

CARATTERIZZAZIONE GEOCHIMICA DEI SEDIMENTI DEL PORTO DI NAPOLI

E. Marsella, M. Sprovieri, A. Bellonia, B. Bianchi, P. Buonocunto, E. Canzanella, P. Capone, C. d'Isanto, A. De Rosa, M.L. Feo, L. Ferraro, R. Ferraro, S. Gherardi, L. Giordano, M. Iavarone, F. Lirer, S. Musella, S. Passaro, N. Pelosi, L. Prevedello, F. Rinaldini, S. Ruggieri, P. Rumolo, M. Vallefucio, D. Salvagio Manta, S. Sammartino, S. Tamburrino e I. Alberico

Istituto ambiente Marino Costiero – CNR, Napoli



Dicembre 2005

INDICE DEGLI ARGOMENTI

INTRODUZIONE	5
MORFOLOGIA, BATIMETRIA, GEOLOGIA, SEDIMENTOLOGIA DEL PORTO DI NAPOLI E DELLE AREE LIMITROFE	8
LA MORFOLOGIA DELLA CITTA' DI NAPOLI	8
IDROGRAFIA SUPERFICIALE DELLA CITTA' DI NAPOLI	9
LA GEOLITOLOGIA DEL SOTTOSUOLO DELLA CITTA' DI NAPOLI	11
La piana del Sebeto-Volla	11
LA BATIMETRIA DEL PORTO DI NAPOLI	12
LA GEOLOGIA DEL PORTO DI NAPOLI	14
Breve cronistoria del porto di Napoli	14
CARATTERISTICHE TECNICHE DEL PORTO DI NAPOLI	16
GEOMORFOLOGIA E GEOLOGIA DEL PORTO DI NAPOLI NEGLI ULTIMI 12.000 ANNI	16
I SITI DI CAMPIONAMENTO	24
METODICHE DI CAMPIONAMENTO ED ANALISI	27
METODOLOGIE DI CAMPIONAMENTO E TRATTAMENTO DEI CAMPIONI	27
METODICHE DI INDAGINE E COMPARABILITA' DELLE METODICHE ANALITICHE UTILIZZATE NELLE DIVERSE FASI DI LAVORO	29
METODOLOGIE GEOSTATISTICHE DI INTERPOLAZIONE	31
RISULTATI	35
LE CONDIZIONI CHIMICO-FISICHE DEI SEDIMENTI (I VALORI DI pH ED Eh)	35
LA SEDIMENTOLOGIA DEL PORTO DI NAPOLI	41
Caratterizzazione granulometrica dei sedimenti prelevati nel Porto di Napoli	41
Discussione delle mappe di distribuzione della percentuale di sabbia per i vari intervalli	41
LA MINERALOGIA DEI SEDIMENTI	46
LA DISTRIBUZIONE DELLA MATERIA ORGANICA TOTALE (TOC)	48
METALLI PESANTI	49
Il problema delle soglie	49
I valori di background	50
Descrizione dei valori di concentrazione dei metalli pesanti all'interno del Porto di Napoli	55
I Box-Wiskers plot	56
Profili di distribuzione dei metalli lungo le carote di sedimento	79

Fig. 37. Profili verticali di concentrazione (valori mediani) dei metalli pesanti analizzati nei sedimenti del Porto di Napoli. I fattori di arricchimento	80
I fattori di arricchimento	81
Metalli pesanti e sedimentologia	82
Distribuzione del Cromo esavalente	84
Bio-disponibilità dei metalli pesanti	87
COMPOSTI ORGANICI	93
Gli idrocarburi pesanti (C>12)	94
Gli idrocarburi volatili (C<12)	95
Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e composti organoclorurati (PCB e Pesticidi)	96
Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA)	97
Le coppie isomeriche degli IPA	99
I PCB totali	101
I Pesticidi	102
I Clorofenoli e i Clorobenzeni	103
I composti organostannici	103
La matrice di correlazione	105
Analisi delle componenti principali (PCA)	108
Diossine e Furani	110
Fig. 54. Mappa di distribuzione di Diossine e Furani presenti nei campioni superficiali (0-20 cm) dei sedimenti del Porto di Napoli	
LE MAPPE DI DISTRIBUZIONE DI METALLI E COMPOSTI ORGANICI	110
LE MAPPE DI DISTRIBUZIONE DI METALLI E COMPOSTI ORGANICI	111
Livello 0-20 (Tavola 1a e 1b)	111
Livello 30-50 (Tavola 2a e 2b)	112
Livello 100-120 (Tavola 3a e 3b)	112
Livello 180-200 (Tavola 4a e 4b)	113
TEST DI CESSIONE	115
ECOSISTEMA A FORAMINIFERI BENTONICI IN AREE SELEZIONATE DEL PORTO DI NAPOLI E LORO RELAZIONE CON LA DISTRIBUZIONE DEI METALLI PESANTI	116
INTRODUZIONE	116
RISULTATI	118
Metalli pesanti	118
Associazione a foraminiferi bentonici	119
Cluster analysis	121
Discussione	122
Considerazioni conclusive	124
UNA PROPOSTA PER LA DETOSSIFICAZIONE IN SITU DEI SEDIMENTI INQUINATI	126
USO DI TRATTAMENTI MECCANOCHEMICI IN CAMPO AMBIENTALE	126
DETOSSIFICAZIONE DA COMPOSTI ORGANICI TRAMITE TECNICHE CHIMICHE	127
CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE	130
RINGRAZIAMENTI	135

BIBLIOGRAFIA	136
APPENDICE	147
Metodiche analitiche	147
Carbonio Totale (TOC) e Azoto Totale	147
Cianuri liberi	147
Fosfati	148
Metalli pesanti (Cr, Cu, Ni, Pb, V, Sn, Co, Zn, Hg, Cd, As, Fe, Al)	149
Analisi di Cromo Esavalente	150
Idrocarburi C<12	152
Idrocarburi C>12	154
Idrocarburi Policiclici Aromatici	154
PCB	158
Pesticidi organoclorurati	160
Diossine e Furani	163
Clorobenzeni (tetra, penta ed esa)	165
Clorofenoli	167
ΣTBT	168
Amianto	169
Analisi granulometrica	169
Analisi microbiologiche	170

INTRODUZIONE

Dall'aprile 2001 l'Istituto CNR per l'Ambiente Marino Costiero (IAMC) di Napoli ha intrapreso, per mandato dell'Autorità Portuale, una serie di studi finalizzati alla caratterizzazione chimica, fisica e biologica dei sedimenti del Porto di Napoli, allo scopo di caratterizzarne lo stato di inquinamento. La raccolta dei campioni e l'acquisizione dei dati analitici sono state suddivise in quattro fasi temporali diverse, ognuna con obiettivi differenziati, legati alla caratterizzazione di altrettante aree della zona investigata. La caratterizzazione ambientale più recente interessata lo studio di circa 760 campioni raccolti in tutta l'area portuale di Napoli con campionamento regolare a maglia di circa 150m, come indicato dai protocolli operativi dell'ICRAM.

Il numero totale di campioni studiati nelle diverse fasi di lavoro ammonta a più di 1500, distribuiti spazialmente secondo maglie di campionamento differenti e generalmente distribuiti lungo quattro o cinque livelli di profondità. Una minima parte dei campioni studiati è relativo al solo velo superficiale di sedimento.

Su tutti i campioni sono stati determinati i valori di concentrazione di 16 Idrocarburi Policiclici Aromatici, 40 congeneri di PCB considerati particolarmente tossici per l'ambiente e 13 congeneri di pesticidi organoclorurati. Sono stati inoltre determinati i valori di concentrazione di 61 molecole di idrocarburi volatili, la concentrazione di idrocarburi pesanti ($C>12$), Clorofenoli, Clorobenzeni, materia organica totale, Cianuri liberi, Fosfati e azoto totale e, su alcuni selezionati livelli superficiali, le concentrazioni di Diossine e Furani, Amianto e composti organostannici (ΣTBT). Su tutti i campioni sono stati misurati i valori di concentrazione di 11 metalli pesanti, nonché le proprietà fisiche (Eh, pH, densità, etc.), le percentuali relative alle diverse classi granulometriche e le percentuali di abbondanza di alcune specie di microrganismi utili per la determinazione dello stato di tossicità del sedimento.

Per discriminare gli effetti di inquinamento da parte dei metalli pesanti sul sedimento dalla componente litogenica naturale, l'Istituto ha condotto uno studio su aree marine costiere dell'area centro meridionale della Campania, caratterizzate da scarso contributo antropico e in grado di fornire i valori di background per il sistema investigato, contraddistinto da proprietà petrochimiche affini a quelle dell'area del Porto di Napoli. Un ulteriore valore di background per tutti i microinquinanti studiati è rappresentato dalla campionatura, relativa all'ultima fase di acquisizione, di 16 campioni superficiali prelevati nell'area del Golfo di Napoli,

esattamente a ridosso della Diga Foranea del Porto e quindi meno soggetti a forte input antropico.

La discussione sulla distribuzione dei diversi microinquinanti prende in considerazione sia la loro distribuzione spaziale per i diversi livelli di profondità investigati, che i loro profili di variazione lungo le carote prelevate per cinque livelli.

Uno studio pilota, condotto su 25 campioni superficiali prelevati in tutta l'area portuale, ha permesso di identificare le diverse fasi mineralogiche all'interno delle quali sono contenuti i diversi metalli pesanti analizzati e di definire quindi la potenziale biodisponibilità degli stessi e il potenziale pericolo sull'ecosistema bentonico dell'area. Tali dati hanno permesso di interpretare in maniera più approfondita la pericolosità legata al superamento di soglie di concentrazione definite di rischio per i diversi elementi in tracce analizzati.

L'applicazione di concetti di statistica esplorativa e di sofisticati algoritmi di geostatistica univariata e multivariata hanno permesso di estrarre dall'ampio dataset disponibile il massimo di informazioni utili per una precisa caratterizzazione geochemica dei sedimenti del Porto di Napoli.

Per un'approfondita valutazione del dataset geochemico, vengono proposti alcuni paragrafi descrittivi della geologia e della batimetria dell'area portuale, della geologia e idrologia dell'area della città, limitrofa al Porto, nonché un'accurata descrizione della sedimentologia dell'area portuale, tutte componenti essenziali per un'accurata valutazione dei pattern geochemici mostrati dai vari microinquinanti organici ed inorganici analizzati. La distribuzione di questi composti è infatti considerata in parte strettamente legata a tali parametri e in parte più direttamente connessa a fonti di inquinamento puntuali o zonali. A tale proposito verranno discusse le possibili relazioni tra la distribuzione dei diversi microinquinanti e la presenza dei 20 scarichi (di natura diversa) che sono presenti nelle diverse Darsene del Porto di Napoli. Tale valutazione permette di stabilire il ruolo potenziale delle diverse componenti di impatto sull'inquinamento chimico dell'area portuale nella sua interezza.

Un capitolo è stato dedicato allo studio di possibili relazioni tra lo stato dell'ecosistema bentonico (associazioni a foraminiferi bentonici) nell'area investigata e la distribuzione di alcuni microinquinanti selezionati. Tale approccio ha permesso di verificare una stretta relazione tra specie diverse dell'associazione a foraminiferi bentonici e la distribuzione di determinati metalli pesanti, offrendo un interessante strumento di biomonitoraggio per aree fortemente soggette ad input antropico.

Un ultimo capitolo è infine dedicato alla proposta di una serie di metodologie di “remediation” in situ dei sedimenti da inquinamento da metalli pesanti e Idrocarburi Policiclici Aromatici. Tali metodologie sono oggetto di studio di due tesi di Dottorato di Ricerca condotte presso l’Istituto IAMC e certamente rappresentano modelli di intervento di particolare interesse per una metodica alternativa di risanamento dei sedimenti studiati.

Quello che viene presentato in questo lavoro, rappresenta un primo tentativo di sintesi del dataset chimico-fisico a disposizione per il Porto di Napoli che, a sua volta, rappresenta un interessante caso studio per l’indagine di aree fortemente sottoposte ad impatto antropico e pressione da parte di aree urbane importanti.

Alcune precisazioni prima di passare alla descrizione dei dati e alla loro interpretazione.

Questa relazione considera solo gli argomenti che direttamente o indirettamente possono contribuire ad una corretta interpretazione del dataset geochimico a disposizione.

In seguito verranno presentati e discussi solo parte dei dati geochimici che si ritiene siano più significativi per una corretta valutazione dello stato di inquinamento chimico del Porto di Napoli. Ciò non implica che una più approfondita indagine interpretativa dell’intero dataset, che tra l’altro è in corso presso il l’Istituto IAMC-CNR di Napoli, non necessiti di una integrazione completa dei dati a disposizione. Il dataset completo è disponibile in formato cartaceo e digitale (tabelle Excel), all’interno dei diversi report di lavoro consegnati all’Autorità Portuale al termine di ognuna delle fasi di caratterizzazione.

Come ultima considerazione, ricordiamo che i dati presentati in questo lavoro sono depositati in formato elettronico e come certificati di laboratorio presso gli uffici dell’Autorità Portuale di Napoli e sono disponibili a richiesta per ulteriori indagini e approfondimenti.

MORFOLOGIA, BATIMETRIA, GEOLOGIA, SEDIMENTOLOGIA DEL PORTO DI NAPOLI E DELLE AREE LIMITROFE

LA MORFOLOGIA DELLA CITTA' DI NAPOLI

Per potere verificare il ruolo del sistema territoriale limitrofo sull'inquinamento dei sedimenti del porto di Napoli, abbiamo ritenuto opportuno descrivere, seppur sommariamente, la morfologia della città di Napoli e le possibili vie morfologiche di trasporto di microinquinanti da terra a mare.

I limiti amministrativi del comune di Napoli racchiudono un'area di 117.27 kmq. In questa area la morfologia risulta alquanto articolata. La quota più elevata è rappresentata dalla collina dei Camaldoli (454 m s.l.m.) che si affaccia ad Ovest, con pareti a picco a forma di anfiteatro, sulle piane di Pianura (175 m s.l.m.) e di Soccavo (100 m s.l.m.), connesse in direzione sud-est alla più ampia piana di Fuorigrotta-Bagnoli (Fig. 1).

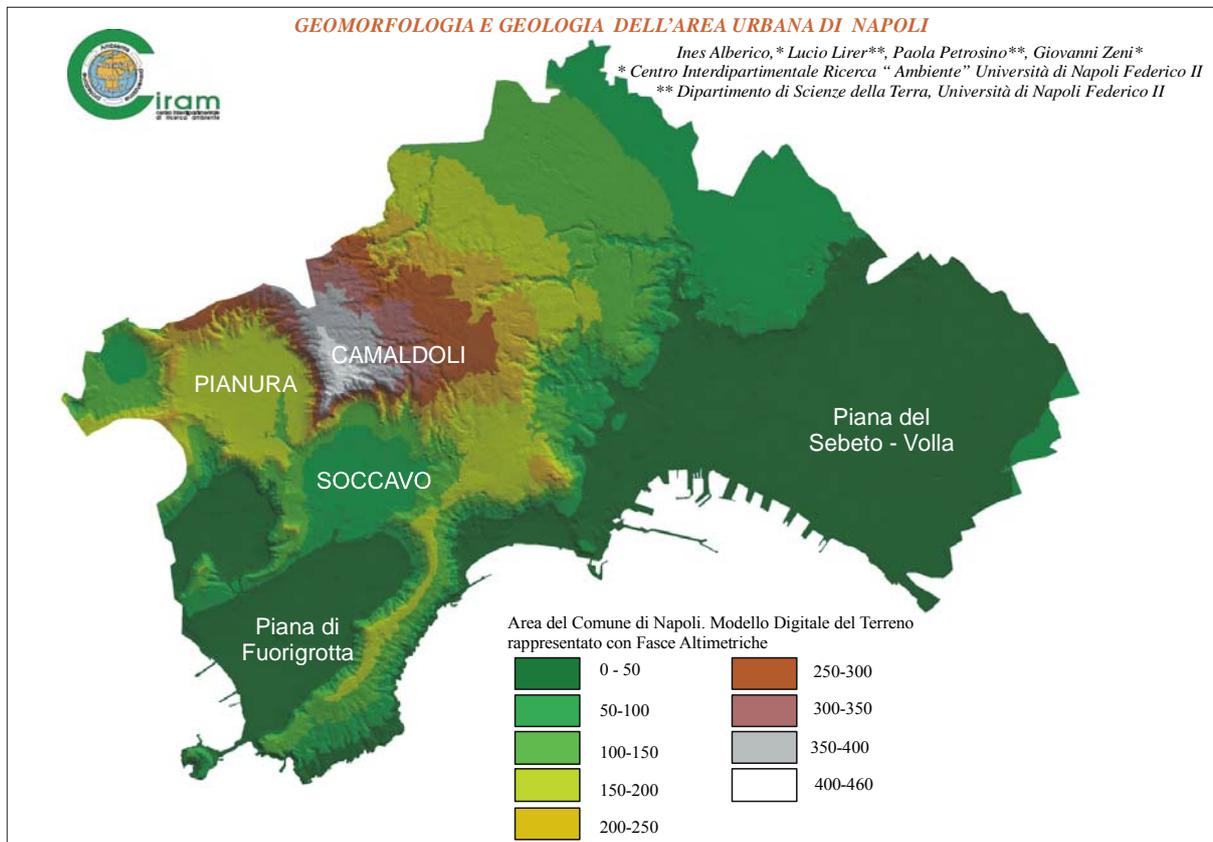


Fig. 1. Geomorfologia e Geolitologia dell'area urbana di Napoli.

Dalla collina dei Camaldoli si passa, in direzione SE, attraverso una flessura, al pianoro del Vomero che presenta un sua propria culminazione con la zona di S. Martino. Dal Vomero si diparte un costone stretto e continuo che costituisce la collina di Posillipo degradante, con salti morfologici, nell'ampia piana costiera di Fuorigrotta-Bagnoli (Fig. 1).

In direzione NE si registra una graduale variazione di pendenza dalla culminazione dei Camaldoli alla piana dell'aeroporto di Capodichino, che ad oriente fa transizione alla parte alta della depressione del Sebeto-Volla. Tale piana si estende, con forma triangolare, fino alla zona portuale napoletana.

Questa complessa articolazione morfologica in un'area molto ristretta è unicamente conseguenza della intensa attività vulcanica a forte carattere esplosivo che ha caratterizzato i Campi Flegrei negli ultimi 10.000 anni (Alberico et al., 2003; Alberico et al., 2004).

L'articolazione del territorio è oltremodo legata anche alle variazioni litologiche che i terreni affioranti presentano nel territorio comunale. Infatti, si osservano alternanze di termini litologici estremamente litoidi e potenti, tali da essere ampiamente utilizzati nel passato come materiale da costruzione (tufo giallo, caratterizzato da un'estrema leggerezza conseguente della sua bassa densità) o ornamentale (piperno), con terreni incoerenti (la cosiddette pozzolane) a luoghi in banchi, potenti varie decine di metri, ovvero stratificati con spessori intorno ai 15-20 metri.

IDROGRAFIA SUPERFICIALE DELLA CITTA' DI NAPOLI

Nella zona orientale della provincia di Napoli possono essere individuati i seguenti bacini idrografici: il bacino dei Regi Lagni, il bacino dell'alveo dei Camaldoli, il bacino di Lago Patria, il Bacino de Campi Flegrei, i Bacini di Ischia e Procida, il bacino della piana di Volla (Fig. 2). I bacini sopra menzionati sono caratterizzati da aree colanti modeste e da un reticolo idrografico a regime tipicamente torrentizio. Le zone montane e pedemontane presentano pendenze medie talvolta elevate ed incisioni profonde con un elevato trasporto solido verso valle. Le zone vallive si sviluppano in aree originariamente paludose in cui la difficoltà di smaltimento delle acque zenitali è stata migliorata con interventi di bonifica.

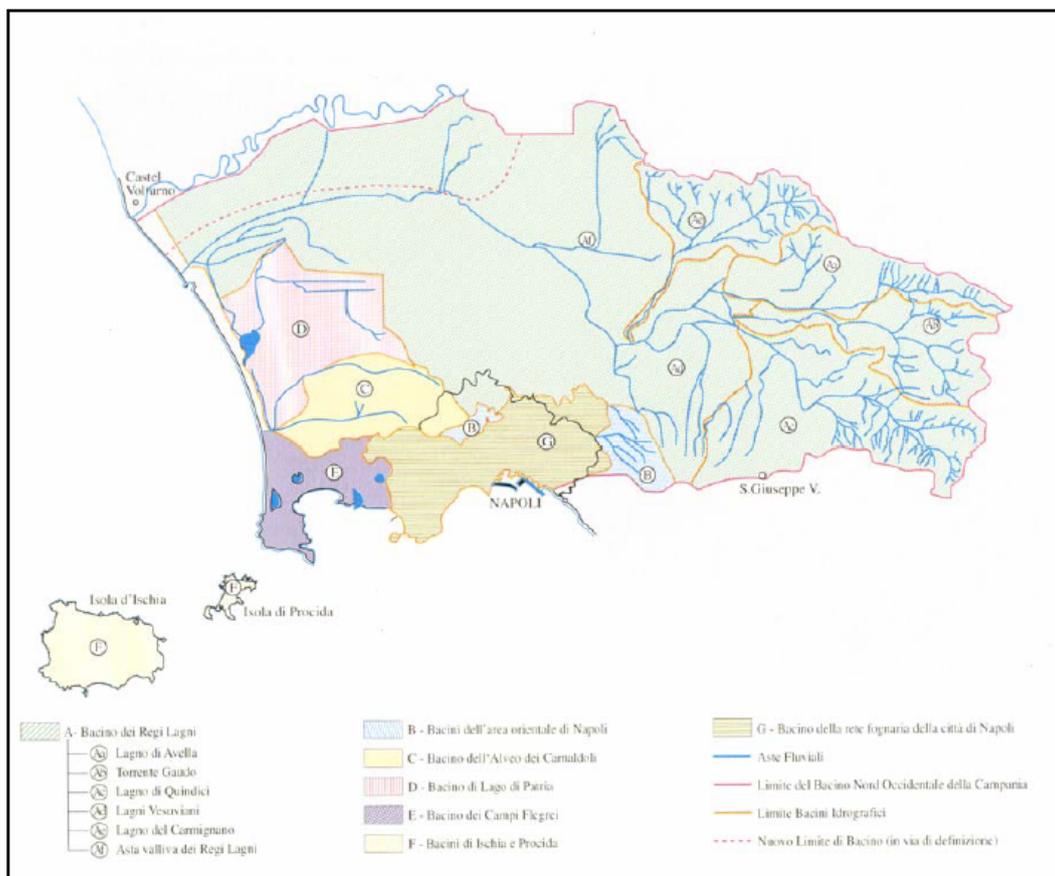


Fig. 2. Idrografia del sistema che insiste sulla zona del Porto di Napoli.

Il bacino della piana di Volla, dove è ubicata l'area portuale di Napoli, costituiva un'area originariamente paludosa e trasformata, in seguito, da interventi antropici di bonifica in zona agricola fertile.

Tale piana era originariamente interessata da una copiosa circolazione idrica superficiale in gran parte alimentata da antiche sorgenti ormai prosciugate. L'antico Fiume Sebeto costituiva il recapito principale di tali deflussi. Gli interventi antropici degli ultimi decenni hanno determinato un grave stato di dissesto idrogeologico, cancellando di fatto la rete idrografica superficiale che risulta, oggi, praticamente irriconoscibile per le numerose deviazioni e gli interrimenti realizzati. Il bacino (esteso circa 20 kmq) è oggi attraversato ad ovest dal canale Sbauzone e, nell'area industriale orientale, dai fossi Volla, Cozzone e Reale che, parzialmente interrati e deviati, versano nell'area portuale di Napoli (l'ex area dei Granili), ove un tempo sfociava l'alveo di Pollena. La piana di Volla, attualmente priva di una rete idrografica superficiale efficiente per lo smaltimento della acque meteoriche, risulta soggetta a fenomeni di allagamento, divenuti di recente più gravosi anche a seguito del cessato emungimento e della conseguente risalita della falda freatica, in precedenza utilizzata per scopi acquedottistici.

LA GEOLITOLOGIA DEL SOTTOSUOLO DELLA CITTA' DI NAPOLI

Recentemente de Riso e Lirer (1998) per il Piano Territoriale di Coordinamento della Provincia di Napoli (PTCP) hanno distinto, per il territorio del comune di Napoli, due zone geologicamente differenti: le piane costiere ed interne e l'area dei Campi Flegrei l.s.

Le piane costiere sono rappresentate dalla depressione del Sebeto-Volla e dalla piana di Bagnoli-Fuorigrotta, mentre le piane interne sono quelle di Soccavo, Pianura, Agnano (Fig. 1).

La piana del Sebeto-Volla

La depressione del Sebeto-Volla è un bacino di sedimentazione in lenta subsidenza di ambiente marino (prima) e continentale (poi), impostato su linee tettoniche. La sua evoluzione e costituzione litologica è fortemente legata all'attività vulcanica dei Campi Flegrei e del Somma-Vesuvio.

Nel sottosuolo di quest'area pianeggiante, attraverso la interpretazione di un rilevante numero di sondaggi (de Riso e Lirer 1998), sono state riconosciute varie unità litostratigrafiche:

- terreni piroclastici a grana fine, superficiali, rimaneggiati, associati a riporti (zone di Poggioreale, Centro Direzionale e Stazione FS di Napoli) ed a paleosuoli;
- terreni piroclastici prevalentemente sabbiosi, in gran parte da erosione-accumulo alluvionale (antico Sebeto), per spessori di varie decine di metri, contenenti a varie profondità livelli discontinui di torbe;
- piroclastiti tufacee a banchi lavici del Somma-Vesuvio (a ridosso dell'apparato vulcanico del Somma-Vesuvio);
- Tufo Giallo Napoletano, in facies pozzolanica e litoide, a ridosso degli affioramenti dell'area collinare NE di Napoli (il banco tufaceo si assottiglia in direzione SE).

Gli aspetti significativi dell'area del Sebeto-Volla sono:

- l'assenza dell'Ignimbrite Campana per fenomeni di erosione (diffusa invece a N e NE) Bellucci 1994

- la presenza di orizzonti torbosi a letto e a tetto del banco di Tufo Giallo Napoletano di età rispettivamente pari a 14.000 (C¹⁴) e 6.000-4.000 (C¹⁴) B.P. Essi sono interpretati come connessi ad ambienti palustri creati da sbarramenti al deflusso delle acque, a loro volta indotti dalla deposizione improvvisa di flussi piroclastici, ovvero dalla formazione di cordoni dunari dei settori costieri.

- la discontinuità orizzontale dei banchi tufacei o lavici.
- la diffusione di terreni di riporto ed in genere dei fenomeni di rimaneggiamento indotti dall'attività antropica (opere di bonifica di età borbonica ed intensa urbanizzazione recente) che ha profondamente alterato anche l'impianto dell'antico reticolo idrografico (oggi rappresentato dal Fosso Reale).

LA BATIMETRIA DEL PORTO DI NAPOLI

La carta batimetrica ad alta risoluzione (di ordine centimetrico) dell'intera area portuale di Napoli, riportata in Fig. 3, è stata elaborata dall'IAMC-CNR, dai dati raccolti durante la campagna svolta in Aprile 2005 con ecoscandaglio multifascio. La risoluzione della restituzione cartografica è 1×1m.

La morfologia del fondo è abbastanza irregolare all'interno della Diga Foranea con profondità variabili tra pochi metri e massimi di 18-20 m, all'imbocco della Diga stessa. La morfologia di fondo all'interno delle varie Darsene risulta generalmente irregolare e rilevata nella area limitrofa alla banchina, con un generale incremento di spessore dei sedimenti in corrispondenza dello sbocco dei circa 20 canali fognari che scaricano nello specchio d'acqua del Porto (Fig. 4) e con un improvviso approfondimento nella zona centrale. La batimetria nella zona esterna al Porto risulta dolcemente degradante fino a valori medi di circa 60 m, valutati nella zona più esterna.

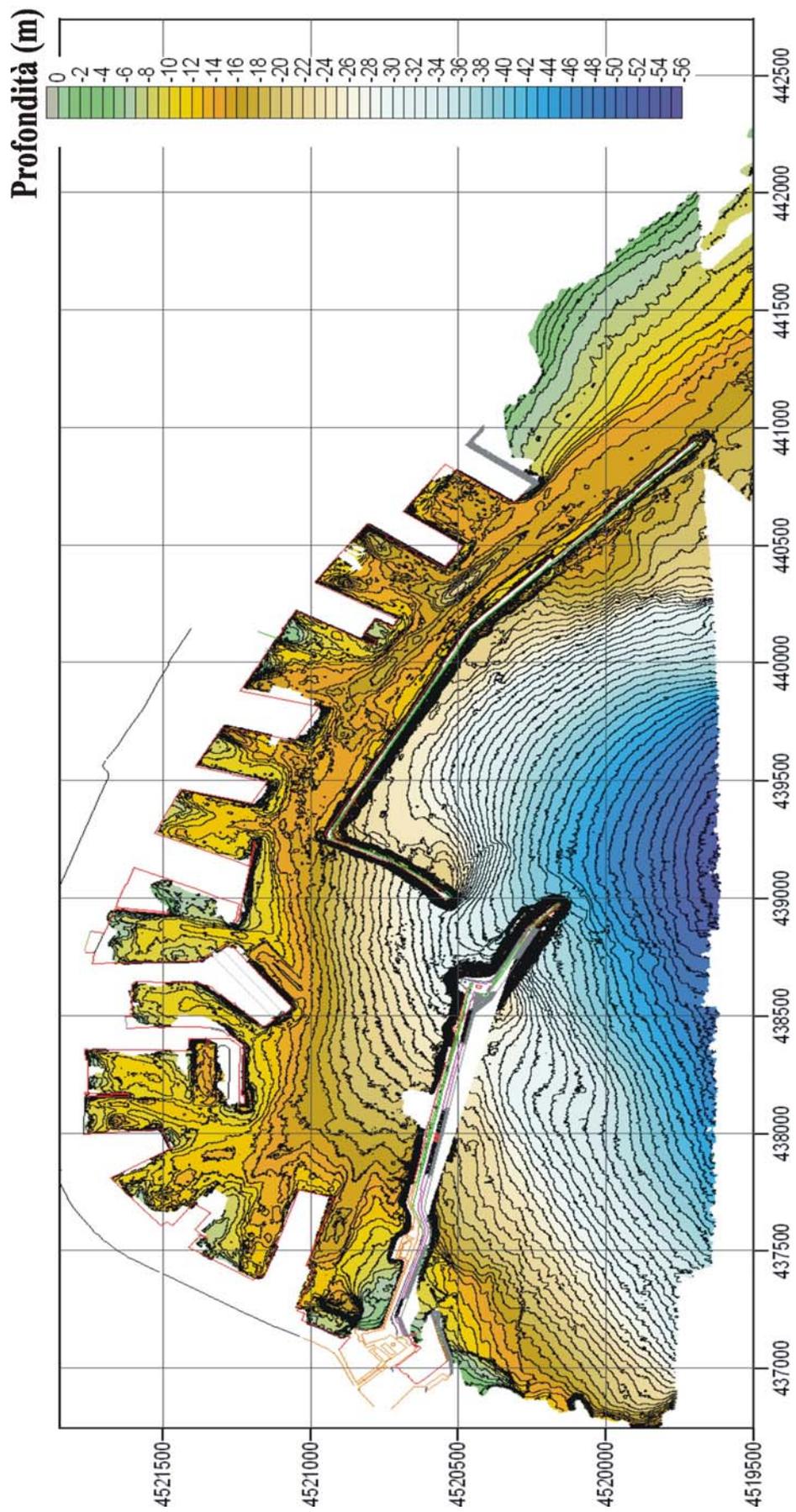


Fig. 3. Carta batimetria del Porto di Napoli.

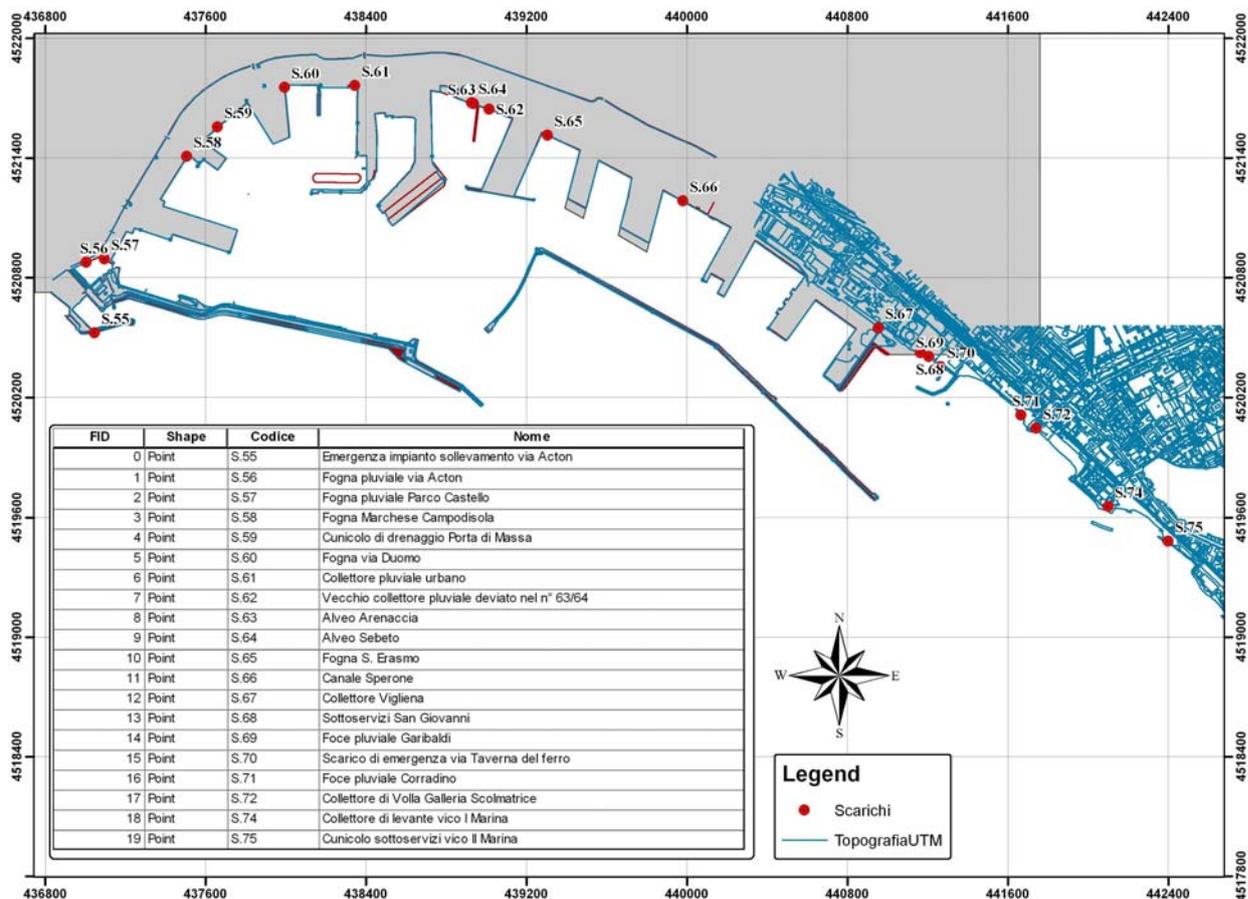


Fig. 4. Ubicazione dei 20 scarichi fognari presenti all'interno del Porto di Napoli.

LA GEOLOGIA DEL PORTO DI NAPOLI

Breve cronistoria del porto di Napoli

Da un'analisi della cartografia storica è emerso che la morfologia della linea di costa della città di Napoli è variata notevolmente nel tempo a causa principalmente dei numerosi interventi antropici. Da un'analisi temporale delle carte si è rilevato un avanzamento delle terre emerse a spese del mare e quindi un avanzamento della linea di costa.

Sulla base di testimonianze storiche e ricostruzioni effettuate da archeologi e storici (Amirante et al, 1993; Toma 1991), nel periodo in cui è sorta la città, la linea di costa era molto più arretrata rispetto a quella attuale; il mare infatti penetrava almeno fino a Santa Maria del Buoncammino, al Sedile di Porto spingendosi verso Est fin quasi alla Sellaria (l'attuale Piazza Nicola Amore). La linea di costa lungo tale tratto doveva essere caratterizzata almeno da due insenature di diversa estensione: la più ampia e più esposta ai venti doveva essere compresa tra l'attuale Rua Catalana e San Giovanni Maggiore mentre la

più piccola, ma più riparata e sicura, doveva essere ubicata tra l'altura di San Marcellino e la Chiesa di Sant'Agostino alla Zecca. Fra le due insenature s'inserivano, come un promontorio, le alture dell'università e di San Marcellino, dalle cui pendici degradavano fino al mare alvei scoscesi (pendini).

Nei secoli a venire la linea di costa della città ha subito differenti modifiche, sia ad opera di vari processi morfoevolutivi sia a causa dell'attività antropica.

Solo in seguito alle trasformazioni avvenute tra il 1800 ed il 1900 si può affermare che la città ha invaso il mare. Infatti il porto di Napoli, ubicato nella Piana del Sebeto – Volla, rappresenta una delle aree più intensamente urbanizzata della città, che nel corso degli ultimi secoli ha subito notevoli cambiamenti legati all'evoluzione urbana della città. Basti pensare che l'attuale Stazione Zoologica A. Dohrn, nata nel 1872, sorgeva su una bella e lunga spiaggia, sede oggi di una parte della Villa Comunale, e di Via Caracciolo. In particolare la Villa Comunale, precedentemente chiamata Nazionale e Reale, già esisteva agli inizi del 1800.

Le spiagge erano presenti lungo tutto la linea di costa che si estendeva fino a Portici-Bellavista. Tali spiagge venivano alimentate dal materiale eroso e trasportato dai corsi d'acqua a carattere stagionale che scorrevano lungo i canali, impostati principalmente sul Tufo Giallo Napoletano, e si immettevano direttamente in mare (Via Mezzocannone e Via Duomo).

Chiaramente la costante e progressiva evoluzione della città di Napoli ha contribuito attivamente alla trasformazione della sua fisiografia naturale, che in parte può ancora essere evidenziata attraverso una descrizione geomorfologia della città. Tra i vari esempi che mostrano come la linea di costa della città di Napoli sia cambiata nel tempo possiamo citare la spiaggia della Riviera di Chiaia nel 1860-65 prima della colmata effettuata tra il 1875-1880.

Prima di allora mare e porto sono sempre stati parte integrante della città, nonostante la presenza delle mura difensive; nel corso del tempo queste barriere che si aprivano in principio solo con alcune porte, sono state, inglobate nelle costruzioni delle case che si spingevano via via verso il litorale.

Tutta la vita della città gravitava intorno al porto, e dal fiorire dei suoi commerci dipendevano le sorti di gran parte degli abitanti dei quartieri Porto, Pendino e Mercato.

La volontà ottocentesca di ampliare sul mare una città che appariva come compressa tra l'arco collinare e le paludi orientali, determinò una serie di trasformazioni sostanziali.

Le esigenze di ampliamento e potenziamento del porto, soprattutto dopo l'Unità d'Italia, portarono alla realizzazione di una serie di colmate che, dalla fine dell'ottocento, fino alla Seconda Guerra Mondiale, si allungarono sul litorale con notevole progressione.

Davanti alla città antica si realizzarono così: darsene, bacini, banchine; inoltre la linea ferroviaria che andava dalla stazione centrale al Molo Angioino, nonché l'innalzamento della barriera doganale segnarono la definitiva separazione dal mare dell'antico nucleo centrale della città.

Il porto aveva quindi perso il suo vecchio ruolo di luogo aperto verso la città, per trasformarsi in un circoscritto luogo di lavoro.

CARATTERISTICHE TECNICHE DEL PORTO DI NAPOLI

Posizione geografica: lat. 40° 50' 19'' N. long. 14° 15' 36'' E.

Marea: l'ampiezza oscilla intorno ai 40 cm. In condizioni eccezionali si raggiungono 65cm.

Venti: predominio in tutto l'anno di quelli del III quadrante con prevalenza del libeccio.

Fondo marino: verso occidente è roccioso e scende rapidamente a grandi profondità; verso levante è sabbioso e con forte inclinazione per cui a meno di un chilometro di distanza dal lido, si raggiungono fondali oltre 40 m.

Ormeggi: n°70 con fondali dagli 11 ai 15 m.

Estensione: ambito portuale-terraferma mq. 1.336.000 circa; superficie specchio acqueo mq. 2.792.550.

Sviluppo banchine: ml. 11.550.

Difese foranee: n°3 dighe per complessivi ml. 2.360; Molo S.Vincenzo ml.1475.

GEOMORFOLOGIA E GEOLOGIA DEL PORTO DI NAPOLI NEGLI ULTIMI 12.000 ANNI

La complessa articolazione morfologica che caratterizza la città di Napoli è strettamente connessa all'intensa attività vulcanica a forte carattere esplosivo che ha caratterizzato i Campi Flegrei negli ultimi 10.000 anni. Nel quadro geologico e morfologico del territorio napoletano, il Porto di Napoli è ubicato in un'area dalla geologia molto complessa, la Piana del Sebeto-Volla, dovuta alla coesistenza sia di depositi vulcanici che sedimentari.

Tale piana era originariamente interessata da una copiosa circolazione idrica superficiale, alimentata in gran parte da antiche sorgenti ormai prosciugate, che confluiva in un unico corso d'acqua rappresentato dall'antico Fiume Sebeto. Gli interventi antropici degli ultimi decenni hanno determinato un grave stato di dissesto idrogeologico, cancellando di fatto la rete idrografica superficiale che risulta, oggi, praticamente irriconoscibile per le numerose deviazioni e gli interrimenti realizzati. Il bacino della Piana del Volla (esteso circa 20 kmq) è oggi attraversato ad ovest dal canale Sbauzone e ad est, nell'area industriale orientale, dai fossi Volla, Cozzone e Reale che, parzialmente interrati e deviati, versano nell'area portuale di Napoli (l'ex area dei Granili), ove un tempo sfociava l'alveo di Pollena.

La depressione del Sebeto-Volla (area ai cui margini meridionali insiste il Porto di Napoli) è un bacino di sedimentazione in lenta subsidenza di ambiente marino (prima) e continentale (poi), impostato su linee tettoniche (Bellucci, 1994; Alberico et al., 2005).

La sua evoluzione e costituzione litologica sono fortemente legate all'attività vulcanica dei Campi Flegrei e del Somma-Vesuvio.

Nel sottosuolo di quest'area pianeggiante, attraverso la interpretazione di un rilevante numero di sondaggi (de Riso e Lirer 1998), sono state riconosciute varie unità litostratigrafiche:

- terreni piroclastici a grana fine, superficiali, rimaneggiati, associati a riporti (zone di Poggioreale, Centro Direzionale e Stazione FS di Napoli) ed a paleosuoli;
- terreni piroclastici prevalentemente sabbiosi, in gran parte da erosione-accumulo alluvionale (antico Sebeto), per spessori di varie decine di metri, contenenti a varie profondità livelli discontinui di torbe;
- piroclastici tufacei a banchi lavici del Somma-Vesuvio (a ridosso dell'apparato vulcanico del Somma-Vesuvio);
- tufo Giallo Napoletano, in facies pozzolanica e litoide, a ridosso degli affioramenti dell'area collinare NE di Napoli (il banco tufaceo si assottiglia in direzione SE).

Gli aspetti significativi dell'area del Sebeto-Volla sono:

- l'assenza dell'Ignimbrite Campana per fenomeni di erosione (diffusa invece a N e NE) (Bellucci, 1994);
- la presenza di orizzonti torbosi a letto e a tetto del banco di Tufo Giallo Napoletano di età rispettivamente pari a 14.000 (C¹⁴) e 6.000-4.000 (C¹⁴) B.P. (Bellucci, 1994). Essi sono interpretati come connessi ad ambienti palustri creati da

sbarramenti al deflusso delle acque, a loro volta indotti dalla deposizione improvvisa di flussi piroclastici ovvero dalla formazione di cordoni dunari dei settori costieri.

- la discontinuità orizzontale dei banchi tufacei o lavici.
- la diffusione di terreni di riporto ed in genere dei fenomeni di rimaneggiamento indotti dall'attività antropica (opere di bonifica di età borbonica ed intensa urbanizzazione recente) che ha profondamente alterato anche l'impianto dell'antico reticolo idrografico (oggi rappresentato dal Fosso Reale). Questo fenomeno, ossia la presenza di grandi spessori di materiale di riporto è chiaramente visibile nei sondaggi a terra nella Nuova Darsena di Levante.

L'assetto geologico del sottosuolo, su cui si imposta l'area portuale di Napoli, può essere studiato e descritto unicamente attraverso lo studio di sondaggi, profili sismici e sezioni stratigrafiche data la assenza di affioramenti in tutta l'area.

Studi condotti attraverso l'interpretazione di pozzi perforati nell'area napoletana e attraverso i profili sismici a riflessione nell'area marina antistante la città di Napoli hanno evidenziato una complessa architettura stratigrafica. Si può assumere che il Tufo Giallo Napoletano costituisce il substrato dell'area napoletana. Bellucci (1994) prima e Alberico et al., (2005) poi, attraverso un dettagliata analisi dei pozzi nell'area della città di Napoli, hanno effettuato una completa ricostruzione delle paleomorfologie presenti alla messa in posto del Tufo Giallo Napoletano (datato 12.000 anni b.p Alessio et al. 1973, recentemente datato da Deino et al., 2004 a 15.000 anni b.p.). Gli autori mostrano come il Tufo Giallo Napoletano raggiunge spessori di circa 100-120 metri nella parte nord della città e si assottiglia rapidamente, raggiungendo spessori di 10-15 metri, nella parte orientale della città. Inoltre, Alberico et al. (2005) mostra come le due facies del Tufo Giallo Napoletano (Tufo Giallo, litoide e zeolitizzato), e tufo grigio incoerente (Scherillo e Franco, 1967, spesso chiamato "pozzolana") sono egualmente distribuite nella parte centrale della città mentre nel settore nord-est è presente solo la facies incoerente (Fig. 5).

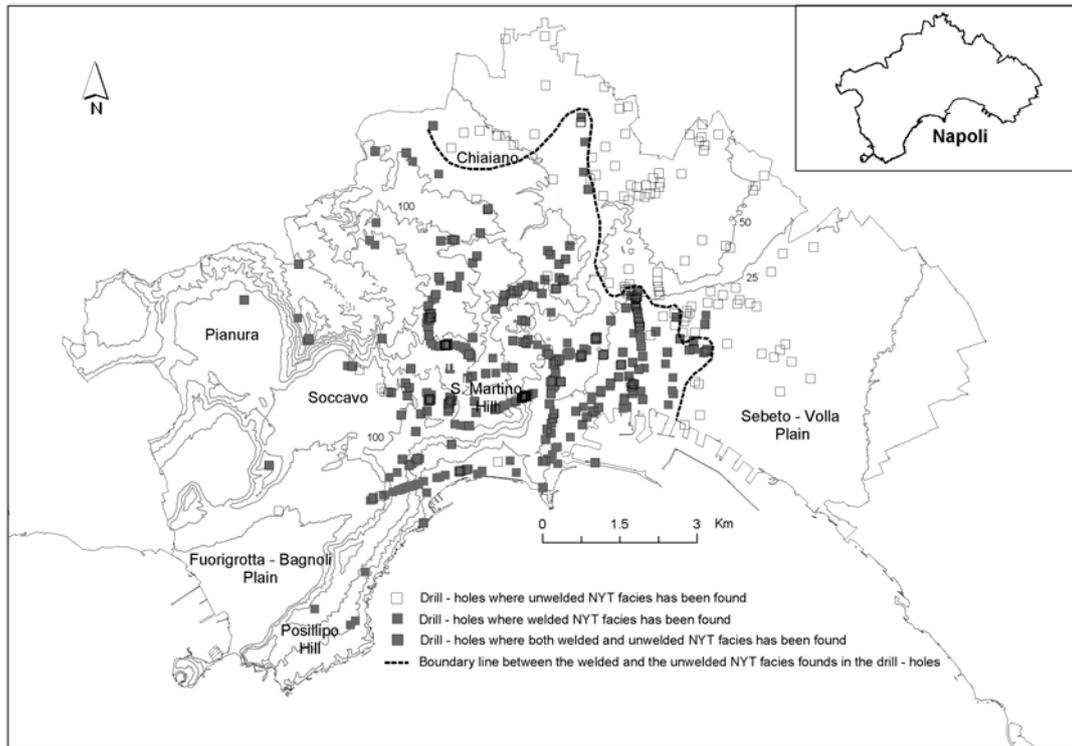


Fig. 5. Distribuzione dei sondaggi in cui si rinviene il Tufo Giallo Napoletano nelle sue facies litoide ed incoerente (Alberico et al., 2005)

Nella sezione A - A' che va da Chiaiano a Poggioreale (Fig. 6 e Fig. 7) è possibile osservare infatti la riduzione progressiva dello spessore della facies litoide del Tufo Giallo Napoletano e il concomitante ispessimento della relativa facies incoerente. In particolare, in corrispondenza della valle del Sebeto la facies incoerente del Tufo Giallo Napoletano è intercalata a depositi alluvionali contenenti livelli torbosi e a lave antiche del Somma (Alberico et al., 2001).

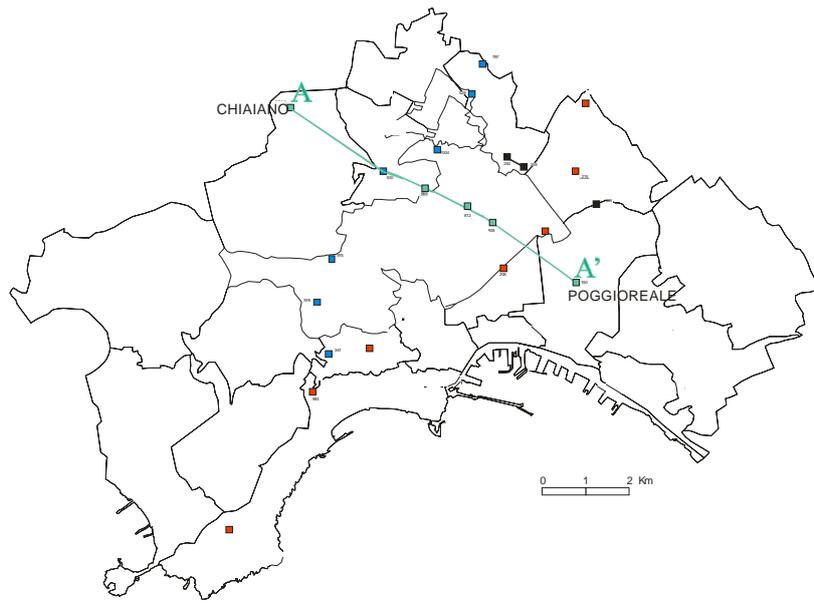


Fig. 6. Limite amministrativo del comune di Napoli e traccia della sezione (A-A1) da Alberico et al.,(2001)

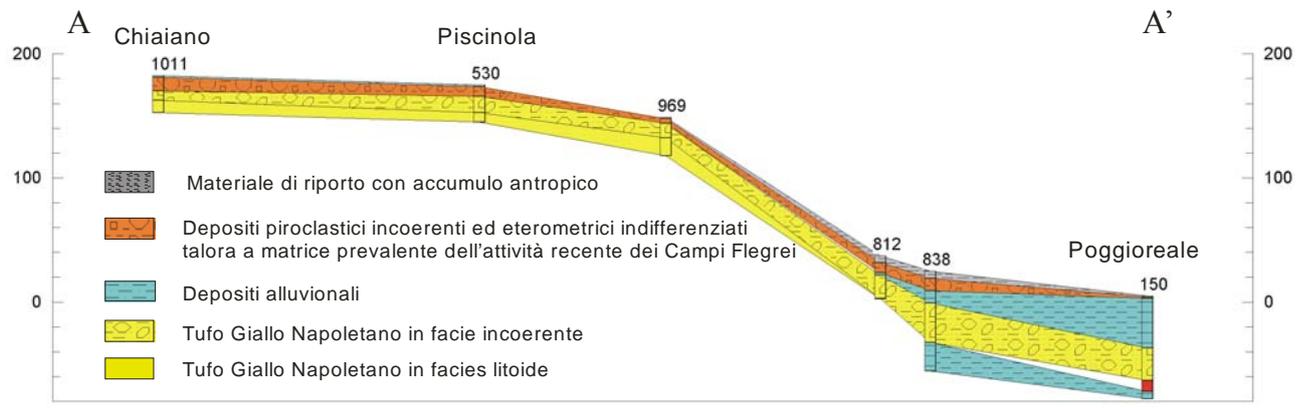


Fig. 7. Sezione geologica A-A. Variazione dello spessore delle due facies, litoide ed incoerente del Tufo Giallo Napoletano spostandosi da Chiaiano a Poggioreale (Alberico et al., 2001)

Inoltre, Alberico et al. (2005) mostrano che nel settore orientale della città di Napoli si rinvencono depositi da flussi piroclastici (Tufi Vesuviani- 8000 anni BP, Rolandi et al., 1993) più giovani del Tufo Giallo Napoletano, incontrati alla profondità media di circa 16 metri (Fig. 8).

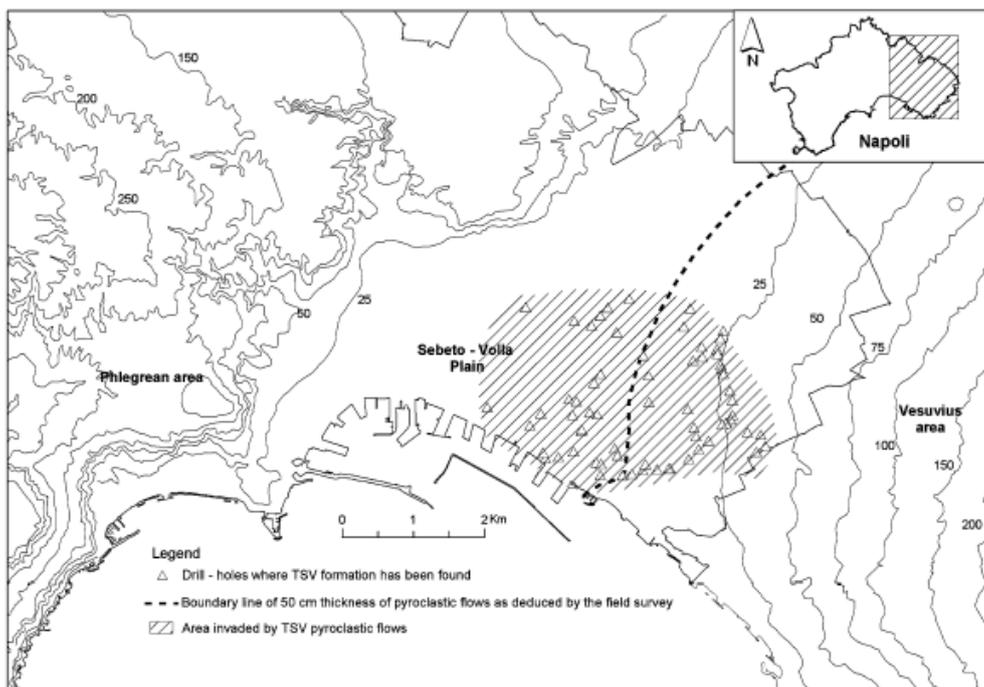


Fig. 8. Distribuzione dei sondaggi in cui si rinviene il Tufo Vesuviano (Alberico et al., 2005)

Se la ricostruzione stratigrafica della città di Napoli è stata possibile utilizzando le conoscenze in superficie prima e l'interpretazione di pozzi poi, a mare la mancanza di dati (pozzi) ha reso molto difficile l'interpretazione della geologia del porto di Napoli. Recentemente, Milia et al., (1998) attraverso l'interpretazione di una linea sismica parallela al Molo S. Vincenzo, ha evidenziato come il tetto del Tufo Giallo Napoletano sia molto articolato (ossia solcato da numerosi canali) e che tale unità vulcanica è ricoperta da depositi marini e transizionali che si ispessiscono nell'area centrale del porto (dove il Tufo Giallo Napoletano si assottiglia e termina). Lateralmente in corrispondenza della zona di S. Giovanni a Teduccio ai depositi marini e transizionali si intercalano, fino in superficie, livelli di lava e piroclastiti provenienti dalle eruzioni del vulcano Somma-Vesuvio.

Tali studi hanno dimostrato che il Porto di Napoli può essere separato in due aree, occidentale ed orientale, con caratteristiche geologiche differenti come anche confermato da quanto emerso recentemente dalla stratigrafia di diversi pozzi profondi effettuati all'interno del porto di Napoli.

L'area occidentale, compresa tra il molo S. Vincenzo ed il molo del Carmine, è caratterizzato da depositi ascrivibili al Tufo Giallo Napoletano che mostrano una facies litoide, di colore giallo, ed una incoerente di colore grigio. Al di sopra di questa unità poggiano depositi marini e livelli cineritici, il tutto ricoperto da spessori variabili di materiali di riporto antropico (Fig. 9 e Fig. 10 - Molo S. Vincenzo).

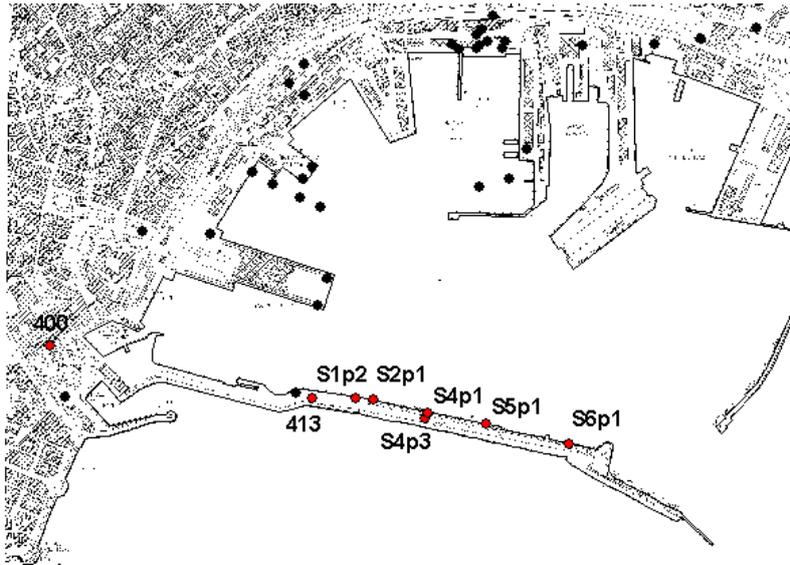


Fig. 9. Selezione di alcuni pozzi nel settore occidentale del Porto di Napoli (Molo S. Vincenzo)

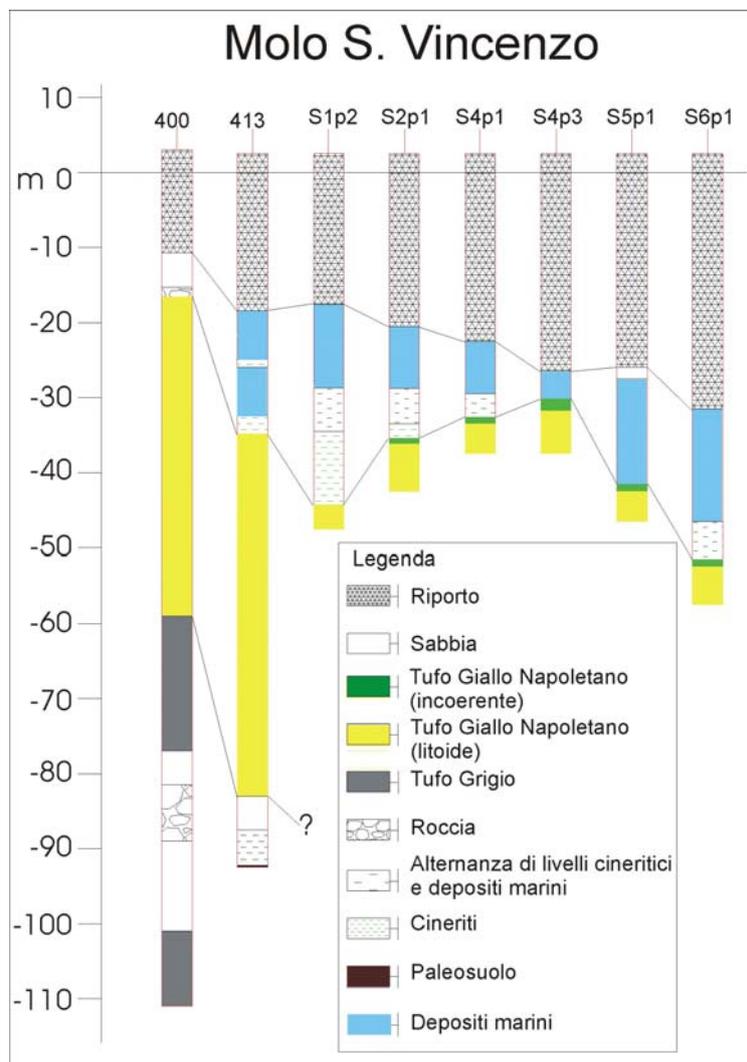


Fig. 10. Correlazione stratigrafica di alcuni pozzi perforati lungo il Molo S. Vincenzo. Settore occidentale del Porto di Napoli.

Il settore orientale (dal molo Cesareo Console alla Nuova Darsela) del porto di Napoli mostra al di sotto dei depositi di riporto antropico, prima depositi marini e poi l'unità vulcanica attribuibile ai Tufi Vesuviani (Ottaviano-8000 anni BP, Rolandi et al., 1993). Nei pozzi più profondi al di sotto dei Tufi Vesuviani si riconoscono spesse sequenze dei depositi piroclastici sciolti (Fig.11 e Fig. 12 - Nuova Darsena).

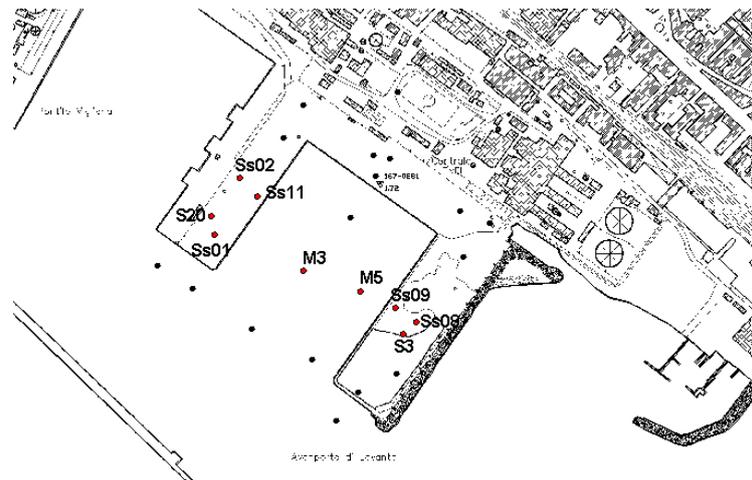


Fig. 11. Selezione di alcuni pozzi nel settore orientale del Porto di Napoli (Nuova Darsena)

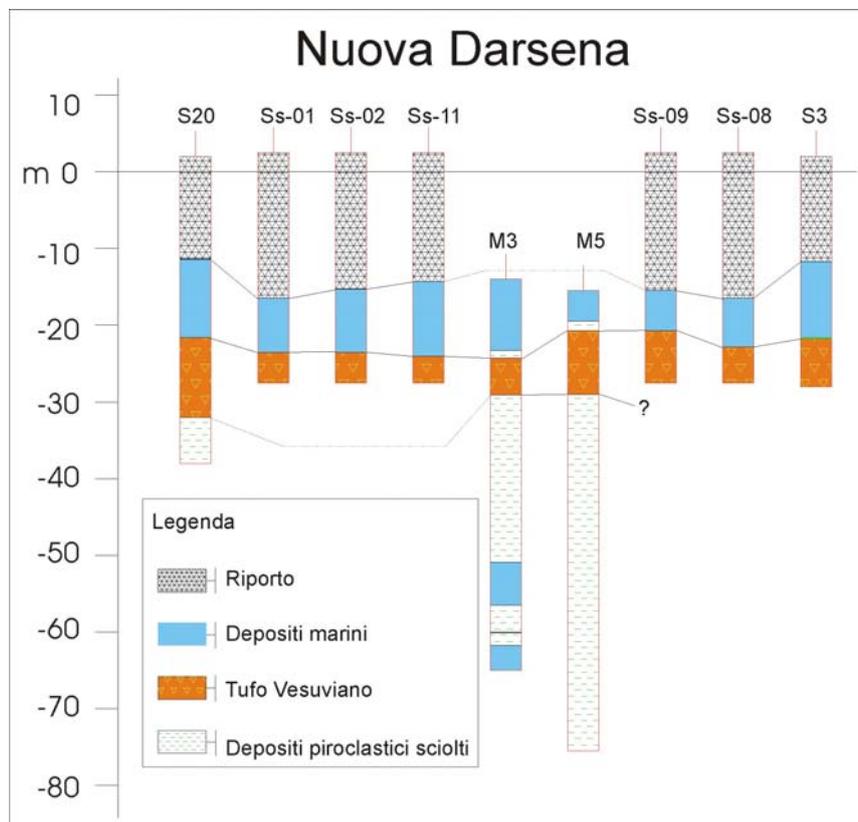


Fig. 12. Correlazione stratigrafica di alcuni pozzi perforati nella Nuova Darsena. Settore orientale del Porto di Napoli.

I SITI DI CAMPIONAMENTO

In Tab. 1 e Fig. 13 vengono riportati i diversi siti di campionamento all'interno del Porto di Napoli con le loro tipologie di perforazione e di microinquinanti analizzati. La simbologia utilizzata permette, oltre ad evidenziare la diversa tipologia di acquisizione, di ricostruire i diversi momenti di caratterizzazione che di seguito vengono sintetizzati:

- acquisizione di 25 campioni superficiali a maglia larga in tutta l'area del porto (FASE 0) – Anno 2001 (solo metalli pesanti)
- acquisizione dati geochimica di Darsena di Levante (FASE I) – Anno 2002
- acquisizione dati geochimici di Darsena Diaz, Darsena Granili, Molo Martello, calata Marinella (FASE II) - Anno 2003 (metalli pesanti, composti organici, parametri fisici e granulometrici, microbiologia ed ecotossicologia)
- acquisizione dati geochimici di Arenile di San Giovanni a Peduccio (FASE III) – Anno 2003 (metalli pesanti)
- acquisizione dati geochimici dell'area di Bagnoli (FASE IV) – Anno 2004 (metalli pesanti)
- acquisizione dati geochimici per tutta l'area del Porto di Napoli, Porto Fiorito, Diga Foranea (FASE V) – Anno 2004 (metalli pesanti, composti organici, parametri fisici e granulometrici, microbiologia ed ecotossicologia)

Le maglie di campionamento adottate per le diverse fasi di acquisizione sono in media:

- Fase 0 - 250m×250m
- Fase I - 50m×50m
- Fase II - 50m×50m con la zona di calata Marinella 30m×30m e la darsena Granili 70m×70m
- Fase III - 30m×30m
- Fase IV - 50m×50m
- Fase V – 140m×140m con l'area esterna alla Diga Foranea 800m×800m

FASE	ANNO	N. CAMPIONI	AREA	ANALITI
0	2001	30	Porto	Metalli pesanti, SEP
I	2002	204	Darsena Levante	Sedimentologia, Metalli Pesanti, IPA, PCB, C<12, C>12, Cianuri liberi, Fosfati, Azoto e Carbonio totale, Microbiologia
I	2002	5	"	Amianto, Diossine e Furani, TBT
I	2002	16	"	Clorofenoli, Clorobenzeni
II	2003	412	Darsena Diaz, Granili, Levante (terra), Molo Martello, Calata Marinella	Sedimentologia, Metalli Pesanti, IPA, PCB, C<12, C>12, Cianuri liberi, Fosfati, Azoto e Carbonio totale, Microbiologia
II	2003	50	"	Amianto, Diossine e Furani, TBT, Clorofenoli, Clorobenzeni
III	2003	200	San Giovanni a Teduccio	Metalli pesanti, Cr ^{VI} , carbonio organico totale
IV	2004	587	Bagnoli	Metalli pesanti, C<12, C>12
V	2005	735	Porto	Sedimentologia, Metalli Pesanti, IPA, PCB, C<12, C>12, Cianuri liberi, Fosfati, Azoto e Carbonio totale, Microbiologia, Cr ^{VI}
V	2005	127	"	Clorofenoli, Clorobenzeni
V	2005	30	Porto	Amianto, Diossine e Furani, TBT
V	2005	84	Diga Foranea	Sedimentologia, Metalli Pesanti, IPA, PCB, C<12, C>12, Cianuri liberi, Fosfati, Azoto e Carbonio totale, Microbiologia, Cr ^{VI}
V	2005	16	Porto Fiorito	Sedimentologia, Metalli Pesanti, IPA, PCB, C<12, C>12, Cianuri liberi, Fosfati, Azoto e Carbonio totale, Microbiologia, Cr ^{VI}

Tab. 1. Fasi di acquisizione, aree investigate e tipologie di analisi geochimiche realizzate all'interno del Porto di Napoli.



Fig. 13. Mappa di campionamento per le diverse fasi di caratterizzazione geochimica del Porto di Napoli.

METODICHE DI CAMPIONAMENTO ED ANALISI

METODOLOGIE DI CAMPIONAMENTO E TRATTAMENTO DEI CAMPIONI

Le metodologie di campionamento adottate per le varie fasi del lavoro di caratterizzazione geochimica del porto di Napoli sono quelle riportate nel Manuale di campionamento USEPA e sintetizzate nei vari protocolli di caratterizzazione predisposti dall'ICRAM per le varie aree di lavoro del porto stesso.

Il campionamento dei soli livelli superficiali è stato effettuato tramite benna Van Veen, mentre le carote di sedimento di lunghezza variabile per i diversi siti campionati sono state prelevate tramite un vibrocarotiere idraulico (vibro-corer) del tipo “*Geo-Core VKG 6000*” installato su pontone e manovrabile per mezzo di gru. Il prelievo di campioni tramite l'utilizzo di tale sonda vibrante ad altissima frequenza, ha garantito il minor disturbo possibile dei sedimenti da campionare (compatibilmente con la natura dei depositi di fondo marino).

I sedimenti prelevati da ogni livello sono stati omogeneizzati in-situ e suddivisi in due sub-campioni, uno dei quali è stato archiviato in appositi contenitori di vetro a temperatura compresa tra +4 °C e -18°C (a seconda dei diversi analiti da investigare) e a disposizione del committente per eventuali analisi di controllo fino al completamento dei lavori. L'altro sub-campione è stato suddiviso in aliquote per:

- ◆ analisi fisiche: il campione viene raccolto in contenitori di plastica, trasportato e conservato a temperatura compresa tra +4° C e +6° C;
- ◆ analisi chimica organica: il sedimento viene raccolto in contenitori decontaminati, trasportato e conservato a temperatura compresa tra -18°C e -25° C;
- ◆ analisi chimica inorganica: il sedimento viene raccolto in contenitori decontaminati, trasportato e conservato a temperatura compresa tra -18°C e -25° C;
- ◆ analisi microbiologia: il sedimento viene raccolto in contenitori sterili di polietilene, trasportato e conservato a temperatura compresa tra +4° C e +6° C, ed analizzato entro le 24 ore successive al prelievo;
- ◆ saggi ecotossicologici: il sedimento viene raccolto in contenitori di polietilene, trasportato e conservato a temperatura compresa tra +4° C e +6° C.

Al momento del campionamento, tramite spatola di plastica sono stati prelevati circa 2 gr. di campione da ognuno dei livelli indicati. Tale aliquota di campione è stata posta in vials

a cui sono stati aggiunti 10 ml di acqua demonizzata con standard interno per le analisi dei composti volatili C<12 in gas massa.

La tempistica per le analisi ha previsto, come riportato dalle normative internazionali di riferimento, le analisi di tutti i composti volatili entro 15 gg dal prelievo dei campioni. Le analisi del Cr^{VI} sono state effettuate anch'esse entro 15 gg dal prelievo dei campioni. Il resto delle analisi geochimiche è stato effettuato entro 6 mesi dal prelievo del campione anche in questo caso in accordo alla normativa internazionale per l'analisi di metalli pesanti e composti organici in sedimenti marini.

METODICHE DI INDAGINE E COMPARABILITA' DELLE METODICHE ANALITICHE UTILIZZATE NELLE DIVERSE FASI DI LAVORO

In Appendice B sono state riportate le metodologie analitiche per lo studio dei vari microinquinanti analizzati nelle diverse fasi di caratterizzazione geochimica del Porto di Napoli. Esse fanno riferimento a metodiche di riferimento internazionale (EPA) e/o a metodiche di riferimento nazionali specifiche per indagini di microinquinanti in sedimenti marini (ICRAM, 2002).

La scelta delle metodiche di analisi dei diversi microinquinanti, soprattutto per quanto riguarda i metalli pesanti, possono fortemente influenzare il dato analitico e sono quindi indispensabili informazioni accurate per una sua corretta interpretazione. In effetti due diverse metodologie di estrazione sono state adottate: mineralizzazione del campione in *aqua regia* (Fase II e III) e attacco totale (Fase I, IV e V) del sedimento (vd. Appendice B per dettagli). L'importanza relativa all'utilizzo di diverse metodologie di indagine analitica sta alla base di una corretta interpretazione dei dati (soprattutto per quanto riguarda l'indagine relativa ai metalli pesanti), che è necessario tenere presente soprattutto al momento in cui i risultati relativi a campionature diverse devono essere comparati.

Per quanto riguarda le indagini relative ai composti organici, le diverse metodiche utilizzate prevedevano un'analisi dell'intera quantità dei diversi microinquinanti presenti all'interno dei campioni, per cui la comparabilità tra misure ottenute da metodiche differenti è assicurata dalla precedente comparazione dei risultati relativi a standard di riferimento internazionali.

Soltanto per quanto riguarda un numero ristretto di campioni analizzati durante la Fase 0 sono state effettuate analisi di estrazione sequenziale (SEP, Sequential Extraction Procedure) utili per definire la distribuzione dei metalli in tracce nelle diverse fasi mineralogiche costituenti i sedimenti studiati.

In Tab. 2 vengono riportati i valori di concentrazione dei diversi metalli pesanti investigati per la matrice certificata PACS-2, utilizzata presso il laboratorio dell'IAMC – CNR di Napoli ed analizzata con le due metodologie sopra descritte.

	As	Cr	Cu	Ni	V	Zn	Pb	Hg	Co	Sn	Cd	Al	Fe
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	%
<i>Aqua regia (n=10)</i>	26,2 -0,2	60,8 -33,0	288 -6,9	31,6 -20,0	109 -18,1	351 -3,5	150 -18,1	2,92 -3,9	x x	x x	x x	3,60 -45,6	-100,0
<i>Attacco totale (n=10)</i>	26,2 0,0	84,4 -7,0	290 -6,5	37 -6,3	128 -3,8	358 -1,6	170 -7,1	2,95 -3,0	11,4 -0,9	19,6 -1,0	2,05 -2,4	6,45 -2,6	4,00 -0,2
PACS-2	26,2	90,7	310	39,5	133	364	183	3,04	11,5	19,8	2,1	6,62	4,01

Tab. 2. Comparazione tra i valori di concentrazione dei diversi metalli pesanti analizzati nella matrice certificata PACS-2 con due tecniche estrattive diverse (vd. Testo per i dettagli). I valori certificati del campione PACS-2 sono relativi ad un attacco totale.

I risultati mostrano un'assoluta comparabilità nei valori di concentrazione ottenuti dalle due metodologie per As, Cu, Zn, Cd e Hg. Cromo, Ni, V, Pb, Fe, Al mostrano invece delle sostanziale differenze (nell'ordine del >20%) che sono imputabili al fatto che tali elementi costituiscono parte integrante dei minerali silicatici presenti nei sedimenti e che solo parzialmente riescono a passare in soluzione con l'attacco in *aqua regia*. Dati di letteratura suggeriscono che l'attacco in *aqua regia* è in grado di portare in soluzione gli elementi presenti nella fase organica, nella fase argillosa e nella fase degli ossidi presenti nelle rocce. Gli elementi presenti nelle fasi silicatiche (pirosseni, anfiboli, etc.) sono soltanto parzialmente attaccati da tale miscela acida.

Sulla base di tale risultati, riteniamo opportuno comparare tutti i dati analitici relativi ai metalli pesanti ottenuti dalle varie fasi di caratterizzazione ambientale del porto di Napoli tranne che Cr, Ni, V, Pb, Fe, Al e Fe che verranno discussi solo in relazione ai dati delle Fasi I, IV e V. Anche le mappe di concentrazione di Co e Sn sono relative a tali fasi di campionamento, essendo stati acquisiti solo per questo set di campioni.

Un'ultima precisazione riguarda il motivo relativo all'utilizzo della tecnica estrattiva in *aqua regia*. Questo attacco permette di ottenere informazioni più dirette sull'insieme di metalli pesanti che sono più disponibili ad eventuali cambiamenti chimico-fisici dell'ambiente in grado di portare tali elementi in soluzione. L'attacco totale del campione difficilmente riproduce situazioni ambientali reali. Cambiamenti di pH tanto forti da potere portare ad una solubilizzazione totale del campione sono irreali. La scelta di utilizzare tale metodologia di indagine è da imputare ad una maggiore comparabilità di dati ottenuti per aree diverse e da diversi laboratori.

METODOLOGIE GEOSTATISTICHE DI INTERPOLAZIONE

La geostatistica è una branca della matematica che studia l'applicazione delle metodologie di analisi spaziale al trattamento di variabili ambientali. Tali variabili sono accomunate dalla proprietà di essere riferite ad una posizione spaziale; cioè si dispone non solo dell'informazione relativa al loro valore numerico, ma anche della conoscenza della ubicazione, nel dominio spaziale di interesse, di tali valori. La geostatistica, e in particolare l'analisi variografica, che ne costituisce la parte più importante, si basa proprio sullo studio della relazione che intercorre tra i diversi valori di una variabile misurata nello spazio e le posizioni in cui essa è stata misurata. Il principio fondamentale della variografia è basato sull'assunzione di una diretta correlazione tra il valore della variabile e la sua posizione: due misure effettuate ad una certa distanza l'una dall'altra saranno tanto più vicine in valore quanto più tale distanza sarà piccola. Tale principio è alla base della teoria della variabile regionalizzata, introdotta dall'ingegnere minerario D.G. Krige e formalizzata ufficialmente dallo studioso matematico francese Matheron agli inizi degli anni '80. I processi latenti che sono alla base delle distribuzioni spaziali delle variabili ambientali, sono una miscela di componenti talmente complessa da poter essere avvicinati con più successo a processi stocastici, piuttosto che a criteri deterministici. Secondo tale approccio, la variabile viene definita come *variabile aleatoria* che si assume possa rispondere a processi stocastici che seguono specifiche leggi statistiche. La singola misura della variabile in un determinato punto viene definita come la realizzazione di una variabile aleatoria e l'insieme di variabili aleatorie, rappresentate da ognuna delle misure effettuate, è associato ad una *funzione aleatoria*. Il processo stocastico, quindi, genera una particolare funzione aleatoria che è rappresentata da una sua realizzazione (l'insieme delle variabili aleatorie), accessibile in alcuni punti dell'intero dominio spaziale di interesse. Per poter descrivere in modo completo tale fenomeno dovremmo disporre dell'intera legge spaziale della funzione appena definita, ma tale conoscenza è fortemente limitata dalla scarsità di informazioni, relative al modesto numero di campioni disponibili (rispetto alla continuità dell'intero dominio). L'approccio geostatistico propone allora di assumere che la legge spaziale sia limitata ai primi due momenti statistici (la media e la covarianza). Per poter accettare tale assunzione è necessario proporre alcune restrizioni, che riguardano la stazionarietà della funzione aleatoria. A seconda della rigosità dell'approccio, esistono diversi gradi di stazionarietà accettabili. La stazionarietà di secondo ordine è la più restrittiva, in quanto assume la stazionarietà di entrambi i primi due momenti della funzione aleatoria:

La media della funzione aleatoria è costante nello spazio, indipendentemente da come si sceglie l'incremento h

La covarianza della funzione non dipende dalla posizione della variabile ma solo dall'incremento h .

Tale tipo di stazionarietà è solitamente poco applicabile a casi reali, in quanto risulta essere spesso troppo restrittiva. L'ipotesi più largamente adottata è quella della *stazionarietà intrinseca*. Tale ipotesi assume la variazione per traslazione (non stazionarietà) della media e la mancanza della funzione covarianza. Il concetto di stazionarietà di secondo ordine è applicato, quindi, non più alla variabile stessa ma al suo incremento. Tale incremento è considerato stazionario e la sua varianza è definita *funzione variogramma*.

Il variogramma, o semivariogramma, esprime la variazione dello scarto tra le coppie di variabili, al variare della loro distanza reciproca. Esso rappresenta la legge di variabilità spaziale della funzione aleatoria a cui è associata la variabile ambientale, da cui è possibile ricavare informazioni dettagliate sul tipo di struttura e la scala di variabilità fenomeno. In particolare il variogramma fornisce informazioni sulla variabilità di piccola scala, sulla stazionarietà del fenomeno, sulla scala di dipendenza reciproca delle coppie di punti e il dominio di esistenza della struttura di variabilità.

L'approccio geostatistico prevede il calcolo del variogramma sperimentale, a partire dalle coppie dei punti originali e la sua successiva modellizzazione con un modello matematico continuo che permetta un descrizione deterministica del fenomeno.

I parametri principali del modello così ottenuto sono:

- il *nugget effect*: il valore dell'intercetta della funzione sull'asse delle ordinate, che rappresenta il valore della varianza di piccola scala, legata alla variabilità intrinseca della funzione aleatoria e ad eventuali errori di misura;
- il *sill*: il valore della varianza in corrispondenza del quale la funzione assume un comportamento asintotico, di norma corrispondente al valore della varianza del campione (definita come varianza a priori);
- il *range*: la classe spaziale alla quale si raggiunge il sill.

Dal punto di vista interpretativo, tali parametri rappresentano degli indici estremamente importanti per la corretta comprensione del tipo di fenomeno che è all'origine di una determinata distribuzione spaziale della variabile. In particolare il nugget effect restituisce informazioni quantitative sul rapporto tra la variabilità di piccola scala del fenomeno e quella

introdotta dalle procedure analitiche di laboratorio. La variabilità di piccola scala è funzione della disposizione spaziale delle sorgenti di informazione (per questo è valutata in funzione dei processi di ottimizzazione delle strategie di campionamento) e dovrebbe di norma essere confrontabile con quella relativa all'incertezza statistica introdotta in laboratorio. Il range, e l'eventuale comportamento asintotico della funzione, rappresentano indicazioni preziose per comprendere il grado di stazionarietà del fenomeno e la dimensione dell'intorno ottimale per l'implementazione della stima spaziale. In particolare per quest'ultimo aspetto, il range rappresenta una direttiva fondamentale per guidare il processo di stima con il Kriging, al fine di ottimizzare la stessa e ridurre la sua complessità computazionale. Infine il sill, oltre a darci indicazioni sulla stazionarietà della variabile, influenza direttamente il fit del modello di variogramma teorico, e conseguentemente la stima della variabile.

Non sempre i fenomeni naturali, proprio perché frutto di processi complessi di cui spesso non si conoscono appieno le origini, hanno un comportamento strettamente stazionario e la struttura di variabilità che da essi scaturisce non è sempre ben identificabile. Esistono, quindi, una serie di espedienti, che permettono di tener conto di queste caratteristiche e procedere ugualmente con la stima. L'asintoticità della funzione variogramma, non sempre è ben definita e un'eventuale ripidità eccessiva del modello, o la presenza di fenomeni oscillatori attorno alla varianza del campione, rivelano la presenza di componenti non stazionarie che influenzano la distribuzione spaziale della variabile. Il principio della *quasi stazionarietà*, ad esempio, si basa sulla limitazione dell'intorno di studio della variabile, al fine di escludere a priori eventuali incongruenze dettate da fenomeni non stazionari che agiscono a scale più ampie. Ragionando in termini di range ridotto, quindi, si può considerare la variabile come effettivamente stazionaria e procedere con l'implementazione delle metodologie stazionarie. In alcuni casi la struttura di variabilità può mancare completamente; il variogramma, allora, è riprodotto dal solo modello nugget, che assume l'indipendenza delle variabili aleatorie su tutto il campo.

Un'altra caratteristica, che si ritrova comunemente nelle variabili ambientali, è la presenza di più strutture di variabilità che coesistono ed agiscono contemporaneamente a scale diverse. E' questo il caso di fenomeni per i quali sia possibile individuare due o più componenti responsabili di una diversa strutturazione della variabilità del campo alle diverse scale. Il variogramma sperimentale presenta una variazione di pendenza ed è modellizzato da un modello definito *nidificato*. Tale modello è costituito da più componenti spaziali, chiamate appunto strutture spaziali, rappresentate da diversi variogramma, ognuno con un suo range ben definito, che cooperano alla strutturazione di una variabilità multi-scala. In questa ottica,

un variogramma che presenti un effetto nugget non è altro che un variogramma nidificato, composto da due strutture di cui una è rappresentata da un modello nugget con range infinito.

Il variogramma, oltre che rappresentare un potente strumento di indagine della struttura di variabilità del fenomeno, costituisce l'elemento indispensabile per implementare il processo di stima spaziale tramite Kriging. Tale ben noto metodo di interpolazione deve il suo nome proprio all'Ingegnere minerario D.G. Krige, che negli anni '70 lo applicò alla stima dell'estensione dei giacimenti auriferi del sud Africa. In un ambito in cui gli interessi economici rappresentano i forzanti principali, la qualità della stima e, soprattutto la possibilità di poterne quantificare l'attendibilità, erano necessità di primo ordine e il Kriging, che garantiva tali richieste, fu ampiamente sviluppato proprio in quegli ambienti.

Definito come B.L.U.E., Best Linear Unbiased Estimation, il Kriging è una combinazione lineare di informazioni note, tale da garantire un corretto bilanciamento della stima (errore a media nulla) e di minimizzare l'incertezza (varianza minima). La sua dipendenza dal variogramma teorico deriva dal fatto che i pesi della combinazione lineare dei punti noti sono calcolati proprio in funzione del modello di variogramma, che spiega così la legge di variazione della dipendenza reciproca dei punti al variare della loro distanza. È un metodo che si adatta bene alle variabili ambientali, proprio perché è basato sull'interdipendenza reciproca dei punti e sulla presenza di strutture di variabilità ben definite e quantificate dal variogramma. Una delle caratteristiche più importanti di tale metodo è sicuramente la possibilità di accedere, unitamente all'informazione relativa alla stima puntuale (ovvero al valore che la variabile assume in un punto in cui essa non è stata misurata), anche alla attendibilità di tale stima. Il Kriging, infatti, fornisce non solo il valore stimato, ma anche la varianza stimata di tale valore, parametro fondamentale per valutazioni quantitative della variabilità del sistema e dell'ottimizzazione delle strategie di campionamento.

RISULTATI

LE CONDIZIONI CHIMICO-FISICHE DEI SEDIMENTI (I VALORI DI pH ED Eh)

Dalla Fig. 14 alla Fig. 17 sono stati riportati i valori di pH ed Eh dei sedimenti investigati, mostrati anche in forma areale per i diversi livelli di profondità.

I valori di Eh dei sedimenti del Porto di Napoli, sono generalmente negativi con una media di circa -171 mV. Un gruppo di campioni, in particolare quelli prelevati nell'area esterna alla Diga Foranea, hanno valori positivi di Eh. Tale informazione suggerisce una forte componente di stagnazione al fondo del bacino portuale, a partire dall'interfaccia sedimento acqua fino alla base dei sedimenti investigati (mediamente 3.5m dal fondo del mare).

Causa di tale stagnazione del sistema sedimentario è sostanzialmente da imputare alla difficile circolazione idrodinamica all'interno dell'area e alla difficile ossigenazione del sistema di fondo. La difficile metabolizzazione della materia organica prodotta in superficie o trasportata da terra produce effetti di riduzione al fondo del bacino considerato.

I bassi valori di Eh registrati verranno considerati soprattutto in relazione alla distribuzione di Cr^{VI} nei sedimenti investigati. L'effetto riducente del sedimento rappresenta infatti un sistema di auto-riduzione di tale microinquinante a Cr^{III} più innocuo per la salute dell'ecosistema marino. D'altro canto, bassi valori di Eh nel sedimento tendono a produrre con maggiore probabilità la rimobilizzazione di alcuni metalli pesanti presenti nel sedimento stesso (in particolare, Cr, Ni, Cu, Zn, V, etc) che, nel loro stato di valenza inferiore risultano più mobili e quindi disponibili sia allo scambio con l'acqua di mare all'interfaccia sedimento-acqua sia al biota bentonico.

I valori di pH registrati mostrano un valore di distribuzione centrato attorno ad una media di ~7.44. Tale informazione suggerisce processi di metabolizzazione di materia organica in ambiente riducente con conseguente formazione di acidi organici ed inorganici. I valori superiori a 7.4 sono generalmente rilevati nei campioni superficiali, a stretto contatto con la colonna d'acqua e la cui acidità viene quindi tamponata dalla soluzione acquosa stessa.

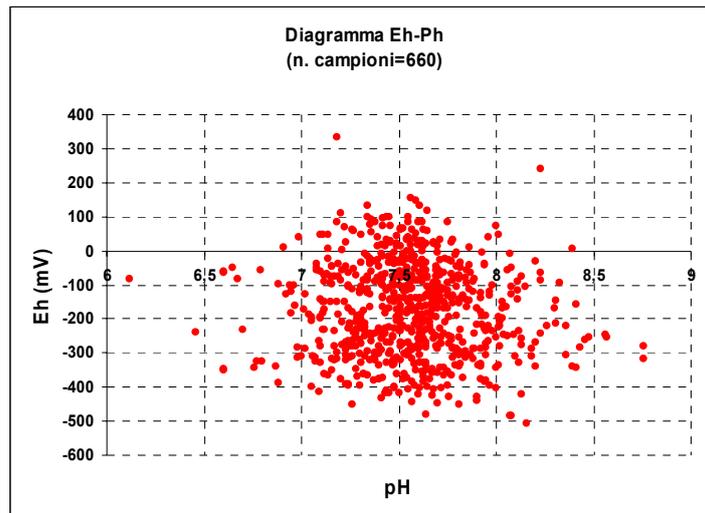


Fig. 14. Diagramma Eh-pH in cui sono stati plottati i valori degli stessi parametri per i campioni acquisiti durante la fase NO

La debole alcalinità del sistema permette di escludere potenziali processi di rimobilizzazione dei metalli per attacco acido dei sedimenti, anche se, la scarsa stabilità del sistema, fortemente soggetto a input diversi di materia organica e possibili acidificatori, rende i sedimenti stessi soggetti ad effetti di scambio con l'acqua di mare soprastante e a una biodisponibilità più marcata. Come in seguito discusso, tale effetto potrebbe essere maggiormente evidenziato per Cd, Cu e Zn, che sembrano essere debolmente legati alle varie fasi, soprattutto carbonatica e organica, presenti all'interno del sedimento.

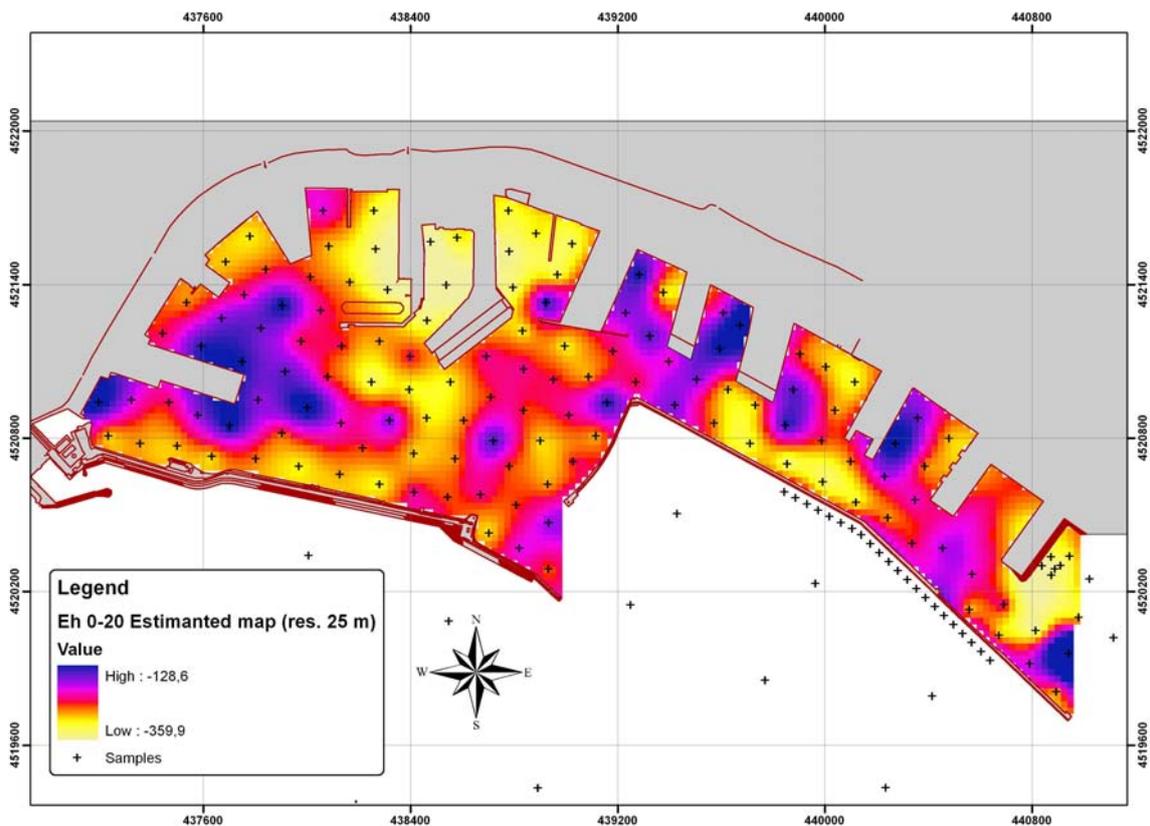


Fig. 15. Valori del potenziale redox misurato nei campioni superficiali NO.

I valori di Eh più bassi, nello strato superficiale di sedimento sono stati individuati nell'area del molo Martello, Darsena Diaz, a ridosso della Diga Foranea e del molo San Vincenzo. In tali aree, la circolazione idrodinamica probabilmente non favorisce l'ossigenazione della parte bassa della colonna d'acqua favorendo la diminuzione dei valori di potenziale nell'acqua interstiziale del sedimento.

Tale interpretazione sembra suffragata dai dati relativi ai valori di pH registrati che mostrano maggiore acidità in corrispondenza proprio delle aree con valori di Eh minori. Effetti di mineralizzazione di materia organica in aree con difficile ossigenazione del fondo potrebbero portare ad effetti di diminuzioni di pH.

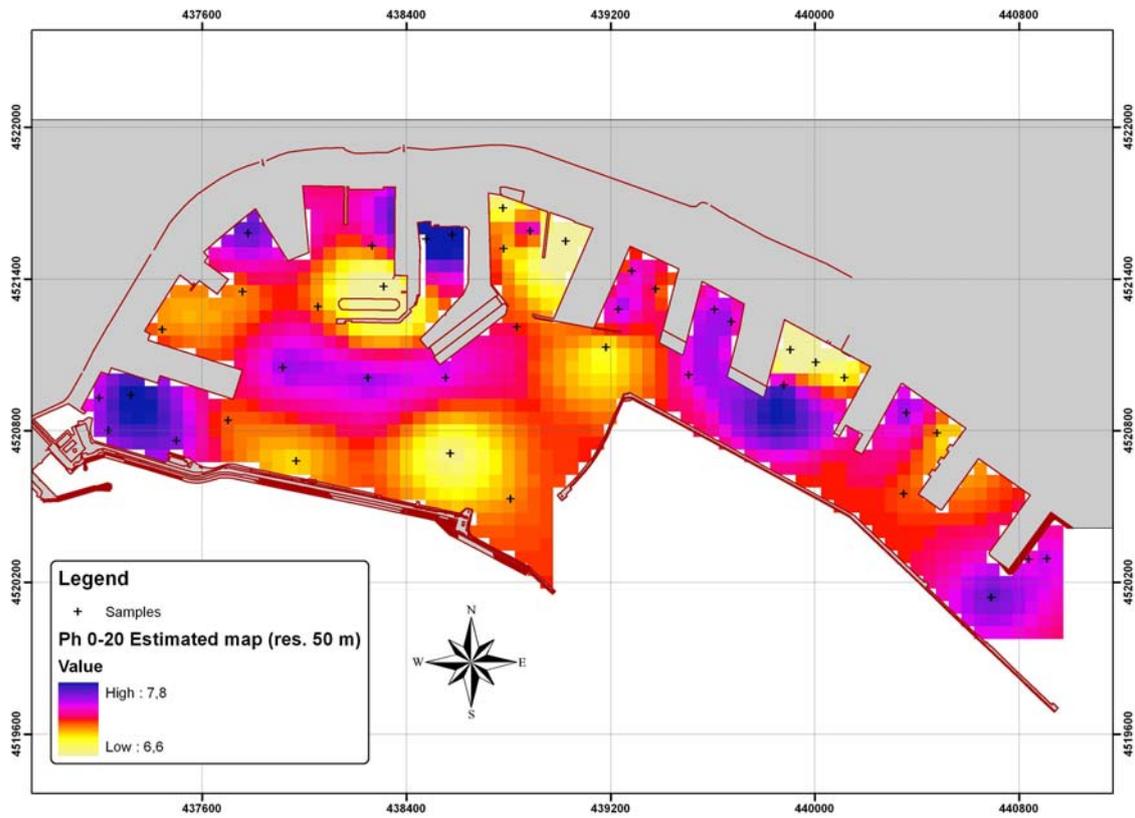


Fig. 16. Valori del pH misurato nei campioni superficiali NO.

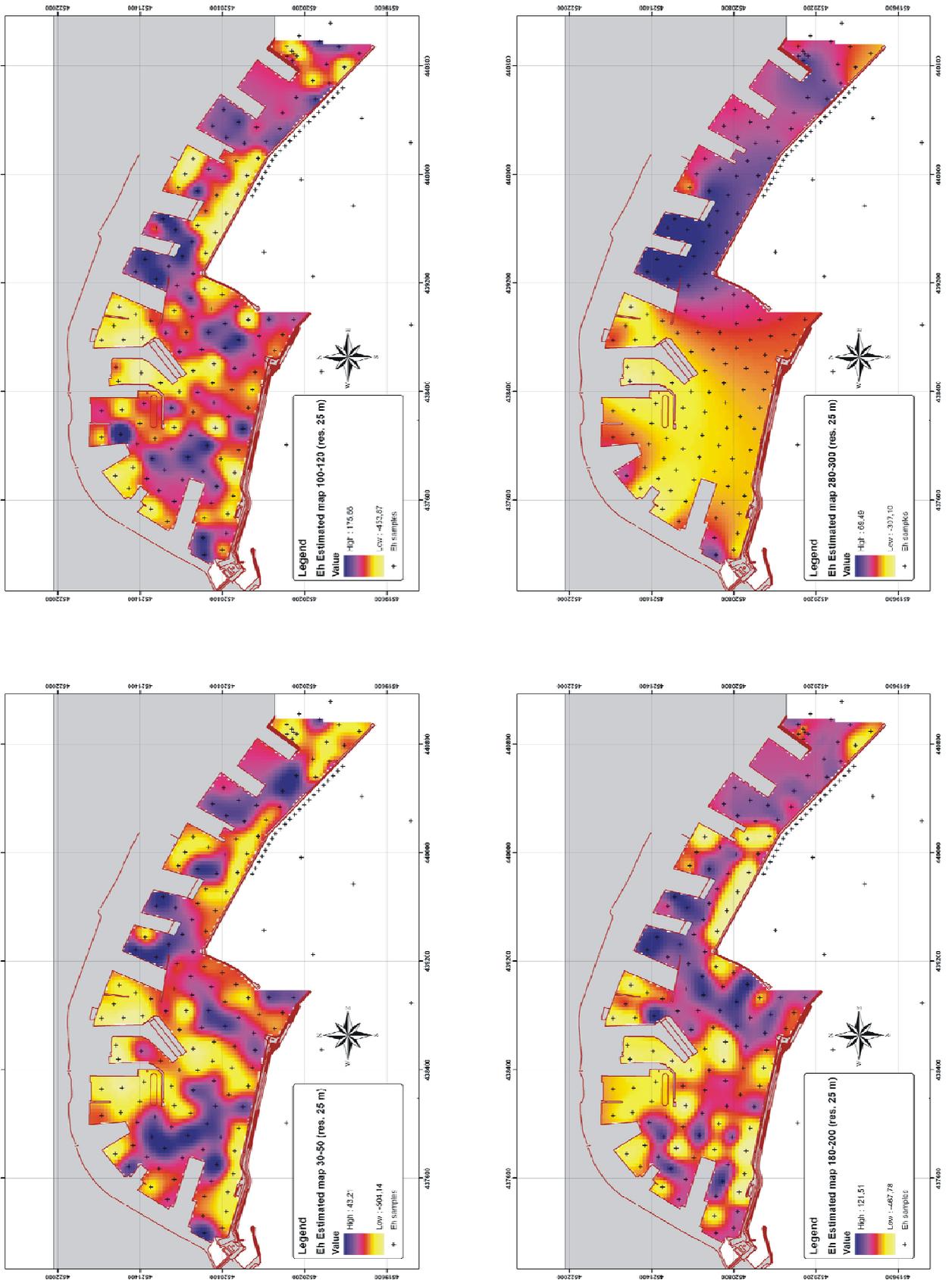


Fig. 17. Valori del potenziale redox misurato nei campioni NO per i diversi intervalli stratigrafici investigati.

La distribuzione dei valori di Eh si mantiene pressoché immutata per tutti i livelli di profondità tranne che per lo strato 280-300 cm dove sono stati registrati valori di Eh negativi in tutti i campioni dell'area occidentale del Porto, mentre nella zona compresa tra la Drasena Diaz e la Drasena di Levante, i valori di Eh sono generalmente positivi. Riteniamo che, più che rappresentare uno stato delle reali condizioni chimico-fisiche del sedimento al momento della sua deposizione, tali valori di Eh nella parte più profonda delle carote investigate siano da imputare ad un effetto di "impermeabilizzazione" di possibili scambi con la parte ossigenata del sedimento ad opera di una coltre argillosa presente a tutte le profondità proprio nell'area occidentale del Porto (vd. Capitolo successivo). Questi sedimenti più fini potrebbero avere impedito il trasferimento in profondità di ossigeno, come verificato per la parte orientale dell'area investigata, contribuendo ad un effetto di "riduzione" del potenziale Redox nel sedimento stesso.

LA SEDIMENTOLOGIA DEL PORTO DI NAPOLI

Caratterizzazione granulometrica dei sedimenti prelevati nel Porto di Napoli

Le analisi granulometriche dei sedimenti prelevati nel Porto di Napoli hanno un ruolo importante nella caratterizzazione ambientale, ai fini della bonifica delle aree marine costiere incluse nelle sperimentazioni di siti di interesse nazionale, tra cui il Porto di Napoli per l'area Napoli Orientale. Queste analisi hanno permesso di costruire mappe di distribuzione spaziale della percentuale di sabbia e/o materiali più fini presenti nel Porto.

Poiché la distribuzione dei livelli campionati non è uniforme per tutto il Porto Napoli, al fine di ottenere una distribuzione spaziale realistica delle variazioni granulometriche in tutto il territorio esaminato vengono qui riportate le distribuzioni delle classe granulometrica – sabbia ($2 \text{ mm} > x > 0,063 \text{ mm}$) nei primi 2 metri di sedimenti. Ossia per i seguenti livelli: 0-20cm; 30-50cm; 100-120cm; 180-200cm.

Discussione delle mappe di distribuzione della percentuale di sabbia per i vari intervalli

Intervallo 0-20 cm

La distribuzione della percentuale di sabbia (intervallo $0,063 < \phi < 2 \text{ mm}$) presente nel Porto di Napoli, nell'intervallo 0-20 cm, mostra andando da Ovest (S. Giovanni a Teduccio) verso Est (Molo Siglio), nell'area esterna la Diga Foranea, una progressiva diminuzione della percentuale dal $>80\%$ al 15% (Fig. 18). Al contrario, l'area interna del Porto di Napoli, limitata dalla Diga Foranea e dal Molo S. Vincenzo, presenta una distribuzione della percentuale delle sabbie molto articolata, caratterizzata da due aree con percentuale di sabbie molto elevate: Darsena Granili con prolungamento verso mare e l'area compresa tra la Calata Beverello, Calata Porta di Massa e parte della Calata Villa del Popolo (Fig. 18); e da due settori: Darsena Armando Diaz e suo prolungamento verso mare e Porto Fiorito-S. Giovanni a Teduccio, dove la percentuale delle sabbie diminuisce drasticamente.

Nel contesto generale, il Porto di Napoli mostra una vasta area, caratterizzata da basse percentuali di sabbia che si attesta nella Darsena Diaz e si allarga al di fuori del Molo S. Vincenzo e della Diga Foranea e due aree dominate da alte percentuali di sabbia localizzate al di fuori della Diga Foranea e a monte del Molo S. Vincenzo (Fig. 18). Inoltre le fasce di

variazione percentuale di sabbia hanno mediamente una direzione preferenziale NE-SW (questo è ben evidente nell'area compresa tra la Calata Beverello e la Darsena Petroli).

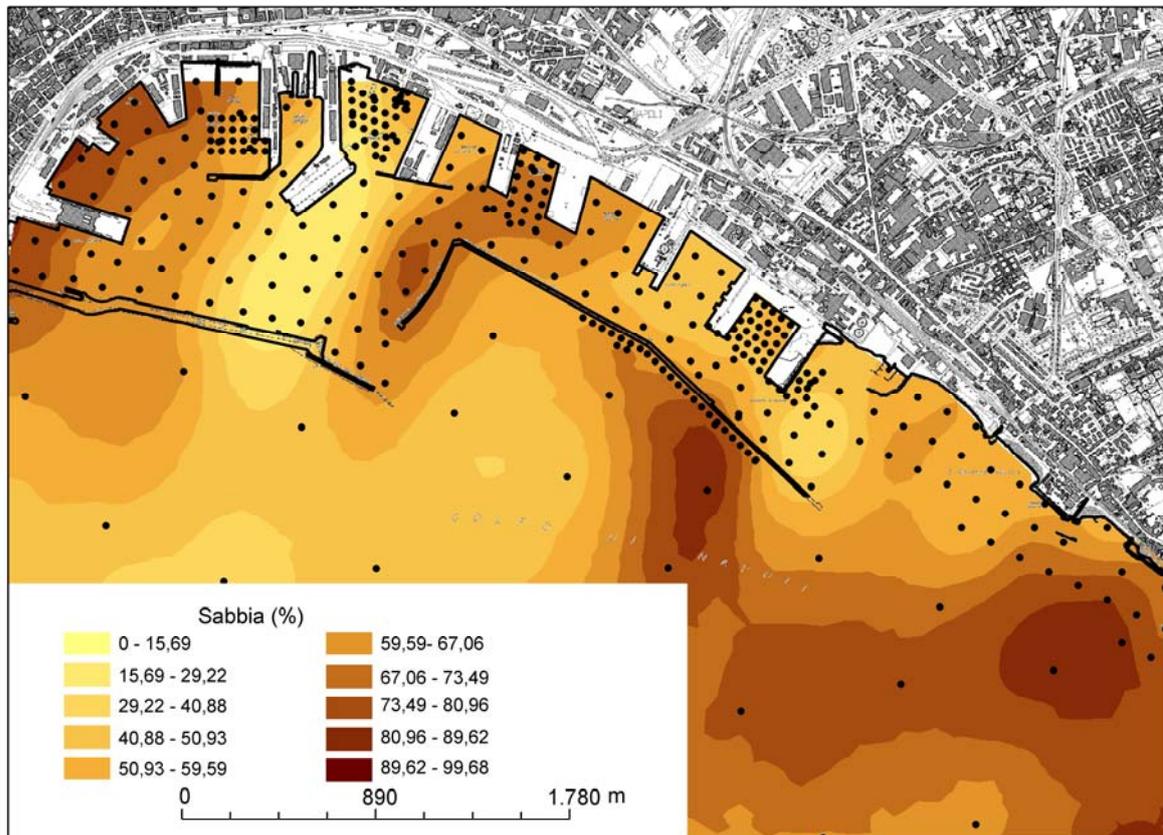


Fig. 18. Distribuzione granulometrica per tutti campioni studiati all'interno del Porto di Napoli (strato 0-20 cm).

Intervallo 30-50 cm

La distribuzione della percentuale di sabbia presente nel Porto di Napoli, nell'intervallo 30-50 cm, mostra, da Ovest (S. Giovanni a Teduccio) verso Est (Molo Siglio), la presenza di due distinte aree, quella di Porto Fiorito e quella di S. Giovanni a Teduccio, caratterizzate da basse percentuali di sabbia, e separate da un cordone con valori molto alti (>70%) di sabbia (Fig. 19). Inoltre la stessa zona di S. Giovanni a Teduccio è limitata verso sud da un cordone con valori molto alti (>70%) di sabbia. Proseguendo verso l'entrata del Porto di Napoli possiamo notare la presenza di un cuneo, caratterizzato da percentuale di sabbia (50-60%), che partendo dalla Darsena Petroli, si estende verso mare. Questo cuneo separa due aree dominate da alti valori di sabbia (>70%), una esterna alla Diga Foranea e l'altra che parte

dalla Darsena Granili e si estende verso l'imboccatura del Porto. Da ricordare, che il settore del Porto di Napoli, che nell'intervallo 0-20 cm (Fig. 19), era caratterizzato da percentuale di sabbia del 15 %, è sempre presente (area che si attesta nella Darsena Diaz e si allarga al di fuori del Molo S. Vincenzo). Inoltre, l'area compresa, nell'intervallo 0-20 cm, tra la Calata Beverello, Calata Porta di Massa e parte della Calata Villa del Popolo è sempre caratterizzata da percentuale di sabbie >70%, ma si estende anche al di fuori del Molo S. Vincenzo.

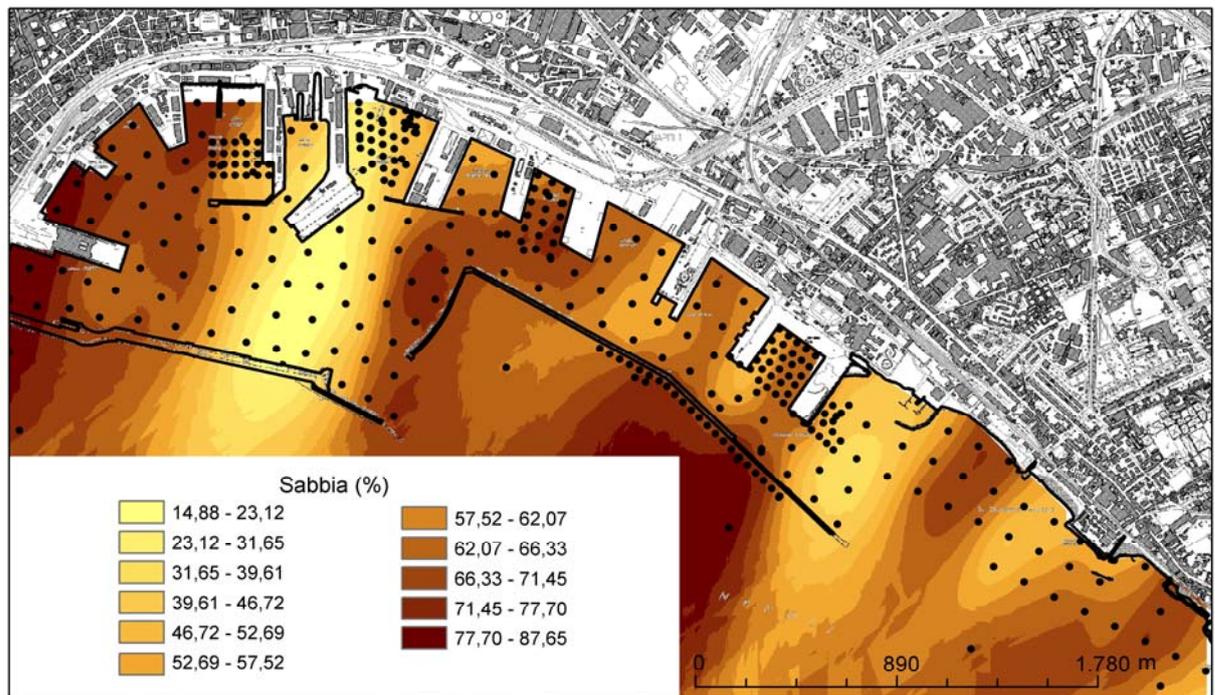


Fig. 19. Distribuzione granulometrica per tutti campioni studiati all'interno del Porto di Napoli (strato 30-50 cm).

Intervallo 100-120 cm

La distribuzione della percentuale di sabbia presente nel Porto di Napoli, nell'intervallo 100-120 cm, mostra andando da Ovest (S. Giovanni a Teduccio) verso Est (Molo Siglio), e a sud di S. Giovanni a Teduccio, una alternanza di cordoni con alte e basse percentuali di sabbia, .

Da rimarcare è la stabilità della posizione dei cordoni caratterizzati da percentuali di sabbia elevata i) al di fuori della Diga Foranea, ii) nella zona che parte dalla Darsena Granili si estende verso l'imboccatura del Porto (Fig. 20), iii) dalla Darsena Diaz al di fuori del Molo S. Vincenzo. Questo cuneo caratterizzato da percentuali di sabbia molto basse tende ad

estendersi verso il Molo Angioino, caratteristica già presente (anche se non così evidente) fin dall'intervallo 0-20 cm (Fig. 18; Fig. 19). Inoltre, l'area compresa, nell'intervallo 0-20 cm, tra la Calata Beverello, Calata Porta di Massa e parte della Calata Villa del Popolo è sempre caratterizzata da percentuale di sabbie >70% ma si estende anche al di fuori del Molo S. Vincenzo (Fig. 20).

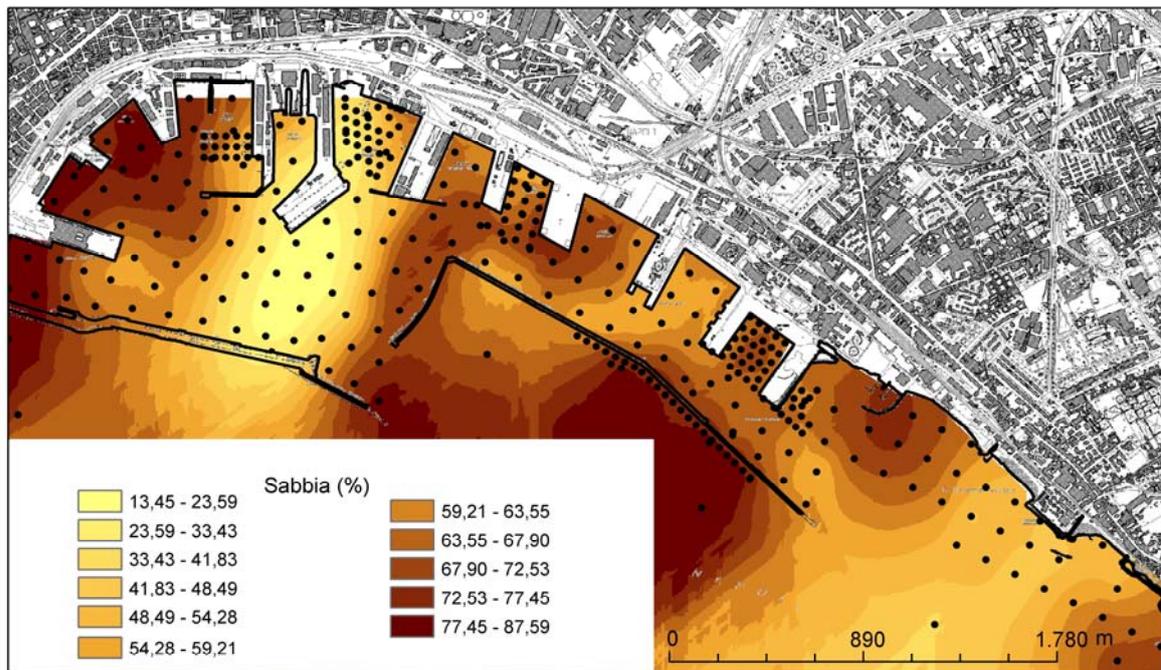


Fig. 20. Distribuzione granulometrica per tutti campioni studiati all'interno del Porto di Napoli (strato 100-120 cm).

Intervallo 180-200 cm

La distribuzione della percentuale di sabbia presente nel Porto di Napoli, nell'intervallo 180-200 cm, andando da Ovest (S. Giovanni a Teduccio) verso Est (Molo Siglio), mostra la presenza di un cordone caratterizzato da percentuali di sabbia elevata che si estendono da Porto Fiorito verso la parte esterna della Diga Foranea (Fig. 21). Questo cordone si unisce, come già evidenziato nell'intervallo 100-120 cm (Fig. 20), con quello presente nella Darsena Granili verso l'imboccatura del Porto (Fig. 20). All'interno è presente una chiara e distinta area caratterizzata da percentuali di sabbia di circa il 20-30%, che si estende dalla Darsena Petroli fino alla Diga Foranea (Fig. 21). Inoltre, come per gli intervalli precedenti, sono

sempre presenti sia la vasta area dominata da percentuali di sabbia molto bassa (la struttura della Darsena Diaz che si apre al di fuori del Molo S. Vincenzo) che il settore dominato da percentuale di sabbia $>70\%$, che si estende dalla Calata Beverello, Calata Porta di Massa e parte della Calata Villa del Popolo, ma si estende anche al di fuori del Molo S. Vincenzo.

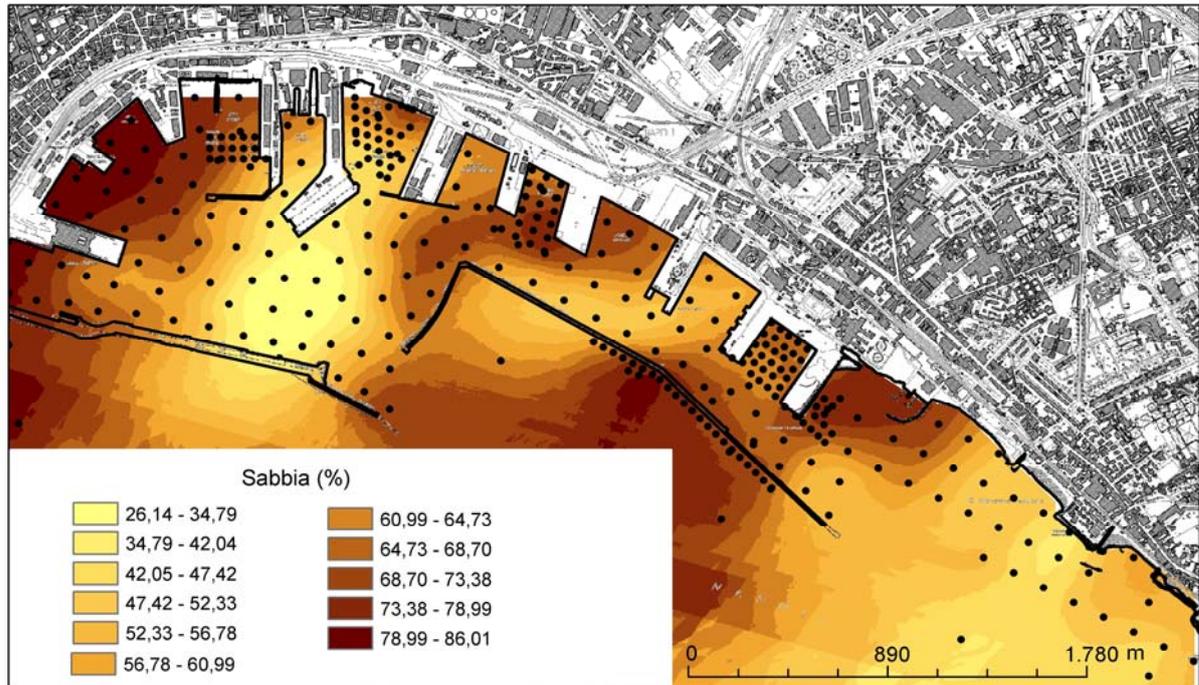


Fig. 21. Distribuzione granulometrica per tutti campioni studiati all'interno del Porto di Napoli (strato 180-200 cm).

LA MINERALOGIA DEI SEDIMENTI

Una corretta interpretazione del dataset geochimico necessita, oltre che di un'attenta valutazione delle classi granulometriche costituenti i campioni analizzati, anche di un accurato studio mineralogico dei sedimenti investigati. Tale studio permette infatti di approfondire le problematiche relative al contributo naturale delle rocce originarie, al budget dei diversi elementi considerati.

In Tab. 3 vengono riportati i valori di concentrazione ottenuti in diffrazione Rx delle fasi mineralogiche presenti nei sedimenti delle varie aree del porto di Napoli.

La mineralogia dei sedimenti ben riflette la geologia dell'area napoletana fortemente influenzata dalla presenza di rocce vulcaniche della serie vesuviana (trachiti e nefriti). In particolare sono presenti percentuali medie di circa il 10-20% di K-feldspato, in particolare (Sanidino) e Anfiboli. Il pirosseno (generalmente Augite) è presente con percentuali variabili tra il 15 e il 30%. Plagioclasti e Calcite (generalmente di origine biogenica) sono entrambe fasi mineralogiche presenti con percentuali variabili tra il 5 e il 20%. Tracce di vetro, Leucite e magnetite sono presenti in pochi campioni sparsi in varie aree del Porto.

Campione	Pirosseno	Analcime	Calcite	K-feldspato	Fillosilicati	Plagioclasio	Magnetite	Halite	Augite	Quarzo	Vetro	Leucite	Dolomite
1201 B (CC)			1	2	45	18				34			
1226 B (CC)			5		42	15		2		34			2
1302 B (CC)			5		49	9		3		31			3
1291 B (CC)			4		49	9		2		34			2
34 G (CC)			8		44	10		2		33			3
C9 180/200 DL		19	7	14	11	20			26	3			
C18 100/120 DL		8	2	21	6	30			33				
C35 30/50 DL		7	3	15	9	28		10	28				
C41 100/120 DL		16	4	15	12	24			24	5			
C4 0/10 SGT		4	1	15	4	32			37	2		5	
C14 0/10 SGT		2	4	28	5	11			45			6	
C1 DG	29	14	10	18	13	14	2						
C3 DG	21	27	3	10	12	18	6	3					
C8 DG		19	6	12	9				29				
C16 DG	25	26	5	12	14	18							
C2 DG		19	29	35				13		4	x		
C4 DD		10	14	22	28			15		11	x		
C18 DD		20	10	22	16	25	2			10	x		
C20 DD		5	9	30	12			4	37	3	x		
C27 DD	31	11	16	32						10	x		
C29 DD	27	9	18	20	15					11	x		
C31 DD	26	9	17	20	14					14	x		
C35 DD	33	2	3	26	10	20		2		4			
C3 CM	47	3	9	26	12					4			

Tab. 3. Composizione mineralogica (in percentuale su sedimento secco) di selezionati campioni prelevati in aree diverse del Porto di Napoli

L'Amianto è risultato assente in tutti i campioni analizzati.

Una serie di indagini relativi alla frazione <2µm condotte su 5 campioni della Darsena di Levante mostrano che, quando presenti, i minerali argillosi sono costituiti sostanzialmente

da Montmorillonite, la cui percentuale di abbondanza assoluta all'interno dei campioni può variare dallo 0 al 40%.

LA DISTRIBUZIONE DELLA MATERIA ORGANICA TOTALE (TOC)

Per tutti i campioni analizzati è stato valutato il contenuto di materia organica totale (definito come TOC, Total Organic Matter) espresso in percentuale e utile per valutare il possibile effetto di adsorbimento di microinquinanti (Fig. 22). Il TOC rappresenta un'informazione non specifica delle molecole presenti nei sedimenti ed è sostanzialmente costituito dai cosiddetti acidi umici e fulvici che a loro volta sono frutto di una riorganizzazione molecolare di prodotti organici e dei loro processi di metabolizzazione nella colonna d'acqua. La materia organica è un'importante componente di adsorbimento di metalli pesanti ed è generalmente correlata in qualche maniera alla concentrazione di microinquinanti organici, a meno che il meccanismo di trasporto degli stessi non sia di origine eolica e quindi potenzialmente estraneo alla diretta formazione della materia organica sopra indicata.

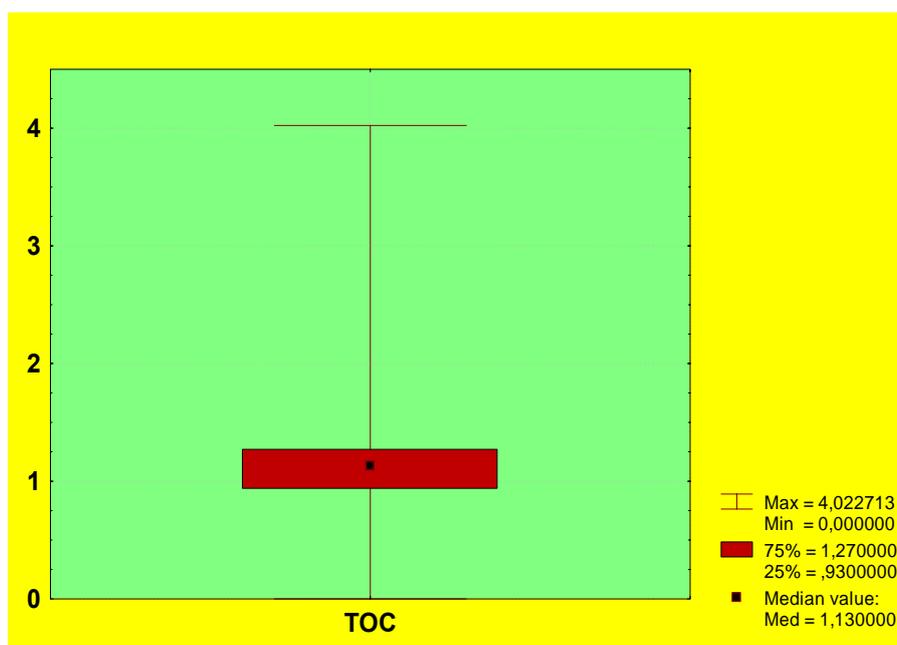


Fig. 22. Valori di concentrazione (espressi in %) di Total Organic Carbon (TOC) all'interno dei sedimenti del Porto di Napoli.

I valori di concentrazione medi di TOC sono di $\sim 1.3 \pm 0.2\%$. Tali valori suggeriscono una forte omogeneità nella distribuzione di tale parametro sia in senso orizzontale che lungo i profili di profondità. Non sono riscontrabili diretti effetti di contributo antropico sulla distribuzione di questo parametro nelle diverse aree investigate.

METALLI PESANTI

Il problema delle soglie

Quali valori di concentrazione di un microinquinante rappresentano un reale problema per l'ecosistema marino e per l'uomo? Questa domanda rappresenta il problema relativo alla definizione delle "soglie di riferimento".

I valori di concentrazione per le diverse soglie di riferimento sono in continua evoluzione. Fino a pochi anni fa, il Ministero dell'Ambiente aveva esteso l'utilizzo dei valori di concentrazione riportati nelle Tab. A e B del D.M. 471/99, originariamente definiti per la matrice Suolo, anche ai sedimenti marini. Recenti studi, che tengono in conto le problematiche del background naturale di alcuni elementi in tracce così come una serie di risultati relativi a test tossicologici eseguiti su matrici ambientali differenti, hanno permesso di rivedere i valori di concentrazione limite per una serie di microinquinanti organici ed inorganici.

In Tab. 4 sono stati sintetizzati alcuni valori soglia generalmente considerati per i sedimenti marini e per i più importanti microinquinanti organici ed inorganici generalmente analizzati.

I valori di ER-L ed ER-M (Long and Morgan, 1991) fanno riferimento al I e III interquartile di un ampio dataset disponibile e sono considerati dal US EPA utili indicatori di tossicità del sedimento: ERL come limite superiore di non tossicità ed ERM come limite inferiore di un alto grado di tossicità del sedimento.

Sono riportati in Tabella anche le concentrazioni delle Tab. A (per aree verdi residenziali) e Tab. B (per zone industriali) del D.M. 471/99, originariamente definite per la matrice Suolo, e successivamente estese anche all'ambito dei sedimenti marini.

Con il codice ICRAM, vengono riportati i valori soglia recentemente definiti dall'ICRAM per le aree fortemente antropizzate, con particolare riferimento ai siti di bonifica di interesse nazionale della regione Campania (all'interno dei quali rientra il Porto di Napoli). In questo lavoro di sintesi ci riferiremo proprio a questi valori di riferimento. In assenza di una definizione di valori di concentrazione per selezionati analiti da parte dell'ICRAM, ci riferiremo ai valori di concentrazione limite riportati in Tab. B del D.M. 471/99, perché riferiti ad aree industriali, soggette a forti componenti di inquinamento antropico.

Riteniamo comunque utile considerare l'insieme dei risultati ottenuti per la serie di metalli pesanti presentati in questo lavoro di ricerca e relativi alle analisi sequenziale

effettuate sui 25 campioni distribuiti in tutta l'area portuale e ai test di cessione effettuati su circa 20 campioni di sedimento che permettono di attribuire un peso diverso ai valori di concentrazione dei singoli analiti, in relazione alla capacità di scambio e di rilascio dal sedimento alla colonna d'acqua.

	Cd mg kg ⁻¹	As mg kg ⁻²	Cr mg kg ⁻³	Cu mg kg ⁻⁴	Ni mg kg ⁻⁵	Pb mg kg ⁻⁶	V mg kg ⁻⁷	Zn mg kg ⁻⁸	Hg mg kg ⁻⁹
USEPA ER-L	1,20	8,20	81,00	34,00	20,90	46,70		150,00	0,15
USEPA ER-M	9,60	70,00	370,00	270,00	51,60	218,00		410,00	0,71
TAB A (DM 471/99)	2	20	150	120	120	100	90	150	1
TAB B (DM 471/99)	15	50	800	600	500	1000	250	1500	5
ICRAM	1	50	160	65	60	160		300	0,7
Media CARG	0,13	20,34	41,63	19,89	24,33	18,28	65,67	70,31	0,06
Shale medi	0,11	1,5	100	50	80	14	160	75	0,05
De Vivo et al.2004	0,35	7,6	27,2	72	48	32	40,18	83,4	0,05

	TBT mg kg ⁻⁷	IPA più Tossici mg kg ⁻⁸	IPA Tot. mg kg ⁻⁸	Benzo(a)pirene mg kg ⁻⁹	Beenzo(a)antracene mg kg ⁻¹⁰	Acenaftene mg kg ⁻¹¹	Acenaftilene mg kg ⁻¹²	Antracene mg kg ⁻¹³	Pirene mg kg ⁻¹⁴
USEPA ER-L		1,7	4	0,43	0,26				
USEPA ER-M		9,6	45	1,6	1,6				
TAB A (DM 471/99)									
TAB B (DM 471/99)									
ICRAM	0,07		4	0,76					
Media CARG									
Shale medi									
De Vivo et al.2004									

	Fluorantene	Fluorene mg kg ⁻¹⁴	Fenantrene mg kg ⁻¹⁵	Dibenzo(a,h)Antracene mg kg ⁻⁵	Crisene mg kg ⁻⁴	Antr. mg kg ⁻³	Fluorant. mg kg ⁻²	Naftal. mg kg ⁻¹	PCB mg kg ⁻⁹
USEPA ER-L									
USEPA ER-M									
TAB A (DM 471/99)									0,001
TAB B (DM 471/99)									5
ICRAM						0,245	1,5	0,39	0,19
Media CARG									
Shale medi									
De Vivo et al.2004									

Tab. 4. Valori di concentrazione per diversi microinquinanti relativi a soglie proposte da diversi organi di riferimento come comparazione per la definizione dello stato di tossicità dei sedimenti.

I valori di background

La serie di campioni indicizzati con le lettere BC e prelevati nella zona esterna all'area portuale sono intesi rappresentare i valori di background per il sistema del Porto di Napoli. I valori di concentrazione dei diversi microinquinanti analizzati per questo gruppo di campioni sono stati confrontati con quelli analizzati in circa 100 campioni di superficie (campioni in seguito indicati con le lettere BG) prelevati nella parte centro-meridionale della costa campana (Fig. 23) dove è noto uno scarso contributo antropico da terra.

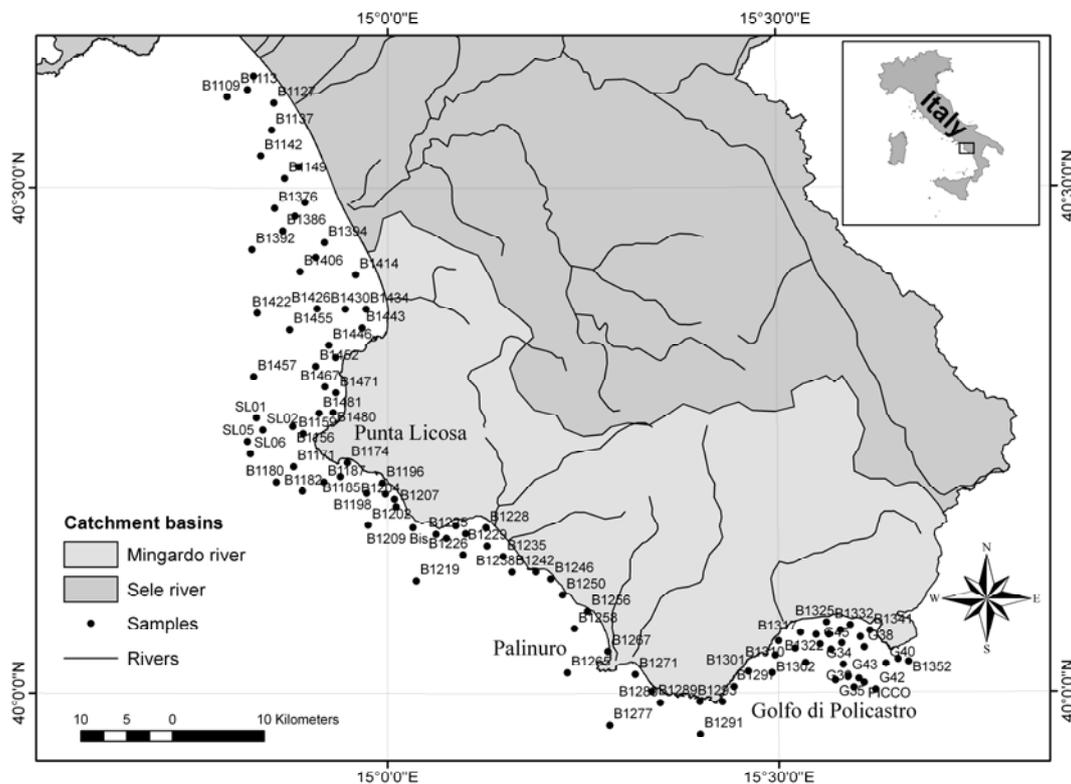


Fig. 23. Punti di campionamento nella zona meridionale della costa campana misurati per la definizione dei valori di background naturale dei diversi metalli pesanti studiati all'interno dell'area portuale napoletana.

Per questo ultimo set di campioni sono stati calcolati i fattori di arricchimento (Fig.24) (rispetto a valori di concentrazione media mondiale e rispetto ai valori di concentrazione misurati nell'area continentale limitrofa da De Vivo et al., 2003) per discriminare gli effetti antropici dal livello naturale di concentrazione dei diversi analiti. I risultati mostrano che, tranne per l'As, gli altri elementi generalmente riflettono condizioni di sedimento naturale e possono quindi essere utilizzati come riferimento (background) per sedimenti più fortemente soggetti ad impatto antropico.

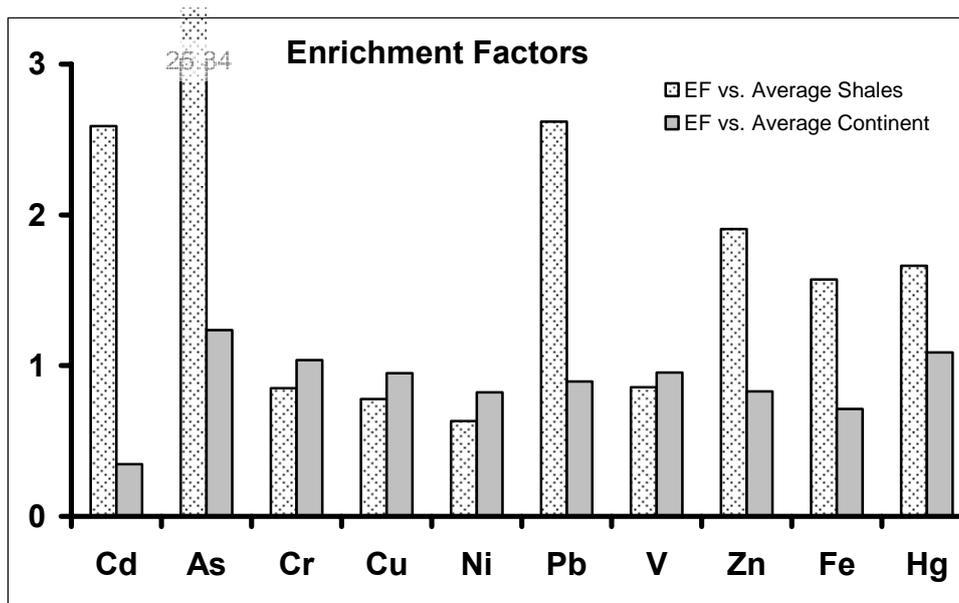


Fig. 24. Fattori di arricchimento calcolati tra i campioni prelevati nella zona meridionale della costa campana e proposto come background naturale per i campioni del Porto di Napoli. I fattori di arricchimento sono calcolati contro gli shales medie e contro i valori di concentrazione per l'area campana emersa e riportati da De Vivo et al., 2003.

La matrice di correlazione calcolata per i vari elementi e la frazione granulometrica (Tab. 5), mostra il naturale comportamento imputabile agli effetti di adsorbimento di metalli pesanti sulle frazioni più fini del sedimento e una naturale assenza di correlazione con il carbonio organico presente nel sedimento stesso.

	Al	Fe	Cr	Cu	Ni	V	Zn	Pb	Hg	Cd	As	OC	Grain size
Al	1	0,95	0,95	0,92	0,92	0,92	0,92	0,81	0,36	0,23	0,17	0,07	-0,70
Fe	0,95	1	0,90	0,89	0,92	0,86	0,91	0,76	0,36	0,25	0,15	0,08	-0,71
Cr	0,95	0,90	1	0,96	0,96	0,96	0,95	0,85	0,37	0,21	0,18	0,07	-0,73
Cu	0,92	0,89	0,96	1	0,97	0,92	0,96	0,89	0,45	0,18	0,20	0,06	-0,72
Ni	0,92	0,92	0,96	0,97	1	0,90	0,97	0,81	0,40	0,18	0,12	0,07	-0,74
V	0,92	0,86	0,96	0,92	0,90	1	0,92	0,89	0,31	0,28	0,32	0,09	-0,68
Zn	0,92	0,91	0,95	0,96	0,97	0,92	1,00	0,84	0,39	0,22	0,13	0,06	-0,77
Pb	0,81	0,76	0,85	0,89	0,81	0,89	0,84	1	0,31	0,33	0,43	0,08	-0,60
Hg	0,36	0,36	0,37	0,45	0,40	0,31	0,39	0,31	1	0,05	0,08	0,02	-0,38
Cd	0,23	0,25	0,21	0,18	0,18	0,28	0,22	0,33	0,05	1	0,06	0,03	-0,14
As	0,17	0,15	0,18	0,20	0,12	0,32	0,13	0,43	0,08	0,06	1	0,10	0,07
TOC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-0,09
Grain size	0,70	0,71	0,73	0,72	0,74	0,68	0,77	0,60	0,38	0,14	0,07	0,09	1

Tab. 5 Matrice di correlazione calcolata tra i metalli pesanti e le frazioni granulometriche per i campioni di background della costa campana meridionale.

Infine, nella Fig. 25 sono stati riportati i parametri statistici più importanti calcolati per i diversi metalli pesanti e utili per la definizione dei valori di background del sistema campano. Noi utilizzeremo il valore della mediana come riferimento per la definizione del background del sistema.

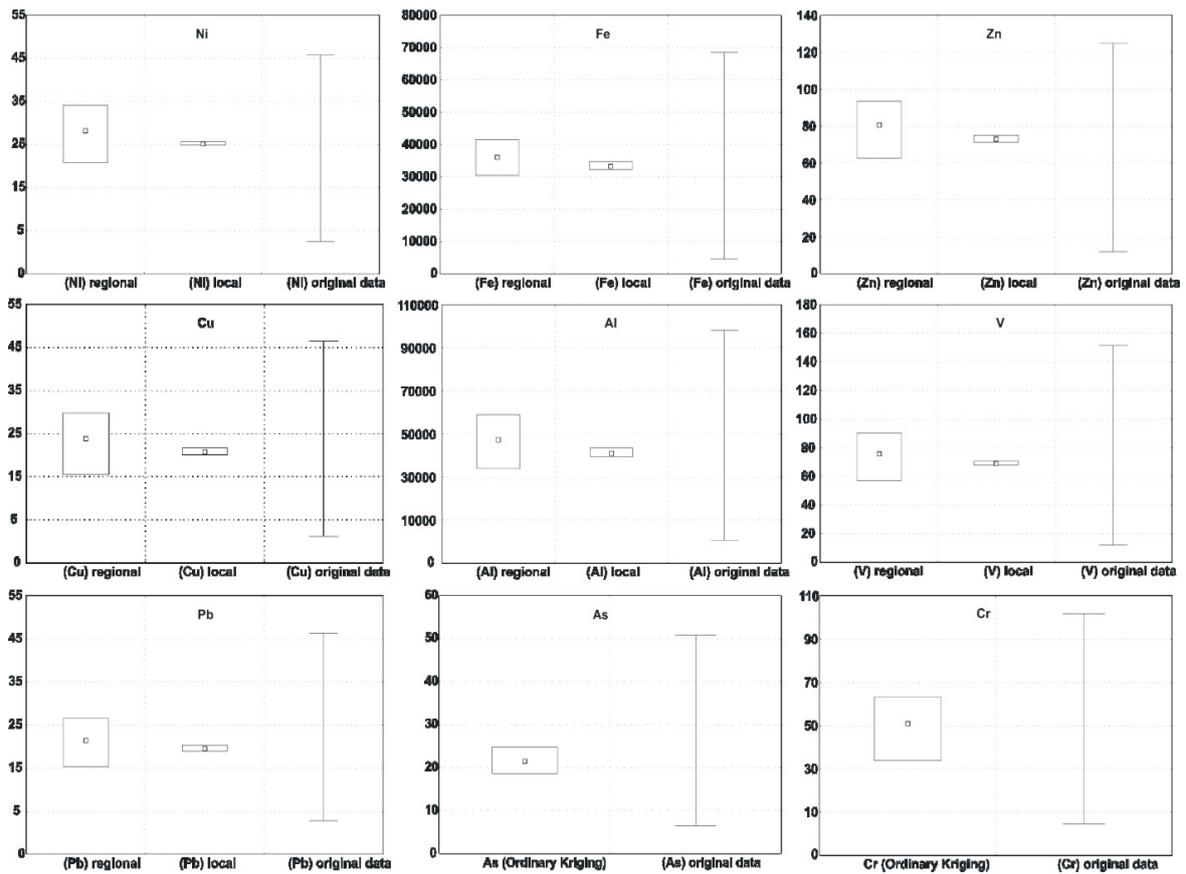


Fig. 25. Valori di concentrazione riportati come background naturale per i sedimenti marini campani

Descrizione dei valori di concentrazione dei metalli pesanti all'interno del Porto di Napoli

La strategia utilizzata per la descrizione dei valori di concentrazione dei metalli pesanti analizzati nei sedimenti del Porto di Napoli prevede: i) un'analisi delle statistiche di base per le concentrazioni dei singoli elementi nelle diverse aree investigate, attraverso la restituzione dei Box Whiskers plot e una rapida ipotesi sulle possibili sorgenti di impatto antropico, ii) uno studio dei fattori di arricchimento calcolati per i diversi metalli pesanti investigati, iii) uno studio delle variazioni verticali (e quindi nel tempo) dei diversi microinquinanti inorganici nel sistema sedimentario considerato, iv) una descrizione delle variazioni areali dei metalli pesanti per i diversi livelli stratigrafici investigati

I Box-Wiskers plot

La scelta dei grafici Box-Wiskers è legata al fatto che essi permettono di sintetizzare contemporaneamente i più importanti parametri statistici relativi agli elementi in tracce analizzati.

Sono stati riportati, ove disponibili, i dati geochimici relativi a tutte le fasi di lavoro precedentemente definite. In particolare i codici riportati sull'asse delle ascisse si riferiscono a: Costa centro meridionale della Campania considerata come background di riferimento (BG), Darsena di Levante (DL), darsena Granili (DG), Darsena Diaz (DD), Calata Marinella (CM), Molo Martello (MM), dati geochimici della Fase 0 di caratterizzazione (GEO2001), campioni di caratterizzazione ambientale relativi alla fase IV (NO), campioni prelevati nella zona di San Giovanni a Teduccio (SGT).

Lo schema interpretativo dei Box plot presentati prevede una diretta comparazione con i valori soglia proposti dall'ICRAM 2005, una comparazione dei campioni NO con i campioni BC e BG, una rapida analisi sulle variazioni della concentrazione degli elementi nei vari lievi stratigrafici investigati. Infine, ove possibile, un rapido sguardo alle darsene più inquinate del porto stesso.

Cromo

Generalmente tutti i campioni analizzati all'interno dell'area portuale di Napoli mostrano valori di concentrazione di Cr inferiori alla soglia proposta da ICRAM 2005 di 160 mg/kg (Fig. 26). I campioni NO mostrano una decrescente concentrazione dal livello superficiale (mediana=94 mg/kg) al livello più profondo investigato (mediana 40 mg/kg). I campioni del livello superficiale mostrano la stessa distribuzione di valori dei campioni BC, ma valori superiori a quelli dei campioni BG (mediana=70 mg/kg). La Darsena Granili, il Molo Martello, l'area della Darsena Diaz e quella di San Giovanni a Teduccio risultano in assoluto le aree meno inquinate da questo metallo pesante per tutti i livelli stratigrafici investigati. Al contrario, la Darsena di Levante (per tutti i livelli sedimentari investigati) mostra valori di concentrazione che in diversi casi superano quelli presenti nelle altre aree del porto

Confrontati con i valori di background, i valori di concentrazione di Cr all'interno del Porto di Napoli mostrano in media un limitato effetto di inquinamento antropico.

Possibili fonti di Cr nei sedimenti del Porto di Napoli sono legate: i) alla combustione di carburanti fossili che portano ad un ingente immissione di quantità di questo elemento nell'aria, ii) processi di lavorazione di pigmenti, concia di pelli, preparazione di mordenti, iii) processi legati alla conservazione del legno, v) materiali utilizzati come anticorrosivi di acciai.

Cromo (mg/kg)

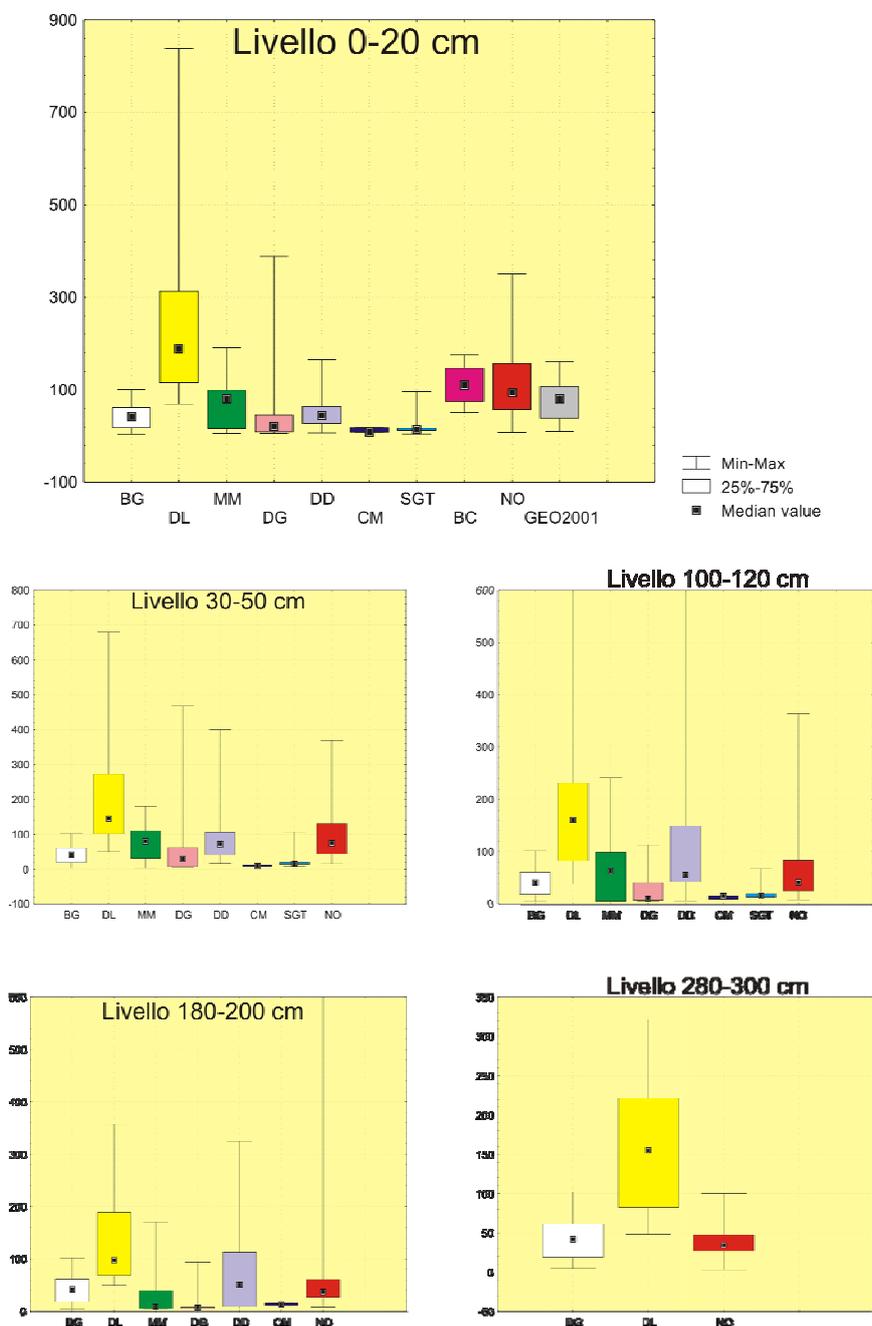


Fig. 26. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del Cr misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. (BG= campioni background, DL=Darsena di Levante, MM=Molo Martello, DG=Darsena Granili, DD=Darsena Diaz, CM=Calata Marinella, SGT=San Giovanni a Peduccio, BC=box cores esterni all'area portuale, NO=fase di caratterizzazione 2005, GEO2001=dati relativi alla fase di acquisizione del 2001).

Nichel

Generalmente tutti i campioni analizzati all'interno dell'area portuale di Napoli mostrano valori di concentrazione di Ni inferiori alla soglia proposta da ICRAM 2005 di 60 mg/kg (Fig. 27). I campioni NO mostrano la stessa distribuzione di concentrazione per il livello superficiale mostrata dai campioni BC e dai campioni BG. Non è generalmente individuabile una sistematica variazione nei livelli di concentrazione del Ni con la profondità, in termini di valori mediani e di distribuzione attorno ad essi. La darsena Granili e la zona della Calata Marinella risultano le aree meno inquinate da questo metallo pesante.

Come per il Cr, i valori di distribuzione media di questo metallo all'interno del Porto di Napoli sono comparabili a quelli misurati in aree non antropizzate, indicando un impatto antropico relativamente limitato in relazione a questo metallo pesante.

Nichel (mg/kg)

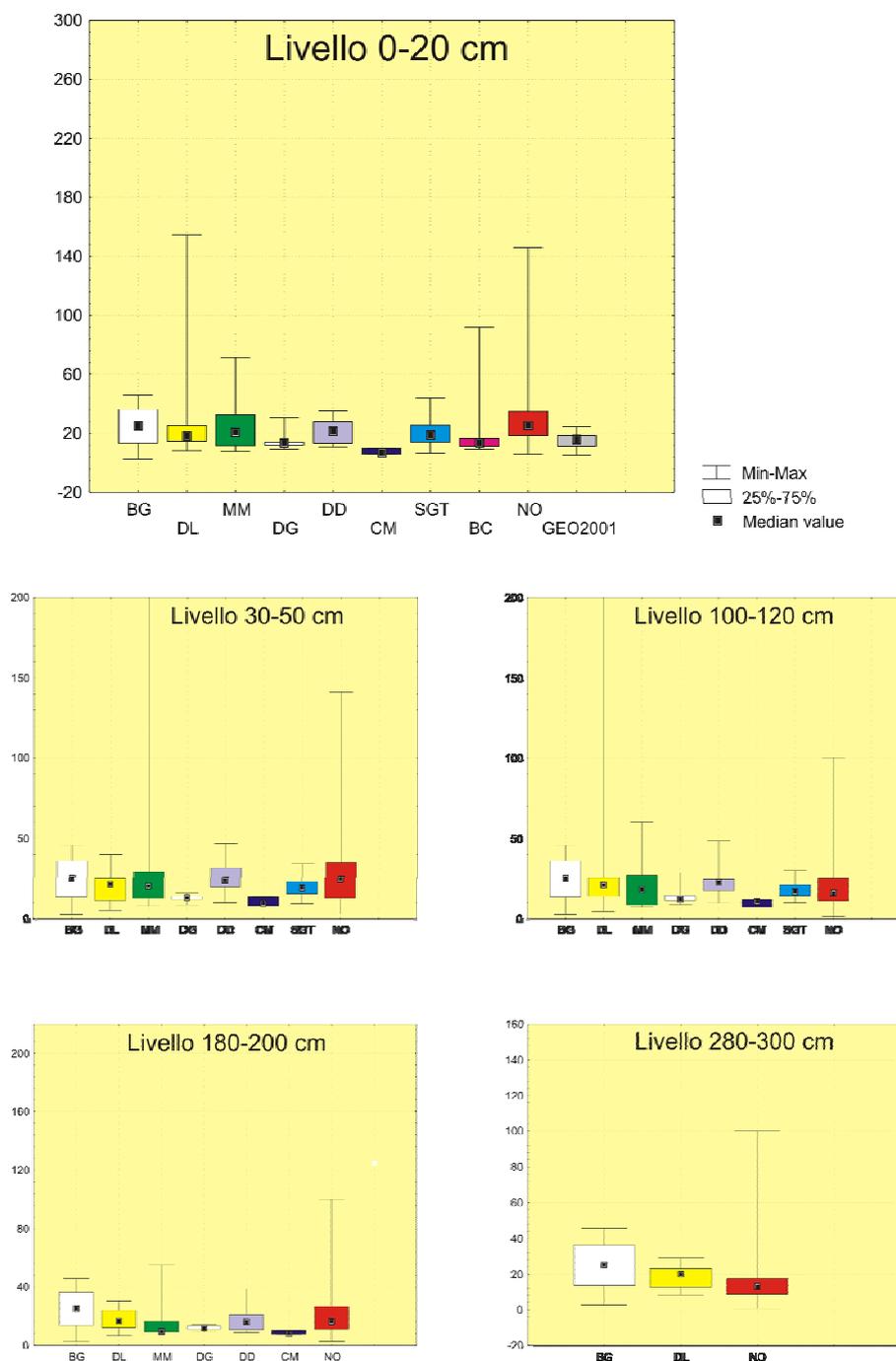


Fig. 27. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del Ni misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. Per le sigle vedi Fig. 26.

Cobalto

Generalmente tutti i campioni analizzati all'interno dell'area portuale di Napoli mostrano valori di concentrazione di Co inferiori a 40 mg/kg (Fig. 28). Non è disponibile per questo elemento in tracce un valore soglia proposta dall'ICRAM 2005. Il valore registrato è di gran lunga inferiore alla soglia di 250 mg/kg proposta in Tab. B del D.M 471/99. I campioni NO mostrano la stessa distribuzione di concentrazione per il livello superficiale mostrata dai campioni BC. Non è generalmente individuabile una sistematica variazione nei livelli di concentrazione del Co con la profondità, in termini di valori mediani e di distribuzione attorno ad essi. In genere, i campioni del Porto di Napoli mostrano valori di concentrazione due volte superiori a quelli misurati a Bagnoli.

Il Co è spesso utilizzato nelle leghe ad alte temperature, nell'ingegneria aeronautica e nei magneti permanenti. I sali di Co trovano invece un largo impiego per l'essiccamento di vernici, come catalizzatori, e nella produzione di un largo numero di pigmenti. Queste stesse potrebbero essere possibili fonti di inquinamento nell'area del Porto di Napoli.

Cobalto (mg/kg)

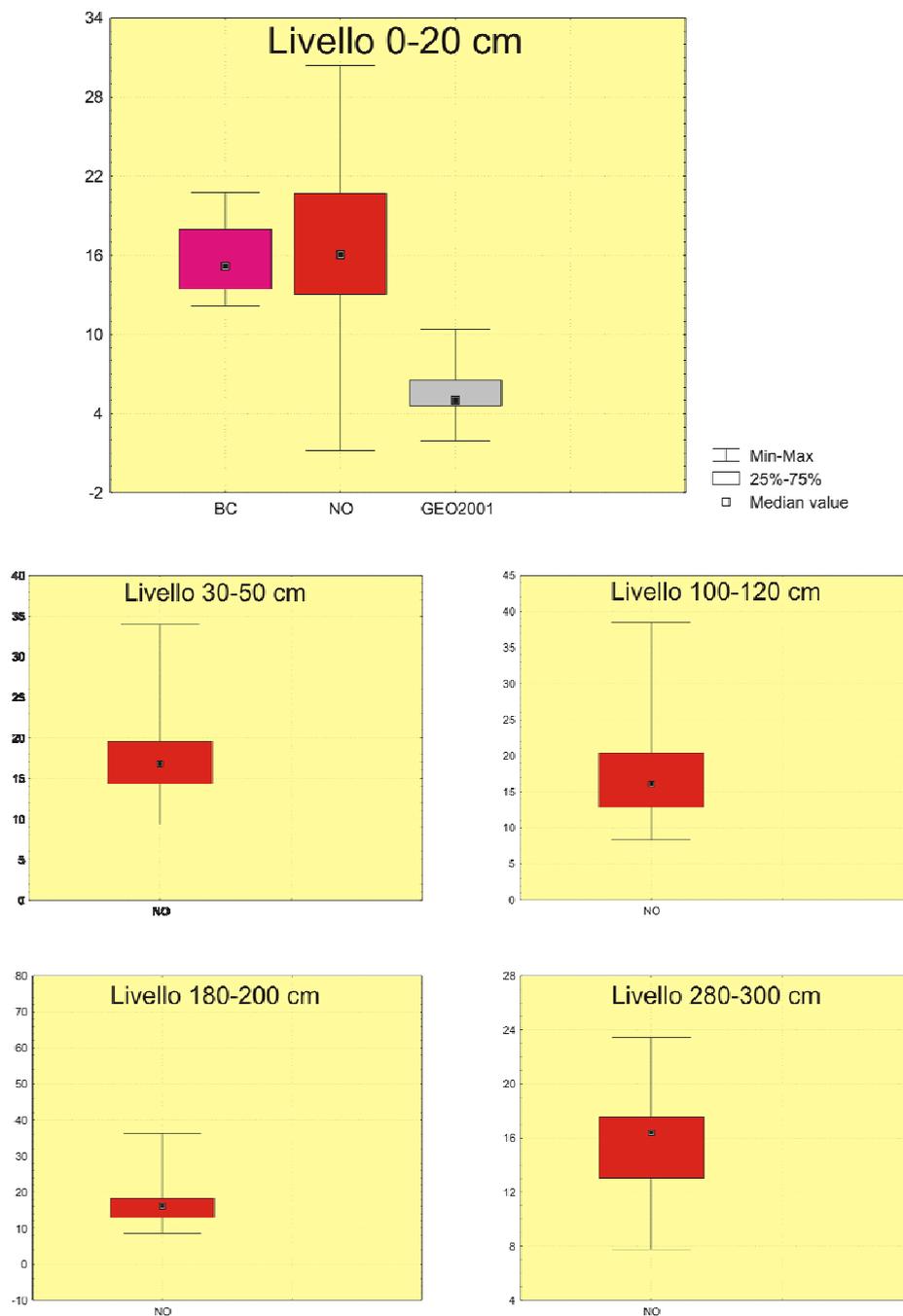


Fig. 28. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del Co misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. Per le sigle vedi Fig. 26.

Rame

Generalmente tutti i campioni analizzati all'interno dell'area portuale di Napoli mostrano valori di concentrazione di Cu nell'intervallo di concentrazione della soglia di 65 mg/kg (Fig. 29), proposta da ICRAM 2005. In genere i valori di concentrazione dei primi tre strati sedimentari investigati risultano più inquinati. Per gli ultimi due livelli i valori di concentrazione risultano inferiori al valore soglia di riferimento. I campioni NO mostrano la stessa distribuzione di concentrazione per il livello superficiale mostrata dai campioni BC e dai campioni BG. La zona della Darsena di Levante, del Molo Martello e della Darsena Diaz risultano sempre le più inquinate, mentre la Darsena Granili e la zona della calata Marinella mostrano valori di concentrazione ridotti e sempre sotto la soglia di riferimento. Comparati ai valori di background, le medie di concentrazione di questo metallo risultano generalmente superiori nei sedimenti analizzati dell'area portuale di Napoli, indicando un probabile impatto antropico.

Rame (mg/kg)

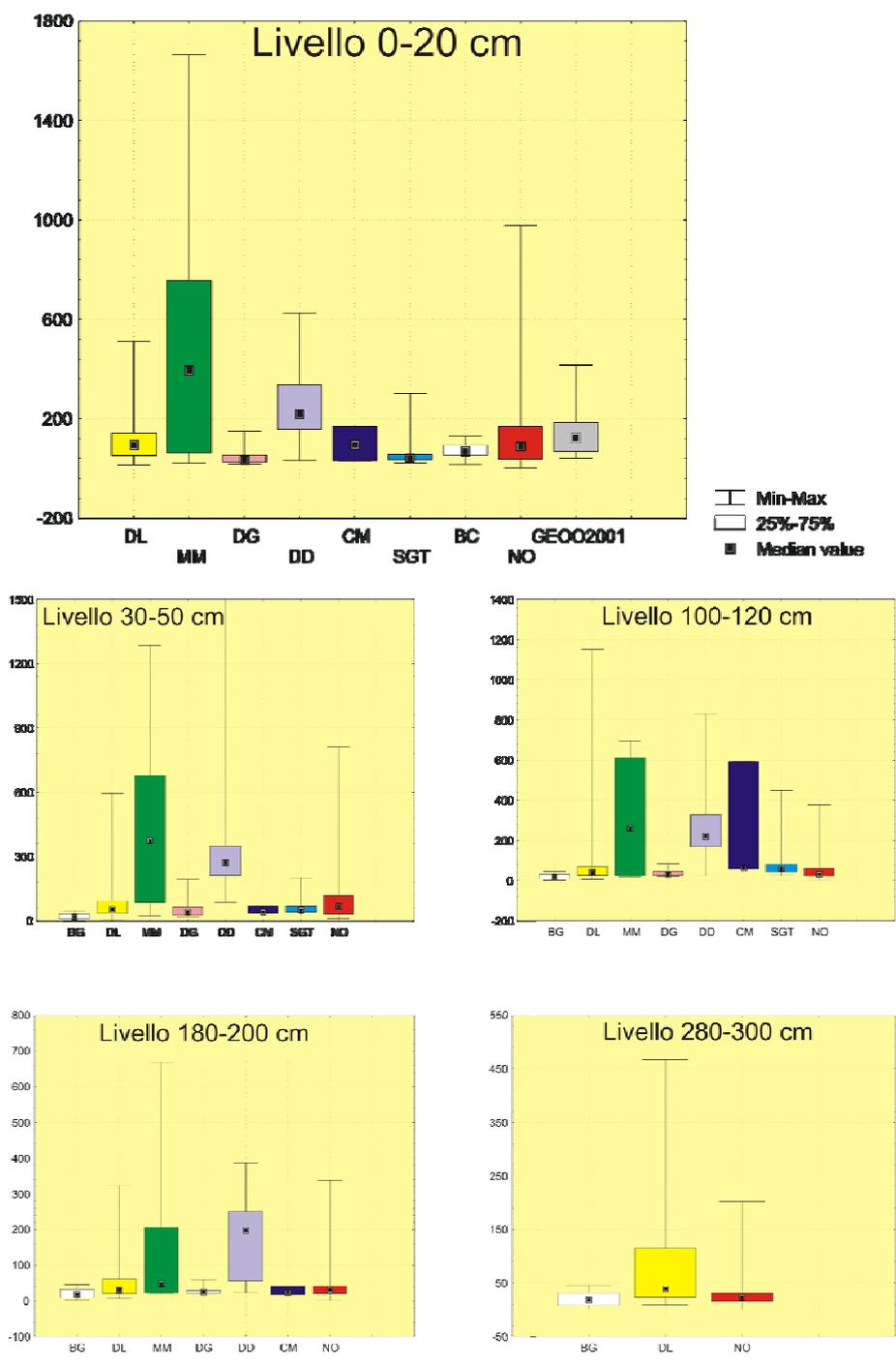


Fig. 29. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del Cu misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. Per le sigle vedi Fig. 26.

Piombo

Generalmente tutti i campioni analizzati all'interno dell'area portuale di Napoli mostrano valori di concentrazione vicini al valore soglia di 160 mg/kg (Fig. 30) proposta da ICRAM 2005. I valori di concentrazione misurati per i campioni NO sono sempre più alti delle concentrazioni misurate per i campioni BG, mentre i valori dei campioni BC sono paragonabili ai valori dei campioni NO, non rappresentando quindi, per i dataset a disposizione, un valore affidabile di bianco. I valori di concentrazione misurati in superficie sono più alti di tutti quelli misurati negli altri tre livelli che fra loro risultano comparabili.

I valori di concentrazione di Pb misurati nel Molo Martello e nella Darsena Diaz sono i più elevati e generalmente superiori al valore soglia. La darsena Granili è la zona meno inquinata da Pb.

I valori generalmente più elevati di Pb, misurati nei sedimenti più superficiali del Porto di Napoli paragonati ai valori di background, testimoniano una forte componente di impatto antropico sulla distribuzione di questo metallo nell'area investigata.

Il Pb trova diverse applicazioni in campo industriale; in passato erano commercialmente disponibili vernici per abitazioni a base di Pb e l'acqua potabile attraversava normalmente tubature in Pb. Le bevande e i cibi acidi (succo di pomodoro, sottaceti, ecc.) possono rendere solubile il Pb se confezionati in contenitori inadeguatamente smaltati e causare così intossicazioni anche letali all'uomo. Ma le manifestazioni conclamate della tossicità da Pb sono da attribuire per lo più a sorgenti legate all'attività industriale.

Piombo (mg/kg)

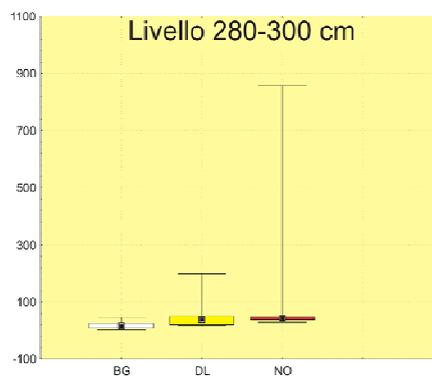
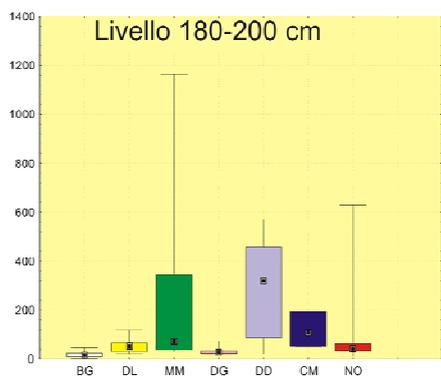
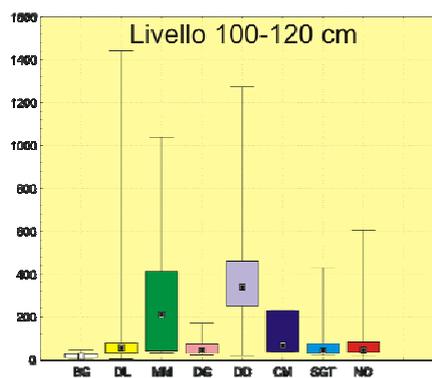
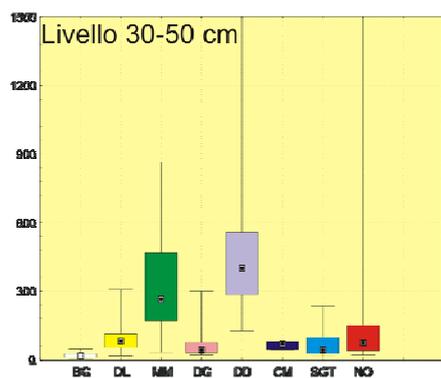
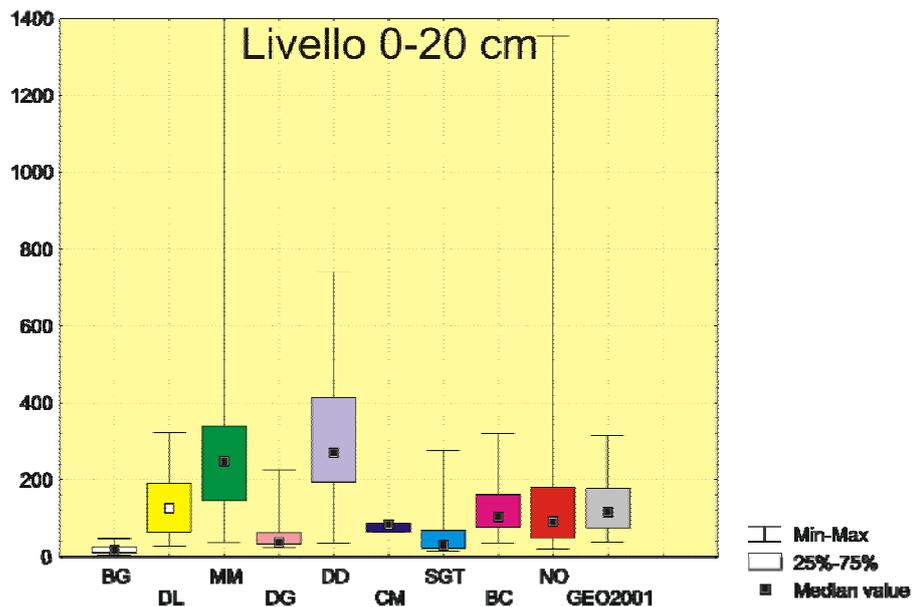


Fig. 30. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del Pb misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. Per le sigle vedi Fig. 26.

Arsenico

Generalmente tutti i campioni analizzati all'interno dell'area portuale di Napoli mostrano valori di concentrazione inferiori alle concentrazioni soglia di 50 mg/kg proposta da ICRAM 2005 (Fig. 31). I valori di concentrazione misurati per i campioni NO sono paragonabili a quelli misurati per i campioni BG e BC. Non è evidente una variazione significativa dei valori di concentrazione attorno alla mediana in tutti e quattro i livelli stratigrafici analizzati. I valori mediani di As misurati all'interno del Porto di Napoli sono generalmente due volte più elevati rispetto a quelli misurati a Bagnoli.

La zona della Calata Marinella risulta in assoluto la meno inquinata.

L'As è contenuto in alcuni pesticidi ed erbicidi (questo dato è confermato dalla buona correlazione che la distribuzione di questo elemento mostra con i valori di concentrazione dei Pesticidi) ed è talora addizionato ai mangimi per pollame e per altri tipi di bestiame allo scopo di favorirne la crescita. E' anche impiegato nella produzione della maggior parte dei microprocessori dei computer.

Riteniamo che le elevate concentrazioni di questo elemento all'interno del Porto di Napoli e spesso in tutto il territorio campano siano comunque da imputare ad una forte componente naturale legata alla risalita di flussi idrotermali ricchi di solfuri (che hanno particolare affinità per l'As) nelle diverse aree investigate.

Arsenico (mg/kg)

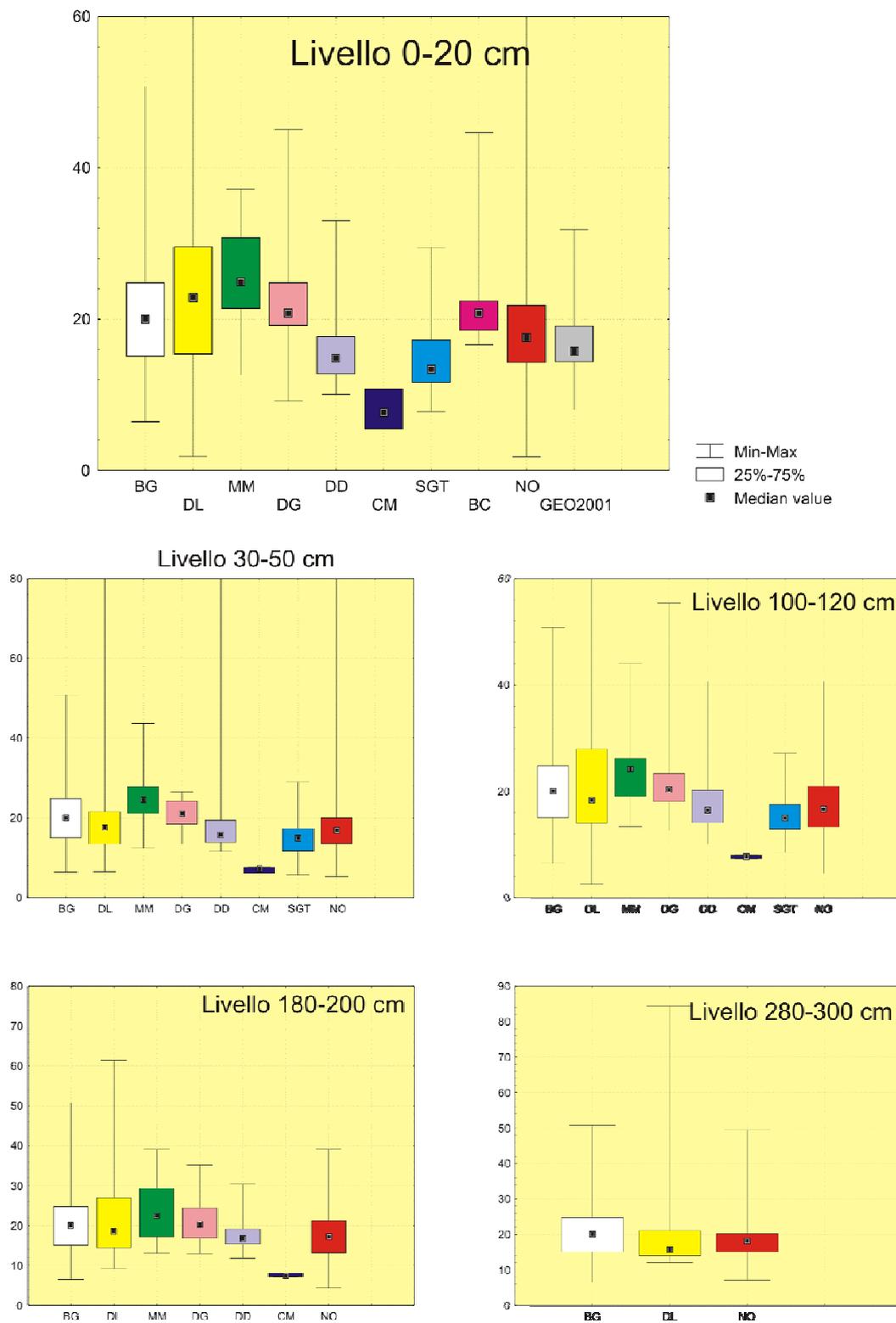


Fig. 31. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del As misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. Per le sigle vedi Fig. 26.

Stagno

Generalmente tutti i campioni analizzati all'interno dell'area portuale di Napoli mostrano valori di concentrazione al di sotto di 40 mg/kg (Fig. 32). Non sono riportati valori soglia per questo elemento da ICRAM 2005, e i valori misurati sono ben al di sotto dei 350 mg/kg dei valori della Tab. B del D.M. 471/99. I valori di concentrazione misurati per i campioni superficiali NO sono comparabili ai valori dei campioni BC. Dalla profondità di 100-120 cm in poi, i valori di concentrazione dello Sn sono mediamente la metà di quelli registrati nei due livelli superficiali, suggerendo un possibile incremento di inquinamento da Sn nei sedimenti più superficiali del Porto di Napoli.

Non sono stati misurati valori di concentrazione di questo metallo pesante nelle precedenti fasi di caratterizzazione del Porto di Napoli e non risulta quindi possibile individuare diversificazioni nella distribuzione di questo elemento in aree diverse del Porto.

Stagno (mg/kg)

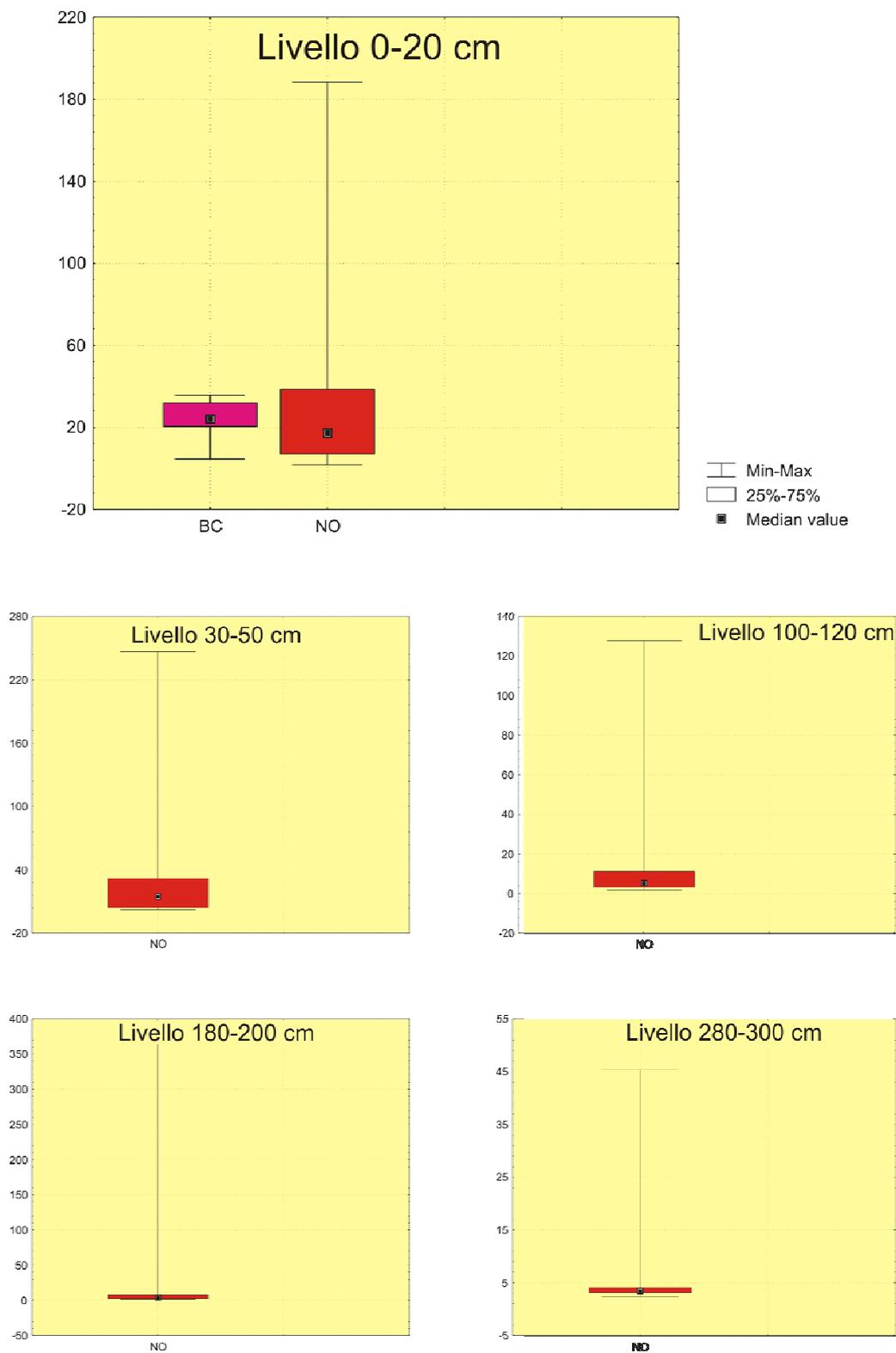


Fig. 32. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del Sn misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. Per le sigle vedi Fig. 26.

Zinco

Generalmente tutti i campioni analizzati all'interno dell'area portuale di Napoli mostrano valori di concentrazione superiori o prossimi ai valori soglia di 300 mg/kg (Fig. 33) proposta da ICRAM 2005. I valori di concentrazione misurati per i campioni NO sono sempre più alti delle concentrazioni misurate per i campioni BG, mentre i valori dei campioni BC sono paragonabili ai valori dei campioni NO, non rappresentando quindi, per i dataset a disposizione, un valore affidabile di bianco. I valori di concentrazione misurati in superficie sono simili a quelli misurati negli altri tre livelli stratigrafici investigati.

Mentre l'area del Molo Martello e della Darsena Diaz si presentano come le più inquinate, i valori di concentrazione misurati nella Darsena Granili e nella zona della Calata Marinella risultano addirittura sotto i livelli soglia.

Anche in questo caso, per i due livelli più superficiali di sedimento, i valori di concentrazione di questo elemento risultano superiori a quelli del background naturale, suggerendo possibili effetti di impatto antropico.

Lo Zn trova diverse applicazioni in campo industriale..

Zinco (mg/kg)

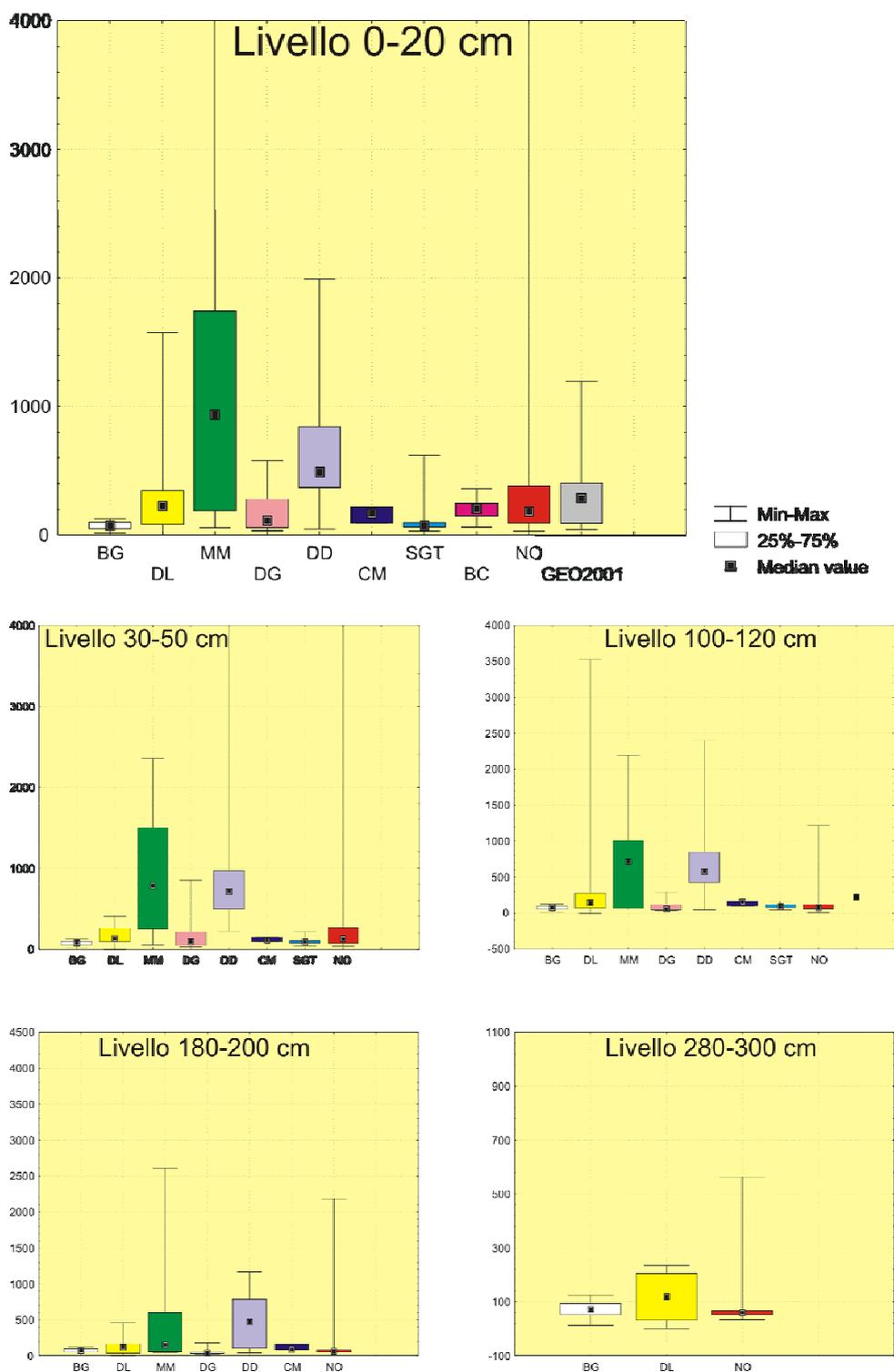


Fig. 33. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del Zn misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. Per le sigle vedi Fig. 26.

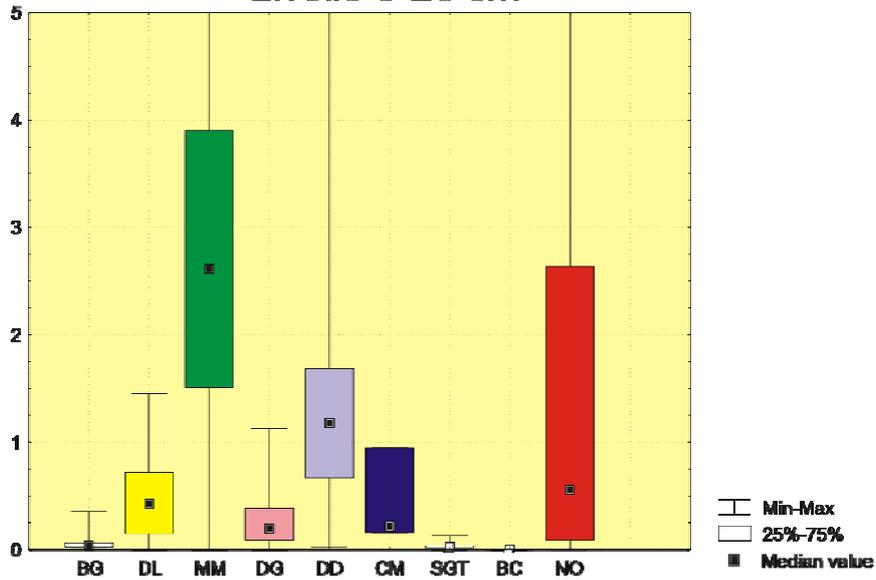
Mercurio

I valori di concentrazione del Hg all'interno dell'area portuale di Napoli mostrano valori poco uniformi (Fig. 34), con aree più inquinate (per esempio la zona del Molo Martello e della Darsena Diaz) e valori meno elevati nelle altre darsene investigate. Nell'insieme, i valori medi di concentrazione in tutta l'area del Porto di Napoli sono inferiori alla soglia di 0.7 mg/kg proposta da ICRAM 2005, anche se i valori elevati di deviazione standard mostrano una forte componente di disomogeneità spaziale. I valori di concentrazione misurati per i campioni NO sono sempre più alti delle concentrazioni misurate per i campioni BG e BC. In tutte le aree investigate sono presenti hot spot di questo elemento.

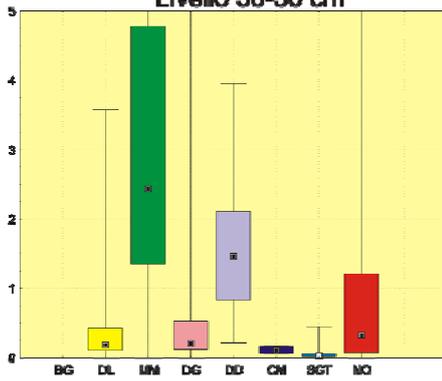
L'attività industriale di tipo diverso è certamente una causa primaria delle elevate concentrazioni di questo elemento all'interno del Porto di Napoli. Inoltre, la forte disomogeneità spaziale mostrata da questo elemento è da attribuire alla sua forte affinità a formare composti organometallici trasportati nell'ambiente per via eolica.

Mercurio (mg/kg)

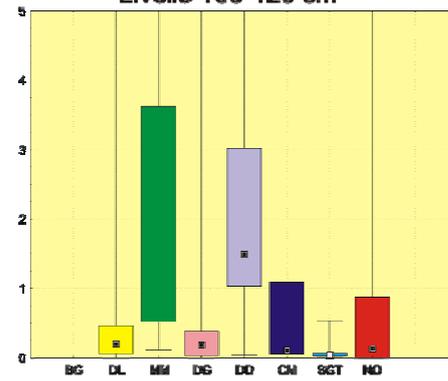
Livello 0-20 cm



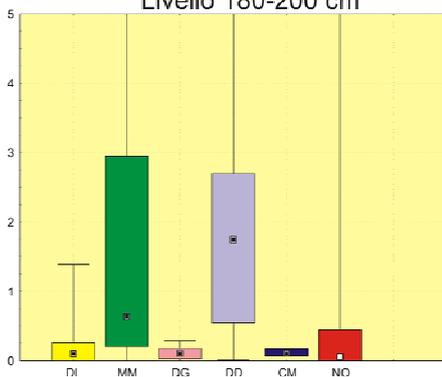
Livello 30-50 cm



Livello 100-120 cm



Livello 180-200 cm



Livello 280-300 cm

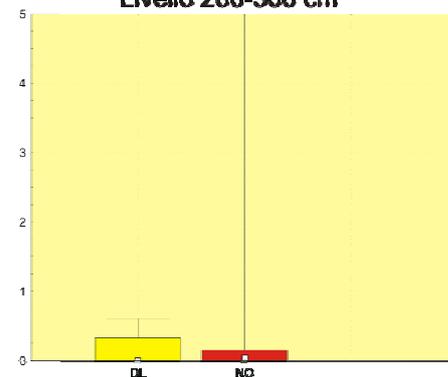


Fig. 34. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del Hg misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. Per le sigle vedi Fig. 25.

Cadmio

Generalmente tutti i campioni analizzati all'interno dell'area portuale di Napoli mostrano valori di concentrazione inferiori alle concentrazioni soglia di 1 mg/kg (Fig.35) proposta da ICRAM 2005. I valori di concentrazione misurati per i campioni NO sono più elevati di quelli misurati per i campioni BG e BC.

Riteniamo quindi che la distribuzione dei valori di concentrazione di questo elemento in tracce nei sedimenti del Porto di Napoli sia sostanzialmente da attribuire ad effetti di impatto antropico, almeno nel primo metro di sedimento investigato. C'è una chiara diminuzione nei valori di concentrazione dal livello superficiale a quelli più profondi, che mostrano la stessa struttura di distribuzione dei valori. La Darsena Diaz e il Molo Martello mostrano i valori di concentrazione più elevati, superando in tutti i livelli stratigrafici investigati il valore soglia di riferimento. In tutte le aree investigate sono presenti hot spot di questo elemento.

Il cadmio trova larga applicazione nell'industria; proprio tale fonte di inquinamento potrebbe essere la causa dei valori di concentrazione (a volte elevati) di questo metallo pesante nei sedimenti del Porto di Napoli.

Cadmio (mg/kg)

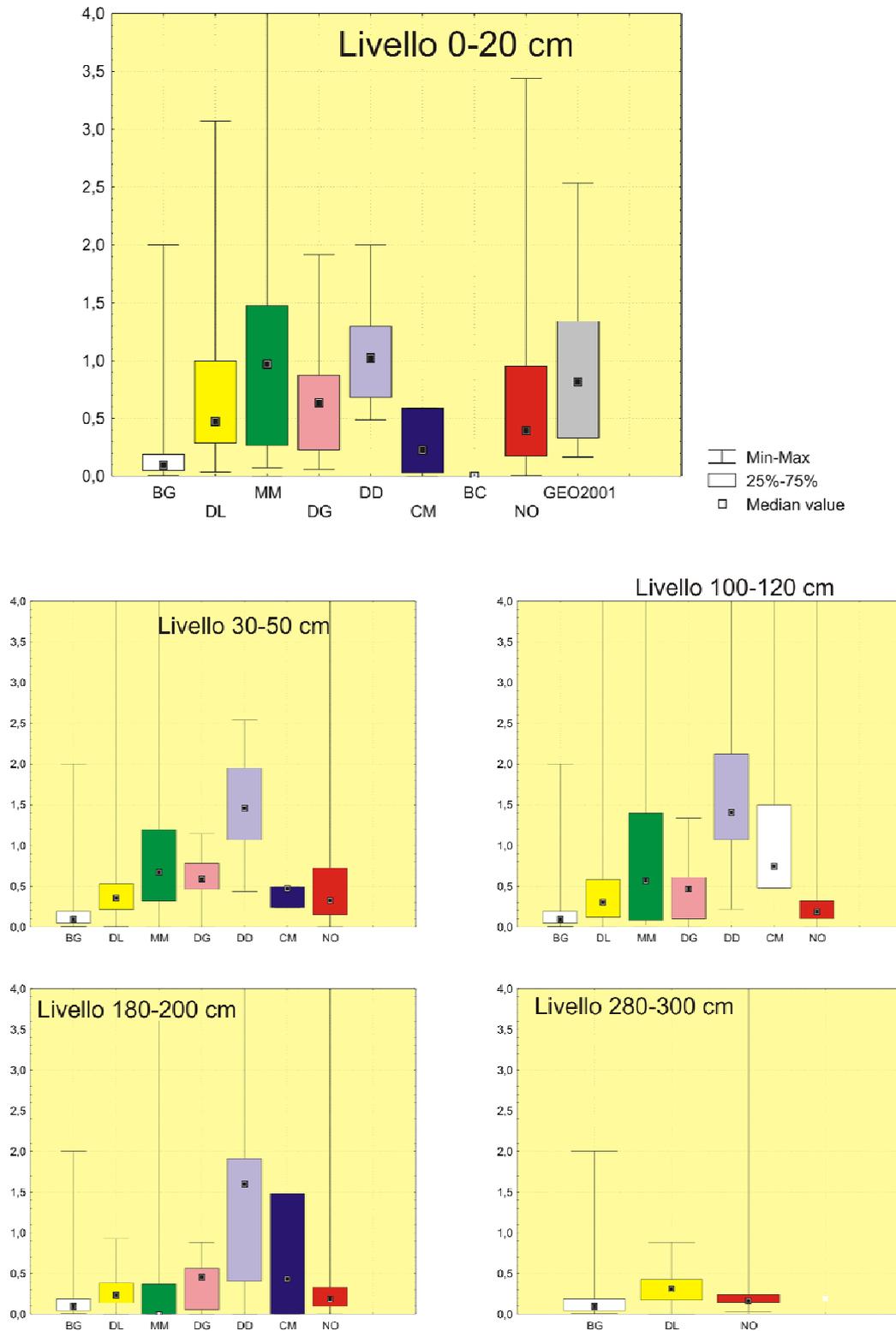


Fig. 35. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del Cd misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. Per le sigle vedi Fig. 26.

Vanadio

Generalmente tutti i campioni analizzati all'interno dell'area portuale di Napoli mostrano valori di concentrazione inferiori alla soglia di 250 mg/kg proposta in Tab. B del D.M. 471/99 (Fig. 36). I valori di concentrazione misurati per i campioni NO sono sempre più alti delle concentrazioni misurate per i campioni BG suggerendo una forte componente di impatto antropico sulla distribuzione di questo metallo in tutti i livelli sedimentari indagati. Non si riscontrano grosse differenze tra campioni prelevati in aree diverse del Porto.

Il V è usato nella manifattura di pigmenti, nella fotografia, come insetticida ed è presente in molti cibi quali, latte, pesce, cereali e vegetali. Le concentrazioni di V nell'aria e nei sedimenti dipendono anche dall'uso di prodotti petroliferi. La concentrazione maggiore di attività industriali proprio nell'area cittadina antistante, nonché l'elevata concentrazione di attività marittime (con conseguente abbondante uso di idrocarburi pesanti e/o possibile sversamento di petroli) potrebbe influenzare gli alti livelli di concentrazione di questo elemento nel sedimento marino.

Vanadio (mg/kg)

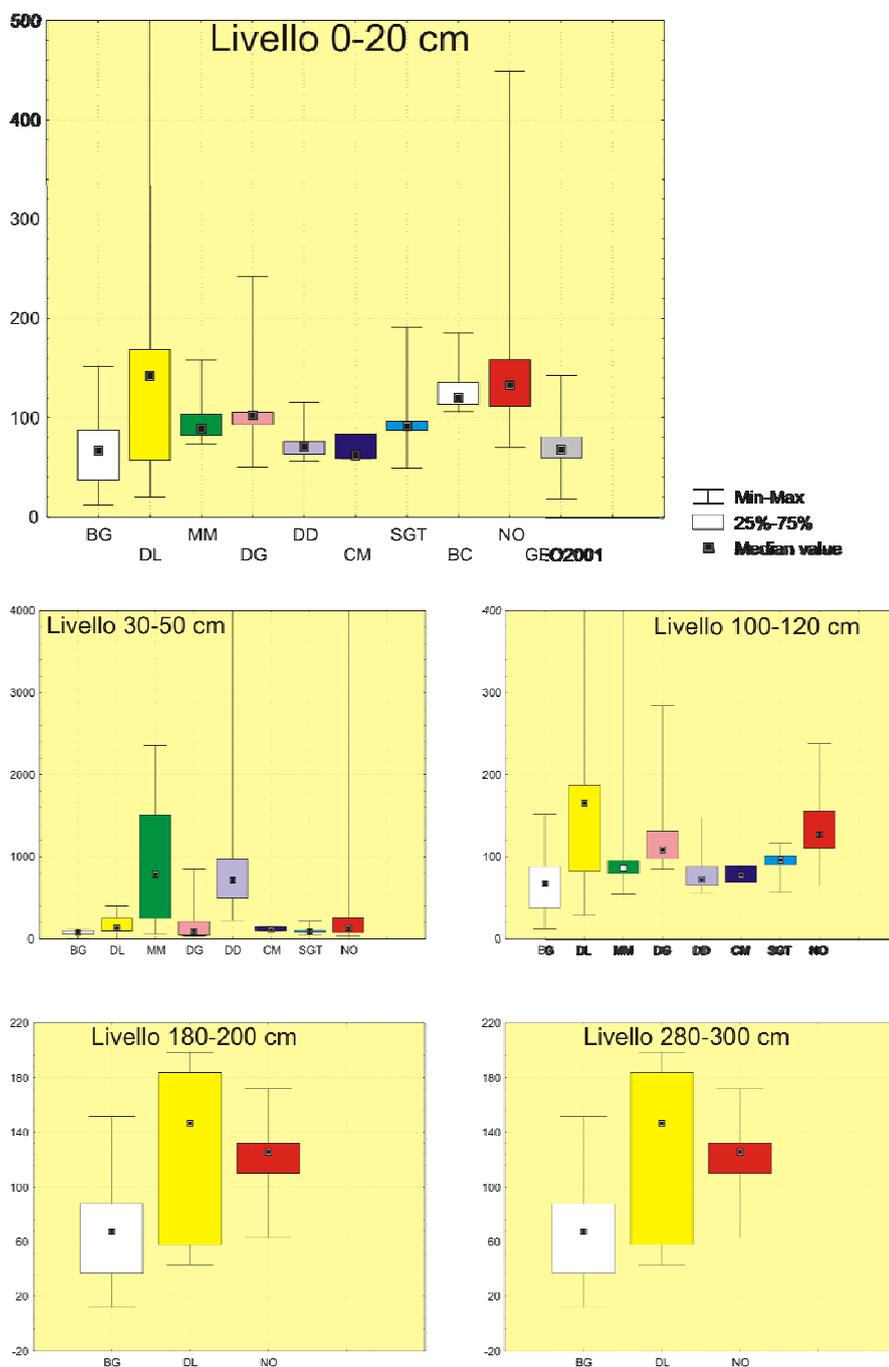


Fig. 36. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del Cd misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. Per le sigle vedi Fig. 26.

Profili di distribuzione dei metalli lungo le carote di sedimento

La maggior parte dei metalli pesanti analizzati nei sedimenti del Porto di Napoli (Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, Sn, Cd e Hg) mostrano un chiaro profilo di decrescita lungo la profondità delle carote prelevate che sta ad indicare un aumento di inquinamento di queste sostanze nel tempo, fino a raggiungere il massimo di concentrazione nello strato superiore (Fig. 37).

Al contrario, Al, Fe, V, As e Co mostrano valori di concentrazione medi sostanzialmente uguali lungo i profili di profondità delle carote studiate. Tale risultato indica che Al, Fe e V sono sostanzialmente legati alla componente mineralogica del sedimento, che è stato verificato essere abbastanza omogenea nelle diverse carote analizzate, mentre As e Co hanno un tipico comportamento legato ad effetti di deposizione di solfuri, la cui presenza potrebbe essere da imputare alla risalita di flussi idrotermali presenti all'interno del Porto di Napoli. Sebbene le concentrazioni di As risultino elevate anche in comparazione ai valori di background registrati nell'area di costa campana, la pericolosità associata agli elevati valori di questo inquinante è ridotta, data la difficile bio-disponibilità ad esso associabile nel sistema studiato. Infatti, sulla base dei test di mobilità ottenuti dalle Estrazioni Sequenziali (i cui risultati verranno in seguito presentati), l'As risulta difficilmente mobilizzabile dal sedimento e può essere quindi considerato poco disponibile.

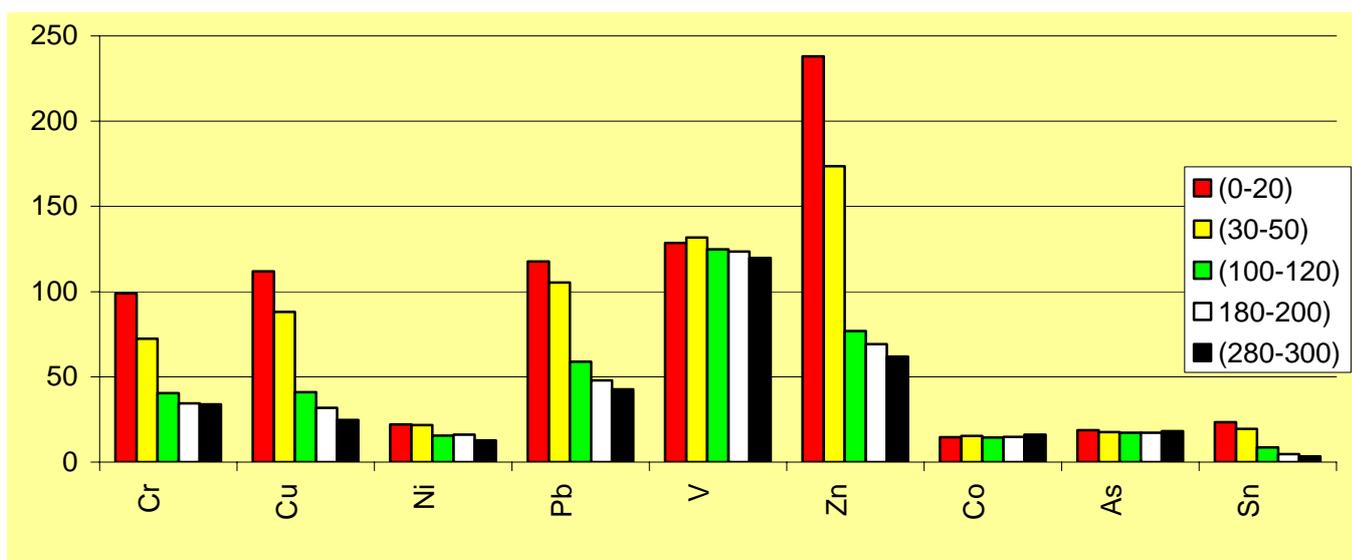
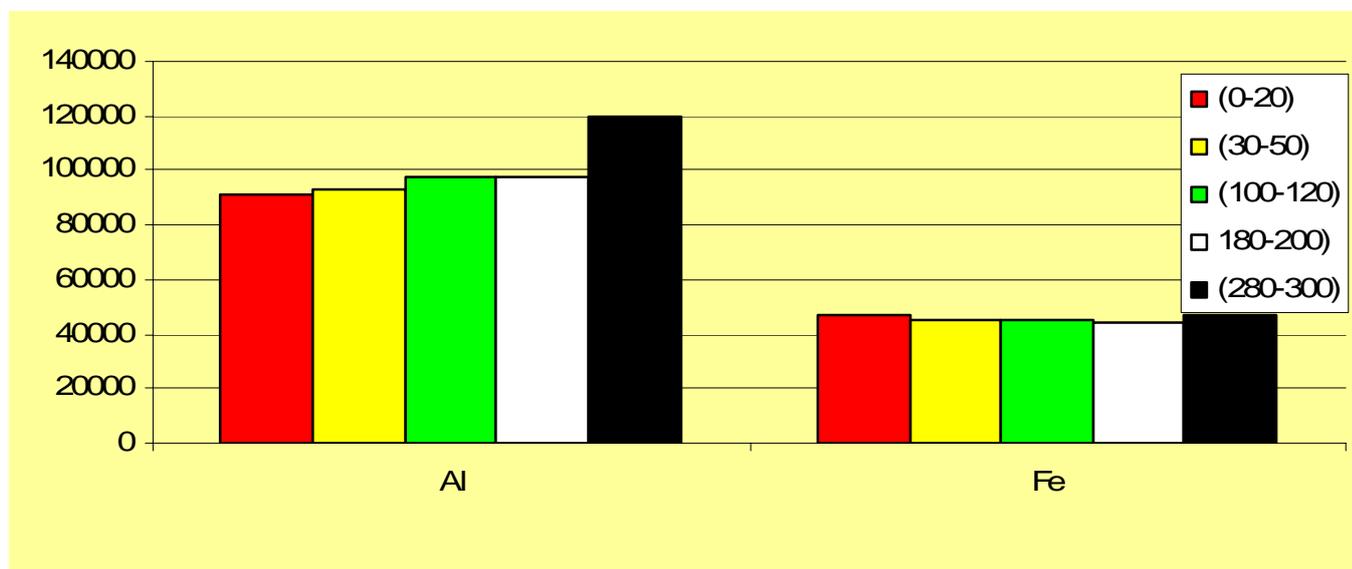
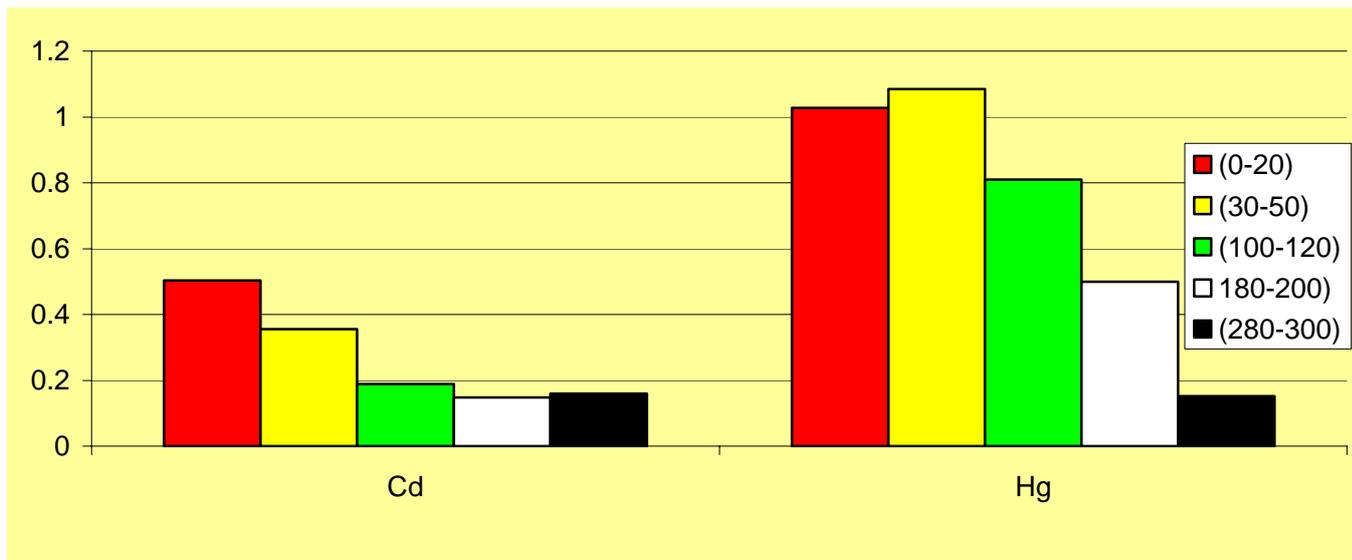


Fig. 37. Profili verticali di concentrazione (valori mediani) dei metalli pesanti analizzati nei sedimenti del Porto di Napoli.

I fattori di arricchimento

Un semplice modo per definire il contributo *non naturale* alla concentrazione dei metalli pesanti nei sedimenti di un'area che è noto essere soggetta a contributo antropico è quello di comparare il valore di concentrazione del metallo investigato con le abbondanze dello stesso elemento calcolate come media globale della crosta terrestre. Per limitare l'effetto dovuto al contributo naturale alla concentrazione dell'elemento considerato, soprattutto in relazione alla diversità mineralogica dei diversi sistemi investigati, l'elemento in tracce viene normalizzato ai valori di abbondanza dell'Al, che meglio rappresenta un eventuale contributo litogenico dell'elemento. Il valore che si ottiene prende il nome di fattore di arricchimento ($EF = (Me/Al)_{\text{porto}} / (Me/Al)_{\text{sm}}$). Valori di EF attorno all'unità testimoniano uno scarso effetto antropico sul sistema considerato, che quindi riflette valori di concentrazione degli elementi in tracce considerati simili ai valori medi terrestri. Valori positivi di EF testimoniano effetti di inquinamento o eventuale contributo di rocce particolari, caratterizzate da concentrazioni elevate dell'elemento in tracce considerato. Infine, valori negativi di EF testimoniano effetti di diluizione del sedimento da parte di componenti mineralogiche (esempio carbonati) che generalmente non contengono elevate concentrazione di metalli pesanti e che quindi ne diminuiscono l'abbondanza relativa nel sedimento totale.

In Fig. 38 viene presentato un Box Wisker plot dei valori di EF per l'area portuale di Napoli in relazione ai dati ottenuti da tutte le fasi di acquisizione.

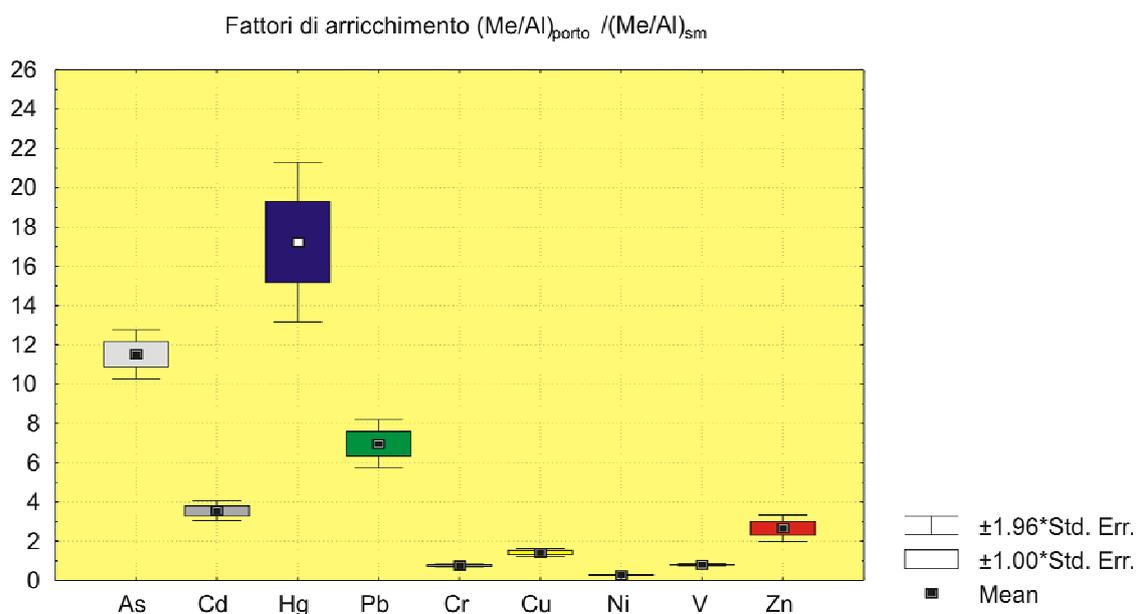


Fig. 38. Fattori di arricchimento calcolati per i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli e comparati ai valori degli shales medi.

Il grafico dimostra come Cr, Ni, V e, parzialmente anche il Cu, presentino fattori di arricchimento vicini all'unità, con scarsa dispersione dei valori attorno alla mediana, suggerendo un limitato contributo antropico di tali metalli pesanti al sistema sedimentario del Porto di Napoli. Al contrario, Cd (EF~4), Pb (EF~7) e Zn (EF~3) mostrano un arricchimento di tali elementi al sistema. Casi estremi sono infine ripresentati dal Hg (EF~17) e As (EF~11). Il Mercurio è certamente frutto di un elevato impatto antropico, mentre l'As è più probabilmente legato alle paragenesi del sistema con un importante influsso idrotermale e conseguente deposizione di solfuri ricchi di tale elemento. Tale spiegazione può in parte spiegare anche le elevate concentrazioni di Hg che è anch'esso depositato da fluidi idrotermali, in forma di solfati, all'interfaccia con sistemi ossidati. Discriminare quantitativamente i contributi dei due effetti necessita di indagini più accurate sulla relazione mineralogica e geochimica delle diverse fasi presenti nel sedimento.

Metalli pesanti e sedimentologia

Per campioni di sedimenti non soggetti ad impatto antropico (vd. Tab. 5) generalmente è riscontrata una relazione tra metalli pesanti e frazioni granulometriche fini che testimoniano l'effetto di adsorbimento dei metalli in tracce sulla superficie dei minerali argillosi (costituenti proprio delle frazioni più fini dei materiali investigati).

Per quanto riguarda i campioni di sedimento del Porto di Napoli, non esiste una relazione significativa tra le percentuali delle diverse frazioni granulometriche e i valori di concentrazione dei diversi metalli in tracce. Soltanto all'interno del Molo Martello e della Darsena Granili, i valori di correlazione tra la maggior parte dei metalli e le frazioni granulometriche più fini risultano significative. A questo proposito bisogna considerare che proprio all'interno del Molo Martello sono presente le maggiori concentrazioni di frazioni granulometriche fini per cui il controllo sedimentologico sulla distribuzione dei metalli risulta più efficiente.

Lo scatterplot tra Fe e Al (Fig. 39) riportato per i campioni NO mostra tre diversi trend di allineamento dei campioni che testimoniano un certo controllo della mineralogia dei sedimenti sulla distribuzione di questi due elementi. La relazione mostrata evidenzia un controllo diretto delle frazioni più fini del sedimento (minerali argillosi) proprio sulla distribuzione dei due metalli in tracce. Tale relazione risulta ancor più marcata proprio per il Molo Martello e la Darsena Granili.

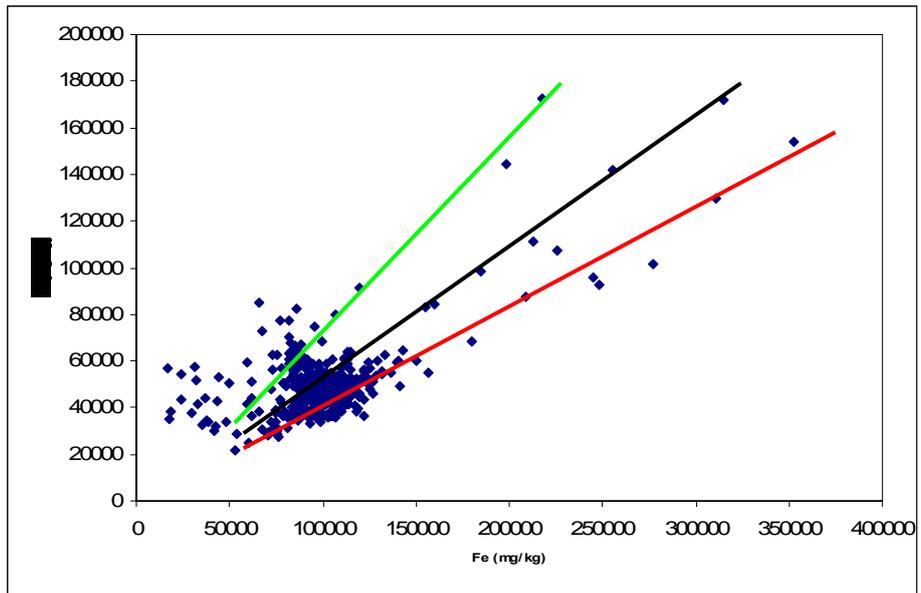


Fig. 39. Correlazione tra concentrazioni di Fe e Al misurate nei campioni del Porto di Napoli NO.

Distribuzione del Cromo esavalente

Per un numero limitato di campioni (180 per tutta l'area investigata, distribuiti su 3 livelli di profondità) è stata eseguita l'analisi della concentrazione del Cromo esavalente, i cui risultati di distribuzione spaziale sono riportati nella Fig. 40.

I valori di concentrazione non eccedono mai i 3 mg/kg e sono quindi al di sotto dei valori di 15 mg/kg riportati in Tab. B del D.M. 471/99. I valori di concentrazione più elevati sono raggruppati nell'area orientale del Porto e, soltanto per i campioni di superficie, nella zona esterna al Molo Martello.

Esiste una chiara correlazione inversa tra i valori di concentrazione del Cr^{VI} e del potenziale di ossido-riduzione. Negli ambienti più fortemente riducenti dei sedimenti studiati, il Cr^{VI} risulta praticamente assente, mentre nelle zone più ossigenate, il Cr^{VI} appare più direttamente controllato, in termini di concentrazione, da possibili sorgenti antropiche. Il dato che emerge è dunque, che all'interno del Porto di Napoli le fonti di inquinamento di Cr^{VI} sono ridotte e che l'ambiente sedimentario, sostanzialmente riducente, limita la distribuzione del Cr esavalente nel sistema stesso. Infine, dove presente, il Cr^{VI} risulta in concentrazioni inferiori alle soglie di riferimento per lo stato di inquinamento di sedimenti presenti in aree industriali.

Le fonti di inquinamento da Cromo esavalente sono sostanzialmente da attribuire all'attività conciaria, presente soprattutto nell'area orientale del Porto di Napoli fino a circa un decennio fa. Proprio in quell'area (e anche nell'area fortemente inquinata antistante il Molo Martello), a tutti i livelli di profondità, i valori di concentrazione di questo elemento risultano i più elevati, rispetto al resto della zona investigata.

In Fig. 41 sono riportati i parametri statistici più significativi della distribuzione di Cromo esavalente nell'area di San Giovanni a Teduccio. Anche in questo caso, i valori di concentrazione risultano limitati per tutti i livelli sedimentari investigati, dimostrando che gli effetti dell'attività conciaria, sviluppata nell'area cittadina limitrofa, hanno avuto effetti limitati sull'inquinamento da Cr^{VI} nell'area marina prospiciente.

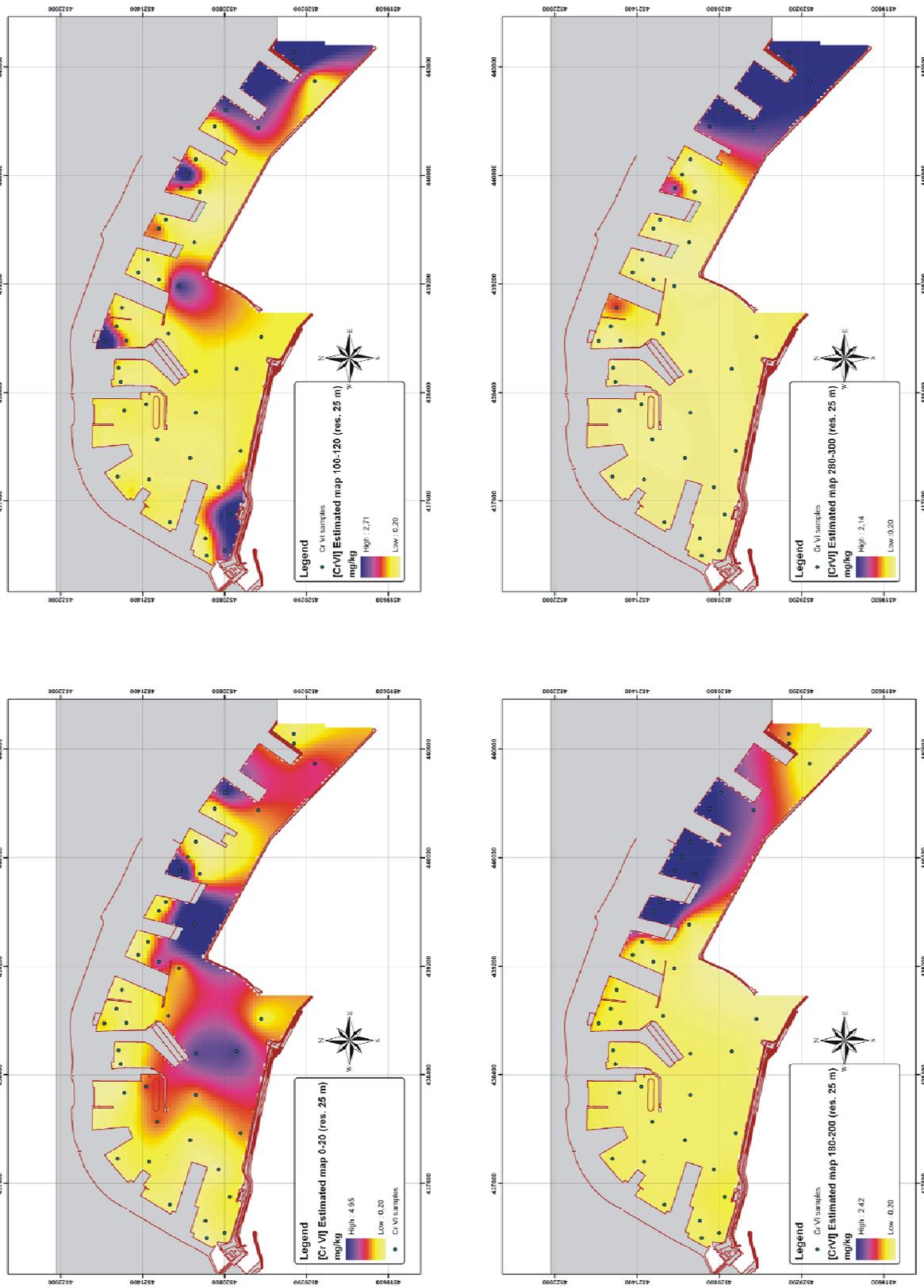


Fig. 40. Distribuzione del CrVI nell'area del Porto di Napoli

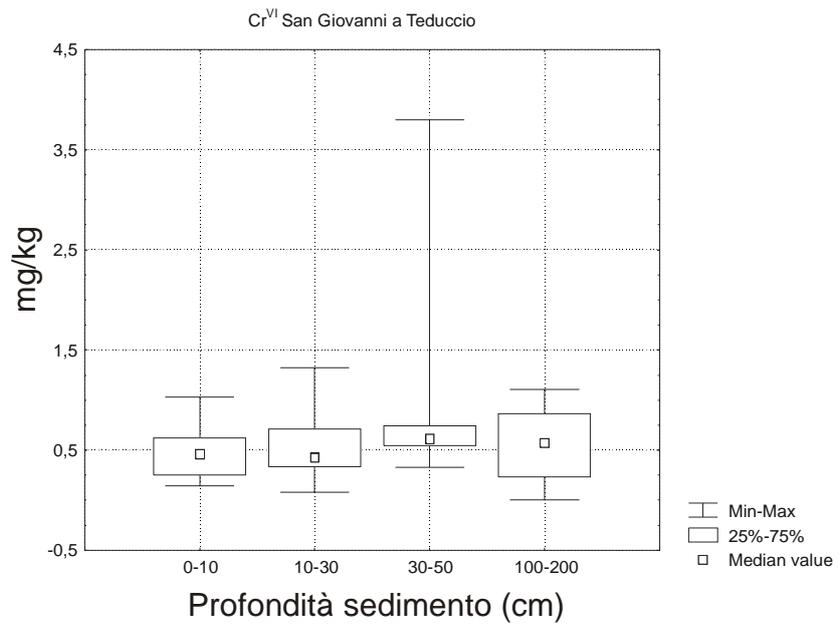


Fig. 41. Box Wisker plot dei valori di concentrazione di Cr^{VI} nella zona di San Giovanni a Peduccio.

Bio-disponibilità dei metalli pesanti

La maggior parte degli studi generalmente condotti sui suoli di aree contaminate ha, come uno degli obiettivi principali, l'accertamento dell'inquinamento attraverso la valutazione della presenza, della concentrazione totale, e della distribuzione spaziale di metalli pesanti.

Nei sedimenti marini questi elementi si ritrovano sotto forme differenti che ne diversificano il comportamento in termini di disponibilità biologica, di tossicità potenziale e di tendenza ad interagire con i costituenti organo-minerali. Anche se la determinazione del contenuto totale di metalli pesanti nel suolo rappresenta un metodo valido per l'accertamento della contaminazione ambientale, essa non risulta soddisfacente per valutare gli effetti potenziali dei singoli inquinanti sull'ambiente. Ciò non toglie che per una omogenea comparazione di dati relativi ad aree geografiche diverse, caratterizzate da litologie e caratteristiche sedimentologiche molto diverse, la determinazione dei valori di concentrazione dei metalli pesanti ottenuti dalla mineralizzazione totale delle rocce, rappresenti un buon compromesso.

Nel caso di questo studio di caratterizzazione ambientale, al fine di definire in maniera più rigorosa un potenziale inquinamento da metalli pesanti, si è provveduto ad identificare e quantificare le fasi nelle quali tali elementi in tracce sono presenti nel comparto sedimentario.

Tra i metodi analitici generalmente utilizzati nelle indagini finalizzate a definire la speciazione dei metalli pesanti nei sedimenti, bisogna annoverare le estrazioni chimiche sequenziali. Tali tecniche analitiche sono state più volte contestate nell'ambito della letteratura specialistica, anche se rappresentano, seppure in maniera semiquantitativa, un modo semplice per definire la distribuzione dei vari elementi in tracce nelle diverse fasi mineralogiche e organiche presenti nei sedimenti.

Si tratta di tecniche, articolate in più fasi (Step), che comunque risultano limitate per certi aspetti. Esse infatti non sono sufficientemente selettive, tenuto conto che le diverse frazioni estratte dei metalli pesanti vengono definite sulla base dei reagenti impiegati e, sovente risultano essere molto meno specifiche di quanto previsto, risultando, piuttosto, costituite da un insieme di specie differenti, alcune del tutto inattese.

Tra i vari lavori sulla speciazione dei metalli pesanti, di particolare importanza è quello di Harrison et al. (1981), i quali hanno esaminato le associazioni chimiche di Pb, Cd, Cu e Zn nelle polveri di strada e nei suoli adiacenti le strade. Attraverso una procedura di lisciviazione sequenziale che estrae le frazioni dei metalli denominate "scambiale", "carbonatica", "legata

ad ossidi di Fe-Mn”, “organica” e “residuale”, gli autori hanno constatato che solo nel caso del cadmio una proporzione apprezzabile della concentrazione totale era presente in forma scambiabile. Inoltre, il piombo e lo zinco erano prevalentemente legati ai carbonati e agli ossidi di Fe-Mn, mentre il rame si trovava largamente associato alla sostanza organica.

Più recentemente, è stata utilizzata una tecnica di estrazione sequenziale per evidenziare il frazionamento chimico di Cd, Cr, Cu, Mn, Pb e Zn nei suoli inquinati della città di Varsavia. E' stato rilevato che il piombo e il manganese sono legati principalmente ai carbonati e che, per il cadmio, il cromo, il rame e lo zinco, la frazione predominante è quella residuale. Inoltre, proporzioni significative di zinco si ritrovano associate ai carbonati, mentre percentuali apprezzabili della quantità totale di cadmio sono presenti sotto forma organica e scambiabile.

Procedura analitica utilizzata nel presente studio

La tecnica analitica utilizzata è quella raccomandata da Ure et al. (1993), che consiste in quattro step di estrazione chimica, condotti in modo sequenziale.

Nello **step 1**, ad 1 g di ciascun campione, preventivamente essiccato, pesato e setacciato a 0,2 mm, sono stati aggiunti 40 ml di HOAC (acido acetico) 0,11 M. le soluzioni così ottenute sono state agitate meccanicamente per 16 h e successivamente centrifugate per 15 minuti ad una velocità di 3000 giri al minuto.

Nello **step 2**, ai residui solidi dello step 1, opportunamente lavati con acqua distillata, sono stati addizionati 40 ml di “NH₂OH. HCl” (idrossilammina cloridata) 0,1 M. come nel primo step, i successivi passi di questa fase hanno previsto un'agitazione meccanica per 16 h, una centrifugazione per 15 minuti a $v=3000$ giri/min., il filtraggio delle sospensioni con carta da filtro e, infine, l'analisi delle soluzioni.

Nello **step 3** sono stati aggiunti ai residui solidi dello step 2, preventivamente lavati con acqua distillata, 10 ml di H₂O₂ (perossido di idrogeno) 8,8 M. le soluzioni ottenute sono state agitate periodicamente a mano per circa un'ora, tenute a bagnomaria ad una temperatura di 85°C per un'altra ora. Esse sono state poi lasciate a bagnomaria fino a che non si sono ridotte, per evaporazione, a pochi ml. A questo punto sono stati addizionati altri 10 ml di H₂O₂, e le soluzioni risultanti sono state poste nuovamente a bagnomaria a T=85°C. fino a che non si sono ridotte a pochi ml. Infine, si sono aggiunti 50 ml di NH₄Ac (acetato di ammonio) 1 M ai

residui umidi; dopodiché si è proceduto ad un'agitazione meccanica per 16 h e ad una centrifugazione per 15 minuti a velocità di 3000 giri e, quindi, sottoposte ad analisi.

Lo **step 4** consiste nell'estrazione completa dei metalli dai residui solidi dello step 3, con solubilizzazione effettuata tramite HF (acido fluoridrico) e HNO_3 (acido nitrico).

I dati analitici sono riportati nelle tabelle allegate, dove il numero di identificazione di ciascun campione viene seguito da un numero romano (I, II, III, IV) che indica la step di estrazione chimica sequenziale.

Il frazionamento geochimico

Le quattro fasi della procedura analitica utilizzata consentono di estrarre specifiche frazioni geochimiche dei metalli pesanti.

Nello step 1 viene estratta la frazione denominata “facilmente estraibile”, che comprende i metalli in forma solubile in acqua, in forma scambiabile, e quelli legati ai carbonati.

Lo step 2 estrae invece la frazione dei metalli cosiddetta “riducibile”, cioè quella associata agli ossidi di ferro e manganese.

Nello step 3 viene rilevata la frazione chiamata “ossidabile”, costituita dai metalli legati alla sostanza organica e ai solfuri. Per finire, le concentrazioni calcolate relative allo step 4 si riferiscono alla frazione “residua”, cioè a quella che definisce i metalli presenti nei minerali primari e secondari, soprattutto silicati.

Le frazioni estratte nei primi due step comprendono le forme dei metalli pesanti caratterizzate da maggiore mobilità; la terza frazione, invece, è quella che, in seguito all'instaurarsi di condizioni ossidative, potrebbe passare in soluzione; infine, la frazione residua include le forme chimicamente più inerti.

Come mostrato in Tab. 6 e quindi riportato in Fig. 42, solo Cd, Zn e in parte Ni mostrano una forte capacità di scambio dei metalli dalla fase solida alla fase acquosa e una potenziale capacità di rilascio dai sedimenti alla fase acquosa soprastante. Gli altri elementi generalmente vengono estratti nella quarta fase della SEP e sono quindi meno pericolosi per l'ecosistema dell'area considerata, data la difficile combinazione di bassi valori pH necessari per l'attacco delle componenti mineralogiche all'interno delle quali sono presenti i metalli pesanti.

Questa preliminare indagine permette di stabilire un livello di pericolosità per i diversi metalli pesanti considerati che, nel caso del porto di Napoli mostra due grossi raggruppamenti (Fig. 42): Cd, Zn e Ni fortemente scambiabili e gli altri elementi analizzati più fortemente legati alla fase silicatica. In quest'ultimo caso la possibilità di portare in soluzione acquosa questi elementi comporta un così drastico cambiamento delle condizioni chimico-fisiche del sedimento da risultare irrealistiche.

Campione	FASE	Al mg/kg	As mg/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Se mg/kg	V mg/kg	Zn mg/kg
GM01	I	328,00	1,20	1,00	0,52	1,48	11,72	436,00	4640,00	12,36	0,92	0,00	520,96
GM01	II	272,00	1,20	0,28	0,24	0,00	1,16	900,40	2640,00	17,64	0,00	6,84	97,16
GM01	III	572,00	1,20	0,40	1,04	26,04	101,68	106,00	4160,00	22,92	3,12	0,00	90,32
GM01	IV	28436,00	14,44	0,06	2,84	26,68	37,56	14166,00	6600,00	129,52	0,00	48,96	58,76
	Σ(I-IV)	58332,00	31,86	1,60	7,54	81,12	190,00	30034,60	24320,00	314,16	4,04	105,58	826,86
GM03	I	608,00	1,84	0,32	0,24	1,96	16,88	668,80	2280,00	4,84	0,00	0,00	145,20
GM03	II	328,00	1,20	0,12	0,00	0,00	1,20	668,00	1000,00	7,04	0,00	3,40	48,64
GM03	III	280,00	1,20	0,24	0,48	18,52	74,16	28,40	2240,00	6,08	2,52	0,00	38,96
GM03	IV	28760,00	8,68	0,05	3,08	19,96	34,56	14262,40	5440,00	98,04	0,00	45,92	54,28
	Σ(I-IV)	29976,00	12,92	0,73	3,80	40,44	126,80	15627,60	10960,00	116,00	2,52	49,32	287,08
GM06	I	380,00	1,56	1,60	0,36	0,92	129,56	151,20	1040,00	7,56	0,92	0,00	11,88
GM06	II	272,00	2,24	0,06	0,00	0,00	12,04	462,00	520,00	10,32	0,00	3,32	4,64
GM06	III	36,00	1,44	0,80	0,48	0,00	15,32	0,00	320,00	2,52	2,36	1,52	3,04
GM06	IV	39072,00	9,44	0,04	4,72	39,56	29,48	16632,80	8760,00	94,16	1,68	68,80	34,68
	Σ(I-IV)	39760,00	14,68	2,50	5,56	40,48	186,40	17246,00	10640,00	114,56	4,96	73,64	54,24
GM07	I	116,00	1,20	0,04	0,00	0,00	1,68	164,80	600,00	2,72	0,92	0,00	9,52
GM07	II	56,00	1,20	0,08	0,00	0,00		177,20	280,00	2,28	0,00	1,44	6,32
GM07	III	28,00	1,20	0,08	0,24	0,96	26,16		1560,00	4,96	2,48	0,00	8,20
GM07	IV	28640,00	9,00	0,04	5,12	45,76	35,92	18733,60	13960,00	55,24	0,00	64,12	39,64
	Σ(I-IV)	28840,00	12,60	0,24	5,36	46,72	63,76	19075,60	16400,00	65,20	3,40	65,56	63,68
GM08	I	572,00	1,84	0,52	0,32	7,28	17,88	980,00	3920,00	6,92	0,00	0,60	144,04
GM08	II	372,00	1,20	0,24	0,00	0,88	2,04	674,80	1960,00	12,92	0,00	8,12	57,76
GM08	III	272,00	1,20	0,20	0,44	40,44	117,44	23,60	1680,00	11,44	2,60	3,00	48,12
GM08	IV	41656,00	13,20	0,05	3,84	43,00	52,16	18277,20	7800,00	126,72	0,80	58,68	62,56
	Σ(I-IV)	43072,00	17,44	1,01	4,60	91,60	189,52	19935,60	15360,00	158,00	3,40	70,40	312,48
GM09	I	1616,00	2,16	0,36	0,44	5,56	5,92	786,80	2640,00	9,44	1,24	0,00	183,76
GM09	II	220,00	1,20	0,24	0,00	0,88	1370,00	2080,00	9,32	0,00	7,88	84,32	
GM09	III	384,00	1,36	0,20	0,40	70,32	129,20	55,20	3400,00	20,40	3,64	0,00	72,20
GM09	IV	29308,00	12,20	0,06	3,72	59,48	58,04	16061,20	8560,00	142,32	0,00	54,04	102,84
	Σ(I-IV)	31528,00	16,92	0,86	4,56	135,36	194,04	18273,20	16680,00	181,48	4,88	61,92	443,12
GM10	I	484,00	1,20	0,76	0,92	3,96	46,48	258,00	5160,00	16,24	1,36	0,00	684,32
GM10	II	308,00	1,20	0,24	0,24	0,00	3,32	1190,00	1840,00	22,04	0,00	6,88	171,40
GM10	III	356,00	1,20	0,24	0,56	61,36	265,80	41,60	3960,00	40,12	3,52	3,16	105,96
GM10	IV	29044,00	16,80	0,06	3,76	53,56	99,64	16192,00	10160,00	236,00	0,00	47,60	234,44
	Σ(I-IV)	30192,00	20,40	1,30	5,48	118,88	415,24	17681,60	21120,00	314,40	4,88	57,64	1196,12
GM11	I	500,00	3,16	1,10	0,24	4,84	8,84	479,20	2000,00	5,64	0,00	0,00	123,52
GM11	II	300,00	1,80	0,12	0,00	0,00	1,44	832,00	680,00	8,44	0,00	6,36	59,92
GM11	III	192,00	1,20	0,12	0,28	59,04	65,40	22,40	1760,00	10,44	2,92	4,52	36,32
GM11	IV	28324,00	9,12	0,04	3,24	42,88	43,48	14122,40	6160,00	106,48	1,48	47,40	65,84
	Σ(I-IV)	29316,00	15,28	1,38	3,76	106,76	119,16	15456,00	10660,00	131,00	4,40	58,28	285,60
GM12	I	1192,00	1,84	0,04	0,28	0,00	23,76	247,60	680,00	2,00	0,00	0,52	3,24
GM12	II	372,00	1,20	0,04	0,00	0,00	2,32	169,20	400,00	2,68	0,00	1,64	1,76
GM12	III	24,00	1,20	0,04	0,00	0,00	5,60	2,00	440,00	1,12	2,40	1,08	1,64
GM12	IV	41796,00	9,88	0,04	6,00	24,00	31,96	19276,00	9000,00	31,60	0,00	77,84	33,92
	Σ(I-IV)	43384,00	14,12	0,16	6,28	24,00	63,64	19694,80	10520,00	37,40	2,40	81,08	40,56
GM13	I	252,00	2,28	0,16	0,00	1,28	4,48	320,40	1080,00	1,80	1,04	1,08	88,48
GM13	II	324,00	1,48	0,08	0,00	0,00	1,16	714,00	1440,00	5,52	0,80	10,60	41,44
GM13	III	556,00	1,20	0,12	1,12	8,80	35,80	101,60	3560,00	4,84	3,04	0,00	32,96
GM13	IV	39980,00	16,04	0,04	3,64	20,72	27,08	18571,60	5520,00	77,68	0,88	63,04	56,32
	Σ(I-IV)	41112,00	21,00	0,40	4,76	30,80	68,52	19707,60	11600,00	89,84	5,76	74,72	219,20
GM14	I	244,00	1,92	1,40	0,24	0,92	8,32	456,80	880,00	2,16	0,84	0,00	51,12
GM14	II	168,00	3,44	0,06	0,00	0,00	0,20	928,80	320,00	3,04	0,00	4,92	36,00
GM14	III	160,00	1,20	0,12	0,72	7,40	68,40	3,20	1720,00	2,88	2,64	0,00	33,04
GM14	IV	27972,00	12,24	0,06	3,68	28,36	54,28	18067,60	5600,00	86,72	0,00	56,80	55,56
	Σ(I-IV)	28544,00	18,80	1,64	4,64	36,68	131,20	19456,40	8520,00	94,80	3,48	61,72	175,72
GM16	I	284,00	1,28	0,08	0,00	0,96	15,92	150,40	400,00	4,40	0,00	0,00	39,44
GM16	II	196,00	1,32	0,05	0,00	0,00	3,68	360,00	200,00	14,44	0,80	1,68	18,80
GM16	III	12,00	2,24	0,02	0,00	2,76	8,28	2,00	560,00	2,72	2,44	0,56	3,72
GM16	IV	9152,00	3,16	0,05	1,92	6,60	11,88	4857,20	4000,00	26,08	1,12	16,08	22,64
	Σ(I-IV)	9644,00	8,00	0,20	1,92	10,32	39,76	5369,60	5160,00	47,64	4,36	18,32	84,60
GM17	I	1044,00	1,84	0,06	0,52	0,00	3,72	176,80	2240,00	0,40	1,00	0,00	42,00
GM17	II	348,00	1,20	0,12	0,24	0,00	1,68	653,20	5040,00	12,72	0,96	6,80	49,72
GM17	III	264,00	1,20	0,12	0,52	29,72	58,64	19,60	2640,00	9,56	3,56	4,84	33,04
GM17	IV	43348,00	11,88	0,06	5,40	27,92	48,80	19849,20	9520,00	120,04	0,00	63,08	59,44
	Σ(I-IV)	45004,00	16,12	0,36	6,68	57,64	112,84	20698,80	19440,00	142,72	5,52	74,72	184,20
GM18	I	460,00	2,00	0,52	0,32	8,04	10,04	717,20	3000,00	8,32	1,16	0,00	187,72
GM18	II	260,00	1,20	0,20	0,00	1,24	1,64	1270,00	4400,00	9,20	0,00	7,28	75,72
GM18	III	372,00	1,20	0,20	0,48	82,20	97,40	46,40	2880,00	17,52	3,08	0,00	58,08
GM18	IV	29320,00	14,96	0,05	3,88	70,28	55,48	17510,00	8640,00	138,32	0,80	62,36	81,32
	Σ(I-IV)	30412,00	19,36	0,97	4,68	161,76	164,56	19543,60	18920,00	173,36	5,04	69,64	402,84
GM20	I	980,00	2,92	0,16	0,20	3,36	10,80	594,40	1680,00	4,08	1,04	0,00	77,00
GM20	II	376,00	1,92	0,06	0,00	0,00	1,96	351,20	1160,00	5,20	0,00	2,68	19,56
GM20	III	72,00	1,68	0,04	0,20	19,12	20,48	10,40	1400,00	2,36	2,52	2,64	10,84
GM20	IV	28656,00	8,12	0,04	4,64	23,92	30,88	16626,80	6840,00	54,44	0,00	61,04	38,64
	Σ(I-IV)	30084,00	14,64	0,30	5,04	46,40	64,12	17682,80	11080,00	66,08	3,56	66,36	81,60
GM21	I	632,00	1,36	0,52	0,40	4,52	4,80	734,00	3440,00	4,96	0,88	0,00	176,12
GM21	II	380,00	1,36	0,08	0,20	0,00	0,60	454,00	1080,00	4,48	0,00	3,40	35,32
GM21	III	148,00	1,68	0,12	0,60	38,68	31,88	10,80	2320,00	3,96	3,52	3,16	33,84
GM21	IV	43524,00	13,84	0,05	5,88	48,92	32,88	21540,00	11000,00	69,08	0,00	75,92	54,60
	Σ(I-IV)	44684,00	18,24	0,77	7,08	92,12	70,16	22738,80	17840,00	82,48	4,40	82,48	299,88
GM25	I	600,00	1,96	0,48	0,48	7,64	8,16	937,20	3320,00	4,16	1,16	0,00	128,68
GM25	II	272,00	1,20	0,12	0,00	0,44	0,44	632,00	1160,00	3,44	0,00	6,08	28,80
GM25	III	100,00	1,20										

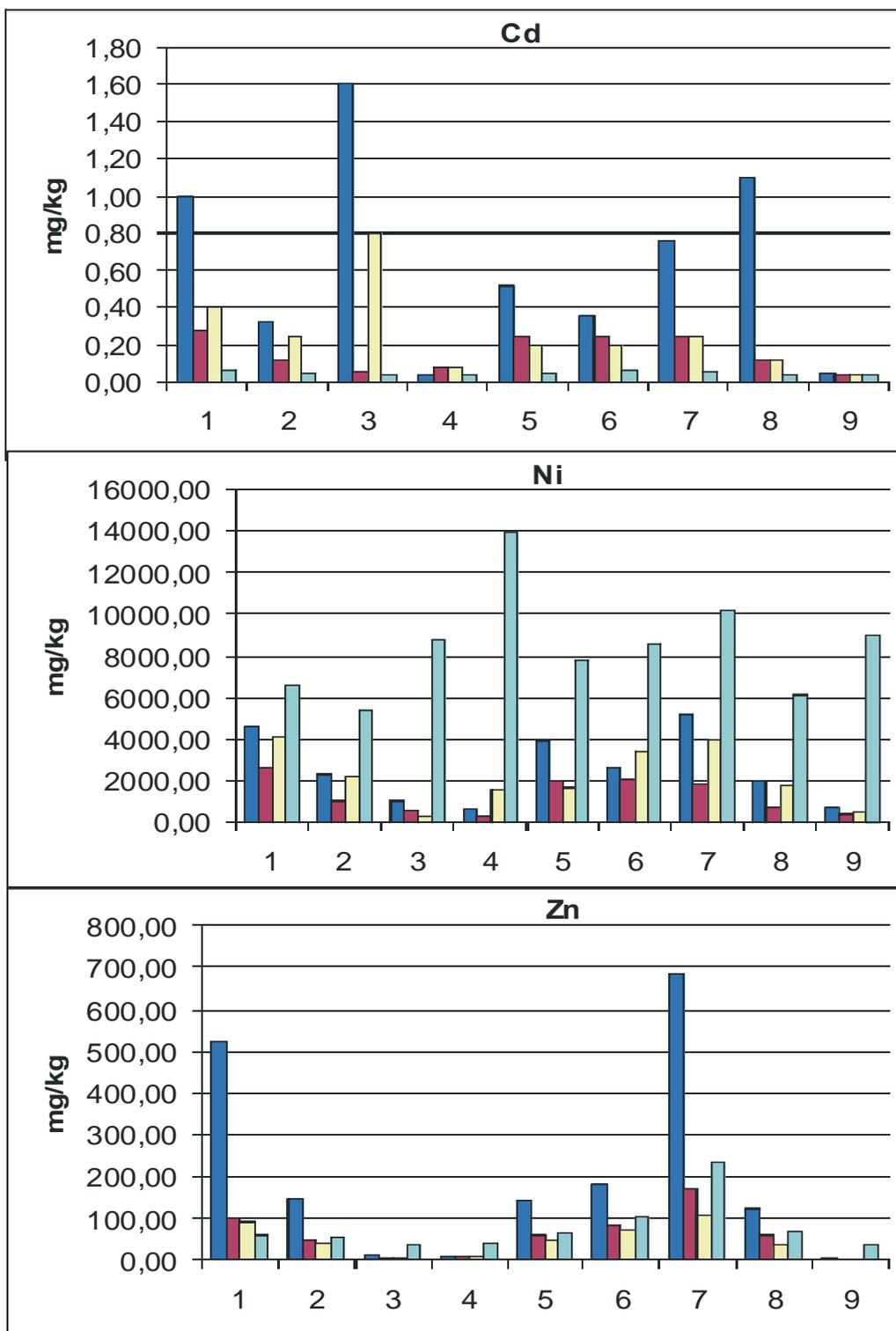


Fig. 42. Livelli di concentrazione di Cd, Ni e Zn per i quattro step di estrazione sequenziale descritti nel testo.

COMPOSTI ORGANICI

Il concetto relativo al termine composti organici risulta estremamente ampio e riserva attenzione soprattutto nella definizione dei composti da prendere in considerazione.

La classe dei composti organici è formata da una serie di famiglie tra cui ne emergono alcune considerate particolarmente pericolose per l'ambiente:

Idrocarburi C<12 costituiti da una classe di 61 composti riportati in EPA 8082.

Idrocarburi C>12 costituiti da tutte le molecole lineari e ramificate caratterizzate da un numero di atomi di carbonio superiori a 12. Generalmente si considera il gruppo di molecole caratterizzate da un numero di atomi di carbonio compreso tra 12 e 40.

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici, formati da una famiglia ampia di composti, ma di cui l'USEPA ha segnalato la particolare pericolosità per 16 molecole (Naftalene, Acenaftene, Acenaftilene, Fluorene, Fluorantene, Fenantrene, Crisene, Benzo(a)antracene, Antracene, Benzo(b,k,j)Fluorantene, Pirene, Benzo(a)Pirene, Benzo(e)Pirene, Benzo(a)Antracene, Indeno(1,2,3,CD)Fluorantene, Benzo(g,h,i)Perilene, Dibenzo(a,h)Antracene.

I Policlorobifenili (PCB) caratterizzati da un totale di 208 congeneri, ma di cui solo 37 sono stati analizzati perché considerati particolarmente tossici per l'ambiente.

Solo per un numero limitato di campioni sono stati inoltre analizzati i valori di concentrazione di Clorofenoli, Clorobenzoni, Diossine e Furani e composti organostannici espressi come Σ TBT.

Gli idrocarburi pesanti (C>12)

I valori di concentrazione degli Idrocarburi pesanti all'interno del Porto di Napoli sono generalmente elevati (Fig. 43). Nei primi 50 cm di sedimento essi mostrano valori medi di circa 780 mg/kg. Tale valore elevato è comunque fortemente influenzato da un gruppo di campioni caratterizzati da elevatissime concentrazioni di questi composti organici. Senza di essi, i valori medi di concentrazione risultano dell'ordine di grandezza dei 70 mg/kg. I valori di concentrazione di C>12 decrescono da 1 m di profondità fino al fondo dell'intervallo sedimentario investigato a medie di circa 70-100 mg/kg. I valori di deviazione standard attorno alle diverse medie sono molto elevati, testimoniando, anche in questo caso, una forte variabilità spaziale nei modelli di inquinamento dell'area portuale. La variazione così marcata dei valori di concentrazione degli Idrocarburi pesanti evidenzia un effetto di inquinamento da tali composti organici importante nell'ultimo periodo di tempo, e/o un effetto di ossidazione degli stessi con la profondità.

L'elevato traffico mercantile all'interno dell'area portuale rappresenta certamente una fonte di inquinamento primario da idrocarburi pesanti.

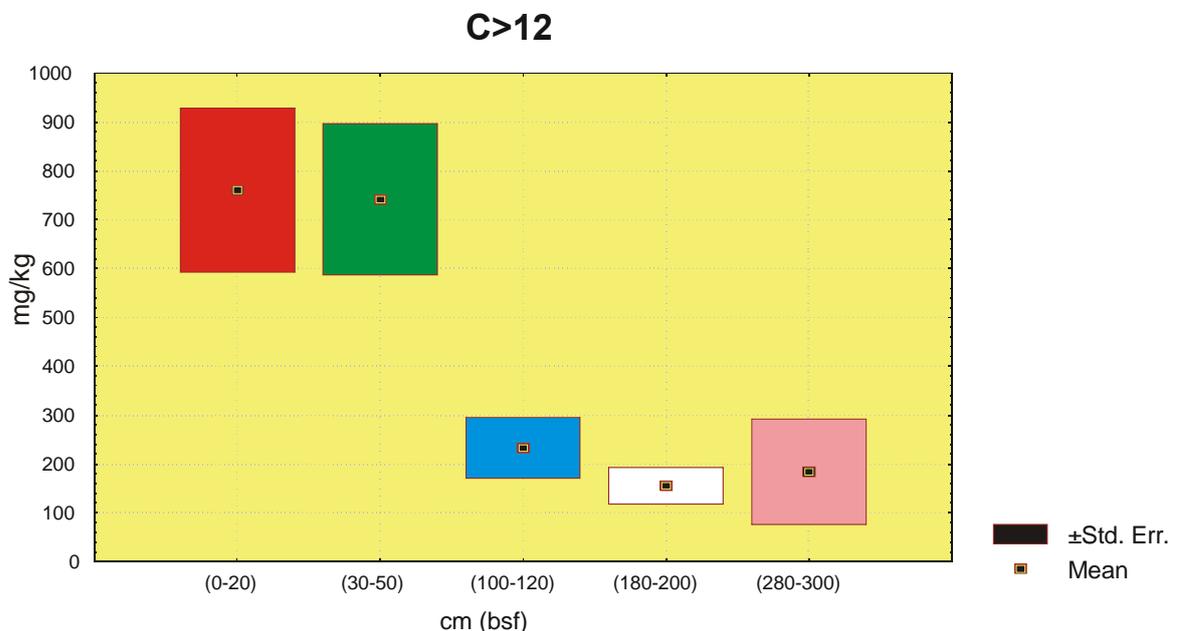


Fig. 43. Valori di concentrazione di composti organici C>12 nei sedimenti del Porto di Napoli per i diversi livelli di profondità investigati.

Gli idrocarburi volatili (C<12)

I valori di concentrazione media degli idrocarburi *volatili* (C<12) risultano pressoché costanti lungo le carote di sedimento investigate (media di ~7.5 mg/kg) seppur con una dispersione dei valori di ± 1.5 mg/kg circa (Fig. 44). Il composto generalmente più abbondante è il Diclorometano in quasi tutti i campioni analizzati. Il valore di concentrazione dei BTEX è estremamente basso e spesso sotto il limite analitico strumentale. L'alta volatilità dei composti investigati li rende potenzialmente meno presenti nel tipo di sistema sedimentario investigato e nelle acque interstiziali. E' possibile escludere effetti sostanziali di inquinamento da idrocarburi volatili all'interno del Porto di Napoli, il cui valore soglia, secondo Tab. B del D.M. 471/99 è di 250 mg/kg.

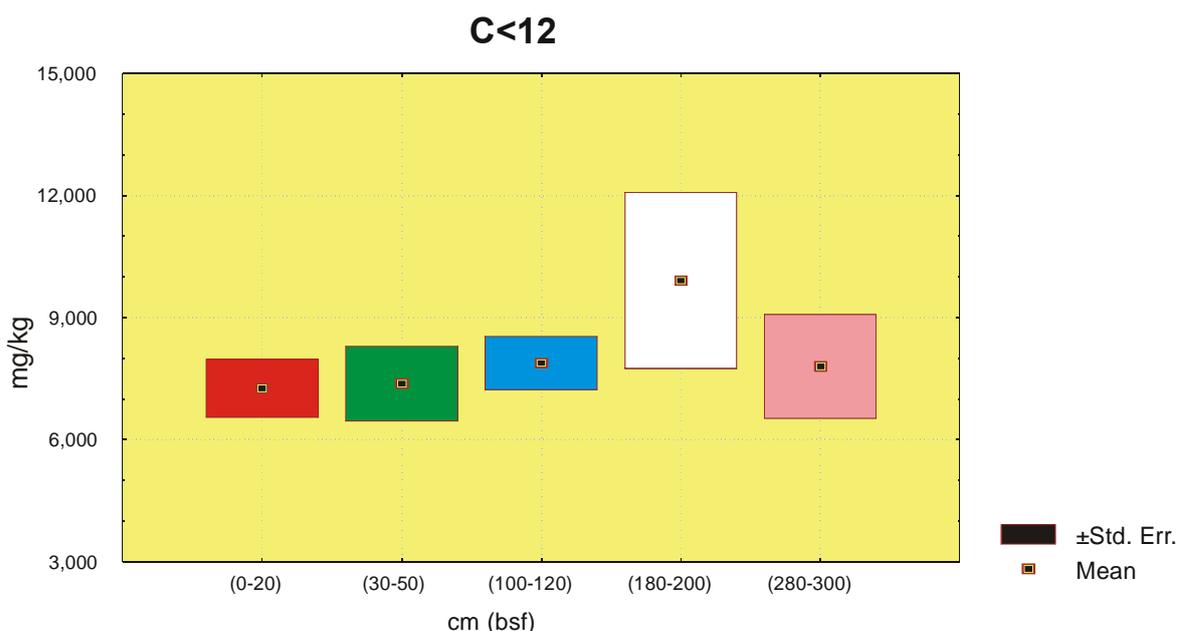


Fig. 44. Valori di concentrazione di composti organici C<12 nei sedimenti del Porto di Napoli per i diversi livelli di profondità investigati.

Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e composti organoclorurati (PCB e Pesticidi)

In questa sezione verranno descritti i pattern di distribuzione dei vari composti organici relativi ad IPA, PCB e Pesticidi analizzati nei sedimenti del Porto di Napoli.

Un primo ampio sguardo alle statistiche di base delle varie famiglie di composti organici è proposta nella Fig. 45. I valori medi degli IPA totali e di quelli più tossici (dal Pirene al Benzo(g,h,i)Perilene) sono di 2.30 e 1.48 mg/kg, rispettivamente, mentre i valori di concentrazione media della somma dei PCB e Pesticidi clorurati è di 0.2 e 0.005 mg/kg, rispettivamente. Così, mentre le concentrazioni di PCB e Pesticidi risultano sostanzialmente limitate e al di sotto dei valori soglia proposti da ICRAM 2005 e Tab. B del D.M. 471/99, gli IPA, soprattutto in alcune aree del Porto di Napoli, evidenziano valori degni della necessaria attenzione

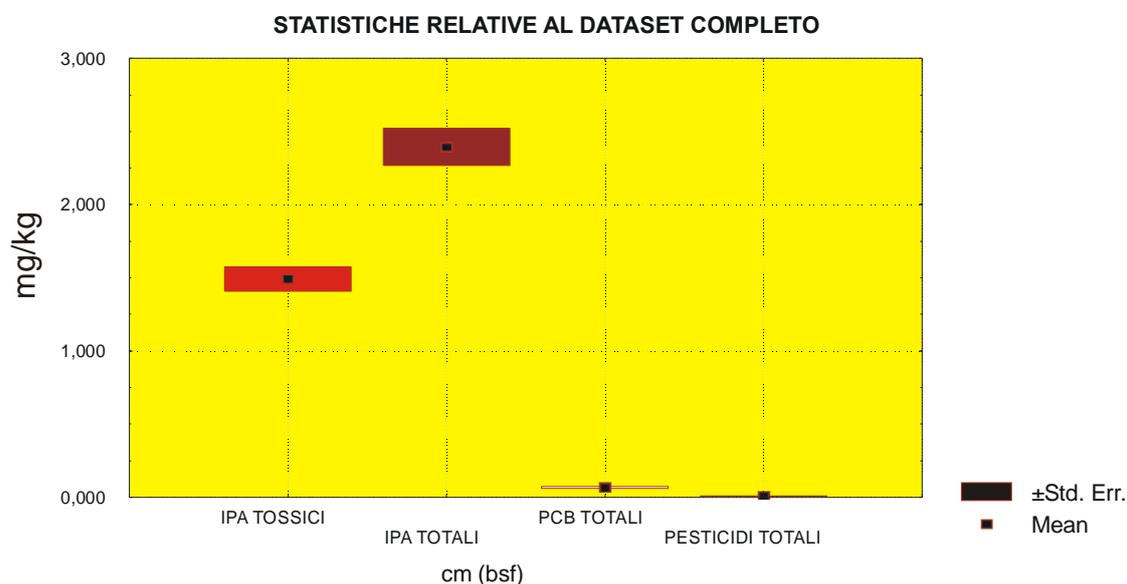


Fig. 45. Box-Whiskers plot di IPA, PCB e Pesticidi presenti in tutti i campioni analizzati del Porto di Napoli.

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

La distribuzione nei valori di concentrazione degli IPA totali e di quelli più tossici (Fig. 46) all'interno del Porto di Napoli mostra una chiara diminuzione delle concentrazioni con la profondità (circa 1/3 al fondo rispetto alla superficie), ad indicare un effetto di contaminazione più marcato per i sedimenti presenti al fondo mare. La dispersione dei valori attorno alla media è più pronunciata nei campioni di superficie che in quelli profondi, indicando un effetto di variazione spaziale delle concentrazioni più evidente nei sedimenti più superficiali.

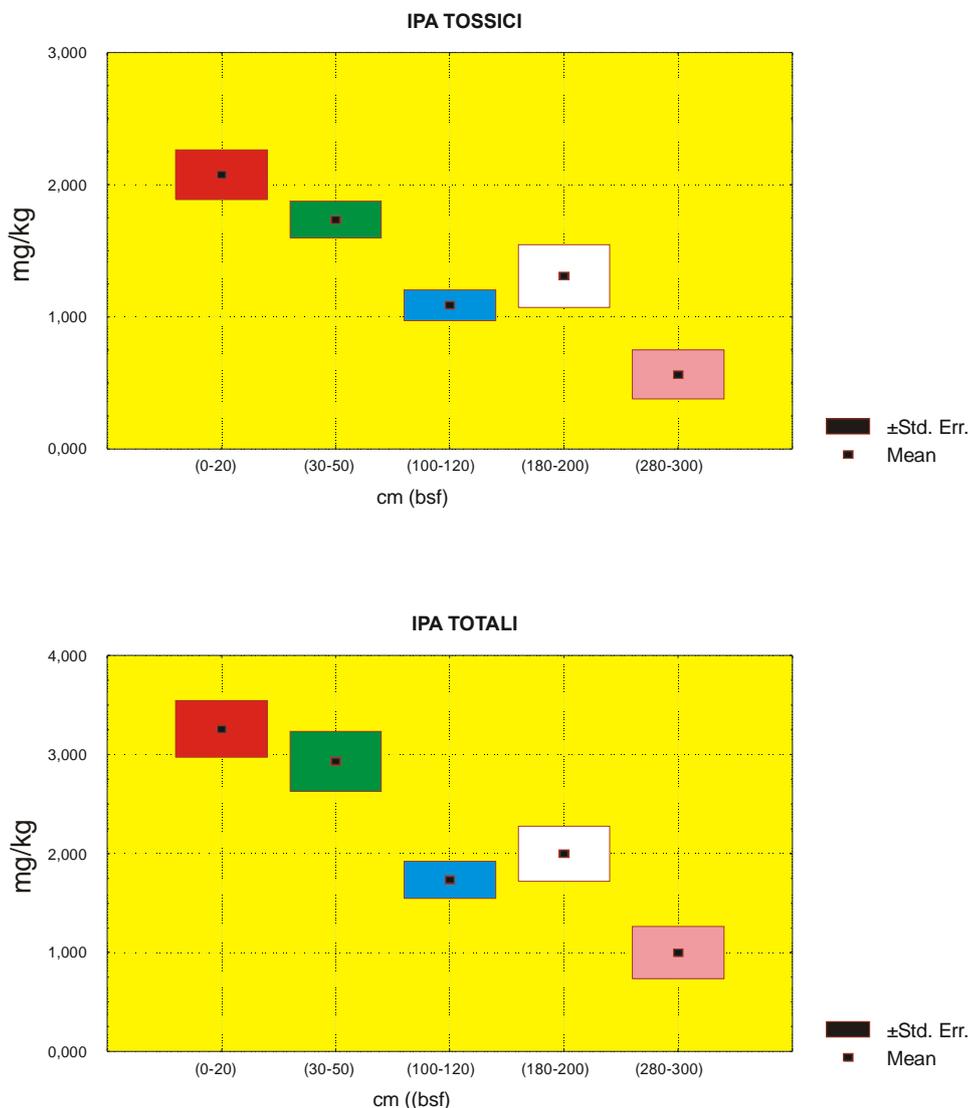


Fig. 46. Box-Whiskers plot relativo ai valori di concentrazione degli IPA totali e degli IPA più tossici presenti nei sedimenti del Porto di Napoli nei diversi intervalli di profondità investigati.

Il pattern di distribuzione dei 16 congeneri di IPA, sia come media totale di tutti i campioni analizzati (Fig. 47) sia come media dei valori riportati per le diverse profondità (Fig. 48), mostra valori maggiori per i congeneri intermedi, escludendo così effetti di pirolisi ad elevate temperature come sorgenti di IPA nei sedimenti e quindi effetti di forte inquinamento da parte di processi industriali. Tale informazione restringe il campo delle possibili sorgenti di inquinamento ad effetti di combustione intermedia (traffico veicolare, marittimo, etc.).

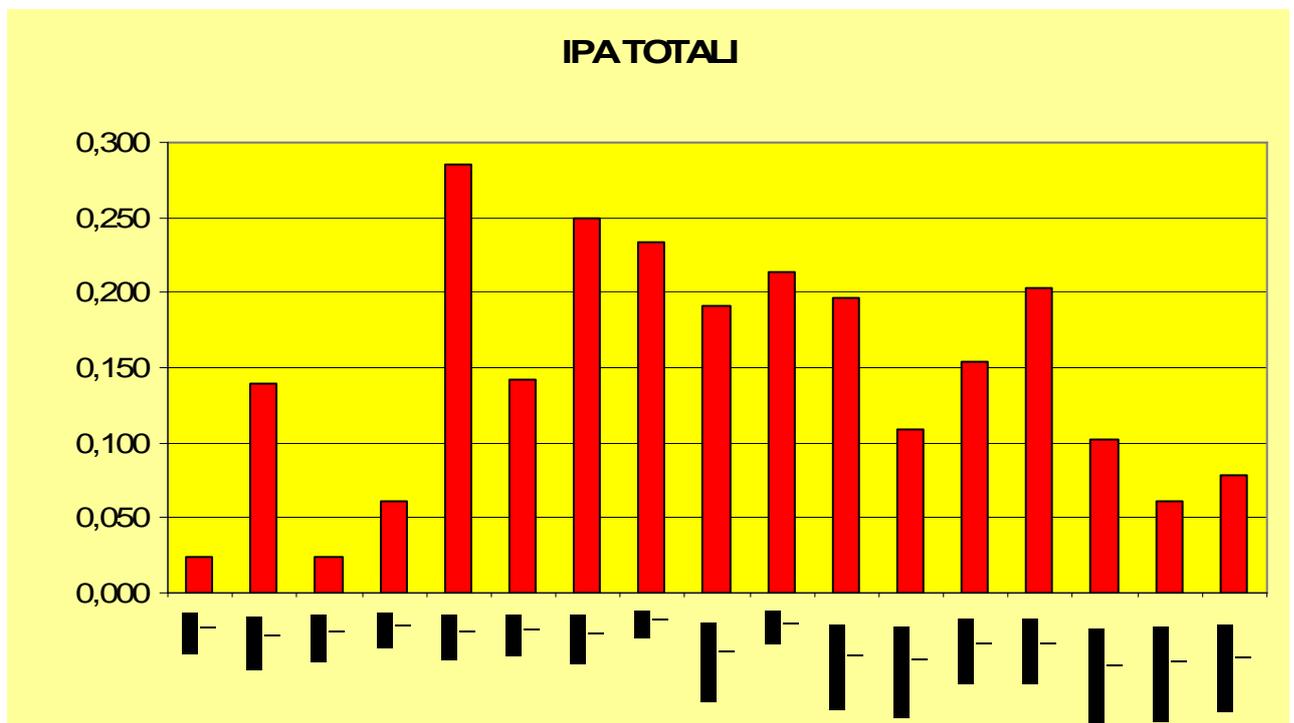


Fig. 47. Pattern di distribuzione dei 16 congeneri di IPA presenti all'interno di tutti i campioni di sedimento analizzati nel Porto di Napoli.

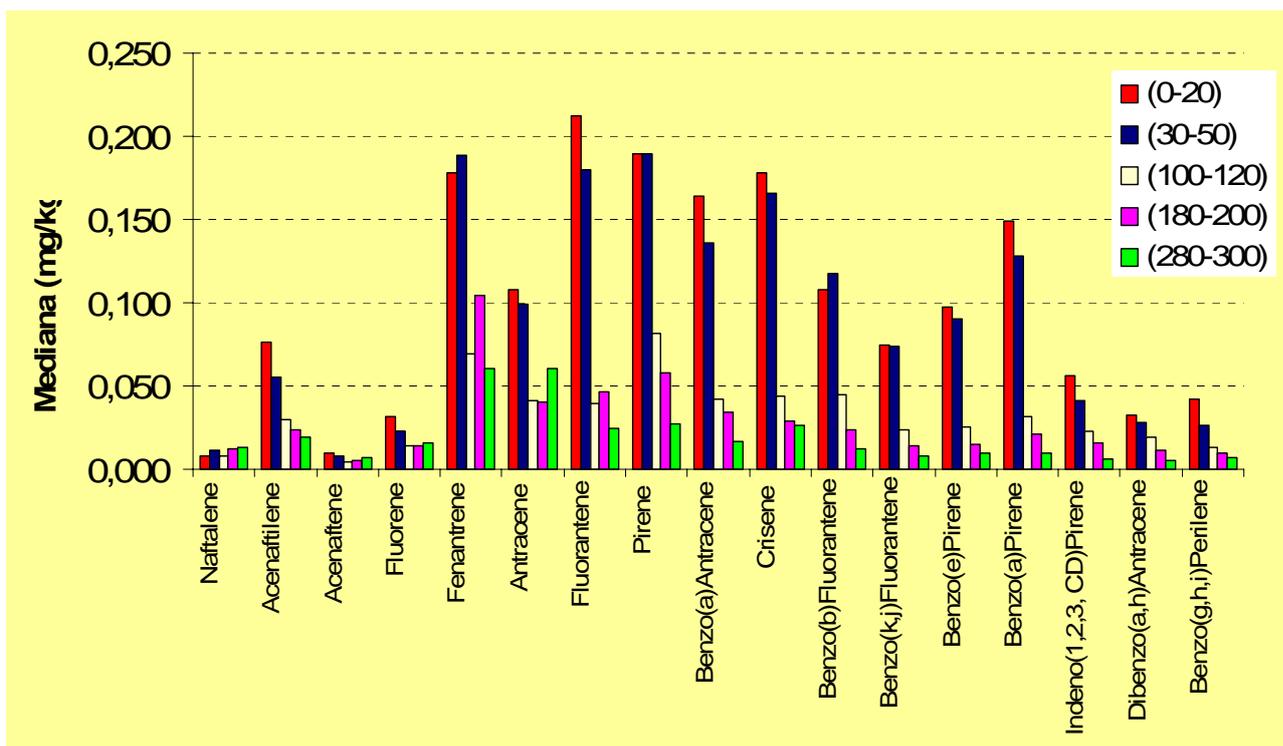


Fig. 48. Pattern di distribuzione dei 16 congeneri di IPA presenti all'interno dei sedimenti prelevati a diversa profondità nel Porto di Napoli.

Le coppie isomeriche degli IPA

Un utile strumento per la definizione delle possibili sorgenti di IPA nei sedimenti consiste nel calcolo dei rapporti tra alcune coppie di singole molecole di idrocarburi policiclici aromatici, una cineticamente meno stabile e una più stabile termodinamicamente. Calcoli termodinamici e cinetici delle diverse molecole, in combinazione con dati sperimentali, permettono di utilizzare le coppie isomeriche come utili strumenti di discriminazione tra sorgenti diverse e soprattutto differenziare eventuali contributi di idrocarburi soggetti ad effetti di combustione e non.

Le coppie utilizzate in questo lavoro di ricerca sono:

- Antracene/Antracene+Fenantrene (An/An+Fen)
- Fluorantene/Fluorantene+Pirene (Fl/Fl+Pyr)
- Benzo(a)Antracene/Benzo(a)Antracene+Crisene (B/(B+Crys))

In particolare, il rapporto Fl/Fl+Pyr hanno un ampio intervallo termodinamico di stabilità; essi quindi risultano più attendibili come indicatori di processi termodinamici contro processi cinetici (es: rapporto tra petrolio naturale e petrolio sottoposto a combustione)

rispetto alle altre due coppie di isomeri che vengono invece utilizzate come indicazioni di verifica.

Lo schema interpretativo è quello proposto da Yung et al. (2002). Secondo gli autori, valori di An/An+Fen maggiori di 0.1 indicano combustione di diesel e combustibili pesanti, mentre valori inferiori a 0.1 indicano petroli non combusti. Valori di Fl/Fl+Pyr inferiori a 0.5 indicano presenza di materiale non combusto, mentre valori del rapporto maggiori di 0.5 sono da attribuire a combustione di materia organica in genere (carbon fossile, arbusti, etc.). Valori del rapporto Fl/Fl+Pyr compresi tra 0.4 e 0.5 sono caratteristici di prodotti di combustione da emissione veicolare. Infine, rapporti B/B+Crys minori di 0.2 indicano presenza di petrolio non combusto, mentre valori superiori a 0.35 indicano la presenza di materiale organico combusto. Valori di questo rapporto compresi tra 0.2 e 0.35 indicano presenza di miscele di materia organica naturale e combusta.

I risultati (Fig. 49) mostrano un'importante contributo di idrocarburi pesanti sottoposti a combustione in tutte le aree investigate con, la particolare presenza di idrocarburi non combusto nell'area della Darsena di Levante, più vicino a terra, caratterizzata dalla presenza di punti di attracco di grosse navi da carico.

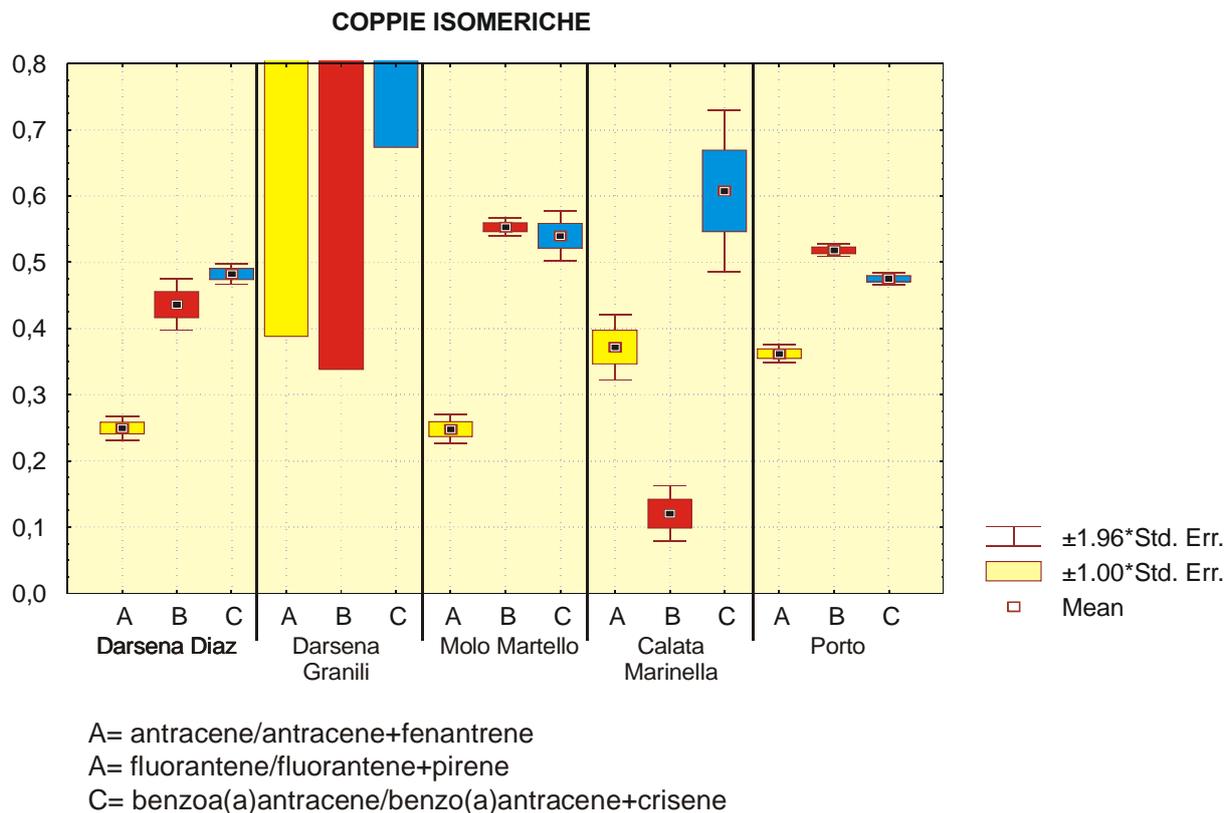


Fig. 49. Distribuzione delle coppie isomeriche di IPA calcolate per i diversi livelli di profondità investigati.

I PCB totali

Il valore di concentrazione medio dei PCB all'interno dell'area portuale è riferito alla somma dei 40 congeneri specificati da ICRAM nel protocollo di indagine del 2005. Il valore medio dei PCB totali risulta essere abbastanza basso (0.069 mg/kg). La dispersione dei valori attorno alla media è di 0.217 mg/kg a causa della presenza di 12 campioni la cui concentrazione supera 0.500 mg/kg, con un massimo di 3.500 mg/kg. Quindi, tranne che per 6 campioni, il valore di concentrazione dei PCB totali all'interno del Porto di Napoli risulta inferiore al valore soglia riportato da ICRAM nel 2005, nel protocollo di indagine per l'area stessa. L'assenza di un generalizzato effetto di inquinamento da PCB è da imputare all'assenza di sorgenti industriali o relative ad attività portuali che avrebbero potuto causare sversamento di liquidi o residui di attività primarie inquinate da PCB (es. trasformatori, etc.).

Interessante risulta il trend di decrescita (Fig. 50) mostrato dai valori medi di concentrazione dei PCB nei diversi livelli investigati. Il profilo mostrato indica un

decremento nei valori di inquinamento da PCB nel tempo (dai campioni superficiali verso quelli più profondi) con una diminuzione di quasi un ordine di grandezza alla base delle carote di sedimento studiate.

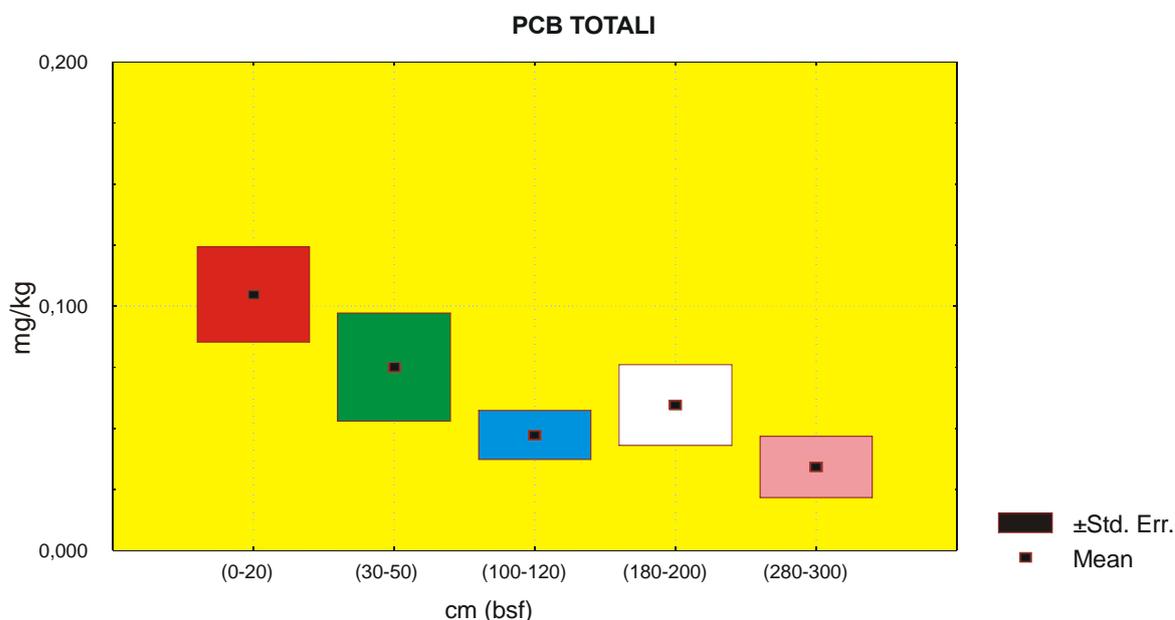


Fig. 50. Distribuzione dei valori di concentrazione dei PCB totali nei diversi livelli sedimentari investigati.

I Pesticidi

Il valore di concentrazione medio dei Pesticidi (Fig. 51) all'interno dell'area portuale è riferito alla somma dei 16 congeneri specificati da ICRAM nel protocollo di indagine del 2005. Il valore medio dei Pesticidi totali risulta essere abbastanza basso (da 0.0100 a circa 0.0050 mg/kg andando dai campioni superficiali a quelli più profondi). La dispersione dei valori attorno alla media è ridotta, tranne per il gruppo di campioni relativi alla profondità 180-200 cm.

L'assenza di un generalizzato effetto di inquinamento da Pesticidi all'interno del Porto è probabilmente da imputarsi all'assenza di attività agricole nell'area limitrofa. Il profilo decrescente con la profondità indica un lieve incremento di questi microinquinanti in tempi più recenti.

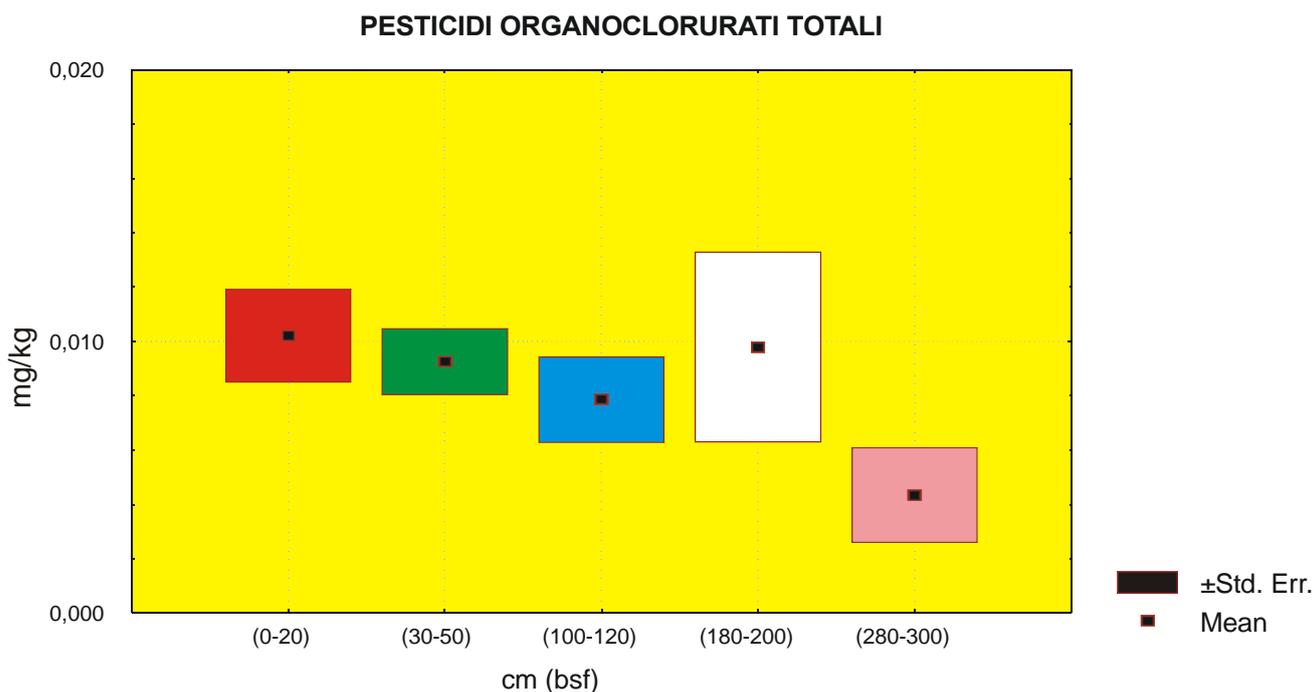


Fig. 51. Distribuzione dei valori di concentrazione dei Pesticidi nei diversi livelli sedimentari investigati.

I Clorofenoli e i Clorobenzeni

I valori di concentrazione di questi composti organici sono generalmente sotto il livello di rilevabilità strumentale e possono quindi essere considerati sostanzialmente assenti nei sedimenti del Porto di Napoli.

I composti organostannici

In aree caratterizzate da forte traffico marittimo, è stato verificato che la concentrazione di composti organostannici risulta generalmente elevata. La fonte di inquinamento da tali microinquinanti sembra sostanzialmente da attribuire al materiale di ricoprimento degli scafi delle imbarcazioni.

Nel Porto di Napoli, circa 180 campioni, distribuiti su 3 livelli di profondità, sono stati analizzati per quanto riguarda la concentrazione di composti organostannici, espressi come Σ TBT (Fig. 52). Per molti campioni, i valori di concentrazione di tali microinquinanti risulta essere al di sotto del limite di rilevabilità strumentale. Come riportato nel Box-Wiskers plot,

comunque, alcuni campioni mostrano valori di concentrazione elevati. La loro distribuzione risulta essere a macchia di leopardo. I valori di concentrazione media risultano essere al di sotto dei limiti proposti in Tab. B del D.M. 471/99.

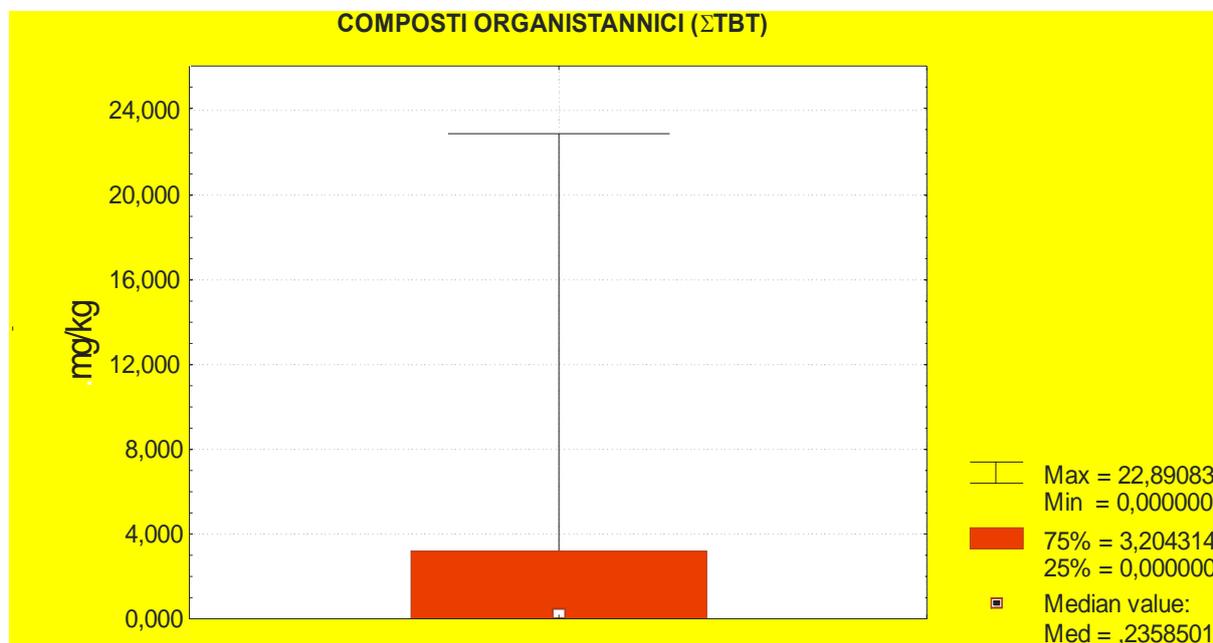


Fig. 52. Distribuzione dei valori di concentrazione dei ΣTBT in tutti i 180 campioni analizzati nel Porto di Napoli.

La matrice di correlazione

Per identificare possibili relazioni lineari tra i diversi microinquinanti analizzati e quindi definire le possibili fonti di inquinamento, è stata calcolata la matrice di correlazione (Tab. 7). Sebbene la distribuzione delle diverse variabili non sia sempre normale, si è preferito utilizzare comunque il coefficiente di correlazione r di Pearson per avere un'idea di massima sulle correlazioni tra le diverse variabili e utilizzare quindi un'analisi delle Componenti Principali per approfondire eventuali relazioni lineari tra variabili appartenenti al gruppo dei microinquinanti organici, inorganici o al gruppo dei parametri granulometrici. Una log normalizzazione dei dati con la conseguente analisi di correlazione delle componenti principali non ha mostrato particolari miglie e/o sostanziali differenze.

I valori di correlazione maggiori di 0.5 sono stati riportati in rosso all'interno della matrice, mentre quelli inferiori a tale soglia sono riportati in grigio.

Di seguito vengono riportati i risultati più interessanti relativi all'analisi di correlazione effettuata:

- i) non sussiste una relazione lineare tra la distribuzione dei parametri granulometrici (percentuale di abbondanza delle diverse classi) e nessuno dei microinquinanti investigati;
- ii) Cr, Cu, Pb, Zn, e Sn risultano fra loro correlati, suggerendo possibili fonti di inquinamento comuni;
- iii) As, Cu, Pb e Hg risultano fra loro correlati, possibilmente suggerendo che una possibile fonte puntuale di idrotermalismo all'interno dell'area portuale di Napoli possa portare alla deposizione di solfuri caratterizzati proprio da elevate concentrazioni di questi elementi;
- iv) Il Pb risulta correlato ai composti organici C>12 suggerendo come possibile fonte di inquinamento il traffico veicolare e/o marittimo;
- v) L'As risulta ben correlato anche alla percentuale di abbondanza dei Pesticidi suggerendo una possibile sorgente comune.
- vi) Risulta chiara una netta correlazione tra il gruppo degli IPA più leggeri e il gruppo di quelli più pesanti, dimostrando una chiara diversità nella sorgente, più assimilabile a traffico veicolare (combustione a bassa temperatura) per i primi ed a combustione di materia organica a più alte temperature per i secondi.
- vii) I PCB non risultano correlati a nessuno degli altri parametri investigati.

	Ghiaia	Sabbia	Limo	Argilla	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn	Co	As	Cd	Sn	Hg	Al	Fe	TON	TOC	C>12	BTEX	Naftalene	Acenafilene	
Ghiaia	-0,05	-0,05	-0,31	-0,27	0,12	0,17	0,16	0,18	-0,08	0,08	0,63	0,17	0,13	0,23	0,05	-0,11	0,17	0,19	-0,08	0,05	-0,14	-0,14	0,02	0,20
Sabbia	-0,05	-0,31	-0,93	-0,73	-0,30	0,08	0,14	0,01	0,04	-0,15	-0,11	0,13	-0,20	-0,25	0,02	0,26	0,22	0,18	0,14	0,20	-0,20	-0,11	-0,11	-0,16
Limo	-0,27	-0,73	0,71	0,71	0,26	-0,13	-0,19	-0,06	-0,01	0,14	-0,14	-0,18	0,15	0,17	-0,07	-0,21	-0,27	-0,22	-0,10	-0,20	0,22	0,12	0,09	0,07
Argilla	0,12	-0,30	0,26	0,08	0,08	0,35	0,31	0,49	0,28	0,71	0,09	0,18	0,63	0,70	0,08	-0,34	0,21	-0,28	-0,07	-0,24	0,30	0,11	0,08	
Cr	0,17	0,08	-0,13	-0,16	0,35	0,32	0,32	0,90	0,07	0,52	0,11	0,97	0,57	0,35	0,57	-0,21	0,76	0,03	-0,08	0,68	-0,07	-0,10	0,14	
Cu	0,16	0,14	-0,19	-0,15	0,31	0,32	0,44	0,44	0,26	0,43	0,08	0,26	0,39	0,28	0,19	-0,26	0,12	-0,06	-0,10	0,28	-0,03	-0,13	0,11	
Ni	0,18	0,01	-0,06	-0,16	0,49	0,90	0,44	0,21	0,73	0,10	0,82	0,73	0,51	0,57	0,57	-0,32	0,64	-0,02	-0,06	0,74	-0,06	-0,16	0,32	
Pb	-0,08	0,04	-0,01	-0,01	0,28	0,07	0,26	0,21	0,10	0,09	0,00	0,00	-0,05	-0,05	0,07	-0,13	-0,07	-0,46	-0,04	-0,01	0,05	0,04	-0,06	
V	0,63	-0,11	-0,14	-0,02	0,09	0,11	0,08	0,10	0,09	0,11	0,11	0,11	-0,01	0,11	0,24	-0,02	0,25	-0,10	-0,15	0,07	0,01	0,09	0,06	
Zn	0,17	0,13	-0,18	-0,18	0,18	0,97	0,26	0,82	0,00	0,35	0,11	0,45	0,20	0,61	-0,14	0,79	0,08	-0,07	-0,06	0,63	-0,07	-0,06	-0,06	
Co	0,13	-0,20	0,15	0,02	0,63	0,57	0,39	0,73	0,00	0,69	-0,01	0,45	0,66	0,31	-0,38	0,32	0,00	-0,01	-0,01	0,60	0,16	-0,15	0,36	
As	0,23	-0,25	0,17	-0,01	0,70	0,35	0,28	0,51	-0,05	0,74	0,11	0,20	0,66	0,09	-0,37	0,24	0,00	-0,07	-0,07	0,49	0,01	-0,15	0,30	
Cd	0,05	0,02	-0,07	0,09	0,08	0,57	0,19	0,57	0,07	0,23	0,24	0,61	0,31	0,09	-0,09	-0,09	0,51	0,01	-0,01	0,47	-0,13	-0,06	0,31	
Hg	-0,11	0,26	-0,21	-0,13	-0,34	-0,21	-0,26	-0,32	-0,13	-0,38	-0,02	-0,14	-0,38	-0,37	-0,09	0,34	0,03	0,09	-0,22	-0,07	0,01	0,00	-0,18	
Al	0,17	0,22	-0,27	-0,21	0,17	0,76	0,12	0,64	-0,07	0,33	0,25	0,79	0,32	0,24	0,51	0,34	0,02	0,01	0,63	-0,08	-0,04	-0,03	0,12	
Fe	0,19	0,18	-0,22	-0,28	-0,25	0,03	-0,06	-0,02	-0,46	-0,11	-0,10	0,08	0,00	0,00	0,01	0,03	0,02	-0,03	0,12	-0,16	-0,05	0,15	0,04	
TON	-0,08	0,14	-0,10	-0,07	-0,05	-0,08	-0,10	-0,06	-0,04	-0,06	-0,15	-0,07	-0,01	-0,07	-0,01	0,09	0,01	-0,03	-0,03	-0,15	-0,14	0,02	0,16	
TOC	0,05	0,20	-0,20	-0,24	0,33	0,68	0,28	0,74	-0,01	0,56	0,07	0,63	0,60	0,49	0,47	-0,22	0,63	0,12	-0,06	-0,09	-0,11	0,10	0,35	
C>12	-0,14	-0,20	0,22	0,30	0,11	-0,07	-0,03	-0,06	0,05	0,01	0,01	-0,07	0,16	0,15	-0,15	-0,07	-0,16	-0,15	-0,09	-0,11	0,79	0,03	-0,03	
BTEX	-0,14	-0,11	0,12	0,30	-0,03	-0,10	-0,13	-0,16	0,04	-0,15	0,09	-0,06	-0,15	-0,15	-0,06	0,01	-0,04	-0,05	-0,14	-0,11	0,79	0,03	-0,11	
Naftalene	0,02	-0,11	0,09	0,11	-0,06	-0,11	-0,03	-0,02	-0,13	-0,09	0,06	-0,06	-0,03	0,03	-0,04	0,00	-0,03	0,15	0,02	0,10	0,03	0,07	0,43	
Acenafilene	0,20	-0,16	0,07	0,08	0,14	0,07	0,11	0,32	-0,06	0,19	0,21	0,09	0,36	0,30	0,31	-0,18	0,12	0,04	0,16	0,35	-0,03	-0,11	0,43	
Acenafilene	0,09	-0,37	0,31	0,24	0,23	0,00	0,04	0,14	-0,18	0,28	0,07	-0,04	0,30	0,29	-0,04	-0,23	-0,12	0,03	0,04	0,04	0,06	-0,11	0,26	
Fluorene	0,15	-0,31	0,24	0,19	0,13	0,26	0,05	0,28	-0,13	0,15	0,06	0,23	0,33	0,23	0,08	-0,21	0,07	0,06	0,07	0,14	0,04	-0,10	0,25	
Fenantrene	0,01	-0,13	0,12	0,08	0,23	0,40	0,09	0,42	0,04	0,32	-0,03	0,32	0,36	0,17	0,06	-0,15	0,18	-0,17	0,29	0,21	-0,03	-0,14	0,16	
Antracene	0,03	-0,24	0,21	0,18	0,18	0,16	0,01	0,24	-0,18	0,28	0,04	0,11	0,38	0,22	0,04	-0,22	0,01	-0,08	0,26	0,17	0,02	-0,17	0,25	
Fluorantene	0,14	-0,01	-0,03	-0,06	0,18	0,74	0,11	0,66	-0,05	0,33	-0,02	0,73	0,37	0,28	0,34	-0,14	0,56	-0,05	0,14	0,44	-0,15	-0,19	0,13	
Pirene	0,07	0,05	-0,07	-0,08	0,23	0,82	0,16	0,73	0,04	0,37	-0,01	0,81	0,41	0,21	0,44	-0,18	0,59	-0,05	0,12	0,48	-0,12	-0,11	0,06	
Benzo(a)pirene	0,12	-0,05	0,01	-0,01	0,07	0,13	0,02	0,21	-0,15	0,19	0,01	0,10	0,23	0,58	-0,03	-0,14	0,12	0,05	0,15	0,25	-0,08	-0,15	0,39	
Crisene	0,11	0,02	-0,06	-0,03	0,06	0,13	0,13	0,21	-0,07	0,15	-0,04	0,09	0,23	0,52	-0,04	-0,14	0,09	0,02	0,15	0,22	-0,10	-0,15	0,17	
Benzo(b)fluorantene	0,01	-0,15	0,14	0,08	0,24	0,17	0,02	0,23	-0,08	0,27	-0,05	0,12	0,18	0,42	-0,03	-0,24	0,03	-0,20	0,14	0,13	-0,11	-0,19	0,36	
Benzo(k)fluorantene	0,10	-0,15	0,11	0,04	0,16	0,06	-0,04	0,15	-0,07	0,25	0,01	0,00	0,10	0,34	-0,14	-0,22	-0,06	-0,13	0,24	0,05	-0,13	-0,21	0,24	
Benzo(e)pirene	-0,05	-0,04	0,05	0,02	0,05	-0,05	-0,13	0,00	-0,22	0,05	-0,20	0,00	0,28	0,00	0,28	-0,13	-0,20	-0,10	0,12	0,24	0,05	-0,13	-0,16	
Benzo(a)pirene	0,15	-0,20	0,14	0,07	0,11	0,01	-0,09	0,05	-0,23	0,13	0,11	-0,02	0,11	0,33	-0,12	-0,19	-0,03	-0,12	0,30	0,06	-0,12	-0,22	0,28	
Indeno(1,2,3-CD)pirene	-0,09	0,05	-0,01	-0,06	0,35	0,09	0,11	0,20	0,21	0,27	-0,12	0,02	0,14	0,14	-0,07	-0,06	0,01	-0,13	0,46	-0,03	-0,16	-0,15	-0,06	
Dibenzo(a,h)antracene	-0,11	0,03	0,01	0,00	0,23	0,08	0,07	0,16	0,46	0,15	0,02	0,11	-0,01	-0,06	0,12	-0,01	-0,04	0,11	-0,34	0,11	-0,07	-0,10	-0,07	
Dibenzo(g,h,i)perilene	-0,12	-0,11	0,15	0,12	0,36	0,18	0,07	0,23	0,28	0,20	-0,08	0,11	0,08	0,04	0,11	-0,01	-0,04	0,11	-0,26	0,14	-0,05	-0,16	-0,11	
PCB	-0,02	0,04	-0,05	0,12	-0,10	0,04	-0,02	0,00	-0,14	-0,05	-0,13	0,04	0,00	-0,03	-0,07	0,00	0,00	-0,01	0,12	0,02	-0,02	-0,03	0,08	
Pesticidi	0,01	0,06	-0,06	-0,05	0,01	0,69	0,06	0,50	-0,02	0,15	0,05	0,73	0,17	0,01	0,45	-0,12	0,52	-0,07	0,05	0,33	0,13	0,20	-0,08	

	Acenaff.	Fluorene	Fenant.	Antr.	Fluorant.	Pirene	Benzo(a)pir. ene	Crisene	Benzo(b)flu. orant.	Benzo(k,j)flu. rant.	Benzo(e)pir. ene	Benzo(a)pir. ene	Dipirene	Dibenzo(e,h)ant. racene	Benzo(g,h,i)pe rilene	PCB	Pesticidi
Ghiaia	0,09	0,15	0,01	0,03	0,14	0,07	0,12	0,11	0,01	0,10	-0,05	0,15	-0,09	-0,11	-0,12	-0,02	0,01
Sabbia	-0,37	-0,31	-0,13	-0,24	-0,03	0,05	-0,05	0,02	-0,15	-0,15	-0,04	-0,20	0,05	0,03	-0,11	0,04	0,06
Limo	0,31	0,24	0,12	0,21	-0,01	-0,07	0,01	-0,06	0,14	0,11	0,05	0,14	-0,01	0,01	0,15	-0,05	-0,06
Argilla	0,24	0,19	0,08	0,18	-0,06	-0,08	-0,01	-0,03	0,08	0,04	0,02	0,07	-0,06	0,00	0,12	0,12	-0,05
Cr	0,23	0,13	0,23	0,18	0,18	0,23	0,07	0,06	0,24	0,16	0,05	0,11	0,35	0,23	0,36	-0,10	0,01
Cu	0,00	0,26	0,40	0,16	0,16	0,82	0,13	0,13	0,17	0,06	-0,05	0,01	0,09	0,08	0,18	0,04	0,69
Ni	0,04	0,05	0,09	0,01	0,11	0,16	0,02	0,13	0,02	-0,04	-0,13	-0,09	0,11	0,07	0,07	-0,02	0,06
Pb	0,14	0,28	0,42	0,24	0,66	0,73	0,21	0,21	0,23	0,15	0,00	0,05	0,20	0,16	0,23	0,00	0,50
V	-0,18	-0,13	0,04	-0,18	-0,05	0,04	-0,15	-0,07	-0,08	-0,07	-0,22	-0,23	0,21	0,46	0,28	-0,14	-0,02
Zn	0,28	0,15	0,32	0,28	0,33	0,37	0,19	0,15	0,27	0,25	0,05	0,13	0,27	0,15	0,20	-0,05	0,15
Co	0,07	0,06	-0,03	0,04	-0,02	-0,01	0,01	-0,04	-0,05	0,01	-0,20	0,11	-0,12	0,02	-0,08	-0,13	0,05
As	-0,04	0,11	0,32	0,11	0,73	0,81	0,10	0,09	0,12	0,00	-0,06	-0,02	0,02	0,01	0,11	0,04	0,73
Cd	0,30	0,33	0,36	0,38	0,37	0,41	0,23	0,23	0,18	0,10	0,00	0,11	0,14	-0,01	0,08	0,00	0,17
Sn	0,29	0,23	0,17	0,22	0,28	0,21	0,58	0,42	0,42	0,34	0,28	0,33	0,14	-0,06	0,04	-0,03	0,01
Hg	-0,04	0,08	0,06	0,04	0,34	0,44	-0,03	-0,04	-0,03	-0,14	-0,13	-0,12	-0,07	0,12	0,11	-0,07	0,45
Al	-0,23	-0,21	-0,15	-0,22	-0,14	-0,18	-0,14	-0,14	-0,24	-0,22	-0,20	-0,19	-0,06	-0,01	-0,15	0,00	-0,12
Fe	-0,12	0,07	0,18	0,01	0,56	0,59	0,12	0,09	0,03	-0,06	-0,10	-0,03	0,01	-0,01	-0,04	0,00	0,52
TON	0,03	0,06	-0,17	-0,08	-0,05	-0,05	0,05	0,02	-0,20	-0,13	-0,12	-0,12	-0,13	-0,34	-0,26	-0,01	-0,07
TOC	0,04	0,07	0,29	0,26	0,14	0,12	0,15	0,15	0,14	0,24	0,24	0,30	0,46	0,11	0,14	0,12	0,05
C>12	0,06	0,04	-0,03	0,02	-0,15	-0,12	-0,08	0,25	0,22	0,13	0,05	0,06	-0,03	-0,07	-0,05	0,02	0,33
C<12	-0,11	-0,10	-0,14	-0,17	-0,19	-0,11	-0,15	-0,15	-0,19	-0,21	-0,16	-0,22	-0,15	0,00	-0,11	-0,03	0,20
BTEX	0,26	0,25	0,16	0,25	0,07	-0,01	0,18	0,17	0,19	0,24	0,26	0,28	-0,06	-0,16	-0,12	0,08	-0,19
Naftalene	0,04	0,14	0,21	0,17	0,44	0,48	0,25	0,22	0,13	0,05	0,05	0,06	-0,03	-0,07	-0,05	0,02	0,33
Acenaffilene	0,49	0,50	0,54	0,72	0,10	0,07	0,40	0,29	0,56	0,58	0,38	0,59	0,20	-0,06	0,13	0,06	-0,08
Fluorene	0,81	0,81	0,74	0,81	0,31	0,28	0,47	0,40	0,58	0,59	0,33	0,62	0,12	-0,01	0,13	0,10	0,14
Fenantrene	0,54	0,81	0,82	0,82	0,32	0,28	0,45	0,43	0,65	0,71	0,35	0,61	0,42	0,31	0,43	0,12	0,28
Antracene	0,72	0,81	0,82	0,82	0,32	0,28	0,45	0,39	0,65	0,69	0,45	0,73	0,21	-0,02	0,21	0,11	0,07
Fluorantene	0,10	0,31	0,57	0,32	0,32	0,95	0,48	0,47	0,49	0,44	0,41	0,38	0,33	0,11	0,42	0,10	0,60
Pirene	0,07	0,28	0,58	0,28	0,95	0,34	0,34	0,33	0,42	0,35	0,27	0,26	0,35	0,21	0,45	0,07	0,68
Benzo(a)pirene	0,40	0,47	0,44	0,45	0,39	0,47	0,42	0,45	0,75	0,71	0,69	0,71	0,23	-0,03	0,16	0,09	0,04
Crisene	0,29	0,40	0,43	0,39	0,47	0,33	0,94	0,71	0,71	0,66	0,64	0,64	0,24	0,01	0,19	0,08	0,01
Benzo(b)fluorant.	0,56	0,58	0,65	0,65	0,49	0,42	0,75	0,71	0,91	0,91	0,80	0,87	0,32	-0,03	0,45	0,09	0,11
Benzo(k,j)fluorant.	0,58	0,59	0,71	0,69	0,44	0,35	0,71	0,66	0,91	0,80	0,83	0,87	0,40	0,16	0,46	0,07	0,02
Benzo(e)pirene	0,38	0,33	0,35	0,45	0,41	0,27	0,69	0,64	0,83	0,87	0,83	0,87	0,32	0,15	0,45	0,09	0,11
Benzo(a)pirene	0,59	0,62	0,61	0,73	0,38	0,26	0,71	0,64	0,87	0,89	0,83	0,83	0,34	-0,02	0,31	0,08	0,00
Indeno(1,2,3CD)pir.	0,20	0,12	0,42	0,21	0,33	0,35	0,23	0,24	0,32	0,40	0,34	0,32	0,32	-0,02	0,31	0,09	-0,01
Dibenzo(a,h)ant.	-0,06	-0,01	0,31	-0,02	0,11	0,21	-0,03	0,01	0,15	0,16	-0,01	-0,02	0,45	0,45	0,67	-0,04	0,03
Dibenzo(g,h,i)peril.	0,13	0,13	0,43	0,21	0,42	0,45	0,16	0,19	0,45	0,46	0,40	0,31	0,67	0,55	0,55	-0,15	0,10
PCB	0,06	0,10	0,12	0,11	0,10	0,07	0,09	0,08	0,09	0,07	0,09	0,08	-0,04	-0,15	-0,01	-0,01	0,16
Pesticidi	-0,08	0,14	0,28	0,07	0,60	0,68	0,04	0,01	0,11	0,02	-0,01	0,00	0,03	0,10	0,16	0,22	0,22

Tab. 7. Matrice di correlazione tra tutti i parametri chimico-fisici investigati nei sedimenti del Porto di Napoli (continua).

Analisi delle componenti principali (PCA)

Per identificare possibili relazioni tra le diverse variabili che costituiscono il database completo (metalli, composti organici, etc.) è stata realizzata l'analisi delle Componenti Principali.

Sono stati estratte quattro componenti principali che spiegano circa il 70% della variabilità dell'intero dataset analizzato.

I risultati, mostrati in Fig. 53 mostrano i valori dei Principal Component Loadings (PCL) per ognuna delle variabili considerate. Per permettere una visualizzazione opportuna dei risultati, sono stati riportati i valori dei PCL superiori a 0.5 e quindi statisticamente significativi.

Il PCL 1 (F1) è sostanzialmente dominato dalla distribuzione degli IPA a 3 anelli. Il PCL 2 (F2) è invece dominato dai metalli pesanti e dagli idrocarburi pesanti. Il PCL 3 (F3) è dominato dalla distribuzione granulometrica dei campioni, mentre il PCL4 (F4) risulta sostanzialmente “pesato” dagli IPA più pesanti. I risultati ottenuti, ancora una volta, escludono un diretto controllo della granulometria e della sostanza organica totale (TOC) sulla distribuzione di microinquinanti organici ed inorganici, sostanzialmente guidati da un impatto antropico differenziato. Non esistono infatti neanche relazioni lineari tra il comparto organico e quello inorganico. Questo risultato lascia supporre diverse sorgenti e modalità di trasporto dei diversi microinquinanti nel sistema studiato. All'interno del gruppo degli IPA è chiara la forte differenziazione tra gli IPA “leggeri” e quelli a 4/5 anelli, che, anche in questo caso, lascia presupporre diverse sorgenti e modalità di trasporto per i diversi congeneri, come supposto precedentemente in base ai risultati della matrice di correlazione calcolata sull'intero dataset.

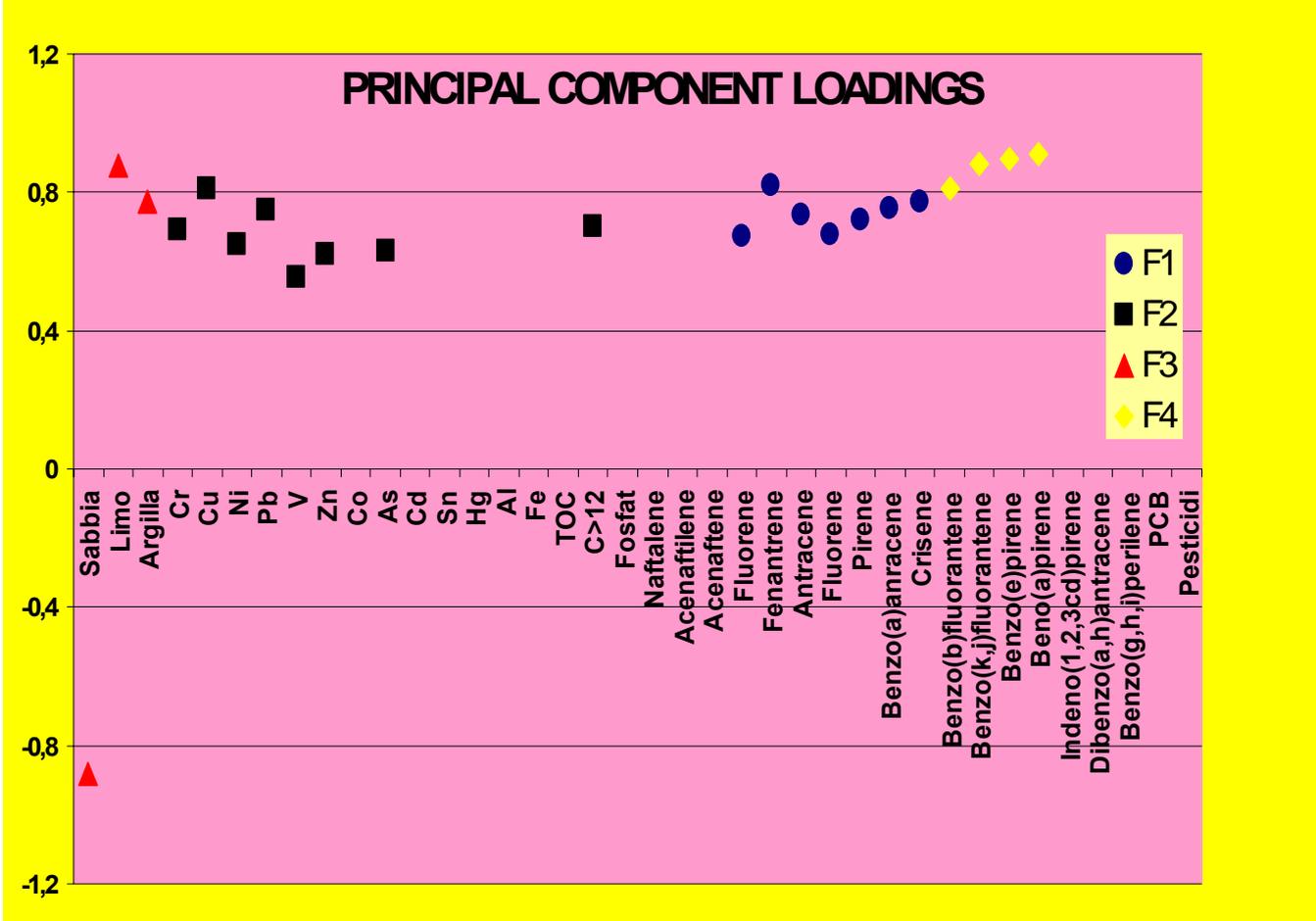


Fig. 53. Proiezione ortogonale delle diverse variabili (microinquinanti) sui 4 Componenti Principali che spiegano un totale del circa il 70% della variabilità del sistema. Sono stati soltanto riportati i valori superiori a 0.6.

Diossine e Furani

La concentrazione di Diossine e Furani all'interno del Porto di Napoli (Fig. 54) è stata misurata in 30 campioni di sedimento superficiale. I valori sono al di sotto del valore limite proposto in Tab. B del D.M. 471/99 di 10 ng/kg. La distribuzione spaziale dei valori misurati è riportata in Fig. 54. I valori più elevati si concentrano nella zona più interna del Porto, soprattutto nell'area del Molo Martello e nella Darsena Diaz.

I valori di concentrazione relativamente più bassi di Diossine e Furani coincidono con quelli altrettanto limitati degli IPA pesanti presenti negli stessi sedimenti, precedentemente citata. Entrambe le informazioni suggeriscono la sostanziale assenza (almeno in tempi recenti) di fonti di inquinamento da processi industriali che coinvolgono pirolisi da alte temperature nella zona limitrofa al Porto di Napoli. La presenza dei composti organici prima descritti suggerisce comunque la presenza di fonti di inquinamento e di meccanismi di trasporto, probabilmente eolico (tramite movimento di fuliggine in bassa atmosfera), responsabili dei pattern di distribuzione spaziale dei composti organici investigati.

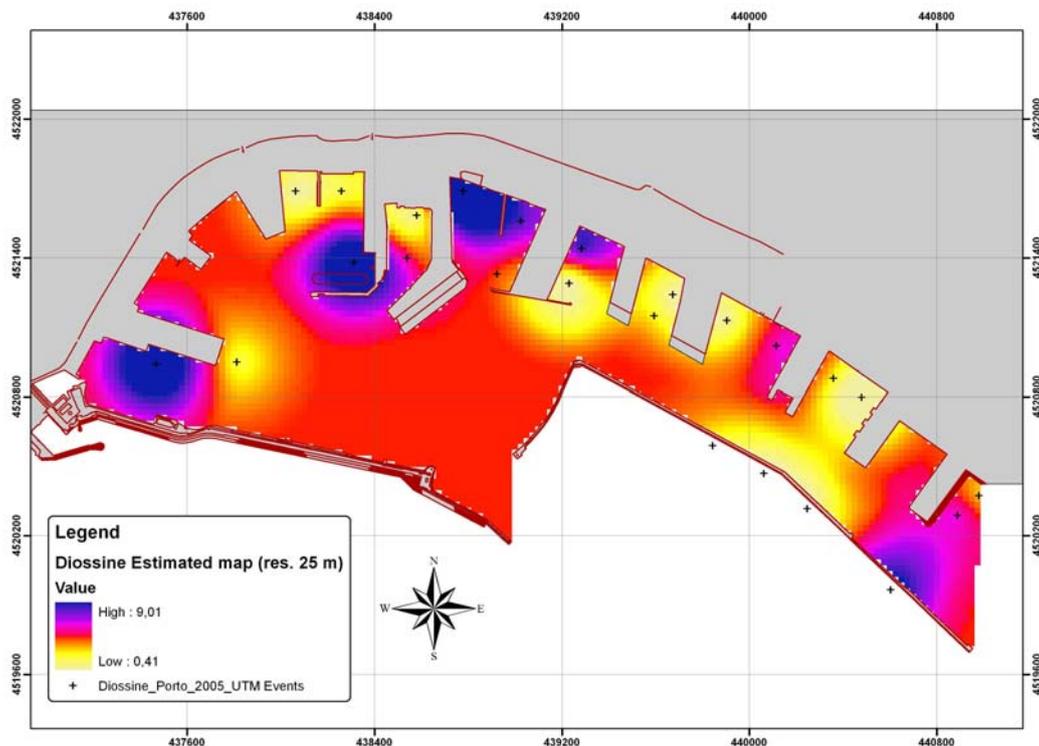


Fig. 54. Mappa di distribuzione di Diossine e Furani presenti nei campioni superficiali (0-20 cm) dei sedimenti del Porto di Napoli

LE MAPPE DI DISTRIBUZIONE DI METALLI E COMPOSTI ORGANICI

La configurazione del piano di campionamento per la caratterizzazione geochimica del Porto di Napoli rivela una uniforme distribuzione delle misure, con maglia regolare orientata in direzione NW-SE, di circa 150 metri, nell'ambito dell'area interna compresa tra la Diga Foranea e il molo San Vincenzo, e di circa 650 metri nella zona esterna, prospiciente l'intera area dello scalo.

Tale struttura ha influenzato la determinazione dei parametri strutturali per il calcolo dei variogrammi, che prevede un valore di 150 metri per il singolo lag e un numero totale di lags pari a 18. La presenza di alcuni campioni più ravvicinati nella zona di San Giovanni ha permesso di avere un'idea, se pur approssimativa, della variabilità di piccola scala. Nei casi in cui è stato possibile distinguere una o più strutture di variabilità, i variogrammi sono stati interpretati e modellizzati con funzioni continue, ed è stato implementato il kriging puntuale ordinario con maglia regolare di 50 metri in un dominio spaziale opportuno, variabile a seconda del livello. In altri casi le strutture di variabilità spaziale si sono rivelate poco significative e si è proceduto con un kriging lineare implementato sui dati originali, in modo automatico. Infine, per i casi chiaramente non stazionari è stato scelto il metodo delle *Funzioni aleatorie intrinseche di ordine k*.

Livello 0-20 (Tavola 1a e 1b)

Nella maggior parte dei casi i variogrammi presentano un picco di variabilità intorno ai 700-800 metri, indice della forte discrepanza tra i valori elevati nella Darsena dei Bacini e quelli inferiori della zona occidentale. Il cromo, rame, nichel, cadmio, zinco, stagno, piombo, arsenico, mercurio, C>12, in qualche misura gli IPA e in forma lieve il cobalto, presentano tutti una elevata concentrazione in corrispondenza della Darsena dei Bacini, nell'area prospiciente i moli Martello e Carmine, nel bacino del Piliero e nella Darsena Diaz. L'alluminio e il ferro presentano una distribuzione molto irregolare con la presenza di numerose anomalie, distribuite uniformemente nell'area più interna e nella zona sotto costa di San Giovanni. Tale caratteristica è confermata da variogrammi con una elevata variabilità di piccola scala e range molto ridotti. Altra caratteristica che accomuna il cromo, rame, nichel, cadmio, zinco, stagno, piombo e vanadio è la zona ad alta concentrazione in prossimità dell'ingresso occidentale del porto e dell'antemurale Thaon de Revel. La zona orientale della baia, esterna rispetto al limite di competenza del porto, presenta una uniformità maggiore di

quella della zona interna, con valori di concentrazione delle specie chimiche, generalmente abbastanza bassi. In controtendenza il cobalto, il TOC, gli C<12, i fosfati, i PCB, le diossine e i pesticidi, presentano aree più o meno estese di alte concentrazioni proprio nella zona orientale, laddove sussistono anche anomalie positive di pH ed Eh. Gli IPA presentano generalmente una distribuzione molto irregolare, con concentrazioni più elevate riscontrate all'interno del porto e, in particolare, all'interno di molte delle darsene presenti nella parte più interna dell'area. Tale caratteristica è confermata da variogrammi irregolari, caratterizzati da range ridotti.

Livello 30-50 (Tavola 2a e 2b)

Il dominio spaziale di stima per il livello 30-50 (e per i livelli successivi) è ridotto, rispetto a quello del livello 0-20, a causa della mancanza di campioni nella zona esterna del porto. Quasi tutte le specie, in particolare il nichel, cadmio, stagno, piombo, IPA e pesticidi presentano una forte disuniformità all'interno della diga foranea, con forti anomalie, e una maggiore omogeneità all'esterno nella zona orientale della baia. L'area ad alto tasso di concentrazione, focalizzata nella Darsena dei Bacini e comprendente anche le aree adiacenti della Darsena Diaz e del Bacino Piliero, la si ritrova anche nel livello 30-50, nel caso del ferro, rame, nichel, cadmio, zinco, cobalto, stagno, piombo, arsenico, mercurio, C>12 e in forma più lieve nel cromo. A differenza del livello precedente, però, la zona interessata sembra essere ridotta e decentrata rispetto alla darsena dei bacini. Sembra infatti che tale darsena presenti una sproporzione di alte concentrazioni sul lato orientale (lungo il molo Console) e basse sul lato occidentale (lungo il Molo Carmine). Il cromo, rame, cadmio, stagno, piombo, arsenico, i PCB e i pesticidi ed in forma ridotta il nichel e lo zinco, presentano un picco di alte concentrazioni in corrispondenza dell'angolo tra la Diga Foranea e l'antemurale Thaon de Revel. Il piombo, rame, zinco, arsenico, mercurio e i PCB presentano una distribuzione spaziale molto uniforme, con valori generalmente bassi nella zona orientale e picchi discontinui nella zona interna, in corrispondenza della già citata Darsena dei Bacini. Viceversa, il ferro, cobalto e vanadio presentano le concentrazioni più alte proprio nella zona esterna, di fronte San Giovanni e quelle più basse, fatta eccezione per i massimi nella Darsena dei Bacini, all'interno del porto.

Livello 100-120 (Tavola 3a e 3b)

Quello che appare evidente, dall'osservazione della distribuzione degli inquinanti nel livello 100-120, è l'ancor più accentuato decentramento dei massimi dalla Darsena dei Bacini verso le due darsene adiacenti. Specialmente nel rame, cadmio, zinco, stagno, piombo, TOC, C>12 e in maniera meno accentuata nel cromo, nichel, arsenico e mercurio, le zone di maggiore concentrazione si spostano verso la Darsena Diaz e lungo il Molo Carmine (ben evidente nel cadmio). In controtendenza, invece, gli IPA, che conservano i picchi più alti in corrispondenza della Darsena dei Bacini, laddove il Ph presenta livelli di basicità piuttosto elevati. Una caratteristica peculiare, comune a cromo, rame, cadmio, zinco, stagno, piombo, C>12, fosfati e, con meno evidenza anche a nichel e C<12, è la presenza di alcuni grossi spot di picchi ad elevata concentrazione, lungo tutta la parte orientale della diga foranea. Al contrario, l'Eh, alluminio e ferro presentano valori più bassi in questa area. L'uniformità nella zona orientale esterna, osservata negli altri livelli, qui risulta essere meno evidente, laddove solamente lo stagno e il piombo presentano valori uniformemente bassi, mentre le altre specie presentano strutture più o meno complesse e un certo numero di anomalie. In particolare il cadmio, zinco e gli IPA presentano una fascia stretta e ben evidente di basse concentrazioni, parallela alla costa, dalla Nuova Darsena fino alla zona prospiciente San Giovanni.

Livello 180-200 (Tavola 4a e 4b)

Nel livello 180-200, si riscontra la presenza dell'area ad alte concentrazioni lungo il lato orientale della diga foranea, già evidenziata nel livello 100-120, particolarmente accentuata per il cromo, rame, nichel, cadmio, zinco, stagno e piombo. In generale le stime si presentano abbastanza disuniformi, con anomalie più frequenti nella zona interna del porto. In particolare per alluminio e ferro, per il cobalto e l'arsenico, per i C<12 e i pesticidi, sembra che la diga foranea crei una barriera tale da definire una netta disomogeneità tra l'interno e l'esterno del porto. Il vanadio, C>12, nichel, cadmio, rame e i PCB, se pur rispettando la maggiore uniformità della zona esterna, presentano, in questa zona, grosse aree a concentrazioni alte, più o meno spostate verso sud. Le alte concentrazioni, che con l'aumentare della profondità dei livelli, sono migrate dal centro della darsena dei bacini verso le due darsene attigue, ora sono presenti quasi solo esclusivamente nella parte orientale della Darsena Diaz (Calata Marinella), soprattutto per quanto riguarda rame, nichel, cadmio, zinco, piombo, mercurio, IPA e in maniera più lieve anche stagno e fosfati. Al contrario, alluminio, ferro, cobalto, arsenico, vanadio, PCB e pesticidi, presentano i valori più bassi proprio in corrispondenza di

tale frazione orientale della Darsena Diaz. Ancora molto evidente risulta la zona prospiciente il molo martello, che si estende fino al limite del molo Angioino, che presenta una o due grosse anomalie ad alta concentrazione, per l'alluminio, il ferro, rame, nichel, cobalto, piombo, arsenico, IPA e PCB e, in forma più lieve, per il cadmio e lo zinco. Mercurio, Eh e TOC, invece presentano, nella stessa zona, concentrazioni più basse.

TEST DI CESSIONE

Per esplicita richiesta da parte degli organi di controllo, sono stati effettuati una serie di test di cessione sui sedimenti che hanno evidenziato valori di concentrazione per i singoli analiti investigati superiori ai valori di concentrazione riportati nella Tab. B del D.M 471/99.

I risultati dei test (Tab. 8), mostrano valori di concentrazione per gli analiti investigati estremamente bassi, ben al di sotto dei valori riportati come riferimento. Questo conferma la scarsa capacità di cessione di inquinanti da parte dei sedimenti investigati e la forte componente di assorbimento degli stessi sulla matrice argillosa.

	V	Cr	Cu	Zn	As	Hg	Pb
	µg/l						
limiti di concentrazione nell'eluato		50,0	200,0	400,0	50,0	1	50
cm c01 100-120			8,9				
dd c01 0-20			61,4	31,1			
dd c02 0-20				19,1			
dd c02 30-50			21,9	19,8	7,5		0,05
dd c11 30-50				9,8			
dd c17 0/20						0,08	
dd c17 100/120						0,06	
dd c19 30-50			35,5				
dd c22 100-120		4,4		18,7		<0,04	
dd c23 100/120						0,06	
dd c23 180-200						<0,04	
dd c23 30-50						<0,04	
dd c28 180-200						0,15	
dg c21 100-120					4,0		
dg c22 0-20	9,6				3,8		
s10-2				3,4			0,52
s12-2	9,1						
s14-2							0,04
s30-1						0,04	
s30-3				21,5			
s30-4						0,05	

Tab. 8. Valori di concentrazione dei singoli metalli in tracce ottenuti dai test di cessione effettuati su un insieme di sedimenti caratterizzati da valori di concentrazione degli stessi analiti superiori al limite riportato in Tab. B del D.M. 471/99

I test sono stati finalizzati alla scelta di eventuali siti di stoccaggio dei sedimenti studiati al momento di eventuali interventi di trasferimento degli stessi per il risanamento delle aree investigate. Sulla base dei risultati ottenuti è stato possibile stabilire che i sedimenti possono essere stoccati in discariche di tipo A.

ECOSISTEMA A FORAMINIFERI BENTONICI IN AREE SELEZIONATE DEL PORTO DI NAPOLI E LORO RELAZIONE CON LA DISTRIBUZIONE DEI METALLI PESANTI

INTRODUZIONE

Le aree costiere rappresentano un ambiente molto complesso grazie al duplice effetto provocato dallo stress naturale ed antropico; inoltre sono zone tipiche dove i sedimenti associati agli inquinanti possono accumularsi. Ciò produce un rischio elevato per la fauna marina, che risente in maniera più o meno sensibile della presenza di tale inquinanti.

I Foraminiferi bentonici sono stati analizzati in quanto ormai considerati dalla letteratura scientifica internazionale un utile strumento ai fini del monitoraggio dell'inquinamento antropico. Infatti, essi sono ubiquitari negli ambienti marini marginali; normalmente i più interessati dall'inquinamento sono molto sensibili ai cambiamenti ambientali, cui rispondono in breve periodo grazie al loro ciclo vitale, che mediamente dura alcune settimane. Sono protozoi per lo più dotati di guscio mineralizzato, carbonatico o arenaceo, possono vivere in diversi microhabitat (su substrati duri, coperture vegetali, all'interfaccia acqua/sedimento o infossati fino ad alcuni centimetri di profondità nel fondale) e, in condizioni favorevoli, sviluppano comunità molto ricche sia per numero di individui che per diversità specifica. L'inquinamento, modificando i parametri chimico-fisici naturali, ha effetti sia sulla struttura e composizione delle associazioni che sulla morfologia dei singoli gusci. L'individuazione di alcuni di questi effetti caratteristici, fornisce utili informazioni sul grado di salute ecologica del fondale marino. Inoltre, confrontando i modelli di distribuzione delle singole specie con quelli degli elementi inquinanti è, talvolta, possibile individuare alcuni taxa che possono essere considerati bio-indicatori, in quanto mostrano un preciso segnale in corrispondenza di un determinato tipo di inquinamento.

I primi studi sugli effetti prodotti dall'inquinamento sulla fauna bentonica sono stati proposti da Resing (1960) e Watkins (1961). Negli ultimi anni diversi lavori hanno proposto la possibilità di correlare la distribuzione, la diversità e la densità di popolazione delle associazioni a foraminiferi bentonici con la distribuzione di inquinanti organici ed inorganici (Boltovskoy et al., 1991; Alve 1995; Yanko et al. 1999; Coccioni 2000; Scott et al. 2001;

Debenay et al. 2001; Bergamin et al. 2003; du Châtelet et al. 2004). Studi recenti (Samir and El-Din, 2001; du Châtelet et al., 2004) hanno dimostrato che alcune specie bentoniche sembrano essere estremamente sensibili ai metalli pesanti. In particolare, alcuni autori (Seigle, 1975; Setty, 1976; Setty and Nigam, 1984, Yanko and Flexer, 1991; Samir and El-Din, 2001; du Châtelet et al., 2004) suggeriscono che alcune specie selezionate di foraminiferi bentonici, come *Ammonia tepida* e alcuni miliolidi come *Quinqueloculina seminulum*, sembrano rispecchiare la presenza di elevate concentrazioni di elementi tossici nei sedimenti.

In questo lavoro sono state descritte le possibili relazioni tra i metalli pesanti ed i modelli di distribuzione dei foraminiferi bentonici in tre aree diverse del porto di Napoli (Fig. 55), caratterizzate da differenti livelli di concentrazione di elementi tossici. I principali obiettivi di tale lavoro sono stati: i) identificazione della distribuzione dei metalli pesanti in relazione ai modelli di distribuzione delle granulometrie e del carbonio organico nei sedimenti; ii) comparazione tra i modelli di distribuzione dei metalli pesanti e la fauna bentonica; iii) definizione dei differenti livelli di inquinamento da metalli pesanti ed il riconoscimento della diversità delle specie di foraminiferi bentonici in relazione ai differenti ambienti.

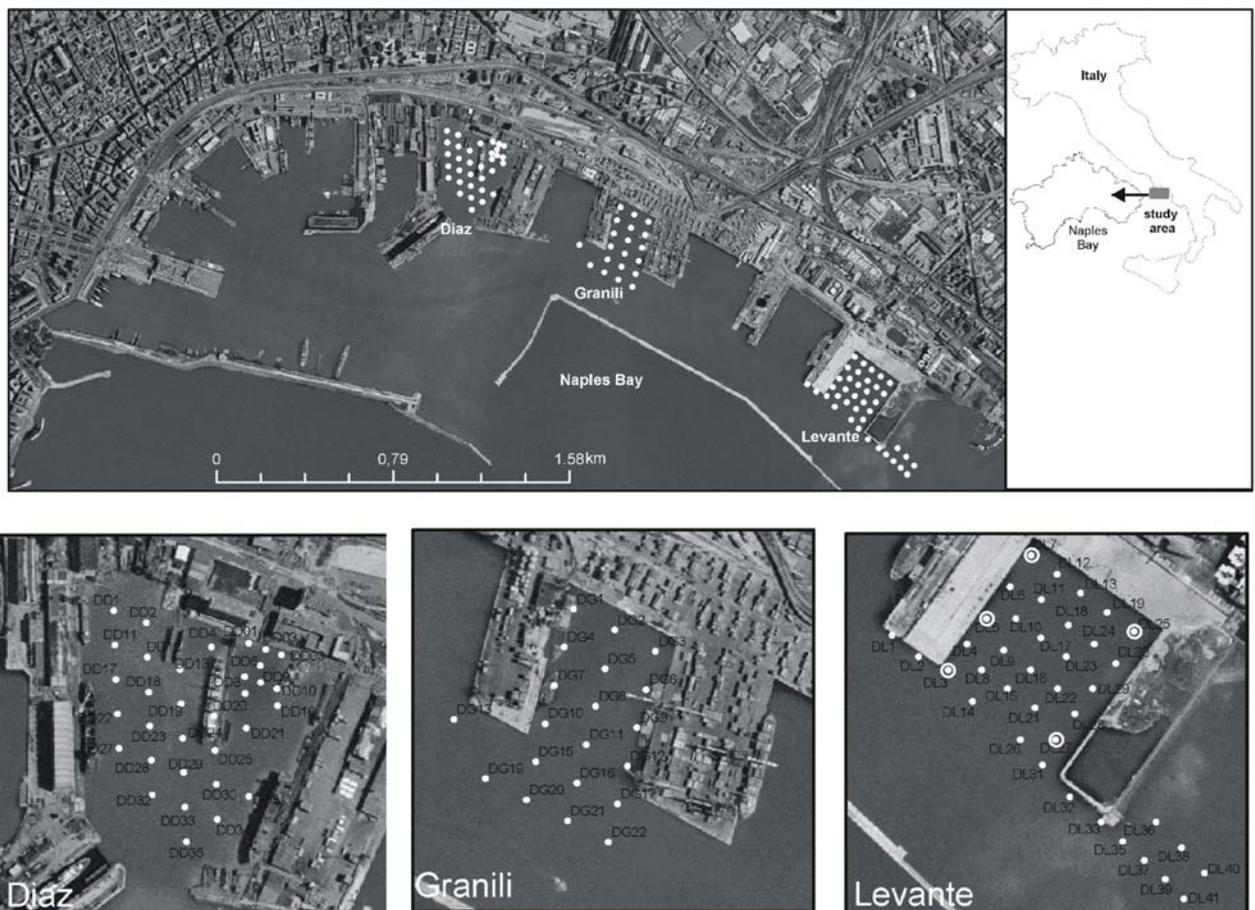


Fig. 55. Mappa dei siti di campionamento per le analisi dei foraminiferi bentonici.

RISULTATI

Metalli pesanti

Tra i metalli pesanti analizzati lo Zn presenta le più alte concentrazioni in tutte e tre le darsene (mediana di 111, 227, e 490 mg/kg rispettivamente per la darsena Levante, Granili e Diaz), anche l'As ha una simile concentrazione in tutte e tre le aree (mediana di 21, 23 e 15 mg/kg rispettivamente per la darsena Levante, Granili e Diaz) come Ni (mediana di 13, 19 e 21 mg/kg rispettivamente per la darsena Levante, Granili e Diaz) e il V (mediana di 102, 142 e 70 mg/kg rispettivamente per la darsena Levante, Granili e Diaz). Il Rame, il Pb e Hg mostrano incrementi nei valori della mediana (35, 94, 220 mg/kg – 37, 133, 270 mg/kg e 0.2, 0.47, 1.18 mg/kg) procedendo in ordine dalla darsena di Levante verso la Granili e la Diaz. Infine, il Cd presenta valori simili sia per la darsena di Levante e la darsena Granili (mediana 0.64 e 0.57 mg/kg, rispettivamente) e valori più alti per la darsena Diaz (mediana of 1.02 mg/kg).

Il contenuto di carbonio organico totale (TOC) aumenta spostandosi dalla darsena di Levante verso Granili e Diaz (mediana of 0.41, 1.87 e 4.22%, rispettivamente).

Confrontando i risultati ai valori ERL (Effects Range – Low) e ERM (Effects Range – Median) riportati per la sediment guidelines dalla NOAA, (Long et al. 1995; Ligerio et al., 2002) la darsena Granili generalmente mostra concentrazioni più basse per la maggior parte dei metalli pesanti rispetto alle altre due aree. Solo il Cu e il Hg mostrano valori della mediana vicini a quelli dell'ERL. Contrariamente la darsena Diaz mostra le più alte concentrazioni di Ni, Pb, Zn e Hg dei livelli riportati da ERM ed i più alti valori di As Cu di quelli riportati da ERL. La darsena di Levante mostra una situazione intermedia con As, Cr, Cu, Pb, Zn e Cu, con valori più alti rispetto a quelli riportati a ERL, ma con nessun valore di concentrazione dei metalli pesanti più elevato dei valori riportati da ERM.

I livelli di concentrazione dell'As sono simili per tutte le darsene (mediana di ~15-20 mg/kg). Nell'area campana questo elemento è generalmente presente nei sedimenti marini con concentrazioni da moderate ad alte, grazie all'influenza di una attiva circolazione idrotermale ed alla conseguente dissoluzione dei solfati dell'As come già descritto da De Vivo et al. (1989), De Vivo e Rolandi (2001) e Federico et al. (2002).

La matrice di correlazione calcolata per i metalli pesanti, TOC ed i parametri granulometrici nelle tre darsene mostra alti coefficienti di correlazione (>0.7) per il Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, TOC ed il contenuto di silt/argilla misurato nella darsena Granili.

Ciò suggerisce per quest'area un importante controllo della granulometria e del contenuto di carbonio organico totale sui modelli di distribuzione per la maggior parte dei metalli pesanti. La darsena Diaz mostra un ambiente molto diverso, generalmente con alti valori di correlazione stimati tra gli stessi metalli in tracce ma senza correlazione con distribuzione granulometrica e contenuto in carbonio organico, ciò suggerisce uno scarso controllo dei sedimenti sottili e/o del TOC sui modelli di distribuzione degli elementi tossici, la cui dispersione è probabilmente guidata da un forte input antropico. La darsena di Levante mostra un ambiente intermedio con alti valori di correlazione tra la maggior parte dei metalli pesanti e valori correlazione di circa 0.5 tra i metalli pesanti e la granulometria.

Associazione a foraminiferi bentonici

L'associazione a foraminiferi bentonici é composta quasi totalmente da specie bentoniche generalmente caratteristiche di ambiente marino costiero. Le specie bentoniche sono presenti solo nei sedimenti delle darsene Levante e Granili, mentre la darsena Diaz risulta completamente sterile. I risultati delle analisi mostrano un a microfauna composta generalmente da gusci di piccole dimensioni e buono stato di conservazione. Solo un ristretto numero di campioni, localizzati nella darsena di Levante (generalmente con percentuali inferiori al 5% del totale della fauna bentonica per campione), mostra deformazioni morfologiche del guscio. In particolare le variazioni sono ristrette al genere *Quinqueloculina* spp. e alla specie *Cibicides lobatulus*.

L'analisi dell'associazione totale ha permesso il riconoscimento di 34 specie di foraminiferi bentonici comprendenti 30 specie con guscio calcareo e 4 specie con gusci arenaceo. Inoltre sono state riconosciute 3 specie con variazioni morfologiche del guscio. Quasi tutte le specie sono presenti con basse percentuali (< 2% del totale della fauna bentonica) ed alcune ricorrono solo sporadicamente. Sette taxa ricorrono invece più abbondanti: *Ammonia beccarii*, *Bulimina* spp. (*B. elongata*, *B. gibba* and *B. marginata*), *Cibicides lobatulus*, *Elphidium* spp. (*E. aculeatum*, *E. complanatum*, *E. crispum*, *E. cuvillieri*, *E. granosum*, *E. punctatum* and *Elphidium* sp.), *Quinqueloculina* spp. (*Q. contorta*, *Q. milletti*, *Q. oblonga*, *Q. padana*, *Q. seminulum* and *Quinqueloculina* sp.), *Planorbulina mediterraneensis* e *Rosalina bradyi*.

Una popolazione abbondante di *A. tepida* è stata riscontrata in tutti i campioni della darsena di Levante con massime concentrazioni nella parte centrale e più esterna dell'area (60-100 %). Questi valori decrescono verso l'interno della darsena dove raggiungono percentuali comprese tra il 20 e 40%. *A. tepida* presenta una distribuzione discontinua nella darsena Granili con percentuali tra il 19 e il 32 % nella parte più interna ed una progressiva diminuzione nella zona esterna.

Un graduale passaggio da *A. tepida* ad *A. beccarii* può essere osservato spostandosi dalla darsena di Levante alla darsena Granili. *A. beccarii* è presente in maniera discontinua nella darsena di Levante, con percentuali comprese tra il 15 e il 24 % solo nella parte più interna, mentre è presente in quasi tutti i campioni della darsena Granili con percentuali tra il 4% e l'82%.

Elphidium spp. presenta una distribuzione irregolare in entrambe le darsene. Nella darsena di Levante *Elphidium* spp. ha valori compresi tra 7 e 20 % nella parte più interna e valori più bassi (<6% della fauna bentonica) verso la zona più esterna della darsena. La darsena Granili è invece caratterizzata da una distribuzione omogenea con valori medi del 20% della fauna totale.

Quinqueloculina spp. è presente in due darsene, ad esclusione di pochi campioni, con una distribuzione regolare, con le più alte percentuali (8 - 52 %). L'abbondanza di tale gruppo decresce spostandosi verso la darsena di Levante, dove (ad esclusione di pochi campioni) è possibile osservare due distinte distribuzioni, una nella zona più interna con valori compresi tra il 15 e il 52% e una nell'area più esterna con valori che non superano il 14 % del totale della fauna.

R. bradyi ha una distribuzione discontinua all'interno della darsena Granili con percentuali significative (9 - 17 %) nella parte più esterna e valori minori del 4% nelle zone più interne. Nella darsena di Levante la *R. bradyi* è presente esclusivamente nella zona più interna con valori compresi tra 2 e 7%.

Il *C. lobatulus* mostra una distribuzione discontinua con i valori più alti (tra il 13 e il 23 %) nella parte interna della darsena di Levante. La *Bulimina* spp. è presente solo nella darsena di Levante (2-25%).

La *P. mediterraneensis* è presente quasi sempre nella darsena Granili con due distinti bassi valori (1-3%) nella parte centrale e più esterna della darsena. Questa specie è presente nella darsena di Levante solo in due campioni (DLS30 e DLS18) con valori molto bassi (3% della fauna totale bentonica). Gusci deformati sono stati identificati solo nei campioni della

darsena di Levante dove raggiungono percentuali fino al 13,6 % dell'associazione totale e sono relative alle specie *Cibicidella variabilis*, *Cibicides lobatulus* e *Quinqueloculina* spp..

Cluster analysis

Il dataset faunistico originale comprende 34 specie bentoniche. La Q-mode cluster analysis è stata utilizzata solo per un gruppo di 8 specie bentoniche e/o generi, sono state escluse le specie o le categorie ricorrenti con percentuali inferiori al 3%. Le 8 categorie utilizzate sono: *A. tepida*, *A. beccarii*, *Quinqueloculina* spp., *Elphidium* spp., *C. lobatulus*, *Rosalina bradyi*, *P. mediterraneensis*, *Bulimina* spp..

L'analisi cluster (Fig. 56), ha permesso di raggruppare i campioni in tre principali cluster (I, II and III) chiaramente legati alla loro distribuzione nelle due darsene in studio. Il primo cluster raggruppa la maggior parte dei campioni che sono localizzati nella darsena di Levante con un'associazione a foraminiferi bentonici dominata da *A. tepida*, e secondariamente da *Quinqueloculina* spp. e *Elphidium* spp.. Il secondo cluster è rappresentato dai campioni della darsena di Levante e dai campioni della darsena Granili ed è dominato da *Quinqueloculina* spp. e *A. tepida*. All'interno di questo cluster sono stati identificati due sub-clusters IIa e IIb. Il primo (IIa), che raggruppa campioni della darsena di Levante e Granili, è dominato da *Quinqueloculina* spp., *A. tepida*, *Elphidium* spp. E secondariamente da *C. lobatulus*, il secondo (IIb), che include solo campioni della darsena di Levante, è caratterizzato da abbondante *Quinqueloculina* spp. e *A. tepida*.

Infine, il terzo cluster, che raggruppa solo campioni ubicati nella darsena Granili, è caratterizzato da una fauna bentonica ben diversificata, dominata da *Quinqueloculina* spp. e *Elphidium* spp., con frequenti individui di *C. lobatulus* e secondariamente da *Rosalina bradyi*, *A. tepida*, *A. beccarii* e *P. mediterraneensis*.

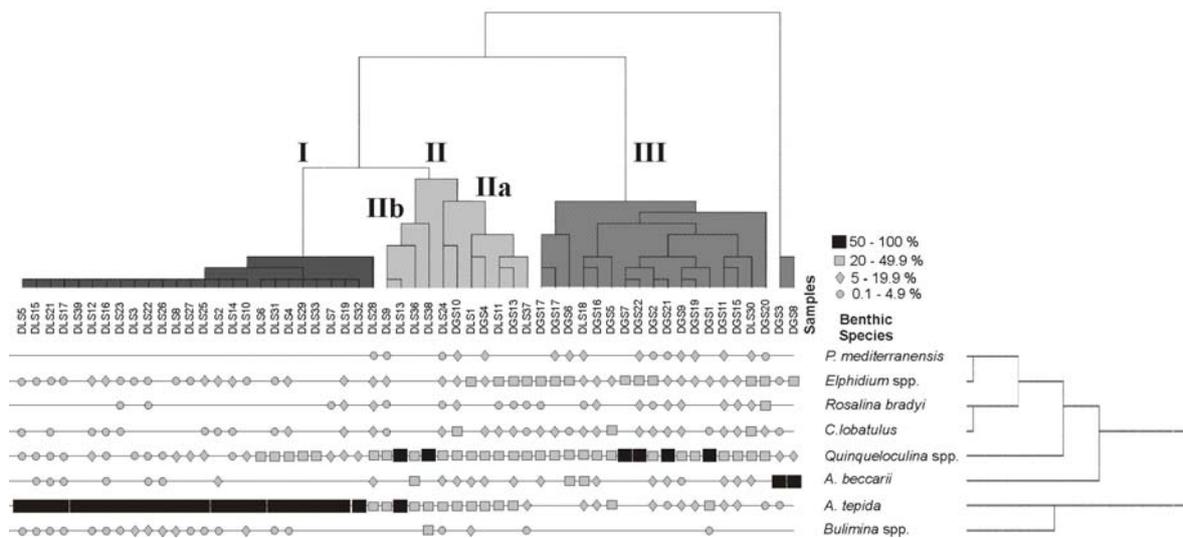


Fig. 56. Cluster analysis realizzata sull'associazione a foraminiferi bentonici individuati nella Darsena di Levante e nella Darsena Granili.

Discussione

La comparazione tra i parametri statistici calcolati per i metalli pesanti ed il dataset relativo ai foraminiferi bentonici misurato sugli stessi campioni (Fig. 57) ha reso possibile un'analisi preliminare delle ipotetiche relazioni di causa-effetto tra i modelli di distribuzione degli elementi tossici e l'equilibrio dell'ecosistema a foraminiferi bentonici.

La darsena Diaz risulta l'area più inquinata ed è sterile da un punto di vista della fauna, essa costituisce un termine di paragone tra le tre darsene. In particolare la più alta concentrazione di Pb, Hg, Ni e Zn, da due a nove volte più alta che nelle altre due darsene, sembra suggerire che questi elementi da soli potrebbero indurre la mortalità dell'ecosistema dei foraminiferi bentonici in studio. Inoltre, per questi quattro elementi, i sedimenti della darsena Diaz mostrano concentrazioni che superano gli indici NOAA ERM, suggerendo un'importante effetto tossico sui microrganismi bentonici.

La darsena di Levante è caratterizzata da concentrazione più alte (generalmente 150, 200% ed oltre) dei diversi elementi tossici (Pb, Cu, Zn, Cr, Cu, Hg e Ni) di quelli misurati per la darsena Granili. Come già mostrato dalla cluster analysis è possibile riconoscere per la darsena di Levante un ambiente caratterizzato da due tipi di sedimento in cui l'associazione bentonica è dominata dalla specie *A. tepida* e secondariamente da *Quinqueloculina* spp. e *Elphidium* spp., mentre per la darsena Granili si riscontra un'associazione ben diversificata in cui dominano *Quinqueloculina* spp. e *Elphidium* spp., con comuni individui di *C. lobatulus*, e

secondariamente di *Rosalina bradyi*, *A. tepida*, *A. beccarii* e *P. mediterraneensis*. *A. tepida* si ritrova comunemente in ambienti ristretti, sottoposti a stress da inquinamento (Yanko et al., 1994, 1999; Alve 1995; Debenay et al., 2000; Debenay et al., 2001; du Châtelet et al., 2004) e viene generalmente descritta in letteratura come specie tollerante ad inquinamento sia chimico che termale, a prodotti fertilizzanti, metalli pesanti e idrocarburi (Seiglie, 1975; Setty, 1976; Setty e Nigman, 1984; Yanko e Flexer, 1991). In ambienti naturali viene considerata una specie tipicamente opportunistica con massimo sviluppo in aree di mare saline-salmastre di mare basso (Almogi-Labin et al., 1995). Per escludere un controllo diretto della variazione di salinità sull'abbondanza della *A. tepida* nella darsena di Levante, sono state eseguite 5 misurazioni di CTD in differenti siti dell'area che mostrano valori di salinità molto stabili compresi tra 37.1 e 37.3 ‰. Tali risultati sembrano escludere direttamente un controllo primario della salinità sui modelli di distribuzione dell'associazione bentonica e focalizzare l'attenzione verso un controllo diretto degli elementi tossici sulla associazione quasi-oligotipica ritrovata nella darsena di Levante. I nostri risultati confermano la capacità dell'*A. tepida* di sopravvivere in ambienti molto inquinati e di tollerare elevate concentrazioni di metalli pesanti, e quella di *Elphidium* spp. e *Quinqueloculina* spp. di essere più sensibili ad alti valori di elementi tossici e sopravvivere meglio in ambienti più puliti, come quello rappresentato dall'area della darsena Granili.

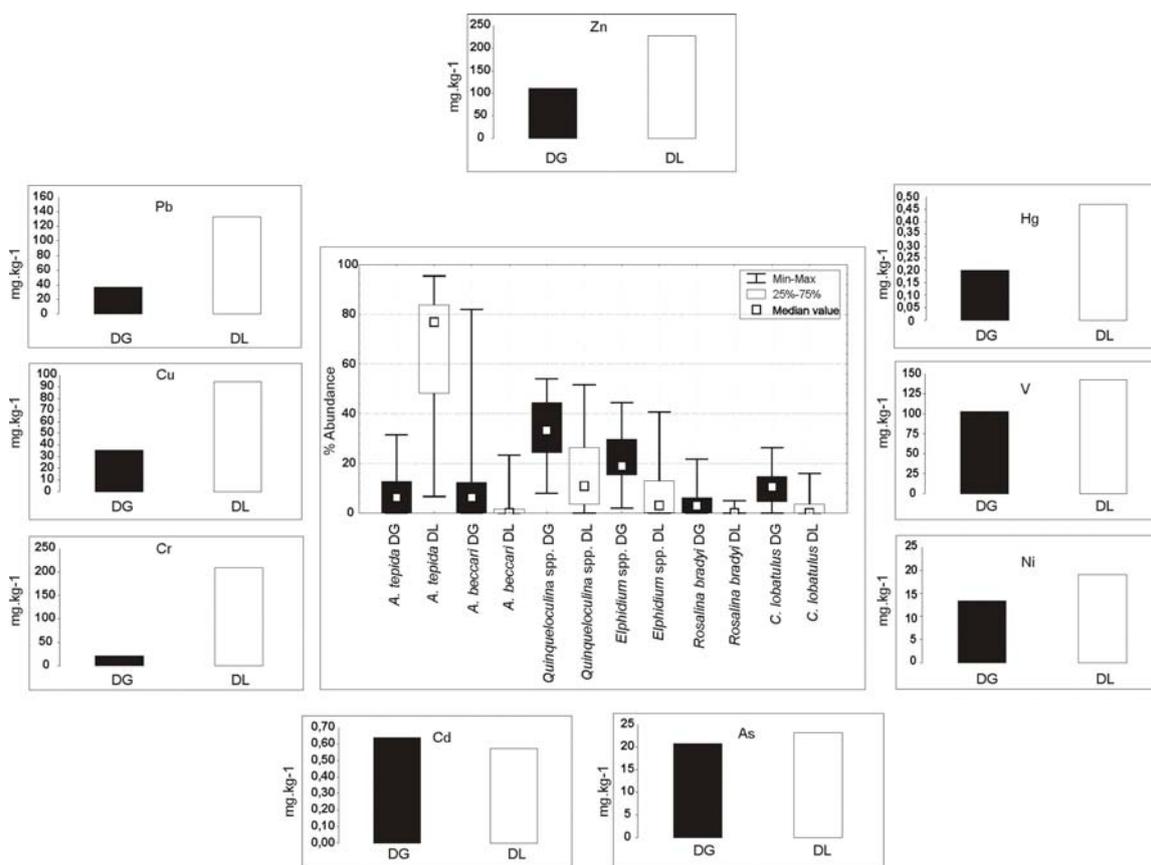


Fig. 57. Box Wisker plot delle specie di foraminiferi bentonici individuati nella Darsena Granili (in nero) e nella Darsena di Levante (in bianco) insieme ai valori di concentrazione mediani dei metalli pesanti misurati sugli stessi campioni.

Considerazioni conclusive

Una serie di conclusioni possono essere tratte dalla precedente esposizione di tutti i più importanti parametri chimico-fisici, misurati all'interno del Porto di Napoli:

(1) I valori di concentrazione dei metalli pesanti (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn e Hg) di 90 campioni superficiali relativi a tre darsene del porto di Napoli mostrano differenti livelli di concentrazione di contaminazione per le tre aree studiate. La darsena Granili mostra valori di concentrazione molto vicini ai livelli base misurati per gli stessi elementi presenti nei sedimenti marini di aree lontane da attività umane (Feo et al, 2005). Contrariamente, la darsena Diaz presenta concentrazioni di metalli pesanti generalmente più alte di quelle dei livelli riportati in NOAA ERM, indicando un'importante controllo degli elementi tossici sull'equilibrio dell'ecosistema bentonico. Infine, la darsena di Levante mostra valori

intermedi nelle concentrazioni dei metalli pesanti generalmente più bassi di quelli riportati in ERM (solo il Hg risulta poco più elevato dei valori riportati in ERM).

(2) I modelli di concentrazione degli elementi tossici comparati con la distribuzione dei foraminiferi bentonici negli stessi campioni, suggeriscono un controllo diretto del sistema chimico sulla fauna bentonica. Gli elevati valori di concentrazione riconosciuti nella darsena Diaz sono confermati dall'assenza totale di foraminiferi in tale area, confermando l'attendibilità degli indici NOAA ERM come valori di soglia per monitorare gli effetti delle componenti tossiche sugli ecosistemi bentonici. L'*A. tepida*, dominante nella darsena di Levante, testimonia un incisivo stress chimico in quest'area, che presenta infatti un'associazione a foraminiferi bentonici quasi-oligotipica caratterizzata dal 10% individui con guscio deformato. Contrariamente, *Quinqueloculina* spp., presente sporadicamente nella darsena di Levante, risulta una specie molto sensibile all'inquinamento, e presenta inoltre individui deformati in percentuali che vanno dal 2 al 13% del totale della fauna. Infine, la darsena Granili è caratterizzata da una associazione tipica di un ambiente naturale e riflette, in maniera limitata, l'influenza dei livelli di concentrazione dei metalli pesanti presenti nei sedimenti.

(3) I nostri risultati suggeriscono che l'analisi quantitativa condotta sull'associazione a foraminiferi bentonici rappresenta uno strumento utile per monitorare lo stato di inquinamento dei sedimenti marini da parte dei metalli pesanti, sebbene i livelli di concentrazione degli elementi tossici più alti degli indici NOAA ERM impoverisca la fauna bentonica creando una soglia ed un effetto non-lineare sulla risposta dell'associazione bentonica alla contaminazione chimica.

UNA PROPOSTA PER LA DETOSSIFICAZIONE IN SITU DEI SEDIMENTI INQUINATI

USO DI TRATTAMENTI MECCANOCHEMICI IN CAMPO AMBIENTALE

Nel corso degli ultimi dieci anni circa un nuovo tipo di tecnologia ha fatto il suo ingresso nel mondo del trattamento dei rifiuti pericolosi e dei materiali contaminati con il nome di *tecnologia meccanochimica*.

L'elemento di fascino di questa tecnologia innovativa, nata nell'ambito dell'industria metallurgica per la produzione di leghe speciali e di quella della lavorazione dei minerali, sta nella possibilità di operare una distruzione dei materiali inquinanti per mezzo di un processo dalle caratteristiche di conduzione estremamente semplici come sono quelle di un trattamento di macinazione. Questo è, infatti, ciò in cui consiste un trattamento meccanochimico, vale a dire un processo di macinazione particolarmente spinto condotto in mulini ad elevata energia, al cui interno il materiale da macinare viene introdotto unitamente a corpi macinanti e, eventualmente, ad additivi con il ruolo di reattivi o coadiuvanti di processo.

I vantaggi che deriverebbero da una applicazione su scala industriale di tali trattamenti sarebbero da ricollegarsi ai bassi costi di impianto e di esercizio che essi comportano (specialmente se confrontati con quelli per impianti di termodistruzione di rifiuti), nonché a tutta una serie di altri aspetti riconducibili alle modalità di conduzione di tali processi e alle caratteristiche costruttive dei relativi impianti (assenza di elevati volumi di effluenti di processo, dimensioni contenute degli impianti, possibilità di trattamento dei rifiuti sul luogo stesso di provenienza per mezzo di impianti mobili, elevata flessibilità di esercizio, etc.).

Gli studi fin qui condotti con maggior successo hanno interessato in particolare il trattamento di rifiuti contenenti amianto, per i quali l'applicazione di tali trattamenti risulta in una perdita della loro caratteristica struttura fibrosa e nella formazione di un prodotto amorfo totalmente innocuo e riutilizzabile nell'industria cementizia.

Di uguale interesse a livello scientifico sono stati i risultati ottenuti dalla ricerca sul trattamento di inquinanti organici come IPA, PCBs, DDT e di altri composti organoclorurati, per i quali l'effetto dei trattamenti di macinazione è risultato in una trasformazione di tali composti in prodotti privi di qualunque pericolosità (grafite e, nel caso del trattamento dei

composti alogenati con reattivi quali l'ossido di calcio ed idruri di metalli, alogenuri inorganici).

Numerosi altri progetti di ricerca si sono mossi e si stanno muovendo in varie direzioni nell'approfondimento delle potenzialità legate a questa tecnologia, con il coinvolgimento di vari enti interessati alla ricerca in campo ambientale (CNR, ENEA ed ENEL tra questi). In particolare diversi studi sono in corso per la trasformazione dei Rifiuti Solidi Urbani (RSU) in Combustibile da Rifiuto (CDR), per la decontaminazione di suoli contaminati, per la compatibilizzazione di materiali polimerici termoplastici ai fini del riciclaggio, e nel trattamento di sterilizzazione dei Rifiuti Ospedalieri Pericolosi.

DETOSSIFICAZIONE DA COMPOSTI ORGANICI TRAMITE TECNICHE CHIMICHE

I sedimenti marini con il loro contenuto di argilla e materia organica sono in grado di adsorbire mediante interazioni chimiche, tipo forze di Van der Waals, numerosi inquinanti organici a carattere idrofobico, rendendoli pertanto poco biodisponibili e quindi degradabili dagli organismi marini. Le nuove tecnologie riguardanti la remediation dei sedimenti marini mirano alla trasformazione e detossificazione degli inquinanti organici. Lo step primario consiste nel lavaggio del sedimento marino basato sul desorbimento degli inquinanti dal sedimento contaminato attraverso l'azione di surfatanti organici. I surfatanti rientrano nella famiglia dei detergenti per la loro peculiare struttura chimica: essi sono infatti formati da una porzione idrofobica, di solito una lunga catena alchilica, legata a una porzione idrofila o solubile in acqua costituita da gruppi funzionali. I surfatanti possono essere caratterizzati in relazione alla carica presente sulla porzione idrofila della molecola (dopo la dissociazione in soluzione acquosa) in surfatanti anionici, nonionici, cationici e zwitteronici. Essi hanno la proprietà di ridurre la tensione superficiale quando sono aggiunti in acqua in piccole quantità, ed hanno la capacità di formare microemulsioni in grado di solubilizzare l'inquinante organico, favorendo pertanto il lavaggio con acqua ossia la ripartizione delle molecole organiche dalla fase solida alla fase liquida (acquosa). A basse concentrazioni i surfatanti si dispongono sulla superficie della soluzione acquosa e diminuiscono la tensione superficiale; man mano che la concentrazione aumenta, le molecole di surfatante si aggregano formando micelle; infine, quando la superficie è completamente satura di molecole di surfatante si raggiunge la Concentrazione Micellare Media (CMC), oltre la quale la tensione superficiale comincia ad aumentare. Gli inquinanti organici idrofobici sono incorporati nel cuore

idrofobico degli aggregati micellari, che favoriscono pertanto la solubilizzazione di questi in acqua.

I surfatanti utilizzati generalmente per il lavaggio di sedimenti contaminati da Idrocarburi policiclici aromatici possono essere di origine sintetica, in tal caso il loro uso è limitato a causa della loro tossicità sugli organismi. Alcuni di essi sono: alchilfenoletossilato, idropropil beta ciclodestrine, sodio dodecilbenzene sulfonato, difenil ossido monoalchilato disolfonato e difenil ossido disolfonato dialchilato. Interessante in quanto meno problematico è l'utilizzo di surfatanti naturali come ad esempio gli acidi umici che a differenza dei surfatanti sintetici hanno la capacità di favorire l'attività microbica e nello stesso tempo di ridurre l'adsorbimento di contaminanti organici, come IPA o PCB, dai sedimenti.

Lo step successivo al lavaggio del sedimento marino è la degradazione degli inquinanti organici presenti nell'acqua di lavaggio mediante l'utilizzo di sistemi chimici ossidanti in grado di degradare completamente le molecole organiche in CO₂ ed H₂O o comunque di trasformare queste in molecole meno tossiche rispetto a quelle di partenza. La scelta di utilizzare un sistema chimico in sostituzione a quello biologico deriva dal fatto che la bioremediation è limitata da una corretta selezione dei microbi attivi, dall'utilizzo di condizioni appropriate per l'attività microbica, dalla presenza di inquinanti recalcitranti all'azione microbica e dalla formazione di metaboliti che possono essere più tossici delle molecole di partenza.

Sistemi chimici ossidanti generalmente utilizzati per la remediation di inquinanti organici sono l'ozono, il permanganato di potassio e il reagente di Fenton.

L'ozono gassoso può ossidare gli inquinanti direttamente o attraverso la formazione dell'idrossi radicale; la reazione di ossidazione è fortemente dipendente dal pH (il sistema richiede un pH acido) e procede a velocità estremamente elevate.

A causa della sua alta reattività e instabilità, l'ozono è prodotto in situ e questo rappresenta un limite nell'utilizzo di questo sistema ossidante.

Il permanganato di potassio rappresenta un sistema chimico più facile da maneggiare rispetto all'ozono ma la reazione di ossidazione risulta più lenta; inoltre il permanganato è relativamente più stabile e più persistente nel sottosuolo.

Il reagente di Fenton rappresenta un buon sistema chimico ossidante sia per la facilità con cui viene maneggiato sia per il suo basso costo. La reazione di ossidazione è estremamente veloce ed avviene ad opera del radicale ossidrilico che reagisce in maniera specifica con le molecole organiche ad una velocità che è al limite della diffusione. Il radicale ossidrilico è prodotto per reazione del Fe^{II} con H₂O₂ a pH acido o a pH neutro, qualora venga

utilizzato un chelante come l'EDTA, che, complessando il ferro, è in grado di mantenerlo in soluzione ed evitare la sua precipitazione come ferroossido.

L'EDTA è inoltre in grado di diminuire il potenziale chimico della coppia FeII/FeIII, favorendo l'ossidazione del FeII e quindi la formazione del radicale ossidrilico.

Il limite di tale metodo è nella specificità del radicale OH, che reagendo indifferentemente con qualsiasi molecola organica potrebbe non trovarsi in quantità sufficiente per poter degradare gli inquinanti organici di interesse. Per ovviare a ciò è necessario trovare le concentrazioni adatte di OH: in relazione al contenuto di materia organica presente nei sedimenti marini.

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

In questo paragrafo conclusivo riteniamo opportuno sintetizzare, attraverso brevi considerazioni, le più importanti conclusioni che è possibile trarre dalle analisi condotte sul dataset di geochimica acquisito per i sedimenti del porto di Napoli. Esse sono basate su un'integrazione di tutti i dati a disposizione, raccolti dal 2001 ad oggi dall'Istituto per l'Ambiente marino Costiero del CNR di Napoli.

I) Metalli pesanti:

- a. In riferimento ai valori soglia proposti in Tab.B del D.M. 471/99, la stragrande maggioranza (più del 95%) dei campioni analizzati mostrano valori di concentrazione dei metalli pesanti analizzati inferiori a quelli proposti.
- b. In riferimento ai valori soglia proposti dall'ICRAM (2005) per le aree fortemente antropizzate, con particolare riferimento ai siti di bonifica di interesse nazionale della regione Campania (all'interno dei quali rientra il Porto di Napoli), le concentrazioni di quasi tutti i metalli risultano inferiori per tutti i livelli sedimentari investigati. Solo il Hg e il Ni mostrano valori medi spesso più elevati rispetto a quelli proposti da ICRAM (2005).
- c. E' chiaramente evidente un profilo di decrescita nei valori di distribuzione di tutti i metalli pesanti con la profondità dei livelli sedimentari investigati, che suggerisce un incremento nei processi di inquinamento nei tempi più recenti.
- d. I fattori di arricchimento, calcolati rispetto a valori di concentrazione media mondiale, mostrano valori compresi tra 1 (per metalli più legati ad un contributo naturale come Cr, Cu, Ni e V), 3 e 4 per Zn e Cd, rispettivamente, con un massimo di circa 17 per Hg.
- e. L'analisi condotta su un numero ristretto di campioni (seppur rappresentativo di tutta l'area e dei diversi livelli di profondità investigati), mostra che i valori di concentrazione del Cromo esavalente sono sempre inferiori a quello riportato in Tab. B del D.M. 471/99. Una correlazione diretta tra bassi valori di Eh e bassi valori di Cr^{VI} è inoltre verificata per tutta l'area investigata, suggerendo che proprio la forte riduzione dei sedimenti consente una remediation naturale da possibile inquinamento da Cr esavalente nel sistema considerato.

- f. Non è verificata una correlazione tra metalli pesanti e parametri granulometrici. Tale risultato suggerisce che all'interno del Porto di Napoli il contributo antropico alla distribuzione della maggior parte dei metalli pesanti analizzati è preponderante rispetto a quello naturale.
- g. Sulla base di una serie di esperimenti condotti tramite Estrazione Sequenziale (SEP) da campioni rappresentativi dell'area investigata, soltanto Cd e Zn (e in parte anche il Ni) sono facilmente *scambiabili*, e con piccole variazioni di Eh e pH del sistema sedimentario, probabilmente trasferibili nella colonna d'acqua e nel sistema trofico. Tale risultato acquisisce particolare enfasi in relazione al Cd che mostra valori di concentrazione elevati nei sedimenti investigati. Tutti gli altri elementi sembrano più legati a fasi silicatiche che difficilmente possono rilasciare tali elementi nell'ambiente.

II) Composti organici:

- a. Tra i composti organici, gli idrocarburi pesanti (C>12) sono molto abbondanti soprattutto nei due livelli specifici investigati. In questi sedimenti, i valori di concentrazione di tali composti a volte superano i valori soglia (750 mg/kg) previsti dalla Tab. B del D.M. 471/99. Tale risultato suggerisce una forte componente di inquinamento attribuibile al traffico marittimo e al possibile scarico di petroli all'interno dell'area del Porto.
- b. I valori di concentrazione di IPA e PCB sono ridotti. Soltanto per circa il 20% dei campioni analizzati, la sommatoria degli IPA supera i valori soglia (4 mg/kg) previsti da ICRAM 2005 e solo in pochi casi essi superano i valori previsti dalla Tab. B del D.M. 471/99.
- c. I valori di concentrazione di Clorofenoli e Clorobenzeni sono prossimi allo zero, mentre Diossine, Furani e Pesticidi sono generalmente al di sotto dei valori di soglia previsti da ICRAM 2005 e sempre al di sotto dei valori riportati in Tab. 471/99.
- d. Seppur non direttamente attribuibili a nessuna delle famiglie di composti organici sopra citati, le analisi condotte su fosfati e cianuri suggeriscono un limitato inquinamento da parte di questi inquinanti nell'area del Porto di Napoli.

III) I valori di concentrazione di tutti i microinquinanti organici ed inorganici analizzati mostrano un regolare pattern di decrescita dai primi due livelli di

profondità verso il fondo delle carote studiate, suggerendo un incremento nei processi antropici nel periodo più recente.

- IV) Le modalità di input antropico nel tempo risultano invece invariate, sulla base delle analisi relative alla distribuzione delle coppie isomeriche degli IPA e delle relazioni tra metalli pesanti.
- V) Le coppie isomeriche degli IPA mostrano una forte componente di inquinamento da processi di combustione a medio-bassa temperatura (traffico veicolare, combustione di petroli, etc.) e raramente una componente di impatto industriale legata a pirolisi di materia organica ad alta temperatura. L'assenza di correlazione con le diverse classi granulometriche che costituiscono il sedimento e con la distribuzione della materia organica totale (TOC) suggerisce un processo di trasporto eolico (fuliggine), più che di tipo fluviale.
- VI) Dalle indagini statistiche effettuate (matrici di correlazione, Analisi delle Componenti Principali) non sembrano essere presenti relazioni dirette tra distribuzione granulometrica e microinquinanti in nessuno dei livelli sedimentari investigati. Dalla diretta osservazione delle mappe di distribuzione dei metalli pesanti e della distribuzione granulometrica dei campioni appare comunque una buona relazione tra materiale più fine ed alte concentrazioni di elementi in tracce nella zona antistante il molo Martello, per tutti i livelli di profondità investigati. Dal punto di vista generale, comunque, tale diretta relazione non è verificabile e i valori di concentrazione dei metalli pesanti sono piuttosto da legare ad effetti puntuali di input antropico di diverso tipo (industriale, legato all'attività marittima, etc.).
- VII) Lo stato chimico-fisico dei sedimenti, caratterizzato da condizioni generalmente riducenti, rappresenta certamente un elemento che porta a considerare con attenzione il loro valore di pericolosità. I valori di Eh generalmente molto ridotti rappresentano un potenziale elevato per la rimobilizzazione dei metalli pesanti dal sedimento alla colonna d'acqua. Questo, a sua volta, potrebbe rappresentare un potenziale pericolo per la distribuzione del sistema idrologico della limitrofa falda idrica.
- VIII) Le indagini condotte tramite estrazioni sequenziali di metalli pesanti sui sedimenti mostrano che solamente Cd, Zn, e in minima parte anche il Ni, sono più facilmente rimobilizzati dall'interfaccia sedimento acqua e trasferibili quindi alla zona del boundary-layer. Gli altri elementi investigati sembrano più che

altro legati alla fase silicatica (argille e silicati), e quindi più difficilmente trasferibili alla colonna d'acqua a seguito di variazioni anche repentine e sostanziali dei parametri chimico-fisici del sistema considerato.

- IX) I dati sulla distribuzione di amianto nei sedimenti superficiali investigati mostrano una totale assenza di fibre.
- X) Le considerazioni sopra riportate sono frutto di una valutazione di insieme di tutta l'area investigata. È comunque da sottolineare la forte componente anisotropica nella distribuzione dei microinquinanti nell'area investigata con una maggiore componente di inquinamento localizzata nelle darsene più occidentali del porto stesso. In particolare, è da segnalare la presenza di diversi *hot spots* di tutti i microinquinanti analizzati e presenti in tutti i livelli di profondità dei sedimenti investigati. Tali valori anomali di concentrazione dei diversi microinquinanti testimoniano sia una componente puntuale delle sorgenti di inquinamento che processi continui di rimobilizzazione dei sedimenti a causa delle attività navali ed industriali presenti nel Porto stesso.
- XI) Le possibili fonti di inquinamento verificato nei sedimenti del Porto di Napoli sono da attribuirsi a:
- a. traffico marittimo che insiste nell'area in studio (come testimoniato dagli elevati valori di concentrazione di C>12 e V);
 - b. processi di pirolisi industriale a bassa temperatura (come testimoniato dai pattern di distribuzione di IPA, Diossine e Furani);
 - c. traffico veicolare proprio della città di Napoli (come testimoniato dai valori di concentrazione di C<12, IPA e loro pattern di distribuzione, Pb e altri metalli pesanti);
 - d. processi di lavorazione legati ai cantieri navali e alle attività marittime che insorgono sull'area in studio (almeno per quello che riguarda la distribuzione dei metalli pesanti come Cd, Hg, Zn, Pb e Sn);
 - e. discarica di materiale di origine organica in corrispondenza degli scarichi fognari distribuiti lungo tutta la lunghezza del Porto di Napoli (almeno per quello che riguarda i valori di concentrazione di fosfati e cianuri)
 - f. sebbene non di origine antropica, l'elevata concentrazione di alcuni metalli pesanti (As in particolare) è da attribuirsi alla possibile risalita di flussi idrotermali che al contatto con l'acqua di mare al fondo vengono precipitati in forma di solfati.

- XII) Sulla base di una serie di esperimenti condotti su alcuni sedimenti campione, si ritiene che sia possibile decontaminare i sedimenti studiati con tecniche di remediation chimica, fisica e/o elettrochimica. Una più approfondita indagine potrebbe permettere di verificare tale ipotesi e di proporre quindi una metodologia di recupero ambientale del sistema analizzato *in situ*.
- XIII) Infine, per verificare il potenziale effetto negativo dei diversi microinquinanti sulla colonna d'acqua, sul sistema idrologico che insiste sulla città di Napoli e sul sistema trofico presente nella zona del porto, sarebbero necessarie ulteriori indagini che permettano di investigare i valori di concentrazione dei vari microinquinanti nei diversi comparti sopra indicati.

RINGRAZIAMENTI

Questo complesso lavoro di ricerca è stato frutto di un costruttivo rapporto di fiducia tra due Enti Pubblici napoletani quali l’Autorità Portuale e l’Istituto CNR IAMC.

In tale spirito sono state superate difficoltà tecniche, amministrative e di organizzazione generale che ha consentito risultati positivi nei tempi ristretti richiesti dalla programmazione.

A tale risultato hanno contribuito con spirito di fattiva collaborazione: la Capitaneria di Porto, gli uomini della Guardia di Finanza e dell’Arma dei Carabinieri, il personale delle altre organizzazioni presenti all’interno della “comunità” del Porto di Napoli.

L’elenco dei ringraziamenti individuali potrebbe essere lunghissimo e senza dubbio con qualche ingiusta omissione.

Si vuole qui, in rappresentanza di tutti sinceramente ringraziare:

per l’Autorità Portuale: **il Presidente** Senatore Francesco Nerli,
 il Segretario Generale Dott. Pietro Capogreco,
 l’Area Tecnica nelle persone dell’Ing. Pasquale Cascone,
 l’Ing. Alberto Bracci, l’Ing. Francesco Iannone e il
 Dott.Rinaldini;

per la Capitaneria di Porto: **il Comandante della Sezione Tecnica** C.V. Raffaele Vezzi,
 il Capo Carlo Sasso;

i colleghi dell’ICRAM: Dott. Massimo Gabellini,
 Dott.ssa Antonella Ausili
 Dott.ssa Elena Romano;

l’Ing. Giuseppe Golia e l’Ing. Carlo D’Abaco;
le Società Tecno.In, Teknomar, Miar Sub, Sargenavi,.

BIBLIOGRAFIA

Vengono di seguito riportati i più importanti riferimenti bibliografici necessari per l'interpretazione dei risultati proposti in questo lavoro di ricerca.

- Adamo, P., Arienzo, M., Imperato, M., Naimo, D., Nardi, G., Stanzione, D., 2005. Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port. *Chemosphere*, 61, 800–809.
- AGIP. Temperature sotterranee. Inventario dei dati raccolti dall'Agip durante la ricerca e la produzione di idrocarburi in Italia. Agip, Milano, 1977, 1390 pp.
- Ahlborg, U., Becking, G. C., Birnbaum, L. S., Brouwer, A., Derks, H. J. G. M., Feeley, M., Golor, G., Hanberg, A., Larsen, J. C., Liem, A. K. D., Safe, S. H., Schlatter, C., Wærn, F., Younes, M., and Yrjänheikki, E., 1994. Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs. *Chemosphere*, 28, 1049-1067.
- Alberico I., Chiazzo S., Dal Piaz S., Lirer L., Petrosino P., Scandone R., (2004). Volcanic risk and evolution of the Territorial system in the active volcanic areas of Campania. *EGU-Geophys Res. Abstr.* 6: 02728.
- Alberico I., Lirer L., Petrosino P., Zeni G., (2001). Geologia e geomorfologia dell'area urbana di Napoli. In: *Geitalia 2001 - Terzo Forum Italiano di Scienze Della Terra*, 5-8 settembre 2001, Atti del Convegno, pag.359-360.
- Alberico, I., Petrosino P., Zeni G., D'Andrea F. & Lirer L. (2005) - GEOCITY: a drill-hole database as a tool to assess geological hazard in Napoli urban area. *Environ. Geol.* 47:751-762.
- Alessio M., Bella F., Improta S., Belluomini G., Cortesi C., Turi B., (1973). University of Rome. Carbon-14 dates. *Radiocarbon* 15: 165-178.
- Alve, E., 1995. Benthic foraminiferal response to estuarine pollution: a review. *Journal of Foraminiferal Research*, 25, 190-203.
- Amirante R., Bruni F., Santangelo M.R., (1993). Il Porto ed. Electa Napoli Editrice.
- Argnani A, Bortoluzzi G, Bozzani A, Canepa A, Ligi M, Palombo V, Serracca P and Trincardi F. Sedimentary dynamics on the Eastern Tyrrhenian Margin: preliminary report. *Giornale di geologia* 1989; 51: 165-178.
- Armstrong M. *Basic Linear Geostatistics*, Springer, 1998, 160 pp.
- Ashley, J.T.F., Baker, J.E., 1999. Hydrophobic organic contaminants in surficial sediments of Baltimore Harbour: inventories and sources. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18, 838–849.
- Ballantyne JM, Moore JN. Arsenic geochemistry in geothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1988; 52 475–
- Barahona E, Huertas F, Pozzuoli A, Linares J. Mineralogia e genesi dei sedimenti della provincia di Granata (Spagna). *Mineral. Petrogr. Acta* 1982; 26: 61-90.
- Bartole R, Savelli C, Tramontana M, Wezel FC. Structural and sedimentary features in the Tyrrhenian margin off Campania, Southern Italy. *Marine Geology* 1984; 55: 163-180.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 765-776.
- Beller, H.R., Simoneit, B.R.T., 1986. Polychlorinated biphenyls and hydrocarbons. Distribution among bound and unbound lipid fractions of estuarine sediments. In Sohn M.L. (Ed.) *Organic marine geochemistry*, A.C.-S. Washington DC, pp. 198-213.
- Bellucci F. (1994). Nuove conoscenze stratigrafiche sui depositi vulcanici del sottosuolo del settore meridionale della Piana Campana. *Boll. Soc. Geol. It.*, 113: 395-420.

- Bellucci F. 1994. Nuove conoscenze stratigrafiche sui depositi vulcanici del sottosuolo del settore meridionale della Piana Campana. *Boll. Soc. Geol. It.*, 113: 395-420.
- Bence, A.E., Kvenvolden, K.A., Kennicut, M.C., 1996 II. Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill—a review. *Organic Geochemistry*, 24, 7–42.
- Benlahcen, K.T., Chaoui, A., Budzinski, H., Bellocq, J., Garrigues, Ph., 1997. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean Coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 34, 298–305.
- Bergamin, L., Romano, E., Gabellini, M., Ausili, A., Carboni, M., G., 2003. Chemical-physical and ecological characteristics in the environmental project of a polluted coastal area: Bagnoli case study. *Mediterranean Marine Science*, 4/2, 5-20.
- BGS (British Geological Survey). North East England, Regional Geochemical Atlas Series. Keyworth, Nottingham, 1997.
- BGS (British Geological Survey). Regional Geochemical Atlas Series. Great. Glen. British Geological Survey, Keyworth, 1987.
- BGS (British Geological Survey). Regional Geochemical Atlas Series. Argyll. British Geological Survey, Keyworth, 1990.
- BGS (British Geological Survey). Regional Geochemical Atlas Series. East Grampians. British Geological Survey, Keyworth, 1991.
- BGS (British Geological Survey). Regional Geochemical Atlas Series. Lake District. British Geological Survey, Keyworth, 1992.
- Bodis D, Rapant S. Geochemical Atlas of The Slovak Republic. Ministry of Environment of Slovak Republic. Geological Survey of Slovak Republic, 1999
- Boehm, P.D., Dougals, G.S., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J., Page, D.S., Bence, A.E., 1998b. Application of petroleum hydrocarbon chemical fingerprinting and allocation techniques after the Exxon Valdez Oil spill. *Marine Pollution Bulletin*, 34, 599–613.
- Boehm, P.D., Page, D.S., Gilfillan, E.S., Bence, E.A., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J., 1998a. Study of the fates and effects of the Exxon Valdez Oil Spill on benthic sediments in two bays in Prince William Sound, Alaska. Study design, chemistry, and source fingerprinting. *Environmental Science and Technology*, 32, 567–576.
- Boltovskoy, E., Scott, D.B, Medioli F.S., 1991. Morphological variations of benthic foraminiferal tests in response to changes in ecological parameters: a review. *Journal of Paleontology*, 65(2), 175-185.
- Bolviken B, Bergströ J, Bjorklund A, Kontio M, Lehmuspelto P, Lindholm T, Magnusson J, Ottesen RT, Steenfelt A, Volden T. Geochemical Atlas of Northern Fennoscandia. Scale 1:4,00,000. Geol. Surveys of Finland, Norway and Sweden, 1986.
- Brancaccio L, Cinque A, Belluomini G, Branca M, Delitalia L. Isoleucine epimerization dating and tectonic significance of upper Pleistocene sea-level feature of the Sele Plain (Southern Italy). *Z. Geomorphol. N.F. Suppl.* 1986; 62: 159-166.
- Brownawell, B., Farrington, J., 1986. Biogeochemistry of PCBs interstitial waters of a coastal marine sediment. *Geochimica Cosmochimica acta*, 50, 157-169.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Pierard, C., Garrigues, P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, 58, 85–97.
- Burgess, T.M., Webster, R., 1980. Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties: II Block Kriging. *Journal of Soil Science*, 31, 333-341.
- Burns, W.A., Mankiewicz, P.J., Bence, A.E., Page, D.S., Parker, K., 1997. A least squares method for allocating sediment hydrocarbons to multiple sources. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16, 1119–1131.
- Bush, B., Shane, L.A., Wahlen, M., Brown, M.P., 1987. Sedimentation of 74 PCB congeners in the Upper Hudson River. *Chemosphere*, 16, 733-744.

- Carlone, C., Critto, A., Marcomini, A., Nathanail, P., 2001. Risk based characterisation of contaminated industrial site using multivariate and geostatistical tools. *Environmental Pollution*, 111, 417-427.
- Cheng Q, Agteberg FP, Ballantyne SB. The separation of geochemical anomalies from background by fractal method. *J. Geochem. Explor.* 1994; 51: 109-130.
- Cheng Q, Agtemberg FP, Bonham-Carter GF. A spatial analysis method for geochemical anomaly separation. *J. Geochem. Explor.* 1996; 56: 183-195.
- Cheng Q, Bonham-Carter GF, Raines GL. GeoDAS: A new GIS system for spatial analysis of geochemical data sets for mineral exploration and environmental assessment. The 20th Intern. Geochem. Explor. Symposium (IGES). Santiago de Chile, 6/5-10/5, 2001; 42-43.
- Cheng Q, Xu Y, Grunsky E. Integrated spatial and spectrum analysis for geochemical anomaly separation. In: Lippard SJ, Naess A, Sinding-Larsen R (eds). *Proceeding of the International Association for Mathematical Geology Meeting*, Trondheim, Norway, 1999; 1: 87-92.
- Cheng Q, Xu Y, Grunsky E. Integrated spatial and spectrum method for geochemical anomaly separation. *Natural Resources Research* 2000; 9: 43-56.
- Cheng Q. Multifractal modeling and spatial analysis with GIS: Gold potential estimation in the Mitchell-Sulphurets area. Northwestern British Columbia. Unpublished Phd thesis. University of Ottawa, Ottawa, 1994, 268 pp.
- Coccioni R., 2000. Benthic foraminifera as bioindicators of heavy metal pollution. A case study from the Goro Lagoon (Italy). *Environmental Micropaleontology*, 15, 71-103.
- Connel, D.W., Hawker, D.W., Warne, M.J., Vowles, P.P., 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In: McCombs, K., Starkweather, A.W., (Ed.), *Introduction into environmental chemistry*. Boca Raton, FL, CRC Press LLC, 205 –217.
- Conney, A.H., 1982. Induction of microsomal enzymes by foreign chemicals and carcinogenesis by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Research*, 42, 4875 –4917.
- Covelli S, Fontolan G. Baseline Geochemical mapping of Sardinia. *J. Geochem. Explor.* 1997; 60: 77-90.
- Cressie N., 1993. *Statistics for Spatial Data*. Revised ed. John Wiley and Sons, New York. 900p.
- Cubbage, J., Batts, D., Briedenbach, S., 1997. Creation and analysis of freshwater sediment quality values in Washington State. Olympia WA, USA: Environmental Investigations and Laboratory Services Program, Washington Department of Ecology.
- Darnley AG, Bjorklund A, Bolkiven B, Gustavsson N, Koval PV, Plant JA, Steenfelt A, Tauchid M, Xie X. A global geochemical database for environmental and resource management. Recommendation for international geochemical mapping. Final Report of IGCP Project 259, Earth Sciences 19, UNESCO, Paris, 1995.
- Darnley AG. Global geochemical mapping and its implementation in the Asia-Pacific region. *Applied Geochemistry* 2001; 16: 1309-1321.
- Darnley AG. International geochemical mapping and the environment. *J. Geochem. Explor.* 1991; 41: 81-83.
- Darnley AG. International Geochemical Mapping: a new global project. *J. Geochem. Explor.* 1990; 39: 1-13.
- De Riso R. e Lirer L. (1998). Indagini sullo stato del sottosuolo quadro organico degli interventi. Rapporto Aprile 2000 Ufficio Sottosuolo del Comune di Napoli.
- De Riso R. e Lirer L. 1998. Indagini sullo stato del sottosuolo quadro organico degli interventi. Rapporto Aprile 2000 Ufficio Sottosuolo del Comune di Napoli.

- De Vivo B, Belkin HE, Barbieri M, Chelini W, Lattanzi P, Lima A, Tolomeo L. The Campi Flegrei (Italy) geothermal system: a fluid inclusion study of the Mofete and San Vito fields. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 1989; 36: 303–326.
- De Vivo B, Boni M, Costabile S. Formational anomalies versus minimum pollution: geochemical risk maps of Sardinia, Italy. *J. Geochem. Explor.* 1998a; 64: 321-337.
- De Vivo B, Boni M, Marcello A, Di Bonito M, Russo A. Baseline geochemical mapping of Sardinia (Italy), *J. Geochem. Explor.* 1997; 60: 77-90.
- De Vivo B, Boni M, Marcello A, Di Bonito M, Russo A. Environmental geochemistry at global scale. *Applied Geochemistry* 2001; 16: 1291-1308.
- De Vivo B, Lima A, Albanese S, Cicchella D. Atlante di Geochimica-ambientale della regione Campania. Di Frede (ed.), 2003, 2144 pp.
- De Vivo B, Riccobono F, Esabatini G (edts.). Cartografia geochimica ambientale. Primi esempi di applicazione: Calabria, Peloritani, Sardegna e Toscana meridionale. Monografia memorie descrittive della carta geologica d'Italia. Servizio Geologico Nazionale, LV, 1998b, 144 pp.
- De Vivo B, Rolandi G (edts). Mount Vesuvius and volcanism of the Campanian plain. *Mineralogy and petrology* 2001; 73, 233 pp.
- De Vivo, B., Belkin, H.E., Barbieri, M., Chelini, W., Lattanzi, P., Lima, A., Tolomeo, L., 1989. The Campi Flegrei (Italy) geothermal system: a fluid inclusion study of Mofete and San Vito fields. *Journal Volcanology and Geothermal Research*, 36, 303-326.
- Debenay, J.-P., Guillou, J.J., Redois, F., Gelsin, E., 2000. Distribution trends of foraminiferal assemblages in paralic environments: a base for using foraminifera as early warning indicators of anthropic stress. In: Martin R. (Ed.), *Environmental Micropaleontology*. Plenum Publishing Corporation, New York, 39-67.
- Debenay, J.-P., Tsakiridis, E., Soulard, R., Grossel, H., 2001. Factors determining the distribution of foraminiferal assemblages in Port Joinville Harbor (Ile d'Yeu, France): the influence of pollution. *Marine Micropaleontology*, 43, 75-118.
- Deino AL., Orsi G., de Vita S., Piochi M., (2004). The age of the Neapolitan Yellow Tuff caldera-forming eruption (Campi Flegrei caldera-Italy) assessed by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating method. *J. Volcanol. Geoth. Res.* 133 (1/4): 157-170.
- Dobermann, A., Goovaerts, P., Neue, H.U., 1997. Scale-dependent correlations among soil properties in two tropical lowland rice fields. *Soil Science Society American Journal*, 61, 1483-1496.
- du Châtelet, E.A., Debenay, J.-P., Soulard, R., 2004. Foraminiferal proxies for pollution monitoring in moderately polluted harbors. *Environmental Pollution*, 127, 27-40.
- Evers, E.H.G., Laane, R.W.P.M., Groeneveld, G.J.J., Olie, K., 1996. Levels, temporal trends and risk of dioxins and related compounds in the Dutch aquatic environment. *Organohalogen Compounds*. 28, 117-122.
- Federico C., Aiuppa, A., Allard, P., Bellomo, S., Michel, A., Parello, F., Valenza, M., 2002. Magmatic gas-water interactions at Vesuvius volcano: major, minor and trace element composition of the volcanic aquifer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 963-981.
- Feo, M. L., Salvagio Manta, D., Marsella, E., Sprovieri, M., Sammartino, S., Ferraro, L., Saggiomo, V., 2005. Mapping of organic compounds and heavy metals in the marine sediments of the campania coastal environment (central Italy). The 32nd International Geological Congress (32IGC) will be held from August 20 to 28, 2004 in Florence, Italy, pag.629.
- Ferguson C, Darmendrail D, Frier K, Jensen BK, Jensen J, Kasamas H, Urzelai A, Vegter J. Risk Assessment for Contaminated Sites in Europe, Vol. 1, Scientific Basis. LQM Press, Nottingham, UK. Plant, J.A., Hale, M., 1995. Handbook of Exploration Geochemistry, Vol. 6. Drainage Geochemistry. Elsevier, Amsterdam. Royal Commission on

- environmental pollution, 1996. 19th Report sustainable use of soil, HMSO, London, 1998.
- Ferraro L, Pescatore T, Russo B, Senatore MR, Secchione C, Coppa MG, Di Tuoro A. Studi di geologia marine del margine tirrenico: la piattaforma continentale tra Punta Licosa e Capo Palinuro (Tirreno Meridionale). *Bollettino Società Geologica Italiana* 1997; 116: 473-485.
- Fox, M.E., Roper, D.S., Thrush, S.F., 1988. Organochlorine contaminants in surficial sediments of Manukav Harbour, New Zealand, *Marine Pollution Bulletin*, 19, 333-336.
- Frignani, M., Bellucci L.G., Carraro, C., Raccanelli, S., 2001. Polychlorinated biphenyls in sediments of the Venice Lagoon. *Chemosphere*, 43, 567-575.
- Ghisetti F, Vezzani L. Contribution of structural analysis to understanding the geodynamic evolution of the Calabrian Arc (Southern Italy). *Journal of Structural Geology* 1981; 3: 371-381.
- Gogou, A., Stratigakis, N., Kanakidou, M., Stephanou, E.G., 1996. Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry*, 25, 79–96.
- Goldberg S. Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminium and iron oxide minerals. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 1986; 50: 1154–1157.
- Goyette, D., Brooks, K.M., 1998. Creosote evaluation: phase II. Sooke Basin study—baseline to 535 days post construction, 1995–1996, Environment Canada, North Vancouver, BC. 484 pp.
- Gringarten, E., Deutsch, C.V., 2001. Teacher's aide: variogram interpretation and modelling. *Mathematical Geology*, 33(4), 507-534.
- Gschwend, P.M., Hites, R.A., 1981. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the north eastern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 2359–2367.
- Guzzella, L., De Paolis, A., 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment of the Adriatic sea. *Marine Pollution Bulletin*, 28, 159– 165.
- Heinrich CA, Eadington PE. Thermodynamic predictions of the hydrothermal chemistry of arsenic, and their significance for the paragenetic sequence of some cassirite–arsenopyrite-base metal sulphide deposits. *Econ. Geol.* 1986; 81
- Hoffman, E.J., Mills, G.L., Latimer, J.S., Quinn, J.G., 1984. Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters. *Environmental Science and Technology*, 18, 580–587.
- Holland, P.T., Hickey, C.W., Roper, D.S., Trower, T.M., 1993. Variability of organic contaminants in inter-tidal sandflat sediments from Manukau Harbours, New Zealand. *Archives of Environmental and Contamination Toxicology*, 25, 456–463.
- Hong, H., Xu, L., Zhang, L., Chen, J.C., Wong, Y.S., Wan, T.S.M., 1995. Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen and Victoria Harbours. *Marine Pollution Bulletin*, 31, 229–236.
- Horwarth RJ, Thornton I. Regional geochemical mapping and its application to environment studies. In: Thornton I. (ed.), *Applied Environmental Geochemistry*. Academic Press, London, 1983, pp. 41-73.
- IARC. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Overall evaluation of carcinogenicity: an updating of IAPC monographs, vol.1 –42, suppl.7. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 1987.
- Imperato, M., Adamo, P., Naimo, D., Arienzo, M., Stanzione, D., and Violante, P., 2003. Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environmental Pollution*, 124, 247–256.
- Ingersoll, C.G., Dillon, T., Biddinger, R.G., (Ed.), 1997. Ecological risk assessments of contaminated sediment. Pensacola FL, USA: SETAC, 389 pp.

- Ippolito F, Ortolani F, Russo M. Struttura marginale tirrenica dell'Appennino campano: reinterpretazione di dati di antiche ricerche di idrocarburi. *Memorie Società Geologica Italiana* 1973; 12: 227-250.
- Isaaks EH, Srivastava RM. *An Introduction to Applied Geostatistics*, Oxford University Press, 1989, 562 pp.
- Japenga, J., Wagenaar, W.J., Smedes, F., Salomons, W., 1987. A new rapid clean-up procedure for the simultaneous determination of different groups of organic micropollutants in sediments: application in two European estuarine sediment studies. *Environmental Technology letters*, 8, 9-20.
- Järnberg, U., Asplund, L., de Wit, C., Grafstrom, A.K., Haglund, P., Jansson, B., Laxen, K., Strandel, M., Olson, M., Jonsson, B., 1993. Polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in Swedish sediments and biota: levels, patterns, and time trends. *Environmental Science and Technology*, 27, 1364-1374.
- Johnson, A.C., Larsen, P.F., Gadbois, D.F., Humason, A.W., 1985. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surficial sediments of Phenobscot Bay (Maine, USA) in relation to possible sources and to other sites worldwide. *Marine Pollution Bulletin*, 15, 1-16.
- Kang, Y., Sheng, G., Fu, J., Mai, B., Zhang, G., Lin, Z., Min, Y., 2000. Polychlorinated biphenyls in surface sediments from Pearl River Delta and Macau. *Marine Pollution Bulletin*, 40, 794-797.
- Kastens K, Mascle J, Auroux C, Bonatti E, Broglia C, Channel J, Curzi P, Emeis K, Glacon G, Hasegawa S, Hieke W, Mascle R, Sartori R, Sprovieri R, Torii M. ODP Leg 107 in the Tyrrhenian Sea: Insights into passive margin and back-arc basin evolution. *Geological Society of America Bulletin* 1988; 100: 1140-1156.
- Kennicutt, M.C., Comet, P.A., 1992. Resolution of sediment hydrocarbon sources: multiparameter approaches. In: Whelan, J.K., Farrington, J.W., (Ed.). *Organic matter: productivity, accumulation, and preservation in recent and ancient sediments*. New York: Columbia University Press, 308-338.
- Kersten, M., 2002. Speciation of trace metals in sediments. In: Ure, A.M., Davidson, C.M., (Eds.). *Chemical Speciation in the Environment*. Blackwell Science, Oxford, 301-321.
- Kim, G.B., Maruya, K.A., Lee, R.F., Lee, J.H., Koh, C.H., Tanabe, S., 1999. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 38, 7-15.
- Kramer, K.J.M., Botterweg, J., 1991. Aquatic biological early warning systems: an overview. In: Jeffrey, D.W., Mudden, B. (Eds.), *Bioindicators and environmental management*. Academic Press, London, 95-126.
- Lake, J.L., Norwood, C., Dimock, C., Bowen, R., 1979. Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1847-1854.
- Law, R.J., 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)—problems and progress in sampling, analysis and interpretation. *Marine Pollution Bulletin*, 29, 235-241.
- Lee, K.T., Tanabe, S., Koh, C.H., 2001. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea. *Environmental Pollution*, 114, 207-213.
- Ligero, R.A., Barbera, M., Casas-Ruiz, M., Sales, D., Lopez-Aguayo, F., 2002. Dating of marine sediments and time evolution of heavy metal concentration in the Bay of Cadiz, Spain. *Environmental Pollution*, 118, 97-108.
- Lindsay, W.L., 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, New York, 449 pp.
- Loebelich, A.R., Tappan, H., 1988. *Foraminiferal Genera and their Classification*. Vol. 2 Van Nostrand Reinhold, New York, 970 pp.

- Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19, 81-97.
- Loring, D.H., Næs, K., Dahle, S., Matishov, G.G., Illin, G., 1995. Arsenic, trace metals, and organic micro contaminants in sediments from the Pechora Sea, Russia. *Marine Geology*, 128, 153–67.
- MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T., 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archive of Environmental Contamination and Toxicology*, 39, 20–31.
- Martin, J.M., Meybeck, M. Elemental Mass-Balance of Material Carried by Major World Rivers. *Marine Chemistry* 1979; 7: 173-206.
- McCready, S., Slee, D.J., Birch, G.F., Taylor, S.E., 2000. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney Harbour, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 40, 999– 1006.
- McGrath, D., Zhang, C., Carton, O.T., 2004. Geostatistical analysis and hazard assessment on soil lead in Silvermines area, Ireland. *Environmental Pollution* 127, 239-248.
- Milia A., Giordano F., Nardi G., (1998). Stratigraphic and structural evolution of the Naples Harbour in the last 12 ka. *Giornale di Geologia* 60, pp. 13
- Mitasova, H., Mitas, L., 1993. Interpolation by regularized spline tension: I Theory and implementation. *Mathematical Geology* 25, 641-655
- Neff, J. M., 1979. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment, Sources, Fates, and Biological Effects. Applied Science: London.
- Nimick DA, Moore JN, Dalby CE, Savka MW. The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri Northwestern british columbio. Unpublished pi University of Ottawa, Ottawa, 1998, 268 pp.
- Nishigima, F.N., Weber, R.R., Bicego, M.C., 2001. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananea, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 42, 1064–1072.
- Ortolani F Torre M. Guida all'escursione dell'area interessata dal terremoto del 23.11.1980. *Rendiconti Società Geologica Italiana* 1981; 4: 173-214.
- Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S., Bence, E.A., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J., 1999. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity: a case study in Prince William sound, Alaska. *Marine Pollution Bulletin*, 38, 247– 260.
- Pereira, W.E., Hostettler, F.D., Rapp, J.B., 1996. Distributions and fate of chlorinated pesticides, biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments along a contamination gradient from a point-source in San Francisco Bay, California. *Marine Environmental Research*, 41, 299–314.
- Persaud, D., Jaagumagi, R., Hayton, A., 1993. Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario. Toronto ON, Canada: Water Resources Branch, Ontario Ministry of the Environment, 27 pp.
- Peters, C.A., Knightes, C.D., Brown, D.G., 1999. Long-term composition dynamics of PAH-containing NAPLs and implications for risk assessment. *Environmental Science and Technology*, 33, 4499 –4507.
- Pettersen, H., Näf, C., Broman, D., 1997. Impact of PAH Outlets from an Oil Refinery on the receiving Water Area—sediment trap fluxes and multivariate statistical analysis. *Marine Pollution Bulletin*, 34, 85–95.
- Piano Stralcio per l'Assetto Idrogeologico. Autorità di Bacino Nord-Occidentale della Campania 2002.
- Plant J, Smith D, Smith B, Williams L, Karger M, Sandomirsky S. Multidimensional statistical technique for detection of low contrast geochemical anomalies. *J. Geochem. Explor.* 2001; 72: 47-58.

- Pohl P., Hydride generation – recent advances in atomic emission spectrometry. *Tr. Anal. Chem.* 2004; 23: 87-101.
- Readman, J.W., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.P., Catinni, C., Mee, L.D., 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 48–62.
- Reis AP, Sousa AJ, Ferreira da Silva E, Patina C, Fonseca EC. Combining multiple correspondence analysis with factorial kriging analysis for geochemical mapping of the gold-silver deposit at Marrancos (Portugal). *Applied Geochemistry* 2004; 19: 623-631.
- Resing, J.M., 1960. Foraminiferal ecology around ocean outfalls off southern California. In: Person, E. (Ed.), *Disposal in the marine Environment*. Pergamon Press, London, 104-121.
- Rolandi G., Maraffi S., Petrosino P., Lirer L., (1993). The Ottaviano eruption of Somma-Vesuvio (8000 y B.P.): a magmatic fall and flow-forming eruption. *J. Volcanol. Geoth. Res.* 58: 43-65.
- Rose AW, Hawkes JE, Webb JS. *Geochemistry in Mineral Exploration* (2nd Ed. of the book by Hawkes JE and Webb JS, 1962). Academic Press, London and New York, 1979, 657 pp.
- Rosenbaum M, Soderstrom M. *Geostatistics as an Aid to Mapping*, 1996. (also available at: <http://gis.esri.com/library>)
- Russo F. I sedimenti quaternari della Piana del Sele, studio geologico e geomorfologico. PhD. Thesis, University Federico II, Naples, 1990, 168 pp.
- S. Sciarelli, D. Maggioni e P. Stampacchia (1982). *L'industria in Campania all'inizio degli anni ottanta* Federazione Regionale degli Industriali della Campania.
- Safe, S., 1990. Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related compounds: Environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs). *Critical Reviews in Toxicology.*, 21, 51–88.
- Salminen R, Tarvainen T, Demetriades A, Duris M, Fordyce FM, Gregorauskiene V, Kahelin H, Kivisilla J, Klaver G, Klein H, Larson JO, Lis J, Locutura J, Marsina K, Mjartanova H, Mouvet C, O'Connor P, Odor L, Ottonello G, Paukola T, Plant JA, Reimann C, Schermann O, Siewers U, Steenfelt A, Van Der Sluys J, De Vivo B, Williams L. *Foregs geochemical mapping field manual. Guide 47, geological survey of Finland*, Espoo, 1998, 36pp.
- Salminen R, Tarvainen T. The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. *J. Geochem. Explor.* 1997; 60: 91-98.
- Samir, A. M., El-Din, A. B., 2001. Benthic foraminiferal assemblages and morphological abnormalities as pollution proxies in two Egyptian bays. *Marine Micropaleontology*, 41, 193-227.
- Savinov, V.M., Savinova, T.N., Carroll, J., Matishoy, G.G., Dahle, S., Naes, K., 2000. Polycyclic aromatic-hydrocarbons (PAHs) in sediments of the White-Sea, Russia. *Marine Pollution Bulletin*, 40, 807–818.
- Scherillo A. e Franco E., (1967). *Introduzione alla carta stratigrafica del territorio comunale di Napoli*. Atti Acc. Pontaniana, Napoli 16:27-37.
- Schultz LG. Quantitative interpretation of mineralogic composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *U.S. Geol. Surv., Prof Pap*, 1964.
- Scott, D.B., Medioli, F.S., Schafer, C.T., 2001 . *Monitoring of Coastal environments using Foraminifera and Thecamoebian indicators*. Cambridge University Press 176.
- Seiglie, G.A., 1975. Foraminifers of Guayanilla bay and their use as environmental indicators. *Revista Espanola de Micropaleontologia*, 7(3), 453-487.

- Setty, M.G.A.P., 1976. The sensitivity of benthonic foraminifera in polluted marine environment of Cola Bay, Goa. *Indian Colloque of Micropaleontological Stratigraphy. Proceeding 6*, 225-234.
- Setty, M.G.A.P., Nigam, R., 1984. Benthic foraminifera as pollution indices in the marine environments of West coast of India. *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia*, 89(3), 421-436.
- Shepard, F.P., 1954. Nomenclature based on sand, silt, clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*, 24, 151-158.
- Sicre, M.A., Marty, J.C., Saliot, A., Aparicio, X., Grimalt, J., Albaigeés, J., 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment*, 21, 2247–2259.
- Simpson, C.D., Mosi, A.A., Cullen, W.R., Reimer, K.J., 1996. Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surficial marine sediment from Kitimat Harbour Canada. *Science of the Total Environment*, 181, 265–278.
- Sinclair AJ. A fundamental approach to threshold estimation in exploration geochemistry. *Probability plots revisited. J. Geochem. Explor.* 1991; 41: 1-22.
- Sinclair AJ. Application of Probability Graphs in Mineral Exploration. *Spec. Vol. 4, Assoc. Expor. Geochemists, Rexdale, Ont., Canada, 1976, 95 pp.*
- Sinclair AJ. Estimation of the geochemical threshold and its statistical significance. *J. Geochem. Explor.* 1974; 3: 129-149.
- Singh M, Müller G, Singh I.B. Geogenic distribution and baseline concentration of heavy metals in sediments of the Ganges River, India. *J. Geochem. Explor.* 2003; 80: 1-17.
- Smith, S.L., MacDonald, D.D., Keenleyside, K.A., Ingersoll, C.G., Field, J., 1996. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *Journal of Great Lakes Research*, 22, 624–638.
- Soclo, H.H., Garrigues, P.H., Ewald, M., 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin*, 40, 387–396.
- Sposito G., 1984. *The surface chemistry of soils.* New York: Oxford University Press, 242 pp.
- Stanton RL. *Ore Elements in Arc Lavas.* Clarendon Press, Oxford, 1994.
- Stauffer RE, Thompson JM. Arsenic and antimony in geothermal waters of Yellowstone national park, Wyoming, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1984; 48: 2547–2561.
- Stein, A., Brouwer, J., Bouma, J., 1997. Methods for comparing spatial variability patterns of millet yield and soil data. *Soil Science of Society American Journal*, 61, 861-870.
- Taylor S.R., McLennan S.M. and McCulloch M.T. (1983) - Geochemistry of loess, continental crustal composition and crustal model ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1,897-1,905.
- Toma P.A., (1991)- *Storia del Porto di Napoli*, ed.SAGEP Editrice;
- De Vivo B, Lima A, Albanese S, Cicchella D. *Atlante di Geochimica-ambientale della regione Campania.* Di Frede (ed.), 2003, 2144 pp.
- Trincardi F, Field ME. Geometry, lateral variation and preservation of downlapping regressive shelf deposits: eastern Tyrrhenian Sea Margin, Italy. *Journal of Sedimentary Petrology* 1991; 61: 775-790.
- US Environmental Protection Agency (US EPA), 1993. Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons. EPAy600yRy089, Washington, DC: Office of Research and Development, US EPA.
- Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A. T. C., Brunström, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J. P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S. W., Kubiak, T., Larsen, J. C., Van Leeuwen, F. X. R., Liem, A. K. D., Nolt, C., Peterson, R. E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillit, D., Tysklind, M., Younes, M., Wærn, F., and Zacharewski, T., 1998.

- Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives*, 106, 775–792.
- Venkatesan, M.I., 1988. Occurrence and possible sources of Perylene in marine sediments—a review. *Marine Chemistry*, 25, 1–27.
- Wackernagel, H. *Multivariate Geostatistics An Introduction with Application*, Springer, 2003, 387 pp.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments—II. Compounds derived biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 415–429.
- Wang, Z., Fingas, M., Page, D.S., 1999a. Oil Spill Identification. *Journal of Chromatography A*, 843, 369–411.
- Wang, Z., Fingas, M., Shu, Y.Y., Sigouin, L., Landriault, M., Lambert, P., Turpin, R., Campagna, P., Mullin, J., 1999b. Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs—the 1994 mobile burn study. *Environmental Science and Technology*, 33, 3100–3109.
- Watkins, J.G., 1961. Foraminiferal ecology around the Orange County, California, ocean sewer outfall. *Micropaleontology*, 7 (2), 199–206.
- Webster, R., 1994. The development of pedometrics. *Geoderma*, 62, 1–15.
- Wedepohl KH. *Handbook of Geochemistry*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1978.
- Wentworth CK. A scale of grade and class terms for clastic sediments, *J. Geol.* 1922; 30: 377–392.
- Wiberg, P.L., Harris, C.K., 2002. Desorption of p,p'-DDE from sediment during resuspension events on the Palos Verdes shelf, California: a modelling approach. *Continental Shelf Research*, 22, 1005–1023.
- Williams, P.T., Bartle, K.D., Andrews, G.E., 1986. The relation between polycyclic aromatic compounds in diesel fuels and exhaust particulates. *Fuel*, 65, 1150–1158.
- Woodhead, R.J., Law, R.J., Matthiessen, P., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments around England and Wales, and their possible biological significance. *Marine Pollution Bulletin*, 38, 773–790.
- Yanko, V., Arnold, A., Parker, W., 1999. Effect of marine pollution on benthic foraminifera. In: Sen Gupta, B.K. (Ed.), *Modern Foraminifera*. Kluwer Academic, Dordrecht, 217–235.
- Yanko, V., Flexer, A., 1991. Foraminiferal benthonic assemblages as indicators of pollution (an example of Northwestern shelf of the Black Sea). *Proceedings Third Annual Symposium on the Mediterranean Margin of Israel*, Haifa, Israel, pp.5.
- Yanko, V., Kronfeld, J., Flexer, A., 1994. Response of benthic foraminifera to various pollution sources implications for pollution monitoring. *Journal of Foraminiferal Research*, 24(1), 1–17.
- Yunker MB, and RW Macdonald, 1995. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. *Organic Geochemistry* 34, 1429–1454.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Cretney, W.J., Fowler, B.R., McLaughlin, F.A., 1993. Alkane, terpene, and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mackenzie River and Mackenzie shelf: riverine contribution to Beaufort Sea coastal sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3041–3061.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Goyette, D., Paton, D.W., Fowler, B.R., Sullivan, D., Boyd, J., 1999. Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia. *Science of Total Environment*, 225, 181–209.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33, 489–515.

- Yunker, M.B., Snowdon, L.R., Macdonald, R.W., Smith, J.N., Fowler, M.G., Skibo, D.N., McLaughlin, F.A., Danyushevskaya, A.I., Petrova, V.I., Ivanov, G.I., 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the Beaufort and Barents Seas. *Environmental and Science Technology*, 30, 1310–1320.
- Zeng, E.Y., Vista, C.L., 1997. Organic pollutants in the coastal environment Off San Diego, California, 1. Source identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16, 179–188.
- Zhang, C.S., Selinus, O., Wong, P., 2000. Spatial structures of cobalt, lead and zinc contents in tills in southeastern Sweden. *GFF (Transactions of Geological Society in Stockholm)*, 122, 213-217.

APPENDICE

Metodiche analitiche

Carbonio Totale (TOC) e Azoto Totale

Il metodo analitico utilizzato è quello riportato in “Metodologie Analitiche di Riferimento (ICRAM, 2001)”.

Un'aliquota di circa 2 mg di campione (pesato con la precisione di 0.1 mg), preventivamente essiccato alla temperatura di 105°, è stata inserita all'interno dell'analizzatore elementare (ThermoElectron Flash EA1112) con un flusso di He di 300 ml/min e di ossigeno di 250 ml/min. La temperatura del forno di combustione e di ossidazione dell'analizzatore è stata rispettivamente di 900 e 680°C.

Il 30% dei campioni è stato ripetuto almeno 2 volte per verificare la riproducibilità dei valori con un errore associato sulla singola misura del $\pm 5\%$. Inoltre, ogni 8 campioni è stato misurato uno standard di riferimento (Cicloesano - N:C 20.14%:51.79%). La tecnica utilizzata per la quantificazione del carbonio e azoto totale nei campioni è quella dello standard esterno con retta di calibrazione a 5 punti.

Cianuri liberi

Il campione di sedimento, preventivamente essiccato a 30° per 24 ore, viene pesato accuratamente in quantità pari a 5 grammi e trasferito in una beuta contenente:

0,1 grammi di idrossido di sodio (NaOH);

50 ml di acqua ultrapura.

Ciascuna beuta, opportunamente sigillata, è posta in agitazione su un agitatore orbitale per due ore.

Successivamente alla filtrazione del campione, un'aliquota pari a 5 ml viene pipettata in una provetta e trattata con i Kit della Merck Spectroquant per analisi fotometriche.

Il metodo colorimetrico si basa sulla reazione tra gli ioni cianuro ed un agente clorante che porta alla formazione di cloruro cianico, il quale, reagendo con acido 1,3-dimetilbarbiturico, forma un colorante violetto che viene determinato fotometricamente.

Il Kit utilizzato (1.09701.0001) presenta le seguenti caratteristiche operative:

lunghezza d'onda pari a 606 nm, valore corrispondente al massimo dell'assorbanza;
cuvetta caratterizzata da un cammino ottico pari a 10 mm;
intervallo di misura degli ioni cianuro: 0,002 ÷ 0,500 mg/l CN⁻.

Dopo l'aggiunta dei reattivi presenti nel Kit, nelle opportune quantità e modalità, e dopo il tempo di reazione pari a dieci minuti, si versa nella cuvetta il campione da analizzare e si misura allo spettrofotometro.

La tecnica di quantificazione utilizzata è quella dello standard esterno con retta di calibrazione a 5 punti . Al fine di valutare la riproducibilità dei risultati, l'analisi del 20% dei campioni è stata ripetuta due volte, con un errore associato alla singola misura pari a ± 10%.

Fosfati

Il campione di sedimento, preventivamente essiccato a 30° per 24 ore, viene pesato in quantità pari a circa 40 mg (con la precisione di 0,1 mg) ed è introdotto in un contenitore da reazione (vessel da digestione). Utilizzando una pipetta, viene addizionata, in ogni vessel, una quantità di 25 ml di soluzione ossidante costituita da:

45 grammi di persolfato di potassio (K₂S₂O₈);

9,5 grammi di idrossido di sodio (NaOH);

1 litro di acqua ultrapura.

Ciascun contenitore di reazione, opportunamente munito di tappo, camicia e controdilatore assiale, è trasferito nel microonde CEM Mars X, disposto nell'apposito alloggio e sottoposto alla procedura CEM di digestione che prevede due step consecutivi:

il microonde MDS viene programmato per dieci minuti al 100% della potenza (961 Watts) e il controllore della pressione è settato a 30 psi;

il microonde MDS viene programmato per trenta minuti al 100% della potenza (961 Watts) e il controllore della pressione è settato a 135 psi.

Durante ogni ciclo di digestione è prevista tra i campioni la presenza di un bianco, costituito esclusivamente da 25 ml di soluzione ossidante.

Al termine del processo, ciascun vessel è lasciato raffreddare alla temperatura ambiente e, successivamente, la soluzione viene diluita a 100 ml in un matraccio tarato.

Metodo colorimetrico

Il metodo si basa sulla formazione di un complesso fosfomolibdico di colore blu (del gruppo dei blu di molibdeno) la cui concentrazione viene misurata per via colorimetrica .

In particolare gli ioni ortofosfato formano, con gli ioni molibdato in soluzione solforica, acido fosfomolibdico; quest'ultimo viene ridotto con acido ascorbico a blu di fosfomolibdeno, la cui concentrazione viene determinata fotometricamente.

In seguito alla fase di ossidazione del campione e di successiva filtrazione, un'aliquota pari a 5 ml viene pipettata in una provetta e trattata con i Kit della Merck Spectroquant per analisi fotometriche.

Lo spettrofotometro utilizzato è il Varian Cary 50.

Il Kit utilizzato (1.14848.0001) presenta le seguenti caratteristiche operative:

lunghezza d'onda pari a 710 nm, valore corrispondente al massimo dell'assorbanza;

cuvetta caratterizzata da un cammino ottico pari a 10 mm;

intervallo di misura degli ioni ortofosfato: $0,2 \div 15,3 \text{ mg/l PO}_4^{3-}$.

Dopo l'aggiunta dei reattivi presenti nel Kit, nelle opportune quantità e modalità, e dopo un tempo di reazione di circa cinque minuti, il campione viene passato allo spettrofotometro.

La tecnica di quantificazione utilizzata è quella dello standard esterno con retta di calibrazione a 5 punti. Al fine di valutare la riproducibilità dei risultati, l'analisi relativa al 20% dei campioni è stata ripetuta due volte, con un errore associato alla singola misura pari a $\pm 10\%$.

Metalli pesanti (Cr, Cu, Ni, Pb, V, Sn, Co, Zn, Hg, Cd, As, Fe, Al)

Metodo attacco totale

Le metodiche di mineralizzazione utilizzate sono quelle riportate in EPA 3052.

Una quantità di circa 100 mg di campione precedentemente essiccato a 30°C e polverizzato a $\phi < 30 \mu\text{m}$ è stata portata in soluzione tramite attacco acido totale.

Per la digestione dei sedimenti è stato utilizzato il forno a microne focalizzate Mars X della CEM. È stata utilizzata una procedura a doppio step consistente in una prima fase di digestione (miscela acida: $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{HCl}=9:3:2$) dei campioni e una seconda fase di tamponamento dell'acido fluoridrico con acido bórico (30 ml di una soluzione preparata con 15 g di H_3BO_3 in 250 ml di H_2O).

La prima fase consiste in tre step:

- 1) Potenza 1100 W 15.00 min a 600 psi $T=165^\circ\text{C}$
- 2) Potenza 1100 W 10.00 min a 600 psi $T=200^\circ\text{C}$
- 3) Potenza 1100 W 10.00 min a 600 psi $T=220^\circ\text{C}$

La seconda fase consiste in uno step:

1) Potenza 600 W 15.00 min a 100 psi T=170°C

Prima dell'analisi il campione è stato filtrato con filtri da 11 µm.

Lo standard di matrice utilizzato per verificare le prove di recupero e l'affidabilità delle misure è stato il PACS-2 (i cui dati sono relativi a sedimenti di porto analizzati con digestione totale).

La tecnica di quantificazione in ICP-AES (EPA 6010b) e ICP-MS (epa 6020) è stata quella dello standard esterno con curve di calibrazione a 5 punti.

Il recupero stimato per i vari metalli è stato superiore al 95%.

Le analisi di tutti i metalli, tranne Hg, Cd, As e Sn, analizzati in ICP-MS Varian, sono state eseguite con ICP-AES MPX Varian.

In tutte le operazioni analitiche è stata utilizzata acqua di tipo MilliQ e acidi ultrapure.

La deviazione standard associata alle singole misure è stata stimata essere ±10%.

I risultati sono riportati come mg/kg di concentrazione rispetto a peso secco (T=105°C).

Analisi di Cromo Esavalente

Le determinazioni di cromo esavalente sono state effettuate con tecnica di spettrometria di emissione atomica accoppiata a plasma indotto (ICP-OES) previa estrazione del metallo dalla matrice di sedimento.

Il processo di estrazione alcalina (metodo 3060A USEPA) permette di solubilizzare tutti i composti di cromo esavalente, solubili, adsorbiti sulla matrice o presenti in forma di precipitati e di mantenere le condizioni ottimali affinché risultino trascurabili i fenomeni di riduzione di cromo VI a cromo III e l'ossidazione di cromo III a cromo VI.

L'accuratezza del processo estrattivo viene valutata con l'ausilio di uno standard solubile di un sale di cromo esavalente ($K_2Cr_2O_7$) e tramite misure di recupero su campioni contaminati; la valutazione quantitativa del contaminante non può prescindere dalla conoscenza di alcuni parametri fisico-chimici della matrice analizzata quali il pH, l'Eh, il contenuto di ferro II, di materia organica e di solfuri strettamente legati alla capacità del sedimento di interagire e trasformare il metallo dalla sua forma nativa.

Campionamento ed estrazione

Il processo di estrazione è stato realizzato in conformità al metodo epa 3060A come segue. Un'aliquota del campione umido pari a 2.5 ± 0.1 g è stato posto in 50 ml di una soluzione alcalina di idrossido di sodio e carbonato di sodio anidro a pH 13 ± 0.5 ; tenuto in agitazione per qualche minuto al fine di creare una sospensione piuttosto omogenea di sedimento nella soluzione estraente e riscaldato alla temperatura di circa 90 °C per 60 minuti al fine di permettere la solubilizzazione e la stabilizzazione del cromo esavalente in soluzione. Riportata la soluzione a temperatura ambiente si è proceduto ad una prima filtrazione per separare il sedimento, si è portata la soluzione a valore di pH pari a 9 ± 0.5 con aggiunta di acido nitrico 5M ultrapuro; per molti campioni l'acidificazione ha favorito la formazione di precipitati a carattere flocculante più o meno visibile per cui si è scelto di filtrare ulteriormente il campione attraverso una membrana con cut-off 0.45 μ m. La soluzione è stata quindi analizzata all'icp ottico per la determinazione del cromo.

La difficoltà di garantire la determinazione del cromo nella forma esavalente nella matrice di interesse ha richiesto lo svolgimento del processo di estrazione e della successiva determinazione analitica in tempi piuttosto brevi, in accordo con la procedura EPA in cui viene consigliato di procedere alla estrazione entro un mese dal campionamento e alla analisi entro una settimana dalla digestione; tale obiettivo è stato raggiunto con l'ausilio di una piastra magnetica a dieci posti che ha consentito di operare dieci estrazioni in simultanea tenendo il campione in agitazione continua e alla temperatura desiderata.

La digestione è stata realizzata in beaker di vetro borosilicato di capacità 250 ml coperti con watch glasses; l'agitazione è stata ottenuta grazie ad ancorette magnetiche direttamente immerse nella soluzione estraente; per le operazioni di filtrazione, acidificazione e conservazione del campione estratto si è fatto uso di vetreria di laboratorio ad alta precisione e di falcon in polietilene.

Analisi

Le determinazioni analitiche sono state effettuate con tecnica di spettrometria di emissione atomica accoppiata a plasma sulle soluzioni dei campioni precedentemente digeriti.

Prima di effettuare le analisi si è effettuata una calibrazione dello strumento che ha permesso di individuare i valori ottimali dei parametri fisici che governano il rapporto

segnale/background per il metallo di interesse; si è proceduto così alla determinazione dei flussi di argon al plasma, al nebulizzatore, del flusso di refrigerante, della potenza delle radiofrequenze e del sistema di introduzione del campione leggendo uno standard certificato a concentrazione di 5 ppm; si sono trovate le seguenti condizioni operative ottimali: potenza generata in radiofrequenza di 1,20 kW, flusso al plasma 16,5 l/min, flusso al nebulizzatore di 0,85 l/min, flusso ausiliario pari a 1,50 l/min; i parametri fisici di introduzione del campione sono risultati ottimi come segue: velocità della peristaltica 25 rpm e una durata di rinse di 40 s tra un campione e l'altro con un tempo di lettura di 30 secondi.

Le letture sono state precedute da una taratura dello strumento con retta di calibrazione calcolata su soluzioni di standard certificato (bicromato di potassio) a concentrazione nota e un bianco di calibrazione in matrice identica a quella del campione estratto imponendo un errore massimo del 10% sulla lettura stessa; un controllo sulla qualità delle letture è stato realizzato ricorrendo al metodo QC/CCV del software expert della varian, che permette di effettuare una periodica verifica della bontà della calibrazione attraverso la lettura di uno standard ogni dieci campioni analizzati. Le letture sono state determinate per tre delle lunghezze d'onda caratteristiche dell'emissione del cromo al fine di poter valutare ed evidenziare eventuali problematiche legate ad interferenze di carattere chimico o fisico legate al background.

Il campione viene introdotto attraverso una pompa peristaltica che porta la soluzione alla spray chamber high solids (solidi disciolti pari al 5%); per una matrice così carica, data l'impossibilità di ricorrere a diluizione per la presenza in tracce del metallo da determinare ha richiesto di lavorare in condizioni piuttosto spinte di potenza di radiofrequenza e di flussi di argon al nebulizzatore e al plasma.

La sensibilità dello strumento in lettura si è mantenuta buona con le letture e vicina al valore indicato dalla casa costruttrice; non si sono verificati fenomeni di interferenza di natura chimica e il picco relativo al cromo si è presentato ben definito per tutte le letture registrate ad un valore di 5 µg/kg nella soluzione analizzata. Tra le differenti possibilità si è scelta la lettura alla lunghezza d'onda di 267.716, meglio definito e con un buon rapporto segnale background.

Idrocarburi C<12

Principio del metodo

Circa 2g di sedimento sono raccolti in una vial da 20 ml per spazio di testa contenente 10 ml di acqua bidistillata. Al campione è inoltre aggiunto lo standard interno (BFB). Al momento dell'analisi, il campione viene inserito nello spazio di testa per agitazione e riscaldamento in un bagnetto ad 85 °C per 20 min. Il campione viene quindi iniettato nel GC-MS per quantificazione dei singoli composti volatili. In particolare, gli idrocarburi analizzati sono quelli riportati nel metodo EPA 8260b.

Apparecchiatura

Gasromatografo (Thermo Electron TRACE GC) equipaggiato con:

Rivelatore Spettrometro di Massa Quadrupolare (Thermo Electron DSQ) con Sorgente ad Impatto Elettronico (70eV),

Iniettore Split/Splitless, Spazio di Testa (TRIPLUS), controllato da PC.

Colonna capillare Restek-XT[®]-5 (95% dimetil-5%difenilpolisilossano): 30 m, 0.25 mm ID, 0.25 µm df.

Condizioni gascromatografiche

Temp. Max di esercizio della colonna: 350°C

Gas di trasporto: He; Flusso: 0.8 ml/min

Modalità Iniettore: Split; Split Flow 16; Split Ratio 20 ; Temp. Iniettore: 220°C.

Temp. Detector: 250°C.

Programmata termico del Forno:

	3°C/min.		60°C/min. .	
35°C	-----	75°C	-----	280°C
0.75min. .		5min		4 min.

Volume di iniezione 1µl.

Gli analiti investigati sono riportati nel Metodo EPA 5021 insieme ai differenti ioni qualificatori e quantificatori per ognuno delle singole molecole investigate.

Idrocarburi C>12

Principio del metodo

Gli idrocarburi totali vengono estratti da campioni di terreno con tetracloruro di carbonio, purificati su colonna di gel di silice ed analizzati in FT-IR (metodo EPA 8440).

Reattivi e soluzioni standard

Tetracloruro di carbonio

Soluzione standard di n-esadecano, Clorobenzene, 2,2,4 Trimetilpentano.

Colonna SPE C18 (massa adsorbente/ volume colonna = 5 g / 20 ml)

Apparecchiatura

Normale vetreria da laboratorio.

FT-IR ThermoNicolet 200

Procedimento

5 g di campione terreno essiccato all'aria (granulometria < 2 mm), pesati con la precisione di $\pm 0,01$ g, vengono estratti in bagno ad ultrasuoni per 20 minuti. Il campione viene quindi filtrato attraverso la SPE di gel di silice e quindi analizzata al FT-IR.

Condizioni per l'analisi in FT-IR

L'intervallo di acquisizione per l'analisi degli idrocarburi è quello relativo a 2800-3015 cm^{-1} .

La valutazione del livello di concentrazione dei campioni è stata ottenuta confrontando i valori dell'altezza dello spettro $\sim 2940 \text{ cm}^{-1}$ con i valori ottenuti per le 5 miscele standard utilizzate per la calibrazione della retta di taratura e i cui valori di concentrazione variano tra 2 e 150 ppm.

Idrocarburi Policiclici Aromatici

Principio del metodo

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici sono estratti da campioni di sedimento precedentemente essiccato all'aria setacciato (granulometria < 2mm) e pestato, con una miscela di Esano:Acetone 80:20, concentrati a circa 1 ml, purificati su colonna di gel di silice ed analizzati in GC-MS in modalità SIM. La procedura prevede lo spiking del campione in fase di preparazione con standard di estrazione (sette IPA deuterati) ed interno (tre IPA deuterati) in grado di monitorare i valori del recupero dei diversi analiti nelle varie fasi di lavoro (estrazione e iniezione al GasMassa).

Reattivi e Soluzioni Standards

- R1. Acetone per pesticidi
- R2. Esano per pesticidi
- R3. Cicloesano per pesticidi
- R4. Toluene per pesticidi
- R5. Sodio solfato anidro
- R6. Terra di diatomee

a. Soluzione standard nativi da 1 ml di una miscela di IPA (Tab.1): 2µg/ml cadauno in toluene.

b. Soluzione standard deuterati di estrazione da 1 ml di una miscela di IPA (Tab.2): 2µg/ml cadauno in toluene.

c. Soluzione standard deuterati di siringa da 1 ml di una miscela di IPA (Tab.3): 2µg/ml cadauno in toluene.

d. Soluzioni standards di IPA per la curva di calibrazione a cinque punti con concentrazioni calcolate di 57, 113, 227, 454, 909 ng/ml, rispettivamente, preparati per diluizione della soluzione (a) con toluene e per aggiunta di 50µl della soluzioni (b) e 50µl della soluzione (c).

e. Soluzione standard di estrazione: 0.01818 µg/ml viene preparata per diluizione della soluzione (b) con toluene.

f. Soluzione standard interno: 0.091 µg/ml viene preparata per diluizione della soluzione (c) con toluene.

Apparecchiatura

Normale vetreria da laboratorio

Gascromatografaco (Thermo Electron TRACE GC) equipaggiato con: Rivelatore Spettrometro di Massa Quadrupolare (Thermo Electron DSQ) con Sorgente ad Impatto Elettronico (70eV), Iniettore Split/Splitless, Autocampionatore per liquidi a 100 posti (TRIPLUS), controllato da PC.

Colonna capillare Restek-XT®-5 (95% dimetil-5%difenilpolisilossano): 30 m, 0.25 mm ID, 0.25 µm df.

Estrattore Accelerato con Solvente (Dionex ASE 200).

Tubi SPE, Silice 2g/15ml.

Turbo Vap® II.

Procedimento

2g di campione essiccato all'aria (granulometria < 2 mm), pesati con la precisione di ± 0.01g, vengono trasferiti insieme a 2g di terra di diatomee in un tubo d'estrazione in acciaio da 33 mL per ASE a cui viene aggiunto 1 ml di standard SS (1.11). Si sottopone ad estrazione accelerata con una miscela Esano- Acetone 80:20 per pesticidi (miscela estraente) secondo il programma riportato:

Pressione: 1500 psi

Temperatura: 113°C

Static Time: 5 min.

Flush volume: 60%

Static cycle: 1

L'estratto raccolto in una vial in vetro scuro da 40 ml viene completamente portato a secco mediante TurboVap II. Si effettua il cambio di solvente aggiungendo 1 ml di Cicloesano per pesticidi.

L'estratto viene trasferito su colonna di gel di silice contenente uno strato di sodio solfato anidro di 1 cm (previamente attivata con 25 ml di esano per pesticidi) ed eluito prima con 20 ml di esano che vengono scartati , e successivamente con 20 ml di una miscela Cicloesano÷Acetone 70:30 che vengono raccolti in una vial e concentrati a circa 1 ml. L'eluato è infine trasferito in una vial da 1 ml per autocampionatore dove è portato completamente a secco mediante corrente di azoto e ripreso con 200 µl della miscela standard IS (f).

1 µl di tale soluzione è iniettato al GC-MS in modalità SIM.

Condizioni gas-cromatografiche

Temperatura Max di esercizio della colonna: 350°C

Gas di trasporto: He; Flusso: 1.2 ml/min

Modalità Iniezione:

Spitless

Splitless time: 1.50 min

Temperatura Iniettore: 280°C.

Temperatura Sorgente: 280°C.

Programmata termica del Forno:

	15°C/min.		7°C/min.	
80°C	-----	200°C	-----	305°C
1.5min.				10 min.
Run Time: 34.50 minuti				Volume di iniezione: 1µl.

TABELLA 1

- Naphthalene
- Acenaphtylene
- Acenaphthene
- Fluorene
- Phenanthrene
- Antracene
- Fluoranthene
- Pyrene
- Benz[a]anthracene
- Chrysene
- Benzo[b]fluoranthene
- Benzo[k]fluoranthene
- Benzo[j]fluoranthene
- Benzo[e]pyrene
- Benzo[a]pyrene
- Perylene
- Indeno[1,2,3-cd]pyrene
- Benzo[ghi]perylene
- Dibenzo[a,h]antracene
- Dibenzo[a,l]pyrene
- Dibenzo[a,e]pyrene

- Dibenzo[a,i]pyrene
- Dibenzo[a,h]pyrene

TABELLA 2

- Acenaphthene-d10
- Phenanthrene-d10
- Fluoranthene-d10
- Benz[a]antracene-d12
- Benzo[a]pyrene-d12
- Dibenzo[a,h]antracene-d14
- Dibenzo[a,i]pyrene-d14

TABELLA 3

- Acenaphthylene-d8
- Chrysene-d12
- Indeno[1,2,3-cd]pyrene-d12

PCB

Principio del metodo

I PCB sono estratti da campioni di sedimento precedentemente essiccato all'aria setacciato e pestato, con una miscela di Esano ÷ Acetone 80:20, concentrati a circa 1 ml, purificati su colonna Florisil ed analizzati in GC-MS in modalità SIM.

Reattivi e Soluzioni Standards

1.1 Acetone per pesticidi.

1.2 Esano per pesticidi.

1.3 Isoottano per pesticidi.

1.4 Sodio solfato anidro.

1.5 Terra di diatomee.

1.6 Soluzione standard nativi da 1 ml di una miscela di PCB (Tab.1): 10µg/ml cadauno in isoottano.

1.7 Soluzione standard deuterato di estrazione PCB 105: 2µg/ml in nonano.

1.8 Soluzione standard di siringa PCB 209 in isoottano 2µg/ml.

1.9 Soluzioni standards di PCB per la curva di calibrazione (113-227-454-950-1050) ng/ml, sono preparati per diluizione della soluzione 1.6 con isoottano e per aggiunta di 50µl della soluzioni 1.7 (SS) e 50µl della soluzione 1.8 (IS).

1.10 Soluzione standard di estrazione (SS): 0.01818 µg/ml viene preparata per diluizione della soluzione 1.7 con isoottano.

1.11 Soluzione standard interno (IS): 0.091 µg/ml viene preparata per diluizione della soluzione 1.8 con isoottano.

Apparecchiatura

Normale vetreria da laboratorio

Gascromatografaco (Thermo Electron TRACE GC) equipaggiato con:

Rivelatore Spettrometro di Massa Quadrupolare (Thermo Electron DSQ) con Sorgente ad Impatto Elettronico (70eV),

Iniettore Split/Splitless, Autocampionatore per liquidi a 100 posti (TRIPLUS), controllato da PC.

Colonna capillare Restek-XT[®]-5 (95% dimetil-5%difenilpolisilossano): 30 m, 0.25 mm ID, 0.25 µm df.

Estrattore Accelerato con Solvente (Dionex ASE 200).

Tubi Florisil 1g-6ml l.

Procedimento

2g di campione essiccato all'aria (granulometria < 2 mm), pesati con la precisione di ± 0.01g, vengono trasferiti insieme a 2g di terra di diatomee in un tubo d'estrazione in acciaio da 33 mL per ASE a cui viene aggiunto 1 ml di standard SS. Si sottopone ad estrazione accelerata con una miscela Esano- Acetone 80:20 per pesticidi (miscela estraente) secondo il programma riportato:

Pressione: 1500 psi

Temperatura: 113°C

Static Time: 5 min.

Flush volume: 60%

Static cycle: 1

L'estratto raccolto in una vial in vetro da 40 ml viene completamente portato a secco mediante una pompa da vuoto. Si riprende il campione con 1 ml una miscela Esano: Isoottano 1:1 per pesticidi.

L'estratto viene trasferito su colonna Florisil da 1g-6ml contenente uno strato di sodio solfato anidro di 1 cm (previamente attivata con 10 ml di esano per pesticidi) ed eluito con 20 ml di Esano: isoOttano 1:1 che vengono raccolti in una vial e concentrati a circa 1 ml. L'eluato è infine trasferito in una vial da 1 ml per autocampionatore dove è portato completamente a secco mediante corrente di azoto e ripreso con 200 µl della miscela standard IS.

Condizioni gascromatografiche

Temp. Max di esercizio della colonna: 350°C

Gas di trasporto: He; Flusso: 1.4 ml/min

Modalità Iniettore: Splitless w/Surge; Splitless time 1.50 min; Temp. Iniettore: 250°C.

Temp. Detector: 300°C.

Programmata termico del Forno:

	18°C/min.		6°C/min. .		50°C/min
40°C	-----	140°C	-----	290°C	-----315°C
2min. .					

Volume di iniezione: 1µl.

TAB.1

PCB Congeneri

29, 52, 49, 44, 28, 74, 70, 66, 95, 60, 101, 99, 81, 87, 110, 77, 151, 149, 118, 114, 146, 153, 105, 179, 138, 158, 126, 166, 187, 183, 128, 177, 156, 180, 169, 170, 189

Pesticidi organoclorurati

Principio del metodo

I pesticidi sono estratti da campioni di sedimento precedentemente essiccato all'aria setacciato e pestato, con una miscela di Esano ÷ Acetone 80:20, concentrati a circa 1 ml, purificati su colonna Florisil ed analizzati in GC-MS in modalità SIM.

Reattivi e Soluzioni Standards

1.1 Acetone per pesticidi.

1.2 Esano per pesticidi.

1.3 Isoottano per pesticidi.

1.4 Sodio solfato anidro.

1.5 Terra di diatomee.

1.6 Soluzioni standard nativi da 5 ml di ogni singolo pesticida elencato in TAB 1 da 100µg/ml.

1.7 Soluzione standard interno endosulfanlattone.

1.8 Soluzione standard di siringa tetracloro m-xylene .

1.9 Soluzioni standards di pesticidi per la curva di calibrazione (28; 56; 113; 227; 454) ng/ml, sono preparati per diluizione di una soluzione madre preparata a partire dai singoli pesticidi elencati in TAB.1 con isoottano e per aggiunta di 50µl della soluzioni 1.7 (SS) pari a 45 ppb e 50µl della soluzione 1.8 (IS) pari a 45 ppb.

1.10 Soluzione standard di estrazione (SS): 0.01818 µg/ml viene preparata per diluizione della soluzione 1.7 con isoottano.

1.11 Soluzione standard interno (IS): 0.045 µg/ml viene preparata per diluizione della soluzione 1.8 con isoottano.

Apparecchiatura

Normale vetreria da laboratorio

Gascromatografaco (Thermo Electron TRACE GC) equipaggiato con: Rivelatore Spettrometro di Massa Quadrupolare (Thermo Electron DSQ) con Sorgente ad Impatto Elettronico (70eV), Iniettore Split/Splitless, Autocampionatore per liquidi a 100 posti (TRIPLUS), controllato da PC.

Colonna capillare Restek-XT[®]-5 (95% dimetil-5%difenilpolisilossano): 30 m, 0.25 mm ID, 0.25 µm df.

Estrattore Accelerato con Solvente (Dionex ASE 200).

Tubi Florisil 1g-6ml l.

Procedimento

2g di campione essiccato all'aria (granulometria < 2 mm), pesati con la precisione di ± 0.01 g, vengono trasferiti insieme a 2g di terra di diatomee in un tubo d'estrazione in acciaio da 33 mL per ASE a cui viene aggiunto 1 ml di standard SS (**1.10**). Si sottopone ad estrazione accelerata con una miscela Esano- Acetone 80:20 per pesticidi (miscela estraente) secondo il programma riportato:

Pressione: 1500 psi

Temperatura: 113°C

Static Time: 5 min.

Flush volume: 60%

Static cycle: 1

L'estratto raccolto in una vial in vetro da 40 ml viene completamente portato a secco mediante una pompa da vuoto. Si riprende il campione con 1 ml una miscela Esano: Isoottano 1:1 per pesticidi.

L'estratto viene trasferito su colonna Florisil da 1g-6ml contenente uno strato di sodio solfato anidro di 1 cm (previamente attivata con 10 ml di esano per pesticidi) ed eluito con 20 ml di Esano: isoOttano 1:1 che vengono raccolti in una vial e concentrati a circa 1 ml. L'eluato è infine trasferito in una vial da 1 ml per autocampionatore dove è portato completamente a secco mediante corrente di azoto e ripreso con 200 μ l della miscela standard IS (**1.11**).

Condizioni gascromatografiche

Temp. Max di esercizio della colonna: 350°C

Gas di trasporto: He; Flusso: 1.4 ml/min

Modalità Iniettore: Splitless; Splitless time 1.50 min; Temp. Iniettore: 250°C.

Temp. Detector: 300°C.

Programmata termico del Forno:

	18°C/min.		10°C/min.		50°C/min	
70°C	-----	170°C	-----	300°C	-----	315°C
1min.						7.14min

Volume di iniezione: 1µl.

TAB.1

Pesticidi
BHC alfa
Atrazina
BHC gamma
BHC beta
Alachlor
Aldrin
Trans Chlordane
Cis Chlordane
44 DDE
Dieldrin
Endrin
44DDD
44DDT

Diossine e Furani

Per la determinazione di diossine e furani è stata seguita la procedura indicata a seguito costituita da tre fasi distinte, estrazione delle molecole di interesse dai campioni di sedimento, purificazione delle molecole estratte precedentemente, quantificazione degli analiti al GC-MS. Per garantire la qualità del risultato prodotto si è proceduto ad

effettuare le analisi su tre repliche ed analizzando parallelamente almeno due bianchi:

Estrazione (Metodo EPA 3545A).

L'estrazione pressurizzata con solventi (ASE) permette di estrarre le diossine in maniera equivalente ai sistemi Soxhlet, impiegando minori quantità di solventi con un forte risparmio di tempo in quanto operano ad alti valori di temperatura (100-180 °C) e pressioni (1500-2000 psi). I campioni macinati e polverizzati, addizionati di idromatrice (terra di diatomee), sono

trasferiti nelle celle di acciaio del sistema di estrazione accelerata ASE (Dionex). Il solvente utilizzato per l'estrazione è stato toluene per pesticidi, preventivamente testato in modo da verificarne la purezza dal punto di vista delle diossine e dei furani. Dopo raffreddamento, l'estratto è concentrato a 2 mL per la successiva purificazione.

Purificazione (Metodo EPA 1613)

Il clean-up dell'estratto è stato effettuato su colonne di vetro (15 mm i.d.) impaccate con: 1 g di gel di silice 70-230 mesh ; 4g di gel di silice impregnato con idrossido di sodio; 1g di gel di silice; 8g di gel di silice acidificato, 2g di gel di silice; 4g di sodio solfato granulare anidro. La colonna è condizionata con 50-100 mL di n-esano, quindi è caricato

il campione ed fluito con 100 mL di n-esano. Il campione raccolto è stato concentrato e purificato su colonnina costituita da pipetta pasteur impaccata con 0.55 g di Carbopak/Celite ed fluita con cicloesano/cloruro di metilene (50/50vv) e cloruro di metilene/metanolo/toluene (75/20/5vv). Al termine di questa operazione la colonna è invertita ed i CDDs/CDFs sono eluiti con 20 mL di toluene. La fase toluenica concentrata fino al volume di 100 µl sotto flusso di azoto sarà sottoposta ad analisi HRMS. La resa analitica sarà valutata mediante l'aggiunta di standard interno costituito da: 1,2,3,4 13CTCDD e da 1,2,3,7,8,9, 13C- HxCDD (con grado di purezza del 99% fornite da CIL) Come standard di recupero sono state utilizzate le seguenti molecole:

2,3,7,8 13C- TCDD (recupero del 99%) e 1,2,3,6,7,8, 13C- HxCDD (recupero del 92%).

Separazione, identificazione e quantificazione mediante GC-MS

(Metodo EPA 1613)

Per l'identificazione e la quantificazione delle diossine e dei furani saranno impiegati i metodi EPA n° 1613. La separazione è stata effettuata mediante uno spettrometro di massa ThermoFinnigan mod. GCQ-Plus a trappola ionica. E' stata impiegata una colonna cromatografica SBP-5 (Supelco), spessore del film 0,25 µm, da 30 m di lunghezza, temperatura dell'iniettore 250 °C, tempo valvola splitless 60 secondi, temperatura interfaccia 300 °C. Il programma di temperatura della colonna è stato il

seguente: 110°C per 1 min, portata a 220 °C per 2 min con aumento di 20°C al min e poi portata a 300 °C per 5 min con aumento di 10 °C/min. Il limite di quantificazione dichiarato del metodo è 1*10⁻⁶ mg/kg p.s. per ogni singolo congenere ricercato.

Clorobenzeni (tetra, penta ed esa)

Principio del metodo

I Clorobenzeni (tetra, penta ed esa) vengono estratti da campioni di terreno con n-esano / iso-ottano ÷1/1(v/v) per pesticidi, purificati su colonna di Florisil ed analizzati in GC-MS.

Reattivi e soluzioni standard

iso-ottano per pesticidi

n-Esano per pesticidi per pesticidi

Sodio solfato anidro RPE (preattivato a 550°C).

Celite RPE

Soluzione Standard Certificata di 1,2,4,5-tetraclorobenzene :100 µg/ml in diclorometano

Soluzione Standard Certificata di pentaclorobenzene :100 µg/ml in diclorometano

Soluzione Standard Certificata di esaclorobenzene :100 µg/ml in diclorometano

Soluzione Standard Certificata di 2,4,5,6-tetracloro-m-xilene :2000 µg/ml in acetone

Soluzioni Multi-standard di Clorobenzeni utilizzate per la curva di calibrazione (50 –100 – 200 – 500 e 1000) ng/ml, ciascuna contenente 200 ng/ml di 2,4,5,6-tetracloro-m-xilene (ISTD), vengono preparate per diluizione, con n-Esano- iso-ottano ÷1/1 (v/v), a partire dalle soluzioni standard

Colonna Restek XTI[®] – 5 da 30 m ; 0,32 mm ID ; 0,5 µm df;

Procedimento

10 g di campione terreno essiccato all'aria (granulometria < 2 mm), pesati con la precisione di ± 0,01 g, vengono impastati in una capsula di porcellana con 5 g di Celite; il tutto viene trasferito in un tubo d'estrazione di acciaio da 33 ml per "ASE". Si chiude accuratamente il contenitore posizionandolo nell'apposito carosello e si sottopone ad estrazione accelerata con n-Esano- iso-ottano ÷1/1 (v/v) (miscela estraente) secondo il seguente programma:

Pressione: 1400 psi

Temperatura: 100°C

Clorofenoli

Principio del metodo

Il metodo impiegato si basa sull'analisi tramite cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC) di un estratto organico, ottenuto da un campione di sedimento, utilizzando un rivelatore UV all lunghezza d'onda di 220 nm.

Apparecchiatura

Normale attrezzatura da laboratorio.

Flaconcini in vetro, tipo Vial, con tappo in gomma rivestito in politetrafluoroetilene.

Microsiringhe per liquidi.

Cromatografo liquido ad alte prestazioni (HPLC) JASCO PU 1580 dotata di rivelatore UV JASCO UV 1575 e sistema a gradiente ternario con degaser e autiocampionatore.

Colonna cromatografica "Envirosep PP" della Phenomenex di lunghezza 125 mm, diametro interno 4.6 mm.

Bagno ad ultrasuoni termostato.

Evaporatore rotante.

Reattivi

Acetonitrile per HPLC.

Sodio solfato anidro.

Acido acetico glaciale.

Standard puri dei clorofenoli per la calibrazione del metodo della LABSERVICE.

Procedimento

Estrazione del campione

In un flaconcino sono stati pesati 2 g) di fango e sono stati addizionati 1 ml di acido acetico. È stata introdotta una aliquota di sodio solfato sufficiente a disidratare il fango, quindi sono stati aggiunti 10 ml di acetonitrile. L'estrazione è stata protratta per

30 minuti in bagno a ultrasuoni la cui temperatura non ha superato i 30 °C. L'estrazione è stata ripetuta altre due volte. Dopo decantazione, i tre estratti sono stati filtrati e riuniti in un palloncino da rotavapor e preconcentrati. Mediante flusso di azoto, è stata effettuata la concentrazione fino ad 1 ml.

Determinazione cromatografia

So stati iniettati 20 µl, nello strumento già predisposto per l'analisi ed è stata misurata l'area dei picchi.

L'identificazione dei Fenoli presenti nel campione è stata eseguita in base al confronto dei tempi di ritenzione dei picchi incogniti con quelli degli standards di riferimento. L'analisi quantitativa è stata effettuata con il metodo dello standard esterno mediante curva di taratura, una per ogni singolo composto, preparando le soluzioni standard e registrando le aree dei picchi.

ΣTBT

L'analisi dei composti organostannici espressa come ΣTBT è stata eseguita tramite estrazione in ASE 200 e conseguente analisi dell'estratto in ICP-MS.

Condizioni strumentali per l'estrazione in ASE 200

Volume celle: 40 ml

Peso del campione: 2g

Solvente di estrazione: Acetato di sodio 1M, Acido acetico in metanolo (1:1)

Pressione: 1500 psi

Temperatura del forno: 100°C

Volume di flushing: 60% volume celle di estrazione

Purge in azoto: 150 psi per 60 sec

L'estratto viene analizzato in ICP-MS per la quantificazione dello Sn. La curva di taratura è stata costruita con la tecnica dello standard esterno con 5 punti di calibrazione.

Le prove di recupero effettuate sulla matrice certificata BCR646 hanno dato valori superiori al 95%.

Amianto

Le analisi diffrattometriche sono state realizzate utilizzando il diffrattometro X-Pert Pro della

Philips S.p.A. e il software di gestione dati X-Pert High Score corredato di database PDF-2.

L'analisi è stata eseguita mediante diffrazione a raggi X su un campione di tufo, previa macinazione dello stesso con l'ausilio di apposito mulino Minimill II a sfere di Zirconia.

Condizioni operative strumentali:

Tensione: 40 kV

Corrente: 40 mA

Tempo: 3 sec./step

Step: 0.05°

Temperatura di prova: 25°C

Anodo: Cu

Analisi granulometrica

Per la determinazione delle caratteristiche granulometriche dei sedimenti marini è stata seguita la seguente metodica, proposte dal documento ICRAM CII-CA-03/05.

Ogni campione è stato trattato con una soluzione di perossido di idrogeno ed acqua distillata (2:8) per 48 ore a temperatura ambiente per facilitare la separazione dei granuli.

In seguito, il sedimento è stato separato su maglia da 63 µm in umido con acqua distillata; le due frazioni ottenute sono state essiccate in stufa a 40°C e successivamente pesate.

La frazione > 63 µm (sabbia e ghiaia) è stata vagliata con pile di setacci da -1 a 4 phi con un intervallo di 0,5 phi (phi = -log₂ del valore in mm) della serie ASTM; il sedimento corrispondente a ciascun intervallo è stato pesato ed al termine delle operazioni è stato calcolato il peso dell'intera frazione.

Per la determinazione della frazione fine o pelitica (< 63 µm) è stata seguita la seguente procedura:

quartatura per ottenere la massima distribuzione casuale dei granuli;
mantenuta in sospensione per 24 ore in una soluzione di acqua distillata ed esametafosfato di sodio (0,05%) in ragione di 2,5 g di campione per 100 ml di soluzione;
infine, trattata con ultrasuoni la frazione fine è stata analizzata mediante granulometro laser (Laser Particle-Size Analyzer).

I risultati analitici, espressi *in percentuale* (come rapporto tra il peso della frazione granulometrica ed il peso del campione totale), sono stati restituiti in forma tabellare, suddividendo il campione nelle classi granulometriche ghiaia, sabbia, silt e argilla (pelite), secondo le seguenti classi dimensionali:

Ghiaia > 2 mm
Sabbia 2 mm > x > 0,063 mm
Silt 0,063 mm > x > 0,004 mm
Argilla < 0,004 mm

Analisi microbiologiche

Per le analisi microbiologiche sono stati applicati i protocolli standard e le metodiche riportate nel Manuale ICRAM, ottobre 2002. Le schede relative ai risultati sono riportate nell'Allegato 9.

Preparazione del campione

Per ottenere una dispersione omogenea dei microrganismi, subito dopo la consegna in laboratorio, il campione di sedimento è stato sottoposto ad una fase di diluizione-omogeneizzazione in soluzione fisiologica tamponata, su agitatore magnetico per 15 minuti. Successivamente, dalla sospensione sono state effettuate diluizioni seriali decimali utilizzate per l'inoculo in terreni di coltura specifici.

Ricerca spore di clostridi solfito-riduttori

Dopo omogeneizzazione, la sospensione di sedimento è stata sottoposta ad un pretrattamento a 75°C per 15 minuti per eliminare le forme vegetative dei batteri sporigeni. Il conteggio delle spore di clostridi solfito-riduttori è stato effettuato utilizzando la tecnica dell'inclusione in terreno di coltura SPS, così come descritto dal manuale ICRAM-Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, scheda 6 – Analisi di spore di clostridi solfito-riduttori.

Escherichia coli

Il conteggio di *E. coli* è stato condotto secondo la tecnica MPN utilizzando un terreno di coltura a base di MUG (4-metilumbelliferil- β -D-Glucuronide), peptone, salicina e Triton X. *E. coli*, se presente nel campione, idrolizza il MUG in 4-metilumbelliferone e nel suo costituente glucuronide. La produzione di 4-metilumbelliferone, indicata dalla comparsa di una fluorescenza blu, può essere osservata con l'ausilio di una lampada UV a 366 nm. L'utilizzo di una elevata concentrazione di peptone e salicina consente un eccellente recupero dei batteri da ambienti stressanti, mentre il Triton X favorisce la dispersione dei microrganismi e del fluorogeno nel terreno di coltura.

L'uso di questo specifico terreno è stato reso necessario per aumentare la specificità e sensibilità del metodo in relazione alla particolare natura dei campioni da esaminare.

Streptococchi fecali

Il conteggio degli streptococchi fecali è stato condotto secondo la tecnica MPN utilizzando un terreno di coltura a base di MUD (4-metilumbelliferil- β -D-Glicoside). La particolare composizione del terreno di coltura consente un ottimo recupero di questi batteri da ambienti marini. L'elevata concentrazione di peptone e galattosio permette una rapida crescita anche dei batteri stressati, il polisorbato, il monopotassio fosfato e l'idrogenocarbonato di sodio migliorano la resa del terreno, l'acido nalidixico blocca al replicazione del DNA nei batteri sensibili e il tallio acetato inibisce la maggior parte della microflora contaminante. In questo modo si assicura una conta ottimale di streptococchi fecali in quasi completa assenza di altri batteri. Gli streptococchi, se presenti nel campione inoculato, idrolizzano il MUD in 4-metilumbelliferone e glucosio. La produzione di 4-metilumbelliferone, indicata dalla comparsa di una fluorescenza blu, può essere osservata con l'ausilio di una lampada UV a 366 nm.

L'uso di questo specifico terreno è stato reso necessario per aumentare la specificità e sensibilità del metodo in relazione alla particolare natura dei campioni da esaminare.

Salmonella spp.

Dal campione omogeneizzato sono stati prelevati 10 g ed inoculati in 90 mL di acqua peptonata tamponata. Dopo incubazione sono stati effettuati due arricchimenti, uno in Selenite broth ed un altro in Tetrathionate Broth. Gli arricchimenti sono stati incubati a 37°C fino a 5 giorni. Subculture sono state preparate inoculando McConkey agar e SS agar. Dopo incubazione a 37°C per 24 ore sono state selezionate le colonie con morfologia tipica, che sono state sottoposte ad analisi biochimiche e sierologiche.

Espressione dei risultati

Per *Salmonella* i risultati sono stati riportati come presenza o assenza in 10g di sedimento (peso umido), mentre per streptococchi fecali, spore di clostridi solfito-riduttori, ed *E. coli* le concentrazioni sono state espresse come UFC o MPN g-1 di sedimento (peso umido).