



Convenzione tra l'Istituto Superiore di Sanità (ISS) ed il Consorzio per la gestione dell'Osservatorio Ambientale di Civitavecchia, per la realizzazione di un programma di ricerca avente come obiettivo:

Valutazione dei livelli di microinquinanti organici e inorganici nell'area dei comuni di Civitavecchia, Tolfa, Allumiere, Santa Marinella, Monte Romano e Tarquinia interessata dalle emissioni della centrale termoelettrica Enel di Torrevaldaliga Nord

Relazione finale
28 ottobre 2016

Responsabile Scientifico:
Dott.ssa Loredana Musmeci

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Loredana Musmeci", is written over the printed name.

Presentazione dello studio

La presente relazione riporta i risultati conclusivi dello studio condotto nell'area di Civitavecchia. Lo studio si è posto l'obiettivo di approfondire le conoscenze relative all'inquinamento atmosferico dell'area di Civitavecchia con una particolare attenzione ai microinquinanti contenuti nel materiale particolato, identificandone le concentrazioni, e tramite idonea strumentazione, valutare il contributo delle molteplici sorgenti collocate sul territorio.

Il progetto inoltre si è posto l'obiettivo di valutare la qualità chimica dell'area marino-costiera adiacente e l'impatto su tale area della centrale a carbone di Torrevaldaliga Nord ed anche quello di rilevare ulteriori fonti di inquinamento presenti. Tale monitoraggio, come prevedono le diverse convenzioni internazionali marine (es. MEDPOL, OSPAR), è stato svolto prevalentemente nei sedimenti in quanto le sostanze chimiche persistenti e bioaccumulabili tendono ad accumularsi in questa matrice che diventa poi potenziale fonte di contaminazione dell'intera catena trofica.

La relazione si compone di due capitoli. Il primo dedicato allo studio del materiale particolato sospeso e sedimentabile, il secondo dedicato allo studio dei sedimenti e delle acque. Inoltre, a conclusione della relazione, è presentata un'indagine esplorativa, effettuata sui campioni di sedimenti e polveri prelevati nell'area di Civitavecchia, per valutare la composizione isotopica del Piombo in queste matrici. Tale metodo può fornire un valido contributo nella comprensione dei contributi delle diverse sorgenti di emissione a quanto misurato nelle matrici ambientali.

**VALUTAZIONE DEI LIVELLI DI MICROINQUINANTI ORGANICI E
INORGANICI NELL'AREA DEI COMUNI DI CIVITAVECCHIA, TOLFA,
ALLUMIERE, SANTA MARINELLA, MONTE ROMANO E TARQUINIA
INTERESSATA DALLE EMISSIONI DELLA CENTRALE
TERMOELETTRICA ENEL DI TORREVALDALIGA NORD**

STUDIO SUL MATERIALE PARTICELLARE

Reparto Igiene dell'Aria

Istituto Superiore di Sanità

Gruppo di lavoro:

M. Eleonora Soggiu - Istituto Superiore di Sanità

Gaetano Settimo - Istituto Superiore di Sanità

Marco Inglessis - Istituto Superiore di Sanità

Roberta Valentina Gagliardi - Istituto Superiore di Sanità

***Laura Bottacci - Consorzio di Gestione per l'Osservatorio Ambientale di
Civitavecchia***

Indice

Introduzione.....	5
Strategia di campionamento	5
Centrale termoelettrica ENEL TVN	8
Analisi meteorologica del periodo.....	10
Il monitoraggio del PM ₁₀ e PM _{2,5}	13
Programma di rilevamento del PM ₁₀ e PM _{2,5} mediante campionatori <i>wind-select</i>	15
Sistema Wind-Select: particolato sospeso PM ₁₀ e PM _{2,5}	18
Analisi degli Idrocarburi Policiclici aromatici (IPA)	18
Analisi di PCDD/F e PCB nel PM ₁₀ e PM _{2,5}	31
Metalli e metalloidi nel PM ₁₀ e PM _{2,5}	43
Deposizioni atmosferiche	62
PCDD/F e DL-PCB	63
Idrocarburi Policiclici aromatici (IPA).....	70
Metalli e metalloidi nelle deposizioni atmosferiche.....	81
Conclusioni.....	84
Bibliografia consultata.....	85

Introduzione

Il progetto di ricerca, svolto in collaborazione con il Consorzio per la gestione dell'Osservatorio Ambientale di Civitavecchia, ha avuto come obiettivo quello di effettuare una caratterizzazione del materiale particolato sospeso (PM_{10} e $PM_{2,5}$) e sedimentabile (deposizioni atmosferiche) nell'area di Civitavecchia e dei comuni limitrofi al fine di comprendere il potenziale impatto sul territorio delle emissioni della centrale termoelettrica (CTE) a carbone di TorreValdaliga Nord e delle altre sorgenti di pressione esistenti nell'area.

A tal fine è stata installata una rete di monitoraggio dell'aria ambiente costituita da due postazioni dotate di campionatori PM_{10} e $PM_{2,5}$ di tipo *wind select*, e di quattro postazioni dotate di deposimetri totali *bulk* per la determinazione del rateo di deposizione atmosferica. Su tutti i campioni raccolti sono state effettuate le determinazioni dei microinquinanti organici (PCDD/PCDF, PCB e IPA) e inorganici (metalli e metalloidi).

Strategia di campionamento

Dopo una serie di sopralluoghi effettuati nell'area, con il supporto del personale del Consorzio di gestione dell'Osservatorio Ambientale di Civitavecchia, è stato possibile individuare le postazioni dove collocare i diversi campionatori dell'aria *wind-select* e deposimetri.

In particolare, tenuto conto degli obiettivi dello studio, per i campionatori PM_{10} e $PM_{2,5}$ di tipo *wind select*, sono state scelte la postazione presso la ASL di Civitavecchia e la postazione Cimitero (figura 1). Queste due collocazioni hanno consentito di definire i tre diversi settori di direzione del vento, in cui effettuare in maniera selettiva il campionamento del PM_{10} e $PM_{2,5}$; in particolare il settore 1 per la centrale CTE ENEL TVN, il settore 2 per il Porto ed il settore 3 per tutte le altre direzioni non comprese nei primi due settori, al fine di effettuare un confronto tra i valori delle concentrazioni dei diversi contaminanti ricercati, per ciascun settore.

Nello specifico, nella postazione ASL, i tre settori erano: 1) 300° - 330° , rivolto alla centrale TVN, 2) 200° - 280° rivolto verso il porto, 3) altre direzioni.

Per la postazione Cimitero i settori erano tarati: 1) 270° - 300° , rivolto alla centrale TVN, 2) 210° - 260° rivolto verso il Porto, 3) tutte le altre direzioni.

In entrambe le postazioni il settore 1 è rivolto alla centrale CTE ENEL TVN, mentre il 2 all'area portuale di Civitavecchia.

Le postazioni deposimetriche (figura 2) sono state individuate, tenendo conto delle caratteristiche del territorio, distribuendole sui diversi comuni afferenti al Consorzio. La postazione di Rocca Respampani, nel territorio di Viterbo, molto lontana da qualsiasi sorgente di emissione industriale/urbana nota, è stata individuata quale postazione di fondo.

La rete di monitoraggio installata per lo studio era costituita da:

- ✓ **Postazione 1:** zona non interessata da sorgenti industriali e urbane; posizionamento: presso Centro Aziendale Roccaccia – Università Agraria Tarquinia.
- ✓ **Postazione 2:** zona caratterizzata dalla assenza di insediamenti; posizionamento: Cabina Enel Sant'Agostino.
- ✓ **Postazione 3:** zona caratterizzata da media densità abitativa; posizionamento: presso cabina monitoraggio ambientale del Consorzio di gestione dell'Osservatorio Ambientale di Civitavecchia, presso Allumiere.
- ✓ **Postazione 4:** zona non interessata da sorgenti industriali e urbane; posizionamento: presso Azienda Agricola di Rocca Respampani Cabina monitoraggio Ambientale ISS (bianco).
- Postazione 5:** zona caratterizzata da alta densità abitativa; posizionamento: ASL di Civitavecchia Via Terme di Traiano 39.

- ✓ **Postazione 6:** zona caratterizzata dalla assenza di insediamenti; posizionamento: nuovo Cimitero di Civitavecchia.

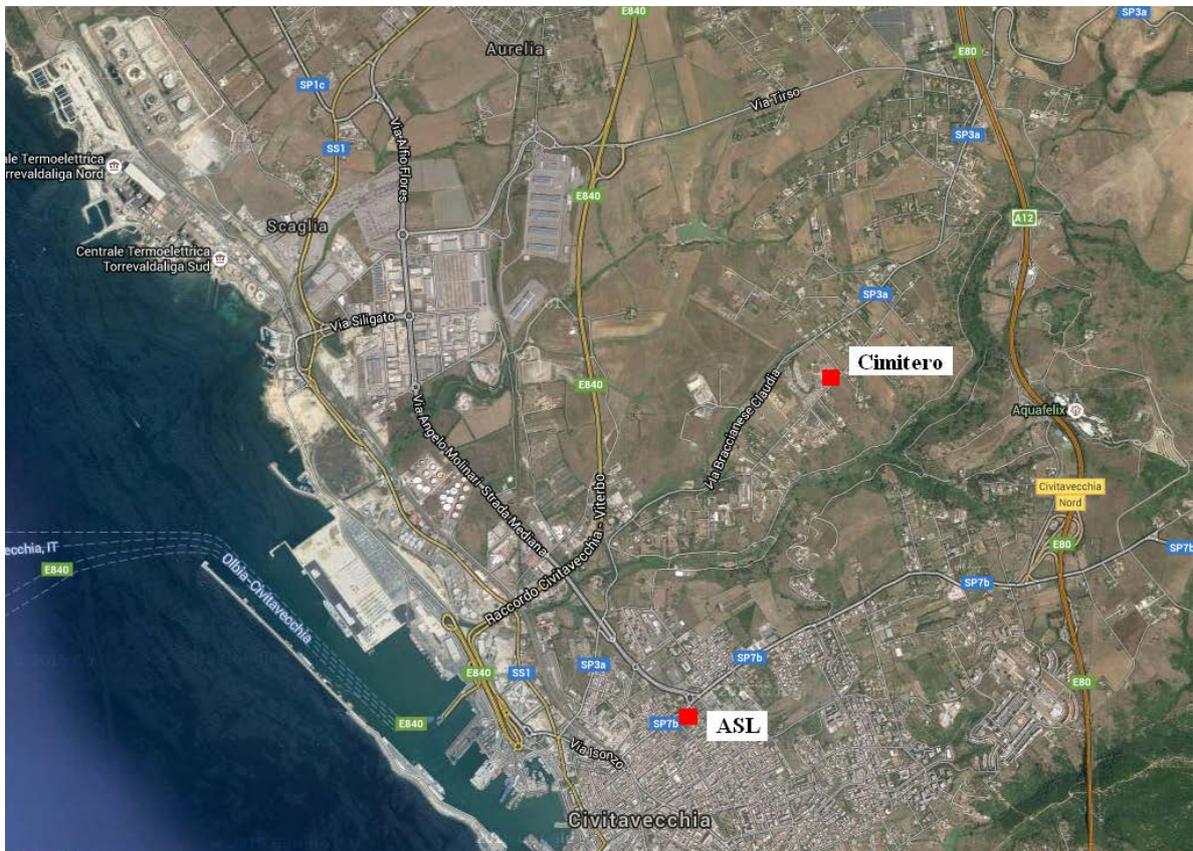


Figura 1: localizzazione dei due campionatori *Wind Select* a Civitavecchia



Figura 2: localizzazione delle postazioni deposimetriche a Civitavecchia e comuni limitrofi

Centrale termoelettrica ENEL TVN

Al fine di studiare le relazioni dei dati acquisiti durante la campagna di monitoraggio con le emissioni della centrale ENEL TVN, sono stati analizzati i dati di funzionalità dell'impianto nel periodo giugno 2015-marzo 2016, ultimo mese di dati disponibili. La tabella 1 illustra il funzionamento riportando la percentuale di ore funzionanti per ogni mese, nonché i dati relativi alla media della potenza, dell'emissione di polveri (PTS) e di portata. Nella tabella 2 si identificano i periodi di non funzionamento dei tre gruppi.

Tabella 1: funzionamento dell'impianto durante la campagna di monitoraggio.

Mese/Anno	Gruppo 2			Gruppo 3			Gruppo 4		
	Potenza (% funz) MW	PTS mg/Nm ³	Portata Nm ³ /h	Potenza (% funz) MW	PTS mg/Nm ³	Portata Nm ³ /h	Potenza (% funz) MW	PTS mg/Nm ³	Portata Nm ³ /h
Giugno 2015	550 (43)	2.2	1572272	596 (79)	1.8	2075928	601 (99)	1.5	1909308
Luglio 2015	591 (100)	1.9	1664146	575 (95)	1.8	2019210	528 (100)	1.7	1745957
Agosto 2015	576 (99)	2.6	1615357	527 (100)	2.11	1905924	438 (100)	1.9	1527666
Settembre 2015	594 (90)	2.3	1757349	577 (99)	1.4	2066819	521 (87)	1.8	1768322
Ottobre 2015	551 (51)	2.2	1665602	573 (61)	1.2	2048259	547 (100)	1.5	1891623
Novembre 2015	605 (98)	2.2	1839608	582 (80)	1.2	2047368	562 (99)	1.8	1929248
Dicembre 2015	616 (95)	2.1	1958688	582 (65)	1.3	1487230	595 (100)	1.8	2023051
Gennaio 2016	590 (100)	2.2	1981041	504 (93)	1.6	2049992	581 (90)	1.7	1969306
Febbraio 2016	500 (97)	2.8	1645718	547 (100)	1.6	1859879	533 (64)	2.5	1812716
Marzo 2016	535 (88)	2.7	1772537	543 (99)	1.7	1825371	445 (29)	4.4	1478600

Tabella 2: Periodi di fermo per ciascun gruppo (2, 3, 4) dell'impianto nel periodo giugno 2015-marzo 2016.

Mese	Gruppo 2	Gruppo 3	Gruppo 4
Giugno 2015	1 ore 00.00-17 ore 21.00 18 ore 11.00-16.00 28 ore 13.00-14.00	1 ore 00.00-7 ore 2.00 18 ore 13.00-14.00	27 ore 13-14
Luglio 2015	-	7 ore 21.00-9 ore 9.00	-
Agosto 2015	1 ore 8.00-14.00	-	-
Settembre 2015	3 ore 23.00-6 ore 22.00	27 ore 9.00-16.00	11 ore 19.00-14 ore 22.00
Ottobre 2015	16 ore 12.00-31 ore 23.00	10 ore 7.00-14 ore 12.00	-
Novembre 2015	1 ore 00.00- 5.00 23 ore 16.00-24 ore 2.00	7 ore 12.00- 8 ore 17.00 26 ore 9.00-30 ore 23.00	18 ore 13.00-22.00
Dicembre 2015	29 ore 21-31 ore 2.00	1 ore 00.00-8 ore 17.00 16 ore 9.00-19 ore 11.00	-
Gennaio 2016	-	15 ore 12.00-17 ore 14.00	7 ore 8.00-10 ore 12.00
Febbraio 2016	7 ore 17.00-8 ore 16.00	-	18 ore 18.00 -29 ore 23.00
Marzo 2016	27 ore 00.00-30 ore 13.00	29 ore 1.00 - ore 10.00	1 ore 00.00-22 ore 7.00 23 ore 10.00-12.00 24 ore 16.00-25 ore 2.00

Analisi meteorologica del periodo

Per l'analisi delle condizioni meteorologiche presenti durante la campagna di monitoraggio sono stati analizzati i dati acquisiti dalla stazione posizionata in quota (120 m) collocata all'interno della centrale CTE ENEL TVN.

I dati disponibili coprono il periodo giugno 2015-marzo 2016.

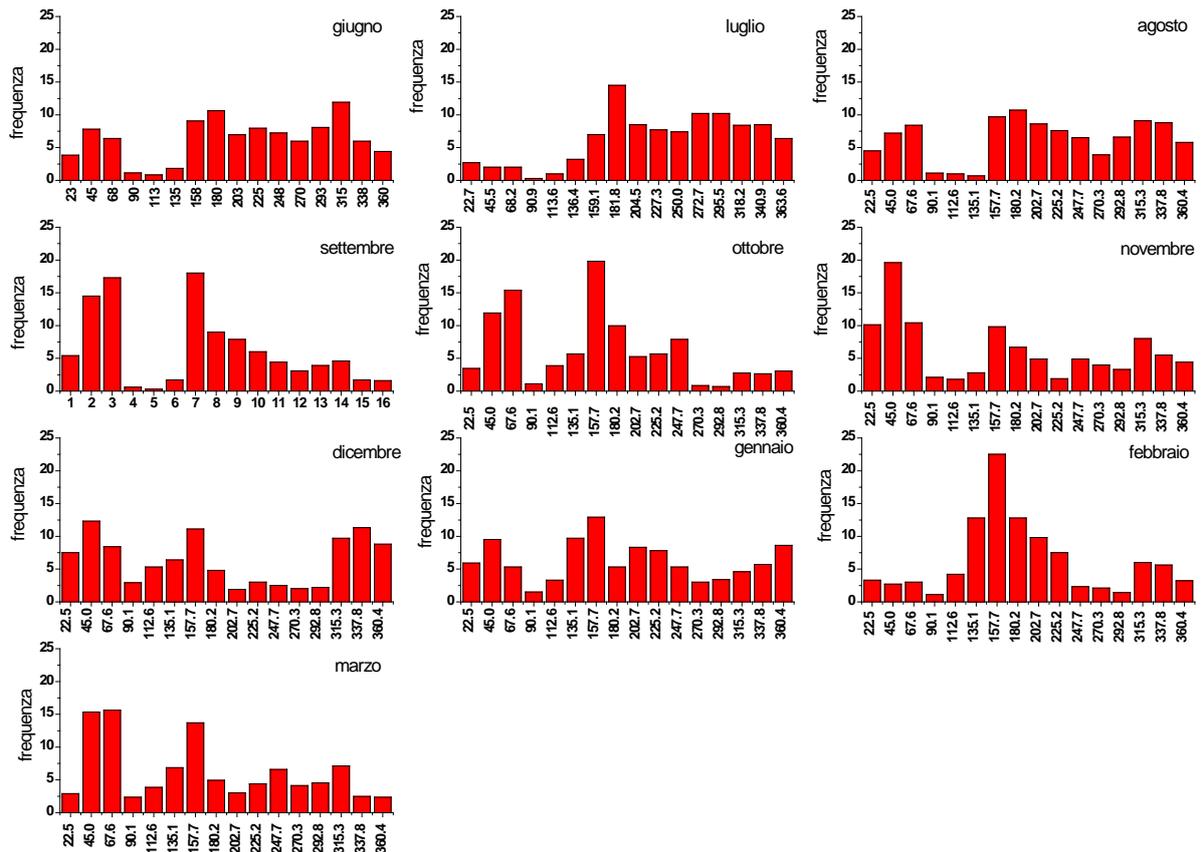


Figura 3: distribuzione di frequenza delle direzioni di provenienza del vento per mese.

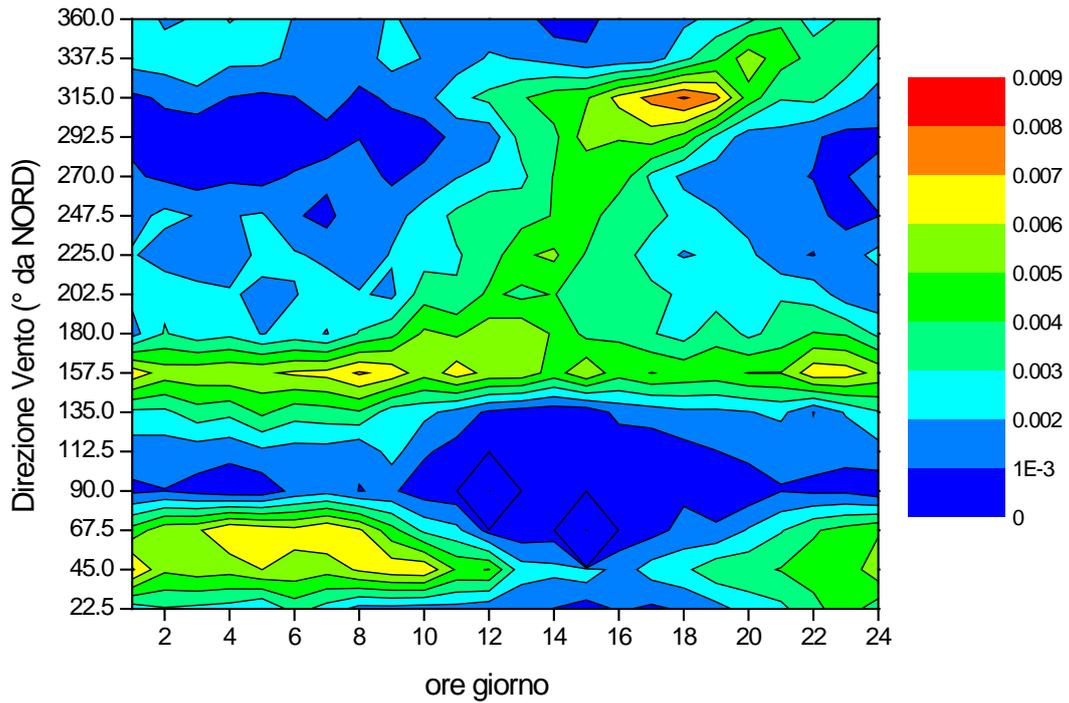


Figura 4: distribuzione della frequenza delle direzioni dei venti secondo le ore della giornata.

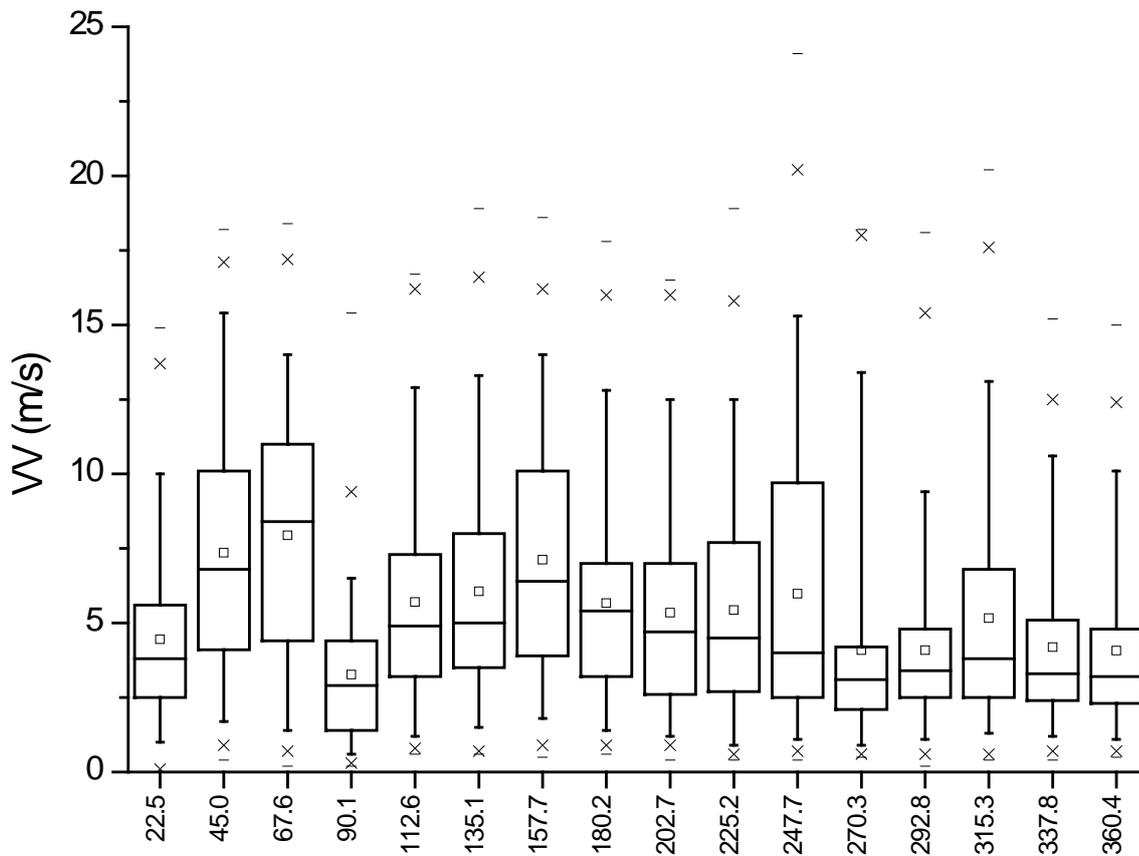


Figura 5: distribuzione delle velocità dei venti per ciascun settore di provenienza del vento.

Le frequenze di provenienza del vento hanno mostrato durante le attività di monitoraggio l'attesa variabilità stagionale. In generale i venti provenienti da EST hanno basse frequenze, in alcuni periodi sembrano essere assenti. Le direzioni più frequenti sono quelle associate a tutto il settore che va da SUD-OVEST a NORD-OVEST, i venti da SUD sono predominanti nei mesi di ottobre e febbraio, mentre il settore NORD-EST è presente con frequenze più elevate nei mesi di settembre, ottobre, novembre e marzo.

La figura 4 rappresenta come le direzioni dei venti cambiano durante le ore della giornata, sempre nel periodo giugno 2015-marzo 2016. Fino alle ore di metà mattinata le direzioni dei venti sono predominanti da NORD-EST e da SUD-EST, quindi il vento gira e durante le ore pomeridiane i venti predominano dal settore OVEST e NORD-OVEST, in particolare il settore NORD-NORD OVEST durante le ore 16-19.

Anche le velocità dei venti mostrano una variabilità legata al settore di provenienza dei venti. Mediamente le velocità più elevate sono associate a venti di provenienza NORD-EST e SUD-EST. E' stata inoltre condotta un'analisi della frequenza delle ore della giornata in cui sono attivi i settori di provenienza del vento, come definiti per il sistema di campionamento *wind-select*.

Il settore 1 della ASL è sottovento alla centrale ENEL TVN più frequentemente durante le ore serali della giornata, gli altri settori, 2 della ASL e 1 e 2 della postazione Cimitero, sono più frequentemente sottovento durante le ore centrali della giornata e del primo pomeriggio.

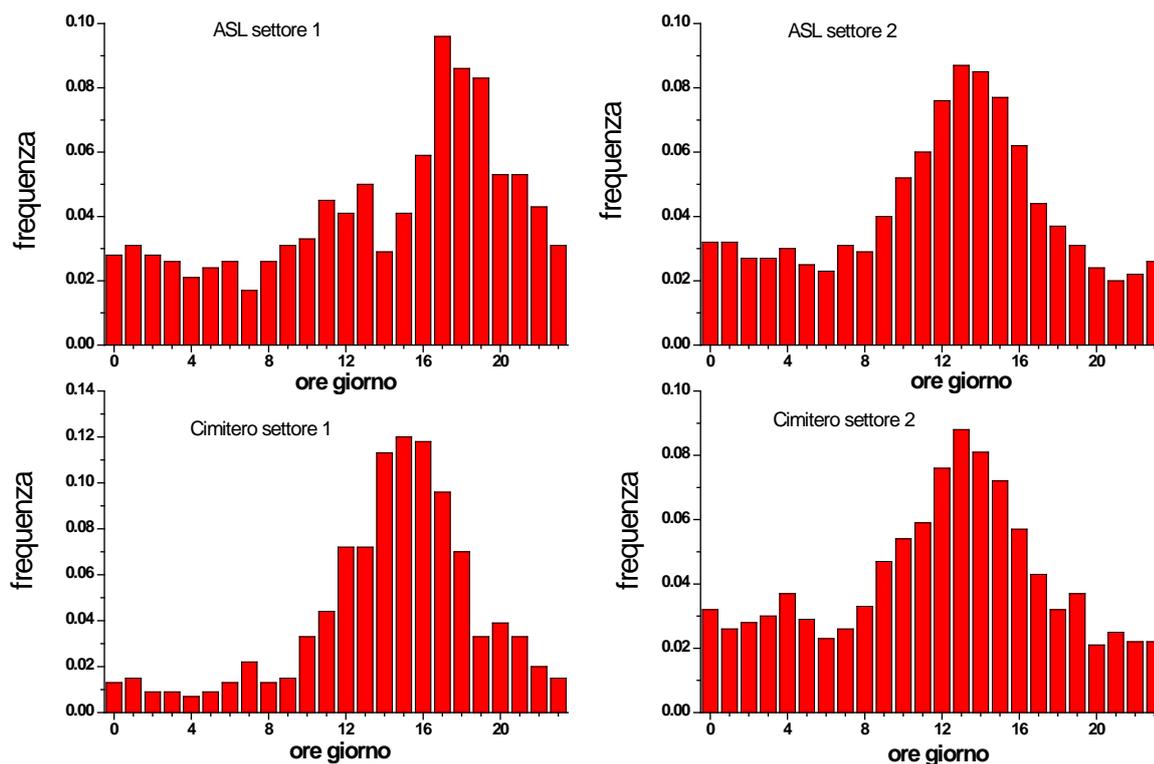


Figura 6: frequenza delle ore della giornata per l'attivazione dei settori 1 e 2 di ciascuna postazione *wind-select*.

Il monitoraggio del PM₁₀ e PM_{2.5}

Durante la campagna di monitoraggio finalizzata alla determinazione dei contaminanti organici e inorganici, sia nel particolato sospeso sia nelle deposizioni, sono stati installati altri due campionatori per la misura del PM_{2.5}, nelle postazioni ASL e Rocca Respampani, e un campionario di PM₁₀ nella postazione di Rocca Respampani. Le misure sono state condotte dall'ottobre 2015 al giugno 2016, con un periodo di interruzione di campionamento nella postazione ASL a causa dei lavori di ristrutturazione condotti sul tetto dell'edificio dove era collocato lo strumento. L'andamento di valori misurati di PM_{2.5} e PM₁₀ sono riprodotti nelle figure 7 e 8.

Le concentrazioni di PM_{2.5} sono confrontabili nei due siti, anche se nella postazione Rocca Respampani si registra un valor medio del periodo di monitoraggio di 12.6 µg/m³ rispetto ai 9.7 µg/m³ della ASL, verosimilmente a causa del periodo mancante presso quest'ultima postazione, che fa riferimento al periodo dell'inverno 2015-2016 in cui sono state presenti condizioni meteorologiche particolarmente sfavorevoli per l'inquinamento atmosferico che ha comportato l'innalzamento dei valori su larga parte del territorio nazionale.

Le concentrazioni di PM₁₀ misurate a Rocca Respampani mostrano valor medio di 19 µg/m³ su tutto il periodo ed evidenziano, anche queste, il periodo di alto inquinamento registrato durante dicembre 2015 e gennaio 2016.

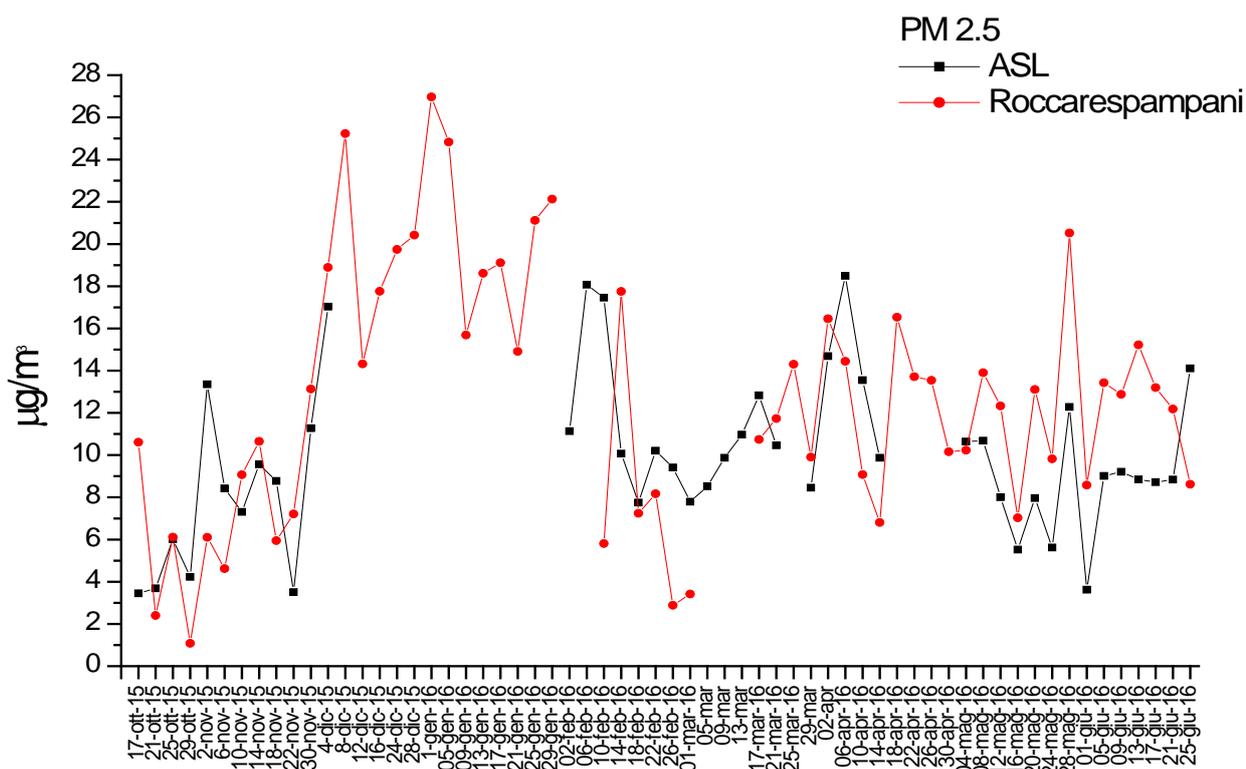


Figura 7: andamento del PM_{2.5} nelle due postazioni di misura (ASL e Rocca Respampani).

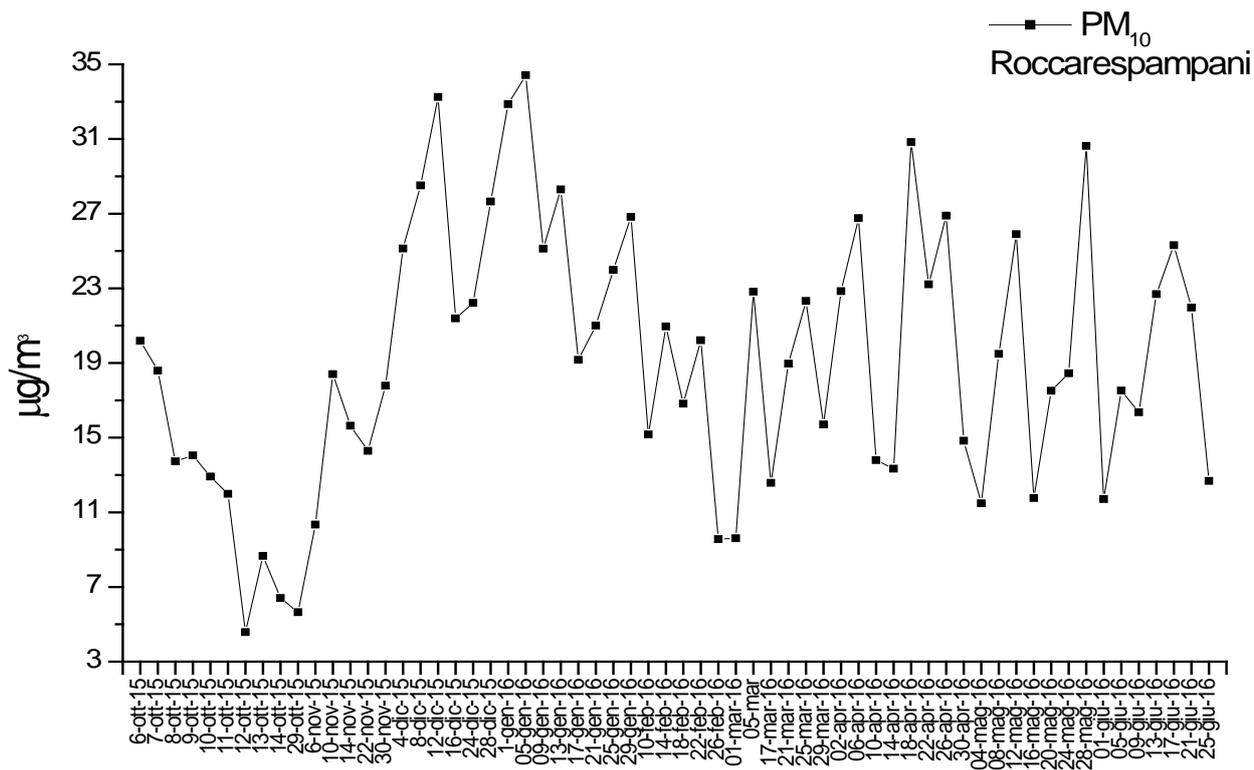


Figura 8: andamento del PM₁₀ nella postazione Rocca Respampani.

Programma di rilevamento del PM₁₀ e PM_{2,5} mediante campionatori *wind-select*

Il rilevamento dell'aria con i campionatori *wind select* ha seguito la programmazione descritta nella tabella 3.

In particolare, alternando le teste di prelievo (costituiti da sezioni di filtri+adsorbenti) nelle due postazioni (ASL e Cimitero), sono stati acquisiti i campioni di PM₁₀, PM_{2,5} per le determinazioni di contaminanti organici ed inorganici. Purtroppo due periodi di campionamento risultano assenti; il primo presso il Cimitero durante l'estate 2015, a causa di un malfunzionamento della pompa aspirante, e il secondo presso la ASL durante il periodo invernale dic. 2015-gen. 2016, a causa di lavori di ristrutturazione condotti sulla terrazza dove era collocato il campionario *wind select*. La tabella 3, descrive la tipologia di inquinanti campionati durante i diversi periodi di rilevamento per le due postazioni, riportando anche i metri cubi di aria aspirata per i tre settori. Dai flussi misurati e associati a ciascun settore delle due postazioni, si può stimare che nella postazione ASL il settore 1 è sottovento per circa il 2% del tempo, con leggera variabilità tra le stagioni (0.8%-2.8%), mentre nella postazione Cimitero il settore 1 è sottovento per circa il 12.5% del tempo, con valori più variabili tra le stagioni (7% e 23%). Il settore 2 nella postazione ASL è sottovento per circa il 13% del tempo mentre nella postazione Cimitero è sottovento per circa il 4% del tempo.

Tabella 3. programma di campionamento mediante prelevatori *wind select*.

CAMPIONAMENTO 1 periodo	Post.	Settore	m ³ aspirati	Tipologia di acquisizione
29/07-17/08	Cimitero	1	338.07	Organici: campionato assente per malfunzionamento pompa.
		2	105.52	
		3	1471.69	
		Totale	1915.28	
	ASL	1	14.28	Inorganici
		2	163.61	
		3	1710.73	
		Totale	1888.62	
CAMPIONAMENTO 2 periodo	Post.	settore	m ³ aspirati	Tipologia di acquisizione
17/08-29/09	Cimitero	1	600.91	Inorganici
		2	188.43	
		3	3464.29	
		totale	4253.63	
25/08-29/09	ASL	1	-	Organici: flussimetro del sistema di campionamento non funzionante
		2	-	
		3	-	
		totale	-	

CAMPIONAMENTO 3 periodo	Post.	settore	m ³ aspirati	Tipologia di acquisizione
16/10-16/11	Cimitero	1	236.53	Organici
		2	92.8	
		3	2712.17	
		totale	3041.5	
29/9-16/11	ASL	1	131.05	Inorganici
		2	537.26	
		3	4097.52	
		totale	4765.83	

CAMPIONAMENTO 4 periodo	Post.	settore	m ³ aspirati	Tipologia di acquisizione
16/11-18/12	Cimitero	1	204.12	inorganici
		2	56.79	
		3	2830.43	
		tot	3091.34	
27/11-07/12	ASL	1	22.76	organici
		2	80.41	
		3	882.87	
		totale	986.04	

CAMPIONAMENTO 5 periodo	Post.	settore	m ³ aspirati	Tipologia di acquisizione
18/12-21/01	Cimitero	1	243.16	inorganici
		2	90.7	
		3	2889.03	
		totale	3222.89	
stop	ASL	1	--	Causa lavori ristrutturazione area posizionamento strumento
		2	--	
		3	--	
		totale	--	

CAMPIONAMENTO 6 periodo	Post.	settore	m ³ aspirati	Tipologia di acquisizione
21/01-22/02	Cimitero	1	255.59	organici
		2	51.93	
		3	2711.32	
		totale	3018.84	
01/02-07/03	ASL	1	95.63	inorganici
		2	346.85	
		3	2477.74	
		totale	2920.22	

CAMPIONAMENTO 7 periodo	Post.	settore	m³ aspirati	Tipologia di acquisizione
07/03-02/05	Cimitero	1	655.01	inorganici
		2	209.53	
		3	4357.82	
		totale	5222.36	
07/03-08/04	ASL	1	35.98	organici
		2	298.68	
		3	2337.65	
		totale	2672.31	
CAMPIONAMENTO 8 periodo				
CAMPIONAMENTO 8 periodo	Post.	settore	m³ aspirati	Tipologia di acquisizione
02/05-27/05	Cimitero	1	528.66	organici
		2	90.54	
		3	1714.81	
		totale	2334.01	
02/05-10/06	ASL	1	67.12	inorganici
		2	679.59	
		3	2368.48	
		totale	2504.71	

CAMPIONAMENTO 9 periodo	Post.	settore	m³ aspirati	Tipologia di acquisizione
10/06-30/06	Cimitero	1	300.83	inorganici
		2	143.87	
		3	1420.06	
		totale	1864.76	
10/06-30/06	ASL	1	50.04	organici
		2	326.44	
		3	1427.27	
		totale	1803.75	

Sistema Wind-Select: particolato sospeso PM₁₀ e PM_{2,5}

Sui filtri+adsorbenti di PM₁₀ e PM_{2,5} sono state quindi effettuate le determinazioni analitiche dei contaminanti inorganici (metalli e metalloidi) ed organici (PCDD/F, IPA e PCB e DL-PCB) secondo il programma di campionamento già descritto nella tabella 3.

Analisi degli Idrocarburi Policiclici aromatici (IPA)

Le tabelle 4 e 5 riportano per ogni campionamento effettuato, rispettivamente, presso la ASL ed il Cimitero le concentrazioni in aria dei diversi singoli IPA. Le figure 9-10-11-12-13-14 illustrano graficamente le concentrazioni di IPA per ciascun composto, confrontando i valori registrati nei diversi settori di provenienza del vento nel PM₁₀ e PM_{2,5}.

In termini generali si rileva che la postazione ASL misura concentrazioni di IPA più elevate rispetto alla postazione Cimitero. Le concentrazioni rimangono comunque sempre all'interno di valori compatibili con il contesto territoriale urbano monitorato, e, per il B(a)P, unico IPA normato dal DLgs 155/2010, le concentrazioni nel PM₁₀ sono sempre inferiori ad 1,0 ng/m³ (media annuale). Nel campionamento 7 presso la ASL è stata registrata una concentrazione di B(a)P maggiore di 1,0 ng/m³, si rammenta tuttavia che il limite di legge per il B(a)P è da riferirsi alla media annuale, mentre il valore superiore riscontrato è relativo ad una sola misura della durata di 30 giorni.

Confrontando le concentrazioni di IPA misurate nei diversi settori si rileva che per la postazione ASL il settore 1 registra mediamente valori superiori sia al settore 2 che al settore 3, mentre nella postazione Cimitero il settore 2 registra concentrazioni più elevate del settore 2 e 3. Tali differenze sono evidenti nelle figure 7-8-9-10, dove si riportano per ogni campionamento le concentrazioni di IPA per frazione di PM e settore, per le due postazioni. Il settore 3 di entrambe le postazioni registra le concentrazioni di IPA più basse.

Infine confrontando le misure nel PM₁₀ e PM_{2,5} si rileva che i singoli IPA si concentrano nella frazione più fine in tutti i campionamenti effettuati in ognuno dei settori selezionati, con isolate eccezioni, quali il campionamento primaverile presso la ASL settore 1, dove una serie di composti risultano sotto il limite di rilevabilità nel PM_{2,5} mentre sono determinati nel PM₁₀. Per la postazione Cimitero i rapporti mostrano sempre concentrazioni più elevate nel PM_{2,5} e solo 1 volta più elevate nel PM₁₀ per il benzo(a)antracene, benzo(a)pirene e benzo(b)fluorantene, durante il campionamento invernale.

Interessante è valutare il profilo degli IPA misurati, rappresentati in percentuale sul totale misurato per ciascun campionamento. Nelle figure le sigle si riferiscono a Acenaftene (ACE), Acenaftilene(ACY), Antracene(ANT), Benzo[a]antracene (BaA), Benzo[a]pirene(BaP), Benzo[b]fluorantene(BbF), Naftalene (NP), Pirene (PYR), Benzo[g,h,i]perilene (BghiP), Benzo[j]fluorantene (BjF), Benzo[k]fluorantene (BkF), Crisene (CHR), Dibenzo[a,e]pirene (DaeP), Dibenzo[a,h]antracene (DahA), Dibenzo[a,h]pirene (DahP), Dibenzo[a,i]pirene (DaiP), Dibenzo[a,l]pirene (DalP), Fenantrene (PHE), Fluorantene (FLA), Fluorene (FL), Indeno[1,2,3-cd]pirene (IcdP).

I profili sono rappresentati nelle figure 15-16-17 per la ASL e 18-19-20 per il Cimitero. Ogni profilo viene rappresentato a partire dall'alto con il composto IPA più leggero (2 anelli benzenici) per andare verso i più pesanti (5-6 anelli benzenici). Risulta evidente in tutte le postazioni e tutti i periodi, nonché per ogni settore, che il naftalene rappresenta tra i singoli IPA quello con la concentrazione più elevata, in tutte le determinazioni presso la ASL ed il Cimitero con alcune eccezioni. In generale, tutte le misure evidenziano il maggior contributo degli IPA leggeri (2-3 anelli) rispetto a quelli più pesanti, presenti non oltre il 2% nei vari campionamenti. Di seguito al naftalene, altri IPA più abbondanti sono il fenantrene, fluorantene, antracene, acenaftene, crisene e pirene. Tra gli IPA più pesanti, vengono generalmente misurati con concentrazioni sopra il limite di rilevabilità il Benzo[g,h,i]perilene e l'indeno[1,2,3-cd]pirene. Questi due inquinanti sono correlati

alle emissioni veicolari diesel, mentre le emissioni di veicoli a benzina sono caratterizzabili da IPA quali il B[a]P e dibenz[ah]antracene.

Per la combustione di carbone i profili dei singoli IPA sono generalmente caratterizzati dalla maggior presenza di fluorantene, pirene, fenantrene e antracene, a cui si aggiunge il crisene e l'isomero benzo[k]fluorantene.

Rispetto alle emissioni marine, per le navi al porto sia in ormeggio che in manovra, gli IPA traccianti sono il naftalene, fenantrene, pirene, fluorene, a cui seguono acenaftilene e acenaftalene.

I profili degli IPA misurati nelle due postazioni e nei diversi settori evidenziano un contributo pirogenico predominante sia per contributi, sovrapposti, dalla centrale CTE ENEL TVN e dall'area Portuale. L'alta percentuale di naftalene, le cui concentrazioni rimangono sempre confrontabili con quelle che normalmente si registrano in ambienti urbani (OMS 2010), farebbe propendere per un contributo rilevante da parte delle emissioni provenienti dall'area portuale. Inoltre, il contributo delle emissioni di tipo "diffuse" provenienti dal porto e quella più definita spazialmente, proveniente dalla CTE ENEL VN, determinano un fondo di contaminazione di IPA, soprattutto quelli più leggeri dal naftalene al crisene, ed in alcune circostanze questi profili sono accoppiati anche a componenti provenienti dal traffico *diesel* di mezzi pesanti.

Tabella 4: Concentrazioni dei singoli IPA nel PM₁₀ e PM_{2,5} durante i diversi campionamenti presso la postazione ASL.

Periodo campionamento	Contaminante	PM10 (ng/m ³)			PM2.5(ng/m ³)		
		Settore 1	Settore 2	Settore 3	1	2	3
4	Acenaftene	14.1	1.86	0.113	47.0	7.59	5.90
4	Acenaftilene	4.74	1.63	0.0668	15.5	5.0740	0.297
4	Antracene	23.7	29.8	0.9175	15.8172	14.3017	26.8669
4	Benzo[a]Antracene	0.681	1.68	0.205	2.0826	6.4295	0.7023
4	Benzo[a]Pirene	0.220	0.0622	0.0136	0.220	0.0622	0.159
4	Benzo[b]Fluorantene	0.220	0.0622	0.142	0.220	0.0622	0.4315
4	Benzo[g,h,i]Perilene	0.220	0.0622	0.1914	0.5844	3.20	0.374
4	Benzo[j]Fluorantene	0.220	0.0622	0.0057	0.2197	0.0622	0.4735
4	Benzo[k]Fluorantene	0.220	0.0622	0.0057	0.2197	0.0622	0.9152
4	Crisene	0.584	1.36	0.226	0.628	3.72	0.691
4	Dibenzo[a,e]Pirene	0.220	0.0622	0.0057	0.2197	0.0622	0.0057
4	Dibenzo[a,h]Antracene	0.220	0.0622	0.0057	0.2197	0.0622	0.1880
4	Dibenzo[a,h]Pirene	0.220	0.0622	0.0057	0.2197	0.0622	0.0057
4	Dibenzo[a,i]Pirene	0.220	0.0622	0.0057	0.2197	0.0622	0.0057
4	Dibenzo[a,l]Pirene	0.220	0.0622	0.0057	0.2197	0.0622	0.0057
4	Fenantrene	53.6	66.6	0.4531	206	5.22	13.1
4	Fluorantene	3.6995	0.0622	0.9480	79.1	14.6748	2.89
4	Fluorene	27.2	5.60	0.668	72.5	25.1	3.04
4	Indeno[1,2,3-cd]Pirene	0.220	0.0622	0.1461	0.2197	2.8603	0.3625
4	Naftalene	1111	132	1.89	3767	978	109
4	Pirene	7.91	3.11	0.238	18.4	22.6	5.87
7	Acenaftene	0.714	0.0167	0.0021	21.9	0.669	0.0856
7	Acenaftilene	1.89	0.0167	0.0021	8.39	0.1248	0.0347
7	Antracene	3.06	0.0167	0.0021	3.6131	11.4	0.0170
7	Benzo[a]Antracene	3.33	0.0167	0.0021	0.3307	0.0167	0.0021
7	Benzo[a]Pirene	3.06	0.0167	0.0021	0.1390	0.0599	0.0134
7	Benzo[b]Fluorantene	3.33	0.0167	0.0021	0.1390	0.0167	0.0021
7	Benzo[g,h,i]Perilene	4.17	0.0167	0.0021	0.1390	0.0167	0.0021
7	Benzo[j]Fluorantene	0.6670	0.0167	0.0021	0.1390	0.0167	0.0021
7	Benzo[k]Fluorantene	0.9533	0.0167	0.0021	0.1390	0.0167	0.0021
7	Crisene	4.1690	0.0167	0.0021	1.0117	0.0368	0.0021
7	Dibenzo[a,e]Pirene	0.1390	0.0167	0.0021	0.1390	0.0167	0.0021
7	Dibenzo[a,h]Antracene	15.0083	0.0167	0.0021	0.4002	0.0167	0.0021

7	Dibenzo[a,h]Pirene	0.1390	0.0167	0.0021	0.1390	0.0167	0.0021
7	Dibenzo[a,i]Pirene	0.1390	0.0167	0.0021	0.1390	0.0167	0.0021
7	Dibenzo[a,l]Pirene	0.1390	0.0448	0.0021	0.1390	0.0167	0.0021
7	Fenantrene	11.6732	0.0733	0.0135	41.9678	0.9371	0.1198
7	Fluorantene	0.1390	0.0167	0.0082	9.7276	0.5020	0.0770
7	Fluorene	7.2262	0.1262	0.0305	70.8727	1.9747	0.3337
7	Indeno[1,2,3-cd]Pirene	4.1690	0.0167	0.0021	0.5531	0.0167	0.0044
7	Naftalene	7.7821	0.9706	0.0813	1704.84	12.2833	5.1633
7	Pirene	1.8427	0.0402	0.0050	13.0628	0.7363	0.0684
9	Acenaftene	0.0999	0.0153	0.0130	10.5915	1.9912	0.4344
9	Acenaftilene	0.0999	0.0429	0.0035	2.4380	0.0153	0.0126
9	Antracene	0.2838	0.0153	0.0080	1.1591	0.2457	0.0354
9	Benzo[a]Antracene	0.0999	0.0153	0.0035	0.5496	0.0836	0.0612
9	Benzo[a]Pirene	0.0999	0.0153	0.0035	0.0999	0.2028	0.0619
9	Benzo[b]Fluorantene	0.0999	0.0153	0.0035	0.0999	0.0153	0.0202
9	Benzo[g,h,i]Perilene	0.0999	0.0153	0.0035	0.0999	0.0153	0.0035
9	Benzo[j]Fluorantene	0.0999	0.0153	0.0095	0.0999	0.0153	0.0231
9	Benzo[k]Fluorantene	0.0999	0.0153	0.0035	0.0999	0.0153	0.0162
9	Crisene	0.0999	0.0153	0.0035	0.9492	0.1823	0.0656
9	Dibenzo[a,e]Pirene	0.0999	0.0153	0.0035	0.3877	0.0153	0.0035
9	Dibenzo[a,h]Antracene	0.0999	0.0153	0.0035	0.2186	0.0153	0.0035
9	Dibenzo[a,h]Pirene	0.0999	0.0153	0.0035	0.0999	0.0153	0.0035
9	Dibenzo[a,i]Pirene	0.0999	0.0153	0.0035	0.0999	0.0153	0.0035
9	Dibenzo[a,l]Pirene	0.0999	0.0153	0.0035	0.0999	0.0153	0.0035
9	Fenantrene	0.6255	0.1391	0.0291	25.5795	5.3915	1.0720
9	Fluorantene	0.5975	0.0420	0.0176	0.2878	1.2560	0.3924
9	Fluorene	0.6914	0.1210	0.0362	18.5851	2.7876	0.8408
9	Indeno[1,2,3-cd]Pirene	0.0999	0.0153	0.0035	0.0999	0.0153	0.0035
9	Naftalene	1.7186	0.2206	0.1962	1096.52	130.1617	22.5746
9	Pirene	0.5316	0.0515	0.0181	25.5795	4.3193	0.9669

Tabella 5: Concentrazioni dei singoli IPA nel PM10 e PM2,5 durante i diversi campionamenti presso la postazione CIMITERO

Periodo campionamento	CONTAMINANTE	PM ₁₀ (ng/m ³)			PM _{2,5} (ng/m ³)		
		Settore 1	Settore 2	Settore 2	Settore 1	Settore 2	Settore 2
3	Acenaftene	0.5285	1.4547	0.0428	2.4521	4.3103	0.6858
3	Acenaftilene	0.0423	0.1185	0.0044	0.5750	1.1315	0.0870
3	Antracene	2.0547	5.5280	0.1685	1.7757	2.4784	0.3355
3	Benzo[a]Antracene	0.0211	0.0539	0.0018	3.9784	0.3147	0.1475
3	Benzo[a]Pirene	0.0211	0.0539	0.0018	0.1818	3.8147	0.0516
3	Benzo[b]Fluorantene	0.0211	0.0539	0.0018	0.9978	1.4871	0.1069
3	Benzo[g,h,i]Perilene	0.0211	0.0539	0.0018	1.2979	2.3922	0.0885
3	Benzo[j]Fluorantene	0.0211	0.0539	0.0018	0.0211	0.0539	0.1597
3	Benzo[k]Fluorantene	0.0211	0.0539	0.0018	0.0211	0.0539	0.0406
3	Crisene	0.0211	0.0539	0.0018	2.2196	3.1573	0.1807
3	Dibenzo[a,e]Pirene	0.0211	0.0539	0.0018	0.0211	0.0539	0.1272
3	Dibenzo[a,h]Antracene	0.0211	0.0539	0.0018	0.0211	0.0539	0.0811
3	Dibenzo[a,h]Pirene	0.0211	0.0539	0.0018	0.0211	0.0539	0.0018
3	Dibenzo[a,i]Pirene	0.0211	0.0539	0.0018	0.0211	0.0539	0.0018
3	Dibenzo[a,l]Pirene	0.0211	0.0539	0.0018	0.0211	0.0539	0.1368
3	Fenantrene	0.5496	1.6164	0.0590	28.2417	41.1638	6.4229
3	Fluorantene	1.9110	5.8405	0.1560	17.1648	31.1422	5.6781
3	Fluorene	1.5897	4.7953	0.1656	4.5237	7.0043	1.2573
3	Indeno[1,2,3-cd]Pirene	0.0211	0.0539	0.0018	0.9005	1.4116	0.0811
3	Naftalene	1.4797	3.1250	0.1032	522.5553	1206.89	31.8159
3	Pirene	1.2345	4.9784	0.1158	5.6652	10.9914	3.5212

6	Acenaftene	1.2559	4.6216	0.0040	1.0955	16.9459	2.9395
6	Acenaftilene	0.1369	2.5804	0.0107	0.3952	14.6543	0.0701
6	Antracene	1.6276	1.7870	0.0098	1.6433	17.7162	0.5459
6	Benzo[a]Antracene	0.6964	2158.67	0.0065	1.2911	2.5034	0.1955
6	Benzo[a]Pirene	0.0196	0.3158	0.0048	0.1530	0.0963	0.0140
6	Benzo[b]Fluorantene	0.0196	48.2958	0.0097	0.2301	0.6412	0.3430
6	Benzo[g,h,i]Perilene	0.0196	0.2118	0.0042	0.2297	0.7992	0.2213
6	Benzo[j]Fluorantene	0.0196	0.2638	0.0018	0.0829	0.4371	0.1033
6	Benzo[k]Fluorantene	0.0196	0.0963	0.0065	0.0438	0.4564	0.1512
6	Crisene	0.5321	0.2619	0.0089	1.3303	6.9324	0.7967
6	Dibenzo[a,e]Pirene	0.0196	0.0963	0.0018	0.0196	0.0963	0.0018
6	Dibenzo[a,h]Antracene	0.0196	0.0963	0.0018	0.0196	0.0963	0.0018
6	Dibenzo[a,h]Pirene	0.0196	0.0963	0.0018	0.0196	0.0963	0.0018
6	Dibenzo[a,i]Pirene	0.0196	0.0963	0.0018	0.0196	0.0963	0.0018
6	Dibenzo[a,l]Pirene	0.0196	0.0963	0.0018	0.0196	0.0963	0.0018
6	Fenantrene	1.5650	0.8223	0.0361	7.9033	15.2128	24.4567
6	Fluorantene	1.1503	0.7626	0.0106	0.1596	9.2432	9.4308
6	Fluorene	1.8389	21.1824	0.0479	1.0173	19.0641	7.2363
6	Indeno[1,2,3-cd]Pirene	0.0196	0.2022	0.0058	0.1103	0.7510	0.1143
6	Naftalene	2.7779	10.9763	0.2397	32.9434	1485.27	35.2116
6	Pirene	1.0916	0.3197	0.0112	3.4039	7.5101	6.9892
8	Acenaftene	0.0095	0.0552	0.0029	0.1275	0.5611	0.0560
8	Acenaftilene	0.0095	0.0552	0.0029	0.0284	0.2319	0.0099
8	Antracene	0.0189	0.0552	0.0061	0.0261	0.2651	0.0221
8	Benzo[a]Antracene	0.0095	0.0552	0.0029	0.0095	0.0552	0.0029
8	Benzo[a]Pirene	0.0095	0.0552	0.0029	0.0600	0.6307	0.0280
8	Benzo[b]Fluorantene	0.0095	0.0552	0.0029	0.0095	0.0552	0.0062
8	Benzo[g,h,i]Perilene	0.0095	0.0552	0.0029	0.0095	0.0552	0.0029
8	Benzo[j]Fluorantene	0.0095	0.0552	0.0029	0.0095	0.0552	0.0029
8	Benzo[k]Fluorantene	0.0095	0.0552	0.0029	0.0095	0.0552	0.0029
8	Crisene	0.0095	0.0552	0.0029	0.0095	0.0552	0.0029
8	Dibenzo[a,e]Pirene	0.0095	0.0552	0.0029	0.0095	0.1325	0.0029
8	Dibenzo[a,h]Antracene	0.0095	0.0552	0.0029	0.0095	0.0552	0.0029
8	Dibenzo[a,h]Pirene	0.0095	0.0552	0.0029	0.0095	0.0552	0.0029
8	Dibenzo[a,i]Pirene	0.0095	0.0552	0.0029	0.0095	0.0552	0.0029
8	Dibenzo[a,l]Pirene	0.0095	0.0552	0.0029	0.0095	0.0552	0.0029
8	Fenantrene	0.0675	0.4363	0.0191	0.8890	11.3762	0.3324
8	Fluorantene	0.0095	0.0552	0.0029	0.1689	1.2149	0.0409
8	Fluorene	0.0095	0.1226	0.0065	0.2648	1.9881	0.0875
8	Indeno[1,2,3-cd]Pirene	0.0095	0.0552	0.0029	0.0095	0.0552	0.0029
8	Naftalene	0.0380	0.3126	0.0136	7.5663	37.1107	3.2773
8	Pirene	0.0216	0.0552	0.0029	0.3783	3.2030	0.1108

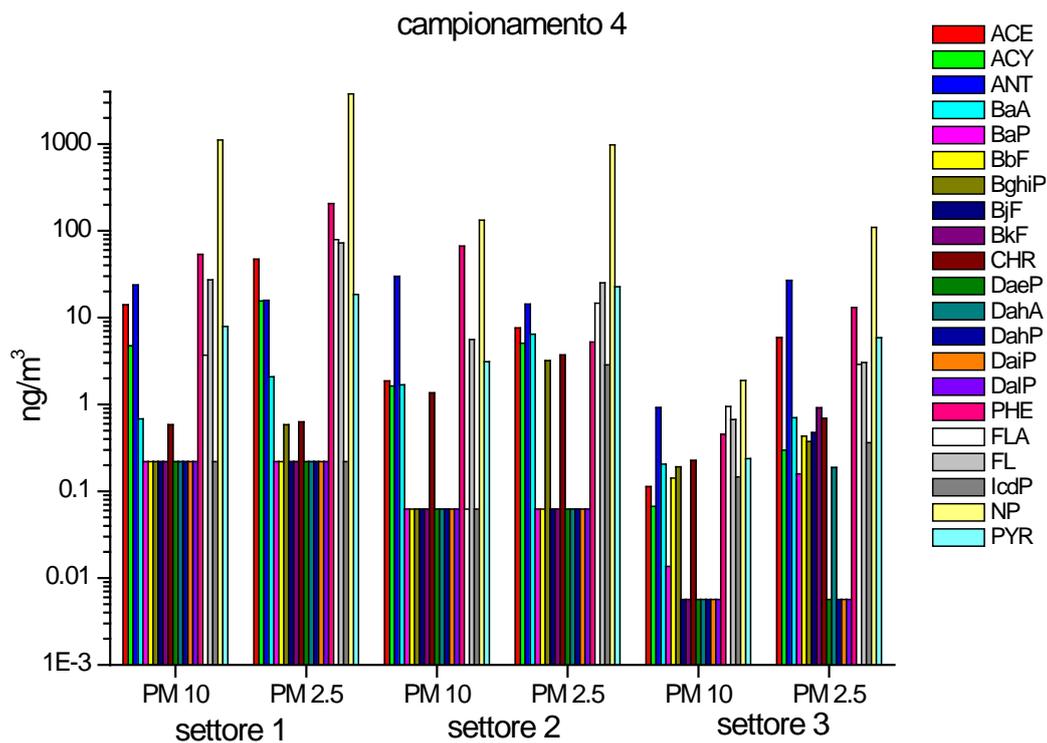


Figura 9: Postazione ASL-concentrazioni di IPA nel PM_{10} e $\text{PM}_{2.5}$ nei tre settori nel campionamento autunnale.

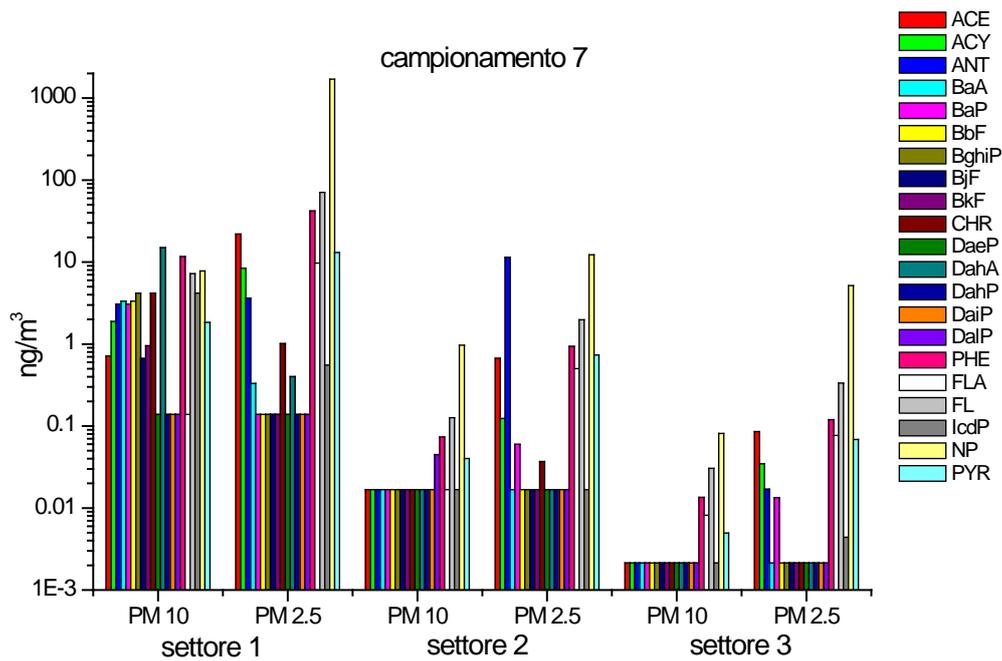


Figura 10: Postazione ASL-concentrazioni di IPA nei tre settori e nel PM_{10} e $\text{PM}_{2.5}$, durante il campionamento primaverile.

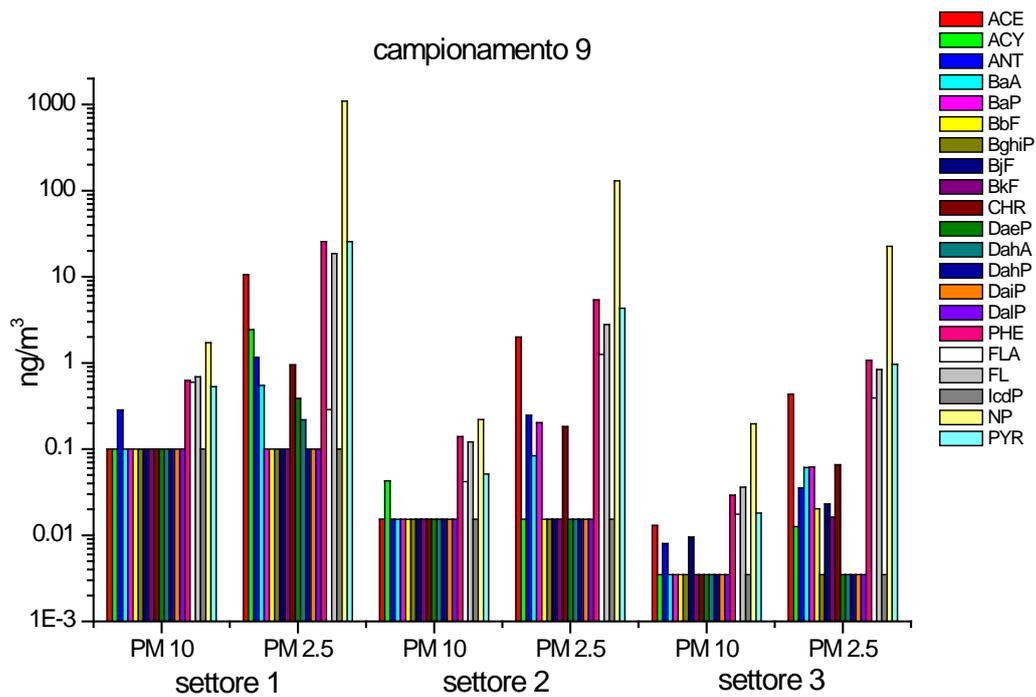


Figura 11: Postazione ASL-concentrazioni di IPA nel PM₁₀ e PM_{2,5} nei tre settori nel campionamento estivo.

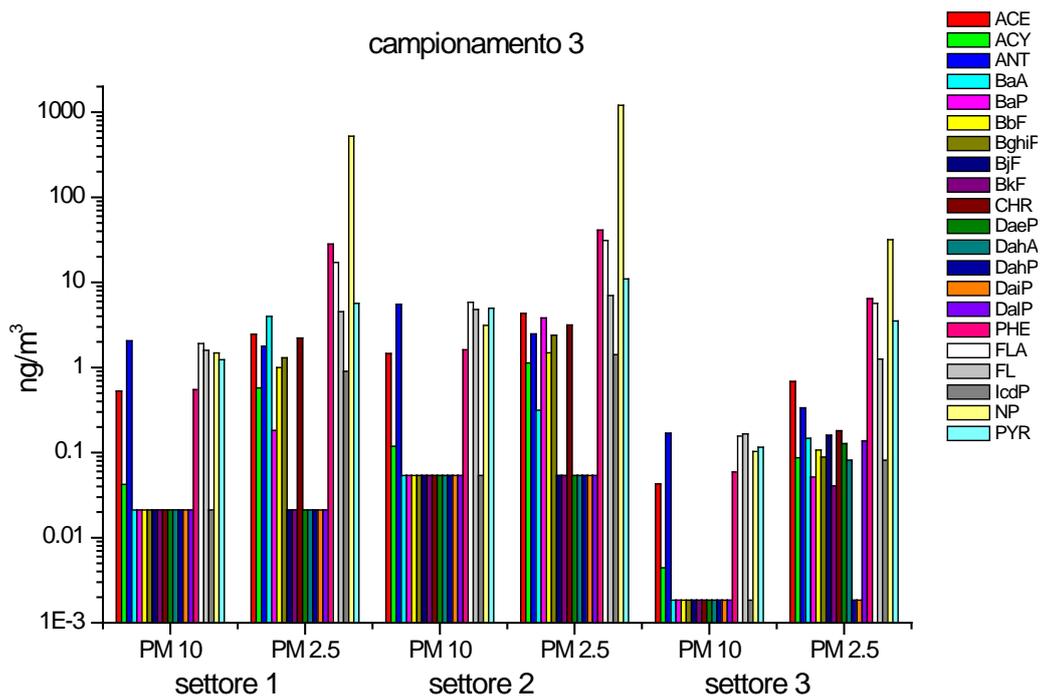


Figura 12: Postazione Cimitero-concentrazioni di IPA nel PM₁₀ e PM_{2,5} nei tre settori nel campionamento autunnale.

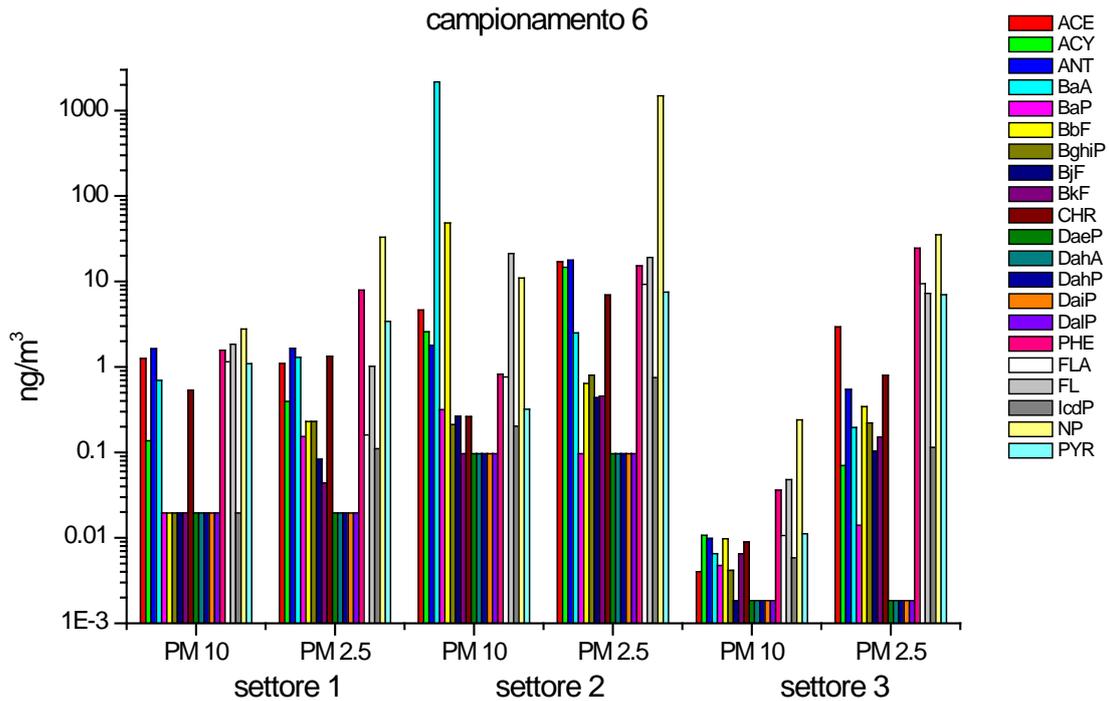


Figura 13: Postazione Cimitero-concentrazioni di IPA nel PM_{10} e $\text{PM}_{2.5}$ nei tre settori nel campionamento invernale.

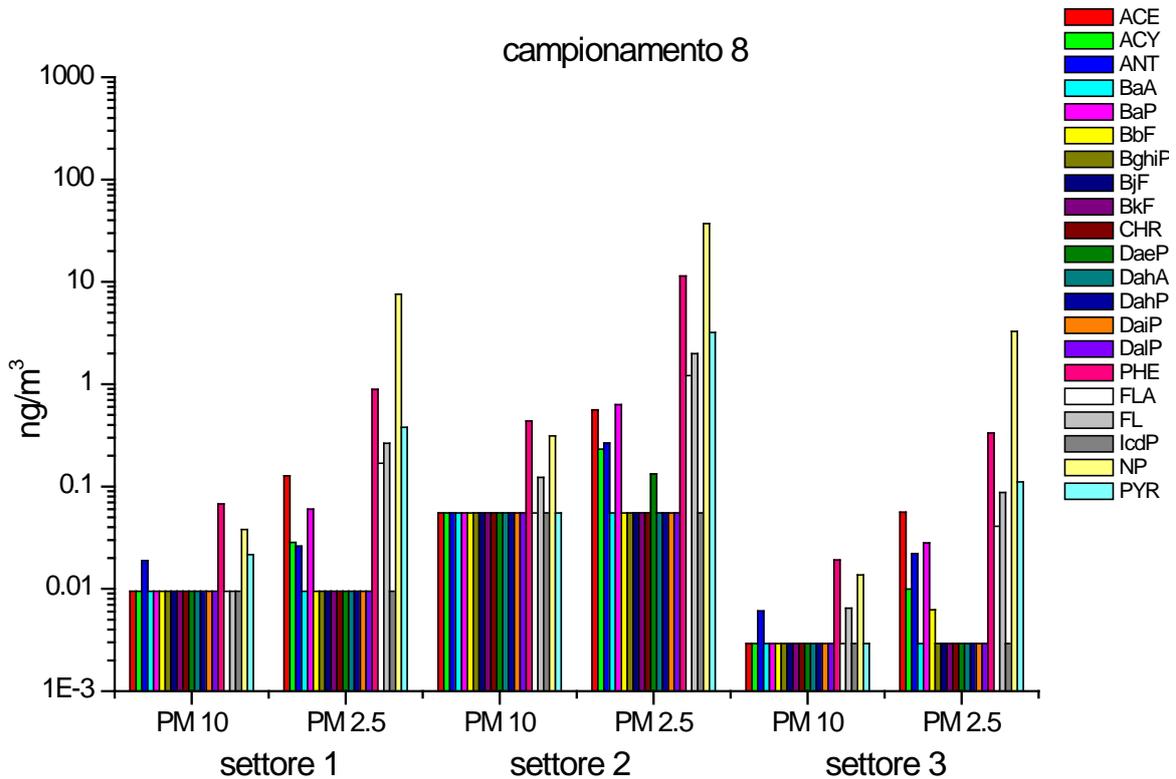


Figura 14: Postazione Cimitero-concentrazioni di IPA nel PM_{10} e $\text{PM}_{2.5}$ nei tre settori, nel campionamento primaverile.

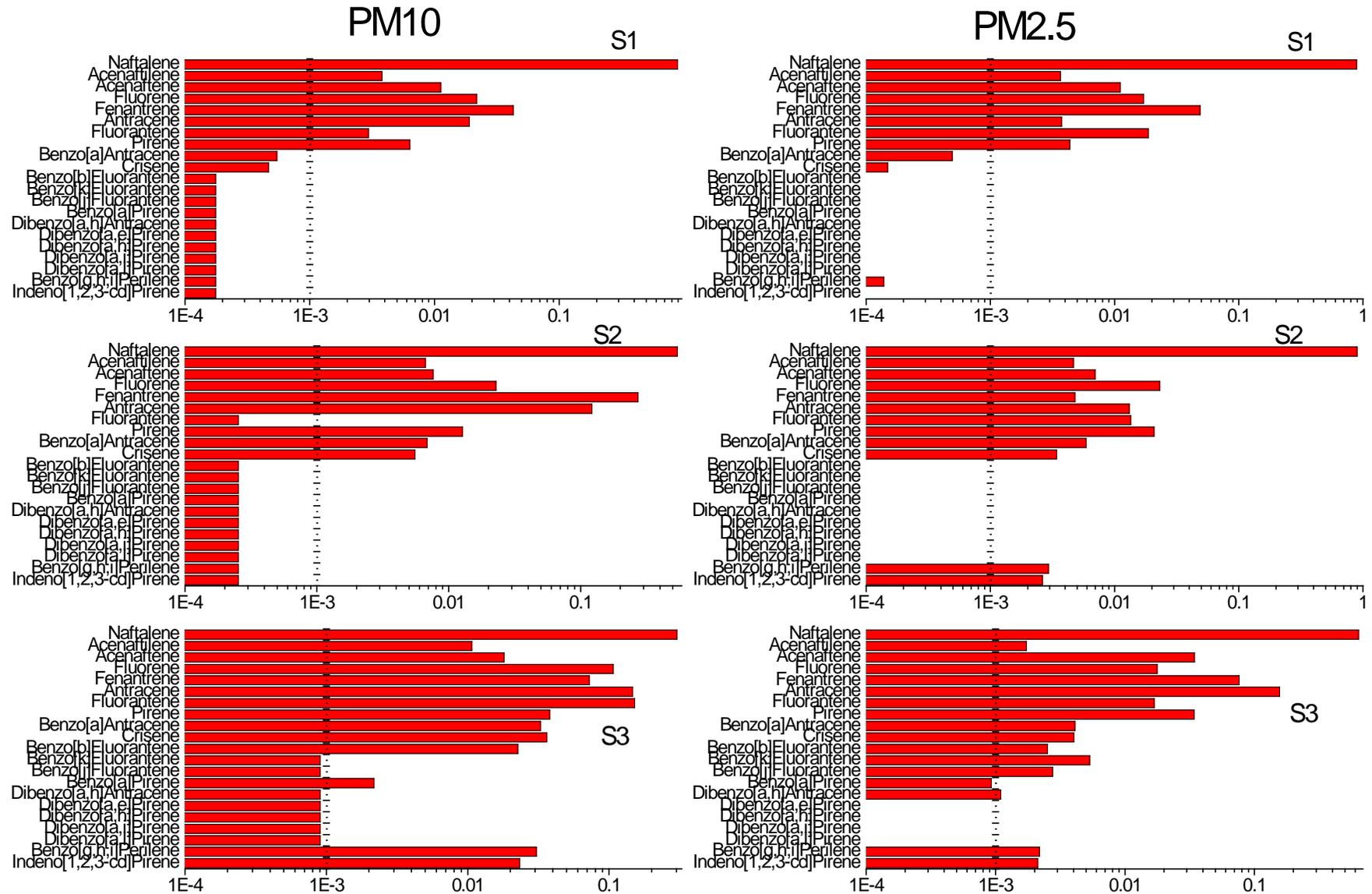


Figura 15: profili degli IPA postazione ASL campionamento 4.

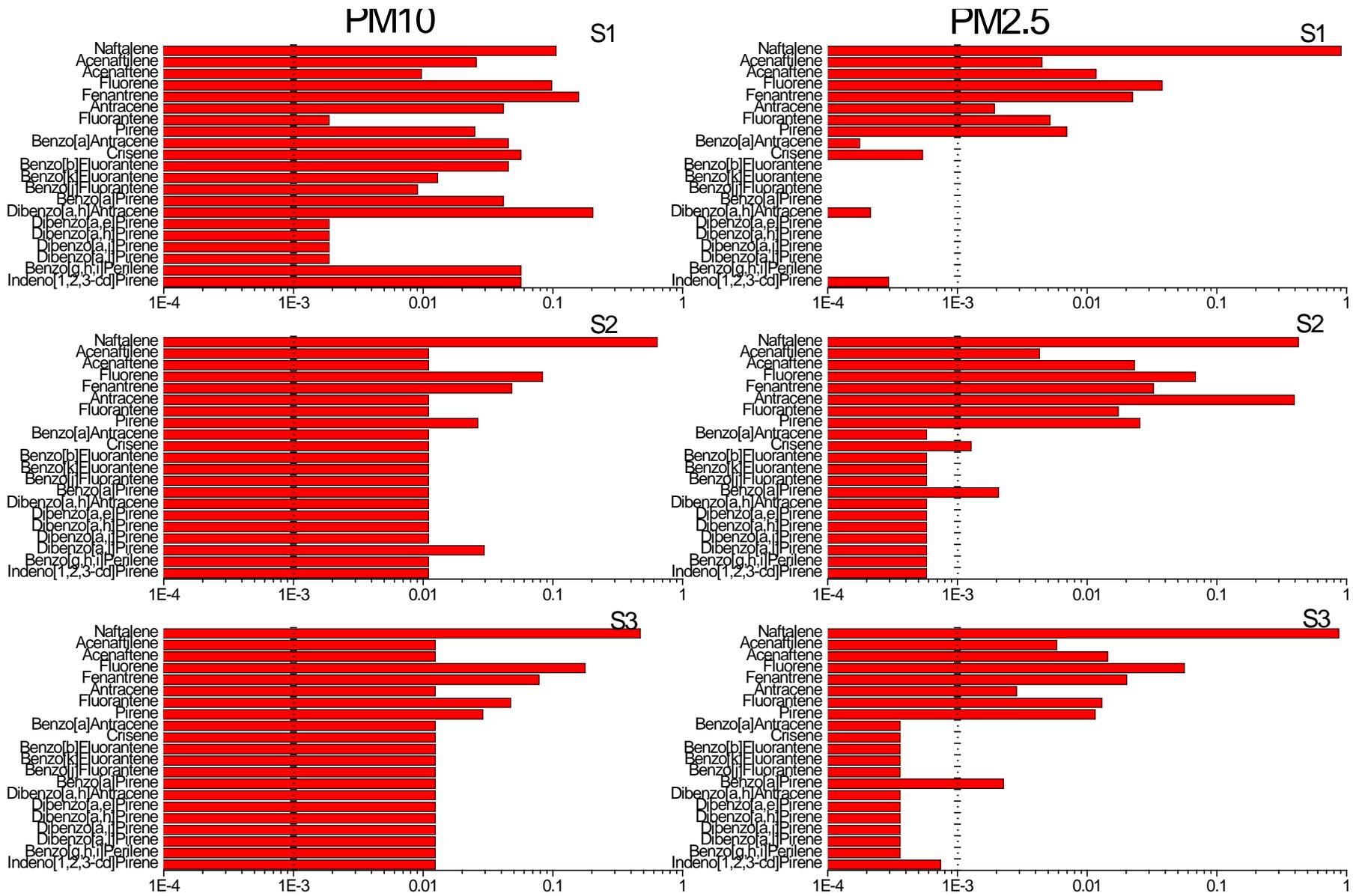


Figura 16 profili degli IPA postazione ASL campionamento 7.

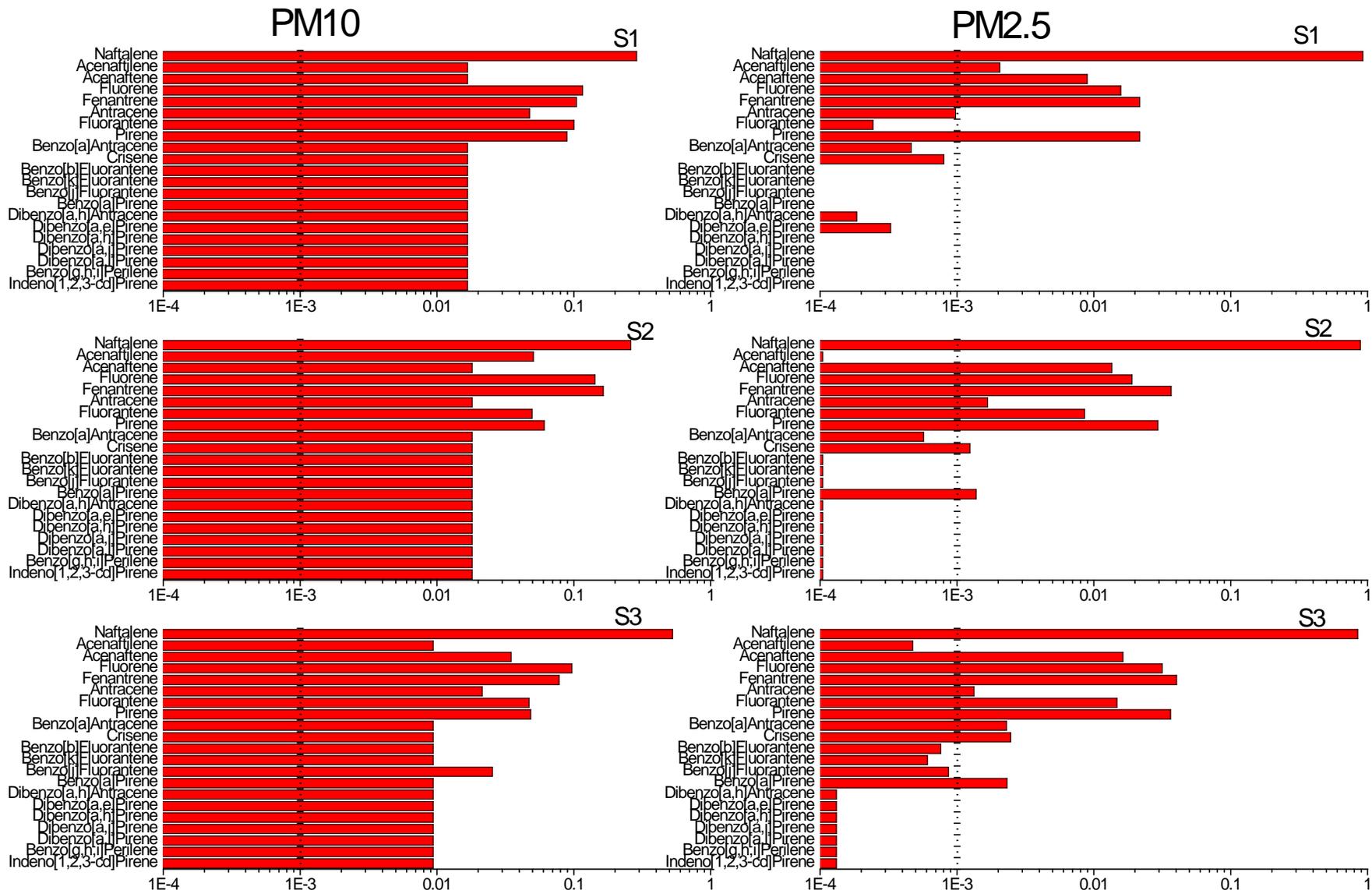


Figura 17 profili degli IPA postazione ASL campionamento 9.

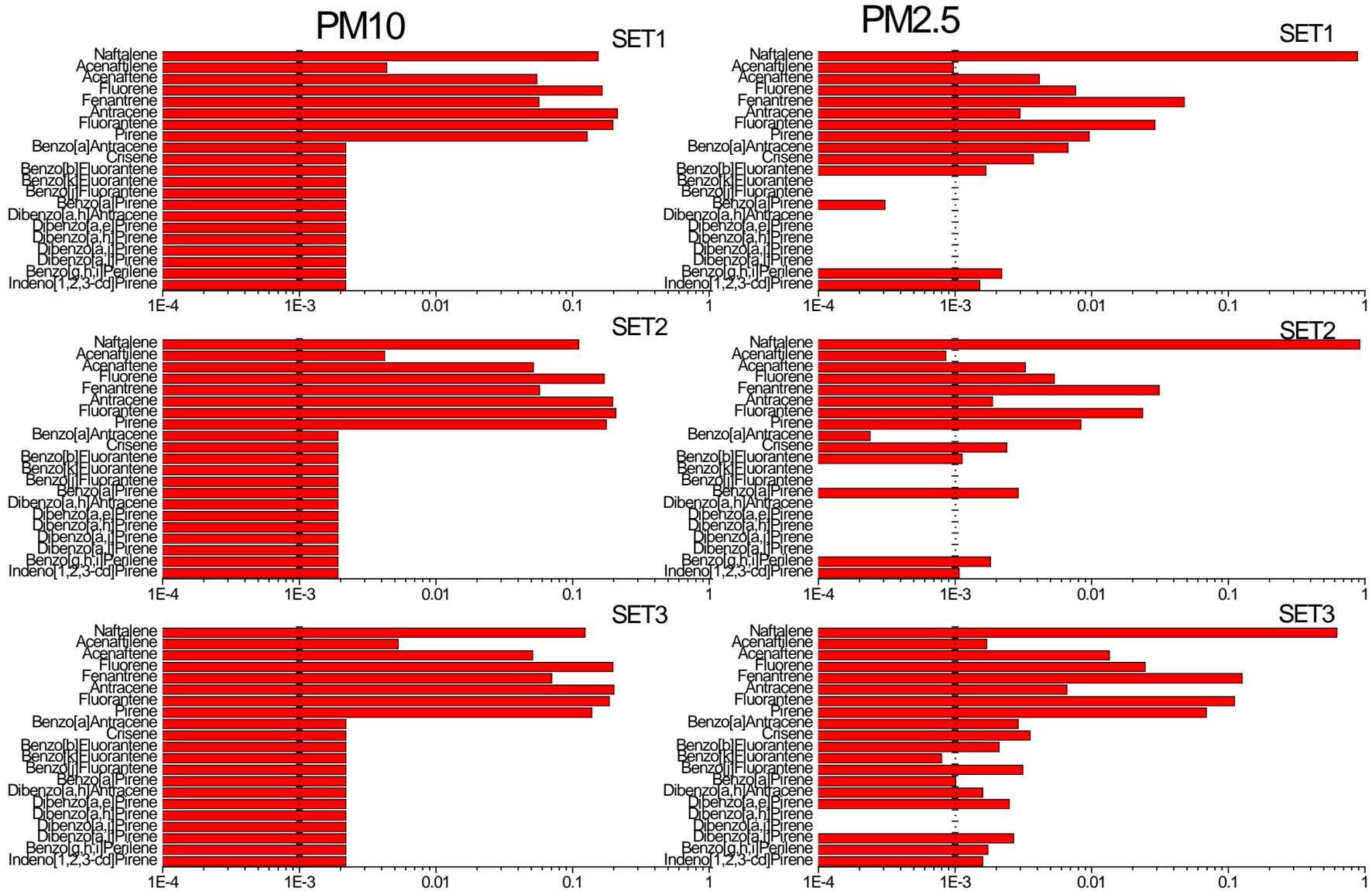


Figura 18 profili degli IPA postazione CIMITERO campionamento 3.

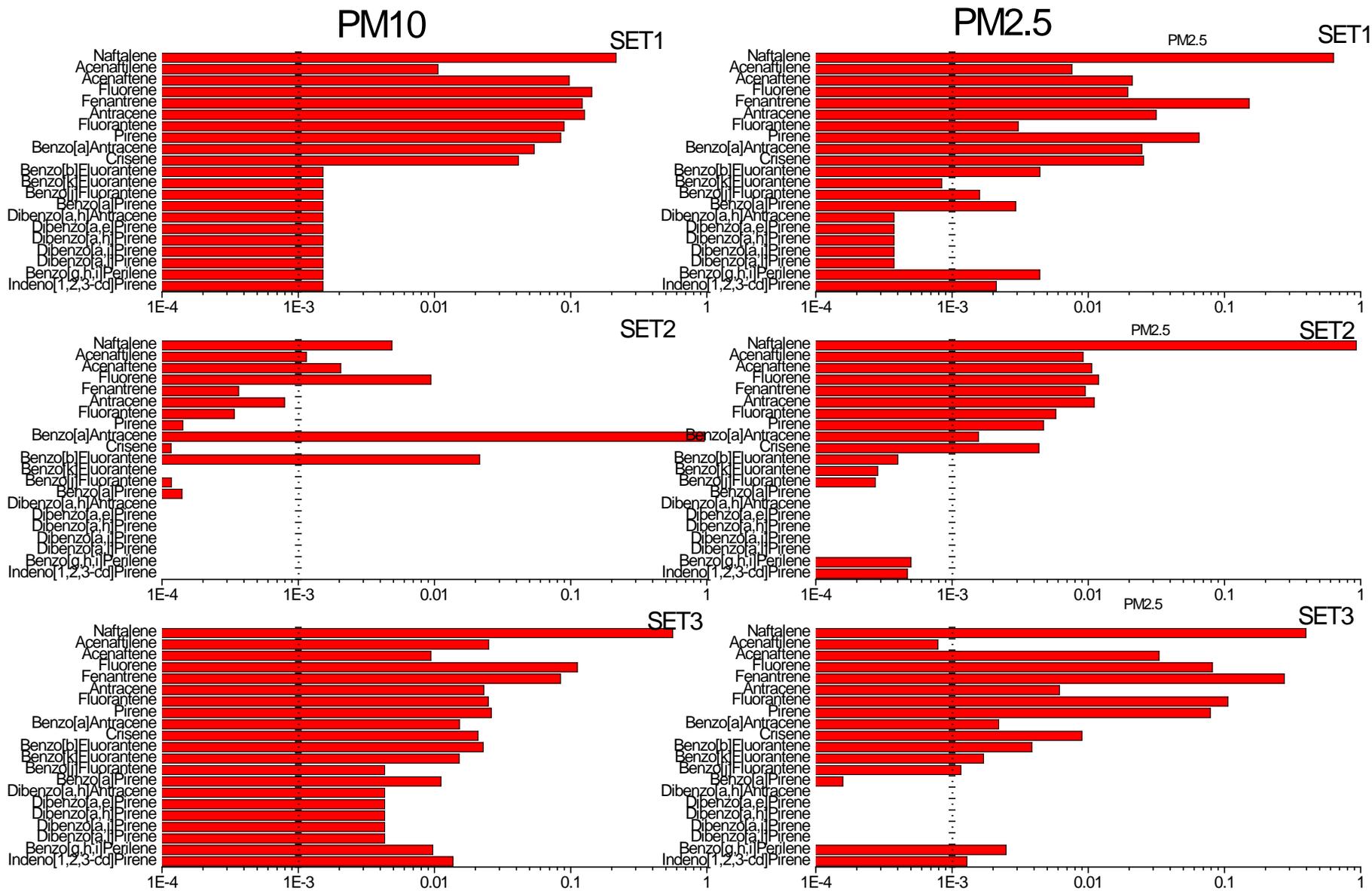


Figura 19: profili degli IPA postazione CIMITERO campionamento 6.

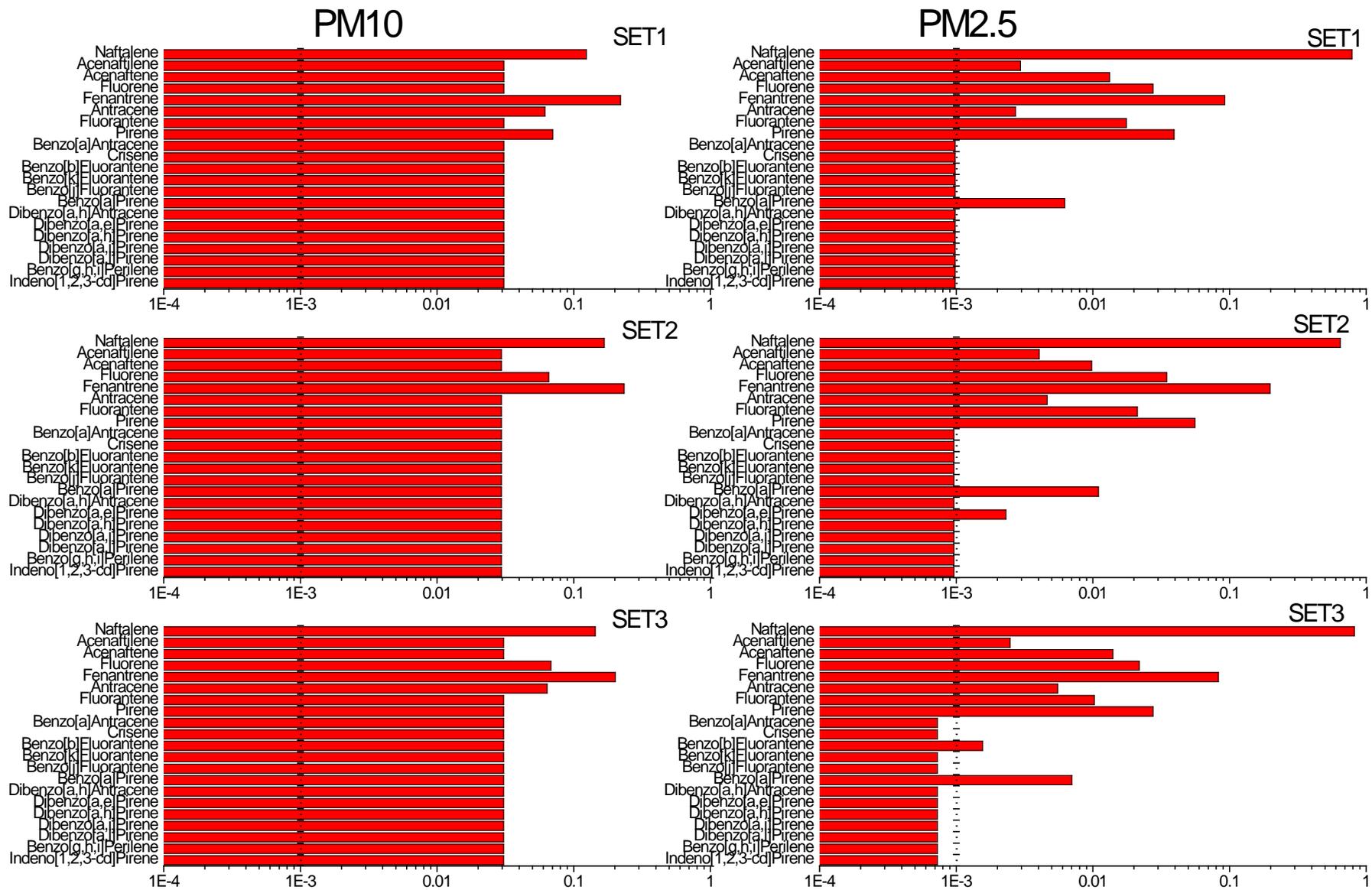


Figura 20: profili degli IPA postazione CIMITERO campionamento 8.

Analisi di PCDD/F e PCB nel PM₁₀ e PM_{2,5}

Analogamente a quanto osservato per gli IPA, anche le determinazioni di PCDD/F nelle due postazioni evidenziano che, presso la ASL (tabella 6) il settore 1 registra le concentrazioni, espresse in WHO-TE₂₀₀₅, più elevate, rispetto agli altri due settori, mentre, per la postazione Cimitero (tabella 7), il settore 2 rappresenta quello che registra le concentrazioni più elevate rispetto agli altri due, tutte espresse in termini di tossicità equivalente (WHO-TE).

Diversamente da quanto osservato per gli IPA, il settore 3 non è più quello che registra le concentrazioni più basse. Nella postazione ASL le concentrazioni del settore 3 sono confrontabili e, in due occasioni, superiori a quelle registrate dal settore 2. Questo comportamento è anche evidente nella postazione Cimitero, dove le concentrazioni del settore 3, ed in particolare nella frazione del PM_{2,5}, raggiungono concentrazioni elevate rispetto alle altre determinazioni. Si evidenzia che il settore 2 della postazione Cimitero registra nei campionamenti 6 ed 8, invernali e primaverili, concentrazioni elevate che si discostano di circa un ordine di grandezza da tutte le altre misure effettuate nelle due postazioni e nei diversi periodi. Analogamente agli IPA, anche le concentrazioni PCDD/F espresse in termini di tossicità equivalente (WHO-TE) risultano generalmente più alte nel PM_{2,5} rispetto al PM₁₀, con eccezioni, quali il campionamento 7 primaverile della ASL settore 1, ed il campionamento 8, sempre primaverile, del Cimitero settore 2. Anche per i DL-PCB (tabelle 6 e 7) si evidenziano comportamenti analoghi a quelli delle PCDD/F nelle due postazioni. Presso la ASL predominano le concentrazioni nel settore 1, mentre presso il Cimitero le concentrazioni misurate nel settore 2. Le concentrazioni sono più elevate nella frazione PM_{2,5} rispetto al PM₁₀. Per i DL-PCB il settore 3 di entrambe le postazioni misura le concentrazioni più basse, in analogia al comportamento degli IPA e diversamente da quello delle PCDD/F.

Le tabelle 8 e 9, rispettivamente per ASL e Cimitero, mostrano i profili dei congeneri di PCDD e PCDF, per settore nel PM₁₀ e PM_{2,5}. Confrontando le concentrazioni dei singoli congeneri si rileva che non sempre risultano più elevate nel PM_{2,5}. Per la postazione ASL, nel settore 1 durante i campionamenti autunnale e primaverile, alcuni congeneri mostrano concentrazioni più elevate nella frazione PM₁₀, analogamente nella postazione Cimitero il settore 1 del campionamento invernale e tutti e tre i settori del campionamento primaverile mostrano concentrazioni di quasi tutti congeneri nel PM₁₀.

Le tabelle 10 e 11 mostrano i profili dei DL-PCB per le due postazioni, settore e periodo di campionamento e frazione di PM. Tra questi il congenere che mostra sempre il contributo più elevato, in tutti i settori, frazioni e postazioni è il 118-PCB. Presenti anche, con contributi rilevanti, il 105-PCB ed il 156-PCB.

Le figure 21-22-23 per ASL e 24-25-26 per Cimitero mostrano i profili di PCDD/F per periodo di campionamento, frazione PM e settore di provenienza del vento. Tutti i profili sono sempre dominati dalla presenza di OCDD e OCDF. I profili del settore 1 della ASL, nella frazione PM_{2,5}, mostrano un comportamento simile durante i diversi campionamenti con predominanza di OCDD e OCDF, il cui contributo sommato varia tra il 60% e il 93%, e contributi secondari di TCDF, HxCDF e HpCDF. Dalla letteratura scientifica consultata si evidenzia un profilo analogo per PCDD/F emessi da grandi impianti di combustione a carbone. I profili del settore 1 ASL nel PM₁₀ sono simili a quelli del PM_{2,5} solo nel periodo autunnale, mentre si differenziano negli altri due periodi. I profili del settore 2 del Pm_{2.5} mostrano una maggiore variabilità, tra periodi e tra contributi di congeneri. I profili del settore 2 nel PM₁₀ si differenziano da quelli del PM_{2.5} e mostrano differenze tra periodi in termini di congeneri rilevati e del loro contributo percentuale. Il settore 3 del Pm_{2.5} mostra un'ampia variabilità in termini di congeneri rilevati per i differenti campionamenti, in linea con l'ampio angolo di provenienza non associabile ad alcuna specifica sorgente. Anche la collocazione dello strumento sul tetto dell'edificio ASL, spiega il fatto che i profili del settore 1 siano maggiormente riconducibili a quelli della sorgente sottovento, in quanto collocata in quota (250 m), mentre sia l'area portuale che le sorgenti urbane sono meno riconoscibili poiché collocate a quota più bassa rispetto a quella dello strumento di misura.

La postazione Cimitero è collocata in un'area esterna a quella urbana di Civitavecchia.

Tabella 6: sintesi delle concentrazione di PCDD/F e DL PCB nei campionamenti presso la ASL.

PCDD/F				
campionamento	FRAZIONE	Settore 1 fg WHO-TE ₂₀₀₅ /m ³	Settore 2 fg WHO-TE ₂₀₀₅ /m ³	Settore 3 fg WHO-TE ₂₀₀₅ /m ³
4	PM ₁₀	10.8	6.43	0.20
4	PM _{2,5}	13.4	6.57	9.48
7	PM ₁₀	71.2	0.55	0.07
7	PM _{2,5}	6.26	4.66	3.12
9	PM ₁₀	3.16	0.89	1.31
9	PM _{2,5}	7.16	2.79	2.93
media	PM₁₀	28.4	2.62	0.53
media	PM_{2,5}	8.93	4.68	5.18
DL-PCB				
campionamento	FRAZIONE	Settore 1 fg WHO-TE ₂₀₀₅ /m ³	Settore 2 fg WHO-TE ₂₀₀₅ /m ³	Settore 3 fg WHO-TE ₂₀₀₅ /m ³
4	PM ₁₀	3.48	0.85	0.10
4	PM _{2,5}	5.72	1.33	0.10
7	PM ₁₀	2.48	2.72	0.58
7	PM _{2,5}	4.11	0.90	0.03
9	PM ₁₀	1.46	0.23	0.13
9	PM _{2,5}	7.21	2.96	0.18
media	PM₁₀	2.47	1.26	1.46
media	PM_{2,5}	5.68	1.73	0.11

Tabella 7: sintesi delle concentrazione di PCDD/F e DL-PCB nei campionamenti presso il CIMITERO.

PCDD/F				
campionamento	FRAZIONE	Settore 1 fg WHO-TE ₂₀₀₅ /m ³	Settore 2 fg WHO-TE ₂₀₀₅ /m ³	Settore 3 fg WHO-TE ₂₀₀₅ /m ³
3	PM ₁₀	3.43	2.74	0.10
3	PM _{2,5}	4.82	5.25	11.4
6	PM ₁₀	2.69	3.78	0.39
6	PM _{2,5}	2.59	251	26.9
8	PM ₁₀	1.08	106	1.23
8	PM _{2,5}	1.07	6.26	0.25
media	PM₁₀	2.4	37.4	0.57
media	PM_{2,5}	2.8	87.6	12.8
DL-PCB				
campionamento	FRAZIONE	Settore 1 fg-TE _{WHO2005} /m ³	Settore 2 fg-TE _{WHO2005} /m ³	Settore 3 fg-TE _{WHO2005} /m ³
3	PM ₁₀	0.362	0.89	0.03
3	PM _{2,5}	0.812	0.87	0.07
6	PM ₁₀	0.383	1.62	0.03
6	PM _{2,5}	2.93	1.62	0.79
8	PM ₁₀	0.146	0.86	0.05
8	PM _{2,5}	2.15	4.90	0.08
media	PM₁₀	0.30	1.12	0.04
media	PM_{2,5}	2.0	2.5	0.3

Tabella 8: concentrazioni dei singoli congeneri di PCDD e PCDF nel PM₁₀ e PM_{2,5} nella postazione ASL.

Campion.	Congeneri	PM ₁₀ (fg/m ³)			PM _{2,5} (fg/m ³)		
		1	2	3	1	2	3
4	2,3,7,8 - TCDD	2.1968	0.6218	0.0566	2.1968	0.6218	0.4293
4	1,2,3,7,8 - PCDD	2.1968	4.2159	0.0566	2.1968	0.6218	1.3966
4	1,2,3,4,7,8 - HxCDD	2.1968	0.6218	0.0566	2.1968	0.6218	0.6105
4	1,2,3,6,7,8 - HxCDD	2.1968	0.6218	0.1710	2.1968	0.6218	0.0566
4	1,2,3,7,8,9 - HxCDD	15.5975	0.6218	0.0566	2.1968	0.6218	0.6694
4	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	15.9051	2.3380	0.0566	86.3796	23.9771	11.5419
4	OCDD	737.1265	83.6214	1.8270	2551.9332	190.7723	84.0792
4	2,3,7,8 - TCDF	2.1968	4.5019	0.0566	41.6960	8.3199	22.6976
4	1,2,3,7,8 - PCDF	2.1968	0.6218	0.0566	2.1968	2.3629	2.8611
4	2,3,4,7,8 - PCDF	2.1968	0.6218	0.0566	2.1968	11.4787	8.1462
4	1,2,3,4,7,8 - HxCDF	2.1968	0.6218	0.0566	2.1968	1.7908	7.9695
4	1,2,3,6,7,8 - HxCDF	10.7645	0.6218	0.0566	7.6889	0.6218	4.8614
4	2,3,4,6,7,8 - HxCDF	2.1968	3.8926	0.0566	2.1968	1.6665	10.4953
4	1,2,3,7,8,9 - HxCDF	11.5114	0.6218	0.0566	2.1968	0.6218	0.1257
4	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	38.4007	9.9863	0.6332	31.4587	2.0893	21.3655
4	1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	2.1968	2.4375	0.0566	2.1968	0.6218	2.3661
4	OCDF	173.3743	12.8094	3.1851	72.2759	9.5262	5.6192
7	2,3,7,8 - TCDD	1.3897	0.1673	0.0214	1.3897	0.1673	0.2344
7	1,2,3,7,8 - PCDF	8.7827	0.1673	0.0214	1.3897	1.0376	1.7103
7	1,2,3,4,7,8 - HxCDD	1.3897	0.1673	0.0214	1.3897	0.1673	0.0214
7	1,2,3,6,7,8 - HxCDD	37.6876	0.1673	0.0214	1.3897	0.1673	0.9702
7	1,2,3,7,8,9 - HxCDD	21.0673	0.1673	0.0214	1.3897	0.1673	0.9253
7	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	261.1173	0.1673	0.0911	1.3897	0.6091	16.5183
7	OCDD	1060.7838	0.8367	0.1069	6.9483	3.6448	64.8677
7	2,3,7,8 - TCDF	79.0161	0.1673	0.0214	17.9822	5.0505	2.2664
7	1,2,3,7,8 - PCDD	1.3897	0.1673	0.0214	1.3897	1.9580	0.1651
7	2,3,4,7,8 - PCDF	93.9689	0.1673	0.0214	1.3897	3.4306	3.1724
7	1,2,3,4,7,8 - HxCDF	77.7932	0.1673	0.0680	1.3897	4.6121	2.8268
7	1,2,3,6,7,8 - HxCDF	80.4058	0.1673	0.0214	1.3897	1.4024	1.2478
7	2,3,4,6,7,8 - HxCDF	47.5264	0.1673	0.0214	1.3897	1.2718	5.5966
7	1,2,3,7,8,9 - HxCDF	1.3897	0.1673	0.0214	1.3897	0.1673	0.0753
7	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	198.3324	2.1052	0.1142	17.4541	13.1501	11.9753
7	1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	28.8494	0.1673	0.0214	1.3897	2.3127	1.2859
7	OCDF	612.4236	0.8367	2.9175	159.9778	45.8096	24.3035
9	2,3,7,8 - TCDD	0.9992	0.1532	0.0350	0.9992	0.1532	0.0350
9	1,2,3,7,8 - PCDD	0.9992	0.1532	0.0350	0.9992	0.1532	0.6537
9	1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0.9992	0.1532	0.2214	0.9992	0.1532	0.3748
9	1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0.9992	0.1532	0.5584	0.9992	1.0446	1.1596
9	1,2,3,7,8,9 - HxCDD	0.9992	0.1532	0.3510	0.9992	0.8424	0.7833
9	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	0.9992	0.1532	3.2727	26.5188	3.8323	6.1768
9	OCDD	4.9960	2.5395	8.9850	73.9209	13.7544	12.2275
9	2,3,7,8 - TCDF	0.9992	1.1212	0.3685	12.7698	4.1416	1.7341
9	1,2,3,7,8 - PCDF	0.9992	0.1532	0.9529	5.7554	1.2529	1.1455
9	2,3,4,7,8 - PCDF	0.9992	0.8853	0.9557	0.9992	3.5167	2.4228
9	1,2,3,4,7,8 - HxCDF	0.9992	0.6709	1.7754	7.1942	2.4017	2.4578

9	1,2,3,6,7,8 - HxCDF	0.9992	0.1532	1.8294	6.8345	1.4398	2.1706
9	2,3,4,6,7,8 - HxCDF	0.9992	0.5422	2.4768	9.8321	2.5855	3.6629
9	1,2,3,7,8,9 - HxCDF	0.9992	0.1532	0.5850	0.9992	0.4013	0.5311
9	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	0.9992	0.1532	6.4326	30.0160	4.7298	11.9515
9	1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	0.9992	0.1532	0.6096	0.9992	0.1532	0.4106
9	OCDF	4.9960	1.7308	3.8640	87.7498	0.7658	7.6699

Tabella 9: concentrazioni dei singoli congeneri di PCDD e PCDF nel PM₁₀ e PM_{2,5} nella postazione CIMITERO.

Campion	Congeneri	PM10 (fg/m ³)			PM2.5 (fg/m ³)		
		1	2	3	1	2	3
3	2,3,7,8 - TCDD	0.2114	0.5388	0.0184	0.4270	1.2608	0.1434
3	1,2,3,7,8 - PCDD	2.6551	0.5388	0.0184	0.2114	0.5388	0.9756
3	1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0.2114	0.5388	0.0184	1.6784	0.5388	0.9579
3	1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0.2114	0.5388	0.1445	2.0209	1.5625	1.5814
3	1,2,3,7,8,9 - HxCDD	0.2114	0.5388	0.0184	0.7695	0.5388	1.0316
3	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	0.8456	11.1638	0.0671	12.2775	3.1034	26.9142
3	OCDD	9.1447	57.0690	0.4801	48.4717	64.1487	53.3234
3	2,3,7,8 - TCDF	2.6593	1.3039	0.0984	13.5670	12.4138	20.0640
3	1,2,3,7,8 - PCDF	0.2114	0.5388	0.0184	2.0758	2.0690	3.8261
3	2,3,4,7,8 - PCDF	0.2114	0.5388	0.0516	3.8177	2.5862	11.6575
3	1,2,3,4,7,8 - HxCDF	0.7399	3.2543	0.0184	1.9279	3.9547	12.0228
3	1,2,3,6,7,8 - HxCDF	0.2114	1.1746	0.0701	3.0017	1.9289	10.0012
3	2,3,4,6,7,8 - HxCDF	0.2114	3.1466	0.0184	3.4203	1.9720	12.0892
3	1,2,3,7,8,9 - HxCDF	0.2114	0.5388	0.0184	0.2114	1.2284	0.2072
3	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	1.4544	23.7608	0.2677	16.2220	13.7823	51.1996
3	1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	0.2114	0.5388	0.0184	0.9851	0.5388	5.7485
3	OCDF	0.2114	30.1724	0.0184	16.3108	12.9634	50.1654
6	2,3,7,8 - TCDD	0.1956	0.9628	0.0184	0.3913	0.9628	0.1682
6	1,2,3,7,8 - PCDD	0.4773	0.9628	0.0184	0.1956	240.98	3.1291
6	1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0.8373	0.9628	0.0184	0.1956	0.9628	2.7038
6	1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0.7199	0.9628	0.0690	0.8099	0.9628	12.3268
6	1,2,3,7,8,9 - HxCDD	0.7199	0.9628	0.1733	0.1956	0.9628	12.6304
6	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	3.5134	9.9172	3.0314	7.4260	35.9137	88.9803
6	OCDD	18.0993	52.4937	6.0004	8.8462	236.99	182.93
6	2,3,7,8 - TCDF	2.3905	2.0797	0.0184	3.1691	0.9628	6.2154
6	1,2,3,7,8 - PCDF	1.7215	0.9628	0.0468	0.1956	0.9628	10.8626
6	2,3,4,7,8 - PCDF	3.0009	0.9628	0.2611	2.3475	20.5276	19.8929
6	1,2,3,4,7,8 - HxCDF	0.9155	0.9628	0.5027	4.1707	7.0287	31.6182
6	1,2,3,6,7,8 - HxCDF	1.1659	3.3892	0.1612	0.8021	8.8581	22.3979
6	2,3,4,6,7,8 - HxCDF	1.3185	0.9628	0.9844	0.9586	3.7358	41.2331
6	1,2,3,7,8,9 - HxCDF	1.0681	0.9628	0.0184	0.1956	0.9628	12.9040
6	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	7.3712	27.9992	3.8077	15.8926	20.9705	185.15
6	1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	2.9892	0.9628	0.2191	0.5830	4.1017	22.7609
6	OCDF	19.7269	20.9513	7.3639	12.0936	32.3705	252.47
8	2,3,7,8 - TCDD	0.0946	6.1851	0.0292	0.0946	0.5522	0.0292
8	1,2,3,7,8 - PCDD	0.0946	14.5240	0.1656	0.0946	0.5522	0.0292
8	1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0.0946	16.6998	0.0746	0.0946	0.5522	0.0292

8	1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0.3745	35.3104	0.0292	0.0946	1.8887	0.0292
8	1,2,3,7,8,9 - HxCDD	0.2535	31.7208	0.0921	0.0946	0.5522	0.0292
8	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	2.9944	262.94	1.9903	0.8550	6.7263	0.5878
8	OCDD	15.7644	672.56	5.9972	2.1148	16.3464	1.9856
8	2,3,7,8 - TCDF	0.9761	51.5463	3.5578	1.1009	8.4935	0.2630
8	1,2,3,7,8 - PCDF	0.6204	24.7294	0.1487	0.5391	4.3185	0.1295
8	2,3,4,7,8 - PCDF	0.7926	77.6452	1.1249	1.1520	7.1571	0.2088
8	1,2,3,4,7,8 - HxCDF	1.5530	108.39	0.4677	1.0914	6.0747	0.2688
8	1,2,3,6,7,8 - HxCDF	0.7093	86.3154	0.7313	0.7358	3.1920	0.1557
8	2,3,4,6,7,8 - HxCDF	1.2976	160.16	1.3465	1.1274	4.8045	0.2548
8	1,2,3,7,8,9 - HxCDF	0.2364	20.4109	0.1318	0.4805	1.3585	0.0292
8	1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	4.1274	658.3168	2.5793	2.5763	9.7195	0.7365
8	1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	0.3537	25.8781	0.0729	0.2610	1.6899	0.0292
8	OCDF	4.4339	473.29	2.0200	1.3317	6.3839	0.9173

Tabella 10: concentrazioni dei singoli congeneri di DL-PCB nel PM₁₀ e PM_{2,5} nella postazione ASL.

campion.	Congeneri	PM ₁₀ (fg/m ³)		PM _{2,5} (fg/m ³)			
		1	2	1	2	1	2
4	77-CB	43.94	12.44	1.13	4674.87	477.06	230.84
4	81-CB	21.97	6.22	0.57	21.97	6.22	4.12
4	105-CB	571.62	31.09	36.80	346.22	2831.74	952.91
4	114-CB	43.94	-	-	21.97	-	-
4	118-CB	19033	433.28	623.19	58932.34	9982.59	3202.74
4	123-CB	21.97	6.22	3.96	472.76	72.88	284.87
4	126-CB	21.97	6.22	0.57	21.97	6.22	0.57
4	156-CB	329.53	597.07	102.04	19231.11	1545.83	130.82
4	157-CB	109.84	31.09	2.83	109.84	31.09	2.83
4	167-CB	109.84	31.09	85.77	346.22	1246.11	10.52
4	169-CB	21.97	6.22	0.57	21.97	6.22	11.84
4	189-CB	109.84	31.09	11.32	109.84	31.09	57.12
7	77-CB	27.79	13.79	0.43	2582.27	71.39	82.01
7	81-CB	13.90	1.67	0.21	173.43	27.58	5.04
7	105-CB	1232.07	41.30	12.33	9344.08	706.21	337.35
7	114-CB	13.90	1.67	0.21	473.32	3.65	28.02
7	118-CB	9722.07	2498.16	94.75	44816.56	3126.38	899.24
7	123-CB	13.90	68.48	2.37	166.76	34.27	41.16
7	126-CB	13.90	20.32	0.21	13.90	6.83	0.21
7	156-CB	6862.15	395.94	62.11	8779.88	757.08	164.65
7	157-CB	69.48	8.37	1.07	69.48	8.37	1.07
7	167-CB	2968.32	241.82	12.17	2196.50	216.38	35.09
7	169-CB	13.90	19.51	0.21	13.90	1.67	1.81
7	189-CB	1290.99	21.49	5.70	670.09	200.72	3.36
9	77-CB	181.65	7.47	1.70	4578.34	767.68	224.48
9	81-CB	9.99	3.92	1.98	248.00	113.93	51.87
9	105-CB	608.91	103.66	32.78	4048.76	2760.69	1328.97
9	114-CB	27.98	13.20	1.19	473.82	400.07	195.48
9	118-CB	2450.04	593.37	190.43	18387.29	9103.66	4425.72
9	123-CB	349.52	24.97	26.16	11484.81	517.40	275.91

9	126-CB	9.99	1.53	1.64	52.56	24.08	12.16
9	156-CB	891.49	153.63	41.41	2509.99	353.82	164.51
9	157-CB	49.96	22.24	1.75	187.45	37.77	11.32
9	167-CB	49.96	7.66	3.84	145.68	132.89	88.42
9	169-CB	9.99	1.53	0.35	9.99	1.53	0.35
9	189-CB	204.44	22.79	1.75	49.96	7.66	10.39

Tabella 11: concentrazioni dei singoli congeneri di DL-PCB nel PM₁₀ e PM_{2,5} nella postazione CIMITERO.

Campion.	Congeneri	PM ₁₀ (fg/m ³)			PM _{2,5}		
		1	2	3	1	2	3
3	77-CB	34.88	36.21	0.37	1591.34	639.55	196.63
3	81-CB	8.84	5.39	0.18	155.75	5.39	13.50
3	105-CB	71.32	419.61	18.77	2099.95	368.00	106.48
3	114-CB						
3	118-CB	1316.11	3462.28	189.74	8271.26	2700.43	650.51
3	123-CB	27.48	5.39	0.55	44.26	5.39	6.92
3	126-CB	2.11	5.39	0.18	2.11	5.39	0.18
3	156-CB	824.84	1427.80	117.32	193.76	351.51	23.28
3	157-CB	44.90	26.94	3.93	10.57	26.94	0.92
3	167-CB	342.87	562.50	12.64	411.41	26.94	55.64
3	169-CB	2.11	5.39	0.18	2.11	5.39	0.18
3	189-CB	78.05	325.22	0.92	10.57	26.94	0.92
6	77-CB	20.78	39.09	0.79	1002.00	39.09	280.38
6	81-CB	1.96	9.63	0.18	61.35	9.63	7.06
6	105-CB	206.07	670.90	35.22	1734.81	670.90	467.78
6	114-CB	1.96	9.63	0.78	126.84	9.63	17.85
6	118-CB	2434.37	6899.67	193.96	8229.59	6899.67	2156.81
6	123-CB	6.34	41.02	0.56	48.40	41.02	26.18
6	126-CB	1.96	9.63	0.18	24.18	9.63	5.57
6	156-CB	1075.16	3054.11	63.00	678.04	3054.11	138.49
6	157-CB	9.78	48.14	0.92	9.78	48.14	0.92
6	167-CB	376.81	1176.20	30.60	320.59	1176.20	70.11
6	169-CB	1.96	9.63	0.18	1.96	9.63	3.96
6	189-CB	77.31	200.08	4.25	9.78	200.08	12.01
8	77-CB	1.89	11.04	0.58	506.00	10577.65	19.87
8	81-CB	0.95	5.52	0.29	61.76	240.89	1.32
8	105-CB	25.93	574.44	23.93	1351.53	17982.11	172.73
8	114-CB	0.95	5.52	0.29	57.84	1150.87	5.83
8	118-CB	512.81	2968.85	188.59	4568.34	70526.84	768.25
8	123-CB	3.75	39.98	2.19	400.45	5431.85	33.03
8	126-CB	0.95	5.52	0.29	18.46	5.52	0.29
8	156-CB	99.14	767.51	24.43	487.08	4412.41	150.51
8	157-CB	4.73	27.61	1.46	4.73	27.61	1.46
8	167-CB	110	150	24.77	129.42	2105.15	61.52
8	169-CB	0.95	5.52	0.29	0.95	5.52	0.29
8	189-CB	4.73	27.61	1.46	20.73	27.61	8.19

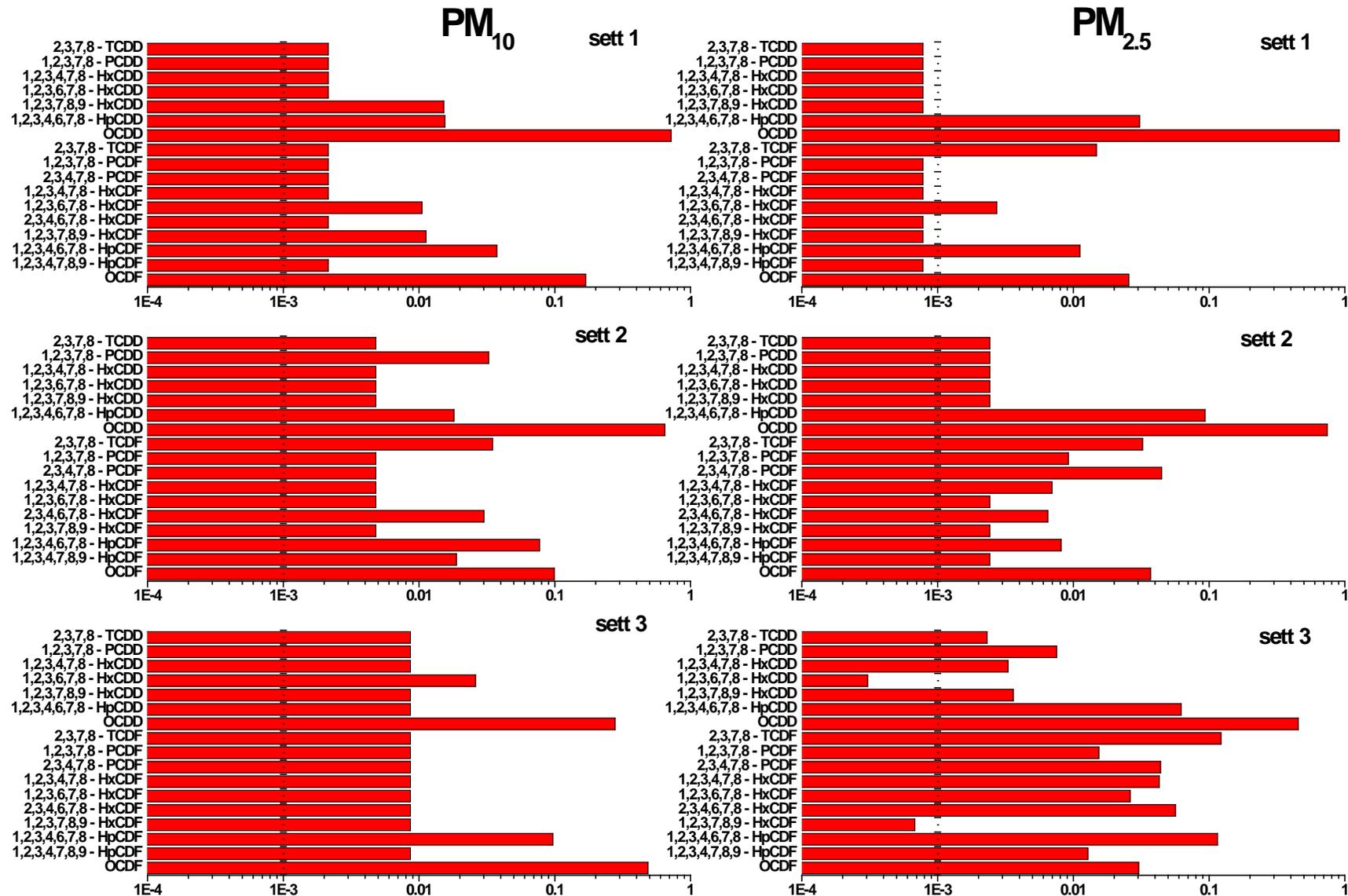


Figura 21 profili di PCDD/F postazione ASL campionamento: 4.

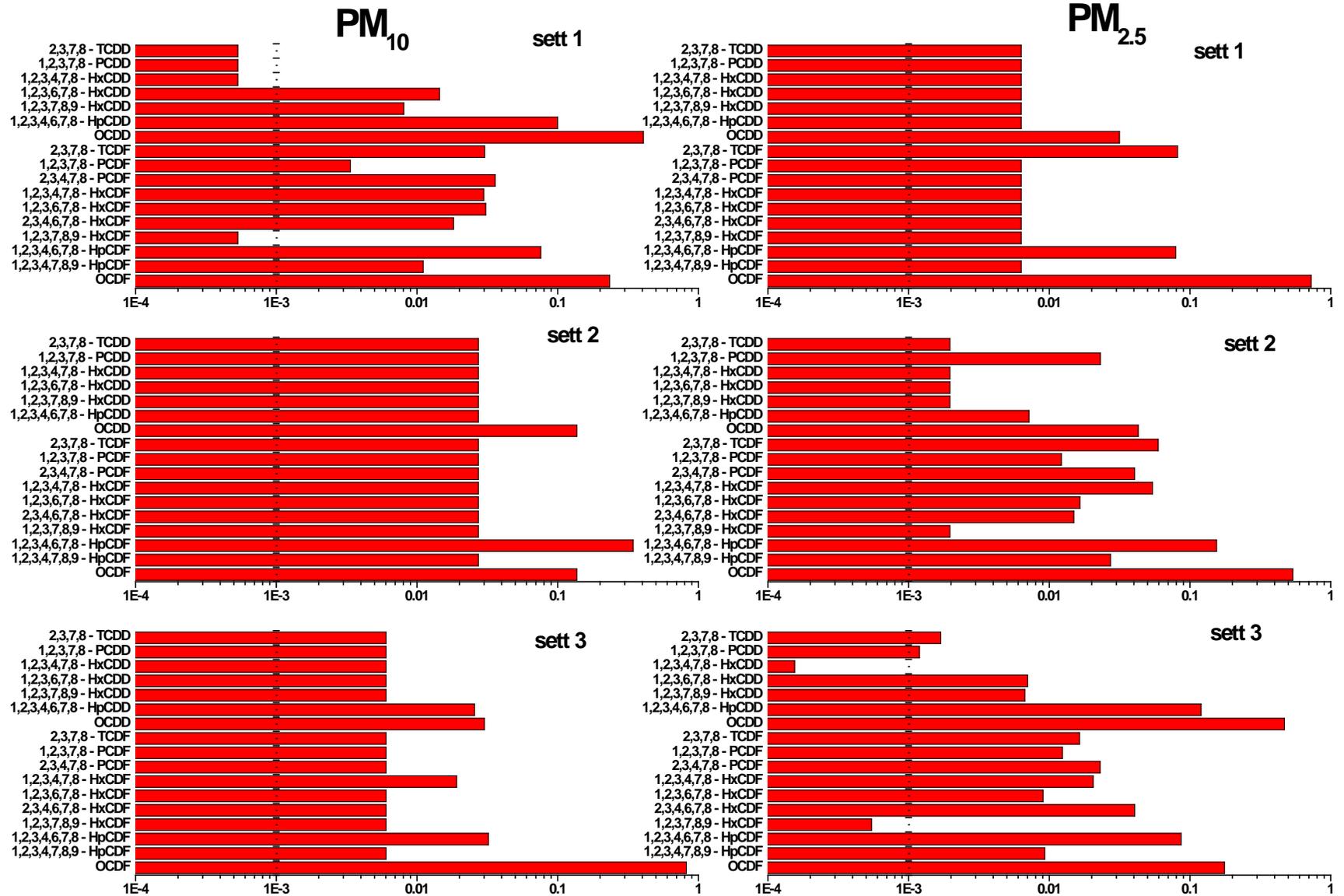


Figura 22: profili di PCDD/F postazione ASL campionamento 7.

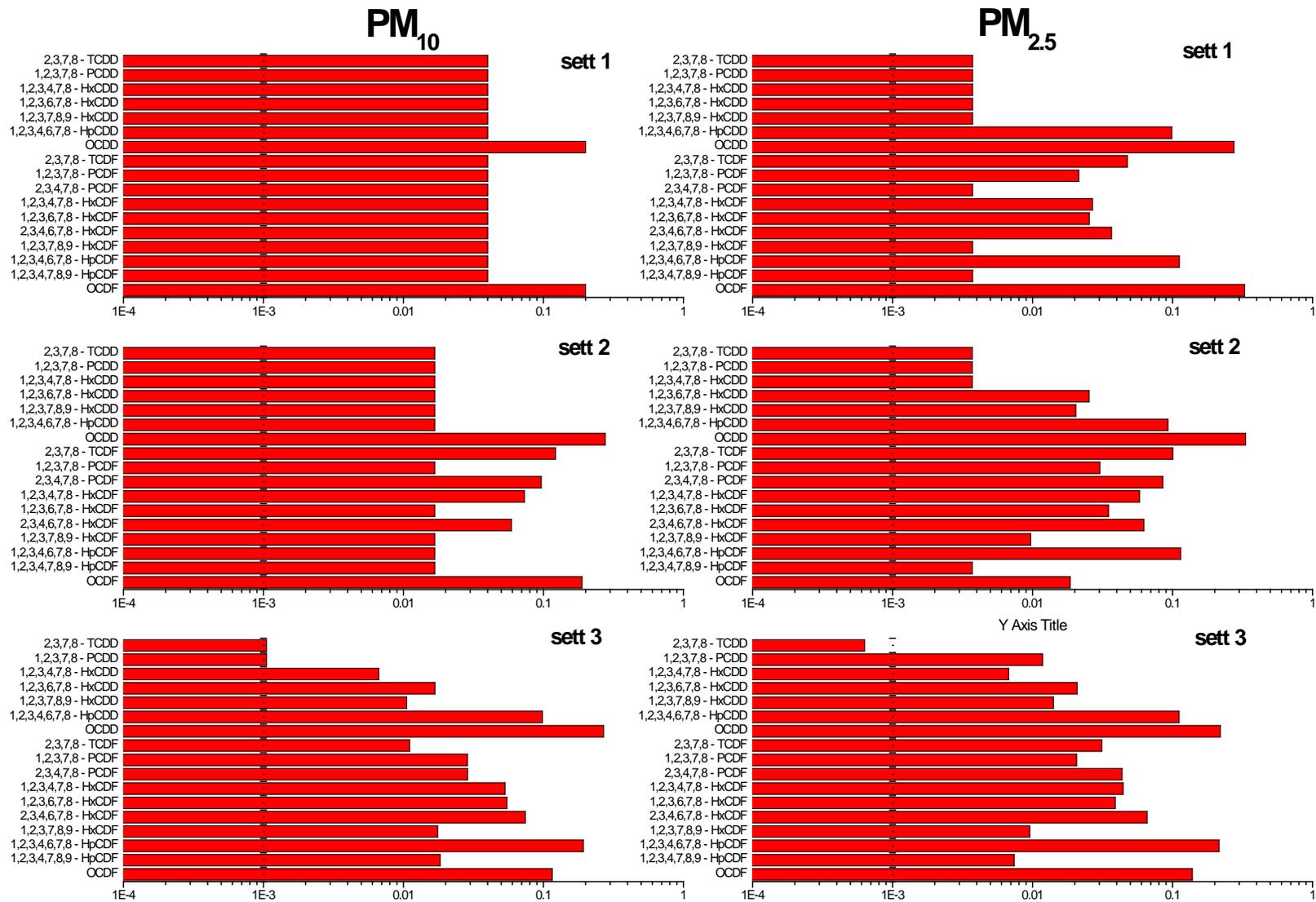


Figura 23: profili di PCDD/F postazione ASL campionamento 9.

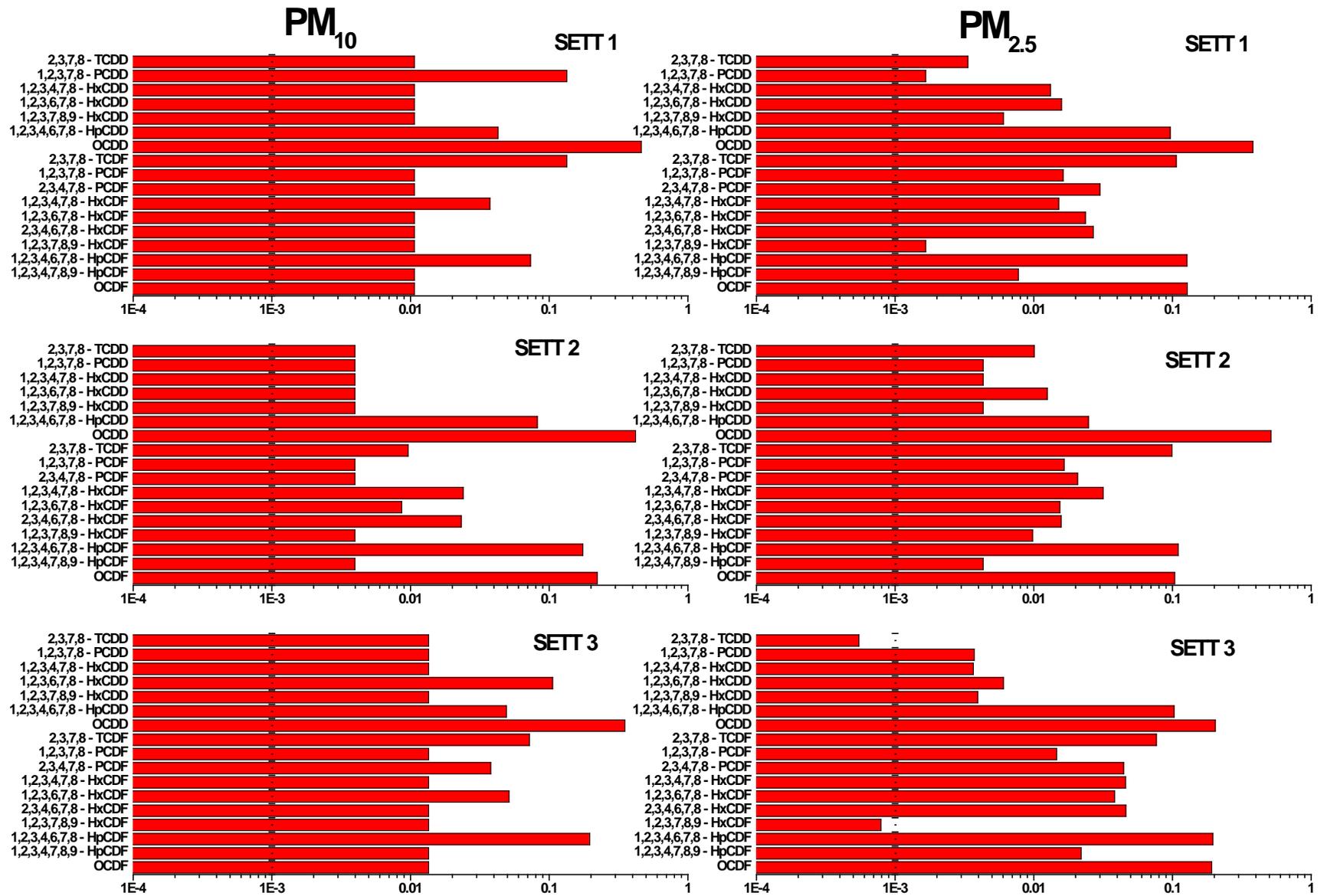


Figura 24: profili di PCDD/F postazione Cimitero campionamento 3.

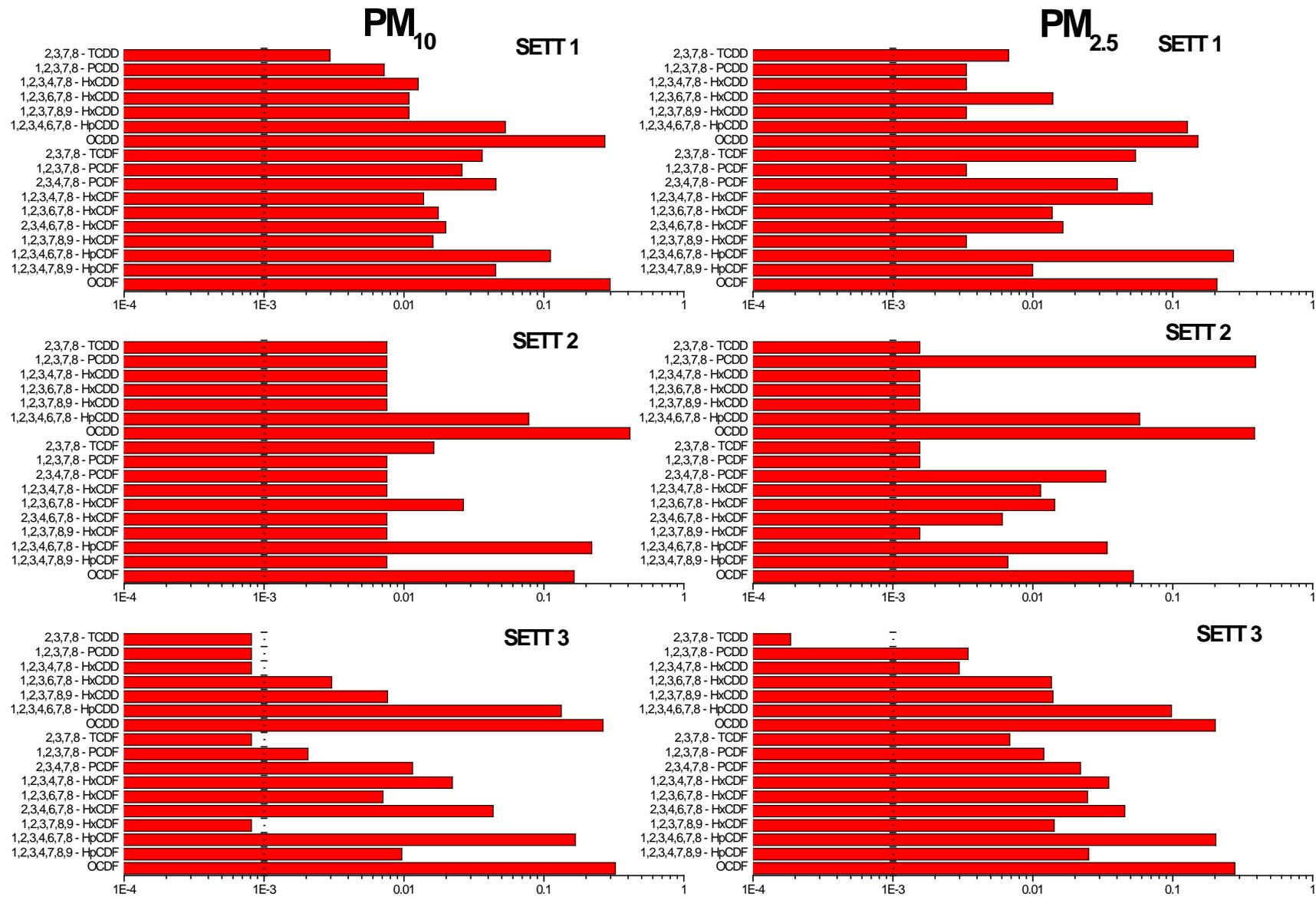


Figura 25: profili di PCDD/F postazione Cimitero campionamento 6.

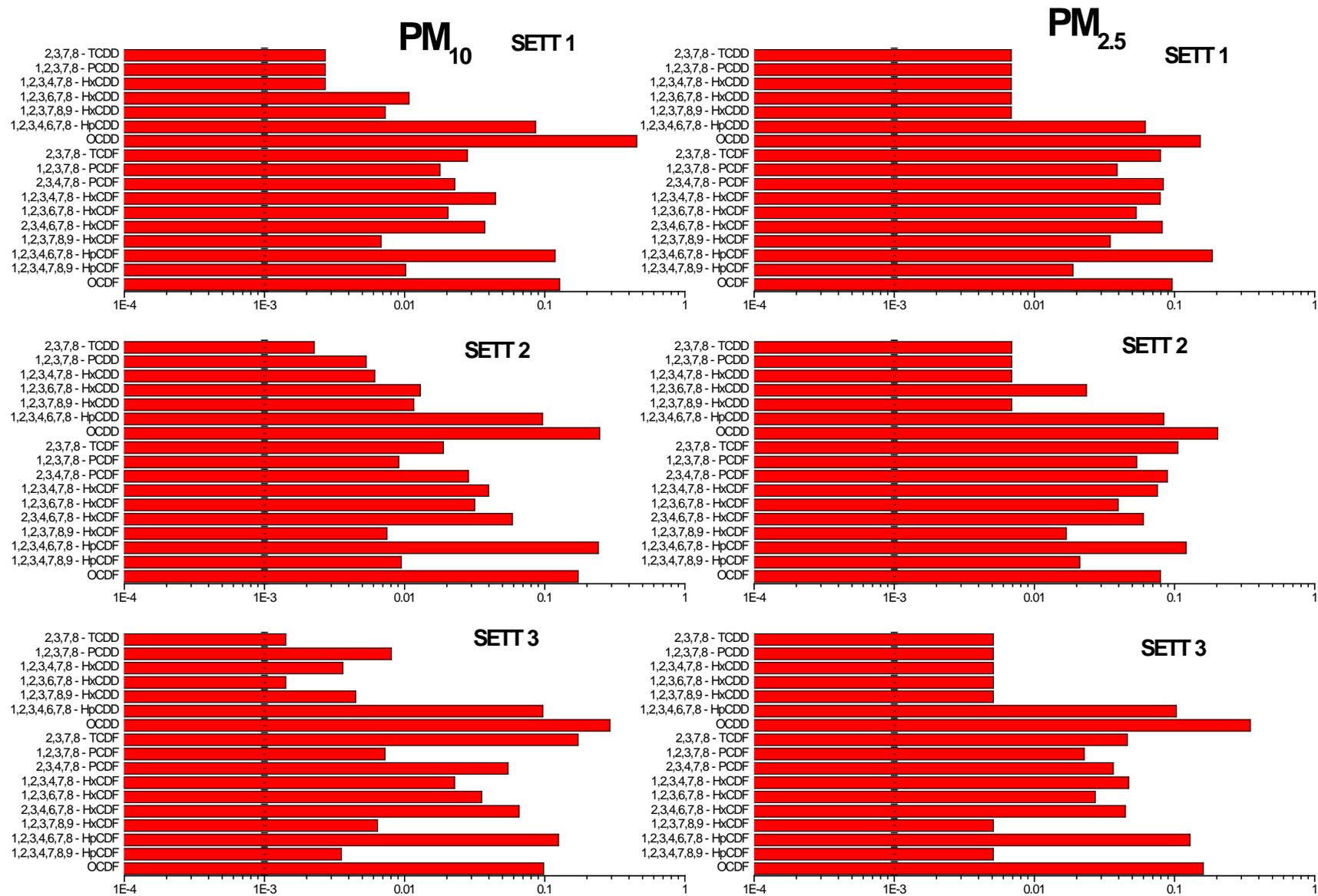


Figura 26: profili di PCDD/F postazione Cimitero campionamento 8.

Metalli e metalloidi nel PM₁₀ e PM_{2,5}

La ricerca dei diversi metalli e metalloidi è stata indirizzata all'analisi degli elementi che presentano un maggiore interesse igienico-sanitario e/o risultino potenzialmente rappresentativi di sorgenti antropiche. A tal fine, oltre ai metalli previsti dal DLgs 155/2010 s.m.i., As, Cd, Ni e Pb, sono stati considerati i seguenti elementi: Sb, Ba, Be, Co, Cr, Mn, Cu, Se, Sr, Tl, Te, Ti, V e Zn; trattasi di elementi sostanzialmente distribuiti nella massa delle varie frazioni dimensionali del materiale particolato sospeso in aria sotto forma di composti chimici diversi, e in diversi stati di ossidazione, ed associati in misura variabile alla frazione PM₁₀ e/o alla frazione PM_{2,5}.

Le determinazioni analitiche degli elementi ricercati per postazione, frazione di PM e settore sono riportate nelle tabelle 12-13-14-15-16-17-18 per la postazione ASL e 19-20-21-22-23-24-25-26 per la postazione Cimitero (<LR indica i valori sotto al limite di rilevabilità). Le figure 27-31 per ASL e 32-36 per Cimitero mostrano le concentrazioni rilevate per settore, frazione di PM e periodo di campionamento.

Per gli elementi normati presenti sulla frazione PM₁₀, la verifica di eventuali superamenti dei valori di legge nei dati acquisiti può, tuttavia, assumere soltanto un carattere indicativo, dal momento che il confronto avviene tra dati di campionamento effettuati, mediamente, su base mensile (e non su medie di 24 ore), e valori limite e/o obiettivo rappresentati da medie annuali.

E' sulla base di tale presupposto che si segnalano, pertanto, i seguenti valori:

per la postazione ASL nel settore 1 una concentrazione di cadmio pari a 18.6 ng/m³ nel periodo 27/11/2015-07/12/2015 (campionamento 4), di arsenico pari a 6.67 ng/m³ nel periodo 07/03/2016-08/04/2016 (campionamento 7), di nichel pari a 62.3 ng/m³ nel periodo 07/03/2016-08/04/2016 (campionamento 7) e 58.7 ng/m³ nel periodo 10/06/2016-30/06/2016 (campionamento 9).

per la postazione cimitero nel settore 2 una concentrazione di arsenico pari a 9.86 ng/m³ nel periodo 16/11/2015-18/12/2015 (campionamento 4), ed una concentrazione di nichel pari a 35.0 ng/m³ nel periodo 10/06/2016-30/06/2016 (campionamento 9);

Per gli altri elementi si evidenzia, in entrambe le postazioni di misura, una presenza percentualmente superiore rispetto agli altri metalli campionati di cromo, zinco e bario (quest'ultimo oggetto tuttavia di un numero inferiore di misurazioni).

Più precisamente, in entrambe le postazioni di misura, il cromo evidenzia concentrazioni di picco prevalentemente nella frazione PM_{2,5}, mentre bario e zinco presentano le concentrazioni più elevate nella frazione PM₁₀.

Ulteriori indagini si rendono necessarie per caratterizzare più dettagliatamente gli andamenti di tali elementi e valutare possibili attribuzioni a particolari sorgenti emmissive. Peraltro, la necessità di approfondire le problematiche inerenti la concentrazione di cromo nel PM₁₀, trova riscontro anche nelle osservazioni riportate nel rapporto annuale del 2014 dell'osservatorio ambientale.

L'analisi vento-selettiva dei dati acquisiti ha lo scopo di evidenziare la direzionalità nella provenienza degli inquinanti esaminati, elemento fondamentale per l'attribuzione di inquinanti alle fonti emmissive, laddove si ipotizzino o evidenzino particolari criticità. Al riguardo, l'analisi delle concentrazioni dei metalli e metalloidi presenti sul PM₁₀ e PM_{2,5} mostra quanto segue:

- ✓ per la postazione ASL i valori più elevati degli elementi si registrano nel settore 1, sottovento rispetto alla centrale CTE ENEL TVN, sia nella frazione PM₁₀ che in quella PM_{2,5};
- ✓ mentre per la postazione Cimitero i valori più elevati si registrano mediamente nel settore 2, quindi sottovento rispetto all'area portuale, sia nella frazione PM₁₀ che in quella PM_{2,5}.

Rispetto a tale andamento si registrano alcune eccezioni relativi a singoli elementi. Queste riguardano, per la postazione ASL, le eccezioni a quanto di sopra indicato riguardano la prevalenza del settore 2 per il cromo nella frazione PM_{2,5} nel periodo 01/02/2016-07/03/2016 (campionamento 6), il cobalto nella frazione PM_{2,5} nel periodo 07/03/2016-08/04/2016 (campionamento 7), il bario, lo stronzio e lo zinco nella frazione PM₁₀ nel periodo 10/06/2016-30/06/2016 (campionamento 9). Per la postazione Cimitero, lo zinco nella frazione PM₁₀ nel

periodo 17/08/2015-29/09/2015 (campionamento 2) in cui prevale il settore 3, il rame nella frazione PM_{2.5} nel periodo 16/11/2015-18/12/2015 (campionamento 4) in cui prevale il settore 1 ed il nichel nella frazione PM₁₀ nel periodo 16/11/-18/12/2015 (campionamento 4) in cui prevale il settore 1. In entrambe le postazioni, la serie di dati acquisiti non è sufficiente a stabilire quale delle due frazioni di particolato PM₁₀ o PM_{2.5}, contribuisca maggiormente alla concentrazione degli elementi misurata.

Eccetto che per arsenico, bario, selenio, tellurio e zinco, i valori massimi di concentrazione per ciascun elemento si registrano nella postazione ASL.

Sarebbe auspicabile poter disporre di un maggior numero di misurazioni da cui ricavare dati che possano rappresentare un campione statisticamente consistente per finalizzare le conseguenti elaborazioni alla determinazione di trend stagionali, alla correlazione tra elementi e/o alla determinazione del peso relativo, rispetto allo stato di qualità dell'aria, delle diverse sorgenti emissive presenti nell'area in esame con metodiche di "source apportionment".

Tabella 12: ASL concentrazioni in aria di metalli e metalloidi (campionamento 1).

PERIODO 29/07-17/08						
Metalli	Settore 1		Settore 2		Settore 3	
	PM10 ng/m ³	PM2.5 ng/m ³	PM10 ng/m ³	PM2.5 ng/m ³	PM10 ng/m ³	PM2.5 ng/m ³
Antimonio (Sb)	2.14	7.49	0.24	1.31	0.11	0.84
Arsenico (As)	0.63	2.58	0.23	0.54	0.07	0.26
Berillio (Be)	0.08	0.11	0.003	0.02	0.004	0.003
Cadmio (Cd)	0.09	0.66	0.01	0.13	0.01	0.07
Cobalto (Co)	0.60	1.93	0.08	0.53	0.04	0.10
Cromo totale (Cr)	128.85	896.36	9.41	73.35	1.23	6.61
Nichel (Ni)	15.76	119.05	1.59	17.73	0.42	5.26
Piombo (Pb)	4.97	22.90	0.61	5.38	0.32	2.86
Rame (Cu)	22.41	28.01	3.18	5.81	2.37	2.34
Selenio (Se)	0.42	1.97	<LR	0.84	0.06	0.40
Stagno (Sn)	0.04	0.01	0.003	0.001	0.001	0.0002
Vanadio (V)	1.11	31.51	0.79	18.89	0.34	4.15
Zinco (Zn)	71.43	128.15	5.81	24.45	2.02	6.84

Tabella 13: ASL concentrazioni in aria dei metalli e metalloidi (campionamento 3).

PERIODO 29/09-16/11						
Metalli	Settore 1		Settore 2		Settore 3	
	PM10 ng/m ³	PM2.5 ng/m ³	PM10 ng/m ³	PM2.5 ng/m ³	PM10 ng/m ³	PM2.5 ng/m ³
Antimonio (Sb)	0.43	1.11	0.15	0.31	0.14	1.49
Arsenico (As)	1.76	0.20	0.59	0.20	0.18	0.23
Berillio (Be)	0.12	0.01	0.05	0.01	0.01	0.002
Cadmio (Cd)	0.03	0.04	0.01	0.05	0.01	0.06
Cobalto (Co)	0.11	0.13	0.04	0.09	0.02	0.05
Cromo totale (Cr)	5.34	90.81	2.18	24.01	0.41	3.66
Nichel (Ni)	2.17	5.11	1.01	3.61	0.30	1.85
Piombo (Pb)	2.14	2.03	1.17	1.71	0.34	2.25

Rame (Cu)	5.65	4.04	1.68	1.82	2.15	2.68
Selenio (Se)	1.07	0.13	0.40	0.22	0.09	0.24
Stagno (Sn)	0.002	0.002	0.0004	0.001	0.0001	0.0001
Vanadio (V)	0.53	1.40	0.39	3.85	0.15	2.03
Zinco (Zn)	8470.05	21.82	3238.66	7.30	658.94	5.56

Tabella 14: ASL concentrazioni in aria dei metalli e metalloidi (campionamento 4).

PERIODO 27/11-7/12						
metalli	Settore 1		Settore 2		Settore 3	
	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5
	ng/m ³					
Antimonio (Sb)	1.76	1.62	0.42	1.18	0.25	0.49
Arsenico (As)	1.85	0.57	0.49	0.22	0.12	0.15
Berillio (Be)	0.57	<LR	0.13	0.01	0.02	0.00
Cadmio (Cd)	18.6	0.17	5.24	0.06	0.50	0.06
Cobalto (Co)	0.40	0.41	0.11	0.24	0.05	0.04
Cromo totale (Cr)	85.24	382.25	19.77	100.73	2.72	9.85
Nichel (Ni)	8.52	15.69	2.60	7.59	0.88	1.31
Piombo (Pb)	123	10.54	34.2	6.72	3.81	2.62
Rame (Cu)	34.3	12.7	9.95	9.45	4.53	2.17
Selenio (Se)	5.18	0.42	1.54	<LR	0.17	0.12
Stagno (Sn)	0.03	0.01	0.004	0.004	0.0002	0.0005
Vanadio (V)	1.20	1.12	0.58	5.85	0.25	0.88
Zinco (Zn)	42179.26	102.81	11938.81	55.96	1155.32	26.73

Tabella 15: ASL concentrazioni in aria dei metalli e metalloidi (campionamento 6).

PERIODO 01/02-07/03						
metalli	Settore 1		Settore 2		Settore 3	
	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5
	ng/m ³					
Antimonio (Sb)	0.013	0.026	0.005	0.025	0.006	0.037
Arsenico (As)	0.318	0.073	0.087	0.031	0.010	0.020
Bario (Ba)	10101.433	1.150	2659.651	0.577	80.033	0.242
Berillio (Be)	0.02	<LR	0.01	<LR	0.001	0.001
Cadmio (Cd)	<LR	<LR	<LR	0.01	0.001	0.01
Cobalto (Co)	0.022	0.035	0.010	0.027	0.007	0.012
Cromo totale (Cr)	1.150	3.555	0.404	9.399	0.089	0.230
Manganese (Mn)	0.833	0.574	0.461	0.346	0.359	0.319
Nichel (Ni)	1.464	6.797	1.269	1.730	0.081	0.391
Piombo (Pb)	0.281	0.521	0.105	0.217	0.048	0.295
Rame (Cu)	0.752	0.970	0.346	0.375	0.315	0.278
Selenio (Se)	<LR	0.026	0.005	0.024	0.008	0.033
Stagno (Sn)	0.222	0.361	0.081	0.246	0.069	0.081
Stronzio (Sr)	10.248	0.482	3.431	0.317	0.0002	0.178
Tallio (Tl)	<LR	<LR	<LR	<LR	0.001	0.01

Tellurio (Te)	<LR	<LR	<LR	<LR	<LR	0.0004
Titanio (Ti)	3.451	1.882	0.490	0.721	0.299	0.270
Vanadio (V)	0.087	0.138	0.076	0.548	0.040	0.287
Zinco (Zn)	2364.321	3.137	767.190	2.249	59.974	1.929

Tabella 16: ASL concentrazioni in aria dei metalli e metalloidi (campionamento 7).

PERIODO 07/03-08/04						
metalli	Settore 1		Settore 2		Settore 3	
	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5
	ng/m ³					
Antimonio (Sb)	35.02	8.34	1.10	17.41	0.03	0.01
Arsenico (As)	6.67	5.00	0.21	0.31	0.005	0.04
Bario (Ba)	65.04	124.51	2.81	4.39	0.25	0.31
Berillio (Be)	0.10	0.08	<LR	0.005	<LR	<LR
Cadmio (Cd)	3.06	0.22	0.07	0.01	0.002	0.00002
Cobalto (Co)	2.53	1.76	0.15	0.06	0.01	0.003
Cromo totale (Cr)	313.23	31.96	35.22	1.81	5.51	0.30
Manganese (Mn)	72.54	98.11	2.41	3.28	0.26	0.10
Nichel (Ni)	62.26	14.73	4.15	0.94	0.39	0.15
Piombo (Pb)	114.23	16.95	3.48	0.67	0.20	0.04
Rame (Cu)	83.38	94.77	3.05	2.85	0.18	0.12
Selenio (Se)	10.28	1.33	0.18	0.02	0.003	0.0003
Stagno (Sn)	44.47	24.46	2.08	0.80	0.24	0.06
Stronzio (Sr)	39.74	67.26	1.54	1.44	0.11	0.11
Tallio (Tl)	0.88	0.014	<LR	<LR	0.44	0.01
Tellurio (Te)	0.03	0.014	<LR	<LR	0.04	0.0004
Titanio (Ti)	54.47	78.93	3.21	2.58	0.21	0.15
Vanadio (V)	102.83	10.01	3.75	0.37	0.02	<LR
Zinco (Zn)	453.03	177.32	13.96	5.79	1.14	0.32

Tabella 17: ASL concentrazioni in aria dei metalli e metalloidi (campionamento 8).

PERIODO 02/05-10/06						
metalli	Settore 1		Settore 2		Settore 3	
	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5
	ng/m ³					
Antimonio (Sb)	0.02	0.09	0.01	0.02	0.01	0.02
Arsenico (As)	0.44	0.04	0.01	0.02	0.01	0.02
Bario (Ba)	16761.0	3.28	0.88	0.37	0.33	0.19
Berillio (Be)	0.02	<LR	<LR	<LR	0.001	<LR
Cadmio (Cd)	<LR	<LR	<LR	0.01	0.001	0.01
Cobalto (Co)	0.04	0.06	0.01	0.04	0.005	0.01
Cromo totale (Cr)	2.53	53.19	2.38	4.46	0.76	1.09
Manganese (Mn)	1.20	1.40	0.16	0.18	0.26	0.16
Nichel (Ni)	4.77	4.62	0.15	1.34	0.25	0.42
Piombo (Pb)	0.45	0.56	0.04	0.24	0.05	0.27
Rame (Cu)	0.91	1.39	0.38	0.32	0.41	0.26

Selenio (Se)	<LR	0.04	0.005	0.05	0.01	0.05
Stagno (Sn)	0.30	0.91	0.06	0.09	0.06	0.07
Stronzio (Sr)	16.39	0.64	0.24	0.18	0.21	0.11
Tallio (Tl)	<LR	<LR	<LR	0.002	<LR	0.003
Tellurio (Te)	<LR	<LR	<LR	<LR	<LR	<LR
Titanio (Ti)	3.87	2.23	0.37	0.22	0.20	0.12
Vanadio (V)	0.12	0.72	0.10	1.66	0.05	0.62
Zinco (Zn)	3405.84	6.26	0.72	1.06	0.44	0.76

Tabella 18: ASL concentrazioni in aria dei metalli e metalloidi (campionamento 9).

PERIODO 10/06-30/06						
metalli	Settore 1		Settore 2		Settore 3	
	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5
	ng/m ³					
Antimonio (Sb)	0.88	2.00	0.25	0.34	0.09	0.17
Arsenico (As)	0.46	0.40	0.55	0.15	0.14	0.08
Bario (Ba)	11.79	25.78	4744.52	7.17	1091.52	1.77
Berillio (Be)	0.10	0.06	0.06	<LR	0.01	<LR
Cadmio (Cd)	0.02	3.20	0.01	0.09	0.01	0.03
Cobalto (Co)	0.14	0.34	0.06	0.22	0.03	0.004
Cromo totale (Cr)	18.39	68.15	2.21	9.40	0.79	2.47
Manganese (Mn)	6.20	10.79	3.58	2.30	2.02	1.20
Nichel (Ni)	58.75	62.95	6.00	11.55	3.03	4.18
Piombo (Pb)	1.72	3.80	0.80	1.26	0.30	1.03
Rame (Cu)	7.39	10.79	3.16	2.88	1.93	1.86
Selenio (Se)	<LR	0.20	0.05	0.29	0.05	0.24
Stagno (Sn)	16.59	36.57	3.77	9.93	2.70	3.95
Stronzio (Sr)	2.80	3.80	16.94	1.38	4.90	0.81
Tallio (Tl)	0.30	0.10	0.02	0.02	0.004	0.01
Tellurio (Te)	0.08	0.04	0.00	0.01	0.001	0.001
Titanio (Ti)	5.80	21.18	4.66	2.30	1.78	0.90
Vanadio (V)	<LR	2.40	0.74	7.08	0.23	2.92
Zinco (Zn)	23.98	57.15	3422.68	12.16	829.14	4.36

Tabella 19: Cimitero concentrazioni in aria dei metalli e metalloidi (campionamento 2).

PERIODO 17/08-29/09						
Metalli	Settore 1		Settore 2		Settore 3	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
	ng/m ³					
Antimonio (Sb)	0.08		0.18		0.05	
Arsenico (As)	0.07		0.20		0.13	
Berillio (Be)	0.00		0.01		0.01	
Cadmio (Cd)	0.01		0.01		0.01	
Cobalto (Co)	0.03		0.06		0.02	
Cromo totale (Cr)	2.66		9.98		0.32	
Nichel (Ni)	0.53		1.70		0.20	

Piombo (Pb)	0.27		0.45		0.26	
Rame (Cu)	1.05		1.74		0.66	
Selenio (Se)	0.03		<LR		0.08	
Stagno (Sn)	0.0002		0.001		0.001	
Vanadio (V)	0.42		0.27		0.17	
Zinco (Zn)	2.90		6.37		404.12	

Tabella 20: Cimitero concentrazioni in aria dei metalli e metalloidi (campionamento 3).

PERIODO 16/10-16/11						
Metalli	Settore 1		Settore 2		Settore 3	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
	ng/m ³					
Antimonio (Sb)	0.05	0.30	3.61	1.12	0.01	2.14
Arsenico (As)	0.17	0.19	1.12	0.37	0.01	0.08
Berillio (Be)	0.02	0.003	0.09	0.01	0.001	0.001
Cadmio (Cd)	0.84	0.05	1.71	0.13	0.06	0.03
Cobalto (Co)	0.11	0.11	0.56	0.22	0.01	0.02
Cromo totale (Cr)	6.76	29.59	18.00	109.91	0.50	1.92
Nichel (Ni)	17.16	5.28	13.36	10.02	0.62	0.63
Piombo (Pb)	6.51	1.69	18.86	3.23	0.43	0.96
Rame (Cu)	6.47	2.92	38.79	4.07	0.42	2.32
Selenio (Se)	0.27	0.19	1.08	0.31	0.02	0.09
Stagno (Sn)	0.001	0.003	0.004	0.01	0.0001	0.0001
Vanadio (V)	0.44	2.96	3.66	2.83	0.02	0.72
Zinco (Zn)	1987.06	16.32	3965.52	18.43	134.95	4.72

Tabella 21: Cimitero concentrazioni in aria dei metalli e metalloidi (campionamento 4).

PERIODO 16/11-18/12						
Metalli	Settore 1		Settore 2		Settore 3	
	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5
	ng/m ³					
Antimonio (Sb)	0.13	0.28	0.86	1.00	0.06	0.26
Arsenico (As)	2.50	0.57	9.86	0.43	0.23	0.14
Berillio (Be)	0.24	0.01	0.61	0.01	0.02	0.002
Cadmio (Cd)	0.05	0.04	0.21	0.06	0.01	0.05
Cobalto (Co)	0.18	0.14	0.42	0.28	0.03	0.04
Cromo totale (Cr)	4.56	43.60	13.91	169.04	0.43	4.56
Nichel (Ni)	2.30	4.95	8.28	14.09	0.33	1.44
Piombo (Pb)	2.16	1.65	7.04	2.99	0.37	2.16
Rame (Cu)	2.74	10.29	8.45	6.22	1.11	1.43
Selenio (Se)	1.29	0.21	5.76	0.12	0.14	0.16
Stagno (Sn)	0.002	0.001	0.01	0.01	0.0001	0.0001
Vanadio (V)	0.64	1.96	1.41	2.32	0.16	1.29
Zinco (Zn)	13227.51	9.99	49304.46	27.12	1105.84	4.13

Tabella 22: Cimitero concentrazioni in aria dei metalli e metalloidi (campionamento 5).

PERIODO 18/12-21/01						
metalli	Settore 1		Settore 2		Settore 3	
	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5
	ng/m ³					
Antimonio (Sb)	0.39	0.45	0.58	0.71	0.05	1.01
Arsenico (As)	1.07	0.20	2.65	0.30	0.06	0.10
Bario (Ba)	8987	6.25	20276	14.00	331.22	1.73
Berillio (Be)	0.05	0.01	0.20	<LR	0.003	<LR
Cadmio (Cd)	0.03	0.04	0.05	0.05	0.01	0.08
Cobalto (Co)	0.07	0.10	0.11	0.13	0.02	0.03
Cromo totale (Cr)	2.92	36.52	5.40	97.46	0.36	3.49
Nichel (Ni)	1.32	3.66	2.76	6.06	0.40	0.81
Piombo (Pb)	1.23	1.97	2.09	1.76	0.32	2.31
Rame (Cu)	1.56	1.19	1.87	2.09	0.91	1.55
Selenio (Se)	0.11	0.17	0.18	0.16	0.03	0.12
Stagno (Sn)	10.36	12.21	26.57	13.34	2.42	6.15
Tallio (Tl)	0.02	0.02	0.05	0.02	0.003	0.03
Vanadio (V)	0.45	2.34	0.35	1.10	0.13	1.00
Zinco (Zn)	4517	8.06	9915	14.00	201.56	3.56

Tabella 23: Cimitero concentrazioni in aria dei metalli e metalloidi (campionamento 6).

PERIODO 21/01/2016-22/02/2016						
metalli	Settore 1		Settore 2		Settore 3	
	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5
	ng/m ³					
Antimonio (Sb)	0.12	0.47	0.44	1.00	0.15	2.29
Arsenico (As)	0.43	0.10	2.12	0.13	0.06	0.06
Bario (Ba)	3.33	3.13	23.69	8.86	0.85	0.34
Berillio (Be)	0.002	<LR	0.03	0.04	0.003	0.0003
Cadmio (Cd)	0.09	0.04	0.23	0.06	0.004	0.03
Cobalto (Co)	0.06	0.15	0.22	0.32	0.02	0.02
Cromo totale (Cr)	2.78	41.71	28.31	193.53	0.59	3.06
Manganese (Mn)	1.29	1.49	4.62	12.71	0.92	0.48
Nichel (Ni)	0.98	4.34	5.20	6.55	0.20	0.73
Piombo (Pb)	0.55	1.29	3.66	2.50	0.20	1.42
Rame (Cu)	1.17	2.03	4.24	5.78	0.70	2.52
Selenio (Se)	0.05	0.14	0.06	0.18	0.04	0.10
Stagno (Sn)	2.00	5.63	84.15	13.09	0.36	0.51
Stronzio (Sr)	1.88	3.87	4.04	8.47	0.90	0.53
Tallio (Tl)	0.06	0.01	0.0096	<LR	<LR	<LR
Tellurio (Te)	0.02	0.01	0.0096	<LR	<LR	<LR
Titanio (Ti)	1.60	2.31	7.90	7.32	0.59	0.36

Vanadio (V)	0.13	2.66	<LR	0.40	0.11	0.84
Zinco (Zn)	5.59	15.81	36.20	36.97	1.17	3.80

Tabella 24: Cimitero concentrazioni in aria dei metalli e metalloidi (campionamento 7).

PERIODO 07/03/2016-02/05/2016						
metalli	Settore 1		Settore 2		Settore 3	
	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5
	ng/m ³					
Antimonio (Sb)	0.01	0.03	0.01	0.03	0.003	0.06
Arsenico (As)	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03
Bario (Ba)	0.37	0.23	1.53	0.53	0.19	0.17
Berillio (Be)	0.00	<LR	<LR	<LR	0.001	0.0004
Cadmio (Cd)	<LR	0.01	<LR	0.01	0.001	0.01
Cobalto (Co)	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01
Cromo totale (Cr)	2.21	3.13	7.94	12.06	0.11	0.79
Manganese (Mn)	0.23	0.13	0.19	0.28	0.27	0.23
Nichel (Ni)	0.14	0.81	0.81	1.44	0.22	0.42
Piombo (Pb)	0.06	0.32	0.06	0.32	0.05	0.53
Rame (Cu)	0.21	0.17	0.26	0.39	0.17	0.35
Selenio (Se)	0.01	0.03	<LR	0.03	0.01	0.04
Stagno (Sn)	0.04	0.05	0.10	0.16	0.03	0.07
Stronzio (Sr)	0.26	0.18	0.24	0.19	0.24	0.11
Tallio (Tl)	<LR	0.002	<LR	<LR	0.001	0.01
Tellurio (Te)	<LR	0.003	<LR	<LR	0.0005	0.001
Titanio (Ti)	0.29	0.27	0.62	0.62	0.17	0.30
Vanadio (V)	0.10	0.60	0.05	0.40	0.04	0.49
Zinco (Zn)	0.40	0.72	1.15	2.20	0.36	1.23

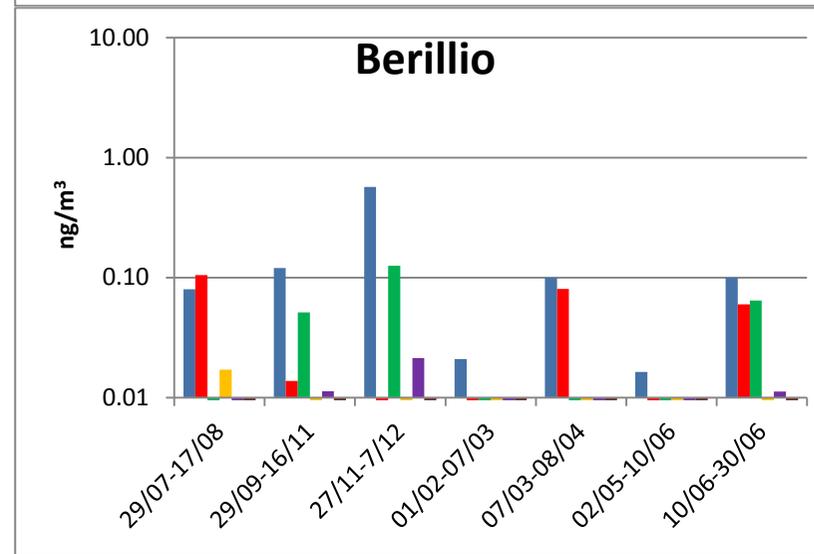
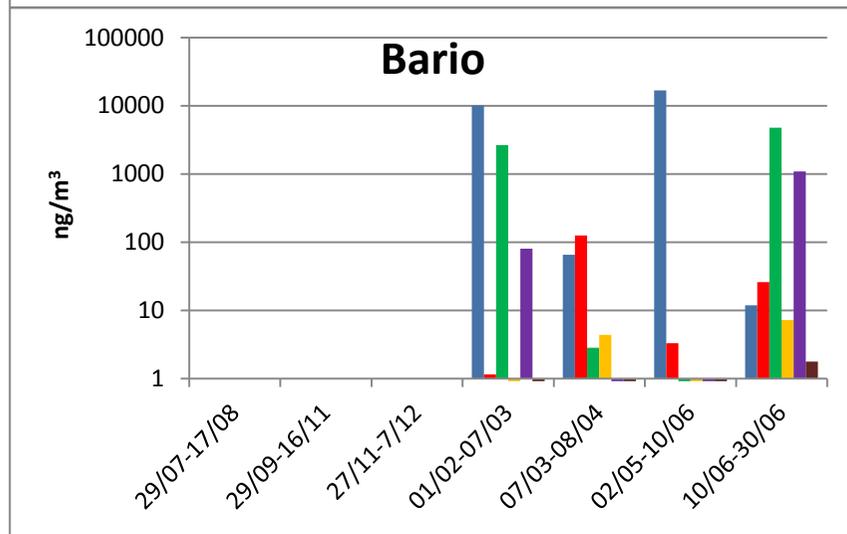
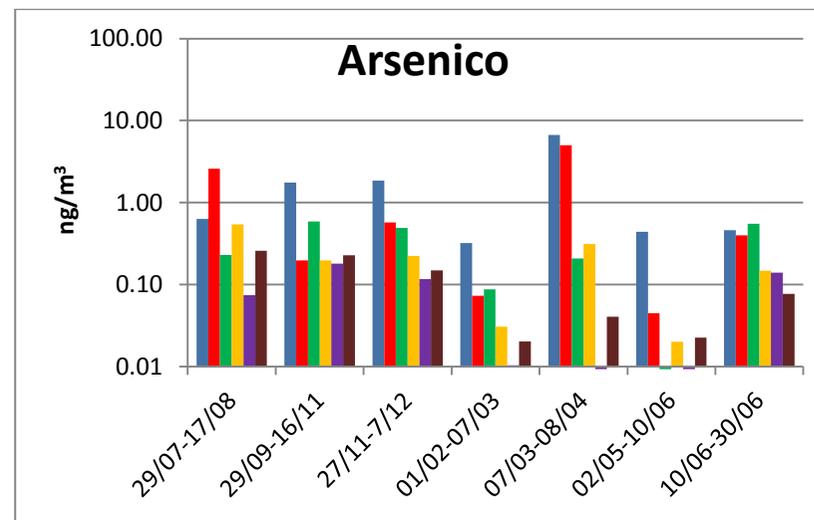
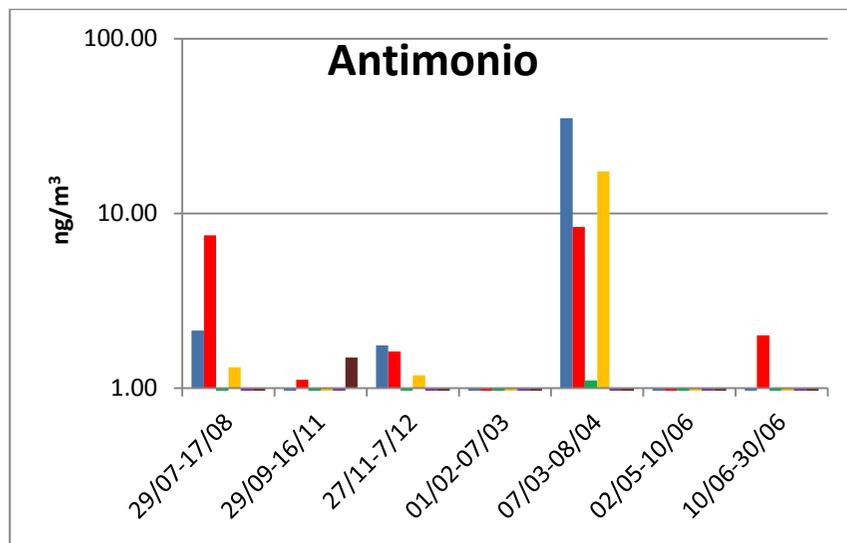
Tabella 25: Cimitero concentrazioni in aria dei metalli e metalloidi (campionamento 8).

POSTAZIONE 6 CIMITERO PERIODO 02/05/2016-27/05/2016						
metalli	Settore 1		Settore 2		Settore 3	
	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5
	ng/m ³					
Antimonio (Sb)	0.03	0.09	12.19	0.14	0.01	0.01
Arsenico (As)	0.05	0.06	0.47	0.06	0.02	0.01
Bario (Ba)	524.16	0.83	5398.72	4.75	196.06	0.24
Berillio (Be)	0.01	0.0004	0.02	0.002	0.002	0.00002
Cadmio (Cd)	0.003	0.03	0.01	0.03	0.001	0.003
Cobalto (Co)	0.01	0.03	0.13	0.06	0.01	0.01
Cromo totale (Cr)	0.34	1.38	3.53	9.94	0.15	0.51
Manganese (Mn)	0.87	4.10	2.32	3.20	0.29	0.12
Nichel (Ni)	0.12	0.93	2.65	2.32	0.09	0.37
Piombo (Pb)	0.12	0.95	0.62	0.78	0.07	0.13
Rame (Cu)	0.23	0.81	2.32	1.66	0.19	0.15
Selenio (Se)	0.01	0.13	0.03	0.06	0.01	0.02

Stagno (Sn)	0.19	0.34	1.66	1.77	0.05	0.13
Stronzio (Sr)	6.49	0.36	70.13	0.60	2.44	0.09
Tallio (Tl)	<LR	<LR	<LR	<LR	0.001	0.001
Tellurio (Te)	0.01	0.002	0.01	<LR	0.002	<LR
Titanio (Ti)	0.40	0.45	1.66	1.33	0.26	0.13
Vanadio (V)	0.11	1.17	0.16	1.00	0.04	0.46
Zinco (Zn)	374	2.88	3841	17.0	136	0.87

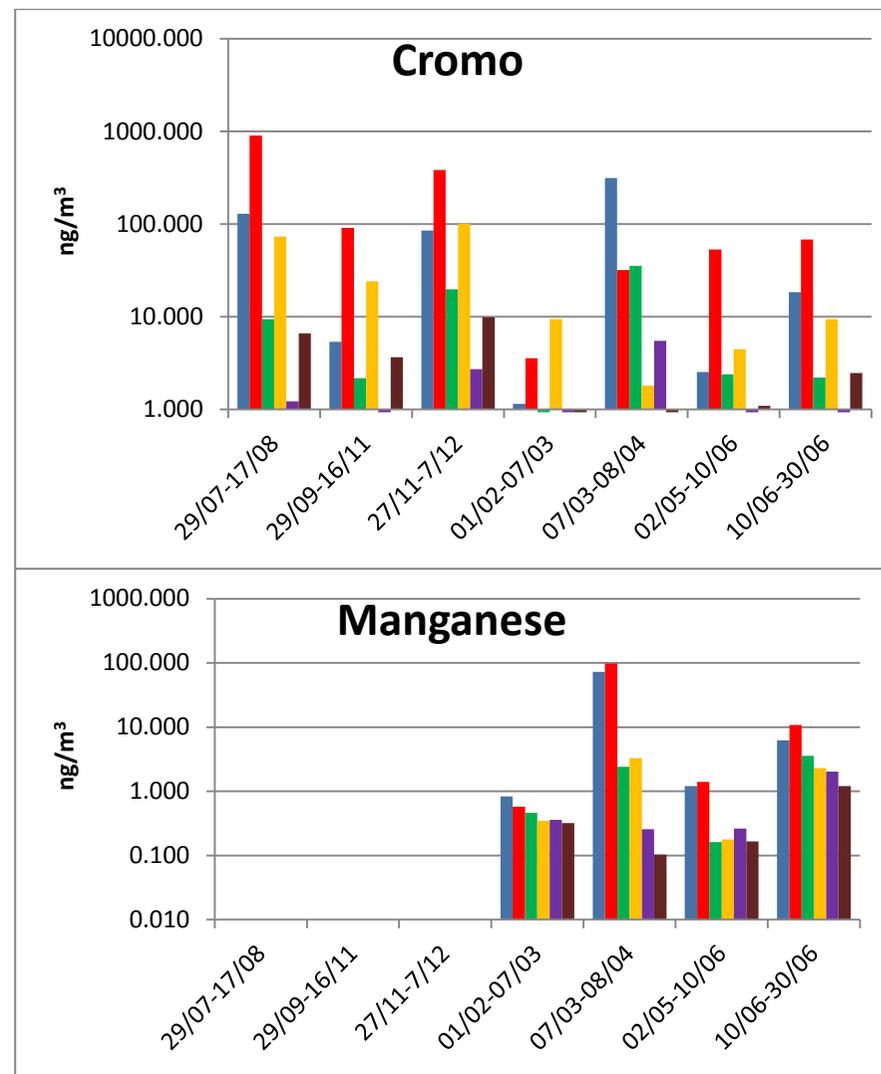
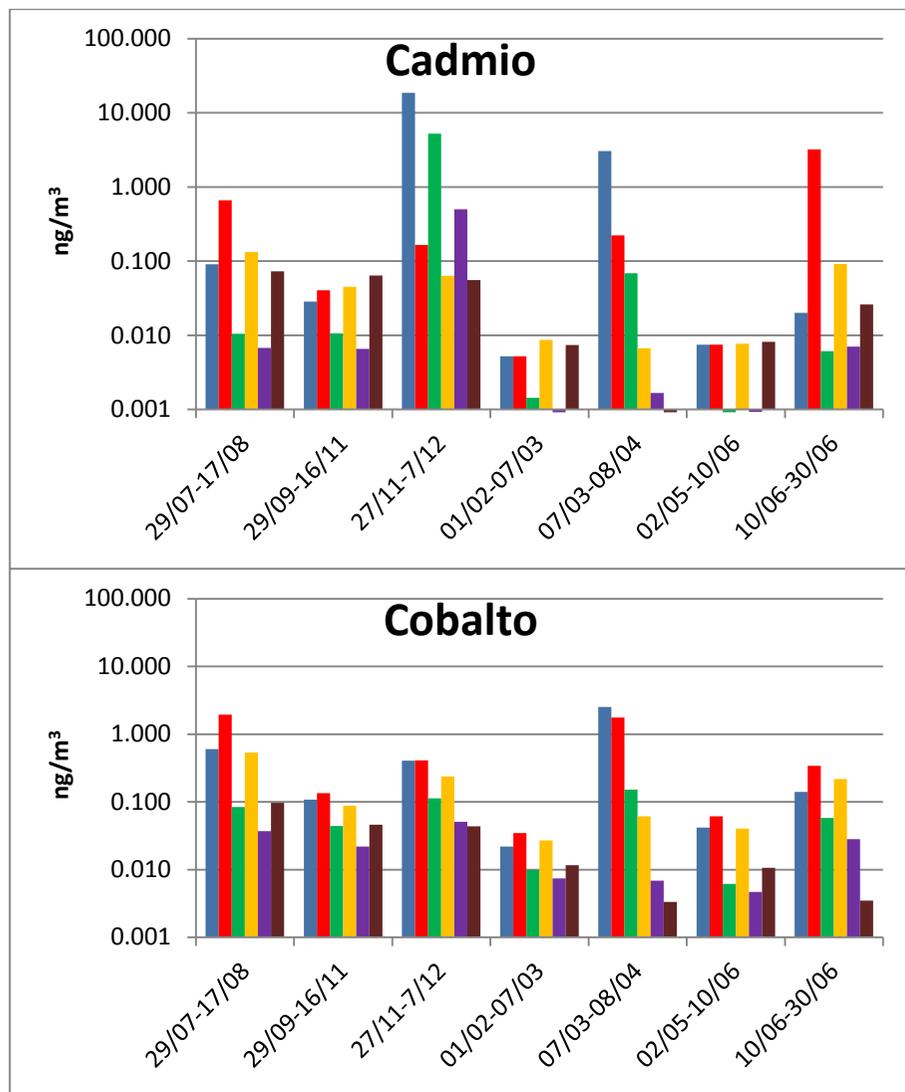
Tabella 26: Cimitero concentrazioni in aria dei metalli e metalloidi (campionamento 9).

PERIODO 10/06/2016-30/06/2016						
metalli	Settore 1		Settore 2		Settore 3	
	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5
	<i>ng/m³</i>	<i>ng/m³</i>	<i>ng/m³</i>	<i>ng/m³</i>	<i>ng/m³</i>	<i>ng/m³</i>
Antimonio (Sb)	0.33	0.19	0.59	0.31	0.36	0.11
Arsenico (As)	0.20	0.47	0.40	1.46	0.12	0.11
Bario (Ba)	4.69	4365	7.92	14447	3.58	1011
Berillio (Be)	0.02	0.05	<LR	0.19	<LR	0.01
Cadmio (Cd)	0.03	0.003	0.03	0.01	0.03	0.01
Cobalto (Co)	0.14	0.05	0.15	0.04	0.06	0.04
Cromo totale (Cr)	30.9	2.06	77.3	3.82	6.19	0.64
Manganese (Mn)	2.43	6.22	3.34	4.24	1.11	1.71
Nichel (Ni)	8.51	3.46	35.03	4.87	2.96	1.19
Piombo (Pb)	1.53	0.70	1.88	1.04	1.79	0.30
Rame (Cu)	2.23	1.93	3.41	1.60	1.56	1.20
Selenio (Se)	0.32	0.05	0.24	0.06	0.25	0.05
Stagno (Sn)	5.42	4.75	8.55	3.68	2.71	1.47
Stronzio (Sr)	1.30	53.78	2.09	48.52	0.75	4.65
Tallio (Tl)	0.06	0.01	0.04	0.03	0.01	0.005
Tellurio (Te)	0.003	0.003	<LR	0.01	0.004	0.001
Titanio (Ti)	2.83	5.09	5.49	11.40	1.00	2.27
Vanadio (V)	4.69	0.40	2.09	<LR	2.53	0.20
Zinco (Zn)	10.64	3190	11.7	10470	5.76	696



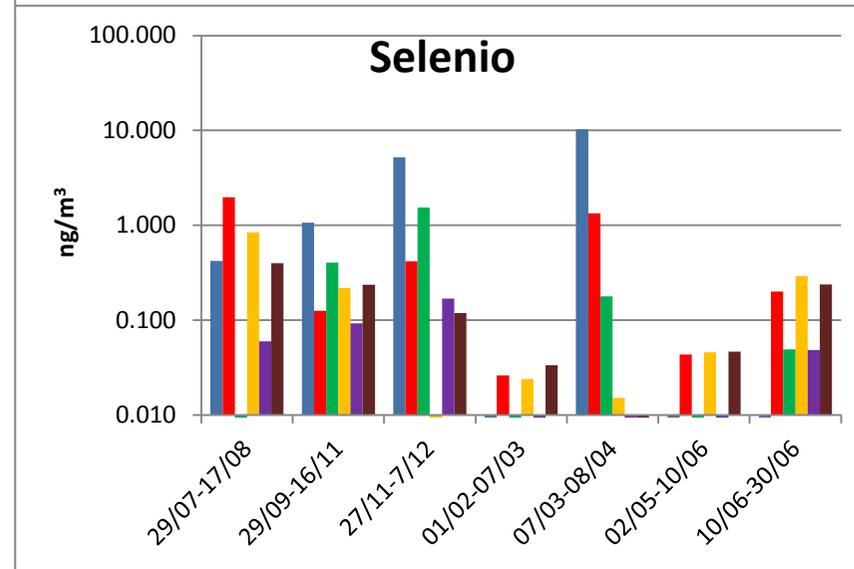
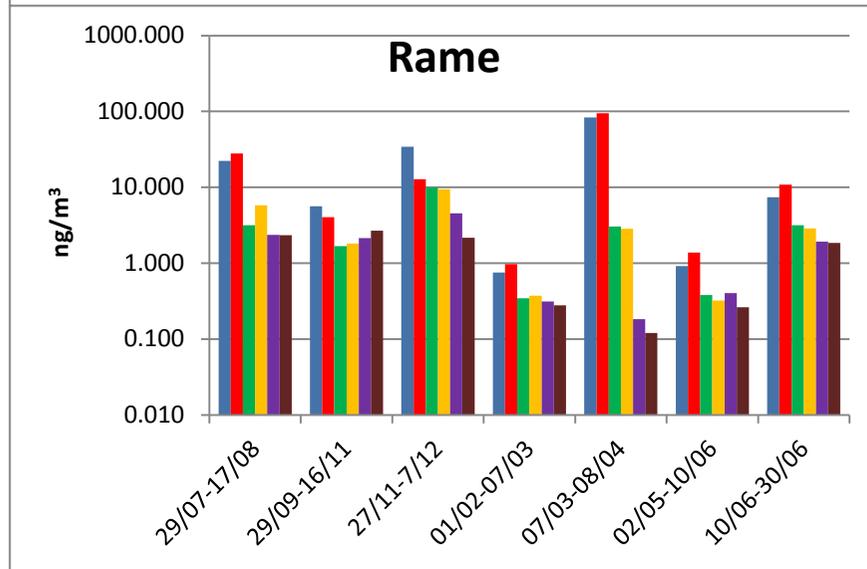
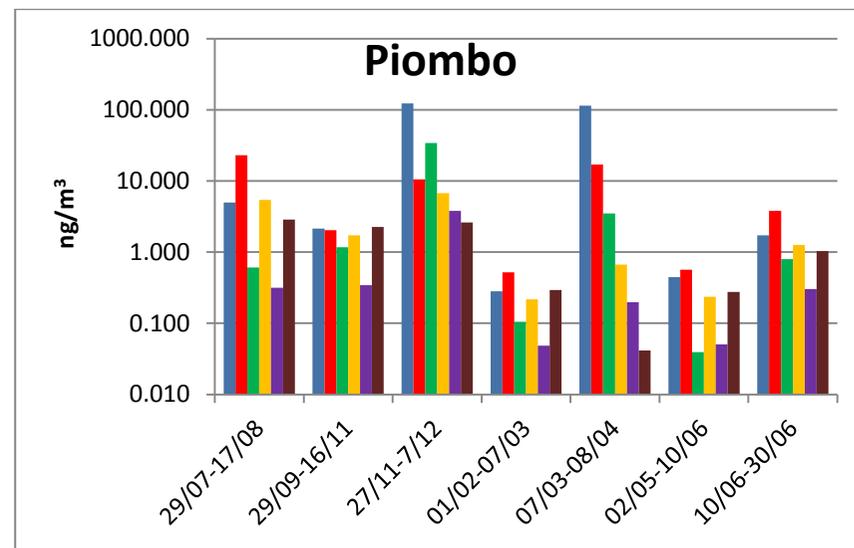
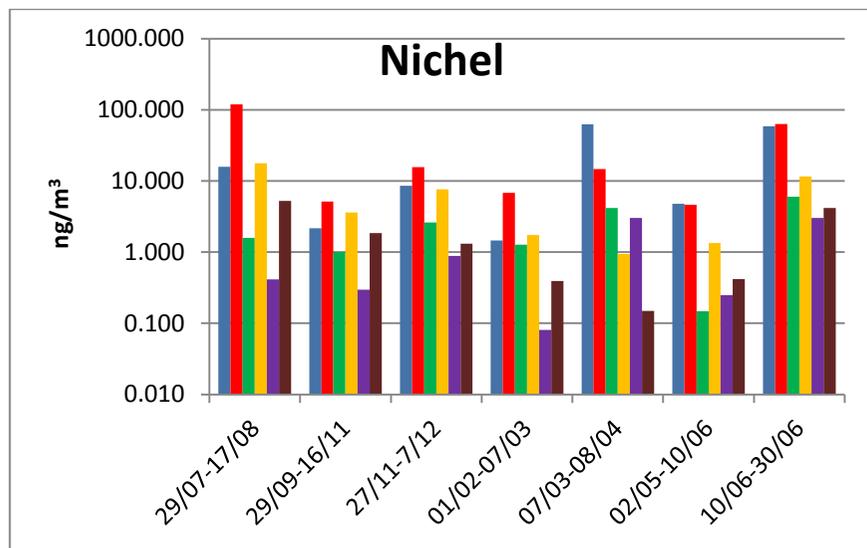
—PM10 settore 1 —PM2.5 settore 1 —PM10 settore 2 —PM2.5 settore 2 —PM10 settore 3 —PM2.5 settore 3

Figura 27: concentrazione dei metalli e metalloidi nel PM₁₀ e PM_{2,5} per la postazione ASL per settore e periodo di campionamento.



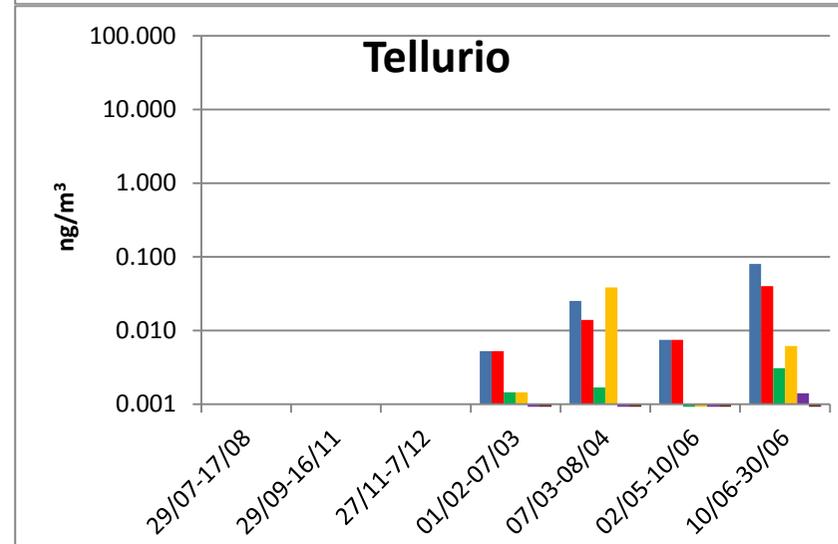
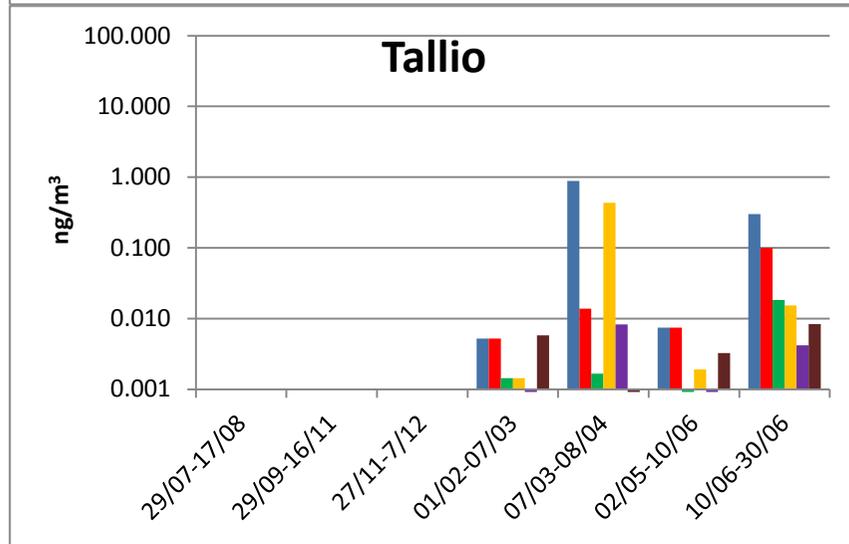
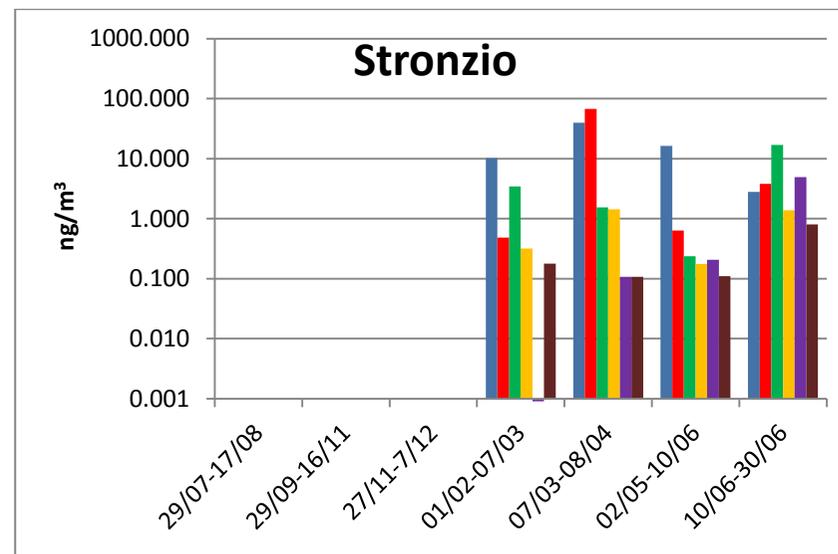
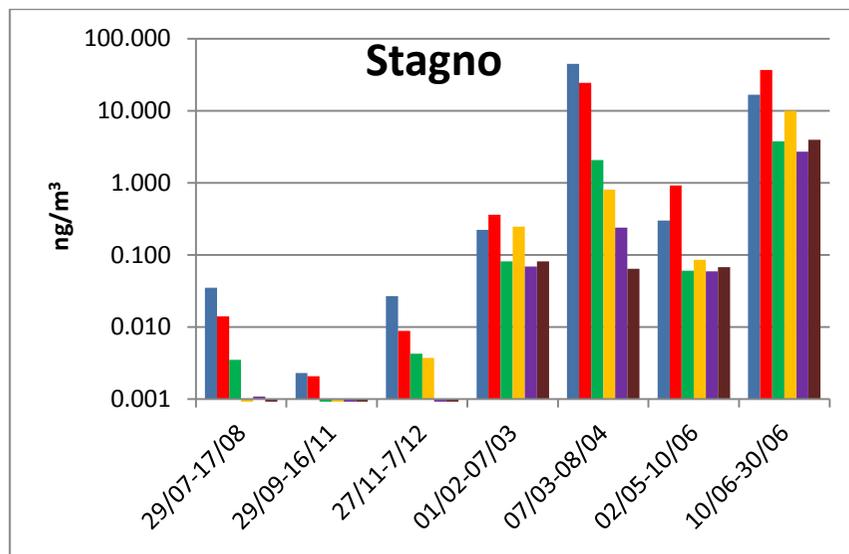
—PM10 settore 1 — PM2.5 settore 1 —PM10 settore 2 — PM2.5 settore 2 — PM10 settore 3 — PM2.5 settore 3

Figura 28: concentrazione dei metalli e metalloidi nel PM₁₀ e PM_{2,5} per la postazione ASL per settore e periodo di campionamento.



—PM10 settore 1 —PM2.5 settore 1 —PM10 settore 2 —PM2.5 settore 2 —PM10 settore 3 —PM2.5 settore 3

Figura 29: concentrazione dei metalli e metalloidi nel PM₁₀ e PM_{2,5} per la postazione ASL per settore e periodo di campionamento.



—PM10 settore 1 —PM2.5 settore 1 —PM10 settore 2 —PM2.5 settore 2 —PM10 settore 3 —PM2.5 settore 3

Figura 30: concentrazione dei metalli e metalloidi nel PM₁₀ e PM_{2,5} per la postazione ASL per settore e periodo di campionamento.

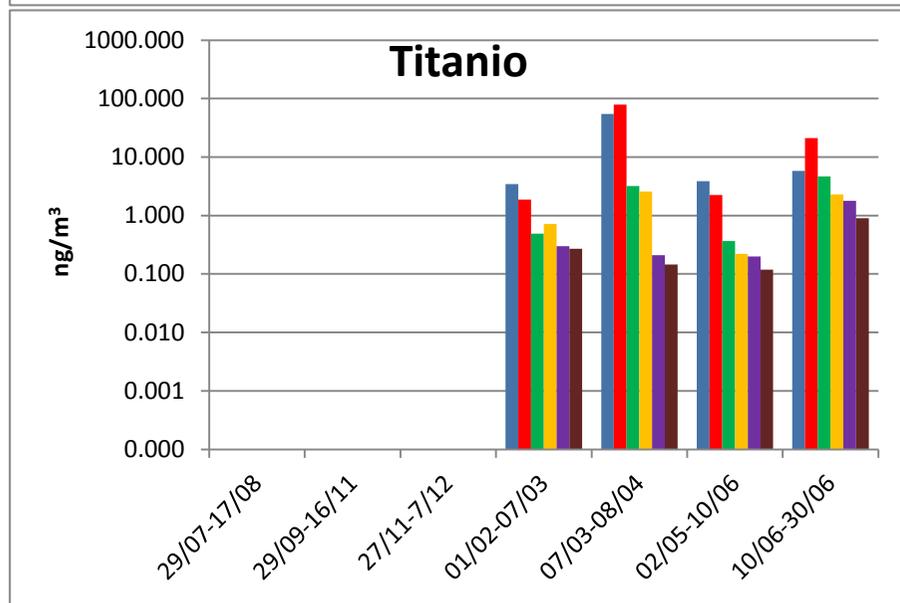
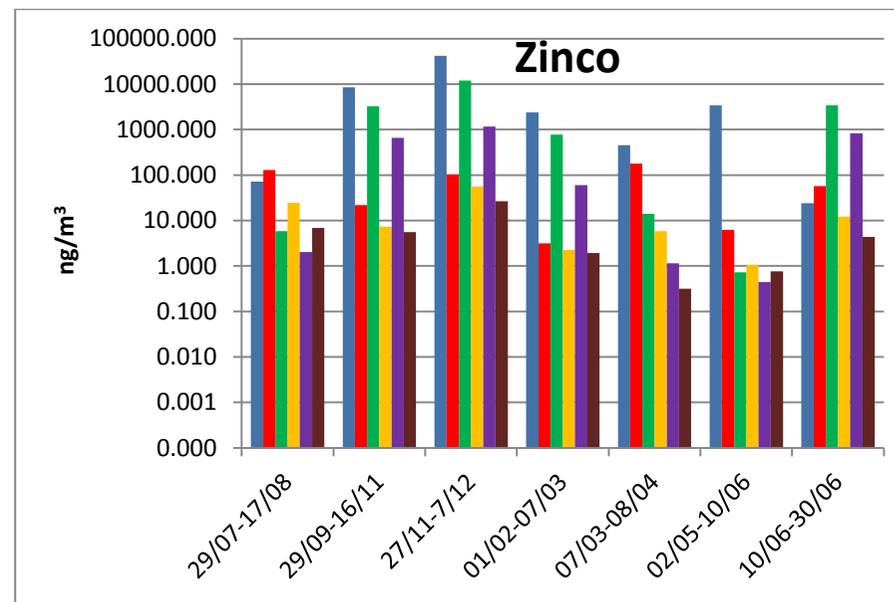
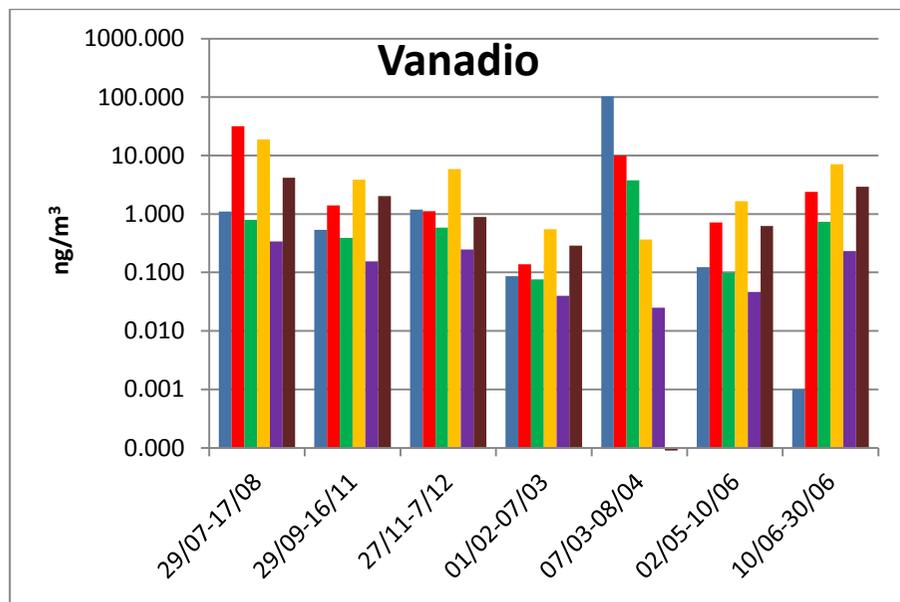


Figura 31: concentrazione dei metalli e metalloidi nel PM₁₀ e PM_{2.5} per la postazione ASL per settore e periodo di campionamento.

—PM10 settore 1 — PM2.5 settore 1 —PM10 settore 2 — PM2.5 settore 2 — PM10 settore 3 — PM2.5 settore 3

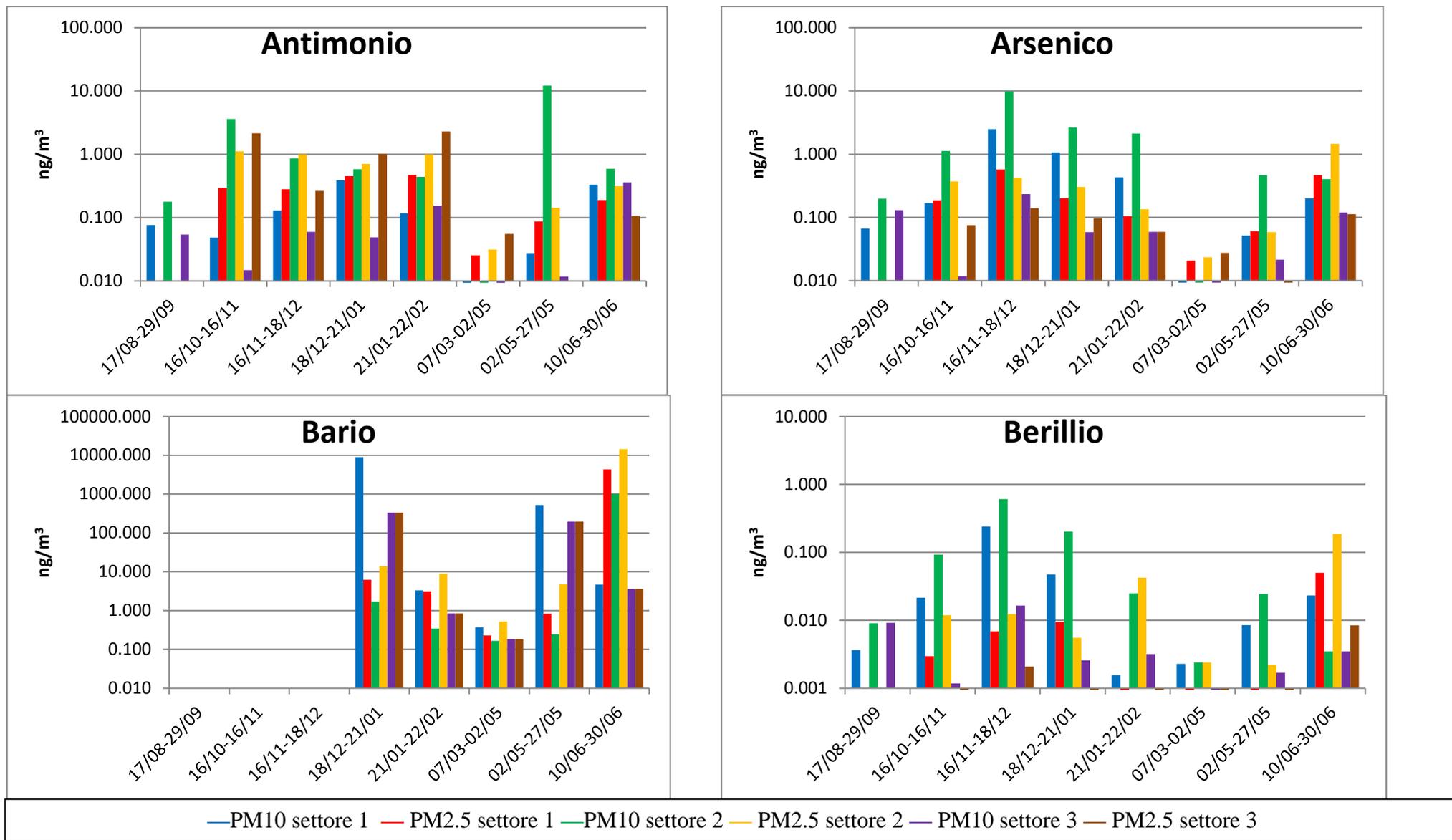


Figura 32: concentrazione dei metalli e metalloidi nel PM₁₀ e PM_{2,5} per la postazione CIMITERO per settore e periodo di campionamento.

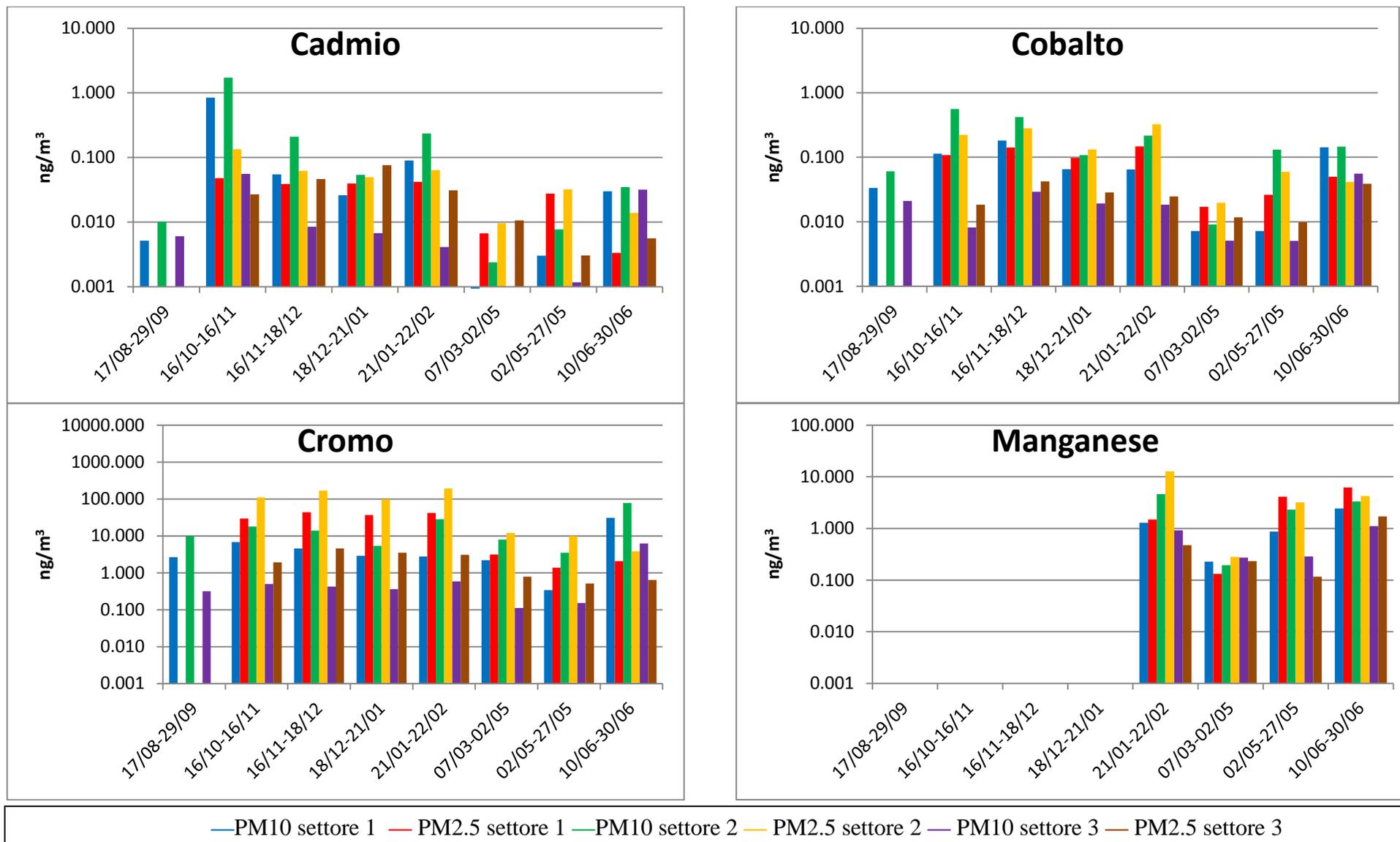


Figura 33: concentrazione dei metalli e metalloidi nel PM₁₀ e PM_{2,5} per la postazione CIMITERO per settore e periodo di campionamento.

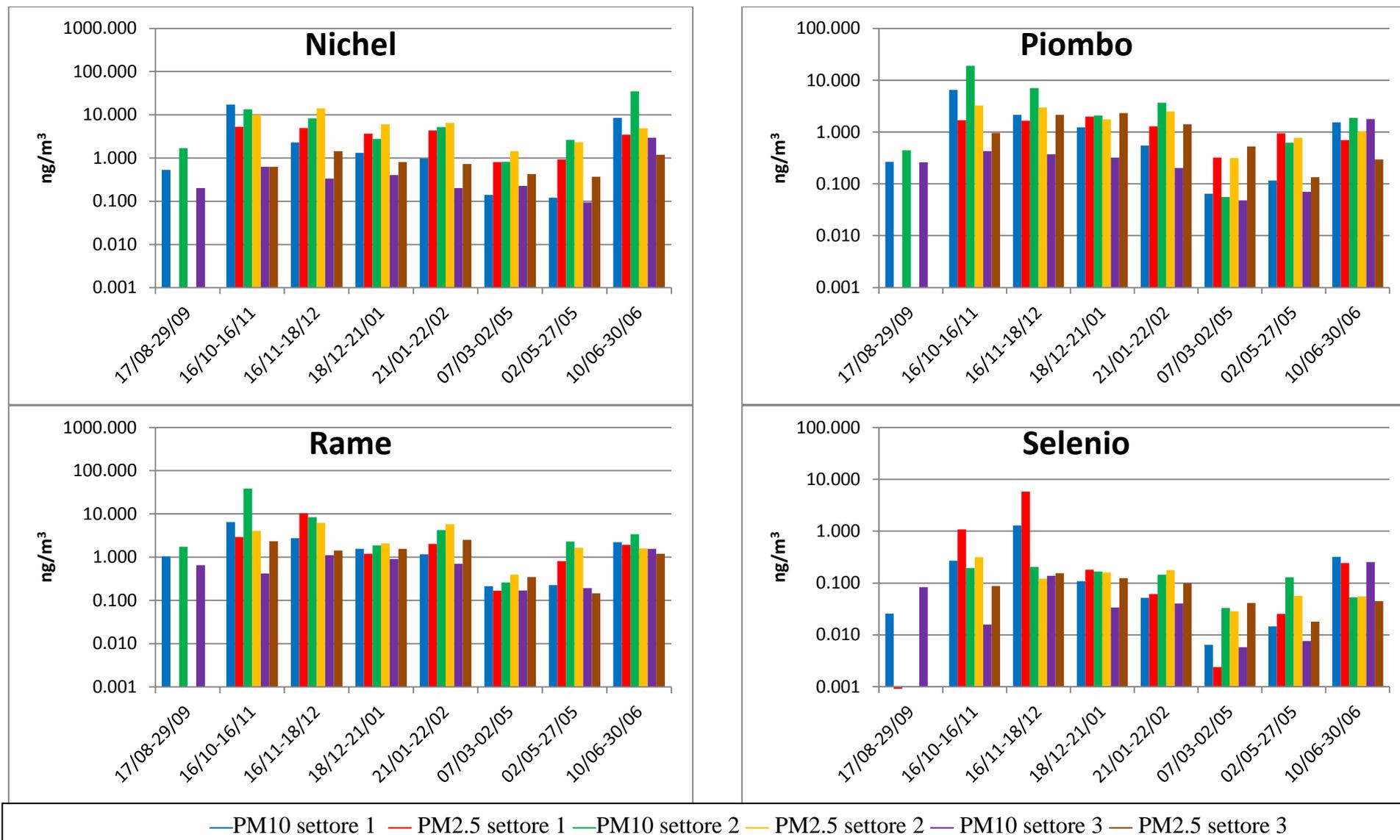


Figura 34: concentrazione dei metalli e metalloidi nel PM₁₀ e PM_{2,5} per la postazione CIMITERO per settore e periodo di campionamento.

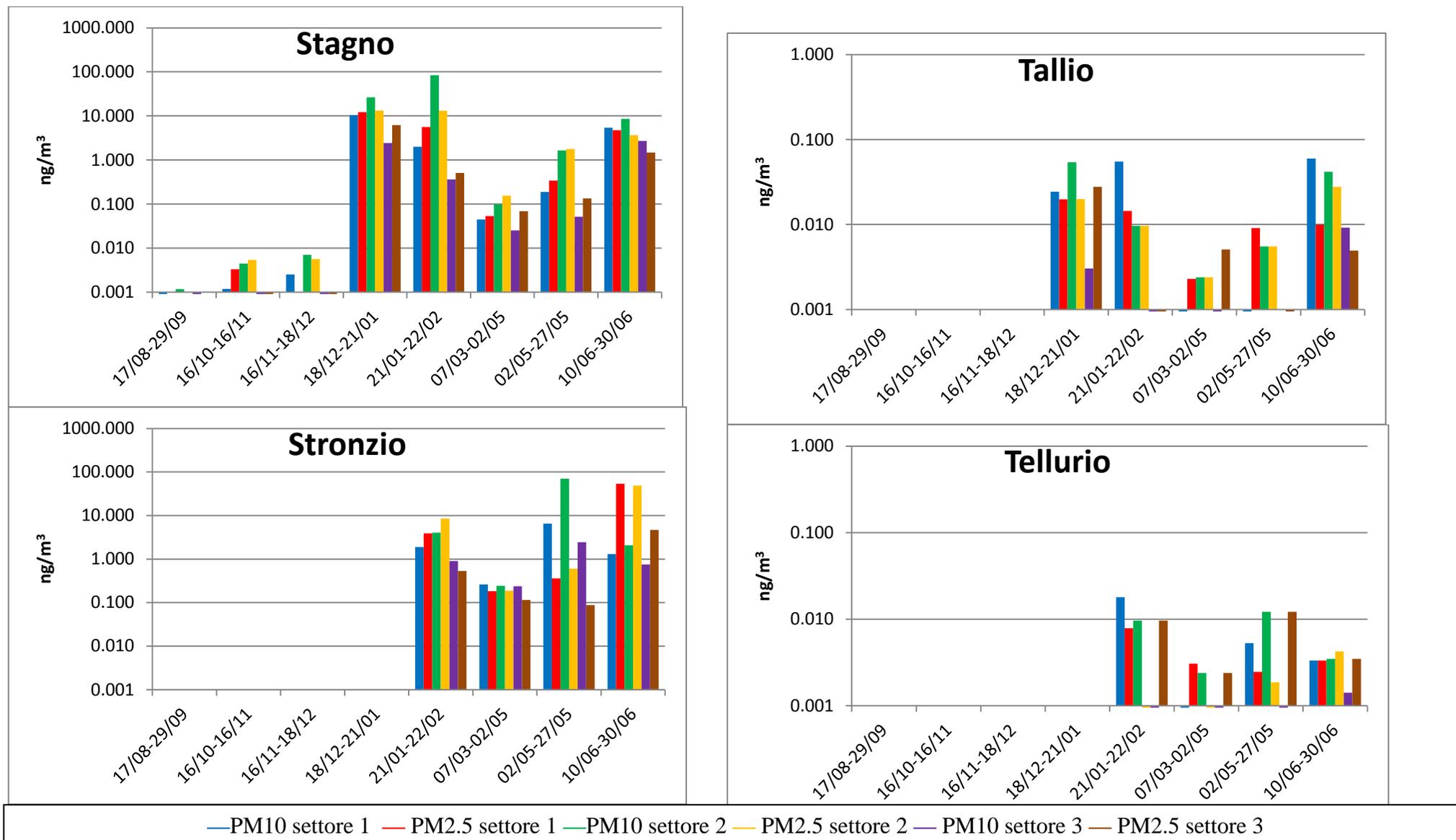


Figura 35: concentrazione dei metalli e metalloidi nel PM₁₀ e PM_{2,5} per la postazione CIMITERO per settore e periodo di campionamento.

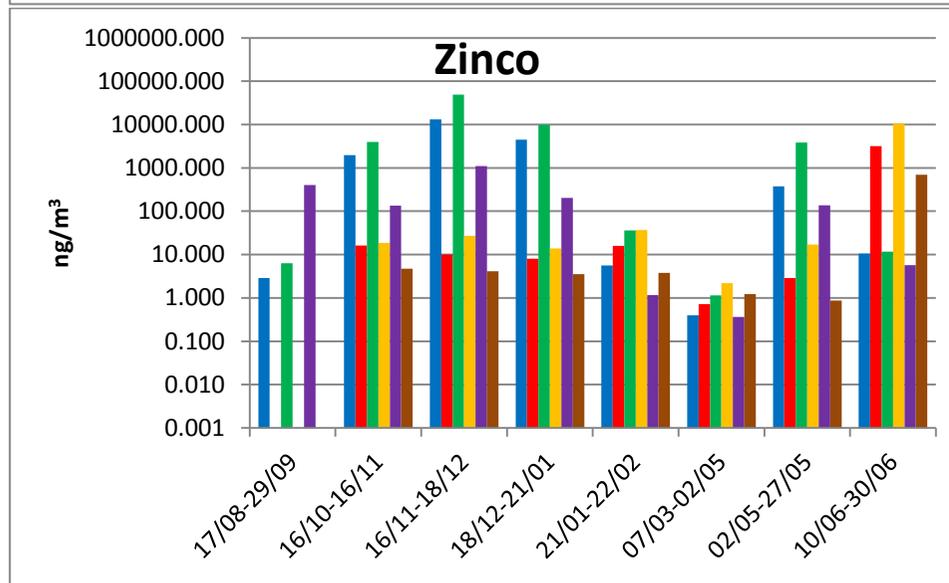
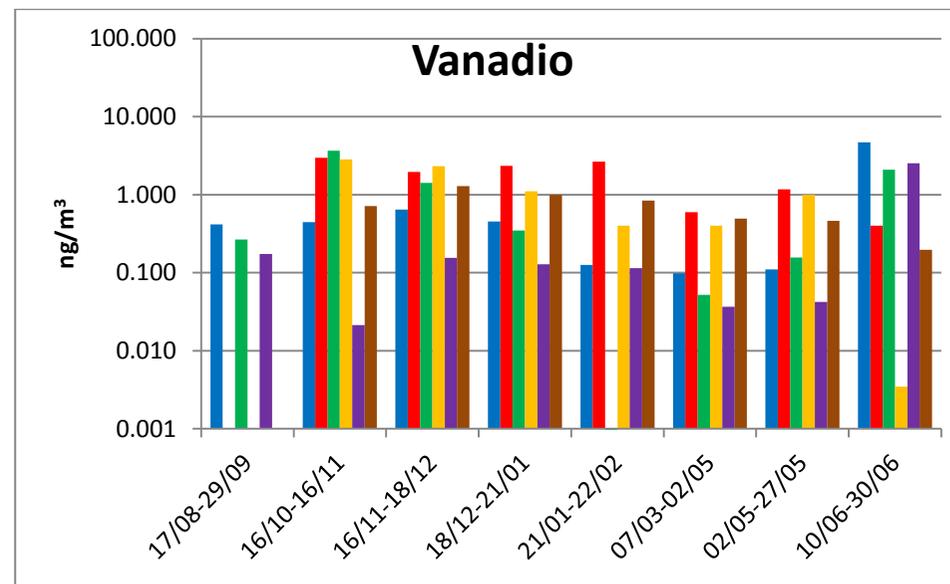
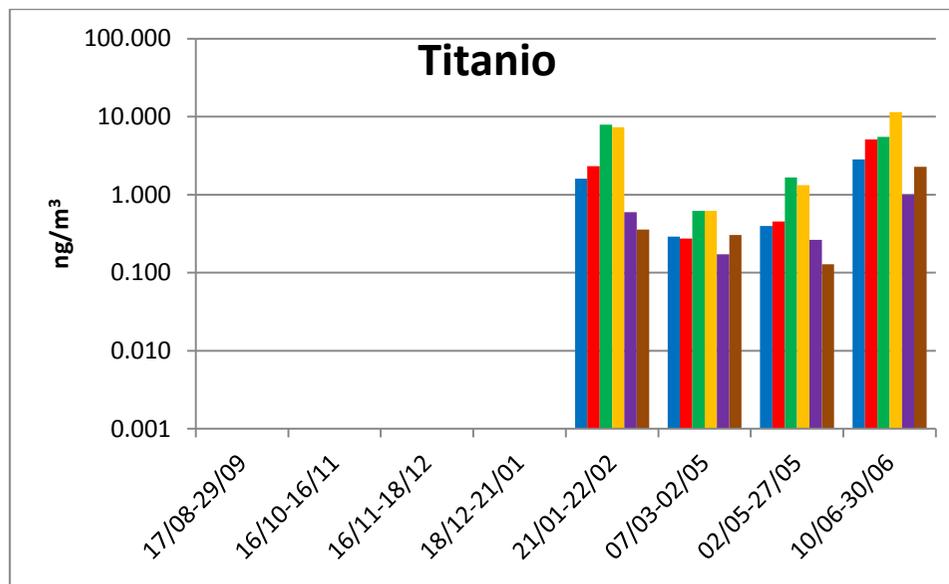


Figura 36: concentrazione dei metalli e metalloidi nel PM₁₀ e PM_{2,5} per la postazione CIMITERO per settore e periodo di campionamento.

—PM10 settore 1 —PM2.5 settore 1 —PM10 settore 2 —PM2.5 settore 2 —PM10 settore 3 —PM2.5 settore 3

Deposizioni atmosferiche

Le campagne di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche sono state condotte su quattro postazioni tenendo conto delle caratteristiche del territorio oggetto di studio.

Il sistema di campionamento delle deposizioni consiste in ciascun sito, di due deposimetri (1 per gli organici e 1 per gli inorganici) per effettuare la raccolta delle deposizioni finalizzate alle determinazioni analitiche di contaminanti chimici organici ed inorganici. Le analisi sono state eseguite effettuando *pool* stagionali per ogni postazione su cui sono stati determinati i microinquinanti organici PCDD, PCDF, DL-PCB PCB ed IPA, e microinquinanti inorganici: Antimonio Arsenico Bario Berillio Cadmio Cobalto Cromo totale Manganese Nichel Piombo Rame Selenio Stagno Stronzio Tallio Tellurio Titanio Vanadio Zinco.

La tabella 27 riassume i principali riferimenti legislativi elaborati da diversi Paesi Europei sia sui flussi di deposizione atmosferica sia sul contenuto di PCDD/F+DL-PCB e su alcuni elementi (metalli e metalloidi) in questo rateo di deposizione del materiale particellare sedimentabile totale (PM).

Nella tabella 28 sono riportate le misure di rateo di deposizione del materiale particellare sedimentabile totale (PM) per ogni postazione e stagione. Questa misura è un importante indicatore di particolari condizioni ambientali locali, quali sporco, deposito su colture e suolo, con possibili esposizioni della popolazione per ingestione, ecc., a cui viene data una sempre maggiore attenzione.

La legislazione europea e nazionale, non indica per il rateo di deposizione del materiale particellare sedimentabile (PM) valori limiti. Conseguentemente, una valutazione dell'entità del fenomeno può essere ottenuta per comparazione con valori di riferimento o limiti suggeriti in linee guida o in atti legislativi di altri paesi europei (Settimo Annali ISS, 2015).

I prelievi effettuati dall'ISS sono iniziati nei quattro siti nel mese di giugno 2015 e sono proseguiti fino al giugno del 2016. I ratei mensili di deposizione al suolo del materiale particellare sedimentabile totale (PM), misurato nelle postazioni di Allumiere, S. Agostino, Roccaccia e Rocca Respampani, variano tra gli 8,1 mg/m² d registrati nella stagione autunnale 2015 nella postazione di Roccaccia, ai 49,3 mg/m² d registrati nella stagione primaverile 2016 sempre a Roccaccia (tabella 28).

I ratei medi annuali misurati nel periodo giugno 2015 giugno 2016 nelle quattro postazioni risultano rispettivamente uguali a:

- ✓ 18,8 mg/m² d ad Allumiere;
- ✓ 35,8 mg/m² d a S. Agostino;
- ✓ 21,5 mg/m² d a Roccaccia;
- ✓ 27,9 mg/m² d a Rocca Respampani.

Dall'analisi di questi dati si rileva che le postazioni non evidenziano aree ad elevati flussi di deposizione atmosferica di materiale particellare sedimentabile totale (PM), rispetto a quanto riportato sia nella legislazione di diversi Paesi che in letteratura scientifica.

L'autunno risulta essere la stagione con polverosità più bassa in tutte le postazioni, e per la postazione di Allumiere anche la stagione invernale è associata a bassa polverosità. La primavera si mostra come la stagione a più elevata polverosità in tutte le postazioni. Si può osservare infatti una variabilità stagionale che vede crescere le deposizioni atmosferiche di materiale particellare sedimentabile totale (PM), quando si passa dalla stagione umida verso quella più secca.

Tale andamento è spiegabile con il maggior contributo alle deposizioni atmosferiche di materiale particellare sedimentabile totale (PM) apportate dai fenomeni di risollevarimento del materiale particellare sedimentabile totale dal suolo.

I tassi di materiale particolato sedimentabile totale (PM) misurati presentano valori sia sul breve che su lungo periodo (media annuale) inferiore di circa un ordine di grandezza rispetto ai limiti più restrittivi (200 mg/m²d)

Tabella 27: valori di riferimenti presenti nelle legislazioni di alcuni Paesi Europei.

Paese	PM mg/m ² d	As µg/m ² d	Cd µg/m ² d	Hg µg/m ² d	Ni µg/m ² d	Pb µg/m ² d	Tl µg/m ² d	Zn µg/m ² d	PCDD/F+ DL PCB (mensile) pg WHO- TE ₁₉₉₈ /m ² d	PCDD/F+ DL PCB (annuale) pg WHO-TE ₁₉₉₈ /m ² d
Austria	210	--	2	--	--	100	--	--	-	-
Belgio	350 650*	--	2	--	--	250	--	--	21	8.2
Croazia	350	4	2	1	15	100	2	--		
Germania	350	4	2	1	15	100	2	--	-	4
Regno Unito	200	--	--	--	--	--	--	--	-	-
Svizzera	200	--	2	--	--	100	2	400	-	-
Slovenia	200	--	2	--	--	100	--	400	-	-

PCDD/F e DL-PCB

La tabella 29 riassume i valori di PCDD/F + DL-PCB in WHO-TE₁₉₉₈ e WHO-TE₂₀₀₅, per ogni postazione e stagione. Viene inoltre riportato il valore annuale stimato sulla base dei dati stagionali. La comparazione dei flussi di deposizione per le PCDD/F + DL-PCB in tre delle quattro postazioni mostra una sostanziale omogeneità delle medie annuali che risultano rispettivamente pari a 0,35 pg WHO-TE₁₉₉₈/m²d, 0,57 pg WHO-TE₁₉₉₈/m²d, 0,89 pg WHO-TE₁₉₉₈/m²d, per le postazioni Allumiere, Rocca Respampani e S. Agostino. La postazione Roccaccia presenta una media annuale di 3,9 WHO-TE₁₉₉₈/m²d che si discosta da quanto misurato nelle altre tre postazioni e merita quindi un adeguato approfondimento per individuarne le possibili cause. Tali flussi di deposizione media annuale risultano significativamente minori di quelli limite previsti nelle legislazioni e nelle linee guida di diversi paesi europei (Settimo Annali ISS, 2015).

In merito ai valori così determinati, si evidenzia che in nessuna postazione si misurano valori di deposizione di PCDD/F e DL-PCB superiori ai valori di riferimento individuati da Paesi Europei, non essendo in Italia presenti valori di riferimento. In Germania, i valori guida per PCDD/F+DL-PCB nelle deposizioni definiscono un valore obiettivo (media annuale) di 4 pg WHO-TE₁₉₉₈/m²d, mentre il valore di 9 pg WHO-TE₁₉₉₈/m²d viene considerato di riferimento per alcune aree industriali. Nelle postazioni di Roccaccia ed Allumiere si registrano le concentrazioni in fg/m²d più elevate di PCDD/F nelle stagioni inverno e autunno e concentrazioni molto più basse in estate e primavera. S. Agostino mostra le concentrazioni totali di PCDD/F più elevate in primavera e autunno. Rocca Respampani mostra in inverno le concentrazioni più elevate, ma i valori risultano comunque più confrontabili tra le diverse stagioni. La postazione di Roccaccia è quella che evidenzia un valore sensibilmente più elevato (in WHO-TE). Le altre postazioni, anche se con qualche variabilità, mostrano valori più confrontabili tra le stagioni.

Le tabelle 30-31-32-33 riportano i dati dei profili di concentrazioni di PCDD/F e DL-PCB per le diverse postazioni, espresse sia in fg/m²d sia in tossicità equivalente rispetto ai fattori I-TE, WHO-TE₁₉₉₈ e WHO-TE₂₀₀₅. Le figure 37-38-39-40 mostrano i profili dei diversi congeneri in percentuale.

I contributi predominanti sono a carico della OCDD, che a Roccaccia contribuisce con valori variabili, a seconda della stagione, dal 38% al 96%, con l'inverno e l'autunno le stagioni con la percentuale più elevata; a S. Agostino dal 64% al 84%, con autunno e primavera quali stagioni a maggior contributo; ad Allumiere dal 44% al 77% con autunno e primavera le stagioni a contributo più elevato ed infine, nel sito di Rocca Respampani un contributo variabile tra 47%-75% sempre con autunno e primavera le stagioni più elevate. OCDF, HpCDD e le PCDF sono gli altri congeneri che contribuiscono significativamente ai profili anche se con contributi percentuali molto variabili.

La 2,3,7,8 T₄CDD è sempre sotto i limiti di rilevabilità in tutte le determinazioni analitiche effettuate.

Tabella 28: deposizione del materiale particellare sedimentabile totale (PM) per stagione in ciascuna postazione

deposizione materiale sedimentabile PM	ROCCACCIA				ROCCA RESPAMPANI				ALLUMIERE				S. AGOSTINO			
	EST 29/6- 1/10/2015	AUT 1/10- 16/12/2015	INV 16/12/2015- 22/3/2016	PRIM 22/3- 21/6/2016	EST 17/6- 29/9/2015	AUT 29/9- 21/12/2015	INV 21/12/2015- 22/3/2016	PRIM 22/3/- 20/6/2016	EST 25/6- 17/10/2015	AUT 1/10- 16/12/2015	INV 16/12/2015- 22/3/2016	PRIM 22/3/- 21/6/2016	EST 25/6- 1/10/2015	AUT 1/10- 16/12/2015	INV 16/12/2015- 22/3/2016	PRIM 22/3-21/6/2016
mg/m ² d	39,8	8,1	37,1	49,3	34,4	10,7	23,6	43,1	23,7	16,7	8,4	26,3	42,3	14,3	38,8	47,9

Tabella 29: Deposizione atmosferica di PCDD/F+DL PCB per stagione e postazione

Stagione		PCDD+PCDF+ DL-PCB pg WHO- TE ₁₉₉₈ /m ² d	PCDD+PCDF+ DL-PCB pg WHO- TE ₂₀₀₅ /m ² d		PCDD+PCDF+ DL-PCB pg WHO- TE ₁₉₉₈ /m ² d	PCDD+PCDF+ DL-PCB pg WHO- TE ₂₀₀₅ /m ² d		PCDD+PCDF+ DL-PCB pg WHO-TE ₁₉₉₈ - TE/m ² d	PCDD+PCDF+ DL-PCB pg WHO- TE ₂₀₀₅ /m ² d		PCDD+PCD F+DL-PCB pg WHO- TE ₁₉₉₈ /m ² d	PCDD+PCDF+ DL-PCB pg WHO- TE ₂₀₀₅ /m ² d
Estate	ROCCACCIA	14.1	7.6	S. AGOSTINO	0.33	0.14	ALLUMIERE	0.39	0.16	ROCCA RESPAMPANI	1.04	0.36
Autunno		0.90	0.53		2.7	0.84		0.29	0.15		0.82	0.30
Inverno		0.53	0.49		0.33	0.30		0.59	0.46		0.27	0.20
Primavera		0.19	0.14		0.21	0.16		0.14	0.11		0.16	0.12
Media Annuale		3.9	2.2		0.89	0.36		0.35	0.22		0.57	0.24

nel calcolo del valore medio del pool è stato considerato il 50 % del valore del LR per i valori inferiori al limite di rivelabilità

TABELLA 30: Deposizioni atmosferiche di PCDD/F E DL PCB espresse in tossicità equivalente I-TE, WHO-TE 1998 e WHO-TE 2005 nella postazione ROCCACCIA

ROCCACCIA																
Congeneri	CONC	I-TE	WHO-TE 1998	WHO-TE 2005	CONCE	I-TE	WHO-TE 1998	WHO-TE 2005	CONCE	I-TE	WHO-TE 1998	WHO-TE 2005	CONC	I-TE	WHO-TE 1998	WHO-TE 2005
ESTATE: 29/6-1/10/2015					AUTUNNO: 1/10-16/12/2015				INVERNO: 16/12/2015-22/3/2016				PRIMAVERA: 22/3- 21/6/2016			
fg/m ² d					fg/m ² d				fg/m ² d				fg/m ² d			
2,3,7,8 – TCDD	104.64	104.64	104.64	104.64	18.03	18.03	18.03	18.03	14.23	14.23	14.23	14.23	15.19	15.19	15.19	15.19
1,2,3,7,8 – PCDD	1938.77	969.38	1938.77	1938.77	18.03	9.01	18.03	18.03	65.47	32.73	65.47	65.47	15.19	7.60	15.19	15.19
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	1435.85	143.59	143.59	143.59	18.03	1.80	1.80	1.80	128.66	12.87	12.87	12.87	15.19	1.52	1.52	1.52
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	2025.48	202.55	202.55	202.55	18.03	1.80	1.80	1.80	348.41	34.84	34.84	34.84	31.60	3.16	3.16	3.16
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	504.68	50.47	50.47	50.47	18.03	1.80	1.80	1.80	314.82	31.48	31.48	31.48	32.51	3.25	3.25	3.25
1,2,3,4,6,7,8 – HpCDD	18298	182.98	182.98	182.98	5982	59.82	59.82	59.82	9447.50	94.47	94.47	94.47	328.15	3.28	3.28	3.28
OCDD	31658	31.66	3.17	9.50	401759	401.76	40.18	120.53	114141.64	114.14	11.41	34.24	1678.71	1.68	0.17	0.50
2,3,7,8 – TCDF	1098.71	109.87	109.87	109.87	187.85	18.78	18.78	18.78	259.60	25.96	25.96	25.96	130.95	13.10	13.10	13.10
1,2,3,7,8 – PCDF	2946.66	147.33	147.33	88.40	46.15	2.31	2.31	1.38	128.66	6.43	6.43	3.86	120.62	6.03	6.03	3.62
2,3,4,7,8 – PCDF	3774.07	1887.04	1887.04	1132.22	154.68	77.34	77.34	46.40	130.94	65.47	65.47	39.28	72.62	36.31	36.31	21.79
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	4182.93	418.29	418.29	418.29	18.03	1.80	1.80	1.80	395.66	39.57	39.57	39.57	98.44	9.84	9.84	9.84
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	4395.44	439.54	439.54	439.54	103.48	10.35	10.35	10.35	187.01	18.70	18.70	18.70	108.47	10.85	10.85	10.85
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	2056.34	205.63	205.63	205.63	149.99	15.00	15.00	15.00	240.81	24.08	24.08	24.08	100.87	10.09	10.09	10.09
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	39.09	3.91	3.91	3.91	18.03	1.80	1.80	1.80	36.44	3.64	3.64	3.64	15.19	1.52	1.52	1.52
1,2,3,4,6,7,8 – HpCDF	4994.77	49.95	49.95	49.95	2695.51	26.96	26.96	26.96	958.41	9.58	9.58	9.58	275.58	2.76	2.76	2.76
1,2,3,4,7,8,9 – HpCDF	14.70	0.15	0.15	0.15	93.74	0.94	0.94	0.94	73.15	0.73	0.73	0.73	15.19	0.15	0.15	0.15
OCDF	2433.16	2.43	0.24	0.73	6837.57	6.84	0.68	2.05	2116.36	2.12	0.21	0.63	209.04	0.21	0.02	0.06
Tossicità equivalente		4949.41	5888.11	5081.19		656.15	297.42	347.28		531.06	459.16	453.65		126.53	132.43	115.87
77 –CB	448479.79		44.85	44.85	47124		4.71	4.71	8593.55		0.86	0.86	4466.43		0.45	0.45
81 –CB	14781.79		1.48	4.43	180.28		0.02	0.05	142.32		0.01	0.04	151.92		0.02	0.05
105-CB	14620391.16		1462.04	438.61	1096448		109.64	32.89	100537		10.05	3.02	35701.05		3.57	1.07
114-CB	1240564.82		620.28	37.22	98287		49.14	2.95	3888.30		1.94	0.12	1947.61		0.97	0.06
118-CB	51795153		5179.52	1553.85	3662444		366.24	109.87	354217		35.42	10.63	174008.42		17.40	5.22
123-CB	4324543.82		432.45	129.74	217306		21.73	6.52	28863		2.89	0.87	11582.33		1.16	0.35
126-CB	3098.03		309.80	309.80	180.28		18.03	18.03	142.32		14.23	14.23	151.92		15.19	15.19
156-CB	343164.34		171.58	10.29	51631		25.82	1.55	11627		5.81	0.35	25601.45		12.80	0.77
157-CB	734.8		0.37	0.02	901.39		0.45	0.03	711.6		0.36	0.02	3427.30		1.71	0.10
167-CB	137059		1.37	4.11	41211		0.41	1.24	2906		0.03	0.09	14404.99		0.14	0.43
169-CB	646.65		6.47	19.40	180.28		1.80	5.41	142.32		1.42	4.27	151.92		1.52	4.56
189-CB	734.83		0.07	0.02	901.39		0.09	0.03	711.62		0.07	0.02	3922.56		0.39	0.12
Tossicità equivalente			8230.28	2552.36	183.88		598.09	183.28	34.16		73.11	34.51	28.26		55.33	28.36

nel calcolo del valore medio del pool è stato considerato il 50 % del valore del LR per i valori inferiori al limite di rivelabilità

TABELLA 31: Deposizioni atmosferiche di PCDD/F e DL PCB espresse in tossicità equivalente I-TE, WHO-TE 1998 e WHO-TE 2005 nella postazione S.Agostino.

S.AGOSTINO																
Congeneri	CONC	I-TE	WHO-TE 1998	WHO-TE 2005	CONC	I-TE	WHO-TE 1998	WHO-TE 2005	CONC	I-TE	WHO-TE 1998	WHO-TE 2005	CONC	I-TE	WHO-TE 1998	WHO-TE 2005
ESTATE: 25/6-1/10/2015				AUTUNNO: 1/10-16/12/2015				INVERNO: 16/12/2015- 22/3/ 2016				PRIMAVERA: 22/3-21/6/ 2016				
fg/m ³ d				fg/m ³ d				fg/m ³ d				fg/m ³ d				
2,3,7,8 – TCDD	14.08	14.08	14.08	14.08	55.53	55.53	55.53	55.53	14.23	14.23	14.23	14.23	15.19	15.19	15.19	15.19
1,2,3,7,8 – PCDD	14.08	7.04	14.08	14.08	18.03	9.01	18.03	18.03	14.23	7.12	14.23	14.23	15.19	7.60	15.19	15.19
1,2,3,4,7,8 – HxCDD	14.08	1.41	1.41	1.41	18.03	1.80	1.80	1.80	14.23	1.42	1.42	1.42	15.19	1.52	1.52	1.52
1,2,3,6,7,8 – HxCDD	14.08	1.41	1.41	1.41	18.03	1.80	1.80	1.80	71.73	7.17	7.17	7.17	48.92	4.89	4.89	4.89
1,2,3,7,8,9 – HxCDD	14.08	1.41	1.41	1.41	18.03	1.80	1.80	1.80	14.23	1.42	1.42	1.42	15.19	1.52	1.52	1.52
1,2,3,4,6,7,8 – HpCDD	35.77	0.36	0.36	0.36	86.89	0.87	0.87	0.87	790.47	7.90	7.90	7.90	1044.29	10.44	10.44	10.44
OCDD	2673.74	2.67	0.27	0.80	6934.20	6.93	0.69	2.08	4164.70	4.16	0.42	1.25	8750.25	8.75	0.88	2.63
2,3,7,8 – TCDF	37.18	3.72	3.72	3.72	18.03	1.80	1.80	1.80	153.14	15.31	15.31	15.31	188.38	18.84	18.84	18.84
1,2,3,7,8 – PCDF	14.08	0.70	0.70	0.42	60.57	3.03	3.03	1.82	64.05	3.20	3.20	1.92	44.36	2.22	2.22	1.33
2,3,4,7,8 – PCDF	14.08	7.04	7.04	4.23	18.03	9.01	9.01	5.41	77.14	38.57	38.57	23.14	67.45	33.73	33.73	20.24
1,2,3,4,7,8 – HxCDF	14.08	1.41	1.41	1.41	18.03	1.80	1.80	1.80	102.19	10.22	10.22	10.22	124.27	12.43	12.43	12.43
1,2,3,6,7,8 – HxCDF	14.08	1.41	1.41	1.41	47.95	4.80	4.80	4.80	114.43	11.44	11.44	11.44	71.71	7.17	7.17	7.17
2,3,4,6,7,8 – HxCDF	14.08	1.41	1.41	1.41	75.36	7.54	7.54	7.54	134.64	13.46	13.46	13.46	77.18	7.72	7.72	7.72
1,2,3,7,8,9 – HxCDF	14.08	1.41	1.41	1.41	18.03	1.80	1.80	1.80	14.23	1.42	1.42	1.42	15.19	1.52	1.52	1.52
1,2,3,4,6,7,8 – HpCDF	86.76	0.87	0.87	0.87	199.75	2.00	2.00	2.00	400.22	4.00	4.00	4.00	448.77	4.49	4.49	4.49
1,2,3,4,7,8,9 – HpCDF	14.08	0.14	0.14	0.14	18.03	0.18	0.18	0.18	34.73	0.35	0.35	0.35	31.30	0.31	0.31	0.31
OCDF	1133.78	1.13	0.11	0.34	609.34	0.61	0.06	0.18	413.88	0.41	0.04	0.12	604.94	0.60	0.06	0.18
Tossicità equivalente		47.62	51.24	48.90		110.32	112.54	109.24		141.84	144.83	129.04		138.93	138.11	125.60
77 –CB	17174.26		1.72	1.72	144330.27		14.43	14.43	6026.02		0.60	0.60	9333.92		0.93	0.93
81 –CB	140.84		0.01	0.04	9186.95		0.92	2.76	142.32		0.01	0.04	151.92		0.02	0.05
105-CB	532917.57		53.29	15.99	4008797.55		400.88	120.26	52318.47		5.23	1.57	83768.33		8.38	2.51
114-CB	33717.55		16.86	1.01	393365.78		196.68	11.80	486.75		0.24	0.01	3855.71		1.93	0.12
118-CB	1614977.69		161.50	48.45	17383699.30		1738.37	521.51	222908.54		22.29	6.69	271145.65		27.11	8.13
123-CB	161742.83		16.17	4.85	988894.90		98.89	29.67	10756.88		1.08	0.32	17586.18		1.76	0.53
126-CB	140.84		14.08	14.08	180.28		18.03	18.03	1423.24		142.32	142.32	151.92		15.19	15.19
156-CB	29435.96		14.72	0.88	144366.32		72.18	4.33	19959.58		9.98	0.60	32267.67		16.13	0.97
157-CB	704.21		0.35	0.02	901.39		0.45	0.03	711.62		0.36	0.02	3269.30		1.63	0.10
167-CB	10529.34		0.11	0.32	58085.45		0.58	1.74	5747.06		0.06	0.17	14025.19		0.14	0.42
169-CB	140.84		1.41	4.23	180.28		1.80	5.41	711.62		7.12	21.35	151.92		1.52	4.56
189-CB	704.21		0.07	0.02	901.39		0.09	0.03	711.62		0.07	0.02	4360.09		0.44	0.13
Tossicità equivalente			280.29	91.61	728.32		2543.31	730.00	28.46		189.36	173.73	33.73		75.18	33.64

nel calcolo del valore medio del pool è stato considerato il 50 % del valore del LR per i valori inferiori al limite di rivelabilità

TABELLA 32: Deposizioni atmosferiche di PCDD/F E DL PCB espresse in tossicità equivalente I-TE, WHO-TE1998 e WHO-TE 2005 nella postazione Allumiere

Congeneri	ALLUMIERE															
	fg/m ² d	I-TE	WHO-TE 1998	WHO-TE 2005	fg/m ² d	I-TE	WHO-TE 1998	WHO-TE 2005	fg/m ² d	I-TE	WHO-TE 1998	WHO-TE 2005	fg/m ² d	I-TE	WHO-TE 1998	WHO-TE 2005
	ESTATE: 25/6-17/10/2015				AUTUNNO: 1/10-16/12/2015				INVERNO: 16/12/2015-22/3/2016				PRIMAVERA: 22/3-21/6/2016			
2,3,7,8 – TCDD	14.08	14.08	14.08	14.08	18.03	18.03	18.03	18.03	14.23	14.23	14.23	14.23	15.19	15.19	15.19	15.19
1,2,3,7,8 – PCDD	14.08	7.04	14.08	14.08	18.03	9.01	18.03	18.03	69.17	34.58	69.17	69.17	15.19	7.60	15.19	15.19
1,2,3,4,7,8 – HxCDD	14.08	1.41	1.41	1.41	18.03	1.80	1.80	1.80	40.99	4.10	4.10	4.10	15.19	1.52	1.52	1.52
1,2,3,6,7,8 – HxCDD	14.08	1.41	1.41	1.41	18.03	1.80	1.80	1.80	78.28	7.83	7.83	7.83	15.19	1.52	1.52	1.52
1,2,3,7,8,9 – HxCDD	14.08	1.41	1.41	1.41	18.03	1.80	1.80	1.80	70.31	7.03	7.03	7.03	82.64	8.26	8.26	8.26
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	112.67	1.13	1.13	1.13	57.69	0.58	0.58	0.58	1513.76	15.14	15.14	15.14	308.40	3.08	3.08	3.08
OCDD	3025.28	3.03	0.30	0.91	11483.3	11.48	1.15	3.44	5438.79	5.44	0.54	1.63	2184.60	2.18	0.22	0.66
2,3,7,8 – TCDF	14.08	1.41	1.41	1.41	39.66	3.97	3.97	3.97	393.67	39.37	39.37	39.37	90.54	9.05	9.05	9.05
1,2,3,7,8 – PCDF	14.08	0.70	0.70	0.42	18.03	0.90	0.90	0.54	257.32	12.87	12.87	7.72	15.19	0.76	0.76	0.46
2,3,4,7,8 – PCDF	14.08	7.04	7.04	4.23	18.03	9.01	9.01	5.41	338.16	169.08	169.08	101.45	15.19	7.60	7.60	4.56
1,2,3,4,7,8 – HxCDF	14.08	1.41	1.41	1.41	18.03	1.80	1.80	1.80	441.78	44.18	44.18	44.18	149.49	14.95	14.95	14.95
1,2,3,6,7,8 – HxCDF	45.63	4.56	4.56	4.56	18.03	1.80	1.80	1.80	301.73	30.17	30.17	30.17	15.19	1.52	1.52	1.52
2,3,4,6,7,8 – HxCDF	14.08	1.41	1.41	1.41	18.03	1.80	1.80	1.80	513.51	51.35	51.35	51.35	15.19	1.52	1.52	1.52
1,2,3,7,8,9 – HxCDF	14.08	1.41	1.41	1.41	18.03	1.80	1.80	1.80	90.80	9.08	9.08	9.08	15.19	1.52	1.52	1.52
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	98.31	0.98	0.98	0.98	1067.96	10.68	10.68	10.68	1600.01	16.00	16.00	16.00	306.88	3.07	3.07	3.07
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	14.08	0.14	0.14	0.14	72.83	0.73	0.73	0.73	93.36	0.93	0.93	0.93	15.19	0.15	0.15	0.15
OCDF	1650.95	1.65	0.17	0.50	1946.28	1.95	0.19	0.58	972.08	0.97	0.10	0.29	319.64	0.32	0.03	0.10
Tossicità equivalente		50.22	53.06	50.89		78.96	75.88	74.60		462.35	491.17	419.67		79.82	85.16	82.32
77 –CB	21129.1		2.11	2.11	14631.3		1.46	1.46	9680.91		0.97	0.97	5560.25		0.56	0.56
81 –CB	1304.20		0.13	0.39	180.28		0.02	0.05	142.32		0.01	0.04	151.92		0.02	0.05
105-CB	651562.8		65.16	19.55	339066		33.91	10.17	156386.10		15.64	4.69	60068.9		6.01	1.80
114-CB	23557.22		11.78	0.71	12428.3 4		6.21	0.37	688.85		0.34	0.02	2445.90		1.22	0.07
118-CB	1975673.7 9		197.5 7	59.27	1147431 .04		114.74	34.42	494065.07		49.41	14.82	202022.35		20.20	6.06
123-CB	131518.2		13.15	3.95	32897.1		3.29	0.99	16028.6		1.60	0.48	12439.2		1.24	0.37
126-CB	140.84		14.08	14.08	180.28		18.03	18.03	142.32		14.23	14.23	151.92		15.19	15.19
156-CB	54928.3		27.46	1.65	74021.9		37.01	2.22	31396.77		15.70	0.94	24999.8		12.50	0.75
157-CB	704.21		0.35	0.02	901.39		0.45	0.03	711.62		0.36	0.02	2035.72		1.02	0.06
167-CB	17250.3		0.17	0.52	15846.4 0		0.16	0.48	13984.80		0.14	0.42	3439.45		0.03	0.10
169-CB	140.84		1.41	4.23	180.28		1.80	5.41	142.32		1.42	4.27	151.92		1.52	4.56
189-CB	704.21		0.07	0.02	901.39		0.09	0.03	2274.34		0.23	0.07	759.60		0.08	0.02
Tossicità equivalente	107.04		333.45	106.49	73.55		217.18	73.66	40.99		100.05	40.98	29.47		59.59	29.60

nel calcolo del valore medio del pool è stato considerato il 50 % del valore del LR per i valori inferiori al limite di rivelabilità

Tabella 33: Deposizioni atmosferiche di PCDD/F e DL PCB espresse in tossicità equivalente I-TE, WHO-TE1998 e WHO-TE 2005 nella postazione Roccarespampani

Congeneri	ROCCA RESPAMPANI															
	fg/m ² d	I-TE	WHO-TE 1998	WHO-TE 2005	fg/m ² d	I-TE	WHO-TE 1998	WHO-TE 2005	fg/m ² d	I-TE	WHO-TE 1998	WHO-TE 2005	fg/m ² d	I-TEF	WHO 1998	WHO 2005
ESTATE: 17/6-29/9/2015				AUTUNNO: 29/9-21/12/2015				INVERNO: 21/12/2015-22/3/2016				PRIMAVERA: 22/3-/20/6/2016				
2,3,7,8 - TCDD	14.08	14.08	14.08	14.08	18.03	18.03	18.03	18.03	14.23	14.23	14.23	14.23	15.19	15.19	15.19	15.19
1,2,3,7,8 - PCDD	14.08	7.04	14.08	14.08	18.03	9.01	18.03	18.03	14.23	7.12	14.23	14.23	15.19	7.60	15.19	15.19
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	14.08	1.41	1.41	1.41	18.03	1.80	1.80	1.80	14.23	1.42	1.42	1.42	15.19	1.52	1.52	1.52
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	14.08	1.41	1.41	1.41	18.03	1.80	1.80	1.80	68.89	6.89	6.89	6.89	44.97	4.50	4.50	4.50
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	14.08	1.41	1.41	1.41	18.03	1.80	1.80	1.80	39.28	3.93	3.93	3.93	39.80	3.98	3.98	3.98
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	83.38	0.83	0.83	0.83	175.95	1.76	1.76	1.76	946.17	9.46	9.46	9.46	462.14	4.62	4.62	4.62
OCDD	3116.83	3.12	0.31	0.94	3928.25	3.93	0.39	1.18	4613.30	4.61	0.46	1.38	4433.92	4.43	0.44	1.33
2,3,7,8 - TCDF	136.90	13.69	13.69	13.69	89.42	8.94	8.94	8.94	156.84	15.68	15.68	15.68	94.80	9.48	9.48	9.48
1,2,3,7,8 - PCDF	69.01	3.45	3.45	2.07	60.57	3.03	3.03	1.82	77.42	3.87	3.87	2.32	62.29	3.11	3.11	1.87
2,3,4,7,8 - PCDF	38.87	19.44	19.44	11.66	18.03	9.01	9.01	5.41	150.58	75.29	75.29	45.17	71.40	35.70	35.70	21.42
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	67.89	6.79	6.79	6.79	18.03	1.80	1.80	1.80	170.22	17.02	17.02	17.02	35.55	3.55	3.55	3.55
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	29.86	2.99	2.99	2.99	47.95	4.80	4.80	4.80	146.59	14.66	14.66	14.66	59.55	5.96	5.96	5.96
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	14.08	1.41	1.41	1.41	75.36	7.54	7.54	7.54	188.44	18.84	18.84	18.84	61.07	6.11	6.11	6.11
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	72.11	7.21	7.21	7.21	18.03	1.80	1.80	1.80	14.23	1.42	1.42	1.42	15.19	1.52	1.52	1.52
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	140.28	1.40	1.40	1.40	139.53	1.40	1.40	1.40	513.79	5.14	5.14	5.14	186.25	1.86	1.86	1.86
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	14.08	0.14	0.14	0.14	18.03	0.18	0.18	0.18	60.63	0.61	0.61	0.61	15.19	0.15	0.15	0.15
OCDF	2786.98	2.79	0.28	0.84	1055.71	1.06	0.11	0.32	505.82	0.51	0.05	0.15	274.37	0.27	0.03	0.08
TE	--	88.60	90.33	82.36	--	77.69	82.22	78.40	--	200.71	203.22	172.58	--	109.56	112.92	98.33
77 -CB	41379.3		4.14	4.14	55128.90		5.51	5.51	4298.20		0.43	0.43	303.84		0.03	0.03
81 -CB	1076.03		0.11	0.32	1691.00		0.17	0.51	142.32		0.01	0.04	151.92		0.02	0.05
105-CB	1180818.46		118.08	35.42	1315053.1		131.51	39.45	90347.56		9.03	2.71	23498.8		2.35	0.70
114-CB	79153.1		39.58	2.37	124103.1		62.05	3.72	2425.21		1.21	0.07	2725.43		1.36	0.08
118-CB	3948778.6		394.88	118.46	4675064.0		467.51	140.25	288776.2		28.88	8.66	150217.		15.02	4.5
123-CB	3350065.35		335.01	100.50	192897.06		19.29	5.79	10480.77		1.05	0.31	8279.60		0.83	0.25
126-CB	140.84		14.08	14.08	180.28		18.03	18.03	142.32		14.23	14.23	151.92		15.19	15.2
156-CB	75744.7		37.87	2.27	54948.62		27.47	1.65	30286.64		15.14	0.91	23912.1		11.96	0.72
157-CB	704.21		0.35	0.02	901.39		0.45	0.03	711.62		0.36	0.02	759.60		0.38	0.02
167-CB	9025.15		0.09	0.27	23115.20		0.23	0.69	9629.67		0.10	0.29	14474.8		0.14	0.43
169-CB	140.84		1.41	4.23	180.28		1.80	5.41	142.32		1.42	4.27	151.92		1.52	4.56
189-CB	704.21		0.07	0.02	901.39		0.09	0.03	711.62		0.07	0.02	759.60		0.08	0.02
Tossicità equivalente	191.54		945.67	282.12	216.33		734.11	221.07	31.88		71.94	31.98	26.43		48.88	26.56

nel calcolo del valore medio del pool è stato considerato il 50 % del valore del LR per i valori inferiori al limite di rivelabilità

Idrocarburi Policiclici aromatici (IPA)

Le concentrazioni dei singoli IPA misurati nelle quattro postazioni deposimetriche sono riportate nella tabella 34 e illustrate nella figura 41, per stagione di rilevamento.

Analogamente a quanto già rilevato nel PM₁₀ e PM_{2,5}, il contributo più elevato è a carico degli IPA più leggeri, anche se nelle deposizioni è presente il contributo di alcuni singoli IPA più pesanti con frequenze superiori al particolato sospeso. La postazione di fondo di Rocca Respamani registra mediamente concentrazioni più basse delle altre postazioni, con l'eccezione di un'unica misura di benzo(b)fluorantene in estate molto elevata in confronto a tutte le altre postazioni e per tutti i periodi di campionamento.

Come per i microinquinanti organici, anche per gli IPA, non sono stati definiti a livello europeo e nazionale valori limiti, ed una valutazione dell'entità della loro presenza può essere ricavata per comparazione con concentrazioni di riferimento o limiti suggeriti dalla letteratura. In questo studio è stato possibile assumere a riferimento concentrazioni del Benzo[a]pirene ricavate da studi prevalentemente condotti in alcune realtà italiane e di seguito riportati:

Italia	B[a]P (ng/m ² x d)
AOSTA 2010 (Arpa Valle D'Aosta)	28: sito urbano 5,0: sito riferimento
BASILICATA 2005 (ISS 2005)	3,2-4,1: siti in area urbana 4,6-6,9: siti in area industriale 1,9-5,7: sito in area remota/riferimento
TARANTO 2008-2011 (Arpa Puglia)	2,0-182: sito urbano 57-555: sito in area industriale Tamburi
VENEZIA 2000-2001 (Rossini et al. 2001, magistrato Acque 2000)	30: sito urbano 6-9: area rurale

La comparazione dei flussi di deposizione per il B[a]P nelle quattro postazioni (tabella 34) mostra una sostanziale omogeneità delle medie annuali registrate nei siti Roccaccia, ed Allumiere che risultano rispettivamente pari a 5,9 ng/m² d e 3,9 ng/m² d, ed flussi deposimetrici significativamente minore nelle postazioni di S. Agostino 2,3 ng/m² e Rocca Respamani 2,2 ng/m² d che costituisce il sito di bianco. Tali flussi di deposizione media annua sono in linea con quelli misurati in aree remote/riferimento e urbane italiane.

Tabella 34: Deposizioni atmosferiche di idrocarburi policiclici aromatici nelle diverse postazioni e stagioni.

	ROCCACCIA				S. AGOSTINO				ALLUMIERE				ROCCA RESPAMPANI			
IPA	CONCENTRAZIONE ng/m2d															
	ESTATE: da 29 giu a 1 ott 2015	AUTUNNO: da 1 ott a 16 dic 2015	INVERNO: da 16 dic 2015 a 22 mar 2016	PRIMAVERA: da 22 mar al 21 giu 2016	ESTATE: da 25 giu a 1 ott 2015	AUTUNNO: da 1 ott a 16 dic 2015	INVERNO: da 16 dic 2015 a 22 mar 2016	PRIMAVERA: da 22 mar al 21 giu 2016	ESTATE: da 25 giu a 1 ott 2015	AUTUNNO: da 1 ott a 16 dic 2015	INVERNO: da 16 dic 2015 a 22 mar 2016	PRIMAVERA: da 22 mar al 21 giu 2016	ESTATE: da 17 giu a 29 sett 2015	AUTUNNO: da 29 sett a 21 dic 2015	INVERNO: da 21 dic 2015 a 22 mar 2016	PRIMAVERA: da 22 mar al 20 giu 2016
ISOMERI																
Benzo[a]Antracene	3.85	7.58	1.42	1.52	4.48	10.64	1.42	1.52	8.93	13.20	1.42	1.52	5.30	1.80	1.42	1.52
Benzo[b]Fluorantene	1.47	9.84	6.21	1.52	2.93	5.80	1.42	1.52	5.58	11.29	6.89	1.52	394.92	4.11	1.42	1.52
Benzo[j]Fluorantene	1.47	6.20	10.79	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52	1.41	3.68	7.00	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52
Benzo[k]Fluorantene	1.47	8.62	3.44	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52	4.20	5.62	1.42	1.52	8.56	1.80	1.42	1.52
Benzo[a]Pirene	13.99	6.56	1.42	1.52	4.56	1.80	1.42	1.52	5.72	7.14	1.42	1.52	3.92	1.80	1.42	1.52
Dibenzo[a,h]Antracene	1.47	1.80	1.42	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52
Dibenzo[a,e]Pirene	1.47	1.80	3.50	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52
Dibenzo[a,h]Pirene	1.47	1.80	1.42	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52
Dibenzo[a,i]Pirene	1.47	1.80	4.50	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52
Dibenzo[a,l]Pirene	1.47	1.80	1.42	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52
Indeno[1,2,3-cd]Pirene	1.47	12.26	4.16	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52	1.41	1.80	4.98	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52
Acenaftene	114.63	9.12	13.38	1.52	14.99	10.78	1.42	1.52	50.70	795.75	1.42	1.52	33.80	10.10	1.42	1.52
Acenaftilene	122.57	11.18	8.82	1.52	18.03	15.14	1.42	1.52	41.13	28.84	1.42	1.52	49.29	12.62	1.42	1.52
Antracene	23.34	9.59	19.41	1.52	18.45	19.79	1.42	1.52	20.79	8.08	1.42	1.52	14.00	7.64	1.42	1.52
Benzo[g,h,i]Perilene	1.47	16.59	3.10	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52	3.86	7.14	6.26	1.52	1.41	1.80	1.42	1.52
Crisene	5.09	13.38	4.92	1.52	6.62	7.21	1.42	1.52	10.14	15.65	9.39	1.52	8.20	5.12	1.42	1.52
Fenantrene	288.05	97.35	19.07	10.42	126.76	165.86	7.03	9.30	135.21	133.41	12.78	10.09	92.96	97.35	9.91	7.29
Fluorantene	22.54	20.84	8.97	3.65	14.93	9.73	5.04	4.19	22.00	23.94	11.76	6.26	14.65	17.96	6.03	4.13
Fuorene	226.33	79.32	18.08	15.86	157.74	129.80	11.56	16.22	197.18	129.80	15.23	13.07	95.77	72.11	11.16	11.88
Naftalene	58.79	551.65	14.18	33.42	87.32	158.64	4.44	19.14	132.39	115.38	48.39	118.50	64.79	104.56	23.09	82.04
Pirene	15.93	11.54	14.89	3.37	8.31	15.22	1.42	3.28	16.31	29.39	8.28	6.53	11.35	12.26	4.30	3.07

nel calcolo del valore medio del pool è stato considerato il 50 % del valore del LR per i valori inferiori al limite di rivelabilità

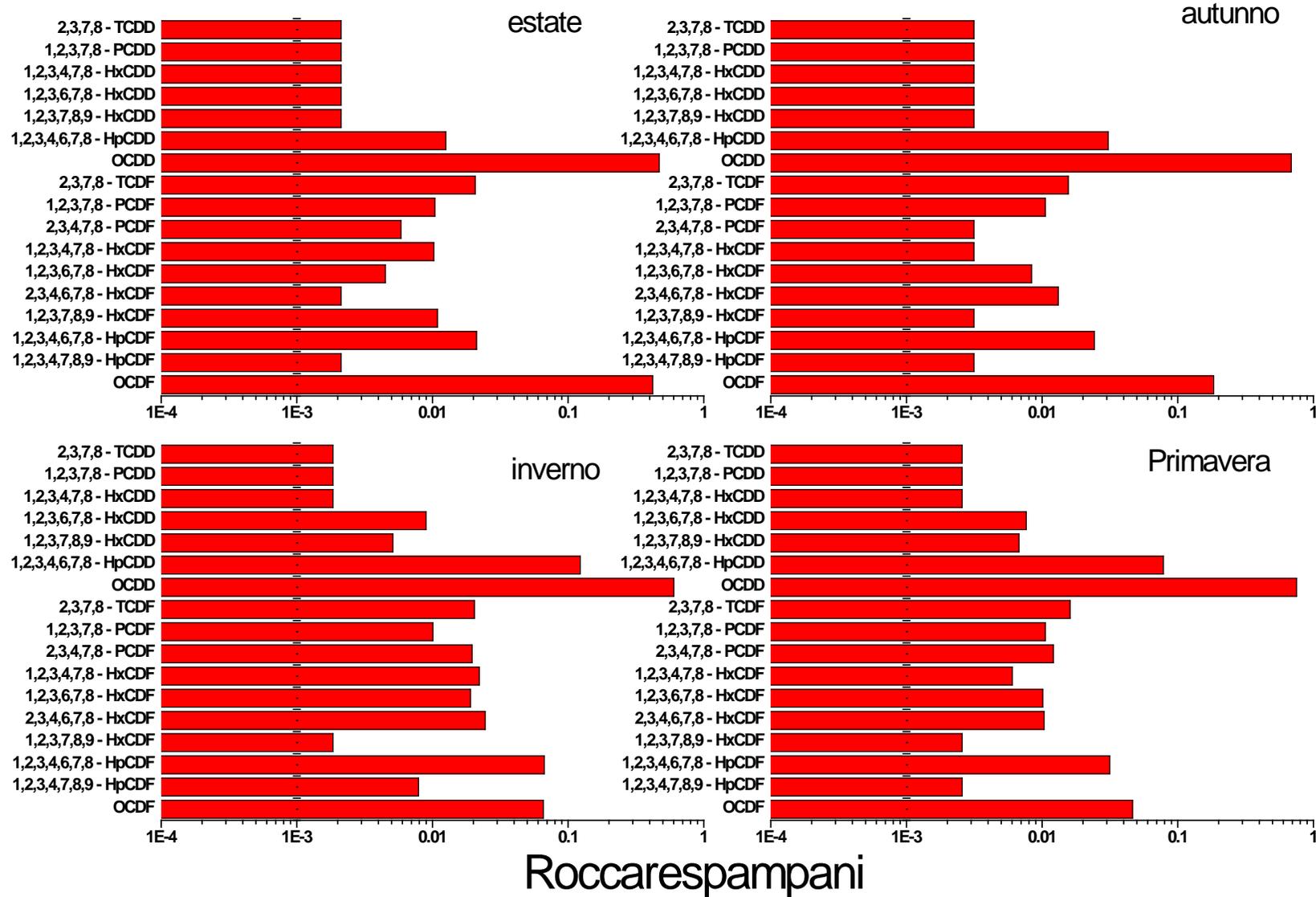


Figura 37 profili di PCDD/F per la postazione Rocca Respampani in ciascuna stagione

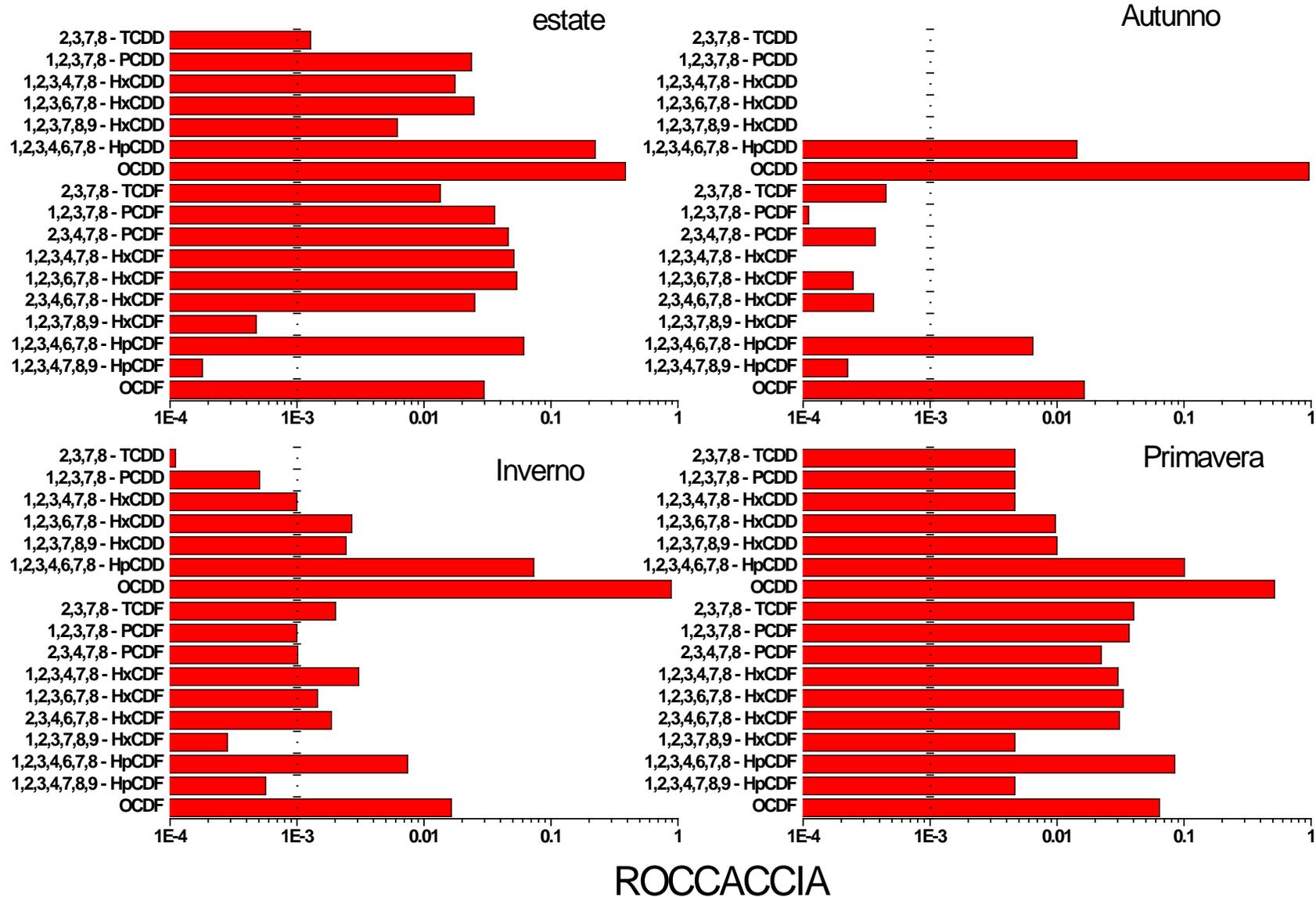


Figura 38 profili di PCDD/F per la postazione Rocaccia in ciascuna stagione

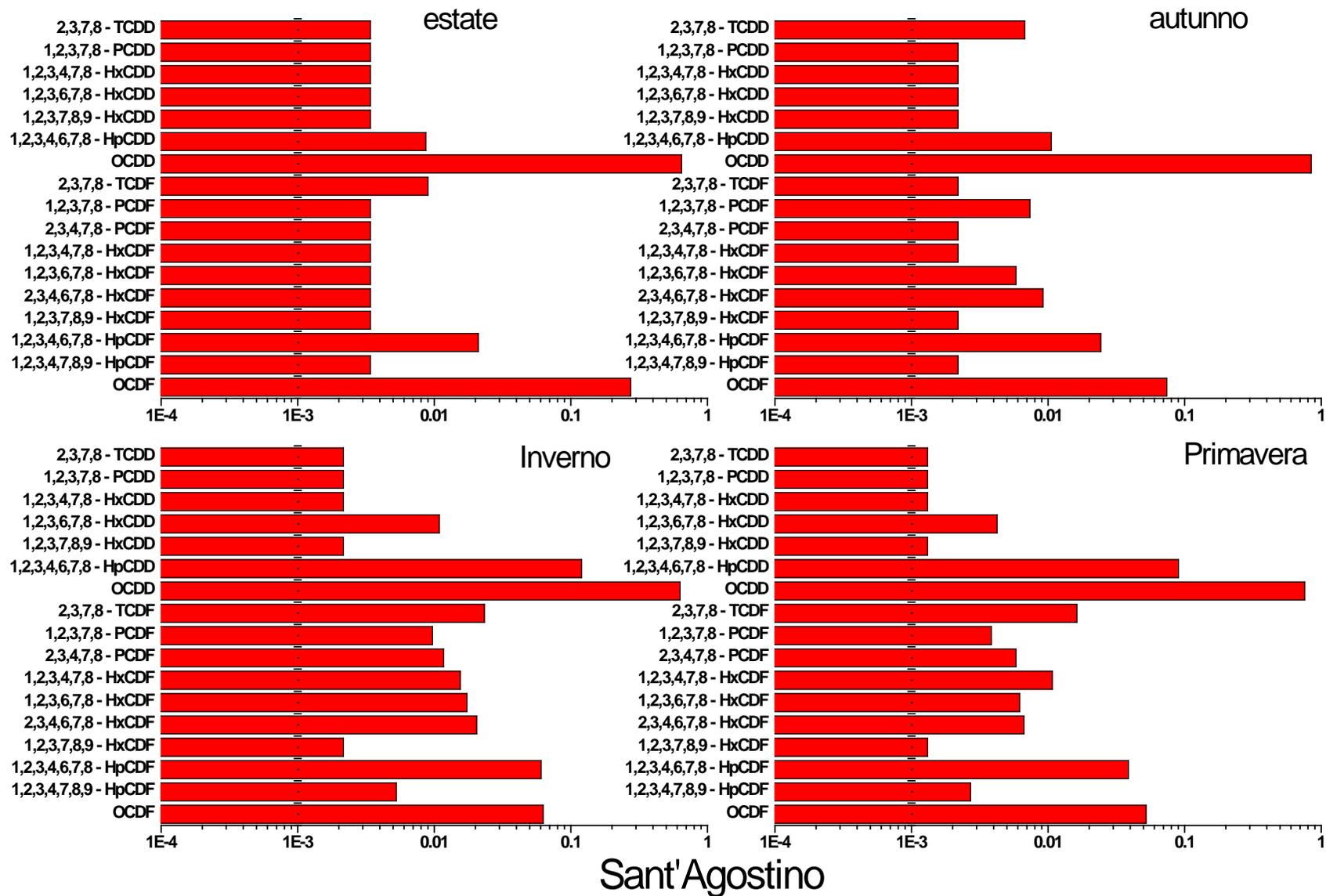


Figura 39: Postazione S. Agostino-profili di PCDD/F in ciascuna stagione

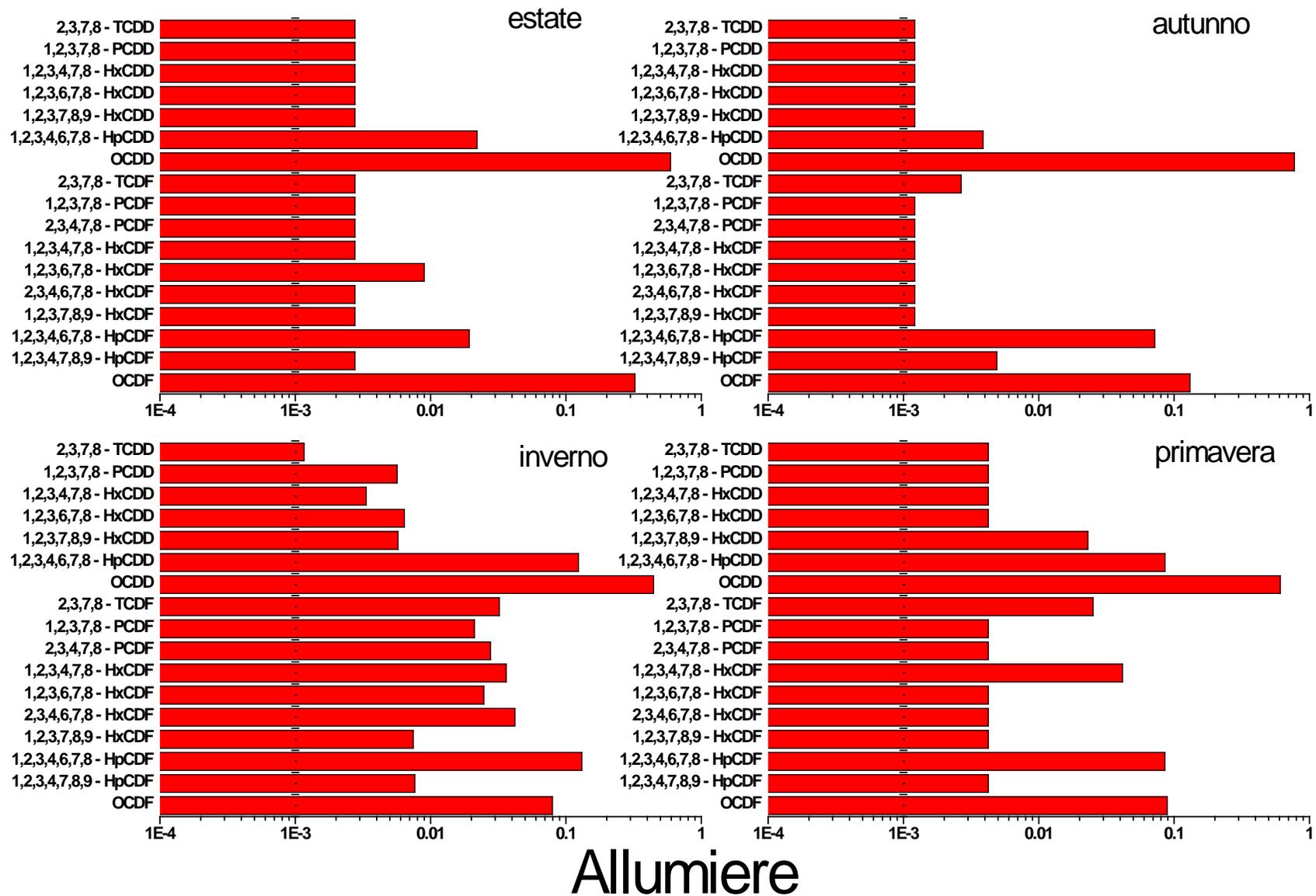


Figura 40: Postazione Allumiere-profili di PCDD/F in ciascuna stagione

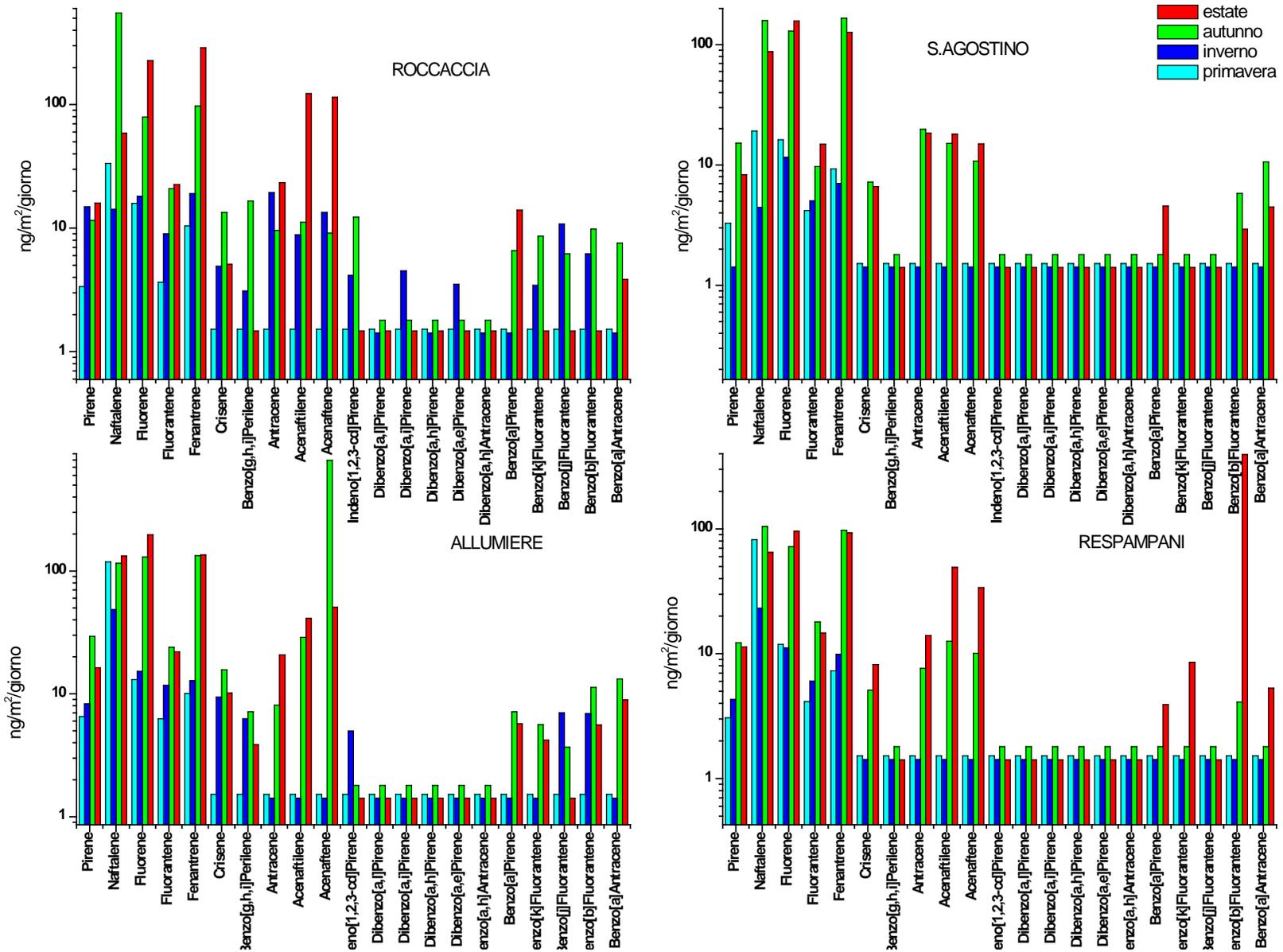
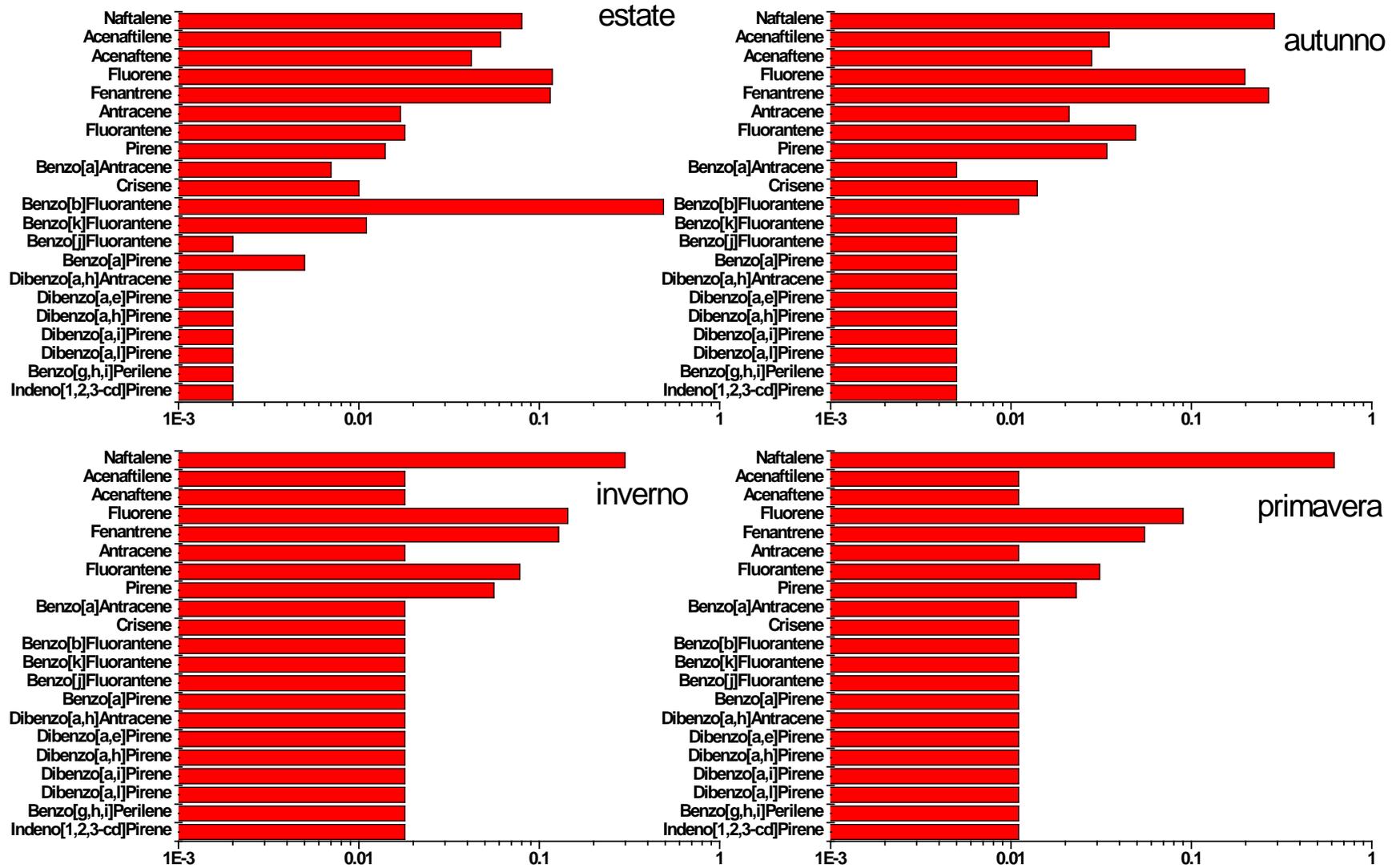


Figura 41 concentrazioni dei singoli IPA nelle quattro postazioni per ogni stagione



Roccarespampani

Figura 42: Postazione Rocca Respampani-profili dei singoli IPA in ciascuna stagione

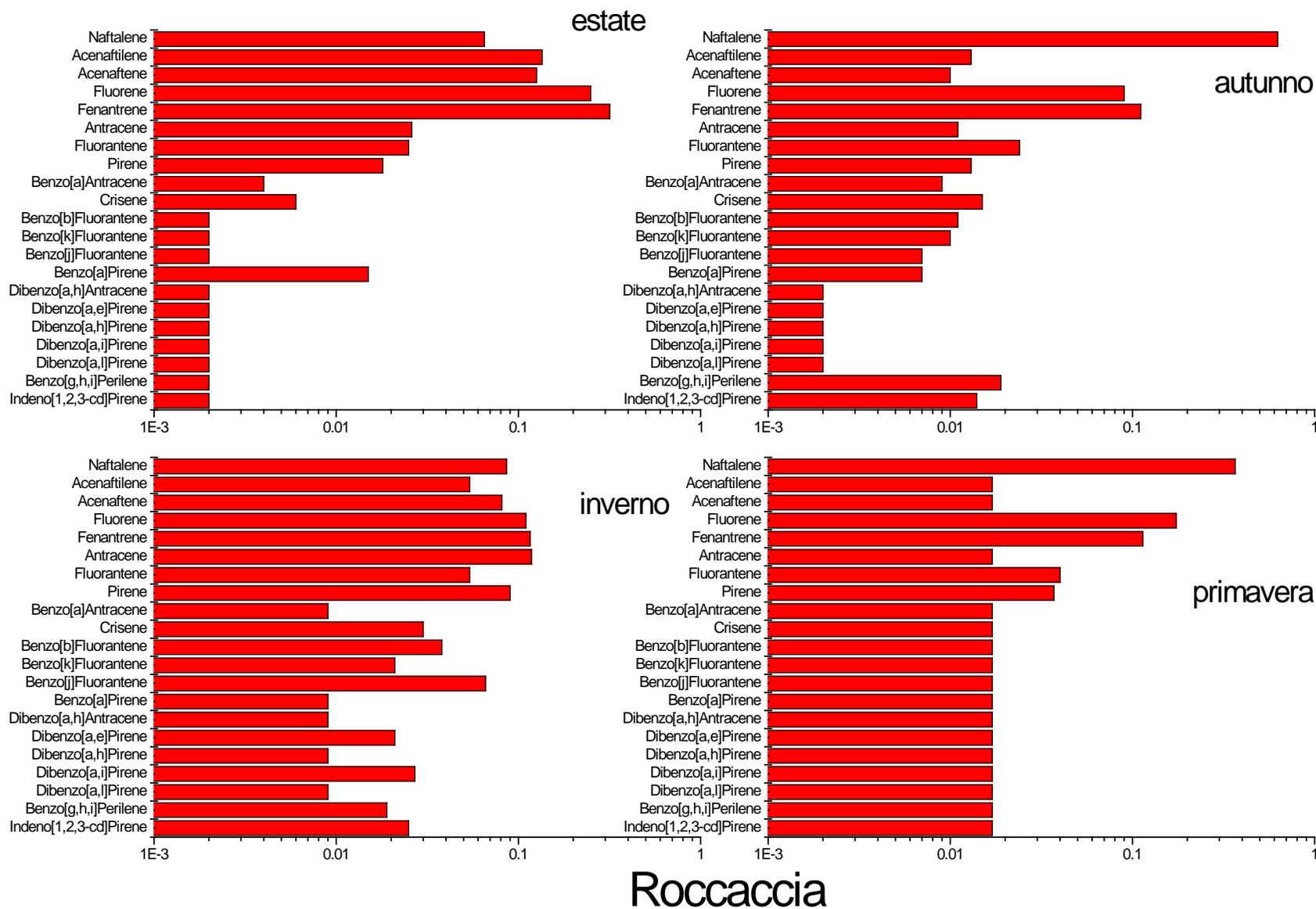


Figura 43 profili di IPA per la postazione Roccaccia in ciascuna stagione

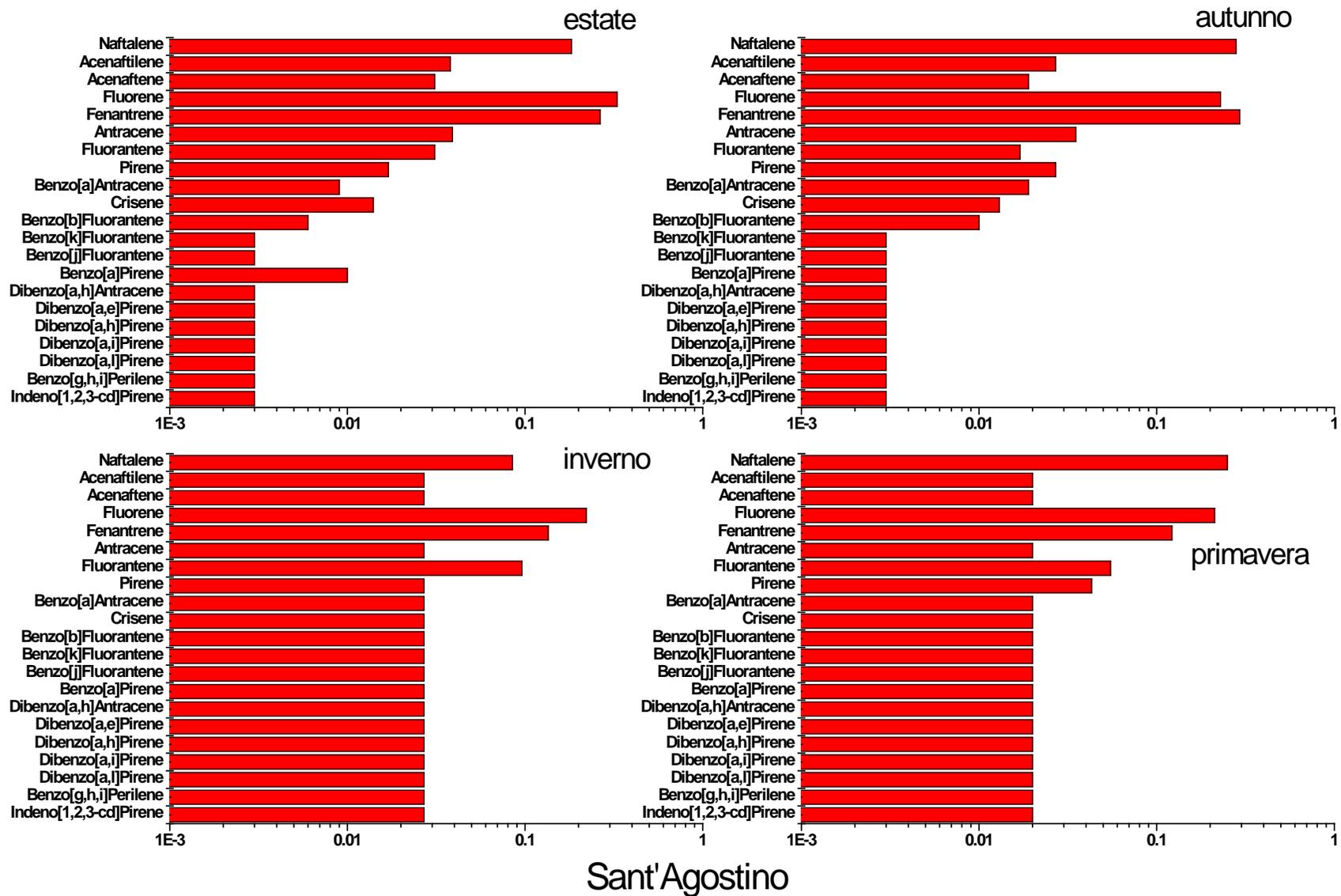


Figura 44: Postazione Sant'Agostino- profili di IPA per ciascuna stagione

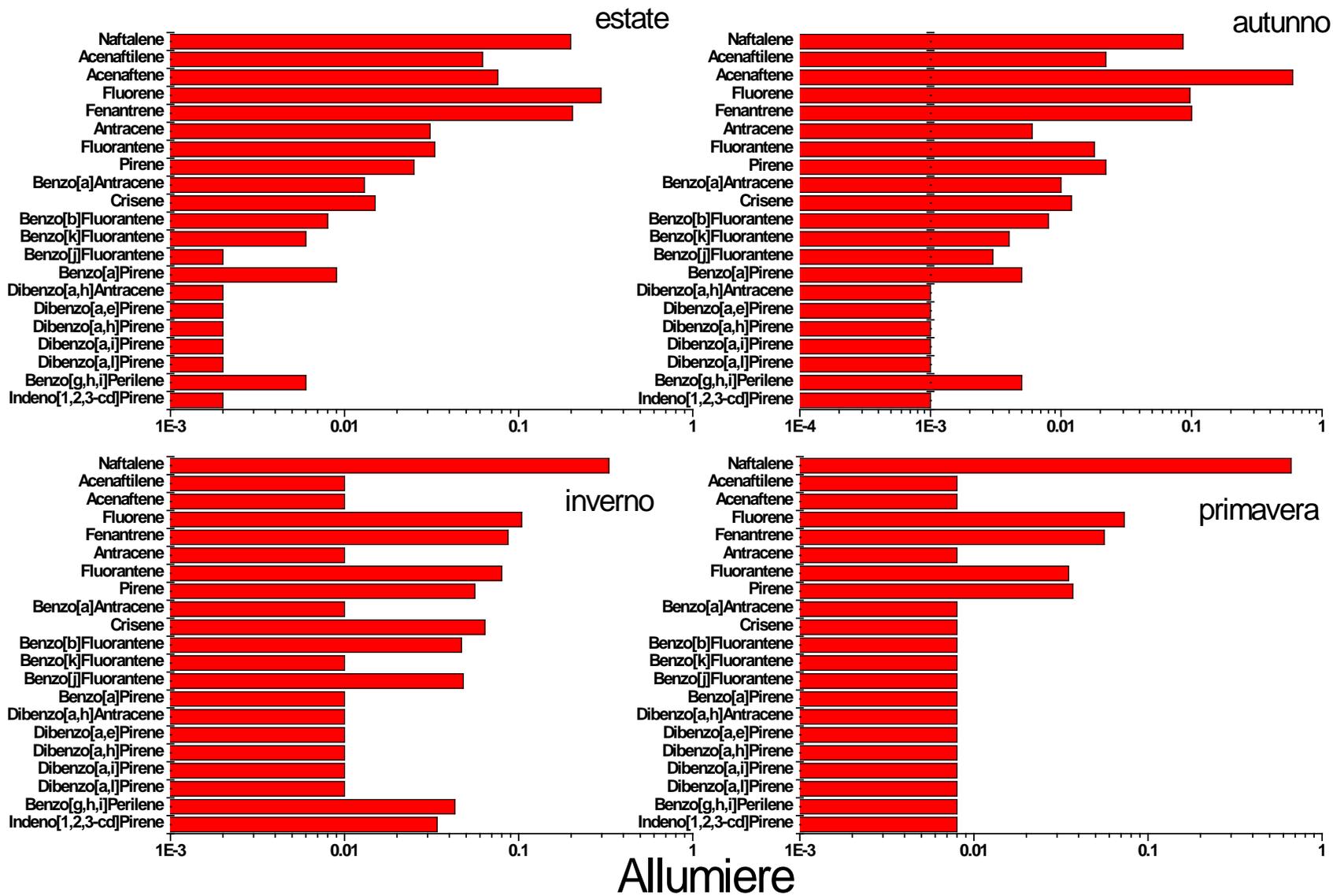


Figura 45: Postazione Allumiere-profili di IPA in ciascuna stagione

Metalli e metalloidi nelle deposizioni atmosferiche

Le deposizioni atmosferiche raccolte con i deposimetri nelle postazioni di Roccaccia, S. Agostino, Allumiere e Roccarespanpani sono state analizzate per determinare i seguenti metalli e metalloidi di particolare interesse igienico sanitario o più specificamente riferibili a specifiche sorgenti di emissione: As, Ba, Be, Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Hg, Pb, Sb, Sr, Sn, Te, Tl, V, Zn. Anche per quanto riguarda metalli e metalloidi presenti nelle deposizioni totali le normative italiana ed europea non forniscono alcun riferimento ed è quindi necessario prendere in considerazione limiti e valori guida adottati da altri paesi europei.

Le concentrazioni tipiche di questi elementi, rilevate in diverse tipologie di aree europee, mediante deposimetri bulk vengono di seguito riassunte, considerando diverse tipologie di aree (European Commission 2001):

elementi	aree rurali $\mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ d}$	Aree urbane $\mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ d}$	aree industriali $\mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ d}$
Arsenico	0,082 - 0,43	0,22 - 3,4	2,0 - 4,3
Cadmio	0,011 - 0,14	0,16 - 0,90	0,12 - 4,6
Nichel	0,03 - 4,3	5 - 11	2,3 - 22

Le legislazioni di diversi paesi europei stabiliscono per arsenico, cadmio, mercurio, nichel, piombo, tallio, zinco e polvere sedimentabile, valori limiti espressi come media annuale (Settimo 2015). In tabella 35 si riportano valori limiti presenti nelle diverse legislazioni.

I ratei di deposizione atmosferica misurati nelle postazioni di Roccaccia, S. Agostino, Allumiere e Roccarespanpani tra il 17 giugno 2015 e il 30 giugno 2016 (tabelle 36-37) mostrano una sostanziale omogeneità ad eccezione dello stagno ad Allumiere (stagione estiva), S. Agostino (stagione autunnale) e dello zinco a Roccaccia (stagione invernale), i cui flussi di deposizione atmosferica risultano significativamente più alti rispetto a Roccarespanpani. Non si evidenziano correlazioni con la stagionalità e, conseguentemente, con i fenomeni di risospensione del materiale particellare dal suolo.

La comparazione delle deposizioni atmosferiche rilevate in questo studio con i valori limite riportati in tabella (Settimo 2015) restituiscono invece l'immagine di un'area che si colloca ampiamente nei range più bassi dei valori di deposizioni atmosferiche previste nei diversi paesi e analogamente, usando a riferimento per la classificazione dell'area gli intervalli suggeriti dallo studio della Commissione Europea, tutti i siti monitorati sarebbero classificabili come aree rurali per il Ni e Cd, e urbane per As.

Tabella 36 : Metalli e metalloidi nella deposizione atmosferica per stagione nelle postazioni di Roccaccia e Roccarespampani

ROCCACCIA					ROCCA RESPAMPANI				
	ESTATE	AUTUNNO	INVERNO	PRIMAVERA		ESTATE	AUTUNNO	INVERNO	PRIMAVERA
elementi	µg/m ² d	µg/m ² d	µg/m ² d	µg/m ² d	elementi	µg/m ² d	µg/m ² d	µg/m ² d	µg/m ² d
Antimonio	0.031	0.031	0.018	0.016	Antimonio	0.043	0.039	0.018	0.066
Arsenico	0.100	0.043	0.103	0.045	Arsenico	0.181	0.016	0.083	0.056
Bario	1.857	0.705	2.108	1.211	Bario	7.126	0.892	1.817	1.951
Berillio	0.014	0.003	0.014	0.006	Berillio	0.116	0.002	0.013	0.017
Cadmio	0.009	0.009	0.028	0.007	Cadmio	0.016	0.003	0.007	0.008
Cobalto	0.113	0.021	0.137	0.062	Cobalto	0.125	0.067	0.098	0.079
Cromo totale	0.609	0.335	0.557	0.305	Cromo totale	0.451	0.381	0.581	0.328
Manganese			6.018	3.527	Manganese			2.544	3.987
Nichel	0.537	0.154	0.642	0.244	Nichel	0.459	0.115	0.321	0.305
Piombo	2.576	0.310	0.922	0.611	Piombo	2.615	1.251	1.331	0.611
Rame	1.081	0.486	1.016	0.848	Rame	0.714	0.243	0.689	0.555
Selenio	0.038	0.013	0.030	0.018	Selenio	0.045	0.008	0.025	0.022
Stagno	26.473	24.963	0.052	0.036	Stagno	37.686	19.826	0.054	0.043
Stronzio			1.044	1.994	Stronzio			1.906	4.089
Tallio	0.009	0.002	0.004	0.007	Tallio	0.051	0.003	0.004	0.007
Tellurio			0.001	0.001	Tellurio			0.001	0.001
Titanio			1.174	1.279	Titanio			1.833	2.529
Vanadio	0.641	0.162	0.499	0.198	Vanadio	0.918	0.099	0.626	0.305
Zinco	4.693	1.792	11.637	6.573	Zinco	5.423	1.149	4.008	4.802

Tabella 37: Metalli nella deposizione atmosferica, per stagione nelle postazioni di Allumiere e S.Agostino

ALLUMIERE					S.AGOSTINO				
	ESTATE	AUTUNNO	INVERNO	PRIMAVERA		ESTATE	AUTUNNO	INVERNO	PRIMAVERA
elementi	µg/m ² d	µg/m ² d	µg/m ² d	µg/m ² d	elementi	µg/m ² d	µg/m ² d	µg/m ² d	µg/m ² d
Antimonio	0.060	0.046	0.067	0.062	Antimonio	0.048	0.058	0.037	0.049
Arsenico	1.433	0.124	0.046	0.159	Arsenico	1.436	0.096	0.052	0.052
Bario	13.051	1.256	0.730	3.296	Bario	2.496	1.033	1.110	1.526
Berillio	0.039	0.008	0.004	0.011	Berillio	0.023	0.011	0.007	0.007
Cadmio	0.032	0.013	0.024	0.010	Cadmio	0.027	0.221	0.033	0.008
Cobalto	0.211	0.046	0.046	0.117	Cobalto	0.126	0.066	0.070	0.065
Cromo totale	1.508	0.709	0.253	0.562	Cromo totale	1.027	0.597	0.365	0.364
Manganese			1.585	5.576	Manganese			2.963	3.105
Nichel	0.717	0.447	0.298	0.419	Nichel	0.711	0.316	0.295	0.594
Piombo	1.737	0.909	0.487	0.549	Piombo	6.653	1.549	0.767	1.244
Rame	1.174	0.667	0.435	0.727	Rame	1.334	0.624	0.791	0.727
Selenio	0.042	0.017	0.014	0.027	Selenio	0.039	0.026	0.019	0.023
Stagno	42.720	29.021	0.040	0.039	Stagno	4.215	449.133	0.040	0.036
Stronzio			0.605	6.462	Stronzio			0.748	2.436
Tallio	0.033	0.005	0.002	0.018	Tallio	0.011	0.006	0.002	0.005
Tellurio			<LR	0.001	Tellurio			0.001	<LR
Titanio			0.779	1.874	Titanio			1.074	1.510
Vanadio	1.364	0.351	0.183	0.468	Vanadio	0.984	0.563	0.292	0.283
Zinco	8.881	2.173	7.800	5.605	Zinco	7.099	2.100	5.720	6.875

Conclusioni

La campagna di monitoraggio dell'aria effettuata a Civitavecchia sul PM_{10} e $PM_{2.5}$, dall'estate 2015 all'estate 2016, è stata condotta con due campionatori di tipo *wind-select* vento selettivo per studiare la problematica dell'attribuzione delle sorgenti all'inquinamento atmosferico, particolarmente importante in aree, come quella in studio, dove coesistono più sorgenti di pressione. Il sistema di monitoraggio proposto ed adottato ha seguito, dopo un iniziale problema di funzionamento dello strumento di prelievo che non ha consentito di acquisire i dati nel primissimo periodo su una postazione, il programma pianificato. Per cause non attribuibili al progetto, uno dei due strumenti, quello collocato all'interno dell'area cittadina, non è stato in funzione per un periodo di circa due mesi a causa di lavori di ristrutturazione dell'area di posizionamento dello strumento. Purtroppo questo ha comportato la perdita di un set di dati relativo ad una stagione per una postazione.

Comunque, il monitoraggio condotto con questo approccio ha mostrato la sua validità nel rilevare differenze quantificabili rispetto alle concentrazioni di microinquinanti organici ed inorganici nel PM_{10} e $PM_{2.5}$.

L'analisi dei risultati ottenuti ha mostrato che lo strumento *wind-select* collocato a Civitavecchia misura concentrazioni superiori del *wind-select* collocato nell'area esterna alla città (postazione Cimitero), in generale per tutti i microinquinanti organici e inorganici. Inoltre è evidente un livello di contaminazione più elevato registrato in corrispondenza del settore sottovento alla centrale CTE ENEL TVN, mentre quando esposto all'area portuale i contributi risultano più bassi. Diversamente la postazione *wind-select* esterna alla città (postazione Cimitero), registra dal settore rivolto alla centrale CTE ENEL TVN un contributo basso, mentre misura un contributo elevato quando esposta a venti provenienti dall'area portuale. Le caratteristiche delle due postazioni, sia in termini di distanza sia di prevalenza dei venti e di quota della postazione (la postazione interna a Civitavecchia è collocata sul tetto dell'edificio ASL), possono spiegare queste differenze.

Nel complesso comunque non si registrano valori di concentrazione dei diversi microinquinanti organici e inorganici analizzati tali da prefigurare un rischio per esposizione inalatoria della popolazione, restando generalmente queste concentrazioni al di sotto dei rispettivi valori di riferimento.

Per il sistema di monitoraggio delle polveri sedimentabili, condotto con regolare continuità (per oltre 12 mesi), i valori dei ratei di deposizione rilevati per i microinquinanti organici ed inorganici non evidenziano situazioni di preoccupazione relativamente ad una potenziale esposizione per via ingestiva di contaminanti depositati al suolo. Il sistema di monitoraggio non evidenzia nessun particolare contributo a carico della centrale CTE ENEL TVN, ma i profili di concentrazione dei ratei di deposizione misurati evidenziano un mix di contributi a carico di più sorgenti che includono oltre alle sorgenti industriali note (CTE TVN e area portuale), anche un possibile apporto da parte di sorgenti locali di combustione di biomasse e di emissioni veicolari.

Un approfondimento dei risultati ottenuti, tramite il proseguimento delle attività di campionamento *wind-select* su un numero maggiore di postazioni, potrebbe sicuramente contribuire a valutare, anche quantitativamente, l'apporto delle diverse sorgenti di pressione, mentre una campagna di monitoraggio deposimetrica, non più stagionale ma mensile, potrebbe consentire anch'essa una più precisa attribuzione dei contributi distinti delle diverse sorgenti, non trascurando quelle di origine non industriale.

Bibliografia consultata

1. Marek Tobiszewski, Jacek Namiesnik PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources, *Environmental Pollution* 162 (2012) 110 -119
2. Efstathios Stogiannidis and Remi LaaneSource, Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Using Their Molecular Indices: An Overview of Possibilities doi:10.1007/978-3-319-10638-0_2
3. Khaiwal Ravindra, Ranjeet Sokhi, Rene´ Van Grieken Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation (2008), doi:10.1016/ j atmos. env. 2007.12.010
4. Mark B. Yunkera, Robie W. Macdonaldb et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition *Organic Geochemistry* 33 (2002) 489–515
5. D. A, Cooper and K. Peterson Hydrocarbon, PAH and PCB emissions from Ferries: a case study in the skagerak-kattegatt- Oresund Region *Atmospheric Environment* Vol. 30, No. 14, pp. 2463-2473, 1996
6. D.A. Cooper HCB, PCB, PCDD and PCDF emissions from ships *Atmospheric Environment* 39 (2005) 4901–4912
7. D.A. Cooper Exhaust emissions from ships at berth *Atmospheric Environment* 37 (2003) 3817–3830
8. Ruud Meij, Henk te Winkel The emissions of heavy metals and persistent organic pollutants from modern coal-fired power stations *Atmospheric Environment* 41 (2007) 9262–9272
9. G. Fernandez-Martinez J.M. Lopez-Vilarino First assessment of dioxin emissions from coal-fired power stations in Spain *Chemosphere* 57 (2004) 67–71
10. Long-Full Lin a, Wen-Jhy Lee et al. Characterization and inventory of PCDD/F emissions from coal-fired power plants and other sources in Taiwan *Chemosphere* 68 (2007) 1642–1649
11. Settimo G, Viviano G. Atmospheric depositions of persistent pollutants: methodological aspects and values from case studies. *Annali dell'Istituto Superiore di Sanità* 2014;51(4):298-304.

**VALUTAZIONE DEI LIVELLI DI MICROINQUINANTI ORGANICI E INORGANICI
NELL'AREA DEI COMUNI DI CIVITAVECCHIA, TOLFA, ALLUMIERE, SANTA
MARINELLA, MONTE ROMANO E TARQUINIA INTERESSATA DALLE
EMISSIONI DELLA CENTRALE TERMOELETTRICA ENEL DI TORVALDALIGA
NORD**

STUDIO SU AREA MARINO-COSTIERA E SALINE

Gruppo di lavoro:

Mario Carere

Enrico Veschetti

Massimiliano Beccaloni

Ines Lacchetti,

Maria Rita Cicero

Fabrizio Falleni

Raffaele Scenati

Valerio Frau*

Laura Zingari*

Corrado Gavasso**

Istituto Superiore di Sanità: Dipartimento Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria (Reparti Igiene delle Acque Interne; Suolo e Rifiuti)

***Consorzio di Gestione per l'Osservatorio Ambientale di Civitavecchia**

**** Lega Navale**

Indice

SEZIONI	PAGINE
Premessa	3
Selezione dei parametri	4
Analisi delle Pressioni e Strategia di Campionamento	5
Campionamenti	12
Trasporto in laboratorio	19
Metodi analitici	22
Sedimenti Risultati	24
Colonna Acqua Risultati	35
Altri Elementi	36
Analisi Ecotossicologiche	37
Discussione	44
Conclusioni	49
Appendice	51
Bibliografia	54
Ringraziamenti	56

Premessa

Nell'ambito della Convenzione è stato previsto di effettuare delle indagini relative allo stato di qualità chimica delle acque marino-costiere del tratto compreso tra la Foce del Fiume Marta e le acque marine antistanti il comune di Santa Marinella; le indagini sono state anche effettuate nelle saline di Tarquinia. I risultati attesi del progetto sono stati:

- a) Valutare la qualità chimica delle acque e dei sedimenti nel tratto marino-costiero definito utilizzando i criteri previsti dalla normativa nazionale ed Europea.
- b) Valutare l'ampiezza e l'impatto delle emissioni della centrale ENEL sulla qualità delle acque e dei sedimenti del tratto di mare marino-costiero indagato ed ulteriori fonti di inquinamento presenti nell'area.
- c) Identificare gli inquinanti indice negli ambienti acquatici marino-costieri del tratto di mare indagato che potenzialmente possono causare effetti per l'ambiente e la salute umana
- d) Fornire raccomandazioni su eventuali misure da adottare per la protezione della popolazione e dell'ambiente.

La legislazione vigente

La strategia adottata nell'ambito della Convenzione è stata quella di seguire le indicazioni della normativa nazionale ed europea in relazione alla protezione dei corpi idrici superficiali. La Direttiva Quadro Acque 2000/60/CE è una normativa europea avanzata in cui il legame tra scienza e legislazione è molto robusto e qualsiasi documento tecnico, raccomandazione e atto legislativo che viene elaborato viene sottoposto ad una attenta valutazione, revisione e approvazione da esperti e gruppi di ricerca europei nel settore.

Nell'ambito quindi di tale normativa Europea sono state pubblicate linee guida riguardanti il monitoraggio delle sostanze chimiche nei corpi idrici superficiali e sull'individuazione degli standard di qualità ambientali: la linea guida europea “ *Guidance document n.25 on chemical monitoring of sediment and biota under the water framework directive*” è stata coordinata dal Dipartimento Ambiente dell'ISS. Tale linea guida fornisce raccomandazioni riguardanti le strategie di monitoraggio (campionamento, frequenza, analisi) dei sedimenti che dovrebbero essere intraprese durante diversi tipi di monitoraggio ai sensi della Direttiva Quadro Acque (sorveglianza, operativo, indagine).

In Europa e nell'ambito di convenzioni internazionali marine (es. OSPAR, MEDPOL) il monitoraggio delle sostanze chimiche nei corpi idrici marino costieri e di transizione tende a prevedere l'analisi dei sedimenti in quanto le sostanze chimiche persistenti e bioaccumulabili tendono ad accumularsi in questa matrice che diventa poi potenziale fonte di contaminazione dell'intera catena trofica.

Il dato di monitoraggio deve essere quindi confrontato con un valore scientifico normativo: lo standard di qualità ambientale (SQA) è la concentrazione di un particolare inquinante - o gruppo di inquinanti- nelle acque, nei sedimenti e nel biota che non deve essere superata, per tutelare la salute umana e l'ambiente; come riportato nel TGD della Commissione Europea. Tale valore tutela l'intero ecosistema acquatico che quindi comprende: la comunità pelagica (acque interne o acque marino-costiere), la comunità bentonica (acque interne o acque marino-costiere), i predatori (in relazione al

trasferimento del contaminante nella catena trofica, es. uccelli) e l'uomo in relazione al consumo di prodotti ittici e di acqua potabile.

A livello nazionale nell'ambito del Dgls 172/2015, che ha recepito la Direttiva Europea 2013/39/UE sulle sostanze prioritarie, sono stati derivati e riaggiornati standard di qualità ambientale (SQA) per diverse sostanze chimiche prioritarie europee (es. metalli pesanti e metalloidi, IPA, PCB e Diossine) e rilevanti a livello nazionale (es. cromo, arsenico) nei sedimenti di acque marino-costiere e di transizione. Nel contesto di tale normativa sono stati derivati anche SQA in colonna d'acqua per le acque marino-costiere in quanto anche l'analisi di tale comparto è ritenuta importante ai fini della valutazione della qualità di un corpo idrico marino-costiero, in particolare l'analisi della colonna d'acqua è essenziale per rilevare inquinamenti di tipo recente ed anche fonti di inquinamento puntiformi sottomarine.

Selezione dei parametri

Per quanto riguarda la selezione delle sostanze come riportato in letteratura diverse sostanze chimiche dell'elenco di priorità europea (es. piombo, mercurio) di cui alla Direttiva Europea 2013/39/UE vengono potenzialmente immesse in aria ed in acqua da tipologie di industrie quali centrali termoelettriche come quella presente a Civitavecchia. Si è quindi tenuto conto primariamente della lista di sostanze prioritarie europee, in particolare di quelle potenzialmente presenti nei sedimenti quali Mercurio, Cadmio, Piombo, Nichel tra i Metalli, PCB Diossina Simili, Diossine e Furani, IPA (naftalene, benzo(a)pirene, antracene, fluorantene).

Oltre a tali sostanze sono state analizzate altri elementi che sono considerati rilevanti a livello nazionale e per i quali sono stati fissati SQA (cromo e arsenico), ed anche i PCB totali.

Inoltre questo studio è stato svolto anche tenendo conto di quanto sta avvenendo in ambito comunitario in relazione al riaggiornamento della lista delle sostanze prioritarie europee. Nell'ambito della convenzione sono state infatti anche analizzate sostanze quali Uranio, Bario, Selenio, Argento che sono attualmente discusse in ambito comunitario al fine di poter essere classificate come sostanze prioritarie europee a causa dell'incremento di usi industriali e di potenziale contaminazione degli ambienti acquatici. Sono state poi analizzate diverse altre sostanze chimiche tra i Metalli-Metalloidi e gli IPA al fine di avere un quadro complessivo della contaminazione degli ambienti acquatici marini e di transizione dell'area oggetto di studio

Oltre al monitoraggio chimico, su alcuni campioni sono state anche effettuate analisi ecotossicologiche, in quanto questo tipo di studi è ormai sempre più in uso a livello di ricerca ed anche normativo in quanto (*Wernersson et al*) permette di rilevare la presenza di miscele di inquinanti o effetti causati da inquinanti non normati e può essere utilizzato come monitoraggio di screening, come "early warning system" o nell'ambito dei monitoraggi di indagine.

Tenendo conto quindi di quanto riportato lo studio ha previsto:

- Campionamento del sedimento e analisi di sostanze chimiche prioritarie a livello europeo e rilevanti a livello nazionale, potenzialmente associabili alle emissioni industriali.
- Campionamento della colonna acqua marina (superficiale e profonda) e analisi di alcune sostanze chimiche prioritarie a livello europeo e rilevanti a livello nazionale potenzialmente associabili alle emissioni industriali
- Campionamento ed analisi di altri elementi potenzialmente rilevanti a livello ambientale e sanitario in colonna acqua e sedimento.
- Analisi ecotossicologiche su alghe e crostacei

Analisi delle Pressioni e Strategia di Campionamento

Al fine di individuare le stazioni di monitoraggio e pianificare i campionamenti previsti sono stati valutati gli studi effettuati sull'area, le pressioni antropiche insistenti ed anche i parametri meteorologici prevalenti.

Studi e monitoraggi nell'area di indagine

Sono state esaminati gli studi relativi all'area in esame con particolare attenzione alle analisi effettuate da ARPA Lazio per le acque superficiali ai sensi della Direttiva Quadro Acque e gli studi effettuati negli anni precedenti da ISPRA e dall'Università della Tuscia.

Per quanto riguarda le analisi effettuate da Arpa Lazio per la Direttiva Quadro Acque i dati disponibili riguardavano la colonna d'acqua ed hanno compreso, seguendo gli obblighi legislativi, la lista dei parametri previsti dal DM 260/2010: tra i parametri previsti ci sono arsenico, cadmio, mercurio, nichel, piombo, antracene, fluorantene, naftalene, altri IPA, diversi pesticidi e organo clorurati. In Tabella 1 sono indicate le stazioni di monitoraggio.

Tabella 1: Stazioni previste dall'Arpa Lazio per il monitoraggio ai sensi della Direttiva Quadro Acque.

Lido Tarquinia-500 metri dalla linea di costa	227587	4679112	Y	N
Lido Tarquinia-1000 metri dalla linea di costa	227132	4678906	Y	N
Lido Tarquinia-3000 metri dalla linea di costa	225303	4678089	Y	N
Lido S.Agostino-200 metri dalla linea di costa	230240	4673417	Y	N
Lido S.Agostino-1000 metri dalla linea di costa	229441	4673471	Y	N
Lido S.Agostino-3000 metri dalla linea di costa	227433	4673603	Y	N
Civitavecchia Borgo Odescalchi-200 metri dalla linea di costa	235311	4663652	Y	N
Civitavecchia Borgo Odescalchi-1000 metri dalla linea di costa	234667	4663170	Y	N
Civitavecchia Borgo Odescalchi-3000 metri dalla linea di costa	233072	4661963	Y	N
Stabilimento "La Perla" (S.Marinella)-200 metri dalla linea di costa	239943	4657968	Y	N
Stabilimento "La Perla" (S.Marinella)-1000 metri dalla linea di costa	239873	4656919	Y	N
Stabilimento "La Perla" (S.Marinella)-3000 metri dalla linea di costa	239807	4655192	Y	N

Nell'area sono stati poi effettuati delle ricerche da parte dell'Università della Tuscia, in particolare si è fatto riferimento allo studio riguardante in particolare l'analisi degli elementi (*Nascetti et al*) in organismi acquatici quali la specie ittica *Aphanius Fasciatus* e il riccio di mare *Paracentrotus Lividum* prelevato nell'area marino-costiera.

Per quanto riguarda l'Università della Tuscia è stata considerata la tesi di dottorato di ricerca "S. Scanu-Geocronologia (210Pb) dei sedimenti recenti della piattaforma costiera del Lazio settentrionale: stima del rateo di accumulo sedimentario e distribuzione spaziale e temporale delle concentrazioni di alcuni metalli in traccia (As, Hg, Pb, Al e Zn)" in quanto durante tale studio in particolare sono stati prelevati sedimenti a diversa profondità in linea perpendicolare rispetto alla foce del fiume Mignone; i parametri analizzati sono stati arsenico, piombo, mercurio, alluminio e zinco. Inoltre è stato pubblicato di recente un lavoro (*Bonamano et al*) che ha riguardato anche l'impatto dei dragaggi sulla Posidonia e la dispersione di batteri di origine fecale; sono stati svolti studi di mutagenesi ambientale su *Aphanius Fasciatus* (*Mosesso et al*) che hanno riguardato ambienti di transizione quali le Saline di Tarquinia e la Laguna di Orbetello.

Per quanto riguarda le aree limitrofe risulta importante lo studio effettuato da ISPRA (*Agnesi et al*) riguardante la cartografia dei fondali laziali in quanto, tra l'altro, nell'ambito di tale ricerca sono stati analizzati metalli e metalloidi, PCB e IPA in aree limitrofe a quelle di studio.

Analisi delle Pressioni

Il Piano di distretto idrografico di appartenenza, che rappresenta il piano dei bacini idrografici ai sensi della Direttiva Quadro Acque 2000/60/CE, è quello dell'Appennino Centrale. Nella Figura 1 si possono infatti vedere i fiumi, i fossi ed i rii afferenti con i relativi bacini idrografici nell'area di studio individuata che comprende l'area a sud della foce del Fiume Marta fino all'area marino-costiera nelle vicinanze del comune di Santa Marinella.

Figura 1: Fiumi, Torrenti e Rii presenti nei bacini idrografici dell'area di studio



*Fiume M: Fiume Marta

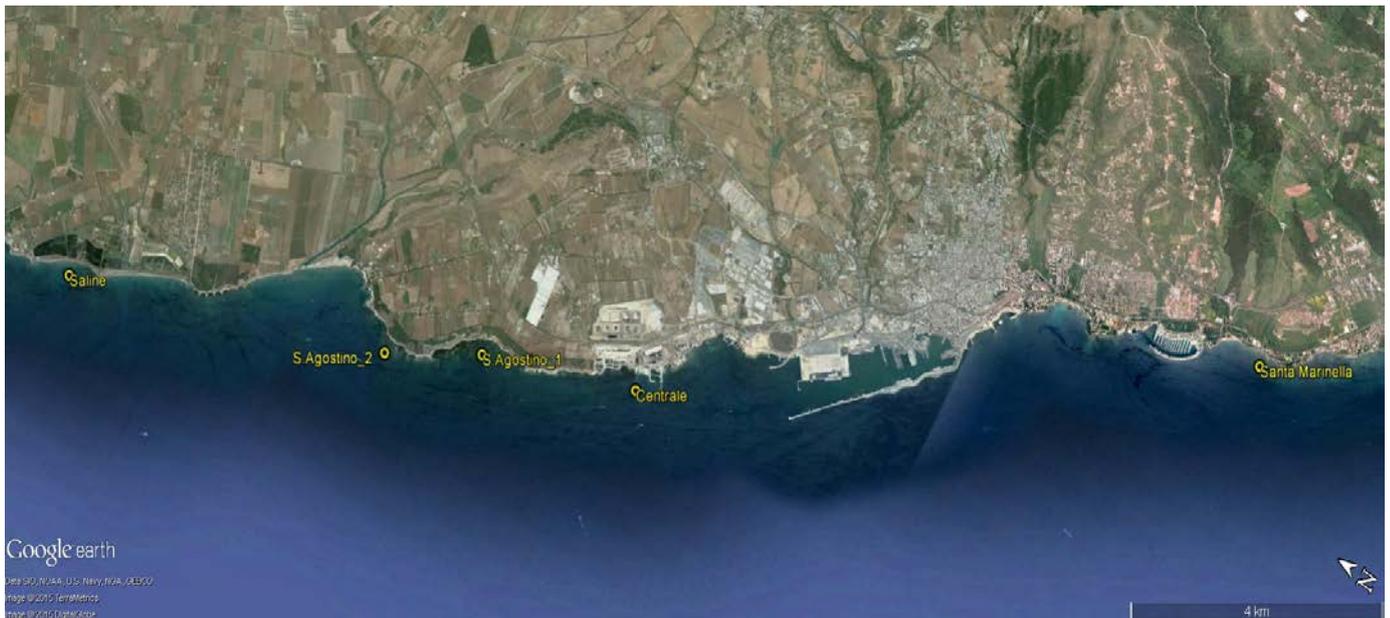


Figura 2: Area di studio con preliminare individuazione stazioni

Il Piano di gestione costituisce lo strumento conoscitivo, normativo e tecnico-operativo mediante il quale sono pianificate e programmate le azioni e le misure finalizzate a garantire, per l'ambito territoriale costituito dal distretto idrografico dell'Appennino centrale, il perseguimento degli scopi e degli obiettivi ambientali stabiliti dagli articoli 1 e 4 della direttiva 2000/60/CE.

Per quanto riguarda le pressioni, come noto l'area è caratterizzata da attività industriali (Grandi e piccole/medie imprese), attività portuale commerciale/ industriale/ turistico, presenza di poligoni di tiro, scarichi urbani, foci di fiumi, rii e torrenti, fonti di tipo diffuso derivanti da attività agricole, attività balneari nei periodi estivi.

In primo luogo è stata analizzata l'AIA (autorizzazione integrata ambientale) rilasciata per l'impianto di Torre Valdaliga Nord. Gli scarichi industriali sono dati dal contributo della centrale di Torrevaldaliga Nord, Torrevaldaliga Sud e dalle Vasche di allevamento delle specie ittiche. L'AIA di TorreValdaliga Nord fornisce esattamente la geolocalizzazione (Figure 3-4) dei due scarichi (S2 e S1) con la descrizione della loro natura, invece l'AIA di TorreValdaliga Sud seppur descrive i 5 punti di scarico finali, non ne comunica la geolocalizzazione.

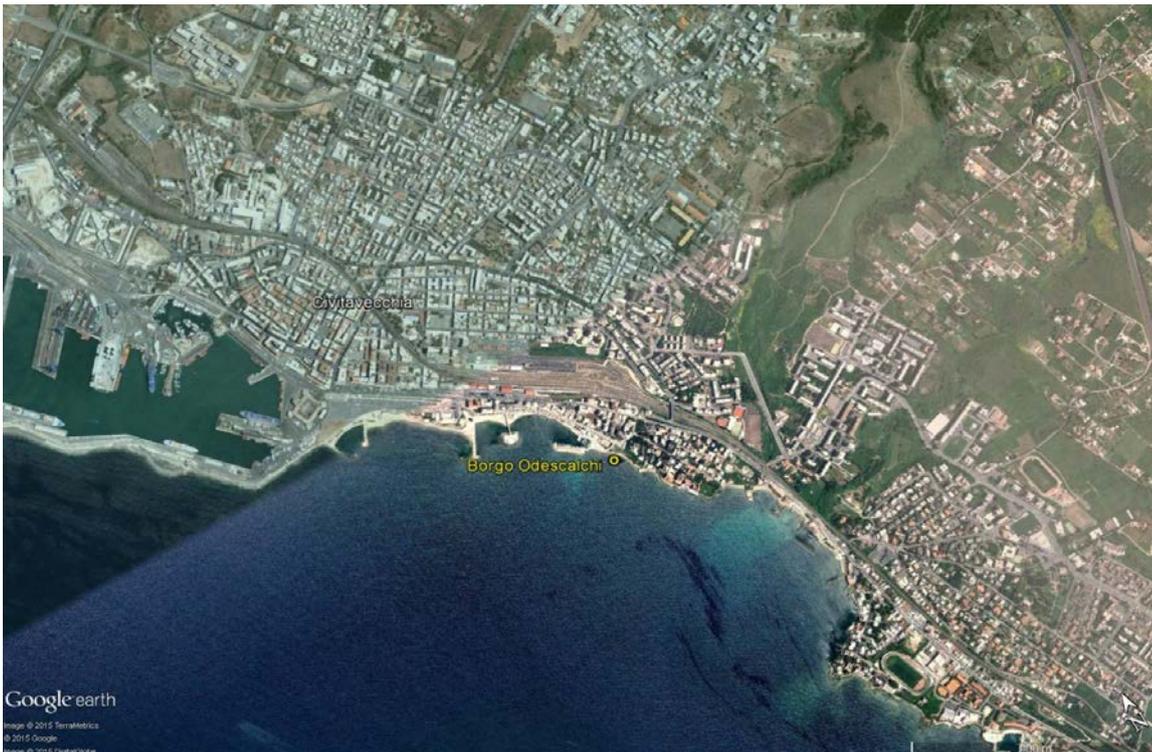
Per quanto riguarda le correnti marine principali la Capitaneria di porto e l'Istituto Idrografico della Marina, così come anche altri studi sono concordi nel definire la zona costiera in esame battuta da deboli correnti con direzione media NORD-OVEST con velocità comprese tra 0.01 e 0.5 m/s. Tuttavia come si può osservare nella figura 3 la direzione del plume dello scarico non sembra seguire la direzione indicata dalle correnti principali.

Figure 3-4: punti di scarico idrico della centrale tor valdaliga nord



E' stato anche effettuato un sopralluogo nell'area costiera adiacente alla Centrale Enel per verificare l'ubicazione degli scarichi e verificare la presenza di ulteriori fonti inquinanti. Per quanto riguarda gli scarichi civili, mentre la città di Tarquinia immette i suoi reflui urbani nel fiume Marta tramite l'impianto di depurazione comunale "il Poderino", Civitavecchia scarica direttamente in mare tramite l'impianto di depurazione regionale e comunale (doppia linea) denominato "Fiumaretta". Santa Marinella sfrutta, invece, tre impianti comunali che sversano in mare: Prato Rotatore, Prato del Mare e Santa Severa sud. Civitavecchia e Tarquinia Lido, inoltre, presentano alcuni fossi per scarichi civili.

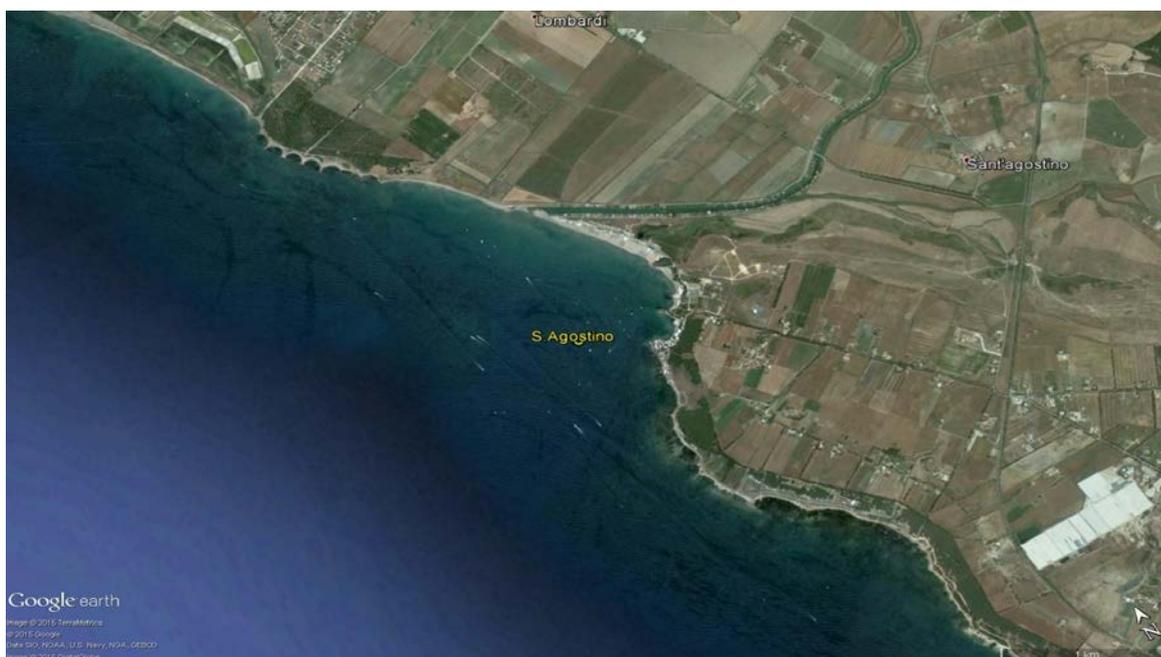
Figura 5: Localizzazione Scarico urbano Civitavecchia



E' inoltre noto che a largo di località "Frasca" a 2200m dalla costa si trova la piattaforma petrolifera, che stima 36 attracchi annui per una capacità di movimentazione di circa 1000000 tonnellate di oli minerali.

Per quanto riguarda le ricadute atmosferiche si è tenuto conto della rosa dei venti della zona e si è ipotizzata una ricaduta possibile atmosferica dalla Centrale nell'area antistante la spiaggia di S. Agostino.

Figura 6: Area Sant'Agostino-foce fiume Mignone



Stazioni di Monitoraggio

Al fine quindi di selezionare le stazioni di monitoraggio sono state svolte due riunioni tecniche presso l'Osservatorio Enel di Civitavecchia a cui hanno partecipato rappresentanti dell'ISS, Osservatorio, Lega Navale e Nucleo Sommozzatori. Nell'ambito di queste due riunioni è stato deciso di individuare 5 stazioni di monitoraggio (figura 7) lungo la costa per il campionamento.

Una stazione di campionamento ubicata tra Santa Marinella ed il Porto di Civitavecchia per poter analizzare un'area a sud della Centrale (1), una stazione ubicata di fronte alla Centrale Enel (2), due stazioni ubicate a nord della Centrale nell'area di Sant'Agostino (3,4) in quanto possibile area di deposizione atmosferica, infine un'altra stazione di monitoraggio è stata ubicata di fronte alle saline di Tarquinia (5) a nord quindi della Centrale. Il giorno 8 Giugno 2015 è stata svolta una missione esplorativa nei punti che erano stati individuati per selezionare i siti in cui è presente il sedimento e per effettuare delle prove di campionamento.

Le stazioni di campionamento dei sedimenti e delle acque sono state ubicate lungo il tratto di litorale marino-costiero a distanze variabili dalla costa in relazione alla tipologia di fondale, alle correnti marine ed anche alle pressioni presenti.

Inoltre sono state incluse anche le Saline di Tarquinia nell'area di studio al fine di avere un quadro più completo dell'area di indagine in una zona non soggetta alle fluttuazioni dell'ambiente marino.

Figura 7 : Area di studio e stazioni di campionamento acque marino-costiere



Campionamenti

Sono stati svolti in totale tre campionamenti: Il 6 luglio e 2 Dicembre del 2015 per quanto riguarda le acque marino-costiere (colonna acqua e sedimenti) ed il 6 Giugno 2016 per quanto riguarda le saline di Tarquinia (acqua e sedimenti).

Il 6 Luglio 2015 è stato effettuato il primo campionamento dei sedimenti e dell'acqua di mare nelle 5 stazioni del tratto marino-costiero stabilito (figura 8) al fine di effettuare l'analisi di metalli e metalloidi.

Il campionamento è stato effettuato di prima mattina (partenza ore 7,30 dal porticciolo di Santa Marinella) in collaborazione con i rappresentanti dell'Istituto Superiore di Sanità, Osservatorio, della Lega Navale e del Nucleo Sommozzatori Santa Marinella. Al fine di poter campionare i sedimenti sono stati utilizzati dei tubi di materiale neutrale di lunghezza di 20-25 cm chiusi con tappo forato ad un'estremità per poter permettere il prelievo del campione da parte dei sub. Sono stati prelevati i primi 20 cm di sedimento. Per ogni sito di campionamento 3 subacquei hanno prelevato 3 sub-campioni di sedimento in tre diverse sub-aree limitrofe; le aliquote provenienti dalle diverse sub-aree sono state mescolate direttamente sull'imbarcazione al fine di garantire l'omogeneità del campione.

Da osservare che in diversi punti del fondale non sono presenti sedimenti, ma sono presenti strati rocciosi, inoltre il sedimento, come si può vedere nella tabella relativa alla granulometria risulta abbastanza grossolano, la frazione fine risulta molto minore in percentuale rispetto alle altre frazioni.

Sono stati anche prelevati quattro campioni di acqua, due nello strato superficiale e due in quello profondo per la ricerca degli elementi. Tutti i campioni sono stati immediatamente refrigerati sulle imbarcazioni. In una prima fase si era ipotizzato di analizzare sostanze organo-clorurate nella colonna d'acqua, ma successivamente si è deciso invece di focalizzare l'indagine sugli elementi in quanto potenziali sostanze provenienti dal ciclo industriale di Tor Valdaliga Nord.

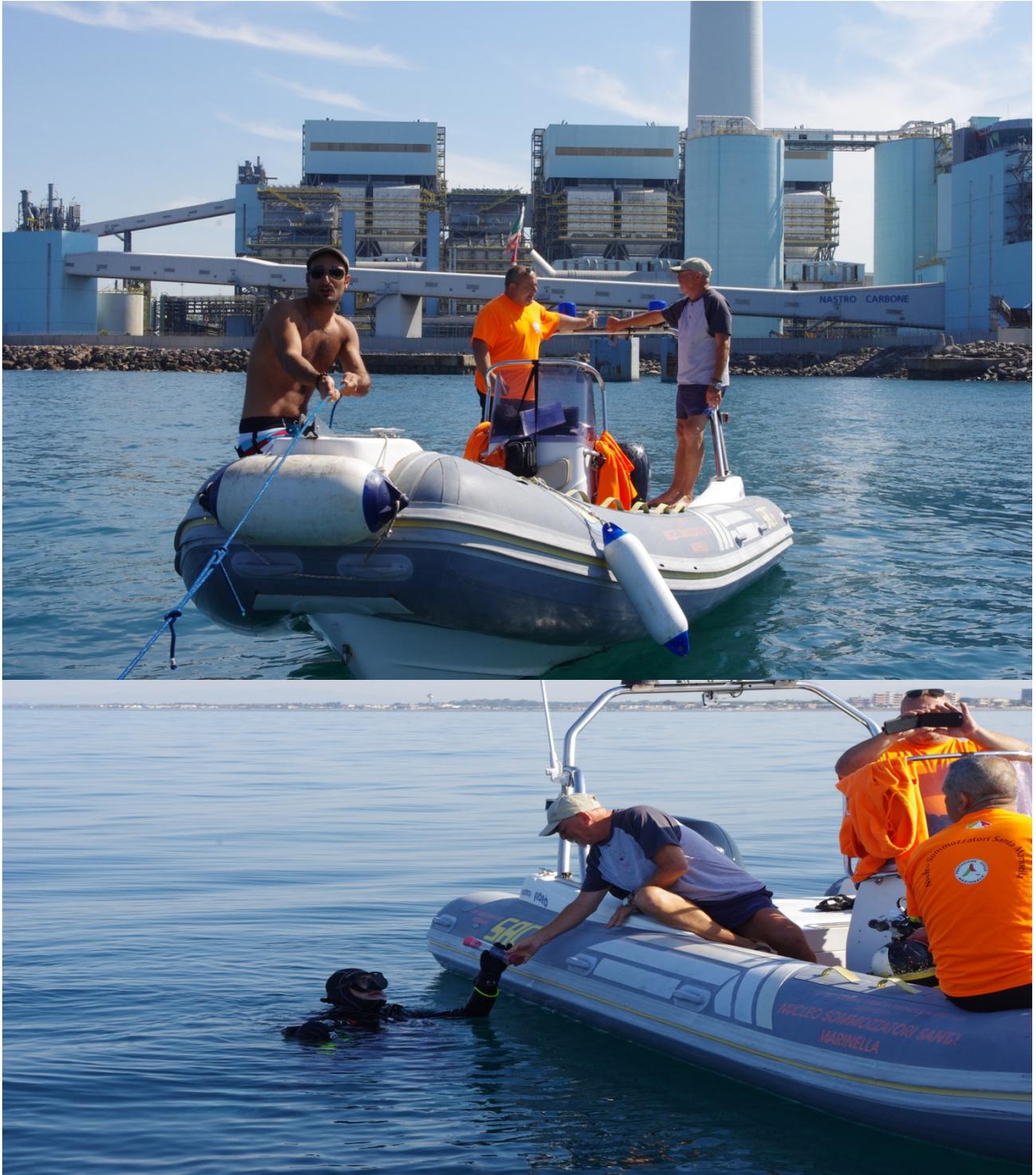
Tabella 2: dati campionamento Luglio 2015

n° Post	Nome Campione	N	E	Orario campionamento	T. esterna	T. acqua superficiale	T. profondità
1	Santa Marinella	042.03.129	011.49.064	11:24	31°C	26,3°C	25°C
2	Centrale	042.07.419	011.45.178	10:40	30°C	27°C	26°C
3	S. Agostino 1	042.08.496	011.44.212	09:22	30°C	27,3°C	25°C
4	S. Agostino 2	042.09.364	011.43.498	10:02	32°C	27°C	24°C
5	Saline	042.12.175	011.42.351	08:40	30°C	26°C	24°C

Preliminare descrizione dei campioni a bordo dell'imbarcazione

Campione 1 (profondità 6,50): campione limpido, granulometria elevata **Campione 2 (profondità 8 m):** campione limpido, granulometria elevata **Campione 3 (profondità 7,20):** Presenza licheni e conchiglie-campione melmoso, acqua torbida **Campione 4 (profondità 8 m):** Presenza conchiglie, vegetazione, crostacei-acqua torbida **Campione 5 (profondità 8,60 m):** Campione melmoso, risospensione sedimenti, acqua torbida

Figure 8-11: Missione 6 Luglio 2015-rappresentanti Nucleo Sommozzatori durante il campionamento





Il 2 Dicembre 2015 è stato effettuato un secondo campionamento dei sedimenti al fine di analizzare Diossine, PCB Diossina Simili, PCB, IPA (Idrocarburi policiclici aromatici). A tal fine è stato deciso di individuare tre stazioni di monitoraggio corrispondenti alle stazioni: Saline, Sant'Agostino 1 e Centrale in quanto quelle potenzialmente maggiormente impattate dalle emissioni della Centrale. La procedura di campionamento dei sedimenti è stata la medesima utilizzata il 6 Luglio, la partenza è stata alle 8 di mattina con mare poco mosso. Alla missione hanno partecipato Collaboratori di ISS, Osservatorio Navale, Lega Navale (che ha messo a disposizione due imbarcazioni) e Nucleo Sommozzatori. Per quanto riguarda gli inquinanti organici si è deciso di non effettuare analisi in colonna d'acqua in quanto i risultati potrebbero essere poco attendibili per questa matrice. In questo caso un'aliquota è stata separata per permettere le analisi di tipo ecotossicologico. I campioni di sedimento sono stati prelevati tramite tubi di materiale neutro attraverso l'uso di sommozzatori in tre diverse sub-aree della stessa stazione. Le tre aliquote di sedimento sono state unite e raccolte in contenitori in vetro e poste al buio al fine di effettuare analisi di PCB, Diossine e Benzo(a) pirene. Anche in questo caso i campioni di sedimento sono stati immediatamente refrigerati.

Figura 12: rappresentanti della lega navale durante il campionamento



Figure 13,14: Fondale nel luogo del prelievo (dicembre 2015)



Dati campioni Dicembre 2015:

Campione 3 (Saline Mare): ore 8,59, meteo (sereno, limpido, brezza da est), sedimento grossolano, T acqua 15°, pH 7.9, Profondità 8,50 metri; granulometria grossolana, colore marrone chiaro, presenza di resti di conchiglie, acqua poco torbida, odore intenso

Campione 2 (S.Agostino 1): ore 9,38 (assenza di brezza), sabbia fine, T acqua 15°, pH 7.8, Profondità 7 metri granulometria grossolana, colore giallo ocra, presenza di resti di conchiglie, acqua limpida

Campione 1 (Centrale): ore 9,58 (assenza di brezza), sedimento abbastanza fine, T acqua 16°, pH 7.6. Profondità 6 metri. granulometria grossolana, colore marrone, presenza di materiale organico e resti di conchiglia, acqua torbida di colore grigiastro

Figure 15,16,17: sedimenti in laboratorio



Il 6 **Giugno 2016** è stato invece effettuato il campionamento nelle saline di Tarquinia. Sono stati prelevati 4 campioni di sedimento superficiale in due aree ubicate a nord (2A e 2B) e due aree ubicate a sud (1A e 1B) come si può vedere in Figura 18 . Per ogni sito sono stati prelevati due sub-campioni con tubi di materiale neutro che sono stati immediatamente mescolati a formare un unico campione necessario per analisi chimiche ed ecotossicologiche. Sono stati anche prelevati campioni di acqua superficiale in tre stazioni (1B,2A, 2B) per le analisi ecotossicologiche. I campioni sono stati immediatamente refrigerati e portati in laboratorio. Alla missione hanno partecipato rappresentanti di ISS e Osservatorio. Per questi campioni sono stati analizzati gli elementi e sono state effettuate analisi ecotossicologiche.

Figura 18: Stazioni di campionamento Saline



Figura 19: Colleghi dell'Osservatorio e ISS alle Saline di Tarquinia



Figura 20: zona nord delle saline di Tarquinia



Figura 21: sedimenti saline



Trasporto in laboratorio

Una volta arrivato in laboratorio il campione è stato etichettato con sigle interne così da poter essere individuato in ogni occasione. Le informazioni minime sono di seguito riportate: – codice unico di identificazione del campione; – localizzazione e profondità del prelievo (numero della stazione); – analisi o test che devono essere eseguiti sul campione; – metodo di conservazione e/o stoccaggio; – data e tempo di prelievo; – note se necessario; – iniziali della persona o persone che hanno contribuito alla collezione del campione. Il campione è messo ad asciugare sotto cappa a temperatura ambiente di circa 20° per circa 5 gg e movimentato ogni giorno. Fatto questo sul campione asciugato viene effettuata la prova granulometrica e presa l'aliquota da portare in analisi; il campione per l'analisi degli elementi viene quindi mineralizzato per la lettura strumentale.

Per quanto riguarda la mineralizzazione per l'analisi degli elementi è stata eseguita la seguente procedura. La mineralizzazione si effettua con forno a microonde Milestone, si effettuano 3 cicli di pulizia attraverso il teflon. I primi due cicli si utilizza HNO₃ e acqua deionizzata in rapporto 1:1, nell'ultimo ciclo si utilizza HNO₃ e HF come attacco durante la mineralizzazione dei campioni. La procedura di mineralizzazione avviene pesando una quantità pari di sedimento a 0,3 grammi di campione con aggiunta di 3mL di HNO₃ e poi il trattamento a microonde viene ripetuto dopo aver eliminato i fumi di ipoazotide ed aver aggiunto una piccola quantità di HF per eliminare la silice. In seguito i campioni vengono portati a volume per la lettura analitica a 50cc in Falcon di polistirene da 50mL.

Analisi Granulometrica

Per quanto riguarda le 5 stazioni campionate nel mese di luglio la maggiore percentuale dei campioni ricade nella classe sabbia tra 200 e 1000 micron; di conseguenza l'abbondanza di sabbie rispetto alle argille certamente rappresenta un fattore che fa diminuire l'adsorbimento di contaminanti nel sedimento. Solamente in due campioni delle saline era presente una minima percentuale sotto ai 63 micron. L'analisi granulometrica consente di raggruppare in diverse classi di grandezza le particelle costituenti il sedimento e di determinare successivamente le percentuali in peso di ciascuna classe riferendole al peso secco del campione iniziale. L'analisi è stata eseguita tramite setacciatura.

Tabella 3: Granulometria dei Campioni di sedimento (luglio 2015)

Campione	Frazione	%
4 -Sant'Agostino 2	2mm	9,5
	1mm	10,2
	0,5mm	58,7
	0,2mm	5,9
	0,125mm	1,03
1 -Santa Marinella	2mm	0,9
	1mm	7,2
	0,5mm	35,1
	0,2mm	23,5
	0,125mm	7,6
	0,063mm	0
3 -Sant.Agostino 1	2mm	18,8
	1mm	8,1
	0,5mm	44,5
	0,2mm	9,6
	0,125mm	1,4
5 -Saline mare	2mm	8,3
	1mm	39,1
	0,5mm	34,09
	0,2mm	1,6
	0,125mm	2,9
2-Centrale	2mm	0,9
	1mm	5,5
	0,5mm	43,07
	0,2mm	25,4
	0,125mm	6,01

Tabella 4: Granulometria Campioni Saline

Campione	Frazione	%
2A	2mm	22,5
	1mm	9,6
	0,5mm	36,1
	0,2mm	18,8
	0,125mm	4,7
	0,063mm	0,8
1 A	2mm	69,2
	1mm	3,5
	0,5mm	3,4
	0,2mm	2,05
	0,125mm	2,05
2B	2mm	35,3

	1mm	7,6
	0,5mm	19,2
	0,2mm	15,7
	0,125mm	6,1
	0.063mm	1,1
1B	2mm	74,5
	1mm	6,3
	0,5mm	3,6
	0,2mm	2,7
	0,125mm	2,5

Metodi analitici

I metodi analitici che sono stati utilizzati per la determinazione dei vari analiti fanno riferimento alle migliori tecniche disponibili a costi sostenibili in conformità con quanto previsto dal Dgls 219/2010. Tali metodi sono tratti da raccolte di metodi standardizzati pubblicati a livello nazionale o a livello internazionale e validati in accordo con la norma UNI/ ISO/ EN 17025. Per la validazione dei dati sono applicate procedure di controllo di qualità adeguate agli scopi, secondo la norma UNI SO/EN 17025.

Inquinanti Organici

Le metodiche analitiche utilizzate sono state: per la determinazione di PCDD/F metodo EPA 1613B 1994, per i PCB metodo EPA 1668C 2010 e per IPA la metodica MI-03. Tutti i metodi applicati prevedono HRGC-HRMS: spettrometria di massa in alta risoluzione $R > 10000$. La metodica analitica per la determinazione delle diossine/furani utilizzata è il metodo US-EPA 1613/94. Il metodo prevede dei criteri di accettabilità dei dati per ogni serie analitica di 20 campioni. Uno di questi criteri è il controllo della taratura con una soluzione a concentrazione che è all'interno della retta di taratura. Ad esito negativo bisogna ripetere la procedura di taratura.

Come previsto dal metodo US-EPA 1613/94 sul campione si procede con l'estrazione con solventi organici. Dopo evaporazione del solvente mediante evaporatore Turbovap2 si procede alla pre-purificazione con acido solforico/gel di silice. Dopo un'ulteriore purificazione su colonne multistrato e colonne con allumina basica si evapora il solvente e si procede alla quantificazione.

Per quanto riguarda in particolare PCDD/F l'analisi si effettua mediante HRGC-HRMS seguendo la metodica US-EPA 1613/94 che prevede l'utilizzo della gascromatografia accoppiata alla spettrometria ad alta risoluzione (> 10.000) utilizzando la tecnica della diluizione isotopica per compensare le eventuali perdite di analita. Per ottimizzare il rapporto di concentrazione di analita e della sostanza marcata ^{13}C (che idealmente dovrebbero essere presenti nel campione nello stesso ordine di grandezza) si aggiunge una quantità di standard vicina a quella presunta. Ciò comporta che anche la taratura viene effettuata nell'intervallo di interesse.

Controlli Qualità Organici:

Tutti i metodi applicati US-EPA 1613/94 (PCDD/F), EPA 1668C 2010 (PCB) e MI-03 (IPA) prevedono all'interno della stessa serie analitica dei controlli di bianco metodo che comprende tutti i materiali (reagenti, solventi, vetreria ecc.) utilizzati. I lotti nuovi di solventi e di reagenti vengono testati per garantire dei bianchi adeguati.

Le rette di taratura sono condotte: la prima nel range previsto dalla norma EPA 1613b a1994, la seconda con le stesse soluzioni diluite 1/10.

Secondo quanto previsto da EPA 1613b 1994 ad ogni serie di campioni (20) vengono analizzati anche un bianco di laboratorio ed un campione drogato definito OPR. Ad ogni serie di campioni iniettati, viene seguita la sequenza di iniezione:

- solvente
- VER (soluzione verifica taratura) “*se negativa si interrompe la sequenza*”
- OPR “*se negativo si invalida la sequenza dei campioni*”
- Bianco laboratorio “*se negativo si invalida la sequenza dei campioni*”
- Campioni (max 20)

Metalli e Metalloidi

Preconcentrazione mediante resina Chelex-100 di elementi in campioni di acqua di mare

Per la determinazione analitica di Al, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Hg, Ho, La, Lu, Mn, Nd, Ni, Pb, Pr, Sm, Tm, U, Y, Yb e Zn è stato necessario estrarre in fase solida (SPE) gli analiti in esame, al fine di eliminare la matrice fortemente salina in grado di interferire con la successiva misura strumentale. Il metodo applicato si basa sulla chelazione di ioni metallici, presenti nella fase disciolta dei campioni, mediante resina Chelex-100 in forma NH_4^+ . I metalli e metalloidi trattenuti dalla resina sono stati in seguito eluiti per mezzo di una soluzione di HNO_3 .

A tal fine sono state preparate alcune colonne SPE impaccate con 1,5 g di Chelex-100 mediante la tecnica dello “slurry”. Prima del successivo impiego, ciascuna colonna è stata lavata in successione con 20 ml di acqua demineralizzata, 10 ml di NaOH 1 M e 10 ml di ammonio acetato 1M a pH 6. Successivamente sono stati eluiti, attraverso una colonna Chelex-100 alla velocità di 1 ml/min, 100 ml di campione additivato preliminarmente con 1 ml di ammonio acetato a pH 6. Al termine dell’eluizione la colonna è stata lavata con 10 ml di acqua demineralizzata. Gli elementi adsorbiti per complessazione dalla Chelex-100 sono stati infine desorbiti con 5 ml di HNO_3 2M eluiti alla velocità di 1 ml/min.

Determinazioni strumentali degli elementi in esame

La determinazione della concentrazione di As nei campioni di acqua di mare sono state effettuate mediante voltammetria di stripping catodico utilizzando un voltmetro Metrohm 884 Professional VA.

Tutte le altre determinazioni analitiche di elementi in campioni di sedimento e negli estratti di acqua di mare, incluse le misure dei rapporti isotopici del Pb, sono state effettuate mediante uno spettrometro di massa con sorgente a plasma induttivo Perkin-Elmer NexIon 300D accoppiato ad un autocampionatore per liquidi ESI SC2-DX utilizzando iridio come standard interno.

Sia l’ottimizzazione delle condizioni strumentali che la determinazione delle prestazioni analitiche dei metodi applicati sono state effettuate esaminando materiali certificati o soluzioni a composizione nota opportunamente preparate in laboratorio.

Sedimenti Risultati

Per quanto riguarda i sedimenti sono stati analizzati Metalli e Metalloidi, Diossine e Furani, PCB diossina simili, PCB totali e Idrocarburi Policiclici Aromatici.

Metalli e Metalloidi

Per quanto riguarda gli elementi i valori sono stati confrontati con gli SQA (standard di qualità ambientali) individuati dal Dgls 172/2015 ed anche, in assenza di tali valori, con i TEL (threshold effect level) del NOAA Statunitense che concettualmente possono essere considerati dei valori protettivi per gli ecosistemi acquatici, al di sotto del TEL infatti generalmente la probabilità di effetti ecotossicologici per organismi bentonici è molto bassa.

Le stazioni di campionamento considerate sono in tutto 9: **Santa Marinella, Centrale, Sant'Agostino 1, Sant'Agostino 2, Saline Mare, Saline 1A (Sud), Saline 1B (Sud), Saline 2A (Nord), Saline 2B (Nord).**

Come si può vedere nella tabella 5 in tutte le stazioni considerate sono stati rilevati dei superamenti degli SQA (standard di qualità ambientali) individuati dalla normativa vigente. Tali superamenti non sono elevati, ma generalmente lievi o medi, però indicano un grado di contaminazione chimica diffuso nell'area oggetto di studio.

In particolare il Cromo supera l'SQA in 7 stazioni su 9 (Figura 23), l'Arsenico supera l'SQA in 6 stazioni su 9 (Figura 22), il Piombo lo supera in 4 stazioni su 9 (Figura 24). Il Mercurio supera l'SQA in 2 stazioni: Saline/mare e Saline 2B (area a nord delle saline). Per quanto riguarda le altre sostanze per le quali non esistono valori normativi nazionali il Bario eccede il TEL (threshold effect level) in 8 stazioni su 9, il Rame in una stazione su 9 ed il Nichel in una stazione (Saline 1B sud) dove il valore supera però di quasi 10 volte il TEL. Il Cadmio e lo Zinco non superano mai i limiti normativi o criteri di qualità in nessuna stazione.

La stazione marino-costiera che ha il maggior numero di parametri (cromo,arsenico, piombo, mercurio, bario) che superano il criterio di qualità è quella denominata "Saline/Mare" che si trova davanti alle Saline di Tarquinia e a sud della Foce del Fiume Marta.

Nelle Saline la stazione che ha un numero elevato di parametri eccedenti è la stazione all'interno denominata 1B, che è ubicata a sud-est.

Le stazioni di campionamento marino-costiere, compresa la stazione di fronte alla Centrale, hanno tutte in comune superamenti di Cromo, Arsenico e Bario. Solamente la stazione marina di fronte alle Saline ha eccedenze anche di altri parametri (Piombo, Mercurio).

Per quanto riguarda la stazione di fronte alla Centrale sono stati effettuati due campionamenti (Luglio e Dicembre) ed è interessante notare come il campione prelevato nel mese di Dicembre mostri valori di concentrazione di tutti gli elementi estremamente ridotti rispetto a tutti gli altri campionamenti; tale risultato dimostra come la variabilità dei sedimenti superficiali campionati può essere abbastanza elevata in quell'area, tuttavia poiché il dato di questo campionamento è estremamente diverso si ritiene opportuno non mediarlo con quello rilevato nel campionamento di Luglio. La stazione saline 1/A ubicata a sud ed adiacente all'area marina è quella con il minor numero di superamenti.

Per quanto riguarda il Cromo i superamenti sono elevati soprattutto nella stazione di Sant'Agostino 1 (138 mg/kg), mentre nelle altre stazioni le eccedenze non superano comunque il doppio del valore di riferimento. Per l'Arsenico l'ampiezza del superamento è maggiore nella stazione di Sant'Agostino 2 e Saline/mare, mentre gli altri superamenti rilevati risultano di lieve entità. Il Nichel ha sempre un valore basso in tutte le stazioni tranne che in una stazione delle Saline (Saline 1B) in cui il valore è di 135 mg/kg. I superamenti del Piombo sono tutti presenti nelle stazioni delle Saline (3 su 4) e nella stazione Saline Mare. Il valore più alto di Mercurio si ritrova nella parte nord delle Saline (Saline 2B) con un valore di 0,9 mg/kg che è comunque in linea con gli studi effettuati dall'Università della Tuscia nell'area. Per quanto riguarda gli altri parametri è interessante notare come nella stazione Saline 1B (a sud) ci sia il più alto valore di Rame rilevato (227 mg/kg s.s.), mentre i valori più elevati di Bario si riscontrano nelle stazioni di Sant'Agostino 2 e Saline/Mare.

Tabella 5: Valori degli elementi nei sedimenti delle stazioni indagate

Mg/kg s.s.	S.M.	Centrale	S.Ag 1	S. Ag. 2	Saline/mare	Sal. 1A	Sal. 1B	Sal. 2A	Sal. 2B	Centrale Bis****	Limiti Normativi
Campione	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Cromo	72	78	138	81	88	28	62	70	31	10	50
Nichel	<1	<1	<1	<1	<1	9	135	<1	<1	<1	15*- 42,8**
Arsenico	16	20	22	94	30	9	9	14	6	2	12
Zinco	29	67	70	24	84	32	54	73	46	<1	124*
Piombo	12	14	19	18	36	33	41	37	28	4	30
Mercurio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	<0,1	0,2	0,9	<0,1	0,3
Argento	0,2	<0,1	0,2	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	730*
Cadmio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,3
Selenio	2,3	2,5	4,3	3,5	2,8	1,2	1,7	0,9	0,7	0,2	n.d.
Rame	5	8	12	5	23	10	227	22	19	<1	40- 52****
Bario	380	340	370	430	540	130	180	160	190	110	130*

S.M.= Santa Marinella; S.Ag 1= Sant'Agostino 1, S.Ag 2= Sant'Agostino 2; <: LOQ (limite di Quantificazione)

* TEL (threshold effect level) NOAA (National Oceanic Atmospheric Administration-USA)

** PEL (probable effect level NOAA)

*** Campionamento dicembre 2015

**** Decreto Dragaggi 173/2016 (Valori L1-L2)

Figura 22: Arsenico sedimenti e limite normativo nelle diverse stazioni

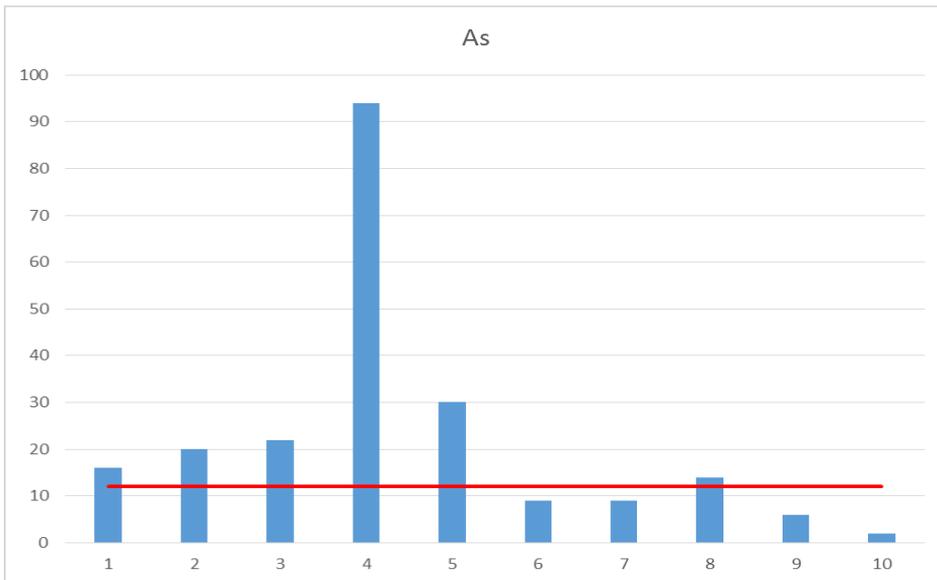


Figura 23: Cromo sedimenti e limite normativo nelle diverse stazioni

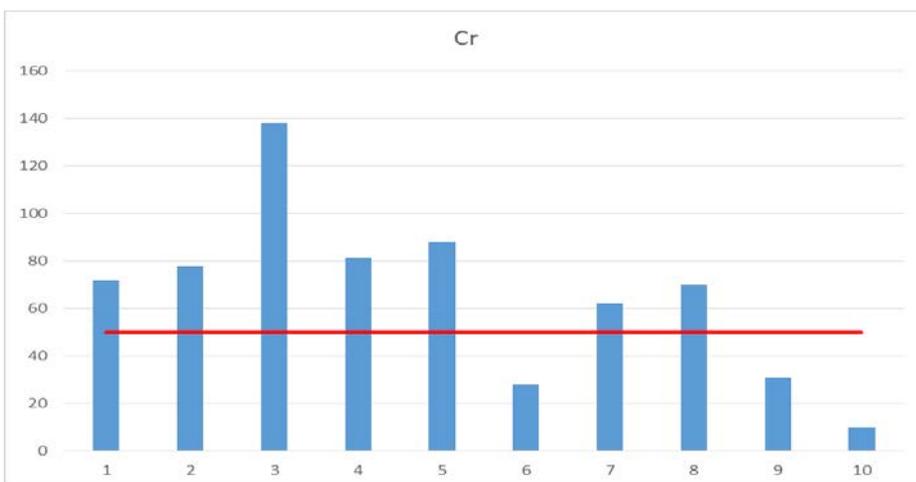
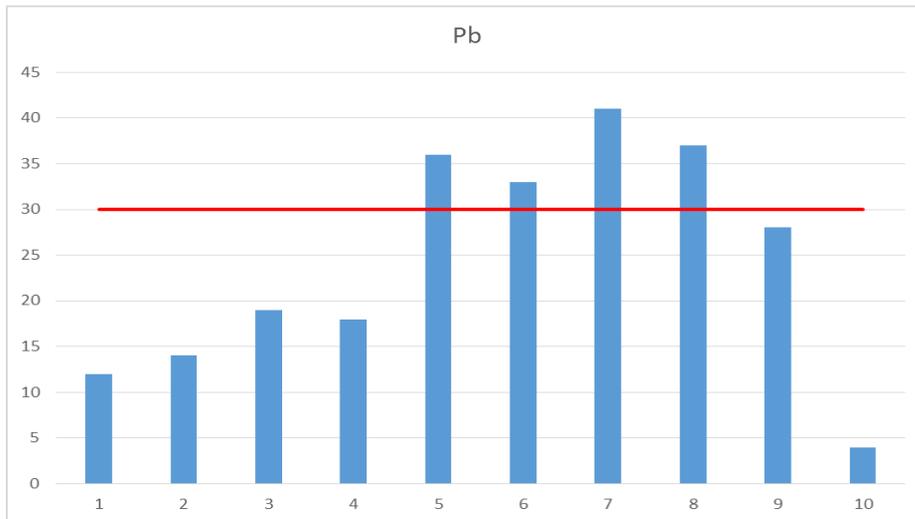


Figura 24: piombo sedimenti e limite normativo nelle diverse stazioni



Per quanto riguarda la distribuzione dei tre elementi considerati nelle diverse stazioni si può notare come la maggiore concentrazione di **Piombo** sia presente prevalentemente nelle saline (6,7,8) ed anche nell'area di mare antistante alle saline (5), quindi nella parte a nord dell'area di campionamento rispetto alla Centrale di Torrevaldaliga. Il **Cromo** al contrario è prevalente invece nelle stazioni dell'area marino-costiera rispetto a quelle delle Saline dove però in due casi supera lo standard di qualità ambientale. L'**Arsenico** è prevalente nelle stazioni marino-costiere e raggiunge un picco elevato nella stazione più a Nord di Sant'Agostino.

Organici (Diossine/Furani, PCB, IPA)

Per quanto riguarda le Diossine ed i Furani (tabella 6) tutti e tre i campioni analizzati (Campionamento Dicembre 2015) hanno valori di concentrazione al di sotto dei limiti di quantificazione delle metodiche analitiche (Tabella 10). Il Dgls 172/2015 definisce un valore limite (SQA) che è dato dalla sommatoria di PCDD/PCDF e PCB Diossina Simili in quanto queste sostanze agiscono sullo stesso recettore cellulare, il limite è pari a 2 ng/kg s.s. T.E.

Come si può notare sommando i valori di concentrazione dei PCB diossine simili rilevati nelle tre stazioni (tabella 7) con quelli delle diossine e dei furani il valore complessivo risulta ampiamente inferiore al valore dell'SQA. Per definire tale valore tutti i valori di concentrazione dei diversi congeneri sono stati moltiplicati per i Fattori di Tossicità Equivalenti previsti dall' EPA e OMS ed inclusi nel Dgls 172/2015. Per quanto riguarda i diversi congeneri di PCB diossina simili il PCB 118 risulta quello più rilevato nelle tre stazioni di monitoraggio.

Per quanto riguarda i PCB totali, lo standard di qualità ambientale (dato dalla sommatoria di una serie di congeneri) del Dgls 172/2015 è pari a 8 µg/kg s.s. Come si può notare anche per quanto riguarda i PCB totali (Tabella 8) la sommatoria risulta comunque sempre inferiore in tutte e tre le stazioni anche considerando, in senso conservativo, tutti i congeneri (Tabella 9) La stazione con maggiore concentrazione di PCB totali è risultata quella marino-costiera di fronte alle Saline. I valori dei PCB totali sono in linea con altri valori rilevati da Ispra in aree marino-costiere limitrofe come quelle di Montalto di Castro, Sabaudia, Torvaianica, Terracina e Gaeta.

Per quanto riguarda gli IPA generalmente i valori (tabella 10) risultano conformi agli SQA ed ai criteri TEL tranne che per la stazione marino-costiera di fronte alla Centrale dove è stato rilevato un superamento dell'SQA per il Naftalene e superamenti dei criteri TEL per Acenaftene, Acenaftilene e Fluorene.

Tabella 6: Risultati Diossine e Furani

	Centrale	S.Agostino 2	Saline mare
	ng/kg SS	ng/kg SS	ng/kg SS
2,3,7,8 - TCDD	< 0,1	< 0,1	< 0,1
1,2,3,7,8 - PCDD	< 0,5	< 0,5	< 0,5
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	< 0,5	< 0,5	< 0,5
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	< 0,5	< 0,5	< 0,5
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	< 0,5	< 0,5	< 0,5
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	< 0,5	< 0,5	< 0,5
OCDD	< 1	< 1	< 1
2,3,7,8 - TCDF	< 0,1	< 0,1	< 0,1
1,2,3,7,8 - PCDF	< 0,5	< 0,5	< 0,5
2,3,4,7,8 - PCDF	< 0,5	< 0,5	< 0,5
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	< 0,5	< 0,5	< 0,5
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	< 0,5	< 0,5	< 0,5
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	< 0,5	< 0,5	< 0,5
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	< 0,5	< 0,5	< 0,5
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	< 0,5	< 0,5	< 0,5
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	< 0,5	< 0,5	< 0,5
OCDF	<1	<1	<1
	ng I-TEQ/kg SS		
Tossicità equivalente secondo I-TEQ	0,50 ± 0,20		

Fattori di tossicità equivalenti (EPA, 1989-Dgls 172/2015)

Tabella 7: PCB Diossina Simili

	Centrale	S.-Agostino 2	Saline-Mare
PCB DL	ng/kg SS	ng/kg SS	ng/kg SS
77 -CB	< 2	< 2	9,1
81 -CB	< 1	< 1	< 1
105-CB	16,5	5,5	53,7
114-CB	< 1	< 1	1,5
118-CB	75,2	51,7	110
123-CB	< 1	< 1	5,1
126-CB	< 1	< 1	< 1
156-CB	< 15	< 15	< 15
157-CB	< 5	< 5	< 5
167-CB	< 5	< 5	7,8
169-CB	< 1	< 1	< 1
189-CB	< 5	< 5	< 5
Somma *PCB DL T.E. ng/WHO TEQ/kg ss	0,134 T.E.	0,133 T.E.	0,137 T.E.

* Fattori di tossicità equivalenti (WHO, 2005-Dgls 172/2015)

Incertezza estesa: $\pm 0,040$

Tabella 8: PCB - altri congeneri

	Centrale	S. Agostino 2	Saline mare
	ng/kg SS	ng/kg SS	ng/kg SS
28 -CB	14	17	500
52 -CB	68	46	150
101-CB	140	140	240
138-CB	100	110	220
153-CB	140	140	410
180-CB	69	63	300
18 -CB	43	32	38
31 -CB	14	23	440
33 -CB	< 10	< 10	210
49 -CB	< 10	< 10	28
66 -CB	< 10	< 10	77
70 -CB	< 10	< 10	30
74 -CB	< 10	12	< 10
91 -CB	10	14	37
95 -CB	84	91	15
99 -CB	< 5	86	51
110-CB	31	27	30
128-CB	< 10	10	23
141-CB	23	110	< 10
146-CB	30	97	32
149-CB	22	24	40
151-CB	30	26	66
170-CB	22	11	85
174-CB	< 10	18	< 10
177-CB	25	< 5	< 5
183-CB	< 5	5	27
187-CB	11	8	66
194-CB	< 10	< 10	< 10
196-CB	< 10	< 10	< 10
203-CB	< 10	< 10	< 10
PCB TOTALI	1006,2	1199,2	3257,5

Tabella 9: PCB totali

	Centrale	S. Agostino 2	Saline mare
	$\mu\text{g}/\text{kg SS}$	$\mu\text{g}/\text{kg SS}$	$\mu\text{g}/\text{kg SS}$
MonoCB totali	1,7	0,1	< 0,1
DiCB totali	2	1	0,9
TriCB totali	0,1	0,1	1,7
TetraCB totali	0,3	0,3	0,7
PentaCB totali	0,5	0,4	1,3
EsaCB totali	0,6	0,6	1,3
EptaCB totali	0,3	0,3	0,5
OctaCB totali	< 0,1	< 0,1	< 0,1
NonaCB totali	< 0,1	< 0,1	< 0,1
DecaCB totali	< 0,1	< 0,1	< 0,1

	$\mu\text{g} / \text{kg SS}$	$\mu\text{g} / \text{kg SS}$	$\mu\text{g} / \text{kg SS}$
Somma mono-deca PCB	5,7 \pm 2,0	2,9 \pm 1,0	6,5 \pm 2,3

Tabella 10: IPA

IPA (Idroc. Policicl. Aromatici)	Centrale	S.Agostino 2	Saline-Mare	Criteri di qualità
	mg/kg SS	mg/kg SS	mg/kg SS	
Acenaftene	0,014	0,003	0,002	0,0067*
Acenaftilene	0,006	0,002	0,002	0,0057*
Antracene	0,011	0,003	0,002	0,024
Benzo[a]Antracene	0,004	0,001	< 0,001	0,074*
Benzo[b]Fluorantene	0,004	0,001	< 0,001	0,04
Benzo[j]Fluorantene	0,002	< 0,001	< 0,001	n.d.
Benzo[k]Fluorantene	0,003	< 0,001	< 0,001	0,02
Benzo[g,h,i]Perilene	0,002	0,001	< 0,001	0,055
Benzo[a]Pirene (Benzo[def]crisene)	0,003	< 0,001	< 0,001	0,03
Benzo[e]Pirene	0,003	0,001	< 0,001	n.d.
Crisene	0,004	< 0,001	< 0,001	0,108*
Dibenzo[a,h]Antracene	0,001	0,003	< 0,001	0,006*
Dibenzo[a,e]Pirene	0,001	0,001	< 0,001	n.d.
Dibenzo[a,h]Pirene	< 0,001	< 0,001	< 0,001	n.d.
Dibenzo[a,i]Pirene	< 0,001	0,001	< 0,001	n.d.
Dibenzo[a,l]Pirene	0,004	0,002	< 0,001	n.d.
Fenantrene	0,012	0,006	0,01	0,086*
Fluorantene	0,012	0,002	0,001	0,110
Fluorene	0,028	0,008	0,002	0,021*
Indeno[1,2,3-cd]Pirene	0,001	0,002	< 0,001	0,070
Naftalene	0,053	< 0,01	0,015	0,035
Pirene	0,007	0,001	< 0,001	0,153*

*: valori TEL (threshold effect level) stabiliti dal NOAA (National oceanic and atmospheric administration-2008). Al di sotto dei TEL vi è una bassa probabilità che vi siano effetti di ecotossicità.

Colonna Acqua Risultati

Per quanto riguarda la colonna d'acqua (tabella 11) le sostanze chimiche rilevate non eccedono gli standard di qualità ambientali e i criteri di ecotossicità cronica definiti dal NOAA Statunitense. L'unico parametro per il quale vi è una presenza in tutte le stazioni, sia nei campioni superficiali che profondi superiore alla PNEC (Predicted No Effect Concentration) che è in corso di derivazione da parte della Commissione Europea è l'Uranio che ha un range costante tra i 5 e i 7 µg/l sia negli strati superficiali che profondi. E' però necessario notare che i criteri cronici per l'ambiente marino stabiliti dal NOAA danno per questa sostanza un valore di 100 µg/l e quindi superiore ai valori riscontrati. Anche per il Ferro sono stati rilevati superamenti in tutti i campioni di acqua, tuttavia è necessario anche valutare i background naturali dell'area per questo parametro.

Per quanto riguarda il parametro Mercurio è necessario rilevare che con la nuova legislazione (DGIs 172/2015) in recepimento della Direttiva 2013/39/UE lo standard di qualità ambientale è sul biota e che quindi il valore rilevato di 0,02 nel campione superficiale di Sant'Agostino 2, se rapportato all'SQA biota, sarebbe un valore elevato, tuttavia esso risulta inferiore alla Massima Concentrazione Ammissibile.

Tabella 11-Elementi Colonna Acqua (disciolto)

Parametri µg/l	Santa Marinella S	Santa Marinella P	Centrale S	Centrale P	S. Ag 1 S	S. Ag 1 P	S. Ag 2 S	S. Ag 2 P	Saline mare S	Saline mare P	Limiti
Ferro	290	320	320	340	570	400	390	400	400	410	50**
Alluminio	12	12	11	9	13	23	24	21	20	20	n.d.
Cobalto	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	1**
Manganese	1	1	1	1	7	2	1	1	2	1	100**
Zinco	8	9	6	7	15	7	7	5	14	12	81**
Uranio	5	6	6	6	7	5	6	6	7	6	0,5*; 100**
Rame	1	1	<1	<1	1	<1	1	<1	2	<1	3,1**
Piombo	0,2	0,1	0,2	<0,1	<0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	<0,1	1,3
Cromo	0,2	0,1	0,1	>0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	4
Cadmio	0,05	0,04	0,03	0,03	0,01	0,03	0,05	0,04	0,03	0,04	0,2
Mercurio	<0,01	>0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,07*** MAC
Nichel	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	8,6
Arsenico	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	5

*PNEC (predicted no effect concentration) Draft UE

** Chronic risk (marine aquatic life protection) NOAA-(PNEC RAR UE rame e zinco associati a parametri chimico-fisici e quindi non sono applicabili).

*** Massima Concentrazione Ammissibile-Direttiva 2013/39/UE-SQA cronico è su biota (20 µg/kg)

< Minore di LOQ (Limite di quantificazione)

Altri elementi (Vedi Appendice)

Nell'ambito dello studio sono stati analizzati altri elementi non previsti dalla Convenzione, tali valori sono riportati in appendice, essi potrebbero costituire un patrimonio di conoscenze ambientali dell'area importanti e necessari per avviare ulteriori studi di approfondimento sulla contaminazione dell'area ed anche per rilevare eventuali fonti di inquinamento.

Analisi Ecotossicologiche

Introduzione

Al fine di ottenere maggiori informazioni sulla qualità complessiva dei sedimenti, per alcuni campioni sono stati effettuati saggi ecotossicologici.

Gli effetti ecotossicologici sono stati valutati attraverso l'esecuzione di saggi su due specie di crostacei, *Artemia salina* e *Tigriopus fulvus*, e un' alga *Phaeodactylum tricurnutum*.

La scelta dei due saggi è stata anche motivata dal fatto che a queste specie si fa riferimento in diverse normative del settore, inoltre questi test sono stati inseriti tra quelli d'obbligo da impiegare per la valutazione di idoneità dei prodotti assorbenti e disperdenti da impiegare in mare per la bonifica dalla contaminazione da idrocarburi petroliferi (Decreto Ministeriale 25 febbraio 2011 - all. 4).

Sono stati analizzati 7 campioni di sedimento e tre campioni di acqua di mare (tab. 12), ubicati lungo il tratto di litorale marino-costiero a distanze variabili dalla costa e all'interno delle saline di Tarquinia, prelevati in due differenti campagne di campionamento.

Tabella 12: Elenco campioni prelevati durante due campagne di campionamento

I-Dicembre 2015	
Campioni	Sigla
Sedimento Centrale	C1
Sedimento S.Agostino 1	C2
Sedimento Saline/Mare	C3
II-Giugno 2016	
Campioni	Sigla
Sedimento Saline sud	S1A
Sedimento Saline sud	S2A
Sedimento Saline nord	S1B
Sedimento Saline nord	S2B
Acqua superficiale Saline	W1A
Acqua superficiale Saline	W2A
Acqua superficiale Saline	W1B

I saggi con *A. franciscana* e *T. fulvus* sono stati eseguiti per i campioni prelevati durante la prima campagna, il saggio algale con *P. tricurnutum* è stato utilizzato per valutare la tossicità nelle saline di Tarquinia.

Materiale e metodi

L'esecuzione dei saggi è stata effettuata sull'elutriato dei sedimenti e sull'acqua di mare superficiale. Gli elutriati sono stati ottenuti aggiungendo acqua demineralizzata al sedimento in rapporto 4:1 (ml : mg peso secco), posti in agitazione su piastra rotante alla velocità di 300 rpm per 24 ore. Il surnatante è stato filtrato, infine, su membrane di 0,45 μm .

Saggio con Artemia Franciscana

Artemia sp. è un crostaceo appartenente all'ordine degli Anostraci (famiglia: Artemiidae) è un organismo in grado di tollerare ampie variazioni di salinità, con la possibilità di colonizzare sia ambienti salmastri che a salinità molto elevata, risultando, pertanto, una delle specie marine più eurialine. Le uova, o cisti, prodotte dalle femmine partenogenetiche, danno origine soltanto a individui femmine. Una volta schiuso, il nauplio diventa adulto, attraverso 15 mute, che si hanno in 8 giorni circa. Il saggio è stato condotto seguendo le linee guida del Manuale APAT-IRSA – Metodi Ecotossicologici 8060. *Metodo di valutazione della tossicità acuta con Artemia spp.*

Il saggio prevede l'esposizione di nauplii al II-III stadio larvale per 24 ore (fig.25), al buio e in condizioni controllate di temperatura per la determinazione della tossicità acuta espressa come EC50 o percentuale di mortalità.

Per la conduzione del saggio sono state utilizzate uova durature distribuite dalla Microbiotest e fatte schiudere 30 ore prima dell'inizio del test in acqua di mare artificiale (ASPM). I nauplii al II-III stadio larvale sono stati posti in piastre a 24 pozzetti e incubati al buio in condizioni controllate di temperatura. Al termine del periodo di incubazione sono stati conteggiati allo stereo-microscopio il numero degli organismi vivi per ciascuna replica procedendo, quindi, al calcolo della percentuale di mortalità.



a



b

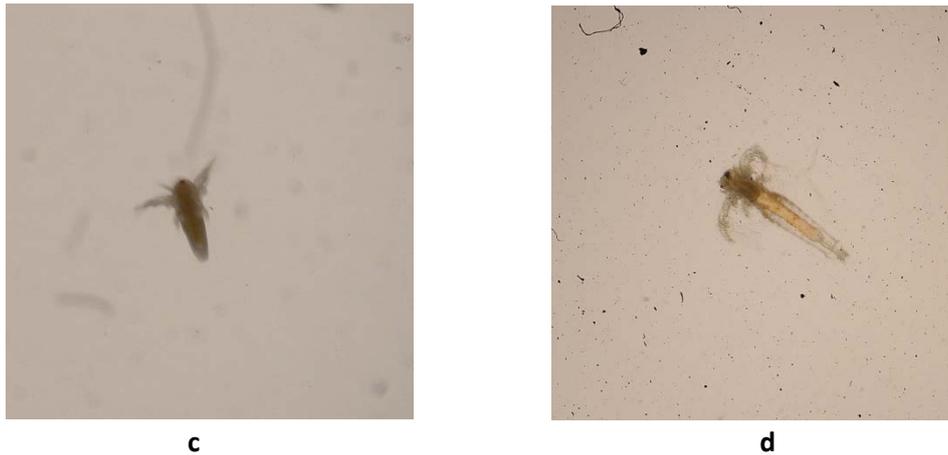


Figura 25 Nauplio di *Artemia franciscana* al momento della schiusa; b-c) nauplii al II-III stadio larvale idonei per il test; d) Nauplio alla fine del test.

La procedura di controllo qualità ha previsto, parallelamente alle analisi sui campioni ambientali, l'esecuzione di un controllo negativo, rappresentato da acqua di mare artificiale, e di un controllo positivo, rappresentato da una sostanza tossica ad effetto noto, il bicromato di potassio ($K_2Cr_2O_7$), quest'ultimo per valutare l'idoneità e la qualità del materiale biologico impiegato nei saggi sui campioni, in termini di sensibilità delle larve (la EC50 a 24 ore calcolata, deve rientrare nei criteri di validazione del metodo 8060 del Manuale APAT IRSA-CNR 29/2003).

Saggio con Tigriopus fulvus

Tigriopus fulvus è un crostaceo marino, copepode arpacicoide autoctono, meiobentonico, eurialino ed euritermo, facilmente riconoscibile, di piccole dimensioni (lunghezza 0,7-0,8 mm), con sessi separati e dimorfismo sessuale. Il suo habitat è individuato principalmente nel piano sopralitorale delle coste rocciose del Mediterraneo, il suo sviluppo avviene attraverso sei stadi naupliari e cinque stadi di copepodite.

Il test acuto con *Tigriopus fulvus* è un metodo standardizzato e riconosciuto nel 2014 dalla UNICHIM n. 2396: "Qualità dell'acqua – Determinazione della tossicità letale a 24h, 48h e 96h di esposizione con naupli di *Tigriopus fulvus* (Crustacea: Copepoda)".

Il principio del test prevede l'esposizione di nauplii di *T. fulvus* per 96 ore al campione da saggiare, al termine del quale viene valutata la tossicità acuta sulla stima della percentuale dei nauplii sopravvissuti. Gli organismi utilizzati provengono da una coltura massiva mantenuta in laboratorio in acqua di mare artificiale (Instant Ocean®) filtrata e avente salinità 38‰. La coltura è allestita in fiasche con tappo ventilato munito di membrana 0.22 μ m, mantenute in condizioni controllate di temperatura (20 \pm 1 °C) con fotoperiodo 16h:8h luce: buio ed alimentati con un formulato liofilizzato per acquariologia (TetraMarin®).

Per ottenere nauplii sincronizzati di 24-48 ore (fig. 26), necessari per l'esecuzione del saggio, circa 200 femmine con sacchi ovigeri sono state selezionate e isolate dalla coltura massiva ed alimentate con quantità note di due differenti alghe in rapporto 1:2 (*Tetraselmis suecica* e *Isochrysis galbana*) alle concentrazioni corrispondenti di 1.5 x 10⁸ e 3.0 x 10⁸ cellule/L (fig.5).

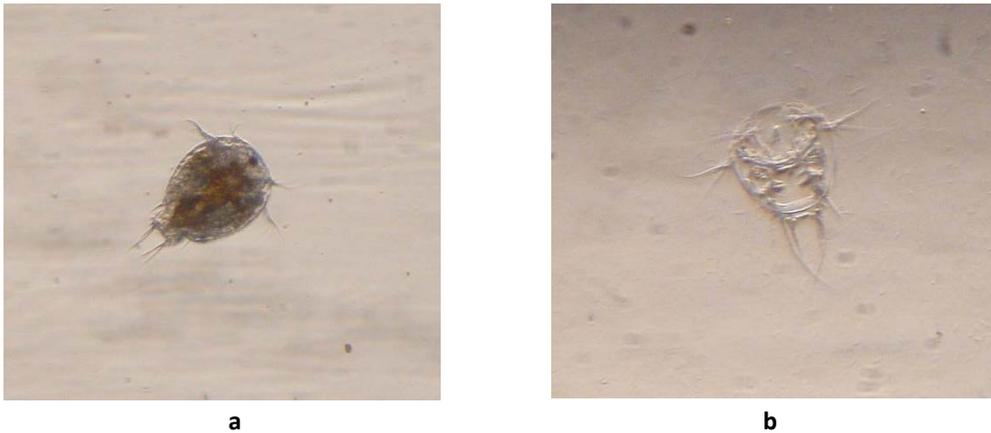


Figura 26. Nauplio di *Tigriopus fulvus* da una coltura sincronizzata di 24-48h idoneo per il saggio (a); muta rilasciata durante l'accrescimento del nauplio (b).

I nauplii così ottenuti sono stati posti in piastre multipozzetto a 12 posti con fondo piatto (10 nauplii per pozzetto), incubati in un armadio termostato alla temperatura di 20 ± 1 °C e illuminazione di 1000 lux con fotoperiodo di 16h:8h luce: buio, senza alimentazione per 96 ore (fig. 6). Per ogni campione sono state allestite tre repliche esponendo un totale di 90 nauplii per campione, il conteggio degli organismi morti è stato effettuato ogni 24 ore, gli organismi sono considerati morti quando dopo un'osservazione di 20 secondi e stimolazione con la luce, questi non sono in grado di compiere movimenti con nessuna delle appendici esterne.

Parallelamente alle analisi sui campioni ambientali, è stato condotto un controllo negativo, rappresentato da acqua di mare artificiale, e un controllo positivo, rappresentato da una sostanza tossica ad effetto noto, il cloruro di rame (CuCl_2), quest'ultimo per valutare l'idoneità e la qualità del materiale biologico impiegato nei saggi sui campioni, in termini di sensibilità dei nauplii.

Saggio con Phaeodactylum tricornutum

Phaeodactylum tricornutum è un'alga marina planctonica appartenente al *Phylum Bacillariophyta*, ed è una diatomea ampiamente diffusa sia nelle acque costiere che estuarine. È un organismo sensibile all'esposizione di IPA e Metalli (*Morelli et al*; *Wei et al*)

La procedura di riferimento per il saggio di crescita con *P. tricornutum* è la norma ISO 10253/2006. Il saggio si basa sulla misurazione della densità ottica (OD) alla lunghezza d'onda di 670 nm, di una sospensione algale iniziale di 10^4 cellulare per mL di campione. L'inoculo delle alghe utilizzato per l'esecuzione del test viene prelevato da una pre-cultura, in fase di crescita esponenziale, preparata 3 giorni prima dell'inizio della prova e mantenuta alla temperatura costante di 20 ± 2 °C e a 10000 lux di illuminazione laterale. Il saggio viene condotto in tre repliche per ciascun campione di elutriato da saggiare e un inoculo di cellule algali. Tutte le repliche sono poi incubate in condizioni di luce e temperatura controllate per 72h in una cella termostatica a 20 ± 2 °C a 10000 lux; sono state effettuate letture allo spettrofotometro ogni 24h per la misura dell'OD e la stima del tasso di crescita algale (fig. 27). L'effetto tossico del campione viene calcolato come diminuzione di crescita, o del tasso di crescita, rispetto alle colture di controllo cresciute in condizioni identiche.



Figura 27. Spettrofotometro utilizzato per la lettura della densità ottica algale in cuvette da 10cm.

Risultati

I sedimenti prelevati a mare durante la campagna di campionamenti di Dicembre 2015 non hanno mostrato effetti tossici rilevanti, tuttavia, come si può osservare dai risultati riportati nelle tabelle 13 e 14, il crostaceo *Artemia franciscana* si è mostrato più sensibile rispetto a *Tigriopus fulvus*, in particolare per il campione C1 (Centrale) si è registrata una debole tossicità pari al 5,56%.

Tabella 13. Risultati del saggio con *Tigriopus fulvus* espressi come percentuali di mortalità.

<i>T. fulvus</i>	A	B (repliche)	C	media morti	dev. st.	% mortalità
C1	0	0	0	0,00	0,00	0,00
C2	0	0	0	0,00	0,00	0,00
C3	0	0	0	0,00	0,00	0,00

Tabella 14. Risultati del saggio con *Artemia franciscana* espressi come percentuali di mortalità.

<i>A. franciscana</i>	A	B (repliche)	C	media morti	dev. st.	% mortalità
C1	1	2	2	1,67	0,58	5,56
C2	1	1	1	1	0,00	3,33
C3	1	1	1	1	0,00	3,33

L'ecotossicità dei campioni prelevati nel corso della seconda campagna di campionamento nelle saline è stata valutata attraverso l'esecuzione del saggio algale che ha mostrato risposte più significative rispetto ai saggi con i crostacei. Sono state calcolate le concentrazioni algali relative ai tre giorni del test per gli elutriati (tab. 15) e per l'acqua superficiale (tab. 16). Si può evincere, già dalle curve di crescita (figg. 28 e 29), che il campione di sedimento 1B presenta valori al di sotto del controllo, così come il campione corrispondente di acqua superficiale 1Bw.

Tabella 15. Concentrazioni algali di *Phaeodactylum tricornutum* misurate per gli elutriati di sedimento delle saline di Tarquinia

giorni	concentrazioni algali ($\log n \cdot x 10^3 / mL$)				
	controllo	1A	1B	2A	2B
1	1,43	1,95	1,12	2,05	1,73
2	2,47	2,53	2,07	2,75	2,48
3	3,01	3,03	2,55	3,01	3,03

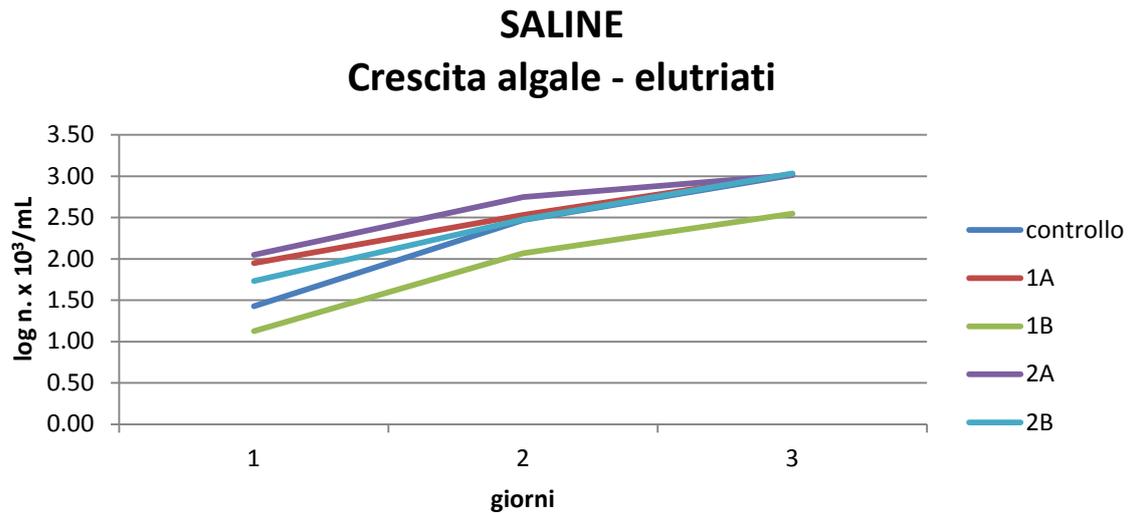


Figura 28. Andamento di crescita algale misurato per gli elutriati di sedimento delle saline di Tarquinia

Tabella 16. Concentrazioni algali di *Phaeodactylum tricornutum* misurate per l'acqua superficiale delle saline di Tarquinia.

giorni	concentrazioni algali ($\log n \cdot x 10^3 / mL$)			
	controllo	2Aw	1Bw	2Bw
1	1,43	2,07	1,34	2,06
2	2,47	2,71	1,66	2,63
3	3,01	3,23	1,80	2,93

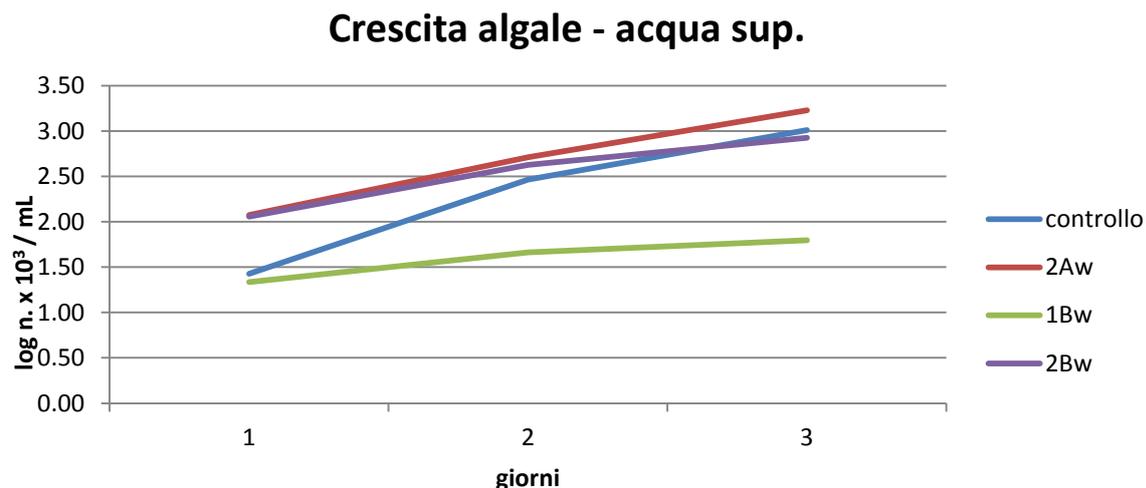


Figura 29. Andamento di crescita algale misurato per l'acqua superficiale delle saline di Tarquinia.

Tabella 17. Risultati del saggio con *Phaeodactylum tricornutum* espressi come percentuali di inibizione di crescita.

<i>Inibizione di crescita %</i>	
<i>Elutriati</i>	
1A	0
1B	23
2A	0
2B	-1
<i>Acqua sup.</i>	
1Bw	60
2Aw	-11
2Bw	4

I valori di tossicità sono stati calcolati, infine, sulla base delle percentuali di inibizione del tasso di crescita rispetto al controllo ed espressa in termini di inibizione di crescita algale. Si è potuto rilevare, pertanto, valori di tossicità significativi per il campione di sedimento 1B (saline) e il suo corrispondente 1Bw di acqua superficiale, rispettivamente 23% e 60% .

Discussione

Lo studio ha evidenziato un generale stato di contaminazione dei sedimenti che in qualche modo potrebbe essere atteso considerando le numerose fonti di pressione presenti; il sedimento è la matrice di un corpo idrico in cui soprattutto sostanze chimiche persistenti come quelle indagate tendono ad adsorbirsi ed accumularsi. In generale il grado di contaminazione rilevato non è però tale da poter essere paragonato a quello di aree ben più compromesse come alcuni Siti di Bonifica di Interesse Nazionale dove le concentrazioni chimiche nei sedimenti delle stesse sostanze superano di diversi ordini di grandezza i limiti normativi.

In tutte le stazioni analizzate sono stati riscontrati superamenti degli SQA che sono i limiti normativi che definiscono il buono stato chimico di un corpo idrico, tuttavia i superamenti rilevati, tranne rari casi, non sono di notevole entità anche se le concentrazioni rilevate potrebbero avere effetti a diverso grado e tipologia sugli organismi bentonici tenendo conto che sono stati prelevati sedimenti superficiali; le analisi ecotossicologiche solo in qualche caso comunque, come ad esempio in una stazione delle saline, hanno evidenziato degli effetti sull'alga "*Phaeodactylum tricorutum*" che, come noto in letteratura, risente dell'esposizione a metalli, metalloidi e IPA. Tuttavia occorrono analisi ecotossicologiche più approfondite anche con saggi "in vitro" per approfondire gli effetti potenziali anche additivi causati dalla presenza delle numerose sostanze chimiche presenti.

Gli inquinanti indice, cioè quelli per i quali dovrebbero essere effettuati ulteriori approfondimenti potrebbero essere il Cromo, l'Arsenico, Piombo e Bario per quanto riguarda gli elementi, mentre invece per quanto riguarda gli IPA il Naftalene che è una sostanza prioritaria ai sensi della Direttiva Quadro Acque e l'Acenafte. Per il Piombo sono state rilevate eccedenze dell'SQA anche da ARPA Lazio. Per il Naftalene invece i dati dei monitoraggi ARPA Lazio nel periodo 2011-2014 non hanno evidenziato superamenti degli SQA nella colonna d'acqua. Nella tabella 18 sono incluse le sostanze chimiche che eccedono i criteri di qualità o limiti normativi. Come detto in precedenza i superamenti sono comunque spesso di lieve entità, ma la concomitante presenza di numerose sostanze chimiche che eccedono i limiti fa comunque ritenere i corpi idrici in questione non in un buono stato. E' interessante notare come nelle saline il campione con maggior numero di parametri eccedenti (1B) è anche quello in cui sono stati evidenziati effetti ecotossicologici sia su acqua che su sedimento. L'alga utilizzata "*Phaeodactylum tricorutum*" è infatti sensibile a diversi metalli come il cadmio, piombo, rame, zinco.

Tabella 18: stazioni di campionamento e parametri eccedenti i criteri di qualità o limiti normativi e risultati ecotossicologici

STAZIONI	Parametri eccedenti	Effetti Ecotossicologici
Santa Marinella	Cromo, Arsenico, Bario, Uranio* Ferro*	N.C.
Centrale	Naftalene, Acenafte, Acenafte, Arsenico, Cromo, Bario, Uranio*, Ferro*	Debole effetto crostaceo
Sant'Agostino 1	Cromo, Arsenico, Bario, Uranio* Ferro*	No effetti
Sant'Agostino 2	Cromo, Arsenico, Bario, Uranio*, Mercurio** Ferro*	N.C.
Saline/Mare	Cromo, Arsenico, Bario, Piombo, Mercurio, Uranio* Ferro*	No effetti
Saline sud(1A)	Piombo	No effetti
Saline sud (1B)	Cromo, Nichel, Piombo, Rame, Bario	Effetti ecotossicologici su alga***
Saline nord (2A)	Cromo, Arsenico, Piombo, Bario	No effetti
Saline nord (2B)	Mercurio Rame	No effetti

*: colonna acqua **: mercurio colonna acqua *** Sedimento e Acqua N.C. Non campionato

Per quanto riguarda la colonna d'acqua dell'area marino-costiera la qualità chimica complessiva risulta buona, ciò è importante in quanto nell'area sono presenti numerose aree di balneazione e il campionamento è stato effettuato nel periodo balneare nel mese di luglio; inoltre la colonna d'acqua riflette anche la presenza di emissioni o scarichi recenti; tuttavia è stato effettuato un unico campionamento che non può essere rappresentativo dello stato di qualità della colonna d'acqua marina. Per quanto riguarda la colonna d'acqua andrebbe però approfondita la presenza di uranio soprattutto da un punto di vista di protezione degli ecosistemi acquatici in quanto è una sostanza che può causare effetti ecotossicologici anche a basse concentrazioni.

Per quanto riguarda il Piombo ARPA Lazio ha effettuato frequenti monitoraggi nelle stazioni "La Perla" e "Borgo Odescalchi" e le concentrazioni rilevate variano nei periodi 2011-2014 da <1 a 30 µg/L con valori medi che si attestano comunque al di sopra dello standard di qualità ambientale media annuale (1,3 µg/L) definito nella Direttiva Europea 2013/39/UE ed anche la sua MAC (massima concentrazione ammissibile) che è pari a 14 µg/L viene a volte superata. Non sono stati visionati i dati del piombo ed anche degli altri elementi relativi alle stazioni monitorate da ARPA di "Lido di Tarquinia" e Lido di "Sant'Agostino".

Il Ferro rilevato in colonna acqua (range 290-570 µg/L) non rappresenta un rischio per la salute umana tuttavia le concentrazioni rilevate possono provocare effetti ecotossicologici per gli organismi acquatici; per il ferro è necessario anche approfondire i valori di background naturali dell'area.

Per quanto riguarda l'Uranio i dati rilevati saranno inviati al JRC (Joint Research Centre) della Commissione Europea in quanto proprio in questo periodo è in corso un'attività di revisione della lista di sostanze prioritarie europee e l'uranio insieme al selenio, all'argento ed al bario è in corso di valutazione per i suoi molteplici usi industriali.

In confronto agli studi effettuati in passato dall'Università della Tuscia nell'area marino-costiera in particolare della zona antistante Sant'Agostino i valori di Nichel, Arsenico e Zinco ricadono nel range di valori che erano stati rilevati; per quanto riguarda il Mercurio i valori rilevati risultano in media inferiori rispetto a quelli rilevati dall'Università della Tuscia (tesi di dottorato di ricerca) in cui nello strato superficiale sono compresi tra 0,6 mg/kg e 2,2 mg/kg in un'area paragonabile a quelle di Sant'Agostino 2 e Sant'Agostino 1.

Valori che eccedono gli SQA per Piombo sono stati rilevati nelle Saline di Tarquinia dove in uno studio recente (*Nascetti et al*) l'università della Tuscia ha rilevato fenomeni di bioaccumulo per questa sostanza nell'*Aphanius Fasciatus*; nelle Saline (nella parte nord) è stato anche rilevata una concentrazione di mercurio eccedente il valore dell'SQA che conferma in parte anche il bioaccumulo di questa sostanza nelle specie ittiche analizzate dall'Università della Tuscia; inoltre la presenza di Arsenico nel tratto di mare indagato è rilevante in alcuni punti. Tuttavia è importante osservare che per quanto riguarda l'Arsenico il rischio di consumare organismi acquatici edibili (ATSDR, Canadian Minister of the Environment) contaminati è minore in quanto questa sostanza negli organismi tende a trasformarsi in arsenati che risultano meno tossici rispetto ad esempio all'arsenico inorganico; il rischio per la presenza di arsenico è soprattutto per gli organismi bentonici che vivono nel fondale.

In tema di bioaccumulo e di rischio connesso al consumo di prodotti della pesca non è possibile effettuare delle valutazioni in quanto non sono state effettuate analisi sul biota tuttavia i parametri maggiormente bioaccumulabili come Mercurio, Cadmio, Benzo(a) pirene, Diossine, Furani, PCB Diossina simili, PCB totali non sono stati rilevati nei sedimenti in concentrazioni tali da far ipotizzare rilevanti fenomeni di bioaccumulo; l'unico parametro su cui è necessario effettuare degli

approfondimenti è il Piombo. Per il Mercurio tuttavia sono necessarie analisi nel biota in quanto il rilevamento nel sedimento non è sempre correlato con la sua presenza negli organismi acquatici.

Per quanto riguarda la valutazione dell'impatto della Centrale sul tratto marino-costiero indagato certamente occorrerebbero studi più approfonditi per poter accertare con maggiore accuratezza il suo contributo alla contaminazione delle acque marino-costiere, tuttavia molte delle sostanze definite indice provengono potenzialmente dalle centrali a carbone e quindi la loro presenza in concentrazioni medie nel sedimento potrebbe essere un indicatore del fatto che quella contaminazione sia dovuta in parte alla Centrale, ma occorrerebbero studi più approfonditi per accertarne l'origine. Per quanto riguarda gli IPA rilevati nella stazione di fronte alla Centrale certamente è necessario supporre anche un ruolo della navigazione in quel tratto di mare.

Inquinanti Indice -Usi e Destino Ambientale

Per quanto riguarda le sostanze chimiche rilevate l'**Arsenico** è una sostanza chimica (ATSDR) utilizzata nella produzione di conservanti del legno e per la produzione di vetro e leghe non ferrose. La quantità maggiore di arsenico rilasciato (legato all'attività dell'uomo) è prodotta prevalentemente come sottoprodotto nel processo di fusione di rame, zinco e piombo. La seconda emissione in ordine di importanza è la combustione del carbone. L'acqua di drenaggio delle miniere (compreso quelle in disuso) può costituire una significativa fonte di inquinamento da arsenico delle acque freatiche. I rilasci ambientali possono derivare anche da fonti naturali. L'arsenico in acqua può subire una serie di trasformazioni, incluse reazioni di ossido-riduzione, precipitazione, scambio di ligandi, biotrasformazione. La bioconcentrazione (uptake dall'acqua) avviene principalmente nelle alghe e in alcuni invertebrati; l'arsenico non biomagnifica, ma è stato evidenziato un decremento con l'aumentare dei livelli trofici; esso può anche accumulare nei pesci e nei molluschi, ma l'arsenico rilevato nei tessuti cellulari è una forma organica (arsenobetaina) che risulta meno pericolosa dell'arsenico inorganico.

In ambiente acquatico ha comunque una forte affinità per gli ossidi di manganese e ferro; a livello ecotossicologico causa un decremento dell'abbondanza di invertebrati, incremento della mortalità e cambi del comportamento.

Il **Piombo** è una sostanza prioritaria ai sensi della Direttiva Quadro Acque e quindi vige l'obbligo per gli Stati Membri di ridurre gli scarichi, rilasci, emissioni e perdite nei bacini idrografici.

La Direttiva Europea 2013/39/UE sulle sostanze prioritarie individua i seguenti SQA per la matrice colonna acqua di mare e di transizione:

- SQA Media Annuale: 1,3 µg/L
- SQA Massima Concentrazione Ammissibile: 14 µg/L

Attualmente, le principali fonti di emissione di piombo sono legate alla produzione di ferro, di acciaio e di metalli non ferrosi, all'industria chimica e dell'energia, alle centrali termoelettriche. L'impiego storico del piombo nelle vernici e nelle tubazioni dell'acqua contribuisce al rilascio di questa sostanza nel suolo e nelle acque. Anche gli impianti di depurazione delle acque reflue sono caratterizzati da una significativa emissione di piombo nelle acque superficiali riflettendo l'immissione della sostanza dagli scarichi domestici. Altre fonti di inquinamento sono ad esempio l'uso di pallini da caccia ed il piombo presente nelle tubature ad uso idrico. La quantità di piombo solubile nelle acque superficiali dipende dal pH dell'acqua e dal contenuto in sali disciolti. Il piombo può depositarsi nei sedimenti. Il rapporto tra piombo disciolto e piombo nel particolato è stato trovato di 1:4 (fiumi in aree rurali) fino a 1:27 (fiumi in aree urbane). Negli organismi

acquatici le concentrazioni di piombo sono generalmente più elevate negli organismi bentonici e nelle alghe e più basse in organismi dei livelli trofici superiori (ad es. pesci carnivori). Alcuni studi hanno rilevato elevati fattori di bioconcentrazione per le ostriche (BCF 6600), alghe di acqua dolce (BCF 92000), trota (BCF 726); la mediana dei BCF per le ostriche è di 536, per i pesci 42, per gli insetti 500, per le alghe 725, per le cozze 2570.

Per quanto riguarda il **Bario** esso è utilizzato in diversi processi industriali quali la manifattura di plastiche, acciaio, prodotti tessili, ceramiche, vetri, cementi, lubrificanti; è utilizzato anche nelle pitture, nei farmaci e nei cosmetici; è stato utilizzato anche come insetticida. E' utilizzato anche nell'industria petrolifera, produzione di acciaio, prodotti di trattamento metalli, può essere emesso in aria anche dalla lavorazione del carbone, dalle raffinazioni e dalle miniere. Viene utilizzato sia sotto forma di solfato che di carbonato. Può provenire anche da impianti metallurgici e discariche. Nei sistemi acquatici naturali la concentrazione di bario dipende dalla litologia e quindi dalla presenza di solfati e carbonati; le forme insolubili non sono mobili e pongono minor rischio. I dati di bioaccumulo di Bario sono contraddittori, i range vanno da bassi livelli ad alti livelli (Vlaardingen and Verbruggen, 2009); le piante marine e invertebrati possono accumulare bario dall'acqua di mare. (Kravchenko et al., 2014; WHO, 2001). Diversi studi sui sedimenti in USA e Turchia riportano valori molto variabili di Bario (ATSDR) con concentrazioni oltre ai 1000 mg/kg s.s.

Per quanto riguarda il **Cromo** esso proviene da numerose fonti di contaminazione (RAR-UE) industriali come le concerie, le industrie tessili, la manifattura di prodotti a base di cromo, la lavorazione di petrolio, carbone e gas; è presente inoltre in molti prodotti di consumo. Il problema principale riguarda il cromo esavalente. I processi più importanti di trasformazione e degradazione nell'ambiente coinvolgono reazioni di ossidazione e riduzione tramite processi biotici e abiotici. Il cromo VI è più stabile in condizioni basiche a pH elevato e in condizioni aerobiche, in particolare dove ci sono basse concentrazioni di ioni riducenti come lo ione ferrico. Il cromo VI nelle acque superficiali è relativamente stabile a queste condizioni (in particolare nel mare dove il pH è elevato). Lo stesso avviene in sedimenti e nei suoli aerobici, ma in questi comparti il cromo è relativamente mobile e tende a trasferirsi negli strati anaerobici dove avviene la trasformazione a cromo III. Il processo inverso, l'ossidazione da cromo III a cromo VI può avvenire in maniera significativa solo nei suoli e sedimenti aerobici. Per quanto riguarda l'uptake (accumulo) negli organismi il processo è complesso in quanto bisogna tener conto della conversione del cromo VI in cromo III nell'organismo. Il Fattore di bioconcentrazione per il cromo VI è 1 L/kg per il pesce. L'accumulo di cromo III dall'acqua è relativamente scarso a causa della sua scarsa solubilità. I BCF per i mitili sono più elevati: 1820 L/kg per il cromo VI e 560 L/kg per il cromo III.

L'**Uranio** è utilizzato certamente per le sue uniche proprietà nucleari, ma esso è utilizzato anche come colorante nel vetro, nella fotografia. L'utilizzo di uranio impoverito è incrementato in Europa negli ultimi anni. L'uranio è anche presente nei fertilizzanti ad esempio all'interno dei fosfati. Le fonti di emissione principale sono le emissioni nucleari, attività minerarie, la combustione della benzina e del carbone. Nel 2012 WHO ha fissato un valore guida per l'acqua potabile sulla base di studi epidemiologici sull'uomo di 30 µg/L. La PNEC (predicted no effect concentration) ecotossicologica al momento è in corso di valutazione ed ha un valore di 0,5 µg/L. La tossicità dell'Uranio dipende anche da numerosi fattori fisico-chimici quali il pH, carbonio organico disciolto e fosfati. L'uranio tende ad accumularsi anche nelle piante acquatiche.

L'Uranio è attualmente una delle sostanze incluse nella "short list" per la revisione della lista delle sostanze prioritarie ai sensi della direttiva quadro acque. Valori di background naturali oscillano intorno ai 0.5 µg/L. Dati di monitoraggio in aree di background nei bacini idrografici in Germania (Birke et al) oscillano tra valori molto bassi (0,084 µg/L) fino a 1,28 µg/L.

Per quanto riguarda il **Naftalene**, esso fa parte dell'elenco delle sostanze prioritarie di cui alla Direttiva Europea 2013/39/UE e quindi gli Stati Membri hanno l'obbligo di ridurlo da tutte le fonti di emissione, scarichi, rilasci e perdite.

La Direttiva Europea 2013/39/UE sulle sostanze prioritarie individua i seguenti SQA per la matrice colonna acqua di mare e di transizione:

- SQA Media Annuale: 2 µg/L
- SQA Massima Concentrazione Ammissibile: 130 µg/L

Le fonti principali di emissione sono le attività petrolifere e le attività legate al carbone. Nella figura successiva, ripresa dal Dossier della Commissione Europea, sono descritte le proprietà fisico-chimiche e di destino ambientale del Naftalene (Figura 30)

5.1 ENVIRONMENTAL DISTRIBUTION

		Master reference	
Water solubility (mg.l⁻¹)	31.9	Mackay <i>et al.</i> , 1992 <i>in</i> E.C., 2003; E.C., 2008b	
Volatilisation	Naphthalene is readily volatilised from surface water. Its half-life for volatilisation from water up to 1m deep is approx. 7 hours.		
Vapour pressure (Pa)	11.2 at 25°C	Mackay <i>et al.</i> , 1992 <i>in</i> E.C., 2003; E.C., 2008b	
Henry's Law constant (Pa.m³.mol⁻¹)	50 at 25°C	Mackay <i>et al.</i> , 1992 <i>in</i> E.C., 2003; E.C., 2008b	
Adsorption	Naphthalene is expected to adsorb to sediments to a moderate extent. The value 1 349 is used as K_{OC} for derivation of QS.		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC})	log K _{OC} = 3.13 (<i>calculated from K_{OW}</i>) K _{OC} = 1 349	Karickhoff <i>et al.</i> , 1979	
Sediment – water partition coefficient (K_{Sed-water})	35 (<i>calculated from K_{OC}</i>)	E.C., 2011	
Bioaccumulation	The BCF value of 515 is used for derivation of QS_{biota secpois}. Thus, BMF₁ = BMF₂ = 1 (Bleeker, 2009; E.C., 2011).		
Octanol-water partition coefficient (Log K_{ow})	3.34	Mackay <i>et al.</i> , 1992 <i>in</i> E.C., 2003; E.C., 2008b	
BCF	Annelids	<i>Arenicola marina</i> (marine worms): 160 (oesophageal glands), 300 (stomach wall)	Lyes, 1979 ³
	Molluscs	<i>Mytilus edulis</i> (marine bivalve): 27 – 38	Hansen <i>et al.</i> , 1978 ³
	Crustaceans	<i>Daphnia magna</i> : 50	Eastmond <i>et al.</i> , 1984 ³
		<i>Daphnia pulex</i> : 131 <i>Diporeia spp.</i> : 311, 459, 736	Southworth <i>et al.</i> , 1978 ³ Landrum <i>et al.</i> , 2003
	Fish	<i>Pimephales promelas</i> : 427 <i>Cyprinodon variegatus</i> : 895, 999 <i>Cyprinus carpio</i> : 66, 76 <i>Lepomis macrochirus</i> : 300	Call & Brook (1977) ^{3,4} Jonsson <i>et al.</i> , 2004 RIITI, 1979 McCarthy and Jimenez, 1985
If normalised to 5% lipid weight, values from Jonsson <i>et al.</i> (2004) result in a worst case BCF for fish of 515. This latter value is chosen for back calculation of QS _{biota} into water as well as default BMF values of 1 according to Draft Technical Guidance Document on EQS derivation (E.C., 2011).			

Conclusioni

Lo studio effettuato è stata un'indagine di tipo prevalentemente ambientale e che ha riguardato il campionamento di sedimenti e acqua e l'analisi di una serie di sostanze chimiche prevalentemente rilevanti per l'ambiente e per la salute umana supportate da un'analisi di tipo ecotossicologico. L'area di studio, che comprende le acque marino-costiere e le saline, come ampiamente descritto, include diverse tipologie di pressioni che possono comportare il rilascio, l'emissione e lo scarico delle sostanze chimiche che sono state indagate. Inoltre per quanto riguarda metalli e metalloidi non può essere escluso un contributo dei background naturali presenti nelle province geochimiche analizzate.

Per quanto riguarda lo stato generale di qualità ambientale, che è stato poi l'obiettivo principale dello studio, come discusso nella sezione precedente, è necessario evidenziare la presenza di un diffuso grado di contaminazione chimica causato dal rilevamento di diverse sostanze chimiche nei sedimenti (Arsenico, Cromo, Bario, Piombo, Naftalene) con valori lievemente o mediamente superiori a criteri di qualità protettivi per gli ecosistemi acquatici; i saggi ecotossicologici su alghe hanno evidenziato effetti in un'area a sud delle saline; gli impatti principali della contaminazione rilevata potrebbero riguardare soprattutto gli organismi bentonici presenti negli ecosistemi indagati.

Per quanto riguarda l'aspetto sanitario connesso al consumo di prodotti della pesca lo studio non ha previsto analisi degli organismi acquatici e quindi non si possono fornire delle conclusioni certe in merito al rischio sanitario. Tuttavia sulla base delle analisi rilevate nei sedimenti non si ravvisano importanti elementi di criticità in quanto le sostanze maggiormente bioaccumulabili, persistenti e tossiche (Diossine, Furani, PCB, Benzo(a)pirene, Mercurio, Cadmio) non sono presenti ad alte concentrazioni nel sedimento; in particolare i livelli riscontrati nei sedimenti delle sostanze citate sono mediamente conformi agli SQA (standard di qualità ambientali) della normativa vigente, tranne in un campione per il Mercurio per il quale analisi del biota sono comunque raccomandabili. L'unica eccezione è costituita dal Piombo che è stato rilevato in concentrazioni superiori agli SQA in particolare nella parte a Nord dell'area di studio sia nel mare che nelle saline.

Per quanto riguarda il rischio connesso alle attività di balneazione non sono state effettuate analisi lungo il corso dell'anno sulla colonna d'acqua, tuttavia per quanto riguarda il dato rilevato nel campionamento di Luglio 2015 i valori di diversi elementi si mantengono inferiori agli standard di qualità ambientale della normativa vigente. Per la colonna d'acqua è comunque disponibile una serie di dati di monitoraggio effettuati dall'ARPA Lazio ai sensi della normativa vigente e che quindi costituiscono un patrimonio di conoscenza importante per questa matrice. Anche per la colonna d'acqua i dati ARPA hanno comunque rilevato concentrazioni di Piombo superiori agli SQA. Inoltre è necessario evidenziare il dato rilevato sull'Uranio che comunque sarà anche valutato e discusso in sede Comunitaria nell'ambito del Working Group Chemicals della Direttiva Quadro Acque.

Le cause della contaminazione dei sedimenti delle acque marino-costiere possono derivare dalla Centrale Enel in quanto molte di queste sostanze provengono dal ciclo industriale del carbone, ma al contempo possono anche derivare dalle numerose altre fonti di contaminazione degli ambienti acquatici presenti nell'area come la zona portuale, la presenza di scarichi urbani, le foci dei fiumi, le deposizioni atmosferiche di altra origine, le attività agricole, la movimentazione di sedimenti. Le fonti di inquinamento presenti invece nelle saline sono di tipologia in parte diversa e le deposizioni atmosferiche potrebbero essere prevalenti rispetto ad altri tipi di fonti non presenti in quella zona.

Le raccomandazioni che possono essere fornite quindi alla luce dello studio effettuato sono le seguenti:

- In primo luogo rafforzare e integrare le diverse misure gestionali, in parte già incluse nel piano di distretto idrografico e già previste come obblighi della Direttiva Quadro Acque; tali misure sono necessarie per contrastare l'inquinamento causato dalle diverse fonti di contaminazione di tipo puntuale e diffuso e che possono impattare sugli ambienti acquatici.
- Approfondire maggiormente lo studio delle cause dell'accumulo di Cromo, Arsenico, Piombo, Bario, Naftalene nei sedimenti attraverso studi di diverso tipo che comprendano anche analisi isotopiche per gli elementi (Vedi relazione integrativa) e attraverso il monitoraggio dei trend della contaminazione
- Effettuare studi di tipo ecotossicologico sia attraverso "saggi in vivo" su ulteriori livelli della catena trofica, sia anche con "saggi in vitro" per rilevare effetti di tipo cronico causati dagli effetti sinergici delle sostanze rilevate.
- Studio specifico sull'Uranio per verificare la sua presenza anche in altre aree limitrofe e la sua provenienza. Valutazione in ambito UE sul significato delle concentrazioni rilevate.
- Effettuare studi di bioaccumulo per Piombo, Arsenico, Cromo, Mercurio il quale anche se rilevato in concentrazioni non elevate, a causa della sua capacità di biomagnificazione, si accumula maggiormente nel biota (metilmercurio) che non in altre matrici.

APPENDICE

Tabelle 1 e 2 sedimenti: altri elementi analizzati (luglio 2015)

Campione	1	2	3	4	5	1A	1B	2A	2B	5
mg/Kg s.s.	Santa Marinella	Centrale	S. Agostino 1	S. Agostino 2	Saline	Saline Sud 1	Saline Sud 2	Saline Nord 1	Saline Nord 2	Centrale (bis)
Al	17200	20000	25000	23200	57000	6100	18700	13600	8100	7600
Fe	28400	31700	46400	31500	42200	10200	19300	25800	14200	5300
Ti	2110	1740	3420	1350	2440	790	1780	2690	1090	420
Sr	670	850	1570	1380	910	770	880	210	370	70
Mn	740	800	850	1260	940	590	640	450	340	60
V	110	110	226	141	136	59	88	111	72	12
Rb	62	67	81	73	136	45	72	34	32	13
Zr	82	52	104	34	114	12	61	39	9	8
Ce	78	53	97	65	102	11	43	32	8	7
B	<1	14	39	25	64	43	74	6	<1	<1
La	<1	14	39	25	64	43	74	6	<1	<1
Sc	34	33	48	48	40	7	14	13	3	3
Nd	43	26	44	32	42	5	18	15	4	4
Li	12	17	19	10	42	11	25	28	10	6
Th	7,7	7,3	14,9	4,3	24,9	0,7	8,6	7,5	<0,1	0,5
Y	15,5	10,9	20,2	18,1	17,3	2,0	6,9	5,4	0,8	1,7
Co	10,8	12,3	19,0	17,7	16,4	5,3	9,6	10,7	6,4	1,3
Ga	8,8	9,2	12,1	7,0	18,3	4,3	10,2	8,6	4,3	1,7
Nb	10,5	5,5	13,1	4,0	11,3	4,0	9,1	13,1	6,6	1,3
Cs	2,0	3,5	4,7	2,6	12,4	3,3	6,7	3,8	3,6	2,1
Pr	10,3	6,6	11,7	7,8	11,5	1,3	4,8	4,1	1,1	1,0
Sm	8,1	4,9	7,7	6,0	7,0	0,8	2,9	2,5	0,6	0,8
Gd	6,5	4,2	6,2	5,7	6,0	0,7	2,6	2,3	0,6	0,8
U	3,3	3,0	4,5	2,4	4,8	4,0	4,8	3,5	6,9	0,5
Dy	4,9	3,1	4,4	4,4	4,5	0,6	2,2	1,8	0,5	0,7

Campione	1	2	3	4	5	1A	1B	2A	2B	5
mg/Kg s.s.	Santa Marinella	Centrale	S. Agostino 1	S. Agostino 2	Saline	Saline Sud 1	Saline Sud 2	Saline Nord 1	Saline Nord 2	Centrale (bis)
Hf	3,8	2,4	4,2	1,6	4,1	0,5	2,5	1,6	0,5	0,4
W	1,0	1,0	1,4	1,8	3,9	2,0	3,0	3,4	1,4	0,4
Be	1,1	1,5	2,0	1,5	4,1	0,8	2,4	2,6	1,1	0,4
Sn	2,9	2,0	3,4	1,9	2,9	1,2	2,1	3,1	1,7	0,3
Mo	0,3	0,7	1,0	1,0	0,9	3,0	1,0	3,2	3,4	0,3
Er	2,2	1,4	2,1	2,3	2,1	0,3	1,1	0,9	0,2	0,3
Yb	1,9	1,3	2,2	2,1	2,1	0,3	1,1	0,8	0,2	0,3
Sb	0,4	0,6	0,7	1,1	1,9	0,8	1,4	1,6	1,0	0,2
Eu	1,5	1,1	1,5	1,5	1,6	0,2	0,7	0,5	<0,1	0,2
Ta	1,3	0,6	1,3	0,3	1,0	0,5	1,2	1,6	0,8	0,2
Ge	1,4	1,3	1,5	1,0	1,5	0,6	1,2	1,1	0,5	<0,1
Tl	0,5	0,5	0,5	0,5	1,1	0,8	1,1	1,0	0,9	<0,1
Tb	0,9	0,6	0,8	0,8	0,8	<0,1	0,4	0,3	<0,1	<0,1
Ho	0,8	0,5	0,8	0,8	0,8	<0,1	0,4	0,3	<0,1	<0,1
Pd	0,6	0,4	0,8	0,3	0,8	<0,1	0,4	0,2	<0,1	<0,1
Tm	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	<0,1
Lu	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	<0,1
In	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Rh	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Pt	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ru	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Te	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Re	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bi	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Os	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Au	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Tabella 3-altri elementi analizzati (colonna acqua)-Luglio 2015

Parametri µg/l	Santa Marinella	Santa Marinella	Centrale	Centrale	S. Ag 1	S. Ag 1	S. Ag 2	S. Ag 2	Saline mare	Saline mare
	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P
Ittrio	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04
Cerio	0,04	0,03	0,02	0,02	<0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Lantanio	0,03	0,04	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02
Neodimio	0,009	0,010	0,006	0,007	0,005	0,007	0,006	0,007	0,008	0,009
Erbio	0,002	0,005	0,005	0,004	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002
Disprosio	0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Itterbio	0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Praseodimio	0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002
Gadolinio	0,001	0,002	<0,001	0,001	<0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002
Samario	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
Europio	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Olmio	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Lutezio	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Tulio	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

BIBLIOGRAFIA

Inquinanti chimici (destino ambientale, tossicità)

ATSDR-Toxicological Profile Chromium- <http://www.atsdr.cdc.gov/>

ATSDR-Toxicological Profile Arsenic- <http://www.atsdr.cdc.gov/>

ATSDR-Toxicological Profile Lead- <http://www.atsdr.cdc.gov/>

ATSDR-Toxicological Profile Barium- <http://www.atsdr.cdc.gov/>

Birke M, Rauch U, Lorenz H, Kringel R. 2010. Distribution of uranium in German bottled and tap water. *Journal of Geochemical Exploration*. 107: 272-282.

Carere M, Falleni F., Musmeci L: “environmental pollution in the contaminated areas of Augusta-Priolo and Gela” in the book “Human Health in areas with industrial contamination” edited by P.Mudu, B. Terracini and M.Martuzzi. WHO. In press

Kravchenko J, Darrah TH, Miller RK, Lyerly HK, Vengosh A. 2014. A review of the health impacts of barium from natural and anthropogenic exposure. *Environ. Geochem. Health* 36:797–814.

Lead- EQS Dossier 2011 (Water framework Directive). Informazioni disponibili sul sito CIRCABC

Naphtalene-EQS Dossier 2011 (Water framework Directive). Informazioni disponibili sul sito CIRCABC

Ribera D, F. Labrot, G. Tisnerat, J.-F. Narbonne (1996). Uranium in the environment: occurrence, transfer, and biological effects. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 146, pp. 53–89

Risk Assessment Report Chromium-UE

Van Vlaardingen, E.M.J. Verbruggen. Aanvulling milieurisicogrenzen voor negen sporenelementen. Afleiding volgens Kaderrichtlijn Water-methodiek. RIVM Briefrapport 601714011/2009.

WHO. 2001. Barium and barium compounds. Concise International Chemical Assessment Document (CICAD) 33. 57 pp.

WHO. 2012. Uranium in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva, Switzerland: World Health Organization. Report no. WHO/SDE/WSH/03.04/118/Rev/1.

Ecotossicologia

A.S. Wernersson, C. Maggi, M. Carere, I. Lacchetti et al. The European technical report on aquatic effect-based monitoring tools under the water framework directive. *Environmental Sciences Europe* 03/2015; 27(7).

Morelli E. Scarano G. Synthesis and stability of phytochelatins induced by cadmium and lead in the marine diatom *Phaeodactylum tricorutum*. *Marine environmental research* Volume 52, Issue 4, October 2001, Pages 383–395.

Wei Y¹, Zhu N, Lavoie M, Wang J, Qian H, Fu Z. Copper toxicity to *Phaeodactylum tricorutum*: a survey of the sensitivity of various toxicity endpoints at the physiological, biochemical, molecular and structural levels. *Biomaterials*. 2014 Jun;27(3):527-37. doi: 10.1007/s10534-014-9727-6. Epub 2014 Mar 28.

Criteria di qualità

Buchman, M.F. 2008. NOAA Screening Quick Reference Tables (SQuiRTs). NOAA Office of Response and Restoration Report 08-1, Seattle, Washington

Canadian Council of Ministers of the Environment. 1999. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Arsenic. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.

CIS-WFD Guidance Document No. 27 Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. Technical Report-2011-055

Studi progressi

Nascetti G. et al. Università degli studi della Tuscia. “Azioni di monitoraggio ambientale per la valutazione dell’impatto dovuto alla riconversione a carbone della Centrale Enel di Civitavecchia “Torvaldaliga Nord” (4° Anno di indagine)”. Luglio 2014.

Scanu V. Università degli studi della Tuscia. “Geocronologia (210Pb) dei sedimenti recenti della piattaforma costiera del Lazio settentrionale: stima del rateo di accumulo sedimentario e distribuzione spaziale e temporale delle concentrazioni di alcuni metalli in traccia (As, Hg, Pb, Al e Zn)”. Tesi di Dottorato di Ricerca. Ecologia e Gestione delle Risorse Biologiche - XXIII Ciclo

S. Agnesi et Al. Cartografia Tematica dei Fondali Marini laziali. Compendio degli Studi Condotti nel decennio 1999-2009 per la caratterizzazione dei fondali marini antistanti la costa laziale per il dragaggio di depositi sabbiosi ai fini del ripascimento. Ispra. Rapporti 170/2012

Decreto del Presidente del Consiglio Dei Ministri 5 luglio 2013 . Approvazione del «Piano di gestione del bacino idrografico del distretto idrografico dell’Appennino centrale». Piano di Gestione del Distretto dell’Appennino Centrale. Autorità di Bacino del Fiume Tevere. <http://www.abtevere.it/?q=node/718>

S. Bonamano, V. Piermattei, A. Madonia, F. Paladini de Mendoza, A. Pierattini, R. Martellucci, C. Stefanì, G. Zappalà, G. Caruso, and M. Marcelli The Civitavecchia Coastal Environment Monitoring System (C-CEMS): a new tool to analyze the conflicts between coastal pressures and sensitivity areas. Ocean Sci., 12, 87-100, 2016

Mosesso P, Angeletti D, Pepe G, Pretti C, Nascetti G, Bellacima R, Cimmaruta R, Jha AN. The use of cyprinodont fish, *Aphanius fasciatus*, as a sentinel organism to detect complex genotoxic mixtures in the coastal lagoon ecosystem. Mutat Res. 2012 Feb 18;742(1-2):31-6. doi: 10.1016/j.mrgentox.2011.11.018.

Sebbio C, Carere C, Nascetti G, Bellisario B, Mosesso P, Cimmaruta R, Angeletti D (2014). Interspecies variation in DNA damage induced by pollution. CURRENT ZOOLOGY, vol. 60, p. 308-321, ISSN: 1674-5507

Studio isotopico

M. Komárek, V. Ettler, V. Chrastný, M. Mihaljevič. Lead isotopes in environmental sciences: A review. Environment International 34 (2008) 562–577

Normativa nazionale ed Europea

Carere M, Dulio V, Hanke G, Polesello S. “Guidance for sediment and biota monitoring under the common implementation strategy for the water framework directive”. TRAC . “Trends in analytical chemistry”. Volume 36.2012

Decreto Legislativo 13 ottobre 2015, n. 172. Attuazione della direttiva 2013/39/UE, che modifica le direttive 2000/60/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque. (15G00186)

Direttiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo e del consiglio del 12 agosto 2013 che modifica le direttive 2000/60/CE e 2008/105/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque.

Direttiva 2000/60/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 23 ottobre 2000, che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque. OJ L 327, 22.12.2000, p. 1-73

RINGRAZIAMENTI

Un particolare ringraziamento va ai colleghi del Nucleo Sommozzatori di Santa Marinella per la loro passione, competenza, conoscenza del territorio e prezioso supporto offerto durante il campionamento dei sedimenti nelle due campagne di monitoraggio nell'area marino-costiera.

Si ringrazia il Dr. Marco Cozzolino del Consorzio di Gestione per l'Osservatorio Ambientale di Civitavecchia per il prezioso supporto offerto durante la missione alle Saline e la costante collaborazione durante tutto il periodo del progetto.

Indagini preliminari sulla composizione isotopica del Pb in campioni prelevati nell'area di Civitavecchia

L'analisi chimica dei campioni di sedimento prelevati dal fondale marino antistante il Porto di Civitavecchia e dai fondali delle saline presenti nella zona in esame hanno rivelato la presenza di piombo in concentrazione compresa tra 4 e 41 mg/Kg s.s., sufficiente per effettuare un'indagine preliminare sulla sua composizione isotopica.

Anche le determinazioni chimiche condotte sui campioni di particolato PM2.5 prelevato con il sistema *wind-select* hanno evidenziato la presenza di un ampio spettro di metalli, tra cui il piombo con concentrazioni variabili, per settore e periodo, tra 0.04 a 17 ng/m³.

Numerosi autori hanno dimostrato come l'analisi isotopica del piombo sia uno strumento efficace per l'individuazione delle possibili fonti di contaminazione locale dal momento che ciascuna fonte ha, in genere, uno specifico intervallo di rapporti isotopici ("impronta digitale" isotopica).

Il piombo è presente nell'ambiente in quattro forme isotopiche principali: ²⁰⁸Pb (52%), ²⁰⁶Pb (24%), ²⁰⁷Pb (23%) e ²⁰⁴Pb (1%). Mentre gli isotopi radiogenici ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb e ²⁰⁸Pb rappresentano, rispettivamente, il prodotto del decadimento radioattivo di ²³⁸U, ²³⁵U e ²³²Th, la specie ²⁰⁴Pb è l'unico isotopo primordiale stabile con un'abbondanza costante nel tempo sul pianeta Terra. Da ciò ne consegue che l'abbondanza degli isotopi del piombo in un campione reale dipende direttamente dalle concentrazioni di Pb primordiale, U e Th nonché dalla durata dei rispettivi processi di decadimento. La composizione isotopica del Pb non viene significativamente alterata dai processi chimico-fisici di frazionamento: questa caratteristica, insieme all'origine radiogenica di 3 dei 4 isotopi naturali, consente il loro impiego nell'analisi delle sorgenti e delle vie di contaminazione.

Nel settore delle scienze ambientali la composizione isotopica del Pb viene comunemente espressa calcolando i rapporti ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb e ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb, dei quali gli ultimi due rappresentano un punto di riferimento in quanto possono essere determinati analiticamente con una maggiore precisione a seguito della più elevata abbondanza isotopica delle specie prese in considerazione.

In figura 1 sono rappresentate le distribuzioni dei rapporti isotopici ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb in funzione dei corrispondenti rapporti isotopici ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb misurati per i campioni di sedimento in esame e di particolato PM2.5 prelevato nella postazione ASL nel periodo novembre-dicembre 2015. Nel diagramma sono state riportate quindi, oltre alle composizioni isotopiche dei sedimenti (marini e delle saline), anche le composizioni isotopiche di:

- 4 campioni di particolato atmosferico PM2.5, prelevati in date differenti (dal 02/11; 10/11; 18/11; 04/12/2015) dal campionatore ubicato presso la ASL;
- 3 campioni di cenere volante, prelevati in data 11/12/2015 dai tre gruppi caldaia TVN;
- 3 campioni di polverino di carbone, prelevati in data 11/12/2015 da tre mulini/gruppi caldaia della centrale TVN;
- polvere stradale, benzina europea senza piombo, inceneritore urbano e carbone di varia provenienza, i cui valori sono stati desunti dalla letteratura scientifica.

Da un esame comparato delle distribuzioni dei punti riportati nella figura 1 è possibile trarre le seguenti considerazioni:

- Fatte salve alcune eccezioni, la composizione isotopica del Pb riscontrata nei sedimenti marini differisce significativamente da quella rinvenuta nei sedimenti delle saline.
- La composizione isotopica della maggior parte dei sedimenti marini esaminati sembra dipendere dalla stratigrafia del campione prelevato (a tal proposito si osservi la differenza tra coppie di punti contrassegnati con lo stesso codice alfa-numerico ma con e senza apice, come ad esempio SM3 e SM3'): ciò suggerisce un apporto variabile nel tempo di differenti sorgenti di contaminazione.

- I dati di letteratura sulle composizioni isotopiche del Pb nel carbone sono in grado di spiegare le corrispondenti composizioni dei sedimenti prelevati dalle saline e dai siti marini “Saline” e “S. Agostino” 1 e 2, quest’ultimi tre poco distanti dalle prime.
- Il sedimento prelevato dalle saline nel punto Sud 1A mostra una composizione isotopica totalmente differente da quella rinvenuta negli altri tre siti esaminati (Sud 1B, Nord 2A e Nord 2B). I valori dei suoi rapporti isotopici $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ si collocano in prossimità di quelli registrati per il particolato PM2.5 prelevato nella stazione ASL. Complessivamente, questo cluster di punti è posizionato in corrispondenza della composizione isotopica del Pb nel carbone di origine asiatica e, contemporaneamente, a metà strada tra le corrispondenti composizioni delle altre tipologie di carbone e della combustione della benzina europea attualmente in uso: ciò suggerisce un possibile apporto da parte del traffico autoveicolare.
- I sedimenti marini prelevati dalle stazioni “S. Marinella” e “Centrale” mostrano una composizione isotopica del Pb diversa da quella derivante dalle possibili fonti di contaminazione esaminate.

In conclusione, l’indagine preliminare sui rapporti isotopici del Pb nei campioni di sedimento ha evidenziato la presenza di diversi contributi antropogenici, alcuni dei quali non sono stati ancora identificati. La complessità del fenomeno investigato richiederà un futuro approfondimento attraverso l’estensione dell’analisi isotopica ad altre tipologie di campioni e ad altre specie (quali ad esempio ^{234}U , ^{235}U e ^{238}U) di interesse ambientale.

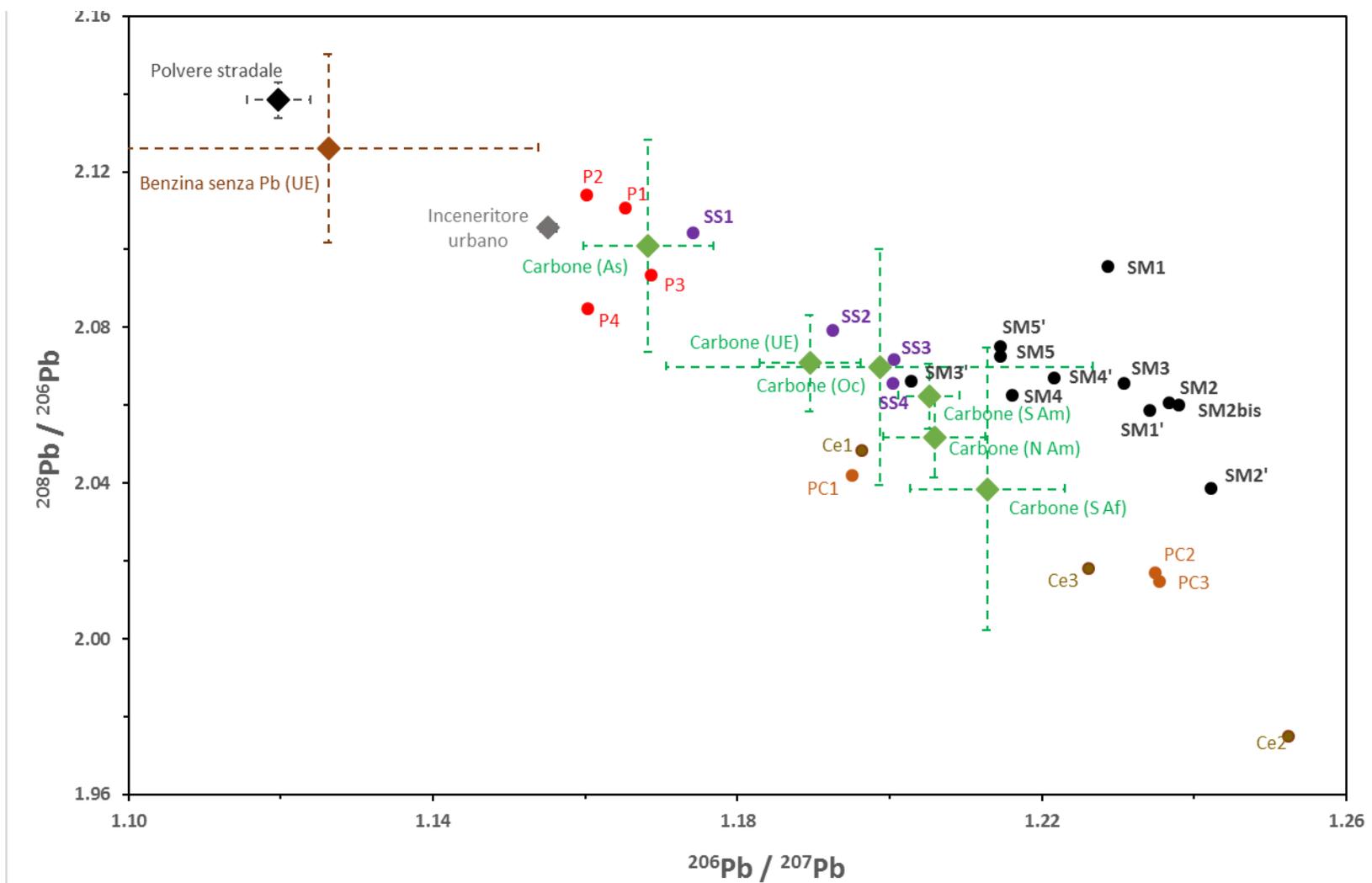


Figura 1 Diagramma tri-isotopico relativo ai rapporti isotopici del Pb nei seguenti campioni: ● sedimenti marini prelevati a S. Marinella (SM1 e SM1'), Centrale (SM2, SM2' e SM2bis), S. Agostino 1 (SM3 e SM3'), S. Agostino 2 (SM4 e SM4') e Saline (SM5 e SM5'); ● sedimenti prelevati dalle saline Sud 1 (SS1), Sud 2 (SS2), Nord 1 (SS3) e Nord 2 (SS4); ● particolato atmosferico PM2.5 prelevato nella stazione ASL in data 02/11/15 (P1), 10/11/15 (P2), 18/11/15 (P3) e 04/12/15 (P4); ● cenere volante, aliquota 2, del gruppo caldaia 2 (Ce1), 3 (Ce2) e 4 (Ce4); ● polverino di carbone del gruppo caldaia 2 mulino B (PC1), gruppo caldaia 3 mulino E (PC2) e gruppo caldaia 4 mulino D (PC3). Con il simbolo losanga sono rappresentati i valori di letteratura per la polvere stradale, la benzina senza piombo europea (UE), l'inceneritore urbano e il carbone asiatico (As), europeo (UE), oceanico (Oc), sud americano (S Am), nord americano (N Am) e sud africano (S Af). Le barre rappresentano i corrispondenti valori dell'intervallo di confidenza.

Conclusioni generali

Lo studio effettuato ha riguardato la valutazione della contaminazione ambientale delle matrici aria, sedimenti e acque, del comprensorio di Civitavecchia per comprendere il contributo delle emissioni della centrale CTE di Torre Valdaliga Nord sullo stato di qualità delle matrici indagate.

In termini generali si può evidenziare che le misure condotte non identificano particolari problematiche a carico delle emissioni della centrale. Per quanto riguarda la componente aria e le determinazioni di contaminanti organici ed inorganici nel particolato sospeso, non si registrano mai concentrazioni superiori ai valori normati (DLgs 155/2010 smi) o a quelli suggeriti dalle agenzie internazionali quali l'OMS. Soltanto alcuni metalli, quali Bario, Cromo e Zinco, mostrano saltuariamente valori elevati.

Il confronto tra le due aree monitorate con il sistema *wind select* evidenzia concentrazioni di contaminanti più elevate per la postazione collocata dentro a Civitavecchia, suggerendo quindi un contributo di origine urbana, ma indicano anche, nel confronto tra le concentrazioni rilevate nei campioni di particolato *wind select* vento-selettivi, l'apporto di un contributo dalle emissioni della centrale a quanto misurato nell'area urbana di Civitavecchia. Tale contributo risulta più basso nella postazione Cimitero esterna alla città. In quest'ultima si rileva, diversamente, un contributo più elevato dal settore che è sottovento alle emissioni portuali.

Nelle polveri sedimentabili i valori di concentrazione dei contaminanti, evidenziano valori di PCDD/F e DL-PCB confrontabili con quelli riscontrati in altre aree urbane, anche a vocazione non industriale. Per gli IPA, considerando il B(a)P quale indicatore dell'intera famiglia, i flussi riscontrati sono confrontabili a quelli di aree di riferimento e urbane indagate in altri studi italiani. Anche per gli elementi Ni, As, Cd, i valori di flusso si allineano a quelli riscontrati in aree rurali.

Tenendo conto di quanto descritto sopra, si evidenziano alcune particolarità che andrebbero approfondite. In primo luogo il naftalene quale IPA maggiormente presente in tutte le determinazioni, sia nel particolato sospeso sia in quello sedimentabile, e quindi il contributo degli altri IPA leggeri (2-3 anelli) quali acenaftene, acenaftilene, antracene, fluorene, fenantrene e pirene; gli IPA più pesanti sono presenti solo occasionalmente. Anche nelle deposizioni si rileva lo stesso comportamento, ovvero un maggior contributo degli IPA leggeri, anche se in questo caso gli IPA più pesanti si presentano con maggior frequenza, in particolare nelle due postazioni di Allumiere e Roccaccia.

Lo studio effettuato nelle acque marino-costiere e nelle saline è stata un'indagine di tipo prevalentemente ambientale e che ha riguardato il campionamento di sedimenti e acqua e l'analisi di una serie di sostanze chimiche prevalentemente rilevanti per l'ambiente e per la salute umana supportate da un'analisi di tipo ecotossicologico. L'area di studio, come ampiamente descritto, include diverse tipologie di pressioni che possono comportare il rilascio, l'emissione e lo scarico delle sostanze chimiche che sono state indagate. Inoltre per quanto riguarda i metalli non può essere escluso un contributo dei background naturali presenti nelle province geochimiche analizzate.

Per quanto riguarda lo stato generale di qualità ambientale, che è stato poi l'obiettivo principale dello studio, come discusso nella sezione precedente, è necessario evidenziare la presenza di un diffuso grado di contaminazione chimica causato dal rilevamento di diverse sostanze chimiche nei sedimenti (Arsenico, Cromo, Bario, Piombo, Naftalene) con valori lievemente o mediamente superiori a criteri di qualità protettivi per gli ecosistemi acquatici; i saggi ecotossicologici su alghe hanno evidenziato effetti in un'area a sud delle saline; gli impatti principali della contaminazione rilevata potrebbero riguardare soprattutto gli organismi bentonici presenti negli ecosistemi indagati. Per quanto riguarda l'aspetto sanitario connesso al consumo di prodotti della pesca lo studio non ha previsto analisi degli organismi acquatici e quindi non si possono fornire delle conclusioni certe in merito al rischio sanitario. Tuttavia sulla base delle analisi rilevate nei sedimenti non si ravvisano

importanti elementi di criticità in quanto le sostanze maggiormente bioaccumulabili, persistenti e tossiche (Diossine, Furani, PCB, Benzo(a)pirene, Mercurio, Cadmio) non sono presenti ad alte concentrazioni nel sedimento; in particolare i livelli riscontrati nei sedimenti delle sostanze citate sono mediamente conformi agli SQA (standard di qualità ambientali) della normativa vigente, tranne in un campione per il Mercurio per il quale analisi del biota sono comunque raccomandabili. L'unica eccezione è costituita dal Piombo che è stato rilevato in concentrazioni superiori agli SQA in particolare nella parte a Nord dell'area di studio sia nel mare che nelle saline.

Per quanto riguarda il rischio chimico connesso alle attività di balneazione non sono state effettuate analisi lungo il corso dell'anno sulla colonna d'acqua, tuttavia per quanto riguarda il dato rilevato nel campionamento di Luglio 2015 i valori di diversi metalli si mantengono inferiori agli standard di qualità ambientale della normativa vigente. Per la colonna d'acqua è comunque disponibile una serie di dati di monitoraggio effettuati dall'ARPA Lazio ai sensi della normativa vigente e che quindi costituiscono un patrimonio di conoscenza importante per questa matrice. Anche per la colonna d'acqua i dati ARPA hanno comunque rilevato concentrazioni di Piombo superiori agli SQA. Inoltre è necessario evidenziare il dato rilevato sull'Uranio che comunque sarà anche valutato e discusso in sede Comunitaria nell'ambito del Working Group Chemicals della Direttiva Quadro Acque.

In sintesi, nell'area di Civitavecchia, per la componente aria, non si evidenzia una situazione di contaminazione elevata rispetto alle concentrazioni dei microinquinanti analizzati. Il monitoraggio effettuato mostra comunque un apporto delle principali sorgenti di emissione presenti nell'area, Centrale TVN e Porto.

Le cause della contaminazione dei sedimenti delle acque marino-costiere possono derivare dalla Centrale Enel in quanto molte di queste sostanze provengono dal ciclo industriale del carbone, ma al contempo possono anche derivare dalle numerose altre fonti di contaminazione degli ambienti acquatici presenti nell'area come la zona portuale, la presenza di scarichi urbani, le foci dei fiumi, le deposizioni atmosferiche di altra origine, le attività agricole, la movimentazione di sedimenti. Le fonti di inquinamento presenti invece nelle saline sono di tipologia in parte diversa e le deposizioni atmosferiche potrebbero essere prevalenti rispetto ad altri tipi di fonti non presenti in quella zona.

Infine, è stata condotta un'indagine preliminare sulla composizione isotopica del Piombo sia nei sedimenti marini sia nel particolato sospeso PM2.5. I risultati hanno evidenziato un contributo antropogenico derivante dalla molteplicità delle sorgenti di pressione esistenti nell'area, con alcune differenze tra i campioni analizzati, che non consentono attualmente di discriminare nettamente i diversi contributi. Un approfondimento in questa direzione, a valle di una campagna di monitoraggio specifica, potrà fornire un importante contributo all'individuazione dell'apporto delle sorgenti allo stato di qualità ambientale rilevato nell'area.