



Consiglio Nazionale delle Ricerche
Istituto per l'Ambiente Marino Costiero – Taranto

**IL MONITORAGGIO DI MICROINQUINANTI ORGANICI
NEI SEDIMENTI DELL'AREA COSTIERA DI TARANTO**

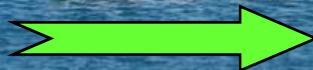
Nicola Cardellicchio, CNR-IAMC
Luigi Lopez, Università di Bari

Le ricerche dell'IAMC per lo studio della contaminazione dell'area marina di Taranto

- Ø Individuazione delle sorgenti di contaminazione
- Ø Determinazione degli “inquinanti prioritari” e valutazione dei livelli cui è associato un rischio per gli organismi acquatici e per la salute umana
- Ø Definizione di programmi di monitoraggio chimico e biologico
- Ø Destino ambientale dei contaminanti (degradazione, accumulo, trasferimento nelle reti trofiche)
- Ø Tecnologie di remediation ambientale
- Ø Definizione di interventi di risanamento

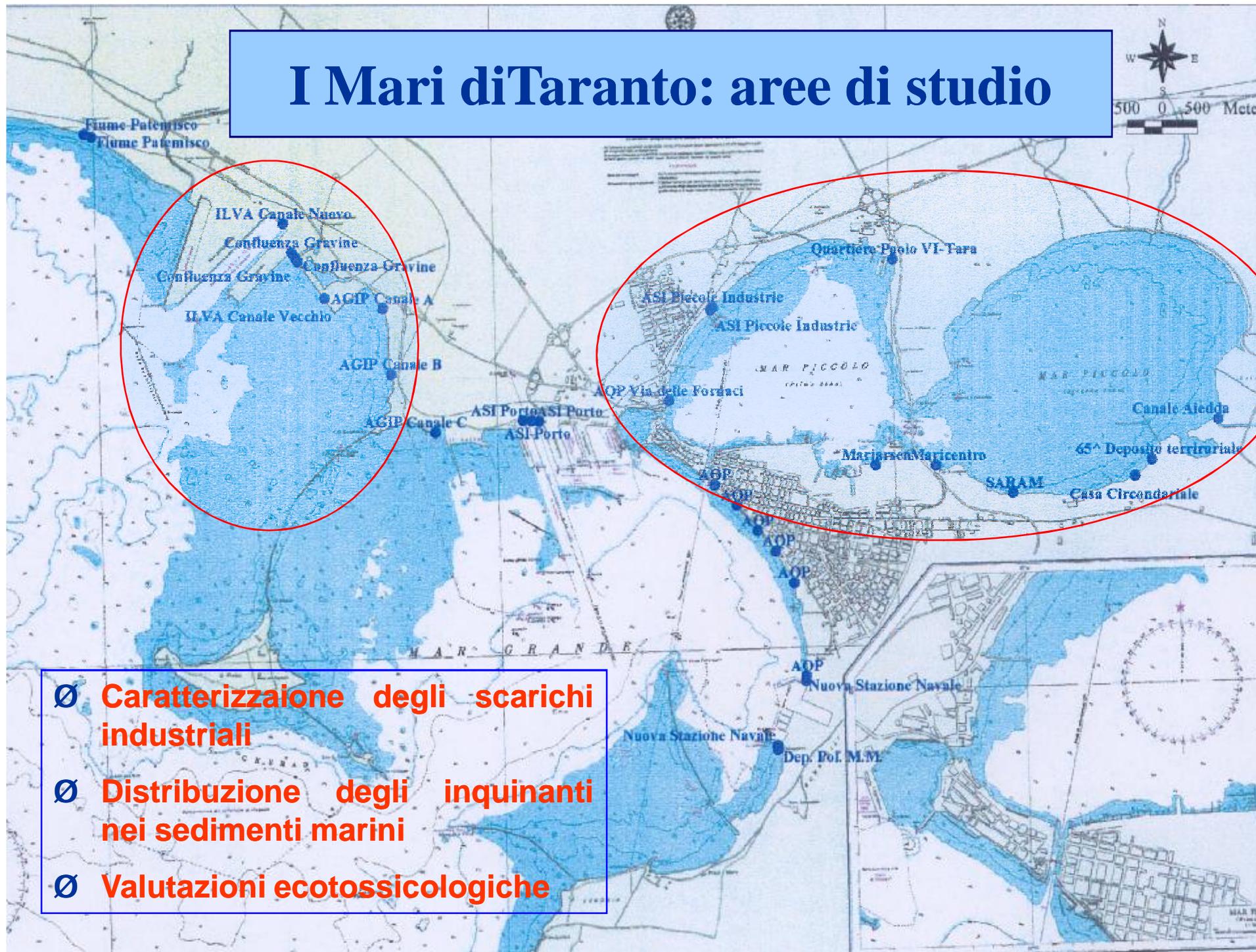
La valutazione della qualità ambientale

Parametri chimici e biologici



Analisi di rischio ecologico

I Mari di Taranto: aree di studio



- Ø **Caratterizzazione degli scarichi industriali**
- Ø **Distribuzione degli inquinanti nei sedimenti marini**
- Ø **Valutazioni ecotossicologiche**

I contaminanti prioritari

Convenzione di Stoccolma, maggio 2001

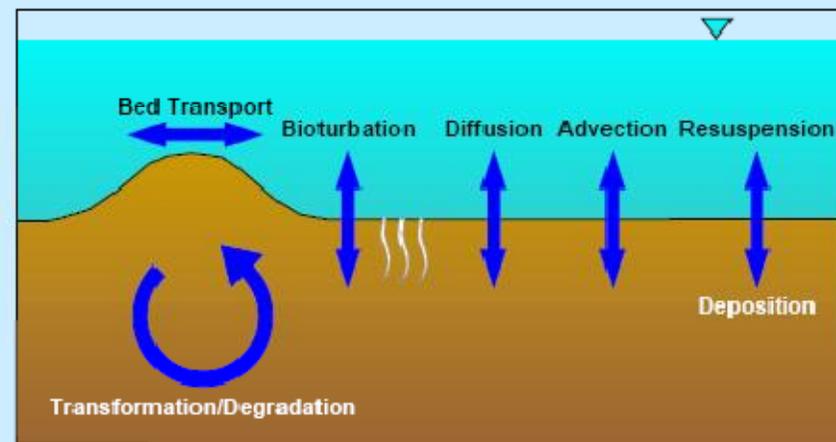
1. **Composti organoalogenati**
2. **Composti organofosforici**
3. **Composti organostannici**
4. **Sostanze con dimostrata cancerogenicità o mutagenicità e che possono avere ripercussioni sulle funzioni steroidea, tiroidea, riproduttiva o su altre funzioni endocrine connesse**
5. **Idrocarburi persistenti e sostanze organiche tossiche persistenti e bioaccumulabili**
6. **Cianuri**
7. **Metalli e relativi composti**
8. **Arsenico e relativi composti**
9. **Biocidi e prodotti fitosanitari**
10. **Materia in sospensione**
11. **Sostanze che contribuiscono all'eutrofizzazione (nitrati e fosfati)**
12. **Sostanze che hanno effetti negativi sul bilancio dell'ossigeno**

I sedimenti marini

I sedimenti sono una fase di accumulo di inquinanti e sede di importanti processi chimico-fisici che influenzano la biodisponibilità e la speciazione, tra cui:

- Ø Processi chimico-fisici all'interfaccia acqua-sedimento (es. variazioni di pH e potenziale redox)
- Ø fenomeni di risospensione meccanica per moto ondoso o attività di dragaggio
- Ø bioturbazione ad opera di invertebrati bentonici
- Ø biomagnificazione lungo la catena trofica

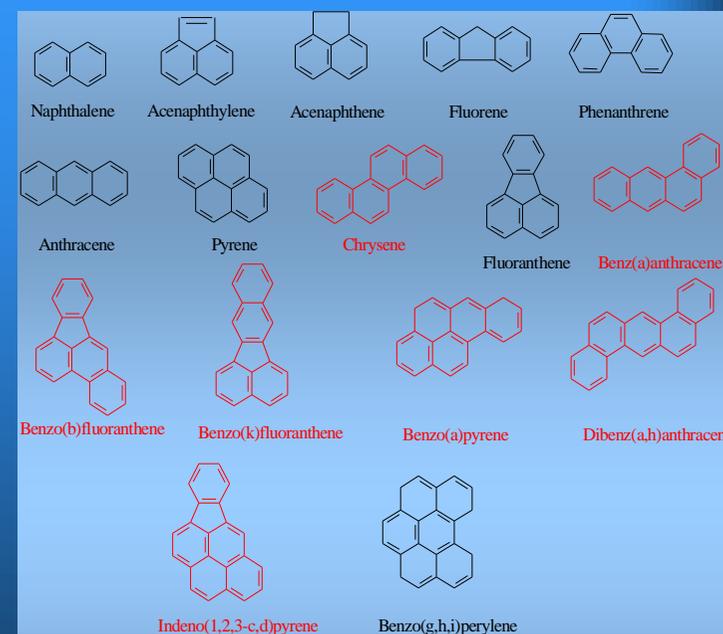
Examples of Fate and Transport Pathways



Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

Caratteristiche di cancerogenicità degli IPA

Composto	Classe IARC
Benzo(a)Antracene	2A
Benzo(k)Fluorantene	2B
Benzo(b)Fluorantene	2B
Benzo(j)Fluorantene	2B
Benzo(a)Pirene	2A
Di Benzo(ah)Antracene	2A
Indeno)1, 2 , 3 -cd)Pirene	2B



Legenda:

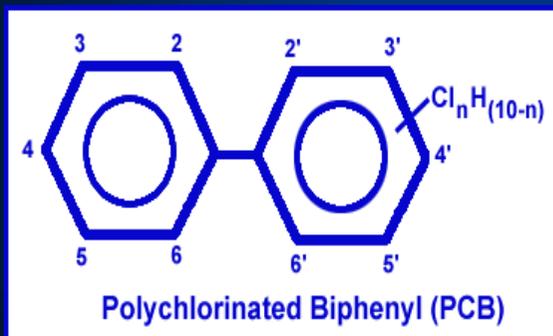
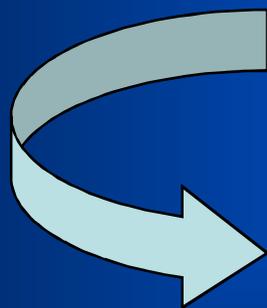
Classe 2B: POSSIBILI CANCEROGENI

Classe 2A: PROBABILI CANCEROGENI

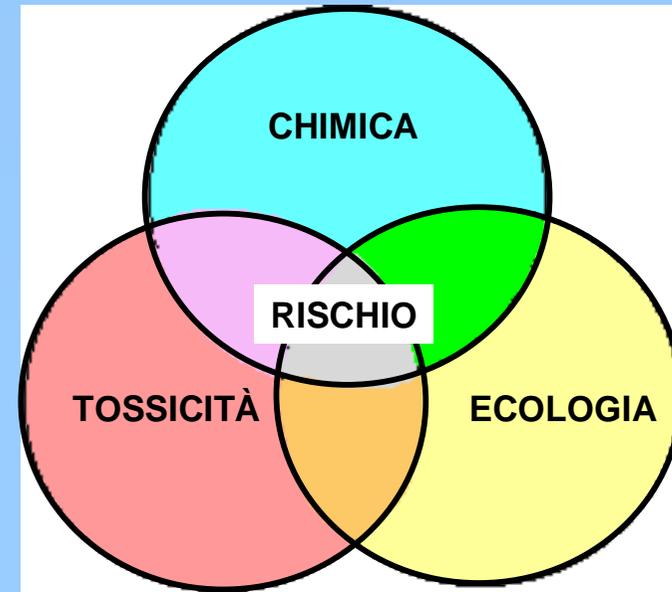
(International Agency for Research of Cancer)

I Policlorodifenili (PCB)

Sono composti stabili e scarsamente degradabili che sono stati usati prevalentemente come fluidi dielettrici in trasformatori elettrici.



ANALISI DI RISCHIO SITO-SPECIFICA



Integrazione di dati: approccio multidisciplinare

- a) caratterizzazione della biodisponibilità chimica
- b) determinazione di effetti ecotossicologici
- c) osservazioni ecologiche in campo

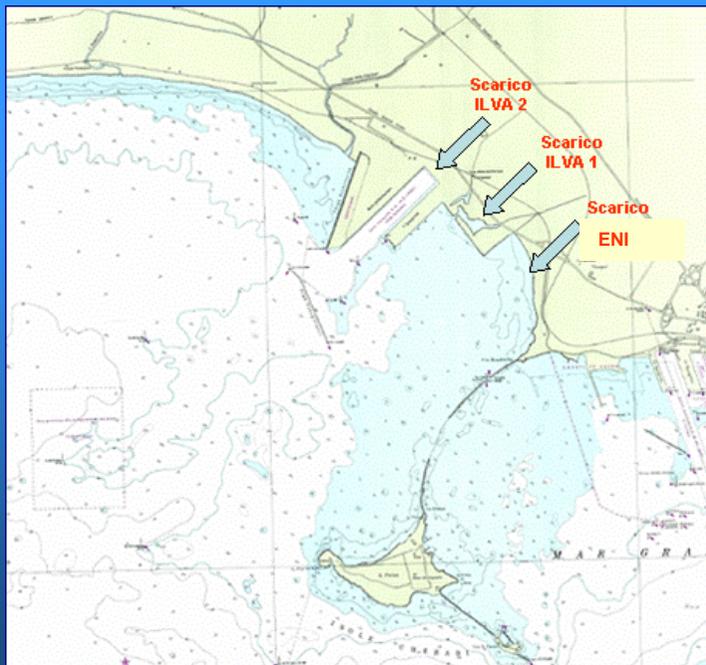
**DETERMINAZIONE DI UN
INDICE RELATIVO DI RISCHIO**

Problematiche nell'area costiera di Taranto

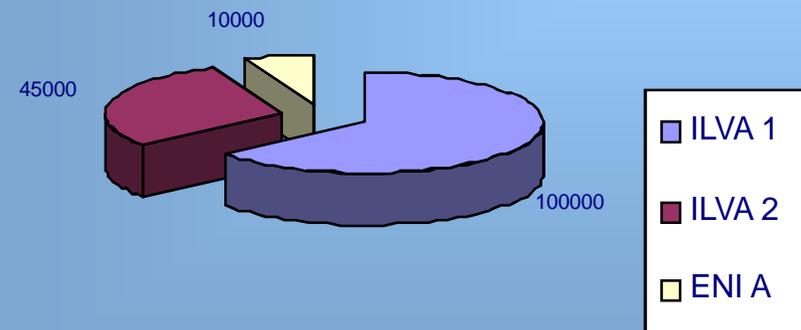
- 1. carico insediativo disorganico**
- 2. molteplicità degli usi della costa**
- 3. arenili in erosione e sistemi di protezione impropri**
- 4. opere fisse provvisorie (moli e approdi mitilicoltori)**
- 5. grandi infrastrutture costiere civili, industriali e militari**
- 6. traffico marittimo civile e militare**
- 7. strutture per approvvigionamenti energetici**
- 8. scarsa attività turistica**

Principali scarichi industriali

	Portata oraria	Portata giornaliera
Scarichi ILVA	145 000 m ³ /ora	3 480 000 m ³ /giorno
Scarico ENI	10 000 m ³ /ora	240 000 m ³ /giorno



Ripartizione delle portate nei principali scarichi industriali (m³/ora)



Area di studio e stazioni di campionamento





Il monitoraggio dei Mari di Taranto

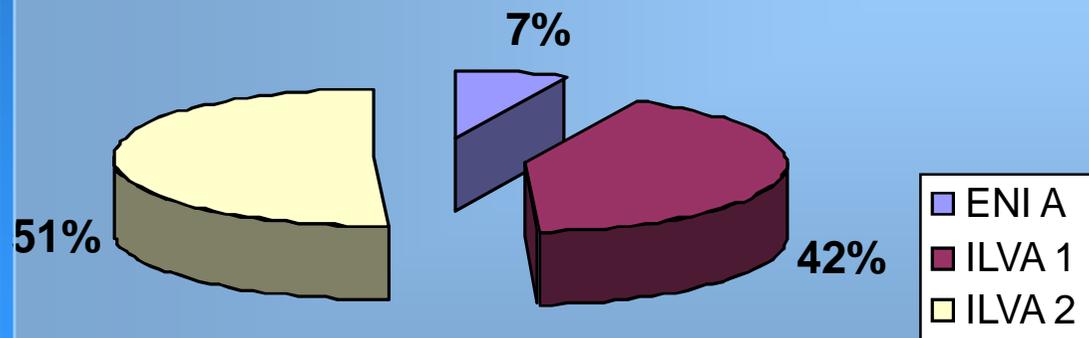


Quantità oraria di idrocarburi alifatici (C10-C36) scaricati nel Golfo di Taranto.

	Portata	Conc. media idroc. alifatici (mg/L)	Quantità scaricate/ora
ENI	10 000 m³/ora	0.10	1 Kg/ora
ILVA 1	100 000 m³/ora	0.06	6 Kg/ora
ILVA 2	45 000 m³/ora	0.16	7.2 Kg/ora

In totale vengono mediamente scaricati ogni ora 13, 2 Kg di idrocarburi alifatici (C10-C36) di cui il 7% proveniente dallo scarico ENI e il 93 % dagli scarichi ILVA.

% di idrocarburi alifatici scaricati in mare



**Percentuale di
idrocarburi alifatici
scaricati in mare dagli
scarichi ILVA e ENI**

Quantità di IPA scaricati nel Golfo di Taranto

	Portata	Conc. media IPA (mg/L)	Quantità orarie scaricate
ENI A	10 000 m ³ /ora	0.0005	0.005 Kg/ora
ILVA 1	100 000 m ³ /ora	0.0228	2.28 Kg/ora
ILVA 2	45 000 m ³ /ora	0.0263	1.18 Kg/ora

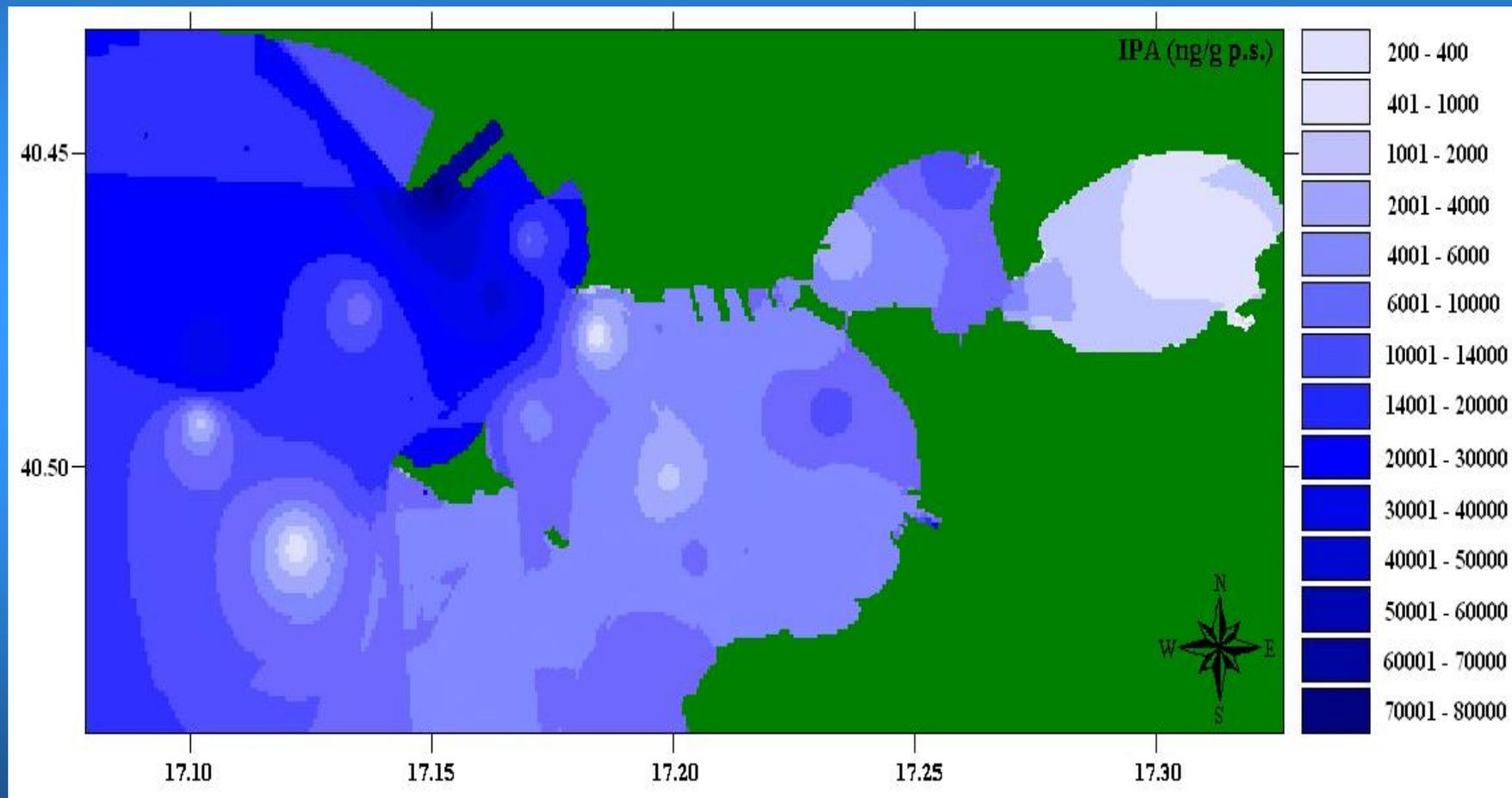


In totale i reflui ILVA scaricano 3.46 Kg/ora di IPA
(83 Kg/giorno = 30309 Kg/anno)

Altri composti organici

fenoli	difenile	dibenzofurano	dibenzotiofene
36 Kg/giorno	0.7 Kg/giorno	3.6 Kg/giorno	2.6 Kg/giorno

Distribuzione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici nei sedimenti dei Mari di Taranto



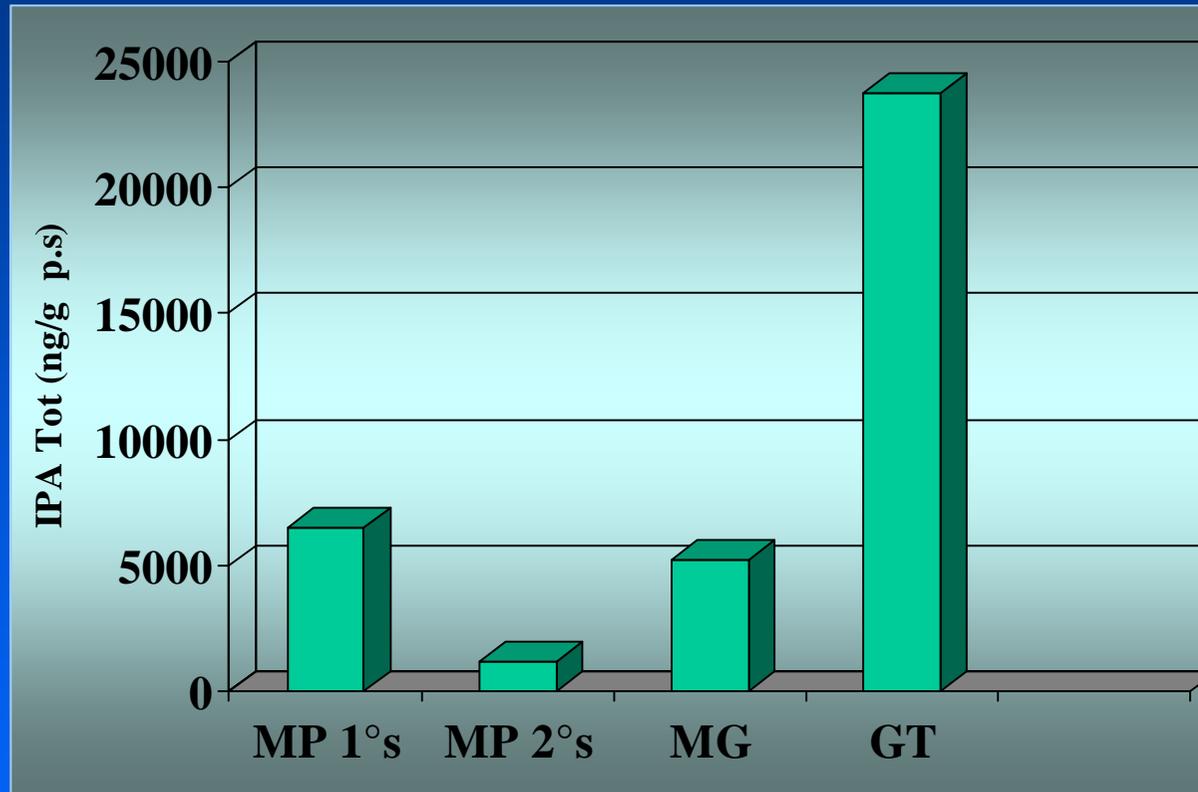
Confronto tra le concentrazioni di IPA nei sedimenti marini del Golfo di Taranto con quelle di altre aree costiere del Mediterraneo (ng/g p.s.)

Siti	n ₁	n ₂	Media	Range	Rif. Bibliografici
Mar Piccolo, Taranto	9	17	4135	380 - 12750	Presente studio
Golfo di Taranto	10	17	23742	593 - 72275	Presente studio
Mar Grande	13	17	5286	464 - 12522	Presente studio
Laguna di Venezia	6	7	8169	65 – 48000	La Rocca et al. (1996)
Golfo di Trieste	17	22	317	35 – 682	Notar et al. (2001)
Nord Adriatico (Trieste - Ravenna)	6	12	188	18 – 577	Caricchia et al. (1993)
Nord Tirreno (Livorno)	6	14	726	82 – 2361	Pinto et al. (1995)
Coste francesi e spagnole I	14	14	3307	1 – 20400	Baumard et al. (1999)
Delta del Rodano	6	31	1523	325 – 3182	Lipiatou et al. (1991)
Est Mediterraneo (Turchia - Cipro)	19	-	4750	550 – 18700	Yilmaz et al. (1998)
Mar di Creta	10	25	66	15 – 162	Gogou et al. (2000)

n₁: numero di campioni;

n₂: numero di idrocarburi policiclici aromatici (alchilati e non alchilati) analizzati in ciascuno studio.

Concentrazioni medie degli IPA_{Tot} (ng/g p.s) nei sedimenti del Golfo di Taranto



MP = Mar Piccolo

MG = Mar Grande

GT = Golfo di Taranto

RAPPORTI DI CONCENTRAZIONE TRA GLI IPA

Per stimare l'origine della contaminazione dei sedimenti vengono utilizzati alcuni “indici” come il rapporto tra IPA a basso peso molecolare (LMW) ed IPA ad alto peso molecolare (HMW)

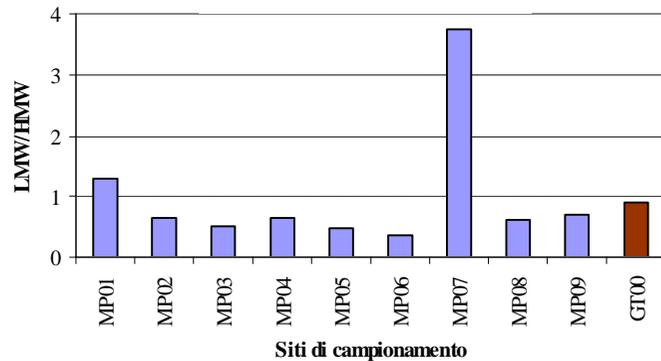
$$\frac{LMW}{HMW} = \frac{Naph + Acy + Ace + Phen + Anthr + Fluo + Pyr + BaA + Chry}{B(b+k)Fl + BeP + BaP + IDP + DBahA + BghiP}$$

SE IL RAPPORTO E' MAGGIORE DI UNO, ESSO E' INDICATIVO DI UN'ORIGINE PIROLITICA, IN CASO CONTRARIO E' INDICATIVO DI UN'ORIGINE LEGATA AL PETROLIO.

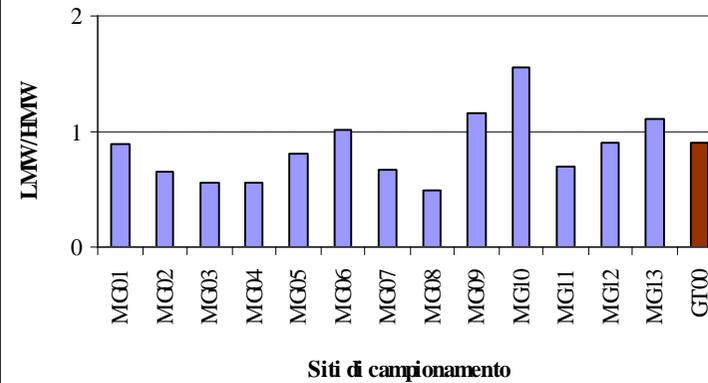
RAPPORTI [IPA_{LMW} / IPA_{HMW}]

Un rapporto < 1 è indicativo di un'origine pirolitica;
in caso contrario l'origine può essere legata al petrolio.

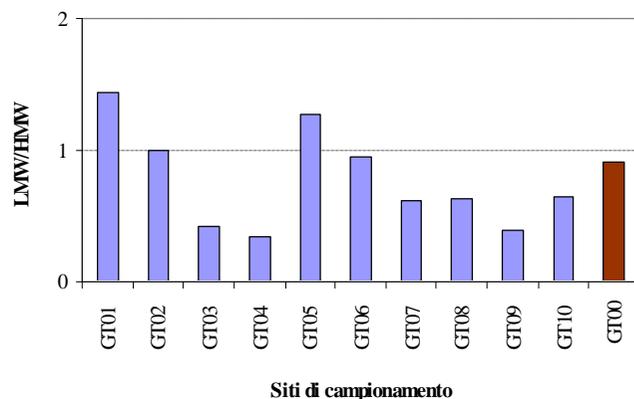
Mar Piccolo



Mar Grande

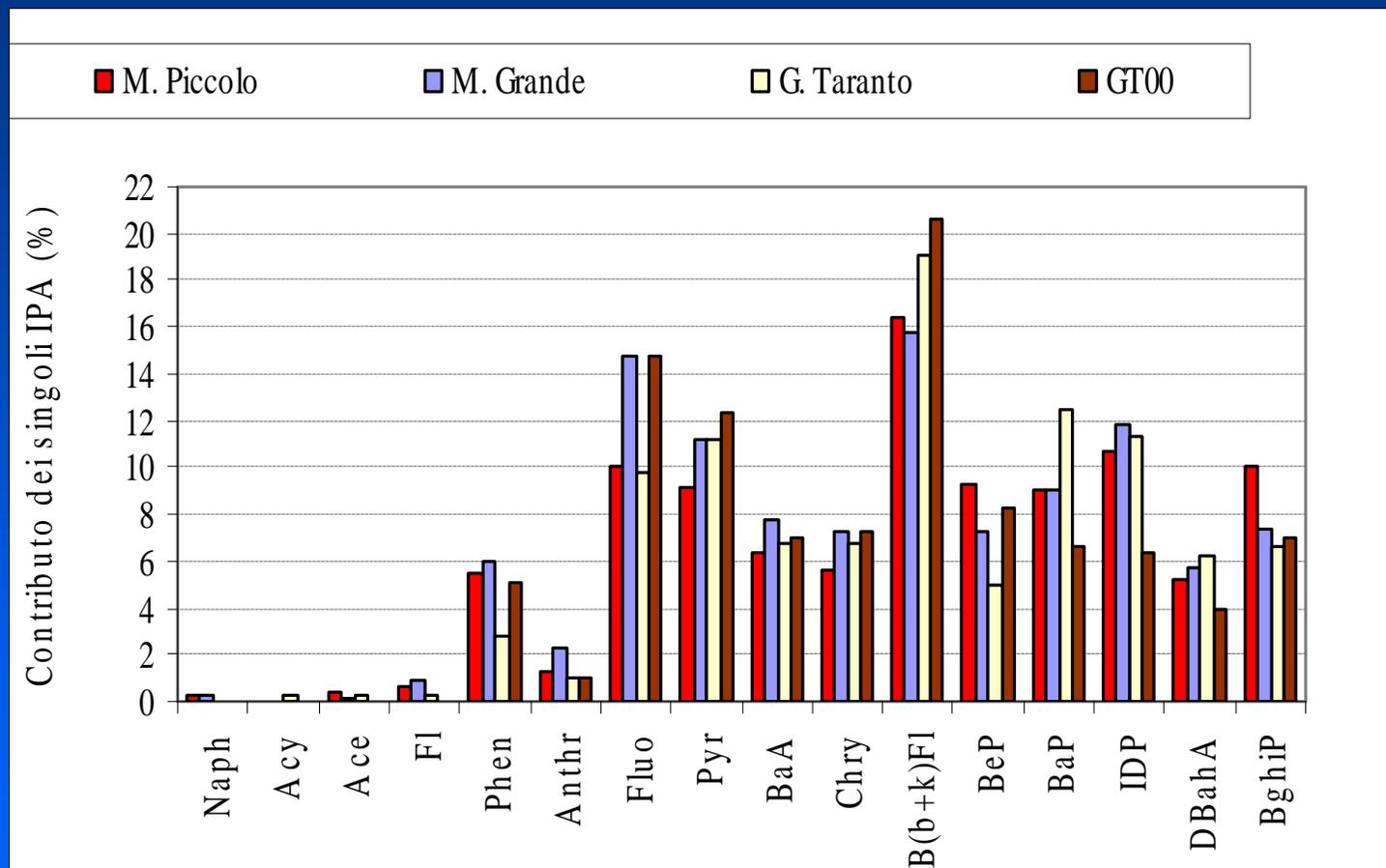


Golfo di Taranto



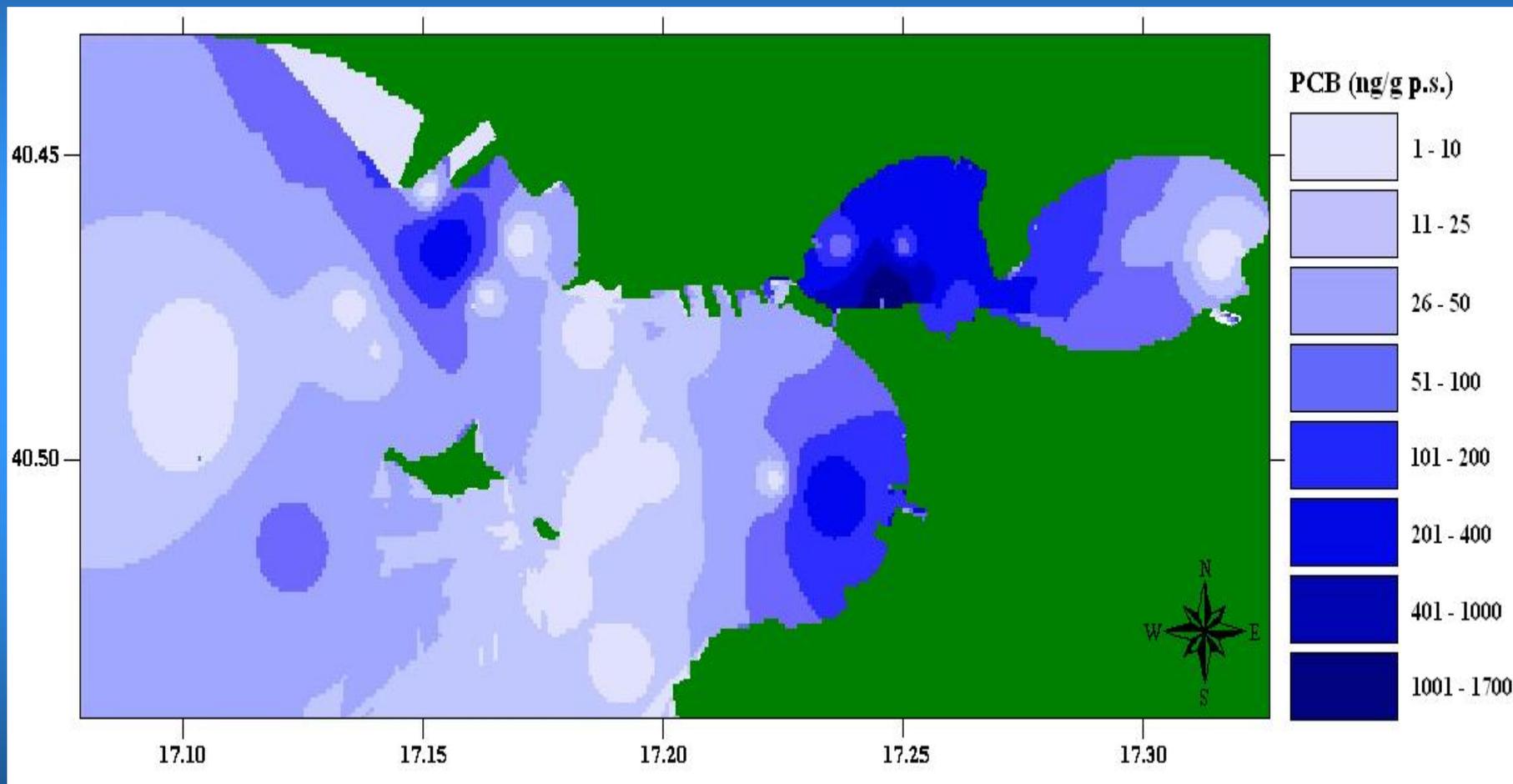
Per quanto riguarda il golfo di Taranto, in alcune stazioni il rapporto LMW/HMW è > 1 ; questo si potrebbe attribuire all'influenza degli scarichi industriali della raffineria ENI

PERCENTUALI DI CIASCUN IPA NEI SEDIMENTI DEL GOLFO DI TARANTO (GT00 = SITO DI CONTROLLO)



Gli IPA ad alto peso molecolare sono quelli più abbondanti. Sono scarsamente presenti quelli a più basso peso molecolare come il naftalene, l'acenaftilene, l'acenaftene ed il fluorene

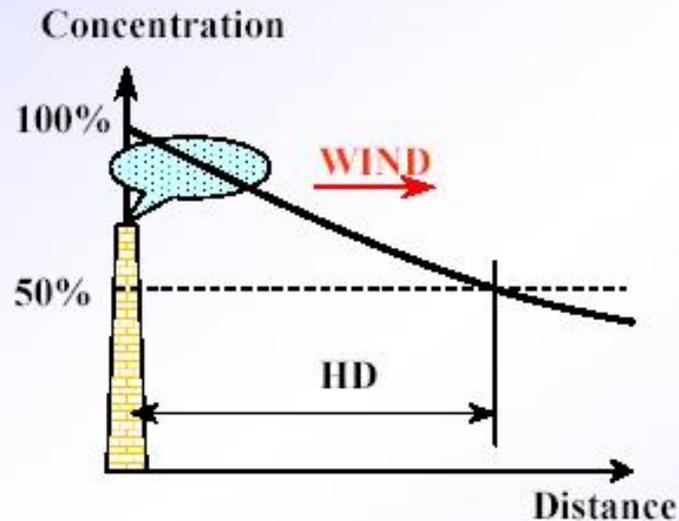
Distribuzione dei PCB nei sedimenti dei Mari di Taranto



POPs : VALUTAZIONE DEL LONG-RANGE TRANSPORT

Half-distance (HD)

[*van Pul et al., 1998*]



Compound	~ HD (km)
Pb, Cd	1000
B[a]P	1000
PCDD/Fs	2500
PCBs	3000
γ -HCH	4000
HCB	20000
PCP (<i>new</i>)	1000

Concentrazione dei PCB ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) in sedimenti di aree del Mediterraneo

Area		Concentrazione minima	Concentrazione massima	Riferimenti
Italia	Nord Adriatico	3.2	58	Burns et al., 1985; Burns and Villeneuve, 1983
	Nord Adriatico			Menchi et al., 2002
	Laguna di Venezia	6	1590	Frignani M. et al., 2001
	Livorno	<1	111	Cicero et al., 2001
	Golfo di Taranto	0.8	358	Presente studio
	Mar Piccolo di Taranto	2.1	1684	Presente studio
	Mar Grande di Taranto	n.d.	329.9	Presente studio
Albania	Costa adriatica	1	5	Koci, 1998
Cipro		2	158	Michaelidou, unpubl.
Marocco		0.1	1.8	Pavoni et al., 2002
Portogallo	Estuario Guardiania	0.04	2.4	Ferreira et al., 2002
	Estuario Sado, Tagus	0.1	87	Castro & Vale, 1995
	Estuario Mondego	0.2	5.2	Vale et al., 2002
Spagna	Costa catalana	1.1	311	Eljarrat et al., 2001
Costa Jugoslava	Golfo di Rijeka	0.9	597	Picer et al., 1992; M. Picer et al., 1981
Egitto	Porto di Alessandria	0.9	1211	Barakat et al., 2002
	Lago Manzala	125	330	Yamashita et al., 2000
	Lago Maryiut	4.2	304	Barakat et al., unpubl.
	Baie costiere	39	744	Abd-Allah et al., 1994

Sediment Quality Guidelines

Un primo approccio è stato formulato da LONG e MORGAN (1990) e si basa sulla valutazione del potenziale tossico di alcuni inquinanti associati ai sedimenti in diversi siti campionati durante un programma sviluppato dalla **National Oceanographic and Atmospheric Administration** negli Stati Uniti.

Si riuscì a sviluppare un vasto database su effetti biologici degli inquinanti nei sedimenti (**BEDS: Biological Effects Database for Sediment**) che ancora oggi è una delle più complete documentazioni sulla valutazione della qualità del sedimento.

Lo sviluppo del database è basato su informazioni circa:

- **modelli di equilibri di ripartizione**
- **test di tossicità di laboratorio su sedimenti contaminati artificialmente**
- **studi di campo per l'identificazione della struttura di comunità bentiche.**

TEL / PEL

TEL = Threshold Effect Level

PEL = Probable Effect Level

La derivazione di questi indici è simile a quella dell'ERL/ERM:

Il BEDS è stato usato come fonte di informazione sui potenziali effetti tossici dei contaminanti associati ai sedimenti.

Le varie concentrazioni sono state inserite in un tabulato in ordine ascendente per ogni sostanza considerata.

I vari dati sono stati raggruppati in due sets:

- **il set con i dati correlati agli effetti (EDS:effect data set), in cui sono inclusi tutti i valori di concentrazione per cui si osservano effetti tossici sugli organismi**
- **il set dei dati senza effetti (NEDS:no-effect data set), in cui sono inclusi tutti i valori di concentrazione per cui non si riscontrano effetti nocivi.**

TEL - PEL

Questi due valori definiscono tre range di concentrazioni: quelli in cui si osservano (1) raramente (2) occasionalmente o (3) frequentemente effetti tossici.

Rarely adverse
effects

Occasionally
adverse effects

Frequently
adverse effects

.....TEL.....PEL.....

Valori (ng/g p.s.) di **TEL** (Threshold Effect Level) e **PEL** (Probable Effect level) per i vari idrocarburi con l'indicazione delle relative stazioni in cui i limiti del PEL sono superati

IPA	TEL/PEL	Mar Piccolo			Mar Grande			Golfo di Taranto		
		<TEL	TEL-PEL	>PEL	<TEL	TEL-PEL	>PEL	<TEL	TEL-PEL	>PEL
Naph	34.57/390.64	100.00%	-	-	84.62%	15.38%	-	80%	20%	-
Acy	5.87/127.87	100.00%	-	-	92.31%	7.69%	-	30%	50%	20%
Ace	6.71/88.9	66.66%	33.33%	-	84.62%	15.38%	-	30%	50%	20%
Fl	21.17/144.35	44.44%	55.55%	-	38.46%	61.54%	-	40%	40%	20%
Phen	86.68/543.53	33.33%	55.55%	11.11%	15.38%	69.23%	15.38%	30%	50%	20%
Anthr	46.85/245	44.44%	55.55%	-	15.38%	76.92%	7.69%	50%	30%	20%
Fluo	112.82/1493.54	33.33%	66.66%	-	7.69%	84.62%	7.69%	10%	50%	40%
Pyr	152.66/1397.6	33.33%	66.66%	-	15.38%	84.62%	-	10%	50%	40%
BaA	74.83/692.53	11.11%	77.77%	11.11%	7.69%	84.62%	7.69%	10%	20%	70%
Chry	107.77/845.89	44.44%	55.55%	-	7.69%	84.62%	7.69%	10%	20%	70%
B(b+k)Fl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BeP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BaP	88.81/763.22	22.22%	66.66%	11.11%	7.69%	84.62%	7.69%	10%	20%	70%
IDP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DbahA	6.22/134.61	-	55.55%	44.44%	-	15.38%	84.62%	-	20%	80%
BghiP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IPAtot	655.34/6676.14	11.11%	66.66%	22.22%	7.69%	69.23%	23.08%	10%	20%	70%

Dati non disponibili

Confronto delle concentrazioni dei PCB determinate per ciascuna stazione con le linee-guida relative agli indici ERL/ERM, TEL/PEL.

		Mar Piccolo		Mar Grande		Golfo di Taranto	
ERL	22.7 (µg/g)	< ERL	11.11 %	< ERL	69.23 %	< ERL	80.00 %
ERM	180.0 (µg/g)	ERL-ERM	55.55 %	ERL-ERM	23.07 %	ERL-ERM	10.00 %
		> ERM	33.34 %	> ERM	7.70 %	> ERM	10.00 %
TEL	21.6 (µg/g)	< TEL	11.11 %	< TEL	69.23 %	< TEL	80.00 %
PEL	188.8 (µg/g)	TEL-PEL	66.66 %	TEL-PEL	23.07 %	TEL-PEL	10.00 %
		> PEL	22.23 %	> PEL	7.70 %	> PEL	10.00 %

Valutazioni tossicologiche: mortalità di organismi marini

Gli anfipodi sono specie eurialine e hanno ottima capacità di adattamento alle diverse tipologie di sedimento.

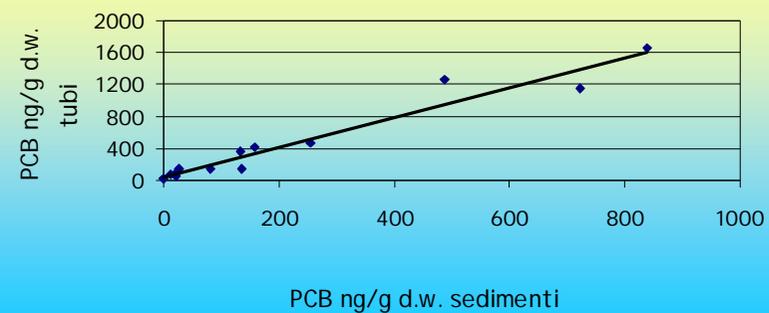
Test: sopravvivenza di anfipodi per 10 giorni esposti al sedimento: Il sedimento è considerato tossico se la sopravvivenza in 10 giorni è minore dell'80%



Lo studio di organismi bioindicatori



Correlazione tra concentrazione di PCB nei
tubi e nei sedimenti





Temi di ricerca emergenti

“Remediation” di sedimenti marini contaminati: sviluppo di tecnologie di decontaminazione “in situ ed ex situ”; recupero di sedimenti contaminati finalizzato allo sviluppo di attività portuali





Strategie di intervento per il risanamento ambientale

1. **Controllo** delle fonti di contaminazione e riduzione dei carichi di inquinanti
2. **Progetti di disinquinamento**
3. **Monitoraggio** in continuo dei reflui e delle acque marino-costiere
4. **Gestione** delle acque reflue depurate
5. **Controllo e sviluppo** di attività portuali
6. **Riqualificazione delle coste**, recupero di aree dismesse
7. **Recupero e tutela** aree di interesse naturalistico e culturale
8. **Piano integrato per il bacino del Mar Piccolo**: progettazione di interventi nell'ambito delle compatibilità ambientali
9. **Valorizzazione delle risorse marine** (mitilicoltura, etc.)