

*Caratterizzazione ambientale finalizzata al
dragaggio dei sedimenti dell'area dell'approdo turistico
Marina di S. Francesco nel porto di Trapani*



Marzo 2013



Indice

1 – Premessa	3
2 – Materiali e metodi	4
2.1 Campionamento	4
2.2 Attività analitiche	5
2.2.1 Analisi granulometriche	6
2.2.2 Determinazione della sostanza organica totale.....	6
2.2.3 Determinazione di azoto e fosforo totali e metalli	7
2.2.4 Analisi degli IPA.....	7
2.2.4 Analisi degli idrocarburi totali	9
2.2.6 Analisi dei bifenili policlorurati (PCB) e dei pesticidi organoclorurati	10
2.2.6 Analisi dei composti organostannici	12
2.2.7 Analisi microbiologiche	13
2.2.8 Saggi ecotossicologici	14
3 - Risultati.....	18
3.1.1 Descrizione macroscopica delle carote	18
3.1.2 Analisi granulometriche	21
3.2 Analisi chimiche	22
3.2.1 Determinazione di azoto e fosforo totali, sostanza organica totale e metalli	24
3.2.2 Analisi degli IPA.....	26
3.2.3 Analisi degli idrocarburi totali	27
3.2.4 Analisi dei pesticidi organoclorurati	28
3.2.5 Analisi dei bifenili policlorurati (PCB).....	29
3.2.6. Analisi dei composti organostannici	31
3.3 Analisi microbiologiche	31
3.4 Saggi ecotossicologici.....	32
4 - Discussioni	35
5 – Individuazione di ipotesi di gestione.....	37
6 - Bibliografia.....	41
APPENDICE: elaborazioni granulometriche.....	43
ALLEGATO CARTOGRAFICO.....	51

1 – Premessa

La presente relazione riporta i risultati ottenuti dalla caratterizzazione fisica, chimica e biologica dei sedimenti da dragare nell'area dell'approdo turistico Marina di S. Francesco, nel porto di Trapani.

Le attività di seguito descritte sono state svolte sulla base delle indicazioni previste dal D.M. 24 gennaio 1996 del Ministero dell'Ambiente e dal manuale tecnico di riferimento ICRAM-APAT *“Manuale per la movimentazione dei fondali marini”* (Luglio 2007), nonché dalla recente proposta di nuovo Decreto (ai sensi dell'articolo 109, comma 2, del Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152 e successive modificazioni), elaborato dal Tavolo Tecnico istituito presso il Ministero dell'Ambiente che, ottenuto il concerto dei Ministeri dello Sviluppo Economico, Infrastrutture-Trasporti e delle Politiche Agricole, è attualmente in discussione nella Conferenza Stato-Regioni. Tale proposta di decreto viene di seguito denominata per brevità *“Decreto Dragaggi”*.

2 – Materiali e metodi

2.1 Campionamento

Le attività di campionamento e di analisi hanno tenuto conto, in generale, delle indicazioni e dei 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.

In accordo alle indicazioni riportate nel Manuale ICRAM-APAT (2007), nelle aree oggetto di caratterizzazione sono state applicate griglie a maglia quadrata aventi lato di 50 m. In allegato cartografico (tavole 1 e 2) vengono riportati l’inquadramento generale dell’area e la localizzazione dei punti di campionamento nell’area dell’approdo turistico.

All’interno di ciascuna delle 6 maglie così individuate è stata posizionata una stazione di campionamento, in cui sono state prelevate aliquote di sedimento mediante la tecnica dei carotaggi. La lunghezza prelevata delle carote è stata in funzione dello spessore dei sedimenti da rimuovere, calcolato sulla base dei rilievi batimetrici forniti dal Committente e la quota fondale da raggiungere, e dalle condizioni emerse in campo durante la fase di campionamento.

Il campionamento è stato condotto nel novembre 2012. Durante l’attività di carotaggio, sono stati annotati la localizzazione esatta delle stazioni di campionamento, mediante sistemi *Global Position System* (GPS), la descrizione macroscopica delle carote prelevate ed il numero di campioni. Questi sono stati ottenuti attraverso il prelievo da ciascuna carota di diverse aliquote rappresentative delle superfici e dei volumi di sedimento da movimentare, secondo le indicazioni riportate nel “*Manuale per la movimentazione dei fondali marini*” (ICRAM-APAT, 2007). Il numero di campioni totali prelevati è stato 16.

In tabella 1, si riportano le stazioni di campionamento, la lunghezza delle carote prelevate e il relativo numero di campioni ottenuti da ciascuna carota.

Tabella 1: stazioni di campionamento effettive

Stazioni di campionamento	Quota fondale misurata in campo (m)	Quota fondale prevista (m)	Lunghezza carota inizialmente prevista (m)	Lunghezza carota prelevata/campionata (m)	Numero di campioni prelevati
TPPT1	1.55	-3	1.50	1.70	4
TPPT2	1.40	-3	1.70	1.00*	2
TPPT3	1.50	-4	1.70	0.50*	1
TPPT4	1.70	-3	1.40	0.80*	2
TPPT5	1.65	-3	1.30	1.50	3
TPPT6	2.05	-4	2.00	2.00	4
Totale					16
*: per le carote 2, 3, 4 la presenza di materiale grossolano oltre le lunghezze indicate ha determinato un rifiuto strumentale al prelievo, anche su ulteriori ripetizioni.					

La fase di prelievo dei campioni è stata condotta da operatori CoNISMa, che li hanno omogeneizzati e disposti in appositi contenitori che poi sono stati trasportati in laboratorio e opportunamente conservati fino al momento delle analisi.

È stato prelevato per ciascun campione anche una riserva per eventuali successivi approfondimenti e controanalisi.

2.2 Attività analitiche

Sulla base delle indicazioni riportate nel “Manuale per la Movimentazione di Sedimenti Marini”, ICRAM- APAT (2007), si è ritenuto opportuno eseguire le determinazioni analitiche riepilogate in tabella 2, alcune applicate alla totalità dei campioni ed altre ad una percentuale ridotta.

In particolare le analisi, suddivise per tipologia, sono:

- Tipologia A: granulometria, sostanza organica totale, metalli (Zn, Al, V, Cr tot, Cu, Ni, Hg, Cd, Pb, As), N e P totali, idrocarburi (C<12 e C>12), pesticidi organoclorurati, idrocarburi policiclici aromatici (IPA: Naftalene, Acenaftilene, 1-metil naftalene, 2-metil naftalene, Acenaftene, Fluorene, Fenantrene, Antracene, Fluorantene, Pirene, Benzo(a)antracene, Crisene, 7,12-dimetil benzo[a]antracene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(a)pirene, Dibenzo(a,h)antracene, Benzo(g,h,i)perilene, Indeno(1,2,3-cd)pirene), bifenili policlorurati (PCB);
- Tipologia B: composti organostannici;

- Tipologia C: analisi microbiologiche: Coliformi (*Escherichia coli*), Enterococchi fecali, Salmonelle, Spore di clostridi solfito riduttori, Stafilococchi;
- Tipologia ECOTOX: saggio con *Acartia tonsa*, saggio con *Paracentrotus lividus* (sviluppo con elutriato) e saggio con *Phaeodactylum tricornutum*.

Tabella 2: riepilogo campioni prelevati per ciascuno strato e tipologia delle analisi condotte sui campioni

Livelli carota (cm)	Sigla strato	TPPT1	TPPT2	TPPT3	TPPT4	TPPT5	TPPT6	Campioni prelevati	Tipologia analisi
0-50	A	X	X	X	X	X	X	6	A+ECOTOX+B+C
50-100	B	X	X		X	X	X	5	A
100-150	C	X				X	X	3	A+ECOTOX+B
150-200	D	X					X	2	A

Di seguito si riportano le metodologie utilizzate per ciascuna attività analitica.

2.2.1 Analisi granulometriche

Per la determinazione delle **caratteristiche granulometriche** dei sedimenti marini si tratta ogni campione (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.

2.2.2 Determinazione della sostanza organica totale

La **sostanza organica totale** (SO) è stata quantificata per calcinazione. I campioni umidi pesati (circa 2 gr) sono stati prima messi in stufa a 105 °C per 24 h fino a peso costante e pesati e successivamente in muffola a 450 °C per almeno 4 h fino a peso costante e ripesati. Le

differenze ponderali tra le varie pesate permettono di calcolare la percentuale di sostanza organica totale.

2.2.3 Determinazione di azoto e fosforo totali e metalli

La determinazione del **fosforo totale** (P) così come quella dei **metalli (Zn, Al, V, Cr tot, Cu, Ni, Hg, Cd, Pb, As)** è stata condotta seguendo il protocollo del metodo US EPA 3052/96 (*hotplate digestion technique*) e del metodo US EPA 6010B/96. Il metodo EPA 3052/96 prevede la digestione totale del sedimento mediante mineralizzazione con miscela di acidi forti, a caldo, in un sistema chiuso a microonde (Mars *Microwave Accelerated Reaction System*, CEM, Modello MARS®), al fine di portare in soluzione gli elementi associati alla matrice. Il contenuto dei metalli è stato poi determinato per spettrometria di emissione atomica mediante plasma induttivamente accoppiato (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer*, ICP-OES; Varian Vista MPX). Per gli elementi fortemente volatili, quali Hg e As, è stato utilizzato anche un generatore di idruri collegato all'ICP-OES. Il contenuto in N, P e Al è stato espresso in %, mentre quello degli altri elementi in mg kg^{-1} s.s.

La determinazione dell'**azoto totale** (N) è avvenuta tramite l'utilizzo di un analizzatore elementare di carbonio e azoto CHN (Thermo-Electron Flash EA 1112). Il campione, dopo essere stato disidratato a 60 °C, è stato macinato e ridotto in polvere. Circa 3-4 mg di campione macinato sono stati pesati direttamente in capsule di stagno della larghezza di 5x9 mm, precedentemente lavate con acetone ed esano; tali capsule sono state, quindi, sottoposte all'analisi mediante analizzatore elementare di carbonio e azoto CHN. Il risultato analitico è stato espresso in %.

2.2.4 Analisi degli IPA

La determinazione degli **idrocarburi policiclici aromatici** (IPA) è stata effettuata secondo metodiche precedentemente descritte (Bocchetti *et al.*, 2008), utilizzando un'aliquota decongelata, omogenea del campione, pari a circa 2-3 g. Al momento della preparazione i campioni sono addizionati con 5 ml di una soluzione di KOH 0.5M in metanolo puro per HPLC, al fine di operare una preliminare estrazione solido-liquido dei campioni; questi sono quindi stati agitati vigorosamente ed in seguito mantenuti in movimento per una notte intera a 4°C. Il completamento dell'estrazione solido-liquido è eseguito mediante microonde a 400W e

55°C per 15 min (*Microwave Digestion and Extraction System Mars-5*, CEM). I campioni sono 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 concentrato a 0,5 mL mediante centrifuga evaporante (Speedvack, Juan), a 45°C per 60-120 min. Infine ai campioni è 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 infine con 1 ml di acetonitrile puro per HPLC. Tale purificazione è effettuata utilizzando un sistema automatico Gilson Aspec GX271.

Il sistema cromatografico utilizzato è costituito da una pompa HPLC per gradiente binario e coppia di detector in fluorescenza e serie di diodi (Agilent Technology, Serie Infinity 1260), capace di ottenere contemporaneamente 4 cromatogrammi in fluorescenza e 5 in ultravioletto, consentendo una maggiore accuratezza della determinazione di ciascun congenere ed un controllo qualitativo degli analiti su più canali. La separazione cromatografica è eseguita mediante equilibri di ripartizione utilizzando una colonna analitica Phenomenex Envirosep PP da 125 mm di lunghezza, 3.2 mm di diametro interno e particelle da 5 µm di diametro, munita di una precolonna da 20 mm di lunghezza e riempita con la stessa fase stazionaria della colonna. L'analisi è condotta mediante gradiente dinamico utilizzando acqua ultrapura e acetonitrile come fasi mobili. Il volume di campione iniettato è pari a 10 µL ed è garantito costante per tutte le analisi utilizzando un apposito autocampionatore. La determinazione qualitativa e quantitativa degli analiti è 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 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, acenaftilene, 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.

2.2.4 Analisi degli idrocarburi totali

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 scongelati ed aliquote pari a circa 3 g (peso umido) sono addizionate con una soluzione di n-esano:acetone (2:1) in un rapporto di 1:3, peso campione : volume di solvente. Dopo 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). In seguito le soluzioni di estrazione sono 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 purificate con tecniche di estrazione in fase solida (SPE) utilizzando resine 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. Tale purificazione è effettuata utilizzando il sistema automatico Gilson Aspec GX271. I campioni eluiti con l'ausilio di soluzioni di acetone ed esano, sono raccolti in appositi tubi in pyrex e quindi posizionati all'interno di un evaporatore centrifugo (SpeedVack Juan RC 1009), dove sono concentrati fino a secchezza, alla temperatura ambiente. Infine, i campioni sono 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 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 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

decongelate 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 riscaldati alla temperatura di 70°C in apposito bagno termostato per almeno 20 minuti, quindi un volume pari a 100 µL è campionato mediante apposita siringa per iniezione di gas ed immediatamente trasferito 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 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.

2.2.6 Analisi dei bifenili policlorurati (PCB) e dei pesticidi organoclorurati

La determinazione di composti organici alogenati, tra cui **policlorobifenili (PCBs)**, **esaclorobenzene (HCB)** e **pesticidi organoclorurati** inclusi nell'elenco EPA-8081 è condotta attraverso tecniche di gascromatografia con detector di massa (GC-MS). Aliquote decongelate ed omogenee pari a circa 3 g (peso umido) sono 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 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 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. Tale purificazione è effettuata utilizzando il sistema automatico Gilson Aspec GX271. I campioni, opportunamente eluiti con l'ausilio di soluzioni di acetone ed esano, sono raccolti in appositi tubi in pyrex e quindi posizionati all'interno di un evaporatore centrifugo (SpeedVack Juan RC 1009), dove sono concentrati fino a secchezza, alla temperatura ambiente. Infine 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 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 µA).

Al fine di garantire l'accuratezza e la precisione delle determinazioni, durante ogni sessione analitica sono 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 (tetracloro m-xylene TCMX).

La stima del recupero degli analiti ricercati è 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 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.

2.2.6 Analisi dei composti organostannici

I **composti organostannici**, specificatamente tributil-stagno (TBT), sono determinati mediante tecniche di cromatografia liquida ad elevate prestazioni (HPLC). I sedimenti sono 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 addizionate con una soluzione di n-esano:acetone (2:1) in un rapporto di 1:3, peso campione : volume di solvente. Dopo 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). In seguito i campioni sono 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 addizionate di soda concentrata (NaOH 10 M) in rapporto 1:1 (v/v) ed i campioni sono 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) 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 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 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% Trietilammina e 0.0015% Morin idrato (pH compreso tra 3.5 e 4.0), al flusso di 1 mL/min. Il Morin idrato viene 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 effettuata confrontando i segnali ottenuti con quelli di soluzioni di standard puri di TBT precedentemente preparati in metanolo puro per HPLC, mentre l'accuratezza, la precisione delle determinazioni e la resa analitica è 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 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.

2.2.7 Analisi microbiologiche

Per le **analisi microbiologiche**, eseguite sui campioni superficiali (strato A), sono stati utilizzati i seguenti protocolli per ciascun indicatore:

- coliformi totali (*Escherichia coli*), la cui concentrazione misurata in MPN/g s.s. è stata determinata con il metodo CNR IRSA 3.2 Q 64 Vol. 1 1983;
- enterococchi fecali, la cui concentrazione misurata in MPN/g s.s. è stata determinata con il metodo CNR IRSA 3.3 Q 64 Vol. 1 1983;
- Salmonella spp., misurati come presenza/assenza sono stati determinati con il metodo CNR IRSA 3.5 Q 64 Vol. 1 1983;
- clostridi (spore di clostridi solfito-riduttori), la cui concentrazione misurata in Ufc/g s.s. è stata determinata con il metodo CNR IRSA 3.4 Q 64 Vol. 1 1983;
- stafilococchi, la cui concentrazione misurata in Ufc/g s.s. è stata determinata con il metodo UNI EN ISO 6888-1: 2004.

2.2.8 Saggi ecotossicologici

I **saggi ecotossicologici** sono stati eseguiti con il crostaceo *Acartia tonsa*, l'alga unicellulare *Phaeodactylum tricornerutum* e il riccio di mare *Paracentrotus lividus*. Gli organismi indicati rispondono ai principali requisiti che ne stabiliscono l'idoneità come specie-test da impiegare in ecotossicologia: ampia diffusione in natura, rilevanza ecologica, adattabilità alle condizioni di laboratorio, breve ciclo vitale, maneggevolezza e sensibilità ai contaminanti (Walsh *et al.*, 1988; Lambertson, 1992; USACE, 1994). Tutti i saggi sono stati eseguiti sull'elutriato.

L'elutriato è una matrice ambientale che 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). La fase solida fornisce informazioni circa quella frazione di contaminanti che per natura chimica, apolarità, solubilità, adsorbimento e grado di complessazione con la sostanza organica, rimane legata alle particelle di sedimento (Onorati e Volpi Ghirardini, 2001). Per la preparazione di tutte le matrici è stata utilizzata acqua di mare sintetica ISO (2006). Gli elutriati sono stati ottenuti miscelando aliquote di sedimento e acqua marina filtrata a 0,45 µm in rapporto 1:4 (peso secco:volume), con successiva agitazione per 1 h a temperatura ambiente e centrifugazione per 20 min a 3500 rpm e a 4 °C. Il sovrantante è stato utilizzato per l'esecuzione dei saggi biologici entro 24 h dalla loro preparazione.

Il saggio con *A. tonsa* 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 ecotossicologici acuti e cronici si utilizzano le uova 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. 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. In tabella 3 viene riportata la scala di tossicità acuta del saggio.

Tabella 3: scala di tossicità acuta di *A. tonsa*.

EC20/EC50	Tossicità
EC20 \geq 90%	ASSENTE/TRASCURABILE
EC20 < 90% e EC50 > 100%	MEDIA
40% \leq EC50 \leq 100%	ALTA
EC50 < 40%	MOLTO ALTA

P. tricornutum Bohlin è un'alga monocellulare appartenente al gruppo delle Bacillariofite, ordine delle Pennales. Il principio del test, di tipo cronico, che impiega tale organismo consiste nell'esporre una coltura algale pura in fase esponenziale per diverse generazioni a concentrazioni note di campione, in condizioni fisico-chimiche standardizzate e con un definito ed omogeneo apporto di nutrienti. Al termine del periodo d'incubazione viene confrontata la crescita algale nel campione con quella del controllo. I saggi biologici sono stati eseguiti adottando il protocollo ISO 10253 (1995). Come terreno di coltura, controllo e diluente è stata impiegata acqua di mare sintetica ISO 10253, arricchita con lo stock di nutrienti del medesimo protocollo e sterilizzata tramite filtrazione su membrana da 0,45 μm . Un'aliquota di sospensione algale proveniente da una coltura pura in fase di crescita esponenziale è stata conteggiata automaticamente tramite Coulter Counter e diluita in acqua marina artificiale, fino ad ottenere una densità di 1000000 cell/ml.

Il saggio biologico è stato organizzato con 6 repliche del controllo e 3 repliche dell'elutriato a concentrazione del 100%, utilizzando piastre monouso sterili a 6 pozzetti (Environment Canada, 1992; Hall *et al.*, 1998). Le diluizioni dei campioni ed i rispettivi controlli sono stati divisi in aliquote di 10 ml ed in ciascuna di esse è stato inoculato un volume di 0,1 ml di sospensione algale, determinando così una densità iniziale di 10000 cell/ml (ISO 10253). Infine 2 ml di campione e di controllo sono stati distribuiti in triplice replica nelle piastre multipozzetto e poste ad incubare per 72 h in camera termostatica a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, con regime di illuminazione continua del tipo *cool white* e con una intensità compresa tra 7000 e 8000 lux (ISO, 2006). La densità algale nel controllo e nei campioni è stata determinata al termine del prefissato periodo. Per quanto concerne l'analisi dei risultati sugli elutriati, è stata determinata la percentuale di inibizione o biostimolazione dello sviluppo algale rispetto al controllo ed espressa come media (\pm deviazione standard) di 3 repliche. La significatività della differenza tra campione e controllo è stata infine calcolata tramite applicazione del test-t di Student. Nei campioni che hanno prodotto effetto stimolante sulla crescita algale è stata calcolata la percentuale di stimolazione rispetto al controllo.

I campioni sono stati considerati tossici quando è stata individuata una variazione significativa rispetto al controllo superiore del 20% (APAT-ICRAM, 2007). I campioni sono stati considerati biostimolanti quando è stato individuato un incremento significativo della crescita algale superiore al 50%. In tabella 4 viene riportata la relativa scala di tossicità.

Tabella 4: scala di tossicità del saggio con *P. tricorutum*

% inibizione	Tossicità
$B \geq -50$	BIOSTIMOLAZIONE
$0 < I < 20$	INIBIZIONE ASSENTE/TRASCURABILE
$20 \leq I \leq 40$	INIBIZIONE MODERATA
$40 < I \leq 100$	INIBIZIONE ALTA

Per il saggio con *P. lividus*, i ricci di mare adulti sono stati raccolti tra Settembre e Maggio (Fenaux, 1968) e mantenuti nei mesi estivi in acquari refrigerati con fotoperiodo controllato, al fine di assicurare la maturità sessuale. 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 0 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, di filtraggio e di refrigerazione (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, per almeno una settimana.

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. Si lascia il beaker a $18 \pm 1^\circ\text{C}$ e si aspettano 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 72 h.

Normalmente gli zigoti si sviluppano e raggiungono lo stadio larvale in 48 h, 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 fissato con 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. 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 5 ed il campione può essere valutato contaminato o non contaminato.

Tabella 5: scala di tossicità per il saggio con *P. lividus*.

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

Per il rame, invece, i valori di EC50 vengono ottenuti utilizzando due metodi statistici differenti: il Trimmed Spearman-Karber (Hemilton *et al.*,1978) e la Probit Analysis (Finney, 1971). Il valore dell'EC50 indica la concentrazione della sostanza di prova (Cu(NO₃)₂ x 3H₂O (1000 mg/l)) che causa una riduzione della fecondazione del 50% rispetto a un controllo negativo.

3 - Risultati

3.1.1 Descrizione macroscopica delle carote

Di seguito vengono riportate per ciascuna carota prelevata (TPPT1-TPPT6) **descrizione macroscopica** e foto (figg. 1- 6):

- TPPT1: colore grigio chiaro, presenza di materiale pelitico nel tratto superiore e di materiale grossolano in quello inferiore.



Figura 1: carota TPPT1

- TPPT2: colore grigio scuro nel tratto superiore con presenza di residui vegetali, forte odore di sostanza organica in decomposizione e di materiale grossolano in quello inferiore che si presenta di colore giallo.



Figura 2: carota TPPT2

- TPPT3: colore grigio con presenza di materiale grossolano e odore di sostanza organica in decomposizione



Figura 3: carota TPPT3

- TPPT4: colore grigio con presenza di materiale grossolano soprattutto nello strato inferiore, presenza di residui di origine vegetale



Figura 4: carota TPPT4

- TPPT5: colore grigio, con componente prevalentemente pelitica, presenza di residui di origine vegetale e odore di sostanza organica in decomposizione



Figura 5: carota TPPT5

- TPPT6: colore grigio, presenza di materiale grossolano, forte presenza di residui di origine vegetale e animale, odore di sostanza organica in decomposizione



Figura 6: carota TPPT6

3.1.2 Analisi granulometriche

In tabella 6 vengono riportati i risultati relativi all'analisi granulometrica dei campioni di sedimento analizzati, suddivisi nelle tre classi granulometriche principali (ghiaie, sabbie, peliti).

Le elaborazioni di dettaglio vengono riportate nelle schede in Appendice.

Tabella 6: classi granulometriche principali (%)

(%)							
	GHIAIE	SABBIE					PELITI
Campione	2000 µm	1000µm	500µm	250µm	125µm	63µm	<63µm
TP PT1 A	20,22	8,82	10,54	21,29	19,57	6,02	13,55
TP PT1 B	0,00	0,00	2,39	26,32	39,71	26,32	5,26
TP PT1 C	0,00	0,48	1,91	22,97	37,80	27,75	9,09
TP PT1 D	0,00	0,00	0,00	20,11	41,38	29,89	8,62
TP PT2 A	23,64	11,35	15,60	20,09	11,35	4,96	13,00
TP PT2 B	4,00	10,00	22,50	35,00	14,50	9,00	5,00
TP PT3 A	52,26	5,94	5,94	15,91	15,20	4,28	0,48
TP PT4 A	29,52	7,71	10,11	17,55	14,36	4,52	16,22
TP PT4 B	38,10	6,35	6,58	12,70	6,80	1,81	27,66
TP PT5 A	18,85	10,38	14,23	20,00	10,38	3,85	22,31
TP PT5 B	12,06	6,67	9,84	19,68	18,41	7,30	26,03
TP PT5 C	6,42	5,50	9,79	17,74	16,21	8,87	35,47
TP PT6 A	17,23	9,40	15,14	23,50	19,32	7,05	8,36
TP PT6 B	18,67	9,33	12,00	22,33	16,00	3,33	18,33
TP PT6 C	18,99	9,50	13,69	22,63	17,32	2,79	15,08
TP PT6 D	5,80	6,91	13,81	32,87	20,99	4,42	15,19

3.2 Analisi chimiche

I risultati relativi alle analisi chimiche condotte sono stati confrontati con i livelli soglia (LCL e LCB) riportati per alcune sostanze chimiche negli Allegati tecnici alla proposta di Decreto del Ministro dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (tabella 7).

Per quelle sostanze che non vengono indicate all’articolo 109, sono state prese in considerazione:

- i valori dei LCB e LCL riportati nel manuale APAT-ICRAM (2007);
- le concentrazioni limite accettabili proposte per ogni parametro dal D.Lgs. 152/06 relativi alla matrice suolo e sottosuolo sia destinato ad uso verde pubblico residenziale (colonna A) sia inerenti a siti ad uso commerciale e industriale (colonna B).

Nelle tabelle che riportano i risultati per ciascun parametro analizzato sono stati evidenziati con un colore i campioni che hanno superato i limiti normativi di riferimento, secondo i criteri riportati in tabella 8.

Tabella 7: Livelli Chimici Limite (LCL) e Livelli Chimici di Base (LCB)

PARAMETRO	LCB		LCL
	contenuto di pelite < 10%	contenuto di pelite > 10%	
Elementi in tracce	[mg kg⁻¹] p.s.	[mg kg⁻¹] p.s.	[mg kg⁻¹] p.s.
Arsenico	17	25	32
Cadmio	0,20	0,35	0,80
Cromo	50	100	360
Rame	15	40	52
Mercurio	0,20	0,40	0,80
Nichel	40	70	75
Piombo	25	40	70
Zinco	50	100	170
Contaminanti organici	[µg kg⁻¹] p.s.		[µg kg⁻¹] p.s.
Sn organico	5 ⁽¹⁾		72 ⁽²⁾
Σ PCB(3)	8		189
Σ DDD(4)	1,2		7,8
Σ DDE(4)	2,1		3,7
Σ DDT(4)	1,2		4,8
Clordano	2,3		4,8
Dieldrin	0,7		4,3
Endrin	2,7		62
γ-HCH (Lindano)	0,3		1,0
Eptacloro epossido	0,6		2,7
Σ IPA(5)	900		4000
Antracene	47		245
Benzo[a]antracene	75		693
Benzo[a]pirene	80		763
Crisene	108		846
Fenantrene	87		544
Fluorene	21		144
Fluorantene	113		1494
Naftalene	35		391
Pirene	153		1398

Tabella 8: colorazione relativa al superamento dei limiti normativi di riferimento

	> LCB
	> LCL
	> Col A
	> Col B

3.2.1 Determinazione di azoto e fosforo totali, sostanza organica totale e metalli

In tabella 9 vengono riportati i risultati relativi alla determinazione di azoto e fosforo totali, sostanza organica totale e metalli (Al, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn, Hg e As).

Tabella 9: risultati relativi alla determinazione di azoto (N) e fosforo (P) totali, sostanza organica totale (SO) e dei metalli analizzati

Sigla campione	%				mg kg ⁻¹ s.s.								
	P	N	SO	Al	Cd	Cr tot	Cu	Ni	Pb	V	Zn	Hg	As
TPPT1A	0,018	0,060	2,446	0,848	0,194	11,636	15,773	22,002	10,842	22,025	36,981	0,104	2,539
TPPT1B	0,023	0,024	0,974	1,679	0,688	20,780	13,877	30,775	13,070	30,255	54,564	0,053	3,730
TPPT1C	0,018	0,022	1,565	1,472	0,590	17,529	10,415	24,527	12,190	34,012	41,333	0,073	2,459
TPPT1D	0,007	0,081	0,427	1,061	0,162	9,453	2,415	21,024	3,861	18,876	20,418	0,054	4,148
TPPT2A	0,019	0,051	3,251	1,423	0,169	6,262	8,269	20,022	9,736	14,584	27,713	0,033	2,291
TPPT2B	0,017	0,030	0,972	1,459	0,219	25,907	6,417	27,026	9,249	44,906	31,15	0,011	3,911
TPPT3A	0,008	0,011	0,442	0,547	0,127	4,933	5,805	21,228	4,662	10,133	25,419	0,122	3,159
TPPT4A	0,012	0,085	3,854	1,655	0,242	6,851	6,127	31,388	8,646	35,010	21,516	0,113	7,499
TPPT4B	0,018	0,032	0,857	1,307	0,581	9,664	13,742	23,703	7,436	22,757	57,319	0,164	5,205
TPPT5A	0,011	0,072	4,972	6,12	0,428	26,118	6,547	26,013	11,427	27,229	57,279	0,248	5,973
TPPT5B	0,012	0,068	3,333	2,073	0,251	18,506	6,099	25,771	9,298	38,502	34,832	0,482	3,935
TPPT5C	0,017	0,089	2,778	0,749	0,350	26,940	8,381	19,236	11,085	42,627	87,841	0,340	4,779
TPPT6A	0,018	0,085	4,543	0,469	0,123	14,196	15,755	12,008	11,034	19,941	59,628	0,297	3,315
TPPT6B	0,013	0,093	3,679	0,636	0,108	11,804	7,556	9,245	7,179	31,314	36,413	0,255	2,667
TPPT6C	0,007	0,067	3,347	0,791	0,073	6,001	6,259	9,607	4,383	17,786	19,073	0,136	2,826
TPPT6D	0,011	0,079	8,407	1,042	0,120	9,514	6,645	9,953	3,152	51,198	20,223	0,083	2,416

La sostanza organica (SO) nei campioni di sedimento provenienti dall'area dell'approdo turistico Marina di S. Francesco nel porto di Trapani ha mostrato un valore minimo di 0.427% (campione TPPT1D) e un massimo di 8.407% (campione TPPT6D). In generale, le carote con un maggior tenore in sostanza organica sono state le numero 5 e 6.

I dati relativi all'analisi di azoto (N) e fosforo (P) nei sedimenti oggetto di questo studio hanno mostrato una concentrazione maggiore del primo rispetto al secondo, con una media rispettivamente di 0.059% e 0.014%. I livelli di P sono in tutti i campioni piuttosto omogenei tra di loro con un minimo di 0.007% nel campione TPPT1A e un massimo di 0.023% nel campione TPPT1B. L'N mostra livelli leggermente maggiori nei campioni provenienti dalle carote 5 e 6 (massimo di 0.093% nel campione TPPT6B), così come riscontrato per la sostanza organica totale. L'azoto, il fosforo e la materia organica totale non presentano valori soglia di riferimento nel D.Lgs. 152/06 né nel Manuale ICRAM-APAT (2007).

La concentrazione dei metalli nei sedimenti marini è in parte costitutiva, in funzione delle caratteristiche mineralogiche-geochimiche, e in parte dovuta ad un contributo di origine antropica. I sedimenti marini costituiscono il principale deposito per i metalli pesanti nell'ambiente acquatico. Al variare delle condizioni ambientali, i sedimenti possono liberare i composti adsorbiti, specie in aree fortemente inquinate.

3.2.2 Analisi degli IPA

In tabella 10 vengono riportati i risultati delle analisi di tutti gli IPA analizzati per ciascun campione.

Tabella 10: risultati delle analisi degli IPA sui campioni di sedimento

IPA (ng/g ps)	TPPT 1A	TPPT 1B	TPPT 1C	TPPT 1D	TPPT 2A	TPPT 2B	TPPT 3A	TPPT 4A	TPPT 4B	TPPT 5A	TPPT 5B	TPPT 5C	TPPT 6A	TPPT 6B	TPPT 6C	TPPT 6D
Naftalene	17,37	8,95	8,37	11,64	18,03	8,57	8,33	2,75	2,55	< 0,05	4,89	4,91	18,87	16,76	3,24	19,30
Acenaftilene	0,83	0,51	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	0,80	< 0,50	< 0,50	0,64	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50
1Me-naftalene	< 0,05	0,97	0,74	1,68	< 0,05	0,88	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,73	< 0,05	< 0,05	3,90	< 0,05	2,35
2Me-naftalene	< 0,05	1,80	1,62	1,77	< 0,05	1,44	2,11	< 0,05	< 0,05	< 0,05	3,54	< 0,05	< 0,05	1,84	0,85	10,48
Acenaftene	1,10	0,26	0,26	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	16,96	9,55	25,00	5,59	6,55	0,29	1,71	5,75	< 0,01
Fluorene	16,95	10,30	8,43	3,62	11,68	10,09	3,82	< 0,01	1,09	2,90	25,43	2,46	9,49	16,83	0,97	22,41
Fenantrene	< 0,02	0,69	< 0,02	7,64	< 0,02	2,87	1,63	2,23	1,93	1,69	2,77	5,30	< 0,02	2,60	2,14	< 0,02
Antracene	0,79	0,03	0,02	0,04	0,25	0,04	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,04	0,19	< 0,01	2,42
Fluorantene	3,01	0,21	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,07	1,25	0,63	0,25	0,64	3,75	13,38	0,36	0,84	0,14	3,72
Pirene	2,86	0,38	0,32	< 0,02	0,56	1,76	0,55	< 0,02	< 0,02	0,04	< 0,02	0,05	0,84	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Benzo(a)antracene	1,44	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,15	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,09	< 0,03	0,28	< 0,03	< 0,03	0,12
Crisene	0,14	0,04	0,09	0,02	0,04	0,42	0,05	< 0,01	0,08	0,12	0,04	< 0,01	0,23	0,09	< 0,01	< 0,01
712DMBA	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,94	< 0,01	1,32	1,37	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo(b)fluorantene	1,95	0,09	0,09	< 0,02	< 0,02	0,08	0,08	0,04	0,08	0,05	0,09	0,29	0,23	0,10	0,02	0,08
Benzo(k)fluorantene	1,47	0,12	0,07	0,07	0,19	0,05	0,07	0,08	0,06	0,10	0,03	0,06	0,07	0,13	0,06	0,22
Benzo(a)pirene	1,02	0,02	0,02	< 0,01	0,08	0,02	0,02	0,04	< 0,01	0,31	0,19	0,18	0,18	0,02	0,03	< 0,01
Dibenzo(ah)antracene	0,38	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,34	0,38	0,58	0,25	0,23	< 0,01	< 0,01	0,21	0,36
Benzo(ghi)perilene	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Indeno(123cd)pirene	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,14	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
IPA basso Peso Mol.	22,67	14,78	11,07	14,75	11,92	15,38	9,61	19,83	12,82	30,86	41,81	27,69	10,18	27,91	9,84	41,38
IPA alto Peso Mol.	9,25	0,67	0,60	0,10	1,04	2,33	0,90	0,49	0,60	3,14	0,69	2,13	3,21	0,34	0,32	0,78
IPA Totali	31,92	15,44	11,67	14,86	12,97	17,72	10,51	20,32	13,42	34,00	42,50	29,82	13,39	28,25	10,16	42,16

3.2.3 Analisi degli idrocarburi totali

In tabella 11 vengono riportati i risultati delle analisi degli idrocarburi totali analizzati per ciascun campione.

Tabella 11: risultati relativi alla determinazione degli idrocarburi totali nei campioni di sedimento analizzati.

	TPPT 1A	TPPT 1B	TPPT 1C	TPPT 1D	TPPT 2A	TPPT 2B	TPPT 3A	TPPT 4A	TPPT 4B	TPPT 5A	TPPT 5B	TPPT 5C	TPPT 6A	TPPT 6B	TPPT 6C	TPPT 6D
Id. volatili (C6-C10) (ng/g ps)	37,30	< 5.0	10,73	11,83	14,22	6,05	< 5.0	14,58	26,61	18,42	< 5.0	48,77	9,92	< 5.0	< 5.0	< 5.0
Id. alifatici semivolatili e non volatili (C10-C40) (µg/g ps)																
>C10-C12	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
>C12-C14	0,03	0,02	0,07	0,03	0,08	< 0.01	0,17	0,15	0,05	0,10	0,04	0,04	0,04	0,10	0,05	< 0.01
>C14-C16	1,36	1,18	1,69	1,45	1,91	0,69	2,06	2,37	1,37	2,05	2,54	2,04	2,07	1,99	2,05	1,68
>C16-C18	6,45	4,39	6,26	6,24	9,75	2,71	7,20	7,61	4,80	9,22	8,73	8,83	7,31	6,33	8,50	6,43
>C18-C20	6,14	4,10	5,29	3,97	14,64	1,91	5,43	9,75	4,33	6,53	4,53	8,37	4,47	5,62	5,08	4,22
>C20-C22	1,93	0,44	0,65	0,56	0,93	0,19	0,53	6,00	0,63	0,60	0,75	1,25	0,92	0,57	0,68	0,38
>C22-C24	1,08	0,39	0,39	0,46	0,45	0,12	0,40	7,06	0,36	0,54	0,60	1,10	1,64	0,64	0,63	0,50
>C24-C26	0,84	0,51	0,41	1,43	0,39	0,13	0,38	1,02	0,30	0,54	0,54	0,98	0,72	0,56	0,54	0,64
>C26-C28	0,51	0,59	0,40	0,83	0,40	0,04	0,33	0,34	0,09	0,29	0,46	0,95	0,45	0,37	0,37	0,61
>C28-C30	0,58	0,60	0,17	0,20	0,12	0,03	0,33	0,25	0,10	0,19	0,28	0,75	0,31	0,20	0,20	0,64
>C30-C32	0,51	0,37	2,21	0,12	0,18	1,27	0,27	0,49	0,11	0,22	0,29	0,58	0,29	0,29	0,18	0,49
>C32-C34	0,34	2,16	0,34	n.d.	2,30	0,30	1,88	2,63	n.d.	0,06	0,08	0,20	0,44	0,15	n.d.	0,11
>C34-C36	2,24	0,50	n.d.	1,89	0,56	n.d.	0,46	0,47	1,49	2,62	3,32	2,99	2,68	2,12	2,96	2,45
>C36-C38	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0,32	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0,47	0,62	0,54	0,63	0,42	0,55	0,50	0,58
>C38-C40	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Alifatici Totali (C10-C40)	22,01	15,25	17,87	17,49	31,73	7,39	19,43	38,14	14,09	23,60	22,72	28,72	21,74	19,48	21,72	18,73

3.2.4 Analisi dei pesticidi organoclorurati

In tabella 12 vengono riportati i risultati delle analisi dei pesticidi organoclorurati analizzati per ciascun campione.

Tabella 12: risultati relativi ai alla determinazione dei pesticidi organoclorurati (OCPs) nei campioni di sedimento analizzati.

OCPs (ng/g ps) (EPA8081, HCB, DCB, CPs)	TPPT 1A	TPPT 1B	TPPT 1C	TPPT 1D	TPPT 2A	TPPT 2B	TPPT 3A	TPPT 4A	TPPT 4B	TPPT 5A	TPPT 5B	TPPT 5C	TPPT 6A	TPPT 6B	TPPT 6C	TPPT 6D
2,4 DCP	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	6,25	< 0.5	< 0.5	14,01
2,4,6 TCP	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	11,11	< 0.5	< 0.5	32,91
PCP	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
4,4'-DDD	< 0.5	< 0.5	< 0.5	0,48	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
4,4'-DDE	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
4,4'-DDT	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
a-Clordano	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
g-Clordano	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
a-Lindano	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
b-Lindano	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
d-Lindano	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
g-Lindano	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Aldrina	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Dieldrina	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Diclorobenzidina	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endosulfano I	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endosulfano II	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endosulfano sulf	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endrina	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endrina hal	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Endrina ket	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
HCB	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Eptacloro	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Eptacloro epox	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Metossicloro	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	0,65	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	0,68	< 0.5	< 0.5	< 0.5

PCB180	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
PCB182	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
PCB187	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
PCB192	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
PCB195	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
PCB206	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
PCB209 (DCBP)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
PCBs Totali	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5

3.2.6. Analisi dei composti organostannici

In tabella 14 vengono riportati i risultati delle analisi dei composti organostannici (TBT) analizzati per ciascun campione.

Tabella 14: risultati relativi alla determinazione dei composti organostannici nei campioni di sedimento analizzati.

TBT (ng/g ps Sn)	TPPT 1A	TPPT 1C	TPPT 2A	TPPT 3A	TPPT 4A	TPPT 5A	TPPT 5C	TPPT 6A	TPPT 6C
TBT	< 0.2	< 0.2	53,65	< 0.2	71,12	19,59	< 0.2	14,00	< 0.2

3.3 *Analisi microbiologiche*

Per quanto riguarda le analisi microbiologiche, su tutti i campioni superficiali delle 6 carote prelevate sono stati analizzati Coliformi (*Escherichia coli*), Enterococchi fecali, Salmonella spp, Spore di clostridi solfito riduttori e Stafilococchi. In tabella 15 sono riportati i risultati delle attività microbiologiche. I Coliformi, gli Enterococchi e la Salmonella spp non hanno mai mostrato valori al di sopra del limite di rilevabilità del metodo (<1 MPN g⁻¹ s.s.), e ciò permette di escludere una contaminazione fecale recente. E' stata riscontrata, invece, una leggera contaminazione fecale remota per la presenza di spore di clostridi solfito-riducenti. La presenza di stafilococchi è comprensibile per il fatto che, pur non essendo sporigeni, mostrano una notevole resistenza a condizioni ambientali sfavorevoli e solitamente, così come ritrovato nei sedimenti dell'area indagata, *Staphylococcus* spp. è sempre predominante sugli altri batteri.

A tutt'oggi non esistono in Italia riferimenti normativi né linee guida indicative per quanto riguarda i valori soglia per i parametri microbiologici.

Tabella 15: concentrazione di tutte le variabili microbiologiche analizzate nei campioni.

Campione	Coliformi <i>E. coli</i>	Enterococchi fecali	Salmonella spp	Spore di clostridi solfitoriduttore	Stafilococchi
	MPN g ⁻¹ s.s.		Pres-Assen	Ufc g ⁻¹ s.s.	Ufc g ⁻¹
TPPT1A	<1	<1	<1	50	90
TPPT2A	<1	<1	<1	60	50
TPPT3A	<1	<1	<1	20	<1
TPPT4A	<1	<1	<1	<1	10
TPPT5A	<1	<1	<1	10	50
TPPT6A	<1	<1	<1	150	20

3.4 Saggi ecotossicologici

Nel saggio con *P. tricornutum* i campioni analizzati hanno mostrato tossicità assente o trascurabile (tabella 16).

Tabella 16: risultati del saggio ecotossicologico con *P. tricornutum*.

Campioni	Media	st dev	U	% inibizione crescita
CONTROLLO	1006200	30547	0,063101648	0
TPPT 1A	1067550	88883	0,063923668	-1
TPPT 2A	893850	50275	0,061457229	3
TPPT 3A	986700	63640	0,062829841	0
TPPT 4A	943500	49639	0,06220804	1
TPPT 5A	789150	147856	0,059726929	5
TPPT 6A	821700	11031	0,060288304	4
TPPT 1C	956700	38184	0,062401005	1
TPPT 5C	838050	4031	0,060561948	4
TPPT 6C	897300	23759	0,061510733	3

Anche il saggio con *A. tonsa* ha dato un risultato di tossicità assente/trascurabile (tabella 17).

Tabella 17: risultati del saggio con *A. tonsa*.

Campioni	EC20/EC50	Tossicità
TPPT 1A	EC20≥90	Assente/trascurabile
TPPT 2A	EC20≥90	Assente/trascurabile
TPPT 3A	EC20≥90	Assente/trascurabile
TPPT 4A	EC20≥90	Assente/trascurabile
TPPT 5A	EC20≥90	Assente/trascurabile
TPPT 6A	EC20≥90	Assente/trascurabile
TPPT 1C	EC20≥90	Assente/trascurabile
TPPT 5C	EC20≥90	Assente/trascurabile
TPPT 6C	EC20≥90	Assente/trascurabile

In tabella 18 sono riportati i risultati del test di sviluppo con *P. lividus* sui campioni di sedimento analizzati che hanno mostrato tossicità assente, ad eccezione del campione TPPT5A che ha evidenziato tossicità media.

Tabella 18: risultati analisi del saggio di sviluppo con *P. lividus*.

CODICE CAMPIONE	CONCENTRAZIONE	%PLUTEI NORMOFORMATI		Media NORMOFORMATI	Media NON NORMOF.	Dev.Stan	Abbott	EC20/EC50	Giudizio
		I° replica	II° replica						
SW	-	83	86	85	16	2,12	0		
TPPT 2A	100	85	83	84	16	1,41	14	EC20>90	TOX ASSENTE
	50	83	89	86	14	4,24	12		
	25	90	88	89	11	1,41	9		
TPPT 5C	100	81	80	81	20	0,71	18	EC20>90	TOX ASSENTE
	50	83	85	84	16	1,41	14		
	25	90	85	88	13	3,54	11		
TPPT 5A	100	47	40	44	57	4,95	56	EC50>100 EC20<90	TOX MEDIA
	50	74	77	76	25	2,12	23		
	25	85	80	83	18	3,54	16		
TPPT 6A	100	89	88	89	12	0,71	10	EC20>90	TOX ASSENTE
	50	85	85	85	15	0,00	13		
	25	87	80	84	17	4,95	15		
TPPT 6C	100	84	83	84	17	0,71	15	EC20>90	TOX ASSENTE
	50	82	80	81	19	1,41	17		
	25	88	91	90	11	2,12	9		
TPPT 3A	100	85	88	87	14	2,12	12	EC20>90	TOX ASSENTE
	50	86	82	84	16	2,83	14		
	25	82	90	86	14	5,66	12		
TPPT 4A	100	81	85	83	17	2,83	15	EC20>90	TOX ASSENTE
	50	88	79	84	17	6,36	15		
	25	91	84	88	13	4,95	11		
TPPT 1C	100	90	88	89	11	1,41	9	EC20>90	TOX ASSENTE
	50	88	84	86	14	2,83	12		
	25	87	83	85	15	2,83	13		
TPPT 1_A	100	86	80	83	17	4,24	15	EC20>90	TOX ASSENTE
	50	83	78	81	20	3,54	18		
	25	82	91	87	14	6,36	12		

4 - Discussioni

Le concentrazioni di tutti i metalli analizzati (Zn, Al, V, Cr tot, Cu, Ni, Hg, Cd, Pb, As) nei campioni di sedimento prelevati sono stati confrontati con i valori LCB (Livello Chimico di Base) e LCL (Livello Chimico Limite) di riferimento per i sedimenti marini, in modo da poter meglio definirne la qualità. I Livelli Chimici di Base variano a seconda della concentrazione di pelite riscontrata nei campioni.

Le concentrazioni dei metalli nei campioni sono risultate generalmente al di sotto degli LCB e LCL. Soltanto il Cd, lo Zn, il Hg e il Cu hanno superato in alcuni casi il livello chimico di base. Il Cd supera il LCB per tre campioni con contenuto di pelite inferiore al 10% (TPPT1B, TPPT1C, TPPT2B) e per tre contenenti pelite superiore al 10 % (TPPT4B, TPPT5A, TPPT5C). Lo Zn supera il LCB in due campioni con contenuto di pelite inferiore al 10 % (TPPT1B e TPPT6A). Anche il Hg ha mostrato un superamento molto contenuto del valore LCB in due campioni, il TPPT5B e il TPPT6A, rispettivamente con un contenuto di pelite superiore ed inferiore al 10%. Infine il Cu ha mostrato un superamento minimo per uno solo dei campioni analizzati, con un contenuto di pelite inferiore al 10 % (TPPT6A).

Per il V, di cui viene fissato un livello soglia nel D. Lgs. 152/06, non si è registrato alcun superamento in tutti i campioni analizzati.

L'analisi stratigrafica non ha evidenziato un andamento univoco nella concentrazione dei metalli.

Per quanto riguarda i composti organici analizzati solo pochi composti hanno superato i valori LCB o LCL. In particolare per quanto riguarda gli IPA, l'Acenafteone ha mostrato il superamento del LCB riportato nel manuale APAT-ICRAM (2007) per tre campioni (TPPT4A, TPPT4B, TPPT5A) e il Fluorene per due campioni (TPPT5B, TPPT6D). Tra i pesticidi organoclorurati il 2,4,6 TCP ha superato i livelli soglia della colonna A (D.Lg. 152/06) in due campioni: TPPT6A e TPPT6D (dati puntiformi segno di una contaminazione piuttosto circoscritta). Infine, i valori di TBT rilevati hanno superato il valore LCB riportato nel manuale APAT-ICRAM (2007) nei campioni TPPT2A, TPPT4A, TPPT5A e TPPT6A.

Sulla base delle risultanze dei saggi ecotossicologici, la tossicità dei campioni viene classificata secondo i criteri dello schema, estratto dalla tabella 1.5 degli Allegati tecnici al *Decreto Dragaggi* e riportato in tabella 19 in riferimento alle specie target saggiate.

Tabella 19: classificazione ecotossicologica dei campioni secondo il Decreto Dragaggi.

SPECIE	COLONNA A Tossicità assente o trascurabile	COLONNA B Tossicità media	COLONNA C Tossicità alta	COLONNA D Tossicità molto alta
<i>Pheodactylum tricornutum</i>	EC20 ≥ 90%	EC20 < 90% e EC50 > 100%	40% ≤ EC50 < 100%	EC50 < 40%
<i>Acartia tonsa</i>	EC20 ≥ 90%	EC20 < 90% e EC50 > 100%	40 ≤ EC50 < 100%	EC50 < 40%
<i>Paracentrotus lividus</i> (sviluppo)	EC20 ≥ 90%	EC20 < 90% e EC50 > 100%	40 ≤ EC50 < 100%	EC50 < 40%

In base allo schema sopraindicato tutti i campioni sono stati classificati in colonna A, ad eccezione del TPPT5A che ha mostrato tossicità media nel saggio di sviluppo con *P. lividus* (colonna B).

5 – Individuazione di ipotesi di gestione

L'individuazione della classe di qualità dei materiali e, quindi, dell'ideale ipotesi di gestione del materiale dragato, viene eseguita sulla base dei risultati delle analisi chimiche e della classificazione ecotossicologica secondo i criteri indicati nella tabella 1.6 del *Decreto Dragaggi*.

Sulla base dello schema riportato in tabella 20, vengono riportate le elaborazioni relative alle valutazioni chimiche ed ecotossicologiche dei sedimenti analizzati, indicative delle classi di qualità dei materiali (tabella 21).

Tabella 20: individuazione della classe di qualità dei materiali.

CLASSIFICAZIONE CHIMICA	CLASSIFICAZIONE ECOTOSSICOLOGICA		CLASSE DI QUALITÀ DEL MATERIALE
	COLONNA	TOSSICITÀ ELUTRIATO	
≤ LCB (Tab. 1.4 <i>Decreto Dragaggi</i>)	A	n.c.	A1 ⁽¹⁾
	A	n.c.	A2 ⁽²⁾
	B	n.c.	
	C	assente	B1
	C	≥ colonna C (Tab. 1.5)	B2
	D	assente	
	D	≥ colonna D (Tab. 1.5)	C1
compresa tra LCB e LCL (Tab. 1.4 <i>Decreto Dragaggi</i>)	A	n.c.	A2
	B	assente	B1
	B	= colonna B (Tab. 1.5)	B2
	C	n.c.	
	D	assente	
	D	= colonna D (Tab. 1.5)	C1
≥ LCL (Tab. 1.4 <i>Decreto Dragaggi</i>)	A o B	n.c.	B2
	C	assente	C1
	C	= colonna C (Tab. 1.5)	C2
	D	n.c.	

Tabella 21: classificazione qualità dei materiali

Carota	PROF.TA' (Cm)	TPPT 1					
		P.liv	P.tr	A.t	CLASSIFICAZIONE ECOTOX	CLASSIFICAZIONE CHIMICA	CLASSE QUALITA' MATERIALE
	Mare						
Livello A	0-50						A2
Livello B	50-100					Cd, Zn	
Livello C	100-150					Cd	A2
Livello D	150-200						

TPPT 2					
P.liv	P.tr	A.t	CLASSIFICAZIONE ECOTOX	CLASSIFICAZIONE CHIMICA	CLASSE QUALITA' MATERIALE
				TBT	A2
				Cd	

Carota	PROF.TA' (Cm)	TPPT 3					
		P.liv	P.tr	A.t	CLASSIFICAZIONE ECOTOX	CLASSIFICAZIONE CHIMICA	CLASSE QUALITA' MATERIALE
	Mare						
Livello A	0-50						A1
Livello B	50-100						
Livello C	100-150						
Livello D	150-200						

TPPT 4					
P.liv	P.tr	A.t	CLASSIFICAZIONE ECOTOX	CLASSIFICAZIONE CHIMICA	CLASSE QUALITA' MATERIALE
				TBT	A2
				Cd	

Carota	PROF.TA' (Cm)	TPPT 5					
		P.liv	P.tr	A.t	CLASSIFICAZIONE ECOTOX	CLASSIFICAZIONE CHIMICA	CLASSE QUALITA' MATERIALE
	Mare						
Livello A	0-50					Cd, TBT	B2
Livello B	50-100					Hg, Fluorene	
Livello C	100-150					Cd	B1
Livello D	150-200						

TPPT 6						
P.liv	P.tr	A.t	CLASSIFICAZIONE ECOTOX	CLASSIFICAZIONE CHIMICA	CLASSE QUALITA' MATERIALE	
				Cu, Zn, Hg, TBT	A2	
					A2	
				Fluorene; 2,4,6TCP*		

* > Col. A All.V D.Lgs 152/99

In conclusione, come evidenziato sinteticamente nella tabella 22 in cui sono elencate le opzioni di gestione dei materiali in ordine di priorità di utilizzo, buona parte dei materiali, quelli che sono stati classificati come sedimenti di classe A1 e A2, possono andare ad immersione a mare; la totalità dei sedimenti inoltre può essere impiegata in ambienti posti in aree litoranee emerse opportunamente conterminati, presentando generalmente valori chimici inferiori a quelli riportati alla *Colonna A dell'Allegato V Parte Quarta D. Lgs 152/06* ed anche in considerazione della alta percentuale di frazione sabbiosa presente.

Questa seconda ipotesi deve essere comunque confermata dagli organi amministrativi territorialmente competenti.

Tabella 22: Classi di qualità dei materiali e relative opzioni di gestione

CLASSE	OPZIONI DI GESTIONE
A1 (sabbie, pelite <10%)	<ol style="list-style-type: none"> 1. ripascimento della spiaggia emersa; 2. ricostruzione di strutture naturali in ambito marino costiero comprese le deposizioni finalizzate al ripristino della spiaggia sommersa; 3. riempimenti di banchine e terrapieni in ambito portuale; 4. riutilizzi a terra; 5. spostamento in ambiente sommerso; 6. deposizione in bacini di contenimento; 7. immersione in aree marine non costiere.
A2	<ol style="list-style-type: none"> 1. 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. 2. riempimenti di banchine e terrapieni in ambito portuale; 3. riutilizzi a terra; 4. spostamento in ambiente sommerso; 5. deposizione in bacini di contenimento; 6. immersione in aree marine non costiere.
B1	<ol style="list-style-type: none"> 1. riutilizzi a terra; 2. spostamento in ambiente sommerso; 3. 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	<ol style="list-style-type: none"> 1. riutilizzi a terra; 2. deposizione all'interno di bacini di contenimento che assicurino il trattenimento di tutte le frazioni granulometriche dei materiali sugli argini laterali e sul fondo; 3. smaltimento presso discarica a terra.
C1	<ol style="list-style-type: none"> 1. rimozione in sicurezza che limiti l'eventuale diffusione della contaminazione e operazioni di recupero; 2. rimozione in sicurezza e deposizione in bacini di contenimento che assicurino il trattenimento di tutte le frazioni granulometriche dei materiali sugli argini laterali e sul fondo; 3. rimozione in sicurezza e smaltimento alternativo.
C2	materiale la cui rimozione e gestione deve essere sottoposta a procedure di particolare cautela ambientale.

6 - Bibliografia

APAT-ICRAM, 2007. Manuale per la movimentazione dei fondali marini, 67 pp

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.

Environment Canada, 1992. Biological test method: growth inhibition test using the freshwater alga *Selenastrum capricornutum*, Environmental Protection Conservation and Protection Environment Canada, Report EPS 1/RM/25, 64 pp.

Fenaux L., 1968. Maturation des gonade set cycle saisonnier des larves chez *A. lixula*, *P. lividus* et *P. microturberculatus* (echinides) à Villefranche-Sur-Mer. *Vie Milieu* 13: 1-52.

Gorbi G., Sei S., Invidia M., Bettoni F., 2006. Utilizzo degli stadi uovo/nauplio in test tossicologici con *Acartia tonsa*: proposta di una nuova metodologia di saggio. *Biol. Mar. Medit.*, 13 (1): 1081-1084.

Hall J.A., Golding L.A., 1998. Standard methods for whole effluent toxicity testing: development and application, Report no. MFE80205, NIWA report for the Ministry for the Environment, Wellington, New Zealand.

Hamilton M.A., Russo R.C., Thurston RV, 1978. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. *Environmental Science and Technology* 12: 14–720.

ISO 10253, 2006. Water quality - Marine algal growth inhibition test with *Skeletonema costatum* and *Phaeodactylum tricornutum*. CEN: 12 pp.

Lambertson J.O., De Witt T.H., Swartz R.C. 1992. Assessment of sediment toxicity to marine benthos, In: Burton G.A. Jr (ed), *Sediment Toxicity Assessment* Lewis Publ., pp. 183-211.

Onorati F., Volpi Ghirardini A., 2001. Informazioni fornite dalle diverse matrici da testare con i saggi biologici: applicabilità di *Vibrio fischeri*. Biol. Mar. Medit., 8(2): 31-40

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. Valutazione della tossicità di prodotti disperdenti: applicazione della metodologia di saggio sugli stadi uovo/nauplio del copepode *Acartia tonsa*. Biol. Mar. Medit. 13 (1): 1112-1115.

USACE, 1991. Evaluation of dredged material proposed for ocean disposal – Testing manual. US.EPA-503-8-90/002, 219 pp.

U.S. EPA/ USACE, 1994. Evaluation of dredged material proposed for discharge in waters of the U.S. Testing manual (Draft), Washington DC. EPA-823-B-94-002.

Walsh G.E. 1988. Principles of toxicity testing with marine unicellular algae. Environmental Toxicology and Chemistry 7(12): 979-987.

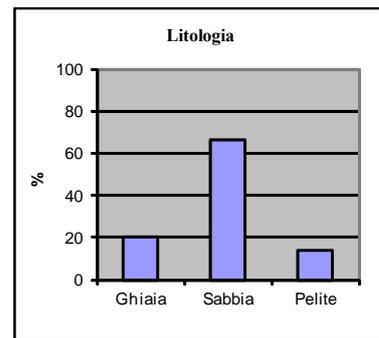
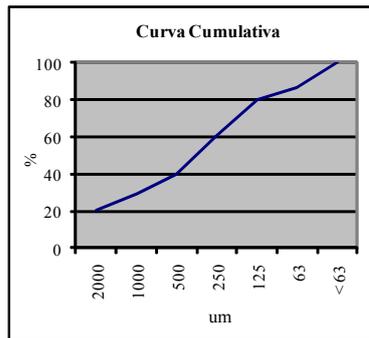
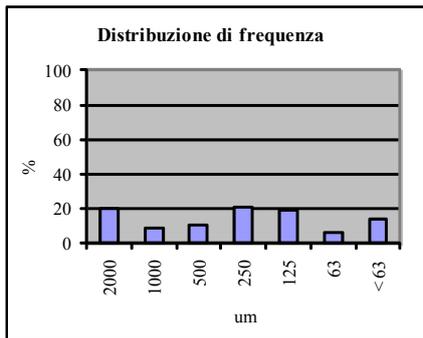
APPENDICE

ELABORAZIONI GRANULOMETRICHE

TP PT1 A

µm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	20,22	20,22
1000	8,82	29,03
500	10,54	39,57
250	21,29	60,86
125	19,57	80,43
63	6,02	86,45
< 63	13,55	100,00

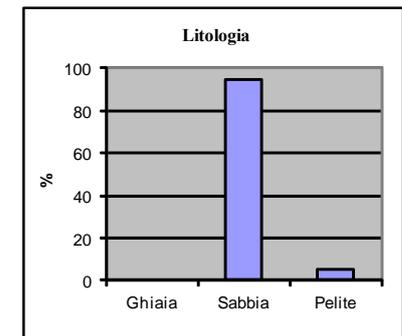
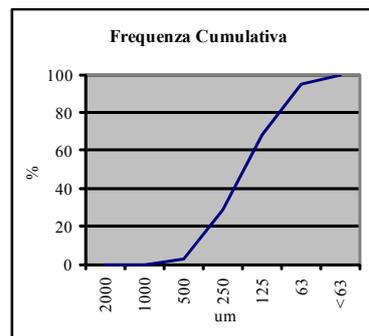
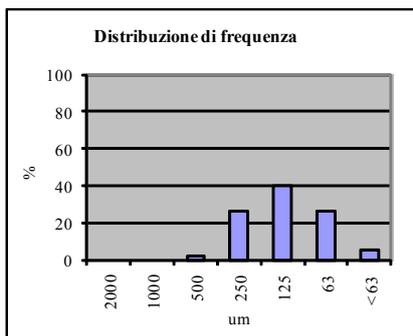
Litologia (%)	
Ghiaia	20,22
Sabbia	66,24
Pelite	13,55



TP PT1 B

µm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	0,00	0,00
1000	0,00	0,00
500	2,39	2,39
250	26,32	28,71
125	39,71	68,42
63	26,32	94,74
< 63	5,26	100,00

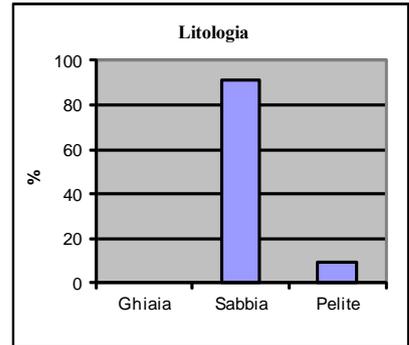
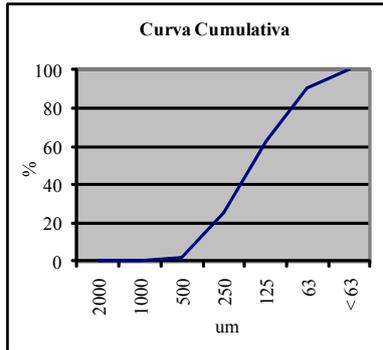
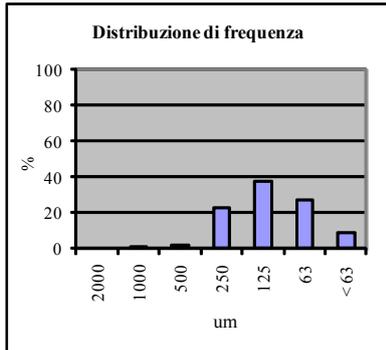
Litologia (%)	
Ghiaia	0,00
Sabbia	94,74
Pelite	5,26
100,00	



TP PT1 C

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	0,00	0,00
1000	0,48	0,48
500	1,91	2,39
250	22,97	25,36
125	37,80	63,16
63	27,75	90,91
< 63	9,09	100,00

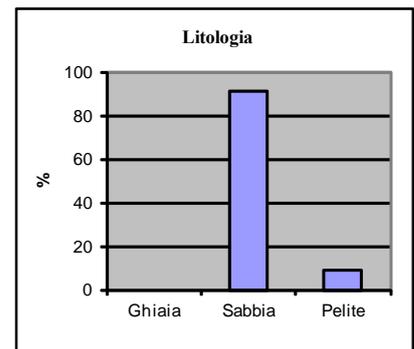
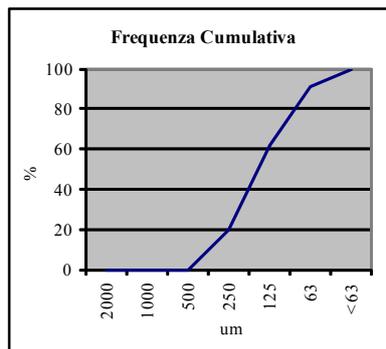
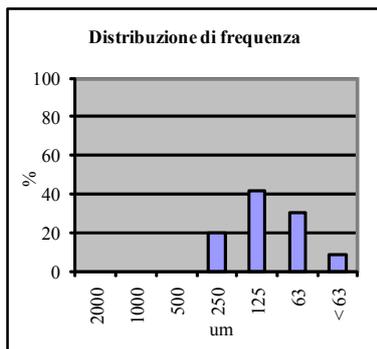
Litologia (%)	
Ghiaia	0,00
Sabbia	90,91
Pelite	9,09



TP PT1 D

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	0,00	0,00
1000	0,00	0,00
500	0,00	0,00
250	20,11	20,11
125	41,38	61,49
63	29,89	91,38
< 63	8,62	100,00

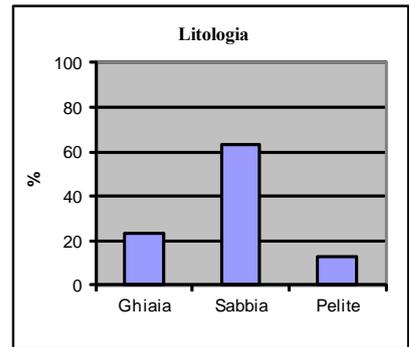
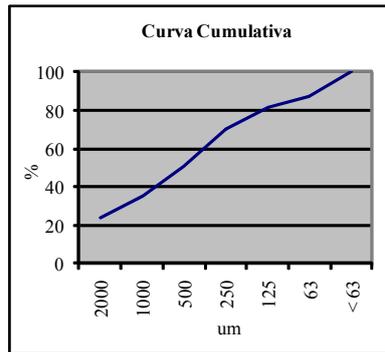
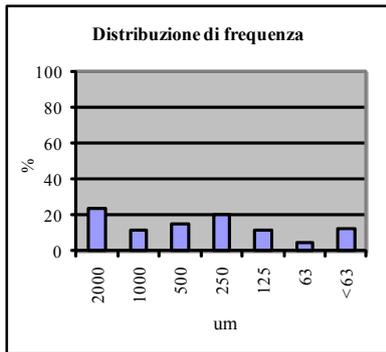
Litologia (%)	
Ghiaia	0,00
Sabbia	91,38
Pelite	8,62



TP PT2 A

µm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	23,64	23,64
1000	11,35	34,99
500	15,60	50,59
250	20,09	70,69
125	11,35	82,03
63	4,96	87,00
< 63	13,00	100,00

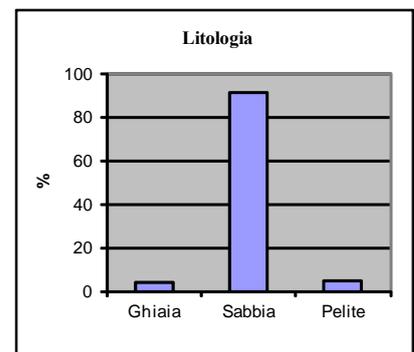
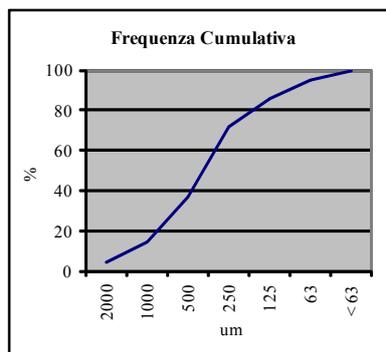
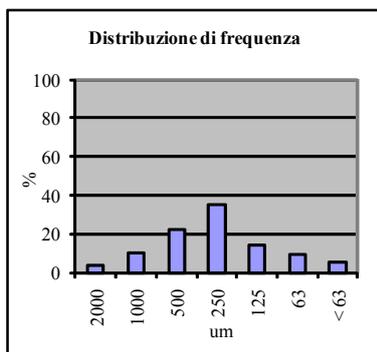
Litologia (%)	
Ghiaia	23,64
Sabbia	63,36
Pelite	13,00



TP PT2 B

µm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	4,00	4,00
1000	10,00	14,00
500	22,50	36,50
250	35,00	71,50
125	14,50	86,00
63	9,00	95,00
< 63	5,00	100,00

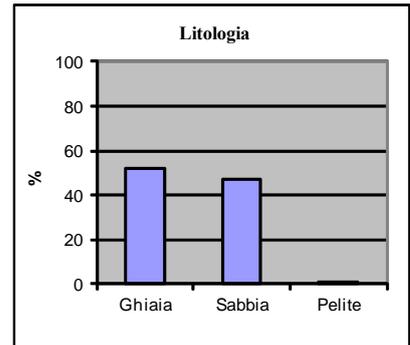
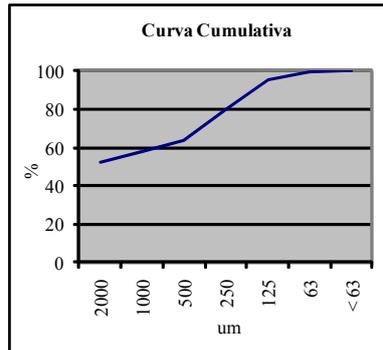
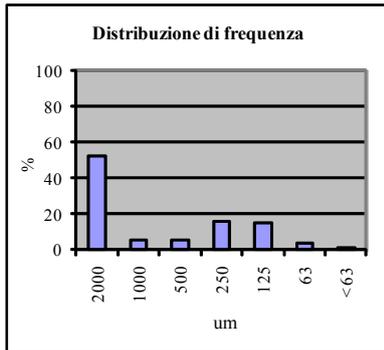
Litologia (%)	
Ghiaia	4,00
Sabbia	91,00
Pelite	5,00



TP PT3 A

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	52,26	52,26
1000	5,94	58,19
500	5,94	64,13
250	15,91	80,05
125	15,20	95,25
63	4,28	99,52
< 63	0,48	100,00

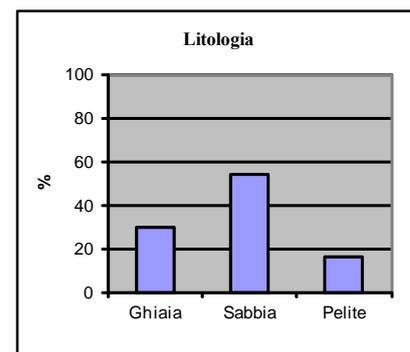
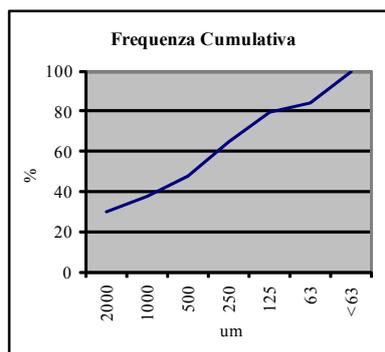
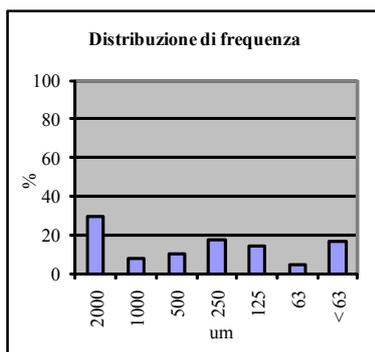
Litologia (%)	
Ghiaia	52,26
Sabbia	47,27
Pelite	0,48



TP PT4 A

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	29,52	29,52
1000	7,71	37,23
500	10,11	47,34
250	17,55	64,89
125	14,36	79,26
63	4,52	83,78
< 63	16,22	100,00

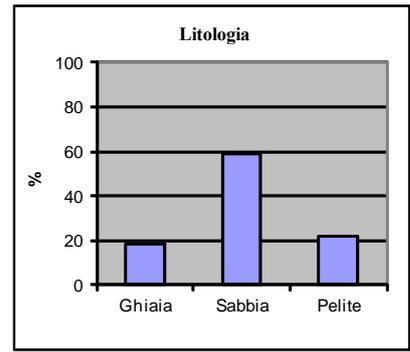
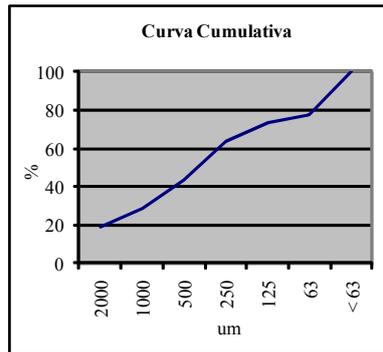
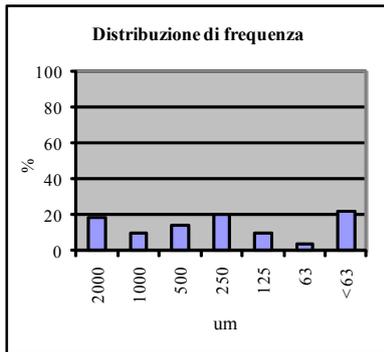
Litologia (%)	
Ghiaia	29,52
Sabbia	54,26
Pelite	16,22



TP PT5 A

µm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	18,85	18,85
1000	10,38	29,23
500	14,23	43,46
250	20,00	63,46
125	10,38	73,85
63	3,85	77,69
< 63	22,31	100,00

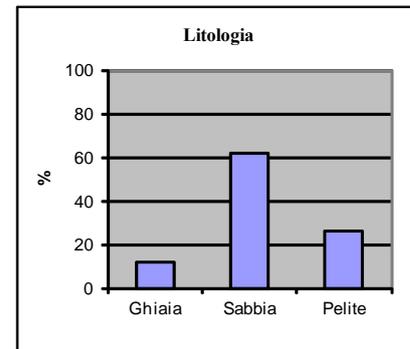
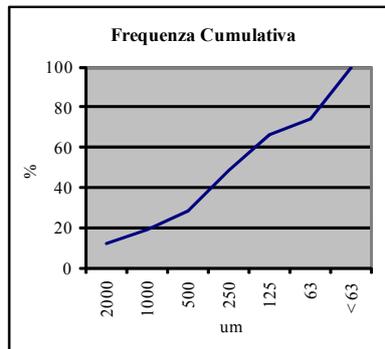
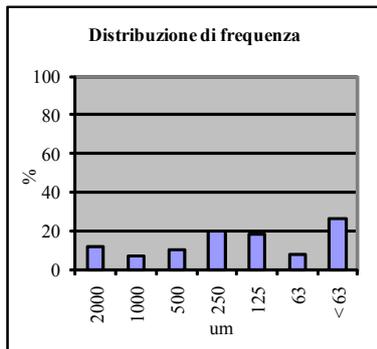
Litologia (%)	
Ghiaia	18,85
Sabbia	58,85
Pelite	22,31



TP PT5 B

µm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	12,06	12,06
1000	6,67	18,73
500	9,84	28,57
250	19,68	48,25
125	18,41	66,67
63	7,30	73,97
< 63	26,03	100,00

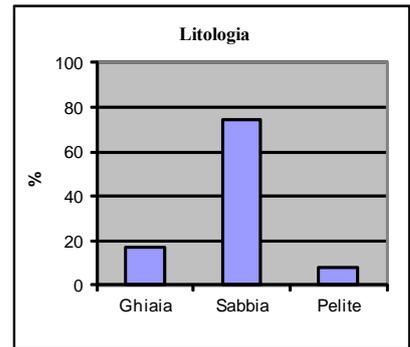
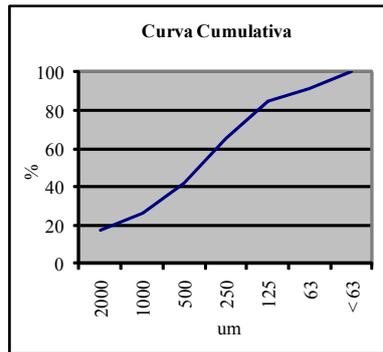
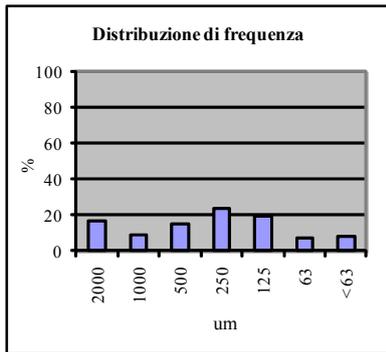
Litologia (%)	
Ghiaia	12,06
Sabbia	61,90
Pelite	26,03



TP PT6 A

µm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	17,23	17,23
1000	9,40	26,63
500	15,14	41,78
250	23,50	65,27
125	19,32	84,60
63	7,05	91,64
< 63	8,36	100,00

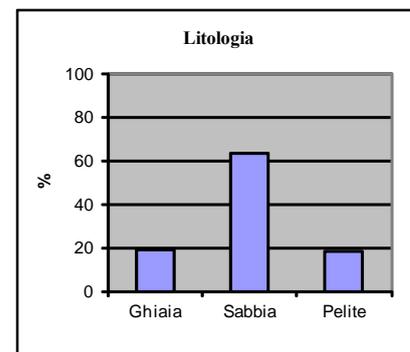
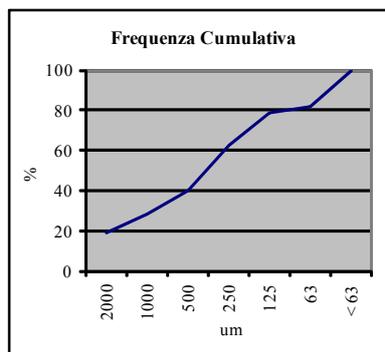
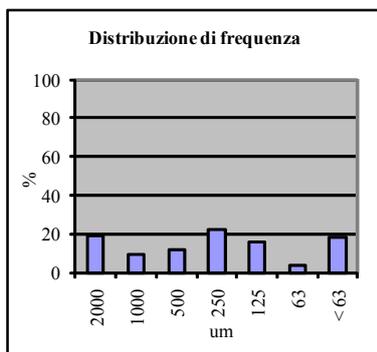
Litologia (%)	
Ghiaia	17,23
Sabbia	74,41
Pelite	8,36



TP PT6 B

µm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	18,67	18,67
1000	9,33	28,00
500	12,00	40,00
250	22,33	62,33
125	16,00	78,33
63	3,33	81,67
< 63	18,33	100,00

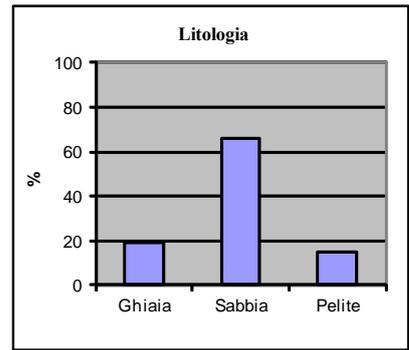
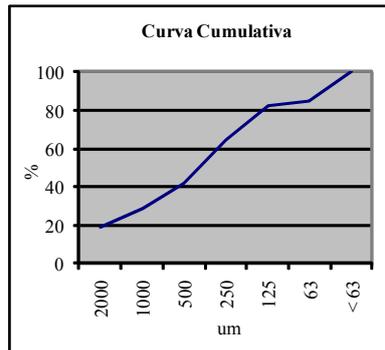
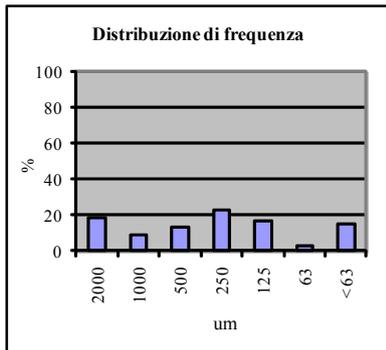
Litologia (%)	
Ghiaia	18,67
Sabbia	63,00
Pelite	18,33



TP PT6 C

µm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	18,99	18,99
1000	9,50	28,49
500	13,69	42,18
250	22,63	64,80
125	17,32	82,12
63	2,79	84,92
< 63	15,08	100,00

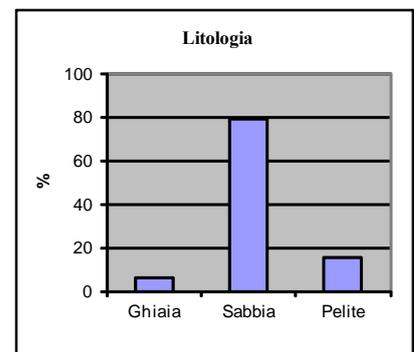
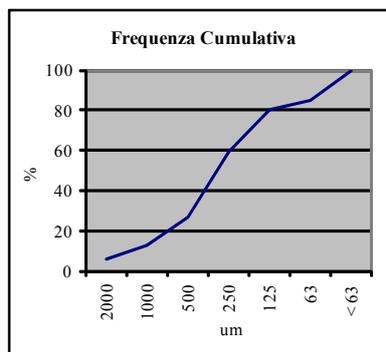
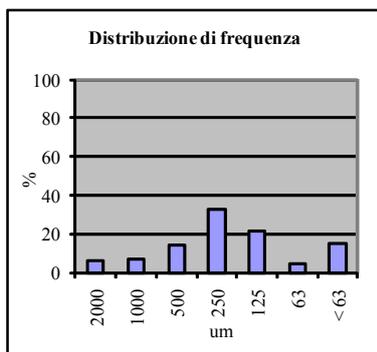
Litologia (%)	
Ghiaia	18,99
Sabbia	65,92
Pelite	15,08



TP PT6 D

µm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	5,80	5,80
1000	6,91	12,71
500	13,81	26,52
250	32,87	59,39
125	20,99	80,39
63	4,42	84,81
< 63	15,19	100,00

Litologia (%)	
Ghiaia	5,80
Sabbia	79,01
Pelite	15,19



ALLEGATO CARTOGRAFICO

Tavola 1 – Inquadramento generale dell'area portuale di Trapani, con l'indicazione (cerchiata in rosso) dell'area dell'approdo turistico *Marina di S. Francesco*.



Tavola 2 – Localizzazione indicativa delle stazioni di campionamento nell'area dell'approdo turistico *Marina di S. Francesco* nel porto di Trapani.

