90	-	-	6,642			
P 5 (350-400)	5'	>90	-	-	5,520	6,71 ± 1,34	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	6,440			
	30'	>90	-	-	8,161			
P 5 (680 730)	5'	>90	-	-	2,794	2,20 ± 0,58	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	1,637			
	30'	>90	-	-	2,158			
P 7 (0-50)	5'	>90	-	-	1,927	1,94 ± 0,16	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	1,796			
	30'	>90	-	-	2,109			
P 7 (100-150)	5'	>90	-	-	8,482	8,23 ± 0,27	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	8,274			
	30'	>90	-	-	7,948			
P 7 (350-400)	5'	>90	-	-	4,830	2,83 ± 1,85	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	1,185			
	30'	>90	-	-	2,475			

P 7 (750-800)	5'	>90	-	-	4,358	5,64 ± 2,57	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	3,966			
	30'	>90	-	-	8,608			
P 9 (0-50)	5'	>90	-	-	1,306	1,88 ± 1,92	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	0,3094			
	30'	>90	-	-	4,016			
P 10 (0-50)	5'	>90	-	-	3,010	2,52 ± 0,74	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	2,884			
	30'	>90	-	-	1,663			
P 11 (0-50)	5'	>90	-	-	4,356	-0,82 ± 6,18	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	0,8403			
	30'	>90	-	-	-7,665			
P 12 (0-50)	5'	>90	-	-	4,917	3,91 ± 1,00	Assente Trascurabile	A
	15'	>90	-	-	2,925			
	30'	>90	-	-	3,898			

3.2.2 Saggio biologico con *Acartia tonsa*

Nella Tabella 19 sono riportati i risultati del saggio acuto con *A. tonsa* condotto sull'elutriato dei campioni di sedimento.

I risultati hanno evidenziato la presenza di un livello di tossicità media in 3 dei 4 livelli della carota P1 (0-50, 350-400, 750-800) e nel livello superficiale delle carote P5 e P10. In tutti gli altri campioni non si è registrata alcuna forma di tossicità.

Tabella 19. Risultati del saggio di tossicità con *Acartia tonsa*.

Campioni	Durata (h)	Diluizioni			Tossicità	Classe
		100%	50%	25%		
P1 0-50	24	22	0	0	Media	B
	48	30	12	14		
P1 50-100	24	0	0	0	Assente/trascurabile	A
	48	0	0	0		
P1 350-400	24	10	0	0	Media	B
	48	27	8,3	0		
P1 750-800	24	9	0	0	Media	B
	48	27	12	0		
P3 0-50	24	0	0	0	Assente/trascurabile	A
	48	5,6	0	0		
P3 100-150	24	0	0	0	Assente/trascurabile	A
	48	14	0	0		
P3 350-400	24	0	0	0	Assente/trascurabile	A
	48	0	0	0		
P3 750-800	24	0	0	0	Assente/trascurabile	A
	48	11	0	0		
P5 0-50	24	33	0	16,7	Media	B
	48	12,8	9	0		
P5 100-150	24	0	0	0	Assente/trascurabile	A
	48	14	0	0		
P5 350-400	24	0	0	0	Assente/trascurabile	A
	48	20	0	0		
P5 680-730	24	0	0	0	Assente/trascurabile	A
	48	0	0	0		
P7 0-50	24	0	0	0	Assente/trascurabile	A
	48	0	0	0		
P7 100-150	24	0	0	0	Assente/trascurabile	A
	48	0	0	0		
P7 350-400	24	0	0	0	Assente/trascurabile	A

	48	0	0	0		
P7 750-800	24	0	0	0	Assente/trascurabile	A
	48	0	0	0		
P9 0-50	24	0	0	0	Assente/trascurabile	A
	48	0	0	0		
P10 0-50	24	27	0	0	Media	B
	48	61	27	20		
P11 0-50	24	0	0	0	Assente/trascurabile	A
	48	0	0	0		
P12 0-50	24	0	0	0	Assente/trascurabile	A
	48	0	0	0		

3.2.3 Saggio biologico con *Paracentrotus lividus*

Nella Tabella 20 sono illustrati i risultati del saggio biologico di sviluppo con l'echinoderma *Paracentrotus lividus* applicato all'elutriato.

Il valore di EC50 (49,89 µg/l) ottenuto con il tossico di riferimento ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) è risultato all'interno della carta di controllo del laboratorio (22,60 µg/l - 68,34 µg/l).

I risultati del saggio di embriotossicità hanno evidenziato la presenza una tossicità alta e molto alta nella maggioranza dei campioni; una tossicità media si ritrova solamente nei campioni P1 350-400, P5 100-150 e P9 0-50, mentre nei campioni P3 100-150 e P5 0-50 non si rileva alcuna tossicità. Si deve sottolineare che sebbene il valore dell'EC50 con il tossico di riferimento cada nell'intervallo di accettabilità del saggio, la percentuale di normoformati del controllo (71%) è al limite dell'accettabilità (70%). Le precedenti considerazioni, unitamente al fatto che il saggio di embriotossicità con *P. lividus* sia ritenuto estramamente sensibile, portano ad interpretare i risultati ottenuti con una certa cautela. Si è pertanto ritenuto opportuno, prima di procedere alla classificazione dei materiali secondo il manuale ICRAM-APAT, elaborare attraverso una integrazione complessiva i risultati ottenuti dai vari saggi della batteria utilizzata: tale scelta è in linea con i criteri di ponderazione dei risultati ecotossicologici previsti dal Manuale ISPRA 67/2011 (Batterie di saggi ecotossicologici per sedimenti di acque salate e salmastre), e recepiti nella proposta di Allegati Tecnici all'articolo 109 del Decreto Legislativo 152/2006, in corso di emanazione da parte del Ministero dell'Ambiente.

Tabella 20. Risultati del saggio di sviluppo con *Paracentrotus lividus*.

Campione	Diluizione	% normoformati	SD	EC20/EC50	Tossicità	Classe
SW	-	71	1,15			
P1 0-50	100	0	0,00	EC50 = 14,77	MOLTO ALTA	D
	50	1	1,73			
	25	12	5,57			
P1 50-100	100	2	2,89	EC50 = 28,16	MOLTO ALTA	D
	50	5	8,08			
	25	46	39,85			
P1 350-400	100	41	0,58	EC20 < 90, e EC50 > 100	MEDIA	B
	50	67	14,73			
	25	79	6,11			
P1 750-800	100	2	2,89	EC50 = 62,49	ALTA	C
	50	55	3,51			
	25	64	6,56			
P3 0-50	100	0	0,00	EC50 = 22,90	MOLTO ALTA	D
	50	10	1,53			
	25	30	2,00			
P3 100-150	100	82	8,74	EC20>90	ASSENTE	A
	50	88	2,00			
	25	85	1,15			
P3 350-400	100	0	0,00		MOLTO ALTA	D
	50	0	0,00			
	25	0	0,00			
P3 750-800	100	31	5,00	EC50 = 71,47	ALTA	C
	50	76	7,02			
	25	79	4,58			
P5 0-50	100	79	4,36	EC20>90	ASSENTE	A
	50	85	0,58			
	25	88	1,73			
P5 100-150	100	36	4,04	EC20 < 90, e EC50 > 100	MEDIA	B
	50	49	16,50			
	25	53	14,19			
P5 350-400	100	0	0,00	EC50 = 33,28	ALTA	C
	50	3	2,52			
	25	63	4,93			
P5 680-730	100	0	0,00	EC50 = 48,90	ALTA	C
	50	70	19,47			
	25	81	1,53			
P7 0-50	100	17	30,02	EC50 = 75,95	ALTA	C
	50	36	5,51			
	25	70	7,81			
P7 100-150	100	2	2,89	EC50 = 46,13	ALTA	C
	50	30	2,52			
	25	66	4,73			
P7 350-400	100	0	0,00	EC50 = 46,51	ALTA	C
	50	70	5,13			
	25	74	3,51			
P7 750-800	100	0	0,00	EC50 = 36,34	MOLTO ALTA	D
	50	5	7,57			
	25	68	4,58			
P9 0-50	100	46	1,73	EC20 < 90, e EC50 > 100	MEDIA	B
	50	66	8,72			
	25	69	1,73			
P10 0-50	100	0	0,00	EC50 = 19,06	MOLTO ALTA	D
	50	1	1,73			
	25	19	8,33			
P11 0-50	100	0	0,00	EC50 = 38,38	MOLTO ALTA	D
	50	30	8,19			
	25	46	14,57			
P12 0-50	100	0	0,00	EC50 = 28,65	MOLTO ALTA	D
	50	1	1,15			
	25	50	10,21			

3.2.4 Integrazione dei risultati dei saggi biologici ed elaborazione dell'indice di pericolo ecotossicologico

Nella Tabella 21 sono riassunti i risultati ottenuti dalla integrazione ponderata dei valori di tossicità evidenziati per ciascun campione di sedimento dai saggi biologici con *Vibrio fischeri*, *Acartia tonsa* e *Paracentrotus lividus*.

Il modello utilizzato per tale integrazione è quello descritto in Piva et al. (2011) e Benedetti et al. (2011). Nella Tabella viene riportato il valore della soglia della batteria di saggi, l'indice di pericolo cumulativo (HQ), la classe di pericolo assegnata (Assente, Trascurabile, Moderata, Alta, Molto Alta) e la relativa conversione con le classi di tossicità previste nel Manuale ICRAM-APAT (2007).

La valutazione integrata ha portato ad evidenziare un pericolo ecotossicologico Assente o Trascurabile (A) in tutti i sedimenti analizzati, con l'eccezione del campione P10 0-50 per il quale il livello complessivo di tossicità è risultato Moderato (B).

Tabella 21. Risultati della integrazione complessiva dei risultati ecotossicologici secondo i criteri di ponderazione integrata descritti in Piva et al. (2011) e Benedetti et al. (2011).

Campione	Valore di soglia della batteria	Indice di pericolo cumulativo (HQ)	Pericolo ecotossicologico cumulativo	Classe
P1 0-50	4,71	0,45	Trascurabile	A
P1 100-150	4,71	0,00	Trascurabile	A
P1 350-400	4,71	2,38	Assente	A
P1 750-800	4,71	1,35	Trascurabile	A
P3 0-50	4,71	12,42	Trascurabile	A
P3 100-150	4,71	4,71	Assente	A
P3 350-400	4,71	1,08	Trascurabile	A
P3 750-800	4,71	0,00	Assente	A
P5 0-50	4,71	1,38	Assente	A
P5 100-150	4,71	0,00	Assente	A
P5 350-400	4,71	0,66	Trascurabile	A
P5 680-730	4,71	2,17	Trascurabile	A
P7 0-50	4,71	9,27	Trascurabile	A
P7 100-150	4,71	2,46	Trascurabile	A
P7 350-400	4,71	0,00	Trascurabile	A
P7 750-800	4,71	5,14	Trascurabile	A
P9 0-50	4,71	0,35	Assente	A
P10 0-50	4,71	0,00	Moderato	B
P11 0-50	4,71	1,44	Trascurabile	A
P12 0-50	4,71	1,30	Trascurabile	A

3.3 Analisi microbiologiche

Nella Tabella 22 sono riportati i risultati delle analisi microbiologiche sui sedimenti delle stazioni di campionamento. Per la maggior parte dei parametri i valori ritrovati sono al di sotto del limite di rilevabilità della metodica, con l'unica eccezione delle spore di clostridi solfito riduttori che risultano presenti in 4 degli 8 campioni superficiali analizzati.

Tabella 22. Risultati delle analisi microbiologiche sui campioni di sedimento.

Campione	Coliformi fecali (E. coli) (MPN/g)	<i>Enterococchi fecali</i> (MPN/g)	Salmonella spp in 50 g	Spore di clostridi solfito riduttori (UFC/g)	Stafilococchi (UFC/g)
P1 0-50	<0.3	<0.3	assente	200	<10
P3 0-50	<0.3	<0.3	assente	<10	<10
P5 0-50	<0.3	<0.3	assente	<10	<10
P7 0-50	<0.3	<0.3	assente	20	<10
P9 0-50	<0.3	<0.3	assente	350	<10
P10 0-50	<0.3	<0.3	assente	<10	<10
P11 0-50	<0.3	<0.3	assente	120	<10
P12 0-50	<0.3	7.5	assente	<10	<10

4. CLASSIFICAZIONE INTEGRATA DEI MATERIALI E CONCLUSIONI

Alla luce dei risultati ottenuti, la maggior parte dei sedimenti analizzati nell'area sono caratterizzati da un elevato contenuto di pelite (generalmente intorno al 70-80%).

Tra i parametri chimici si segnalano alcuni valori leggermente superiori a quelli di LCB per Pb, Zn e TBT, quest'ultimo superiore anche a LCL in un campione. Per quanto riguarda i composti organici, il naftalene è risultato ubiquitariamente superiore al valore LCB, ma sempre inferiore a quello LCL. La caratterizzazione chimica ha fornito un quadro sostanzialmente simile a quelli già descritti nell'area dell'avamposto sia nell'aprile che nel luglio 2011, con una moderata e diffusa presenza di naftalene, ed una contaminazione puntiforme da composti organostannici, dovuta a sversamenti recenti ed occasionali di materiali antivegetativi, non costanti nello spazio e nel tempo.

I risultati della batteria di saggi ecotossicologici non sono risultati sempre in linea tra di loro e con quelli delle analisi chimiche. In particolare, a causa della elevata sensibilità del riccio di mare rispetto agli altri due saggi ecotossicologici e di una percentuale di normoformati al limite dell'accettabilità nei controlli, si è deciso di dare maggior peso ai risultati complessivi della batteria facendo riferimento a criteri di ponderazione integrata in accordo con le indicazioni ISPRA. Per l'integrazione dei risultati derivanti dai 3 saggi ecotossicologici, è stato utilizzato un modello recentemente descritto ed accettato dalla comunità scientifica internazionale (Piva et al., 2011; Benedetti et al., 2011). Tale modello ha portato ad una elaborazione di tossicità complessiva Assente o Tracurabile, con l'unica eccezione di un campione dove è risultata Moderata.

L'integrazione delle informazioni relative alle caratteristiche fisiche, chimiche ed ecotossicologiche ha portato alla classificazione dei materiali riportata in Tabella 23, dove, per i vari campioni, sono riassunti solo i parametri chimici che sono risultati superiori al rispettivo LCB/LCL, evidenziando quelli che hanno influenzato i risultati dell'elaborazione finale.

Nella Tabella 24 sono invece riportate le opzioni di gestione, in ordine di priorità di utilizzo, per le diverse classi di qualità dei materiali.

Tabella 23. Classificazione integrata dei sedimenti campionati dal lato Nord Est del Porto Canale di Cagliari.

Campioni	Pb	Zn	TBT	naftalene	Classe ecotossicologica integrata	Classificazione dei sedimenti
P1 0-50	>LCB			>LCB	A	A2
P1 100-150				>LCB	A	A2
P1 350-400		>LCB		>LCB	A	A2
P1 750-800	>LCB	>LCB		>LCB	A	A2
P3 0-50			>LCB	>LCB	A	A2
P3 100-150				>LCB	A	A2
P3 350-400				>LCB	A	A2
P3 750-800		>LCB		>LCB	A	A2
P5 0-50				>LCB	A	A2
P5 100-150				>LCB	B	A2
P5 350-400		>LCB		>LCB	B	A2
P5 680-730				>LCB	A	A2
P7 0-50				>LCB	A	A2
P7 100-150				<LCB	A	A2
P7 350-400		>LCB		>LCB	A	A2
P7 750-800				>LCB	A	A2
P9 0-50	>LCB			>LCB	A	A2
P10 0-50		>LCB		>LCB	B	B2
P11 0-50				>LCB	A	A2
P12 0-50			>LCL	>LCB	A	B2

Tabella 24 - Classi di qualità dei materiali e relative opzioni di gestione in ordine di priorità di utilizzo.

Classe	Opzioni di gestione
A1	<p>Sabbie (pelite < 10%)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ripascimento della spiaggia emersa; • Ricostruzione di strutture naturali in ambito marino costiero comprese le deposizioni finalizzate al ripristino della spiaggia sommersa; • Riempimenti di banchine e terrapieni in ambito portuale; • Riutilizzi a terra; • Spostamento in ambiente sommerso; • Deposizione in bacini di contenimento; • Immersione in aree marine non costiere.
A2	<ul style="list-style-type: none"> • Ricostruzione di strutture naturali in ambito marino costiero compresa la deposizione finalizzata al ripristino della spiaggia sommersa (solo nel caso di prevalente composizione sabbiosa) salvo diverse disposizioni di cui alla normativa regionale. • Riempimenti di banchine e terrapieni in ambito portuale; • Riutilizzi a terra; • Spostamento in ambiente sommerso; • Deposizione in bacini di contenimento; • Immersione in aree marine non costiere.
B1	<ul style="list-style-type: none"> • Riutilizzi a terra; • Spostamento in ambiente sommerso; • Deposizione in bacini di contenimento che assicurino il trattenimento di tutte le frazioni granulometriche del sedimento sugli argini laterali (incluso il riempimento di banchine).
B2	<ul style="list-style-type: none"> • Riutilizzi a terra; • Deposizione all'interno di bacini di contenimento che assicuri il trattenimento di tutte le frazioni granulometriche dei materiali sugli argini laterali e sul fondo.

Classe	Opzioni di gestione
	<ul style="list-style-type: none"> • Smaltimento presso discarica a terra.
C1	<ul style="list-style-type: none"> • Rimozione in sicurezza che limiti l'eventuale diffusione della contaminazione e operazioni di recupero; • Rimozione in sicurezza e deposizione in bacini di contenimento che assicuri il trattenimento di tutte le frazioni granulometriche dei materiali sugli argini laterali e sul fondo. • Rimozione in sicurezza e smaltimento alternativo
C2	<ul style="list-style-type: none"> • Materiale la cui rimozione e gestione deve essere sottoposta a procedure di particolare cautela ambientale

La maggior parte dei campioni risultano classificabili come materiale A2 che è normalmente da ritenersi una risorsa da riutilizzare come riempimento di banchine o per ripascimenti di spiagge sommerse, prevedendone una adeguata attività di monitoraggio.

Tuttavia i valori di alcuni metalli ma soprattutto di naftalene costantemente superiori a LCB, ed un certo grado di tossicità evidenziato nei confronti del saggio biologico di embriotossicità, suggeriscono una certa attenzione ed il confinamento di questi materiali all'interno di appositi bacini di contenimento.

I campioni superficiali superficiali P10 e P12 (0-50) sono risultati classificabili come materiali B2, caratterizzati rispettivamente, oltre che da livelli di naftalene >LCB, anche da effetti significativi in almeno 2 saggi biologici e con un livello di tossicità integrata Moderato (P10 0-50), oppure da livelli di TBT maggiori del valore LCL (P12 0-50). Per questi sedimenti si consiglia il conferimento all'interno di una vasca conterminata, prudentemente impermeabilizzata sia sui lati che sul fondo, per evitare la possibile dispersione nell'ambiente circostante di frazioni contaminate. Sarebbe inoltre opportuna anche una tipologia di dragaggio meccanico da attuarsi prima del restante materiale, ed il monitoraggio durante le varie fasi di attività.

5. BIBLIOGRAFIA CITATA

- AA.VV. (2001). Metodologie analitiche di riferimento. Programma di monitoraggio per il controllo dell'ambiente marino-costiero (triennio 2001-2003). A.M. Cicero & I. Di Girolamo (Eds), Ministero Ambiente e Territorio – ICRAM.
- ASTM (1995). Standard guide for conducting static acute toxicity tests with echinoid embryos- E 1563-95. pp. 1029-1046. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 1029-1046.
- ASTM (2004). Standard guide for conducting static acute toxicity tests with echinoid embryos- E 1563-98. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- Azur Environmental (1995a). Microtox® Acute Toxicity Comparison & Inhibition Test, 30 pp.
- Azur Environmental (1995b). Microtox® Acute Toxicity Solid-Phase Test, 20 pp.
- Benedetti M., Ciaprini F., Piva F., Onorati F., Fattorini D., Notti A., Ausili A., Regoli F. (2011). A multidisciplinary weight of evidence approach toward polluted sediments: integrating sediment chemistry, bioavailability, biomarkers responses and bioassays. *Environ. Intern.* 38: 17-28.
- Bocchetti R., Fattorini D., Pisanelli B., Macchia S., Oliviero L., Pilato F., Pellegrini D., Regoli F. (2008). Contaminant accumulation and biomarker responses in caged mussels, *Mytilus galloprovincialis*, to evaluate bioavailability and toxicological effects of remobilized chemicals during dredging and disposal operations in harbour areas. *Aquat. Toxicol.* 89: 257-266.
- Clementson L. A., Wayte S. E. (1992). The effects of frozen storage of open-ocean seawater sample on the concentration of dissolved Phosphate and Nitrate. *Wat. Res.* 26 (9): 1171-1176.
- Environment Canada (1992). Biological test method: fertilization assay using Echinoids (sea urchins and sand dollars. Environmental Protection Series. EPS 1/RM/27, Ottawa, Canada.
- Fattorini D., Notti A., Di Mento R., Cicero AM., Gabellini M., Russo A., Regoli F. (2008). Seasonal, spatial and inter-annual variations of trace metals in mussels from the Adriatic Sea: a regional gradient for arsenic and implications for monitoring the impact of off-shore activities. *Chemosphere.* 72: 1524–1533.
- Finney L. (1971). Probit Analysis. Cambridge University Press, London, UK.
- Gorbi G., Sei S., Invidia M., Bettoni F. (2006). Toxicity tests on egg/nauplius stages of *Acartia tonsa*: a new bioassay proposal. *Bio. Mar. Medit.*, 131: 1081-1084.

- Hamilton M. A., Russo R. C, Thurston R. V. (1978). Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. *Environ. Sci. Technol.* 12: 714-720.
- ICRAM-APAT (2007). Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini. (consultabile on-line all'indirizzo www.isprambiente.it).
- ISO (2005). Water Quality: Determination of acute toxicity of marine or estuarine sediments to amphipods". ISO method 16712.
- ISO (2006). Water quality: determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (luminescent bacteria test) – part 3: method using freeze-dried bacteria. ISO/CD 11348-3.
- ISPRA (2011). Batterie di saggi ecotossicologici per sedimenti di acque salate e salmastre. Manuali e linee guida - 67/2011, ISBN 978-88-448-0498-5 (consultabile on-line all'indirizzo www.isprambiente.it).
- Onorati F., Mecozzi M. (2004). Effects of two diluents in the Microtox toxicity bioassay with marine sediments. *Chemosphere* 54: 679-687.
- Onorati F., Volpi Ghirardini, A. (2001). Informazioni fornite dalle diverse matrici da testare con i saggi biologici: Applicabilità di *Vibrio fischeri*, *Biologia Marina Mediterranea*, 8(2): 41-59.
- Pastorok R.A., Anderson J.W., Butcher M.K., Sexton J.E., Cherr G., Dinnel P., Caldwell R., Chapman P. (1995). Inter- and intralaboratory variability of marine chronic toxicity test methods. *TAPPI Proceedings - International Environmental Conference 2*, pp. 1029-1047.
- Piva F., Ciaprini F., Onorati F., Benedetti M., Fattorini D., Ausili A., Regoli F. (2011). Assessing sediment hazard through a weight of evidence approach with bioindicator organisms: A practical model to elaborate data from sediment chemistry, bioavailability, biomarkers and ecotoxicological bioassays. *Chemosphere* 83: 475–485.
- Savorelli F., Sei S., Gorbi G., Invidia M., Palazzi D., Gelli F., Trentini P.L., Magaletti E. (2006). Evaluation of oil dispersant toxicity: application of the bioassay on the egg/nauplius stages of the copepod *Acartia tonsa*. *Bio. Mar. Medit.*, 131: 1112-1115.
- USACE, UNITED STATES OF AMERICA CORP OF ENGINEERS (1991). Evaluation of dredged material proposed for ocean disposal. Testing Manual USEPA-503-8-90/002: 219 pp.
- US EPA (1991). Early-Standard Operating Procedure Conducting the Sea Urchin *Arbacia punctulata* Fertilization Test. Environmental Research Laboratory, Narragansett, RI, pp 125-131.

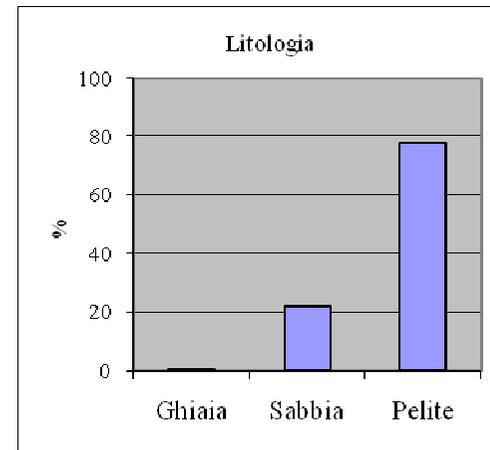
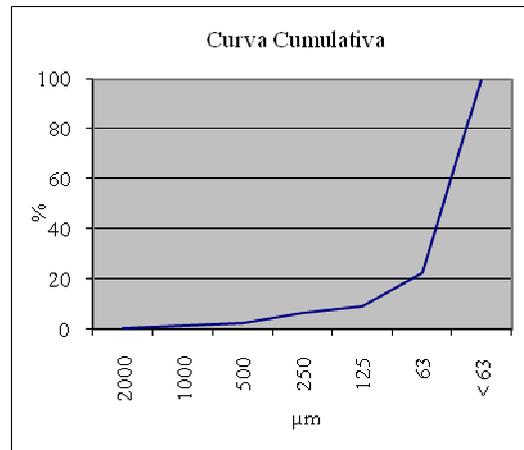
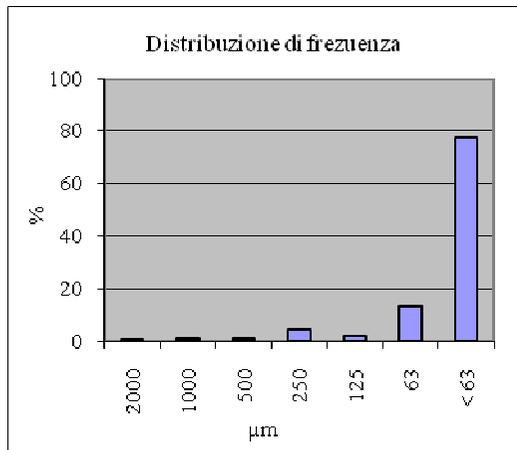
US EPA (1994). Short-Term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Water to Marine and Estuarine Organism. 600-4-91-003, Cincinnati, Ohio.

APPENDICE 1- SCHEDE GRANULOMETRICHE

P1 0-50

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	0,45	0,45
1000	0,90	1,35
500	1,13	2,48
250	4,28	6,76
125	2,25	9,01
63	13,51	22,52
< 63	77,48	100,00

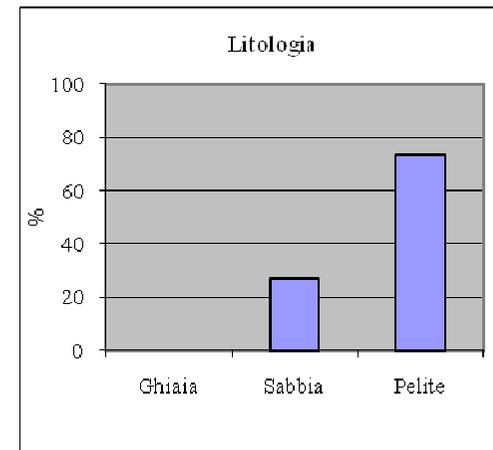
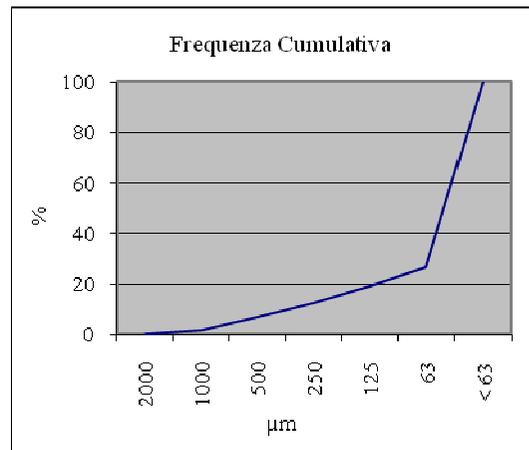
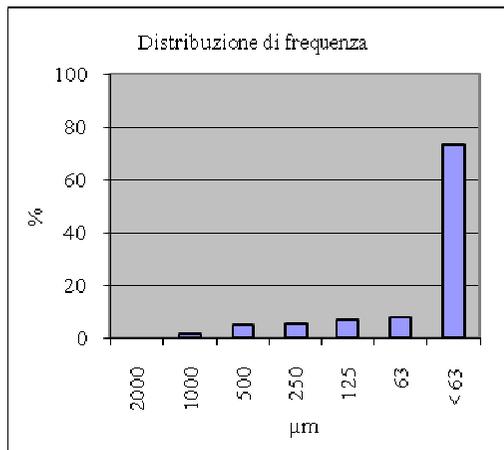
Litologia (%)	
Ghiaia	0,45
Sabbia	22,07
Pelite	77,48



P1 100-150

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	0,00	0,00
1000	1,49	1,49
500	5,07	6,57
250	5,67	12,24
125	6,87	19,10
63	7,76	26,87
< 63	73,13	100,00

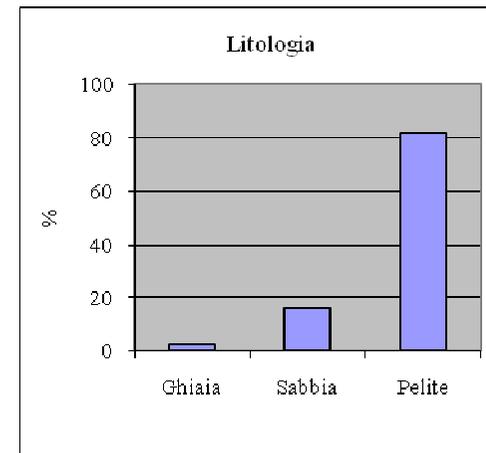
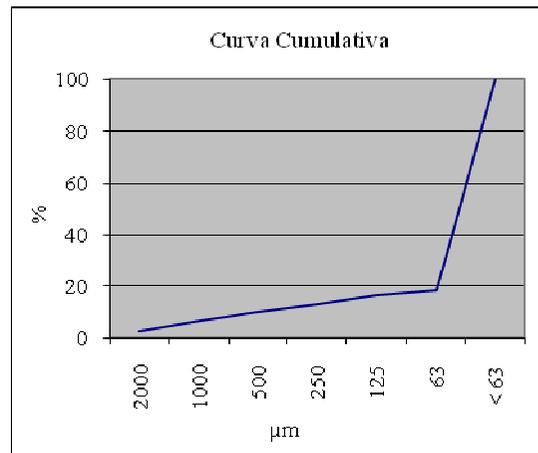
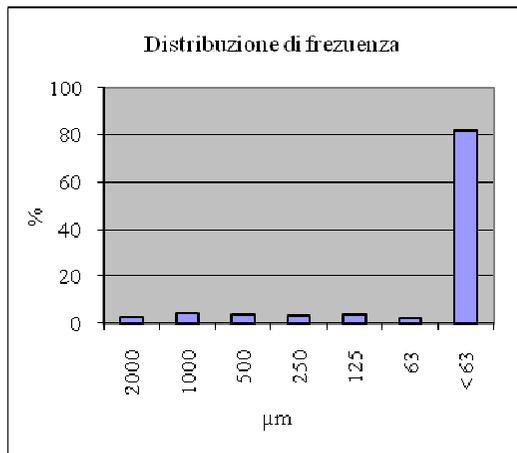
Litologia (%)	
Ghiaia	0,00
Sabbia	26,87
Pelite	73,13



P1 350-400

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	2,38	2,38
1000	3,97	6,35
500	3,57	9,92
250	2,78	12,70
125	3,77	16,47
63	1,79	18,25
< 63	81,75	100,00

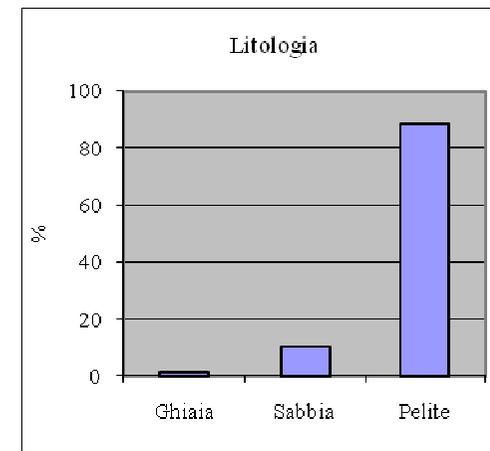
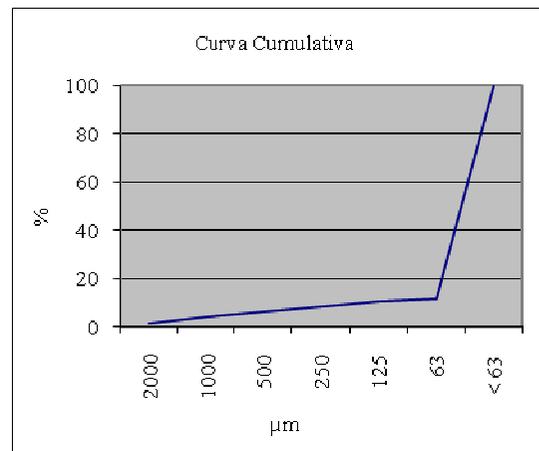
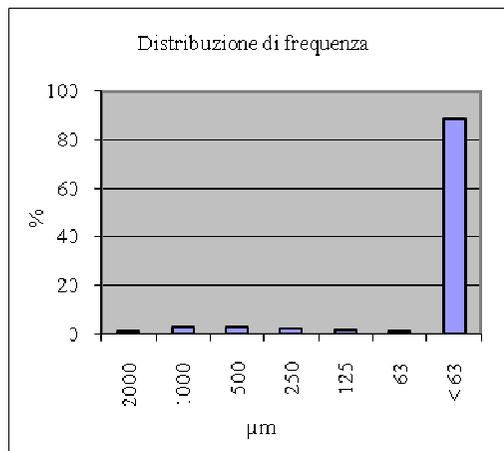
Litologia (%)	
Ghiaia	2,38
Sabbia	15,87
Pelite	81,75



P1 750-800

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	1,35	1,35
1000	2,70	4,04
500	2,47	6,52
250	2,25	8,76
125	1,80	10,56
63	0,90	11,46
< 63	88,54	100,00

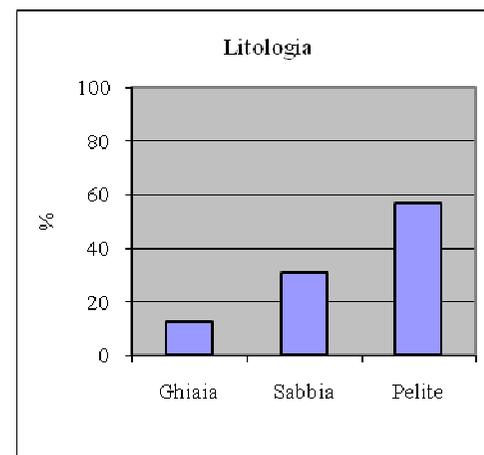
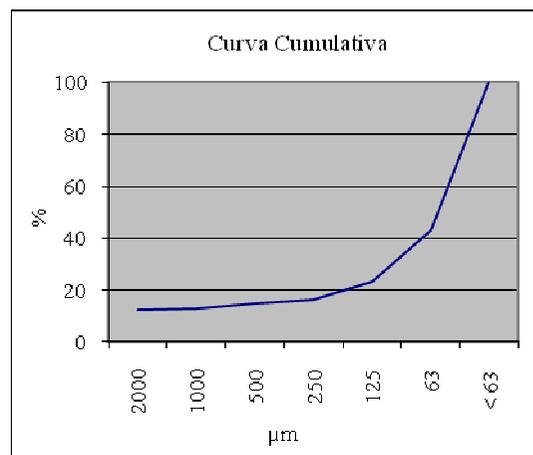
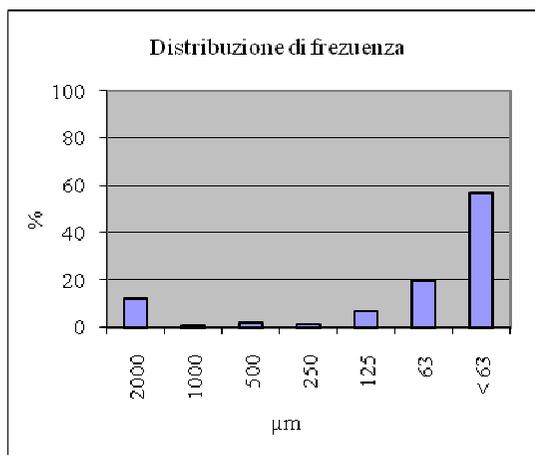
Litologia (%)	
Ghiaia	1,35
Sabbia	10,11
Pelite	88,54



P3 0-50

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	12,42	12,42
1000	0,61	13,03
500	1,82	14,85
250	1,52	16,36
125	6,97	23,33
63	20,00	43,33
< 63	56,67	100,00

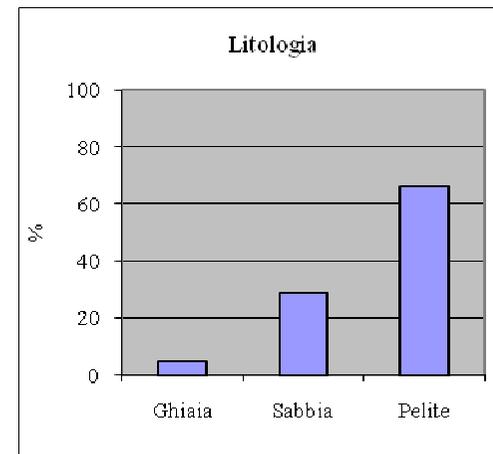
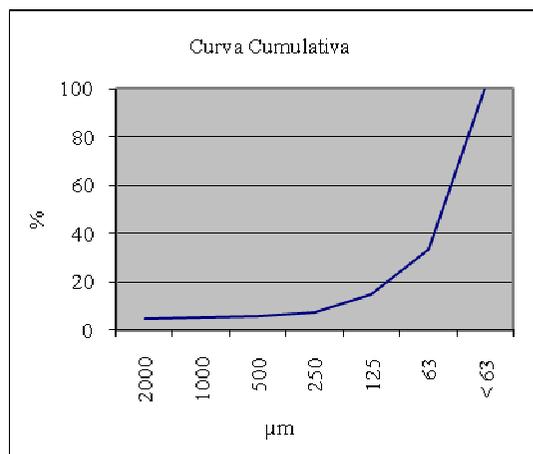
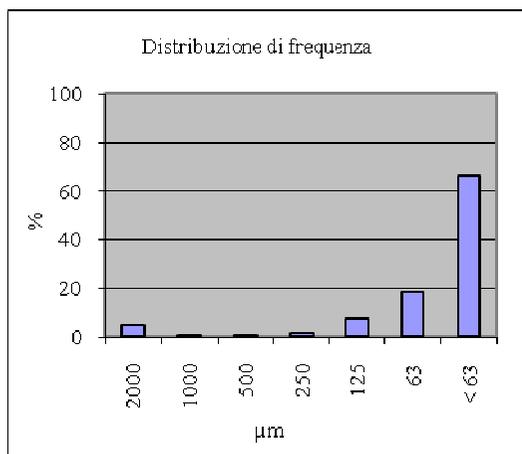
Litologia (%)	
Ghiaia	12,42
Sabbia	30,91
Pelite	56,67



P3 100-150

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	4,71	4,71
1000	0,45	5,16
500	0,45	5,61
250	1,57	7,17
125	7,62	14,80
63	18,83	33,63
< 63	66,37	100,00

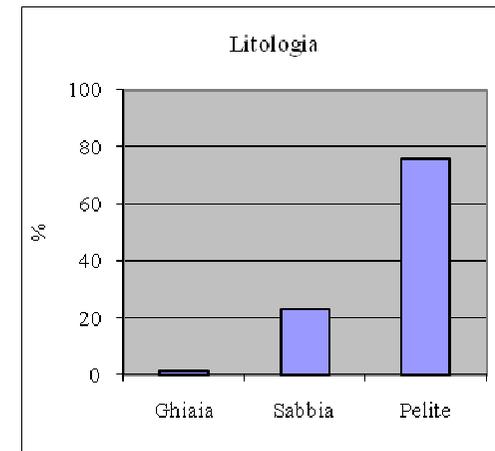
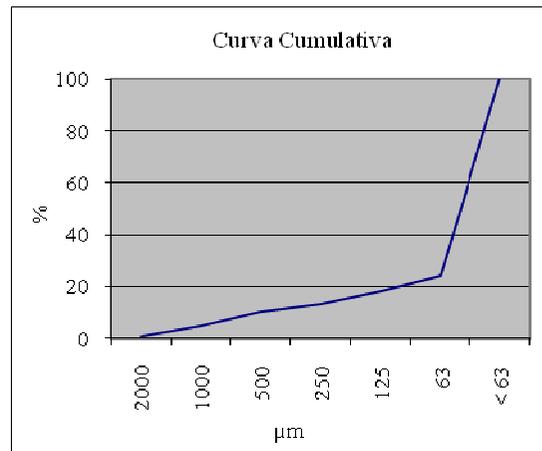
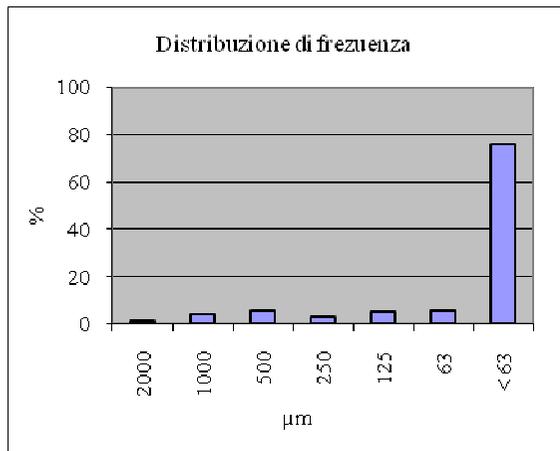
Litologia (%)	
Ghiaia	4,71
Sabbia	28,92
Pelite	66,37



P3 350-400

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	1,08	1,08
1000	3,78	4,86
500	5,68	10,54
250	2,97	13,51
125	4,86	18,38
63	5,68	24,05
< 63	75,95	100,00

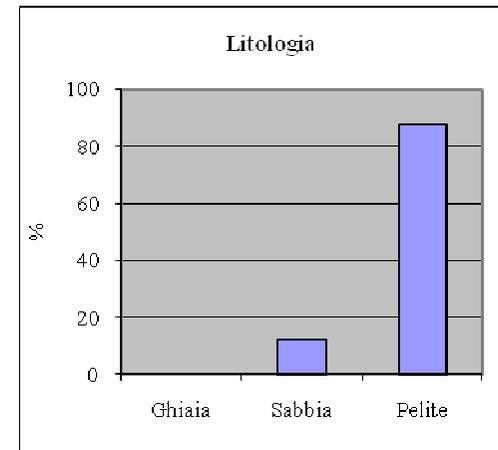
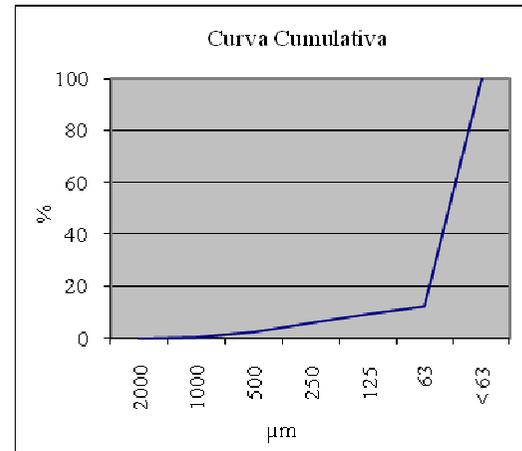
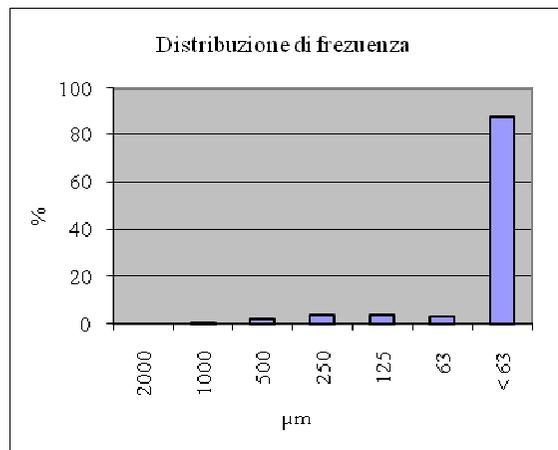
Litologia (%)	
Ghiaia	1,08
Sabbia	22,97
Pelite	75,95



P3 750-800

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	0,00	0,00
1000	0,43	0,43
500	1,92	2,35
250	3,41	5,76
125	3,41	9,17
63	3,20	12,37
< 63	87,63	100,00

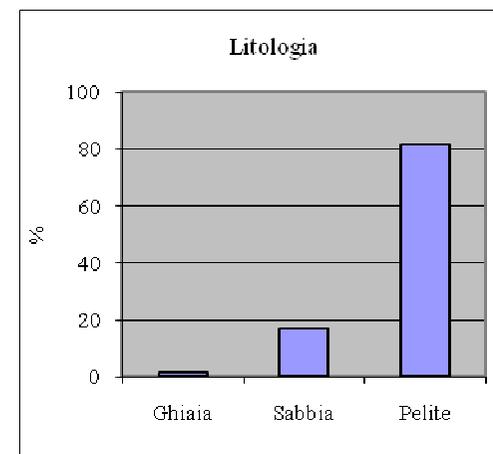
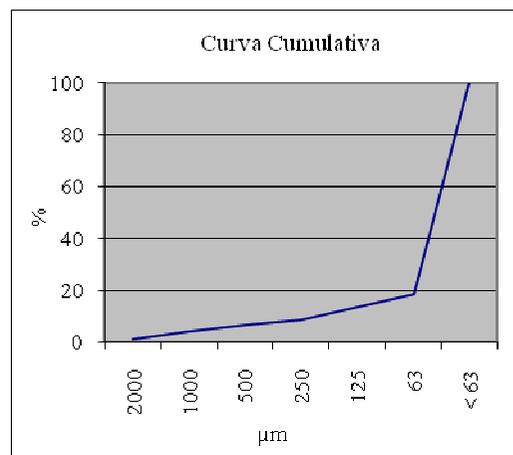
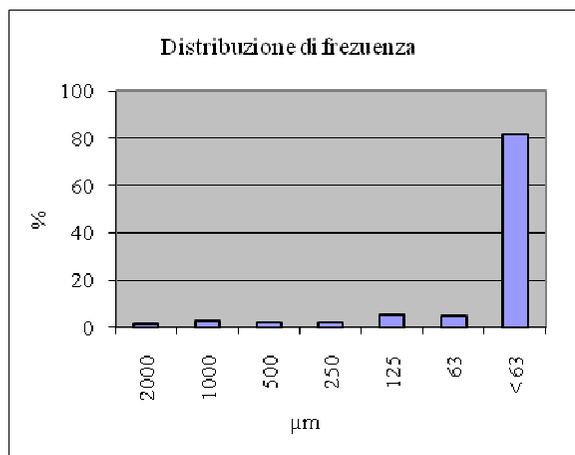
Litologia (%)	
Ghiaia	0,00
Sabbia	12,37
Pelite	87,63



P5 0-50

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	1,38	1,38
1000	2,76	4,15
500	2,30	6,45
250	2,07	8,53
125	5,30	13,82
63	4,61	18,43
< 63	81,57	100,00

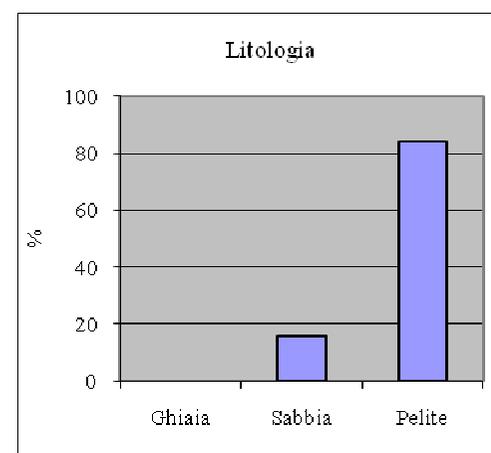
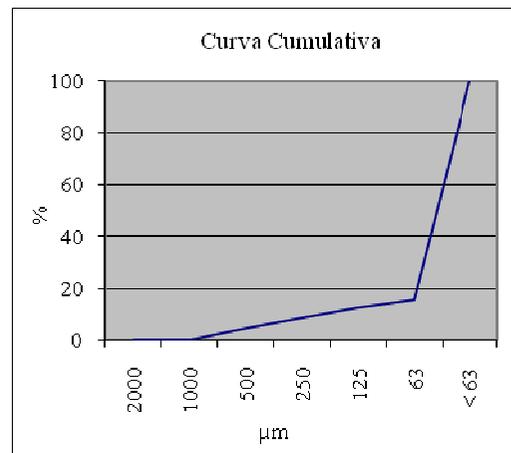
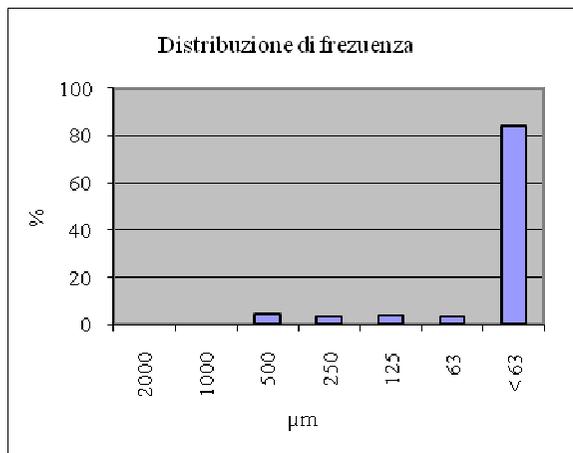
Litologia (%)	
Ghiaia	1,38
Sabbia	17,05
Pelite	81,57



P5 100-150

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	0,00	0,00
1000	0,00	0,00
500	4,75	4,75
250	3,75	8,50
125	4,00	12,50
63	3,25	15,75
< 63	84,25	100,00

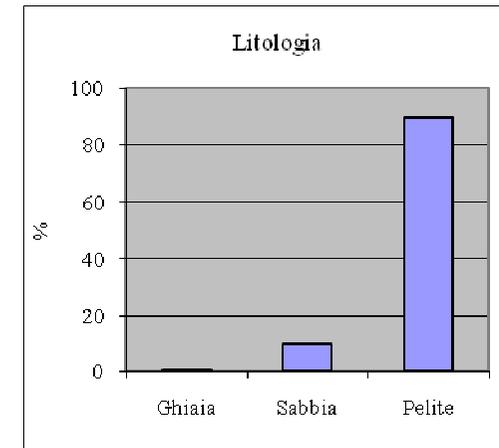
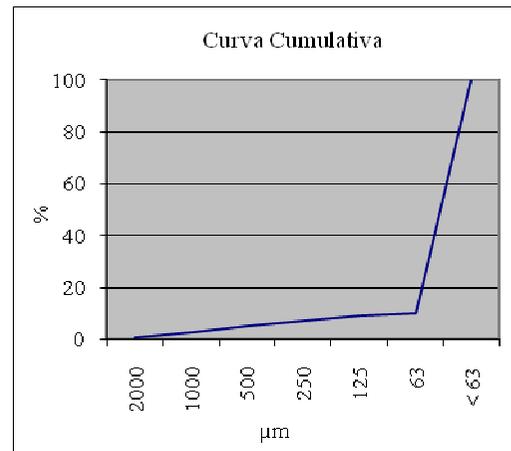
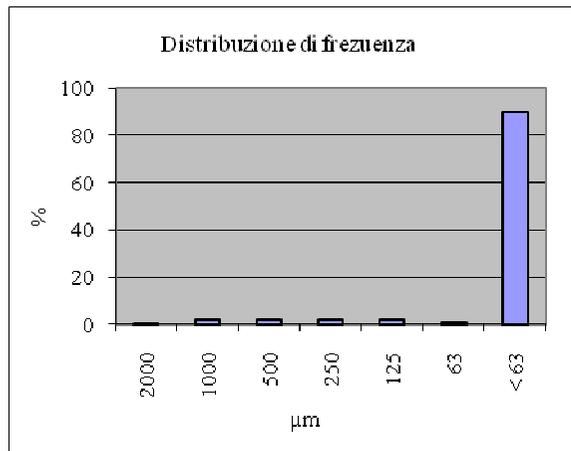
Litologia (%)	
Ghiaia	0,00
Sabbia	15,75
Pelite	84,25



P5 350-400

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	0,66	0,66
1000	2,18	2,84
500	2,40	5,24
250	1,97	7,21
125	1,97	9,17
63	1,09	10,26
< 63	89,74	100,00

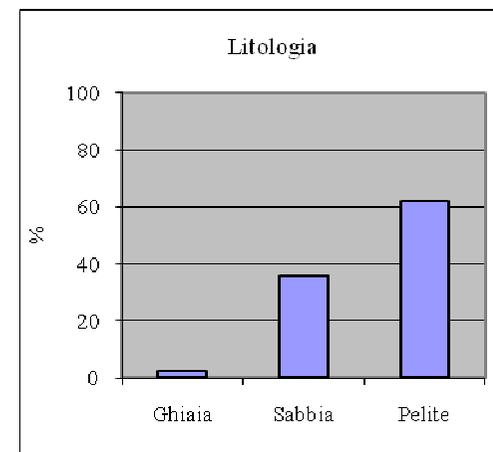
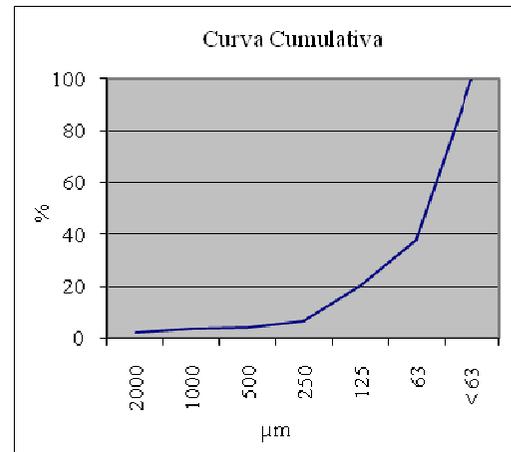
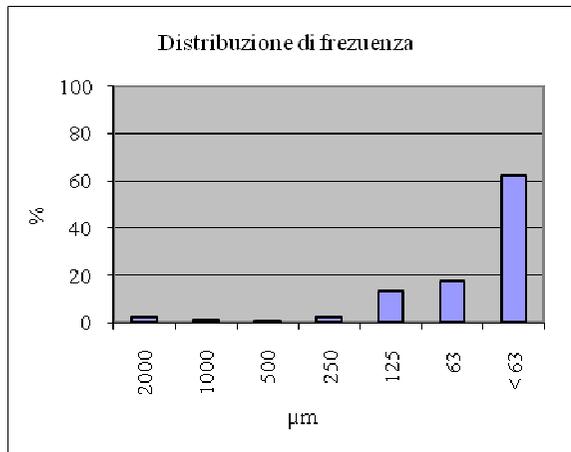
Litologia (%)	
Ghiaia	0,66
Sabbia	9,61
Pelite	89,74



P5 680-730

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	2,17	2,17
1000	1,36	3,52
500	0,81	4,34
250	2,44	6,78
125	13,28	20,05
63	17,89	37,94
< 63	62,06	100,00

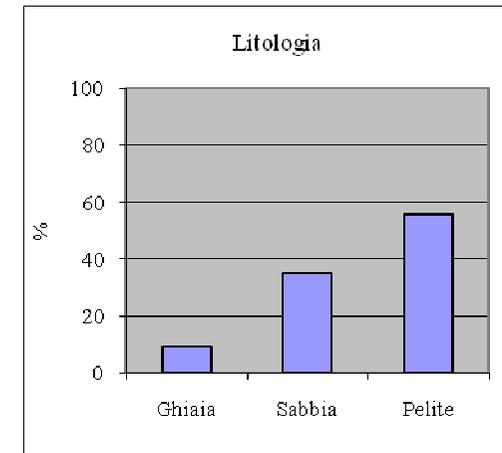
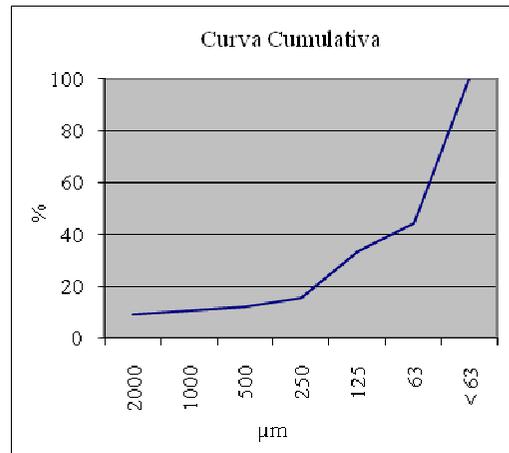
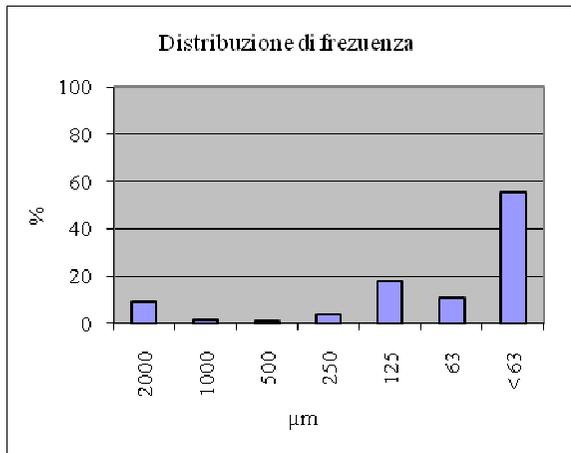
Litologia (%)	
Ghiaia	2,17
Sabbia	35,77
Pelite	62,06



P7 0-50

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	9,27	9,27
1000	1,50	10,78
500	1,25	12,03
250	3,51	15,54
125	17,79	33,33
63	11,03	44,36
< 63	55,64	100,00

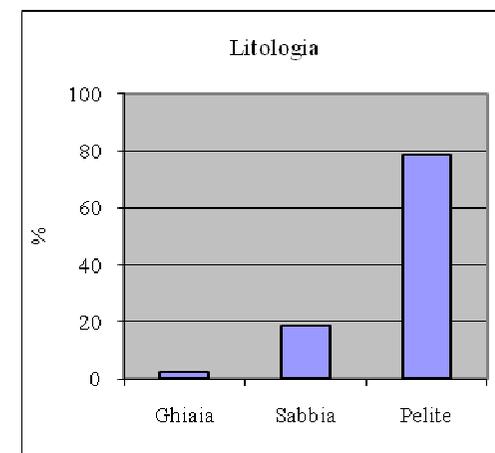
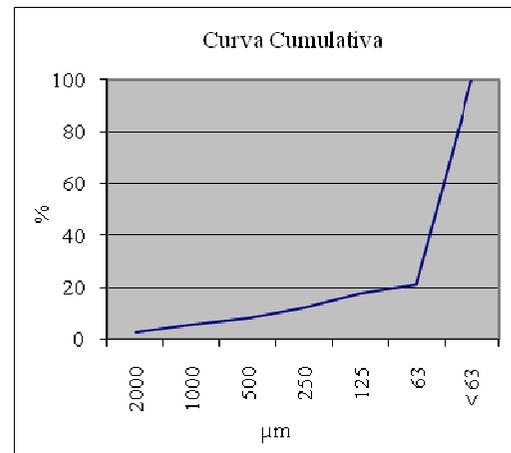
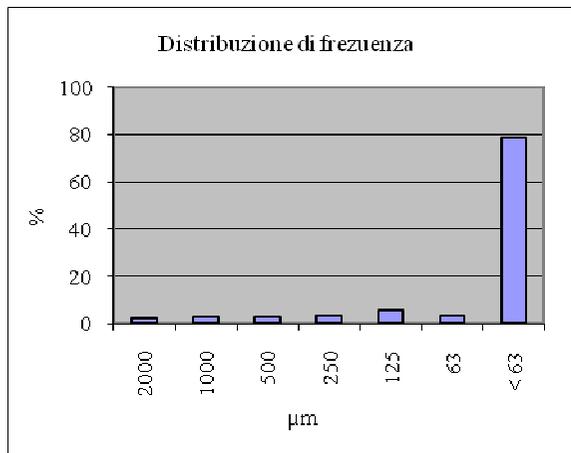
Litologia (%)	
Ghiaia	9,27
Sabbia	35,09
Pelite	55,64



P7 100-150

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	2,46	2,46
1000	3,20	5,67
500	2,71	8,37
250	3,69	12,07
125	5,67	17,73
63	3,45	21,18
< 63	78,82	100,00

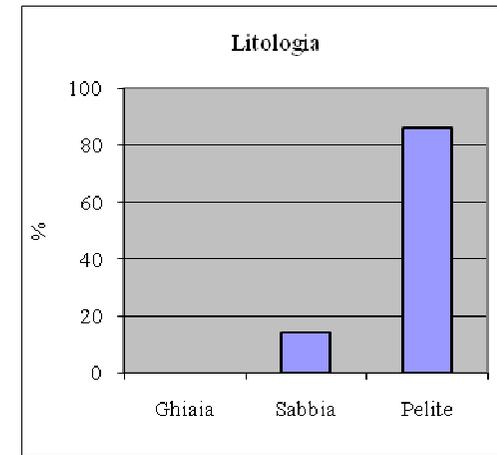
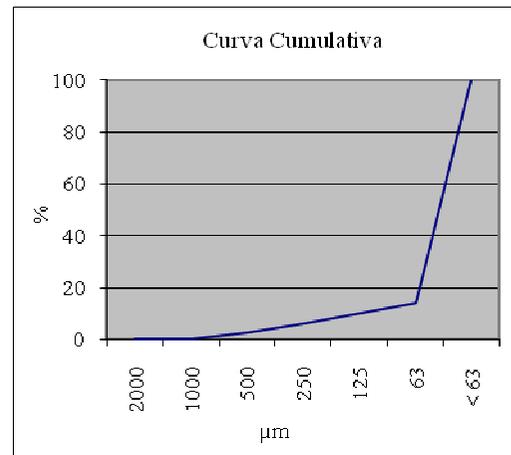
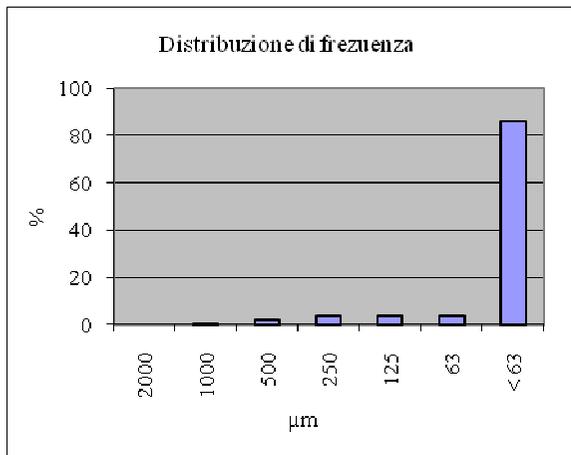
Litologia (%)	
Ghiaia	2,46
Sabbia	18,72
Pelite	78,82



P7 350-400

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	0,00	0,00
1000	0,28	0,28
500	2,22	2,49
250	3,88	6,37
125	3,88	10,25
63	3,88	14,13
< 63	85,87	100,00

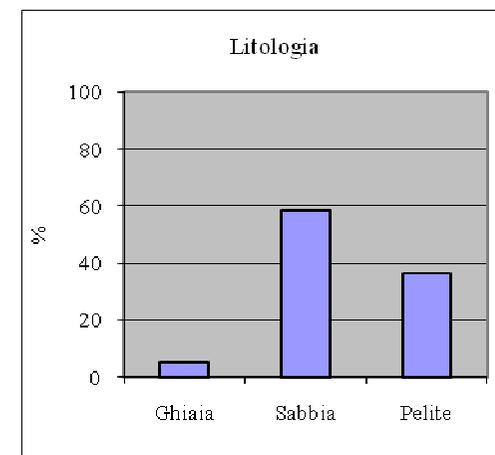
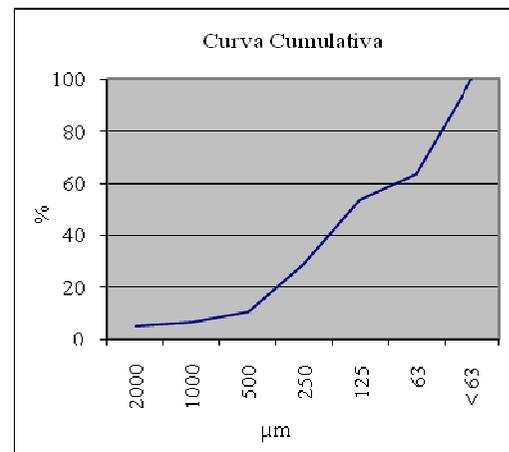
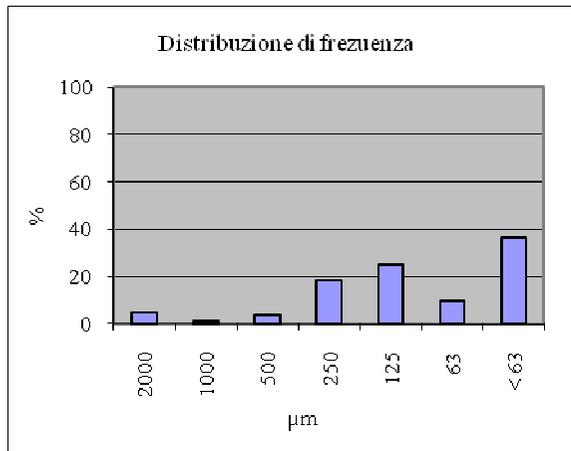
Litologia (%)	
Ghiaia	0,00
Sabbia	14,13
Pelite	85,87



P7 750-800

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	5,14	5,14
1000	1,28	6,42
500	4,04	10,46
250	18,35	28,81
125	24,95	53,76
63	9,91	63,67
< 63	36,33	100,00

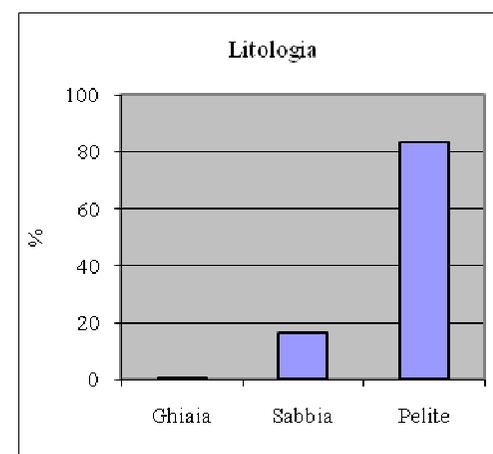
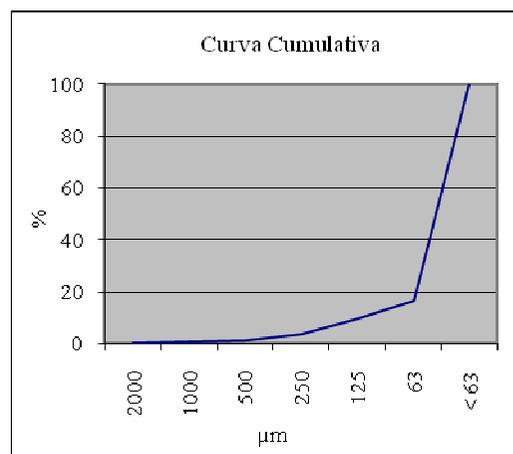
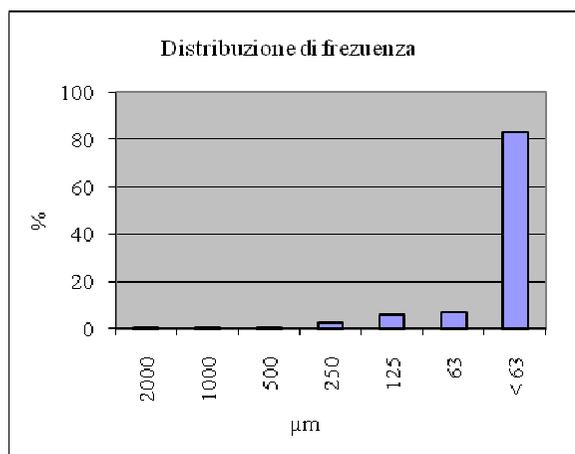
Litologia (%)	
Ghiaia	5,14
Sabbia	58,53
Pelite	36,33



P9 0-50

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	0,35	0,35
1000	0,35	0,71
500	0,35	1,06
250	2,48	3,55
125	6,03	9,57
63	7,09	16,67
< 63	83,33	100,00

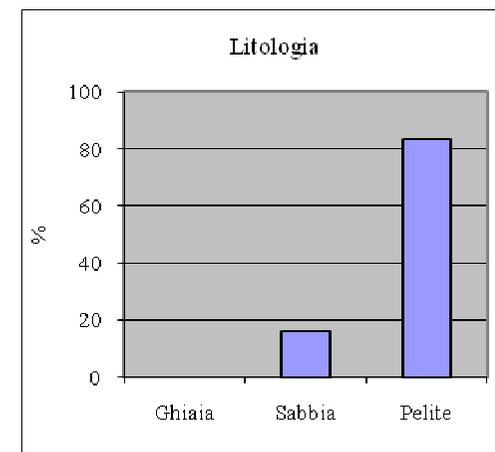
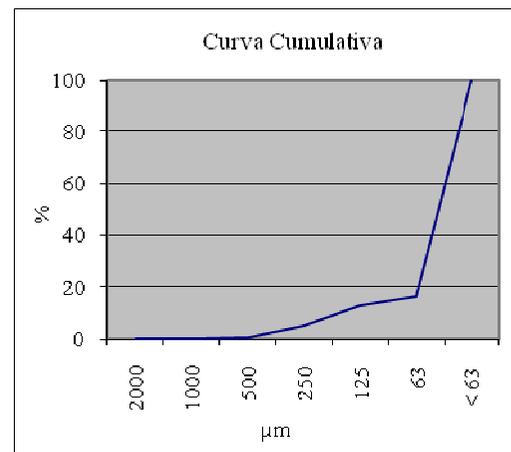
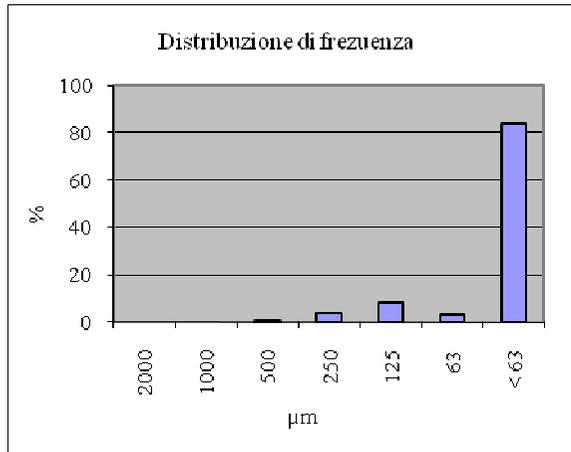
Litologia (%)	
Ghiaia	0,35
Sabbia	16,31
Pelite	83,33



P10 0-50

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	0,00	0,00
1000	0,00	0,00
500	0,73	0,73
250	4,00	4,73
125	8,36	13,09
63	3,27	16,36
< 63	83,64	100,00

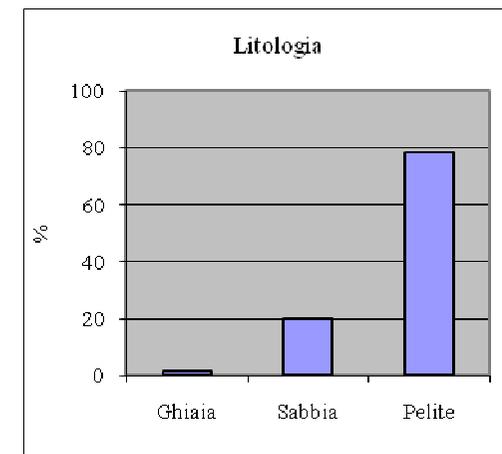
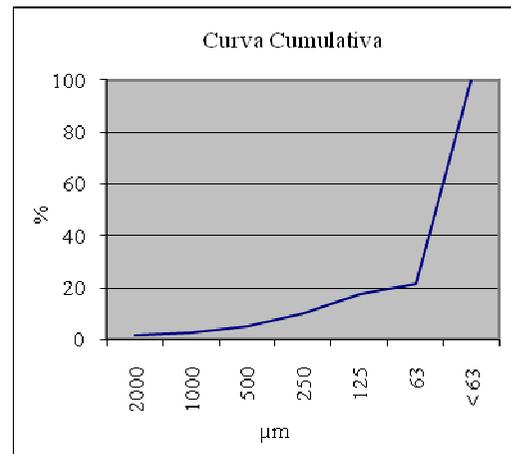
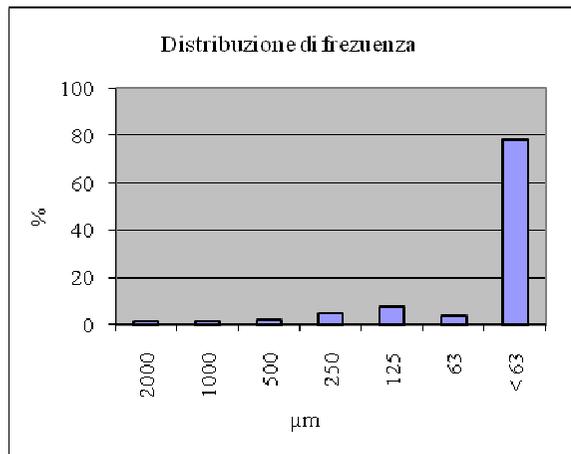
Litologia (%)	
Ghiaia	0,00
Sabbia	16,36
Pelite	83,64



P11 0-50

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	1,44	1,44
1000	1,44	2,88
500	2,31	5,19
250	4,90	10,09
125	7,49	17,58
63	4,03	21,61
< 63	78,39	100,00

Litologia (%)	
Ghiaia	1,44
Sabbia	20,17
Pelite	78,39



P12 0-50

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	1,30	1,30
1000	0,87	2,17
500	1,74	3,91
250	2,17	6,09
125	9,57	15,65
63	18,70	34,35
< 63	65,65	100,00

Litologia (%)	
Ghiaia	1,30
Sabbia	33,04
Pelite	65,65

