

## *Zinco*

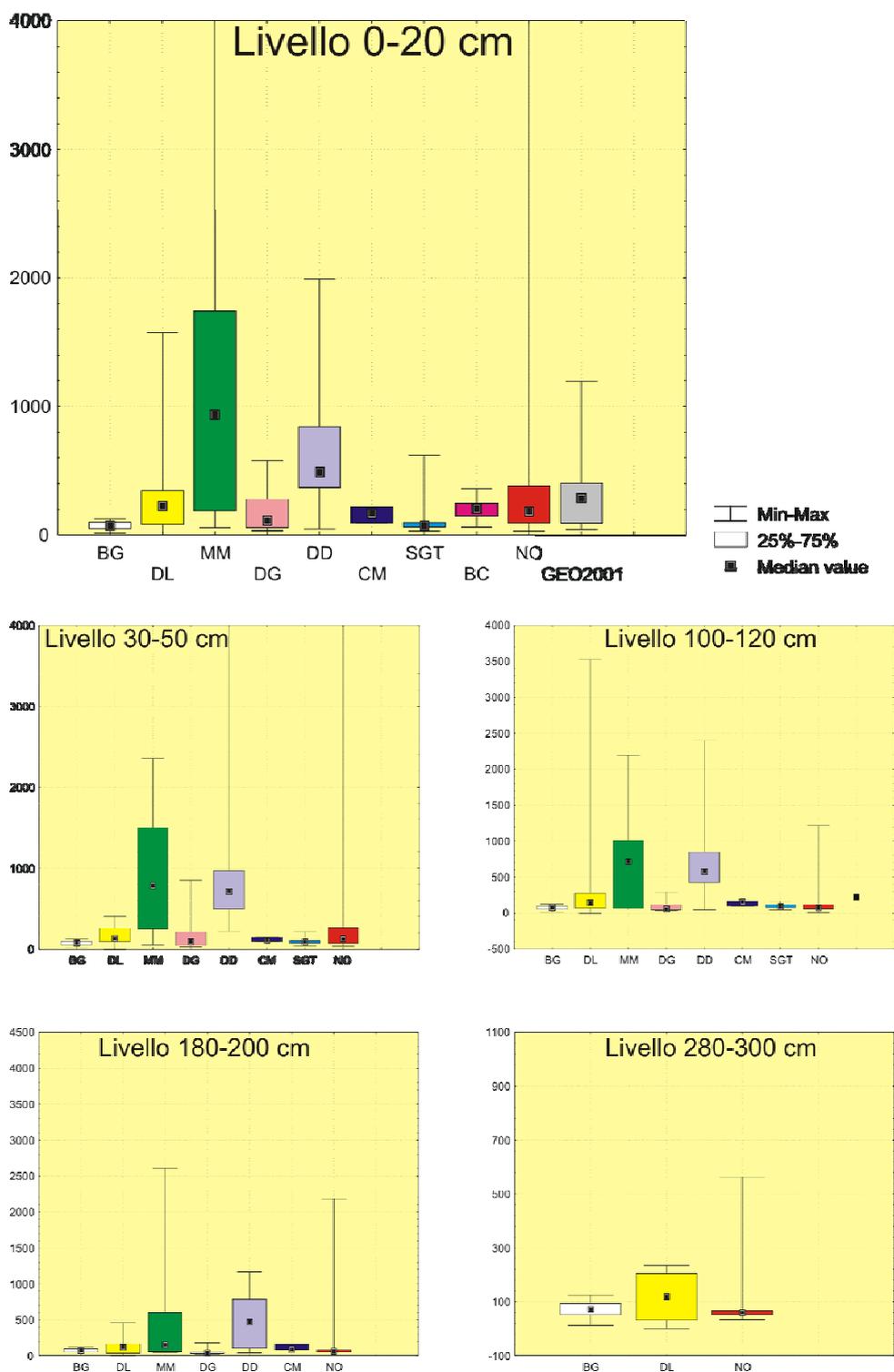
Generalmente tutti i campioni analizzati all'interno dell'area portuale di Napoli mostrano valori di concentrazione superiori o prossimi ai valori soglia di 300 mg/kg (Fig. 33) proposta da ICRAM 2005. I valori di concentrazione misurati per i campioni NO sono sempre più alti delle concentrazioni misurate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

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

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

Lo Zn trova diverse applicazioni in campo industriale..

# Zinco (mg/kg)



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

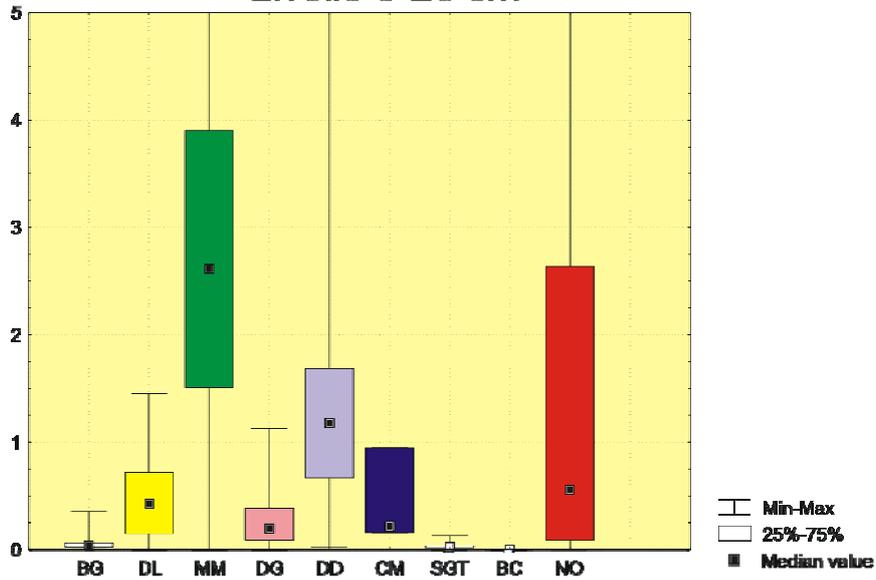
## *Mercurio*

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

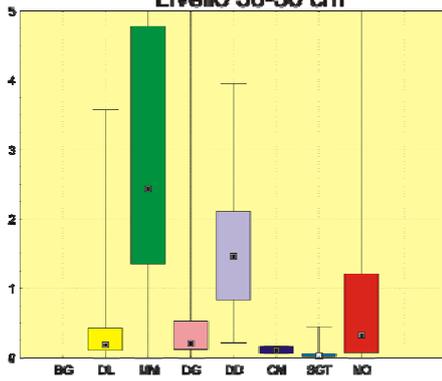
L'attività industriale di tipo diverso è certamente una causa primaria delle elevate concentrazioni di questo elemento all'interno del Porto di Napoli. Inoltre, la forte disomogeneità spaziale mostrata da questo elemento è da attribuire alla sua forte affinità a formare composti organometallici trasportati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

# Mercurio (mg/kg)

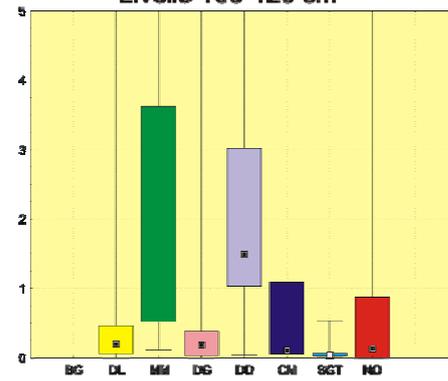
## Livello 0-20 cm



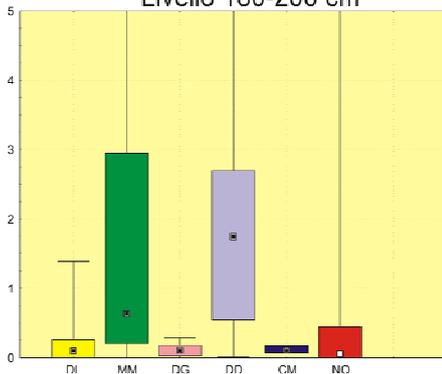
## Livello 30-50 cm



## Livello 100-120 cm



## Livello 180-200 cm



## Livello 280-300 cm

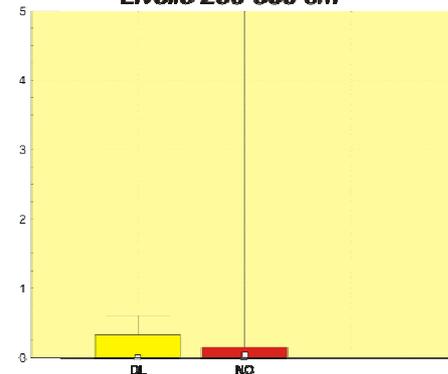


Fig. 34. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del Hg misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. Per le sigle vedi Fig. 25.

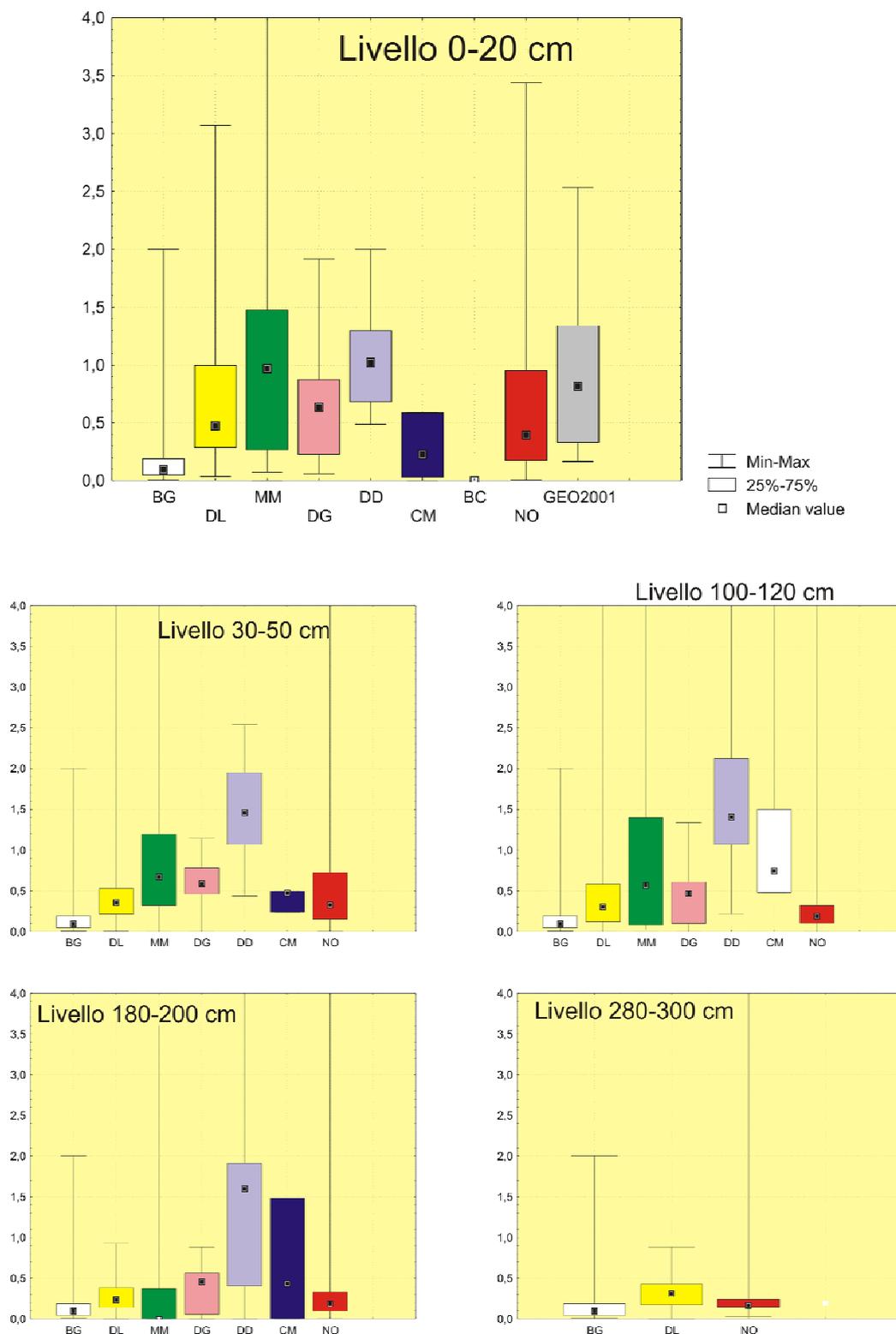
## *Cadmio*

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

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

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

# Cadmio (mg/kg)



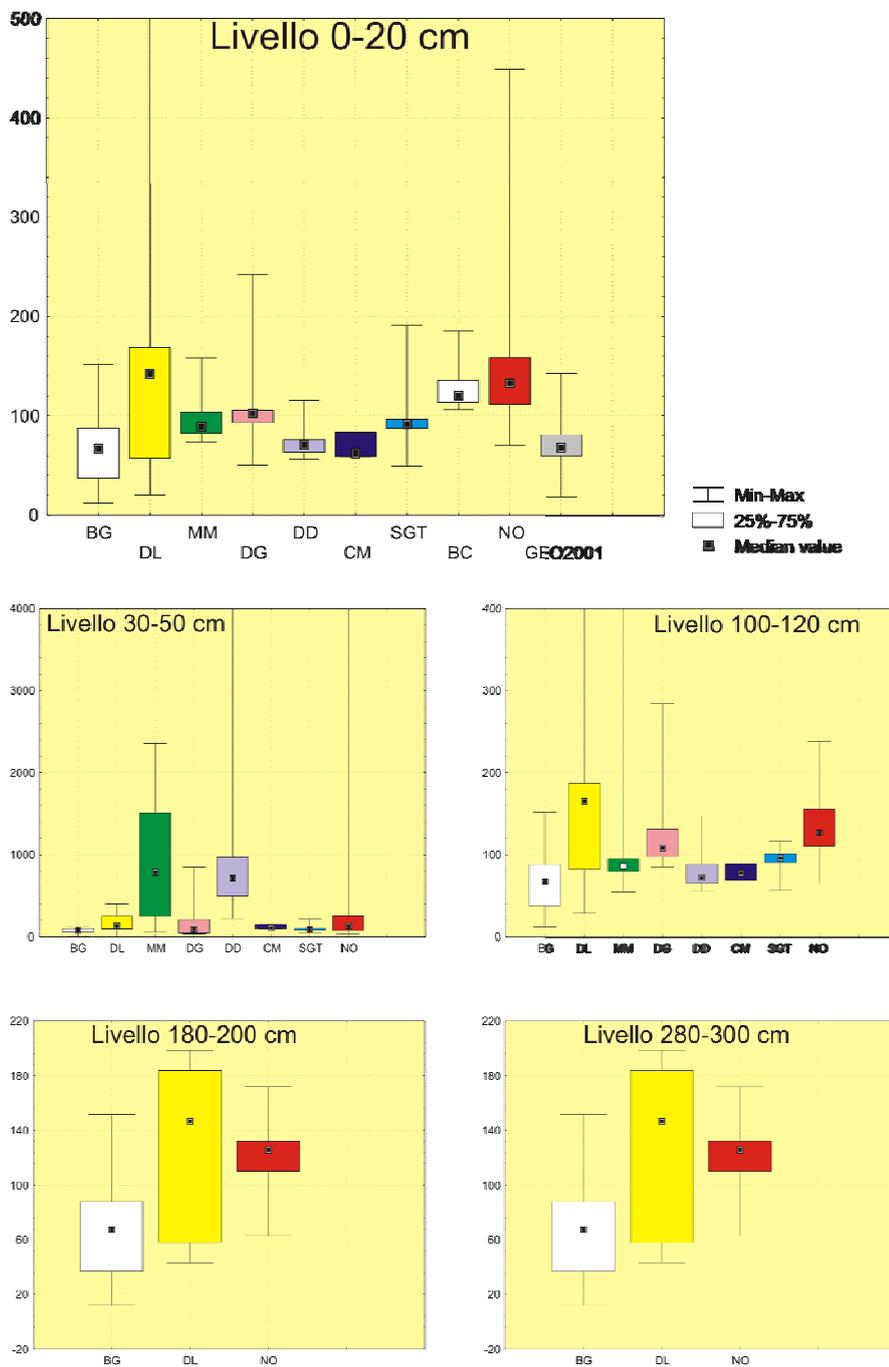
**Fig. 35. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del Cd misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. Per le sigle vedi Fig. 26.**

## *Vanadio*

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

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

## Vanadio (mg/kg)

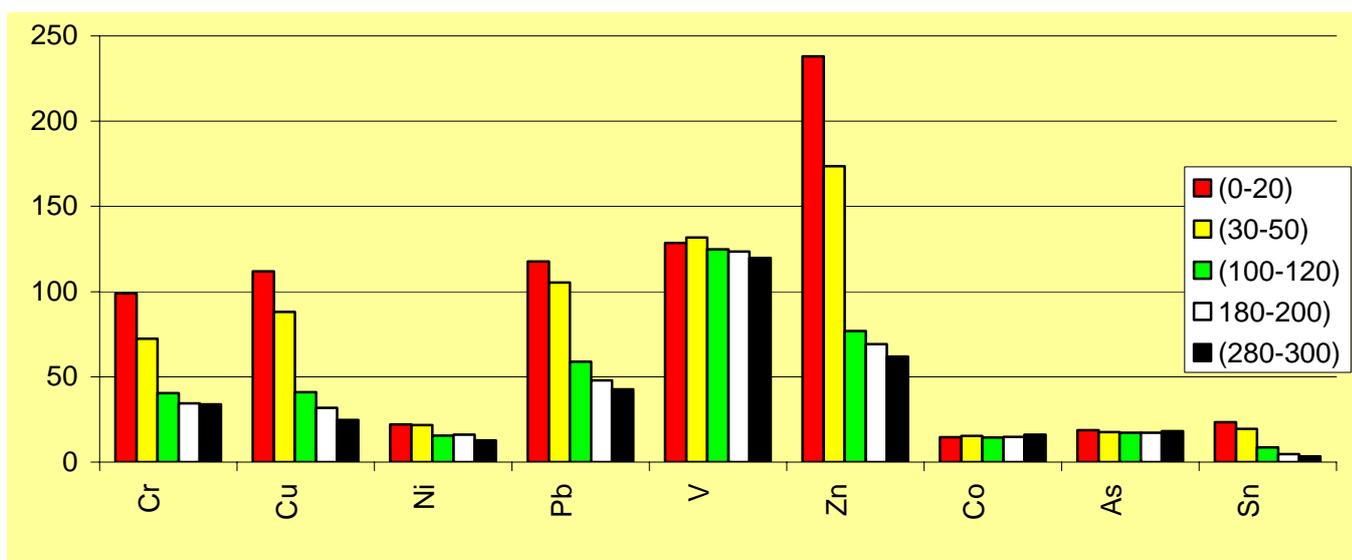
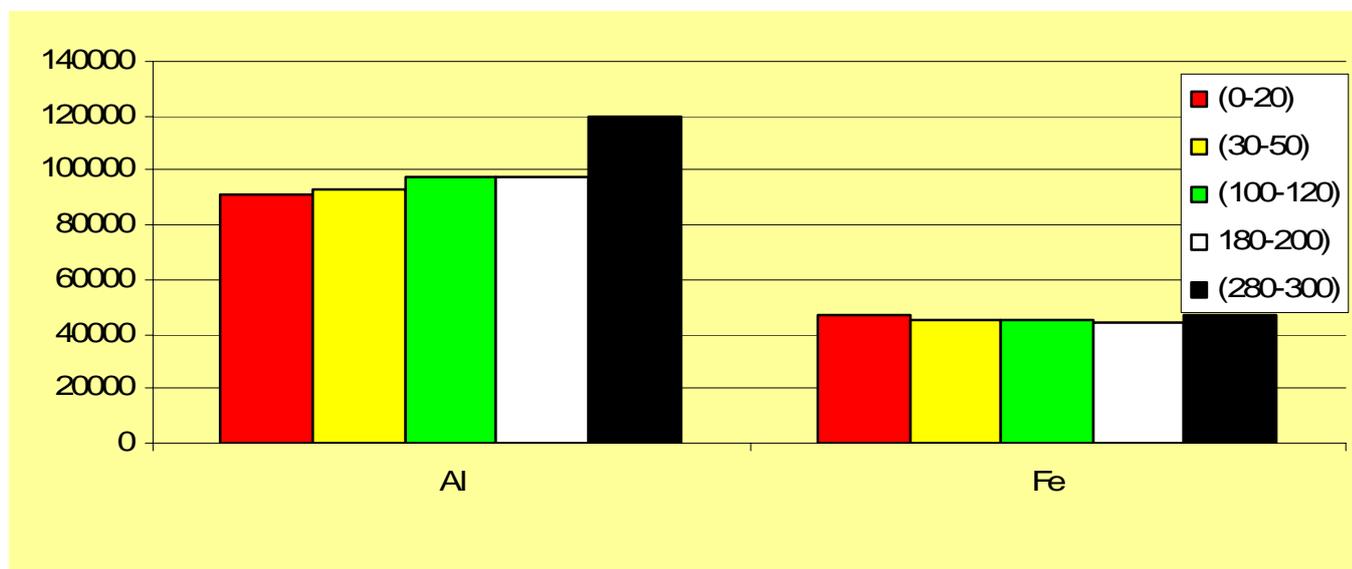
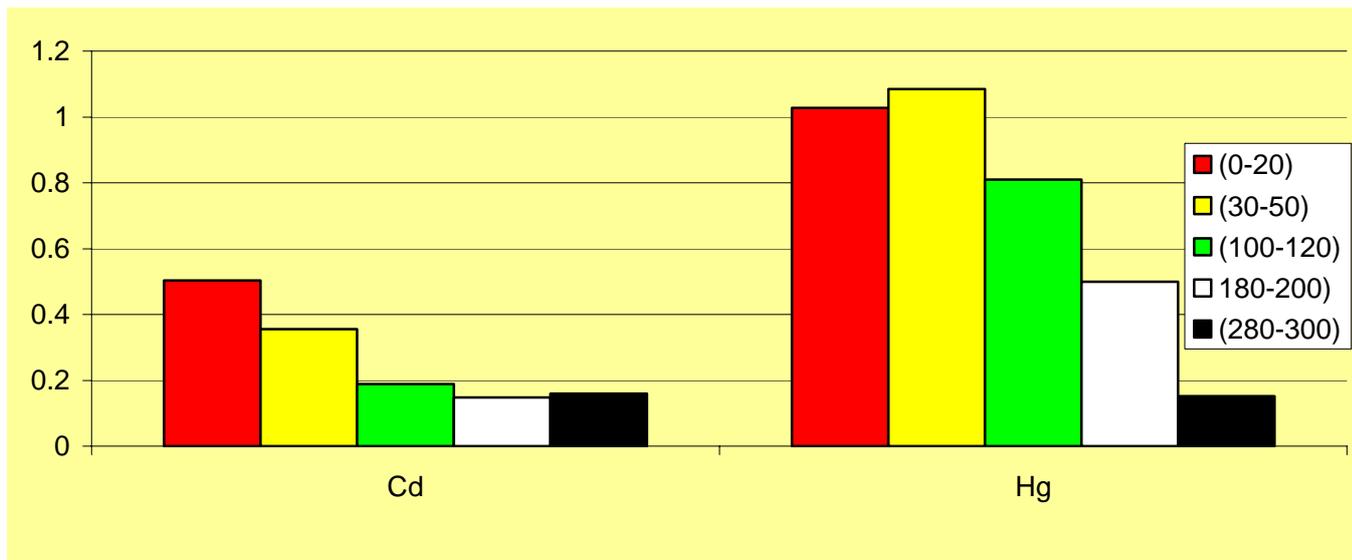


**Fig. 36. Box-Wiskers plot per i valori di concentrazione del Cd misurato in tutti i campioni prelevati all'interno del Porto di Napoli. Per le sigle vedi Fig. 26.**

### **Profili di distribuzione dei metalli lungo le carote di sedimento**

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

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

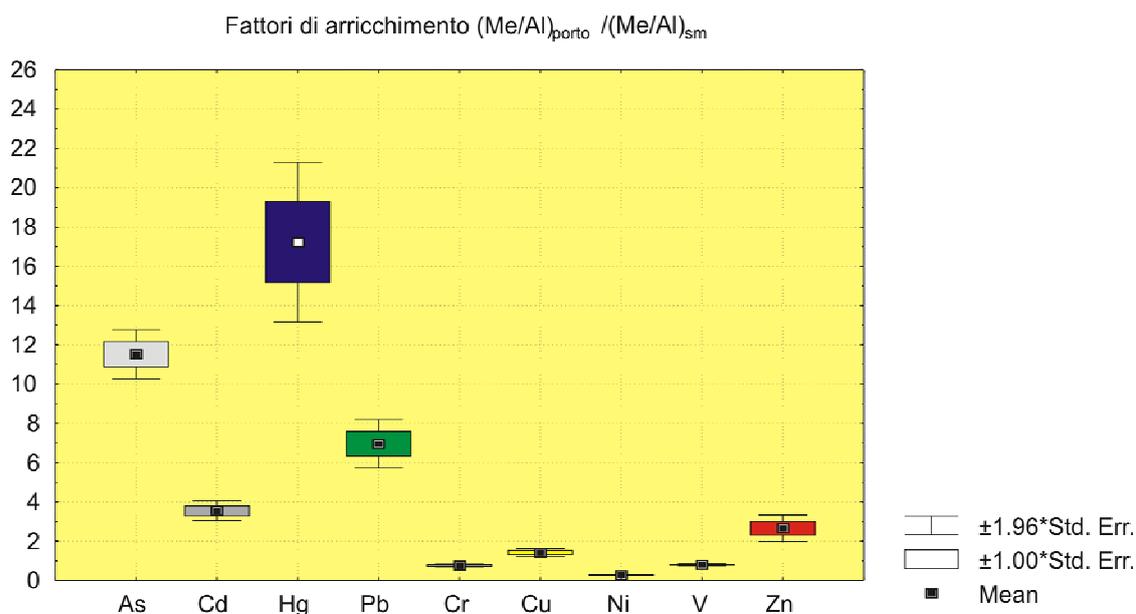


**Fig. 37. Profili verticali di concentrazione (valori mediani) dei metalli pesanti analizzati nei sedimenti del Porto di Napoli.**

## I fattori di arricchimento

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

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



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

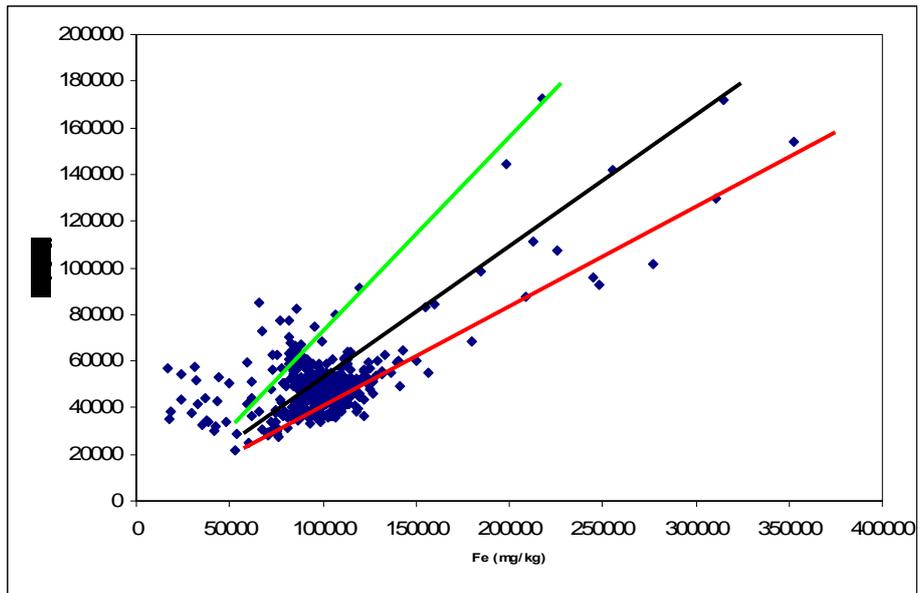
Il grafico dimostra come Cr, Ni, V e, parzialmente anche il Cu, presentino fattori di arricchimento vicini all'unità, con scarsa dispersione dei valori attorno alla mediana, suggerendo un limitato contributo antropico di tali metalli pesanti al sistema sedimentario del Porto di Napoli. Al contrario,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

### **Metalli pesanti e sedimentologia**

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

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

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



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

## **Distribuzione del Cromo esavalente**

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

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

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

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

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

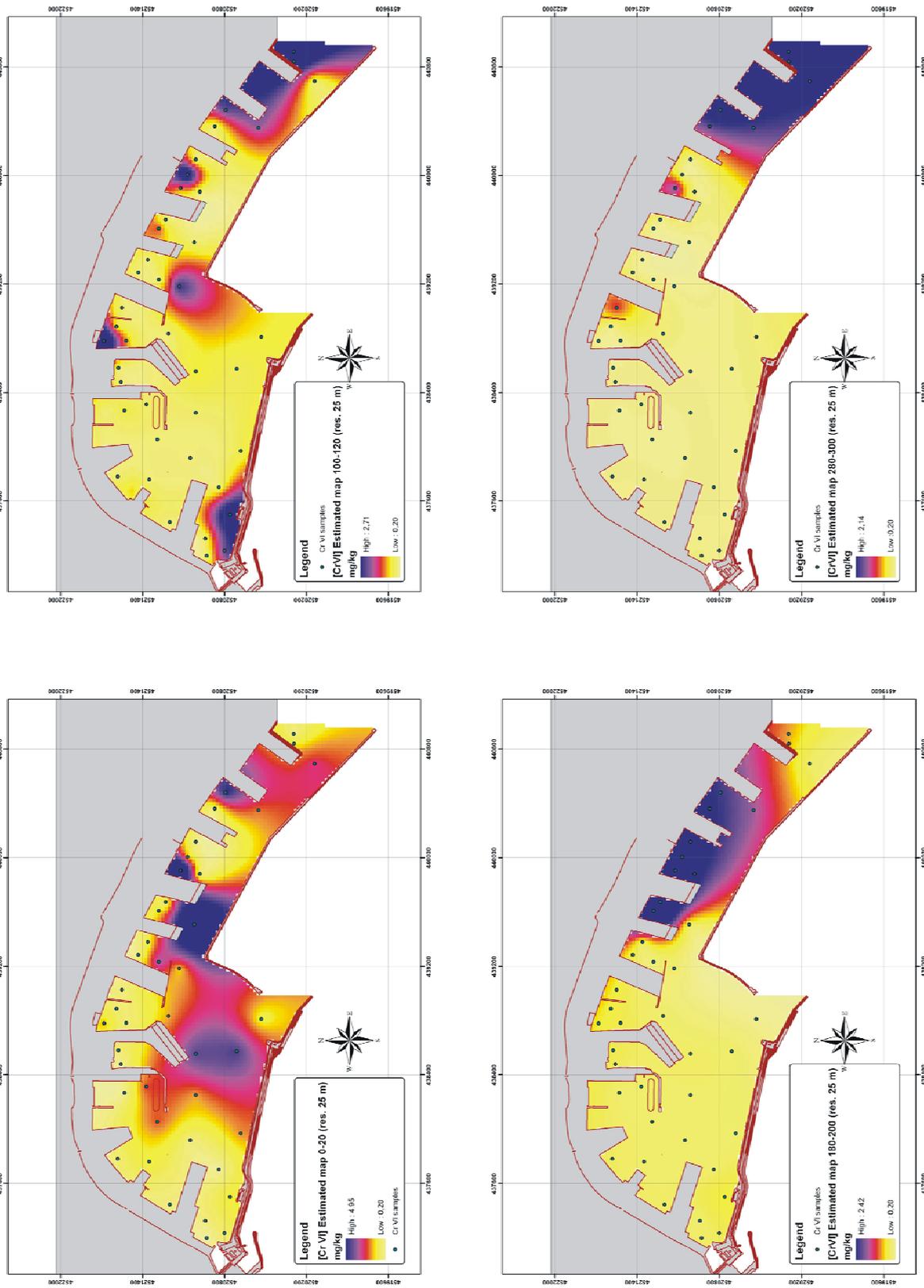
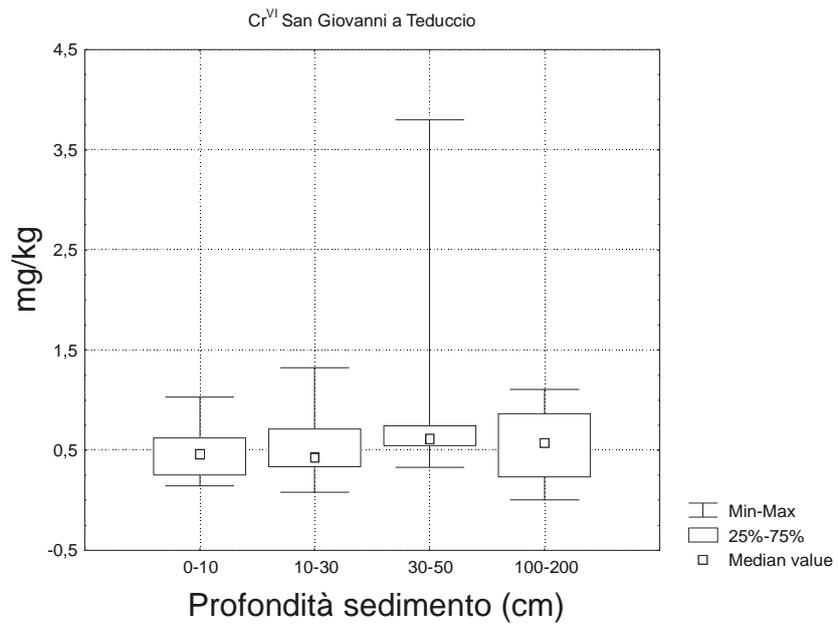


Fig. 40. Distribuzione del CrVI nell'area del Porto di Napoli



**Fig. 41. Box Wisker plot dei valori di concentrazione di Cr<sup>VI</sup> nella zona di San Giovanni a Peduccio.**

## **Bio-disponibilità dei metalli pesanti**

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

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

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

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

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

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

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

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

#### *Procedura analitica utilizzata nel presente studio*

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

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

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

Nello **step 3** sono stati aggiunti ai residui solidi dello step 2, preventivamente lavati con acqua distillata, 10 ml di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (perossido di idrogeno) 8,8 M. le soluzioni ottenute sono state agitate periodicamente a mano per circa un’ora, tenute a bagnomaria ad una temperatura di 85°C per un’altra ora. Esse sono state poi lasciate a bagnomaria fino a che non si sono ridotte, per evaporazione, a pochi ml. A questo punto sono stati addizionati altri 10 ml di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e le soluzioni risultanti sono state poste nuovamente a bagnomaria a T=85°C. fino a che non si sono ridotte a pochi ml. Infine, si sono aggiunti 50 ml di NH<sub>4</sub>Ac (acetato di ammonio) 1 M ai

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

Lo **step 4** consiste nell'estrazione completa dei metalli dai residui solidi dello step 3, con solubilizzazione effettuata tramite HF (acido fluoridrico) e  $\text{HNO}_3$  (acido nitrico).

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

### *Il frazionamento geochimico*

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

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

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

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

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

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

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

| Campione | FASE    | Al<br>mg/kg     | As<br>mg/kg  | Cd<br>mg/kg | Co<br>mg/kg | Cr<br>mg/kg   | Cu<br>mg/kg   | Fe<br>mg/kg     | Ni<br>mg/kg     | Pb<br>mg/kg   | Se<br>mg/kg | V<br>mg/kg    | Zn<br>mg/kg    |
|----------|---------|-----------------|--------------|-------------|-------------|---------------|---------------|-----------------|-----------------|---------------|-------------|---------------|----------------|
| GM01     | I       | 328,00          | 1,20         | 1,00        | 0,52        | 1,48          | 11,72         | 436,00          | 4640,00         | 12,36         | 0,92        | 0,00          | 520,96         |
| GM01     | II      | 272,00          | 1,20         | 0,28        | 0,24        | 0,00          | 1,16          | 900,40          | 2640,00         | 17,64         | 0,00        | 6,84          | 97,16          |
| GM01     | III     | 572,00          | 1,20         | 0,40        | 1,04        | 26,04         | 101,68        | 106,00          | 4160,00         | 22,92         | 3,12        | 0,00          | 90,32          |
| GM01     | IV      | 28436,00        | 14,44        | 0,06        | 2,84        | 26,68         | 37,56         | 14166,00        | 6600,00         | 129,52        | 0,00        | 48,96         | 58,76          |
|          | Σ(I-IV) | <b>58332,00</b> | <b>31,86</b> | <b>1,60</b> | <b>7,54</b> | <b>81,12</b>  | <b>190,00</b> | <b>30034,60</b> | <b>24320,00</b> | <b>314,16</b> | <b>4,04</b> | <b>105,58</b> | <b>826,86</b>  |
| GM03     | I       | 608,00          | 1,84         | 0,32        | 0,24        | 1,96          | 16,88         | 668,80          | 2280,00         | 4,84          | 0,00        | 0,00          | 145,20         |
| GM03     | II      | 328,00          | 1,20         | 0,12        | 0,00        | 0,00          | 1,20          | 668,00          | 1000,00         | 7,04          | 0,00        | 3,40          | 48,64          |
| GM03     | III     | 280,00          | 1,20         | 0,24        | 0,48        | 18,52         | 74,16         | 28,40           | 2240,00         | 6,08          | 2,52        | 0,00          | 38,96          |
| GM03     | IV      | 28760,00        | 8,68         | 0,05        | 3,08        | 19,96         | 34,56         | 14262,40        | 5440,00         | 98,04         | 0,00        | 45,92         | 54,28          |
|          | Σ(I-IV) | <b>29976,00</b> | <b>12,92</b> | <b>0,73</b> | <b>3,80</b> | <b>40,44</b>  | <b>126,80</b> | <b>15627,60</b> | <b>10960,00</b> | <b>116,00</b> | <b>2,52</b> | <b>49,32</b>  | <b>287,08</b>  |
| GM06     | I       | 380,00          | 1,56         | 1,60        | 0,36        | 0,92          | 129,56        | 151,20          | 1040,00         | 7,56          | 0,92        | 0,00          | 11,88          |
| GM06     | II      | 272,00          | 2,24         | 0,06        | 0,00        | 0,00          | 12,04         | 462,00          | 520,00          | 10,32         | 0,00        | 3,32          | 4,64           |
| GM06     | III     | 36,00           | 1,44         | 0,80        | 0,48        | 0,00          | 15,32         | 0,00            | 320,00          | 2,52          | 2,36        | 1,52          | 3,04           |
| GM06     | IV      | 39072,00        | 9,44         | 0,04        | 4,72        | 39,56         | 29,48         | 16632,80        | 8760,00         | 94,16         | 1,68        | 68,80         | 34,68          |
|          | Σ(I-IV) | <b>39760,00</b> | <b>14,68</b> | <b>2,50</b> | <b>5,56</b> | <b>40,48</b>  | <b>186,40</b> | <b>17246,00</b> | <b>10640,00</b> | <b>114,56</b> | <b>4,96</b> | <b>73,64</b>  | <b>54,24</b>   |
| GM07     | I       | 116,00          | 1,20         | 0,04        | 0,00        | 0,00          | 1,68          | 164,80          | 600,00          | 2,72          | 0,92        | 0,00          | 9,52           |
| GM07     | II      | 56,00           | 1,20         | 0,08        | 0,00        | 0,00          |               | 177,20          | 280,00          | 2,28          | 0,00        | 1,44          | 6,32           |
| GM07     | III     | 28,00           | 1,20         | 0,08        | 0,24        | 0,96          | 26,16         |                 | 1560,00         | 4,96          | 2,48        | 0,00          | 8,20           |
| GM07     | IV      | 28640,00        | 9,00         | 0,04        | 5,12        | 45,76         | 35,92         | 18733,60        | 13960,00        | 55,24         | 0,00        | 64,12         | 39,64          |
|          | Σ(I-IV) | <b>28840,00</b> | <b>12,60</b> | <b>0,24</b> | <b>5,36</b> | <b>46,72</b>  | <b>63,76</b>  | <b>19075,60</b> | <b>16400,00</b> | <b>65,20</b>  | <b>3,40</b> | <b>65,56</b>  | <b>63,68</b>   |
| GM08     | I       | 572,00          | 1,84         | 0,52        | 0,32        | 7,28          | 17,88         | 980,00          | 3920,00         | 6,92          | 0,00        | 0,60          | 144,04         |
| GM08     | II      | 372,00          | 1,20         | 0,24        | 0,00        | 0,88          | 2,04          | 674,80          | 1960,00         | 12,92         | 0,00        | 8,12          | 57,76          |
| GM08     | III     | 272,00          | 1,20         | 0,20        | 0,44        | 40,44         | 117,44        | 23,60           | 1680,00         | 11,44         | 2,60        | 3,00          | 48,12          |
| GM08     | IV      | 41656,00        | 13,20        | 0,05        | 3,84        | 43,00         | 52,16         | 18277,20        | 7800,00         | 126,72        | 0,80        | 58,68         | 62,56          |
|          | Σ(I-IV) | <b>43072,00</b> | <b>17,44</b> | <b>1,01</b> | <b>4,60</b> | <b>91,60</b>  | <b>189,52</b> | <b>19935,60</b> | <b>15360,00</b> | <b>158,00</b> | <b>3,40</b> | <b>70,40</b>  | <b>312,48</b>  |
| GM09     | I       | 1616,00         | 2,16         | 0,36        | 0,44        | 5,56          | 5,92          | 786,80          | 2640,00         | 9,44          | 1,24        | 0,00          | 183,76         |
| GM09     | II      | 220,00          | 1,20         | 0,24        | 0,00        | 0,88          | 1370,00       | 2080,00         | 9,32            | 0,00          | 7,88        | 84,32         |                |
| GM09     | III     | 384,00          | 1,36         | 0,20        | 0,40        | 70,32         | 129,20        | 55,20           | 3400,00         | 20,40         | 3,64        | 0,00          | 72,20          |
| GM09     | IV      | 29308,00        | 12,20        | 0,06        | 3,72        | 59,48         | 58,04         | 16061,20        | 8560,00         | 142,32        | 0,00        | 54,04         | 102,84         |
|          | Σ(I-IV) | <b>31528,00</b> | <b>16,92</b> | <b>0,86</b> | <b>4,56</b> | <b>135,36</b> | <b>194,04</b> | <b>18273,20</b> | <b>16680,00</b> | <b>181,48</b> | <b>4,88</b> | <b>61,92</b>  | <b>443,12</b>  |
| GM10     | I       | 484,00          | 1,20         | 0,76        | 0,92        | 3,96          | 46,48         | 258,00          | 5160,00         | 16,24         | 1,36        | 0,00          | 684,32         |
| GM10     | II      | 308,00          | 1,20         | 0,24        | 0,24        | 0,00          | 3,32          | 1190,00         | 1840,00         | 22,04         | 0,00        | 6,88          | 171,40         |
| GM10     | III     | 356,00          | 1,20         | 0,24        | 0,56        | 61,36         | 265,80        | 41,60           | 3960,00         | 40,12         | 3,52        | 3,16          | 105,96         |
| GM10     | IV      | 29044,00        | 16,80        | 0,06        | 3,76        | 53,56         | 99,64         | 16192,00        | 10160,00        | 236,00        | 0,00        | 47,60         | 234,44         |
|          | Σ(I-IV) | <b>30192,00</b> | <b>20,40</b> | <b>1,30</b> | <b>5,48</b> | <b>118,88</b> | <b>415,24</b> | <b>17681,60</b> | <b>21120,00</b> | <b>314,40</b> | <b>4,88</b> | <b>57,64</b>  | <b>1196,12</b> |
| GM11     | I       | 500,00          | 3,16         | 1,10        | 0,24        | 4,84          | 8,84          | 479,20          | 2000,00         | 5,64          | 0,00        | 0,00          | 123,52         |
| GM11     | II      | 300,00          | 1,80         | 0,12        | 0,00        | 0,00          | 1,44          | 832,00          | 680,00          | 8,44          | 0,00        | 6,36          | 59,92          |
| GM11     | III     | 192,00          | 1,20         | 0,12        | 0,28        | 59,04         | 65,40         | 22,40           | 1760,00         | 10,44         | 2,92        | 4,52          | 36,32          |
| GM11     | IV      | 28324,00        | 9,12         | 0,04        | 3,24        | 42,88         | 43,48         | 14122,40        | 6160,00         | 106,48        | 1,48        | 47,40         | 65,84          |
|          | Σ(I-IV) | <b>29316,00</b> | <b>15,28</b> | <b>1,38</b> | <b>3,76</b> | <b>106,76</b> | <b>119,16</b> | <b>15456,00</b> | <b>10600,00</b> | <b>131,00</b> | <b>4,40</b> | <b>58,28</b>  | <b>285,60</b>  |
| GM12     | I       | 1192,00         | 1,84         | 0,04        | 0,28        | 0,00          | 23,76         | 247,60          | 680,00          | 2,00          | 0,00        | 0,52          | 3,24           |
| GM12     | II      | 372,00          | 1,20         | 0,04        | 0,00        | 0,00          | 2,32          | 169,20          | 400,00          | 2,68          | 0,00        | 1,64          | 1,76           |
| GM12     | III     | 24,00           | 1,20         | 0,04        | 0,00        | 0,00          | 5,60          | 2,00            | 440,00          | 1,12          | 2,40        | 1,08          | 1,64           |
| GM12     | IV      | 41796,00        | 9,88         | 0,04        | 6,00        | 24,00         | 31,96         | 19276,00        | 9000,00         | 31,60         | 0,00        | 77,84         | 33,92          |
|          | Σ(I-IV) | <b>43384,00</b> | <b>14,12</b> | <b>0,16</b> | <b>6,28</b> | <b>24,00</b>  | <b>63,64</b>  | <b>19694,80</b> | <b>10520,00</b> | <b>37,40</b>  | <b>2,40</b> | <b>81,08</b>  | <b>40,56</b>   |
| GM13     | I       | 252,00          | 2,28         | 0,16        | 0,00        | 1,28          | 4,48          | 320,40          | 1080,00         | 1,80          | 1,04        | 1,08          | 88,48          |
| GM13     | II      | 324,00          | 1,48         | 0,08        | 0,00        | 0,00          | 1,16          | 714,00          | 1440,00         | 5,52          | 0,80        | 10,60         | 41,44          |
| GM13     | III     | 556,00          | 1,20         | 0,12        | 1,12        | 8,80          | 35,80         | 101,60          | 3560,00         | 4,84          | 3,04        | 0,00          | 32,96          |
| GM13     | IV      | 39980,00        | 16,04        | 0,04        | 3,64        | 20,72         | 27,08         | 18571,60        | 5520,00         | 77,68         | 0,88        | 63,04         | 56,32          |
|          | Σ(I-IV) | <b>41112,00</b> | <b>21,00</b> | <b>0,40</b> | <b>4,76</b> | <b>30,80</b>  | <b>68,52</b>  | <b>19707,60</b> | <b>11600,00</b> | <b>89,84</b>  | <b>5,76</b> | <b>74,72</b>  | <b>219,20</b>  |
| GM14     | I       | 244,00          | 1,92         | 1,40        | 0,24        | 0,92          | 8,32          | 456,80          | 880,00          | 2,16          | 0,84        | 0,00          | 51,12          |
| GM14     | II      | 168,00          | 3,44         | 0,06        | 0,00        | 0,00          | 0,20          | 928,80          | 320,00          | 3,04          | 0,00        | 4,92          | 36,00          |
| GM14     | III     | 160,00          | 1,20         | 0,12        | 0,72        | 7,40          | 68,40         | 3,20            | 1720,00         | 2,88          | 2,64        | 0,00          | 33,04          |
| GM14     | IV      | 27972,00        | 12,24        | 0,06        | 3,68        | 28,36         | 54,28         | 18067,60        | 5600,00         | 86,72         | 0,00        | 56,80         | 55,56          |
|          | Σ(I-IV) | <b>28544,00</b> | <b>18,80</b> | <b>1,64</b> | <b>4,64</b> | <b>36,68</b>  | <b>131,20</b> | <b>19456,40</b> | <b>8520,00</b>  | <b>94,80</b>  | <b>3,48</b> | <b>61,72</b>  | <b>175,72</b>  |
| GM16     | I       | 284,00          | 1,28         | 0,08        | 0,00        | 0,96          | 15,92         | 150,40          | 400,00          | 4,40          | 0,00        | 0,00          | 39,44          |
| GM16     | II      | 196,00          | 1,32         | 0,05        | 0,00        | 0,00          | 3,68          | 360,00          | 200,00          | 14,44         | 0,80        | 1,68          | 18,80          |
| GM16     | III     | 12,00           | 2,24         | 0,02        | 0,00        | 2,76          | 8,28          | 2,00            | 560,00          | 2,72          | 2,44        | 0,56          | 3,72           |
| GM16     | IV      | 9152,00         | 3,16         | 0,05        | 1,92        | 6,60          | 11,88         | 4857,20         | 4000,00         | 26,08         | 1,12        | 16,08         | 22,64          |
|          | Σ(I-IV) | <b>9644,00</b>  | <b>8,00</b>  | <b>0,20</b> | <b>1,92</b> | <b>10,32</b>  | <b>39,76</b>  | <b>5369,60</b>  | <b>5160,00</b>  | <b>47,64</b>  | <b>4,36</b> | <b>18,32</b>  | <b>84,60</b>   |
| GM17     | I       | 1044,00         | 1,84         | 0,06        | 0,52        | 0,00          | 3,72          | 176,80          | 2240,00         | 0,40          | 1,00        | 0,00          | 42,00          |
| GM17     | II      | 348,00          | 1,20         | 0,12        | 0,24        | 0,00          | 1,68          | 653,20          | 5040,00         | 12,72         | 0,96        | 6,80          | 49,72          |
| GM17     | III     | 264,00          | 1,20         | 0,12        | 0,52        | 29,72         | 58,64         | 19,60           | 2640,00         | 9,56          | 3,56        | 4,84          | 33,04          |
| GM17     | IV      | 43348,00        | 11,88        | 0,06        | 5,40        | 27,92         | 48,80         | 19849,20        | 9520,00         | 120,04        | 0,00        | 63,08         | 59,44          |
|          | Σ(I-IV) | <b>45004,00</b> | <b>16,12</b> | <b>0,36</b> | <b>6,68</b> | <b>57,64</b>  | <b>112,84</b> | <b>20698,80</b> | <b>19440,00</b> | <b>142,72</b> | <b>5,52</b> | <b>74,72</b>  | <b>184,20</b>  |
| GM18     | I       | 460,00          | 2,00         | 0,52        | 0,32        | 8,04          | 10,04         | 717,20          | 3000,00         | 8,32          | 1,16        | 0,00          | 187,72         |
| GM18     | II      | 260,00          | 1,20         | 0,20        | 0,00        | 1,24          | 1,64          | 1270,00         | 4400,00         | 9,20          | 0,00        | 7,28          | 75,72          |
| GM18     | III     | 372,00          | 1,20         | 0,20        | 0,48        | 82,20         | 97,40         | 46,40           | 2880,00         | 17,52         | 3,08        | 0,00          | 58,08          |
| GM18     | IV      | 29320,00        | 14,96        | 0,05        | 3,88        | 70,28         | 55,48         | 17510,00        | 8640,00         | 138,32        | 0,80        | 62,36         | 81,32          |
|          | Σ(I-IV) | <b>30412,00</b> | <b>19,36</b> | <b>0,97</b> | <b>4,68</b> | <b>161,76</b> | <b>164,56</b> | <b>19543,60</b> | <b>18920,00</b> | <b>173,36</b> | <b>5,04</b> | <b>69,64</b>  | <b>402,84</b>  |
| GM20     | I       | 980,00          | 2,92         | 0,16        | 0,20        | 3,36          | 10,80         | 594,40          | 1680,00         | 4,08          | 1,04        | 0,00          | 77,00          |
| GM20     | II      | 376,00          | 1,92         | 0,06        | 0,00        | 0,00          | 1,96          | 351,20          | 1160,00         | 5,20          | 0,00        | 2,68          | 19,56          |
| GM20     | III     | 72,00           | 1,68         | 0,04        | 0,20        | 19,12         | 20,48         | 10,40           | 1400,00         | 2,36          | 2,52        | 2,64          | 10,84          |
| GM20     | IV      | 28656,00        | 8,12         | 0,04        | 4,64        | 23,92         | 30,88         | 16626,80        | 6840,00         | 54,44         | 0,00        | 61,04         | 38,64          |
|          | Σ(I-IV) | <b>30084,00</b> | <b>14,64</b> | <b>0,30</b> | <b>5,04</b> | <b>46,40</b>  | <b>64,12</b>  | <b>17682,80</b> | <b>11080,00</b> | <b>66,08</b>  | <b>3,56</b> | <b>66,36</b>  | <b>81,60</b>   |
| GM21     | I       | 632,00          | 1,36         | 0,52        | 0,40        | 4,52          | 4,80          | 734,00          | 3440,00         | 4,96          | 0,88        | 0,00          | 176,12         |
| GM21     | II      | 380,00          | 1,36         | 0,08        | 0,20        | 0,00          | 0,60          | 454,00          | 1080,00         | 4,48          | 0,00        | 3,40          | 35,32          |
| GM21     | III     | 148,00          | 1,68         | 0,12        | 0,60        | 38,68         | 31,88         | 10,80           | 2320,00         | 3,96          | 3,52        | 3,16          | 33,84          |
| GM21     | IV      | 43524,00        | 13,84        | 0,05        | 5,88        | 48,92         | 32,88         | 21540,00        | 11000,00        | 69,08         | 0,00        | 75,92         | 54,60          |
|          | Σ(I-IV) | <b>44684,00</b> | <b>18,24</b> | <b>0,77</b> | <b>7,08</b> | <b>92,12</b>  | <b>70,16</b>  | <b>22738,80</b> | <b>17840,00</b> | <b>82,48</b>  | <b>4,40</b> | <b>82,48</b>  | <b>299,88</b>  |
| GM25     | I       | 600,00          | 1,96         | 0,48        | 0,48        | 7,64          | 8,16          | 937,20          | 3320,00         | 4,16          | 1,16        | 0,00          | 128,68         |
| GM25     | II      | 272,00          | 1,20         | 0,12        | 0,00        | 0,44          | 0,44          | 632,00          | 1160,00         | 3,44          | 0,00        | 6,08          | 28,80          |
| GM25     | III     | 100,00          | 1,20         |             |             |               |               |                 |                 |               |             |               |                |

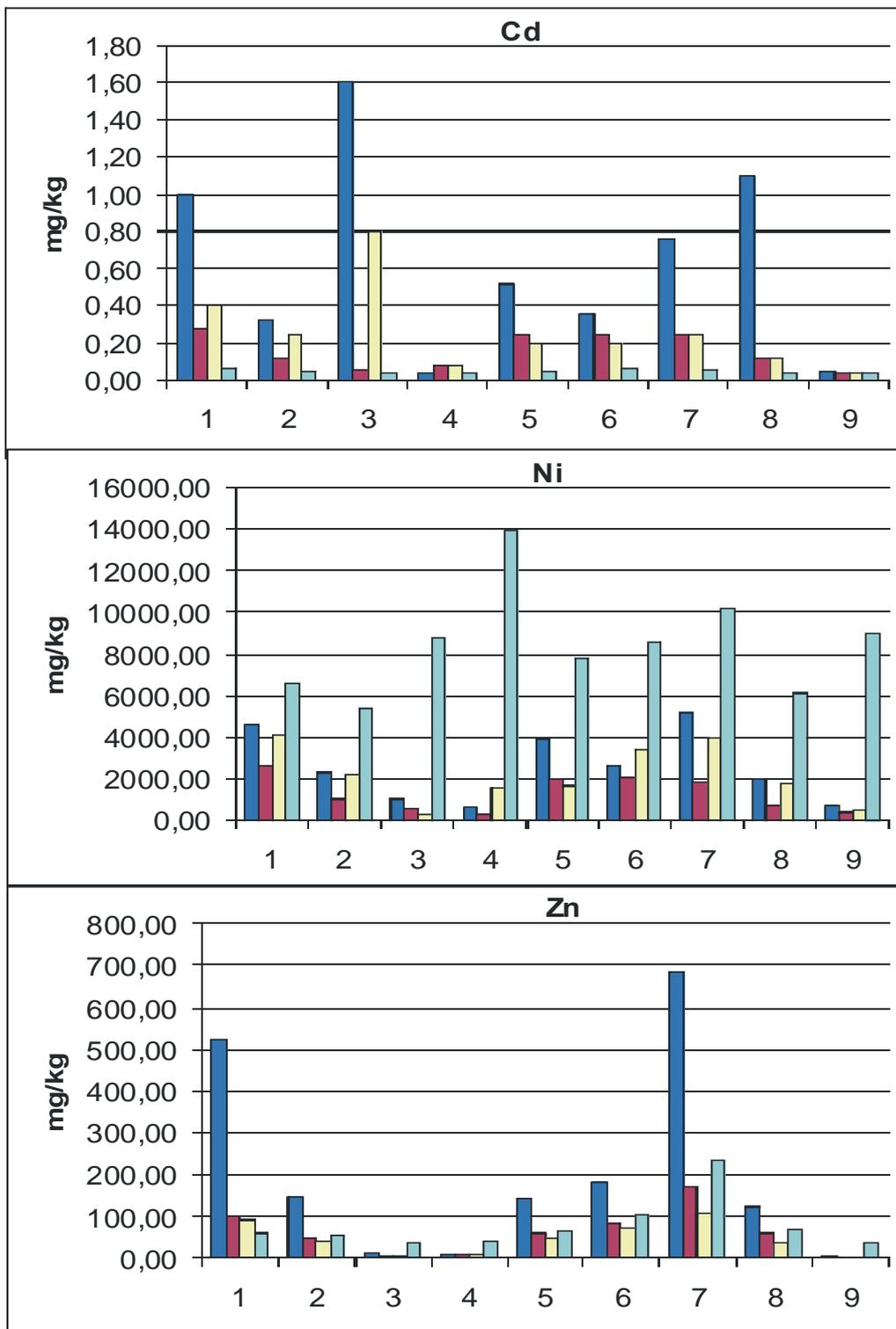


Fig. 42. Livelli di concentrazione di Cd, Ni e Zn per i quattro step di estrazione sequenziale descritti nel testo.

## COMPOSTI ORGANICI

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

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

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

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

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

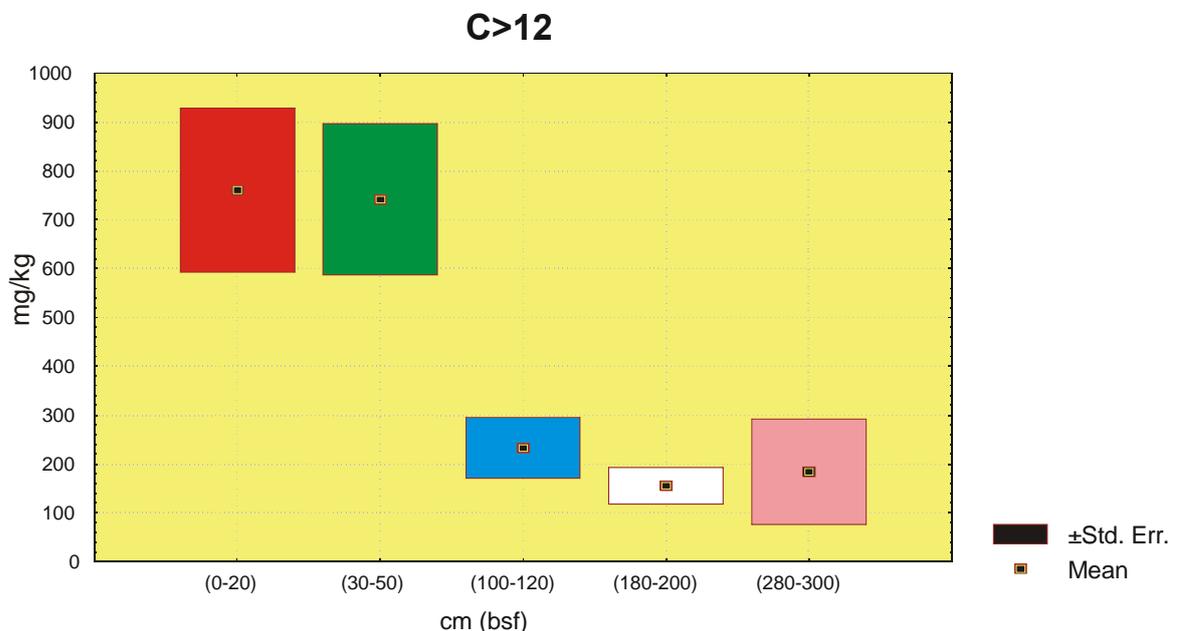
I Policlorobifenili (PCB) caratterizzati da un totale di 208 congeneri, ma di cui solo 37 sono stati analizzati perché considerati particolarmente tossici per l'ambiente.

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

## Gli idrocarburi pesanti (C>12)

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

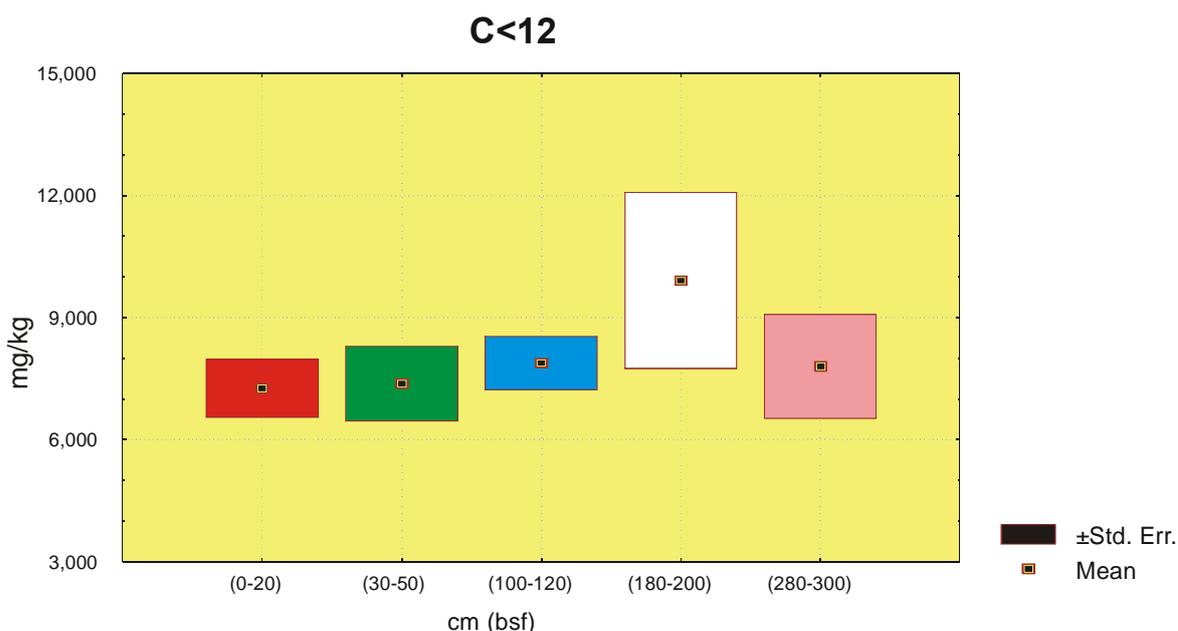
L'elevato traffico mercantile all'interno dell'area portuale rappresenta certamente una fonte di inquinamento primario da idrocarburi pesanti.



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

## Gli idrocarburi volatili (C<12)

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

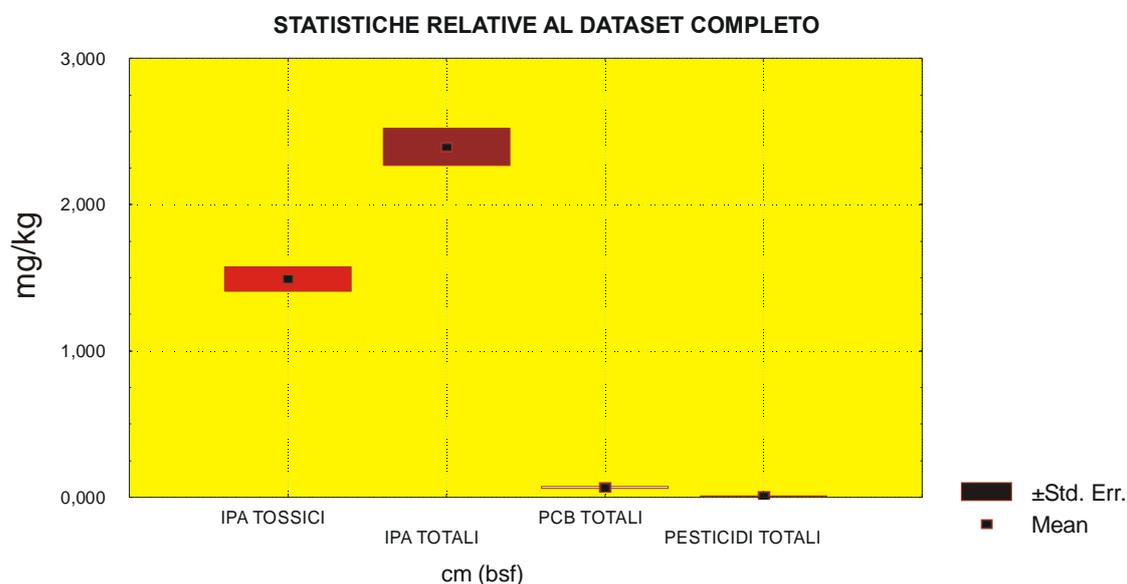


**Fig. 44. Valori di concentrazione di composti organici C<12 nei sedimenti del Porto di Napoli per i diversi livelli di profondità investigati.**

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

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

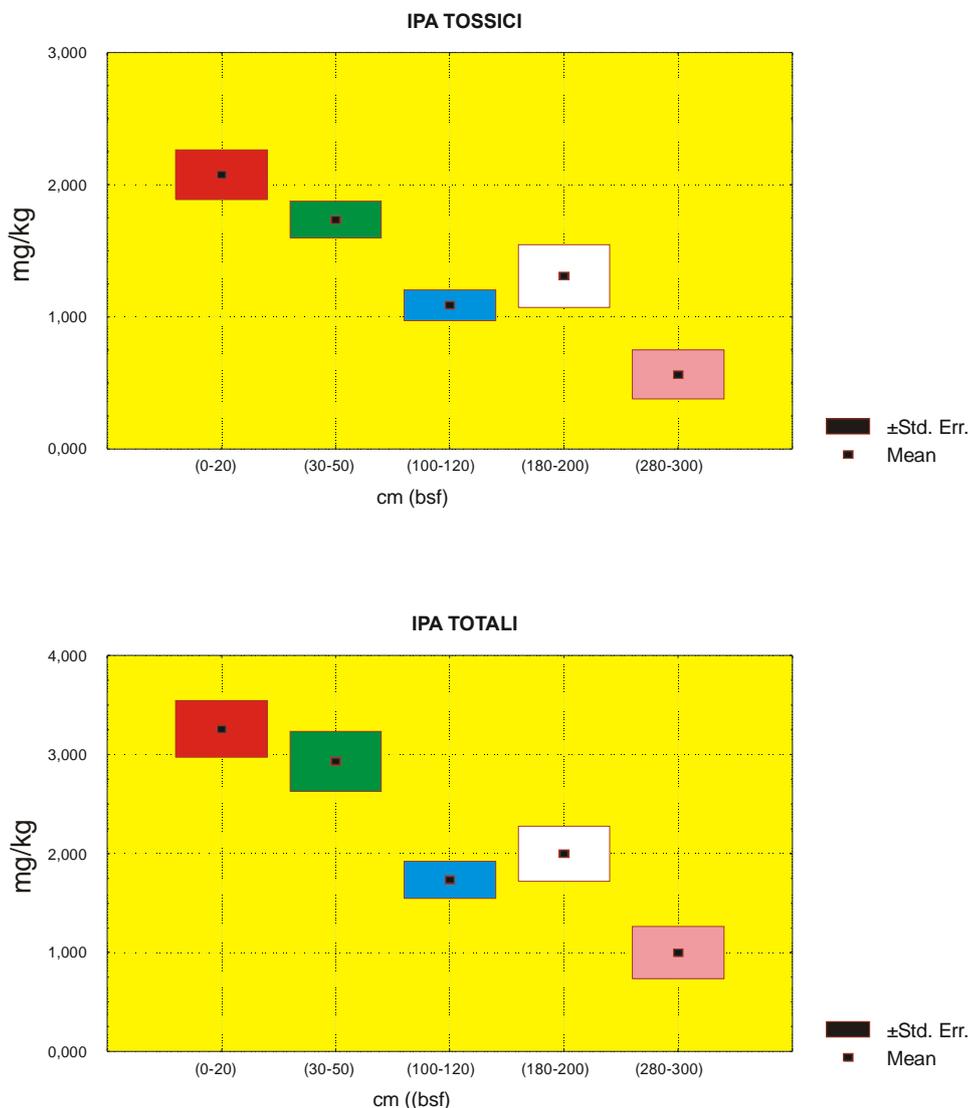
Un primo ampio sguardo alle statistiche di base delle varie famiglie di composti organici è proposta nella Fig. 45. I valori medi degli IPA totali e di quelli più tossici (dal Pirene al Benzo(g,h,i)Perilene) sono di 2.30 e 1.48 mg/kg, rispettivamente, mentre i valori di concentrazione media della somma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



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

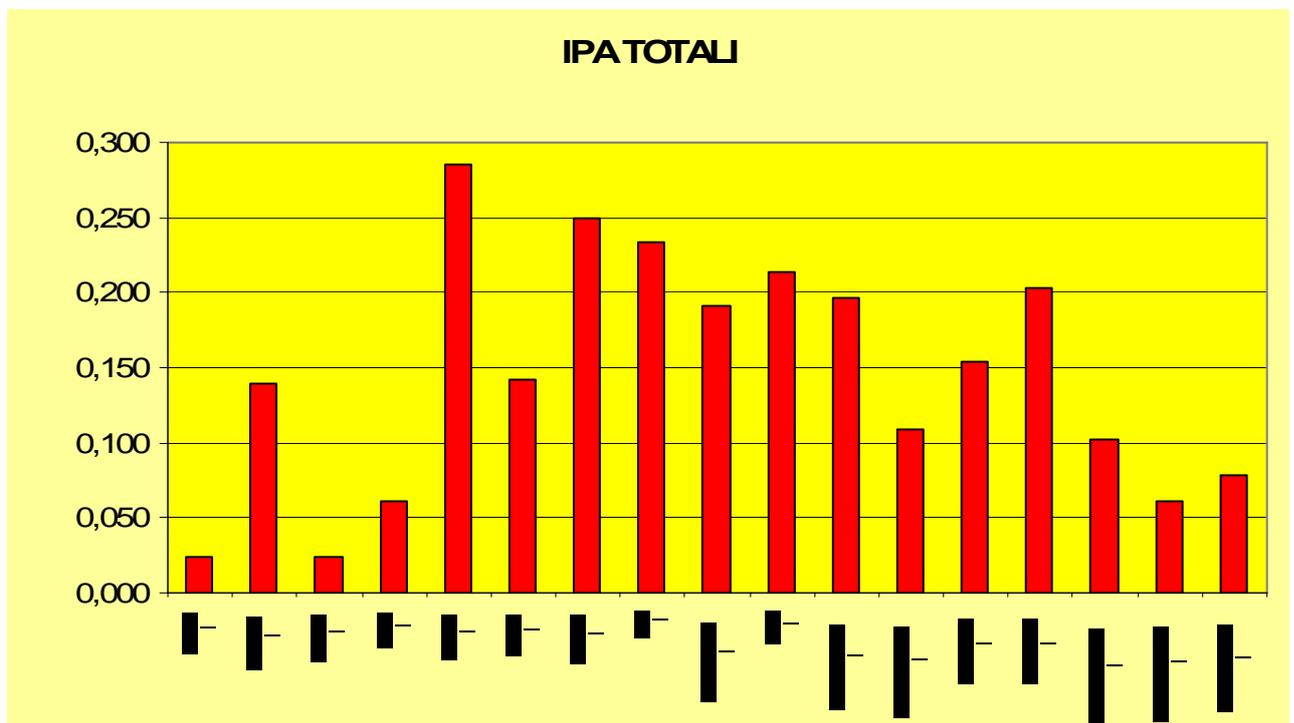
## Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

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

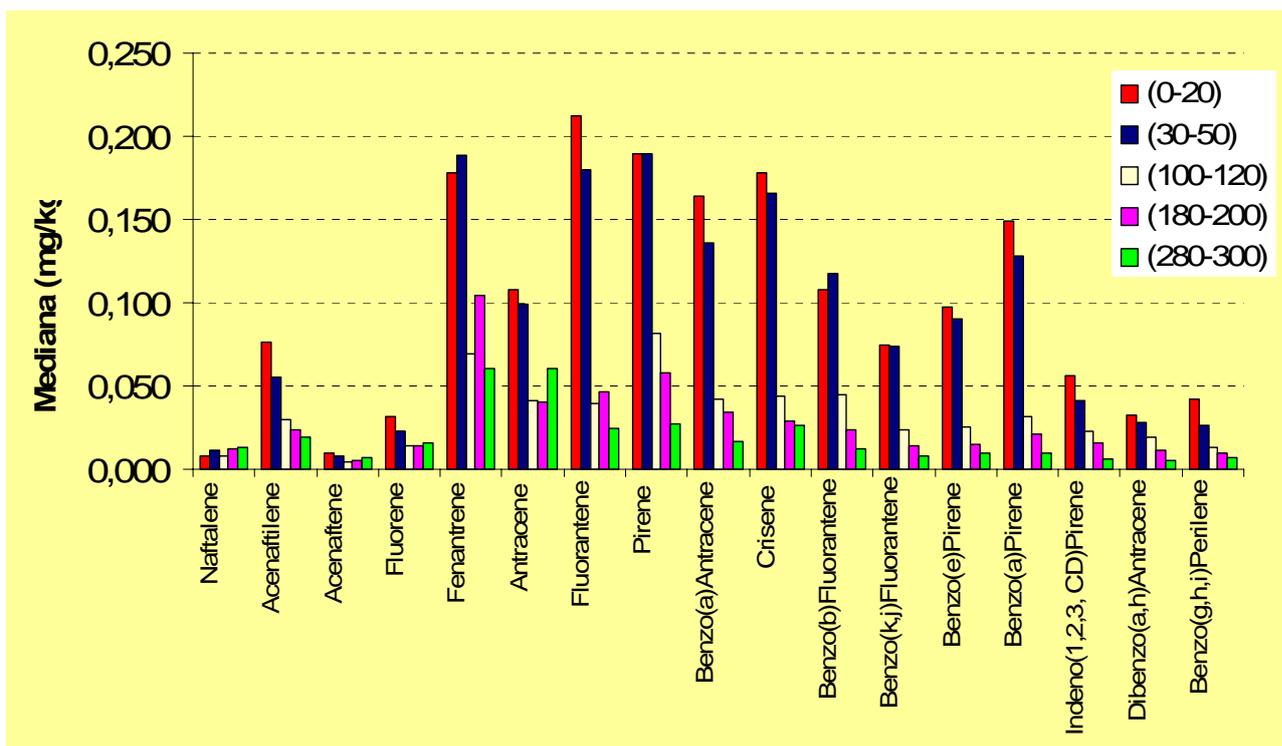


**Fig. 46. Box-Whiskers plot relativo ai valori di concentrazione degli IPA totali e degli IPA più tossici presenti nei sedimenti del Porto di Napoli nei diversi intervalli di profondità investigati.**

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



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



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

### Le coppie isomeriche degli IPA

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

Le coppie utilizzate in questo lavoro di ricerca sono:

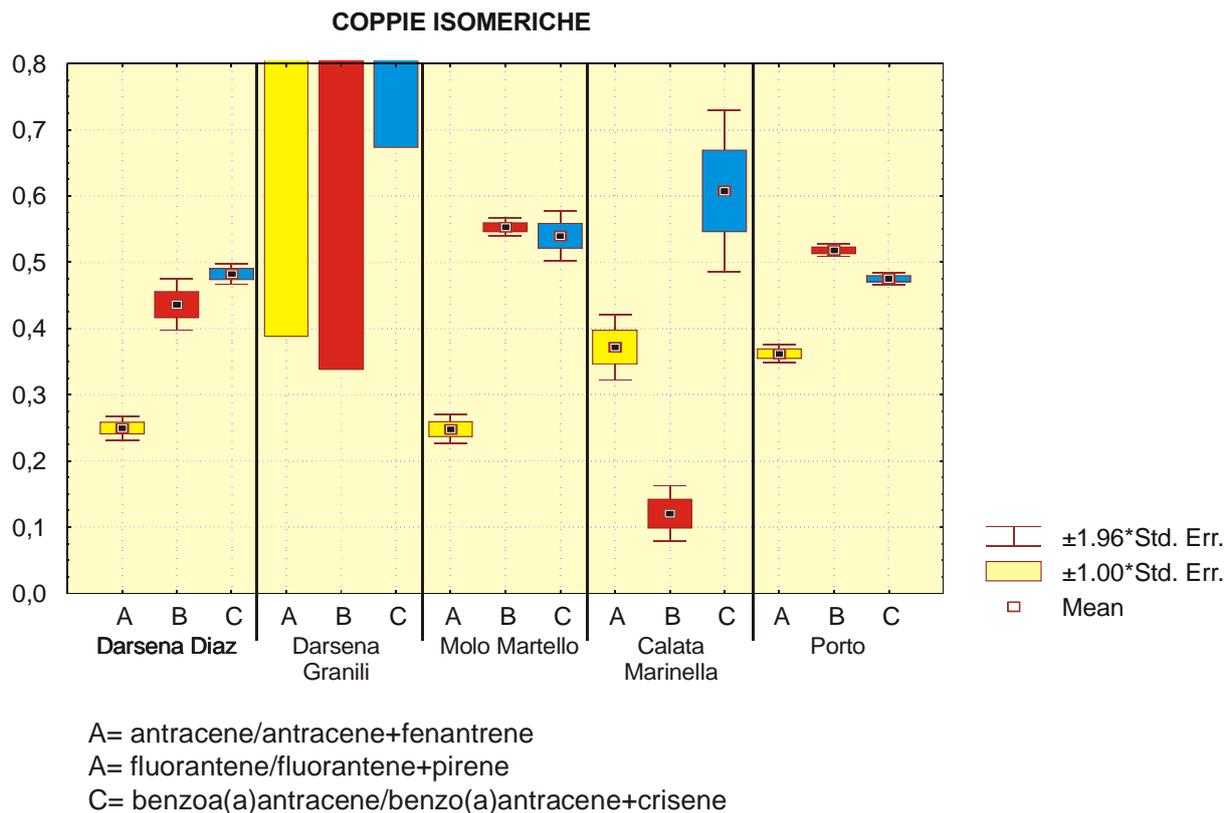
- Antracene/Antracene+Fenantrene (An/An+Fen)
- Fluorantene/Fluorantene+Pirene (Fl/Fl+Pyr)
- Benzo(a)Antracene/Benzo(a)Antracene+Crisene (B/(B+Crys))

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

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

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

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



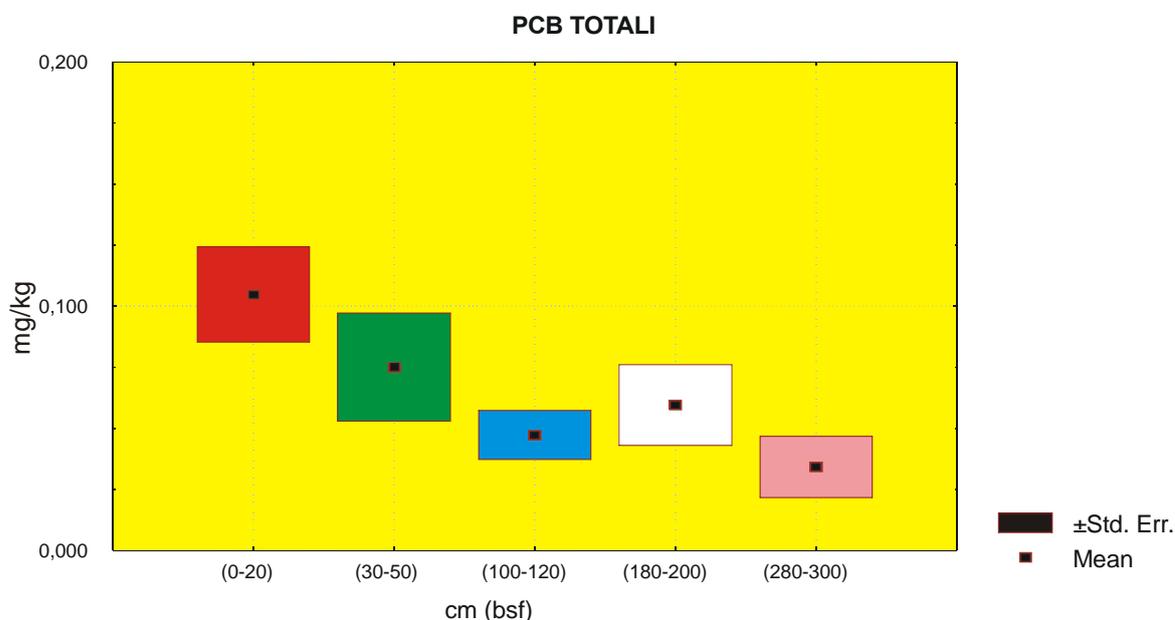
**Fig. 49. Distribuzione delle coppie isomeriche di IPA calcolate per i diversi livelli di profondità investigati.**

### I PCB totali

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

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

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

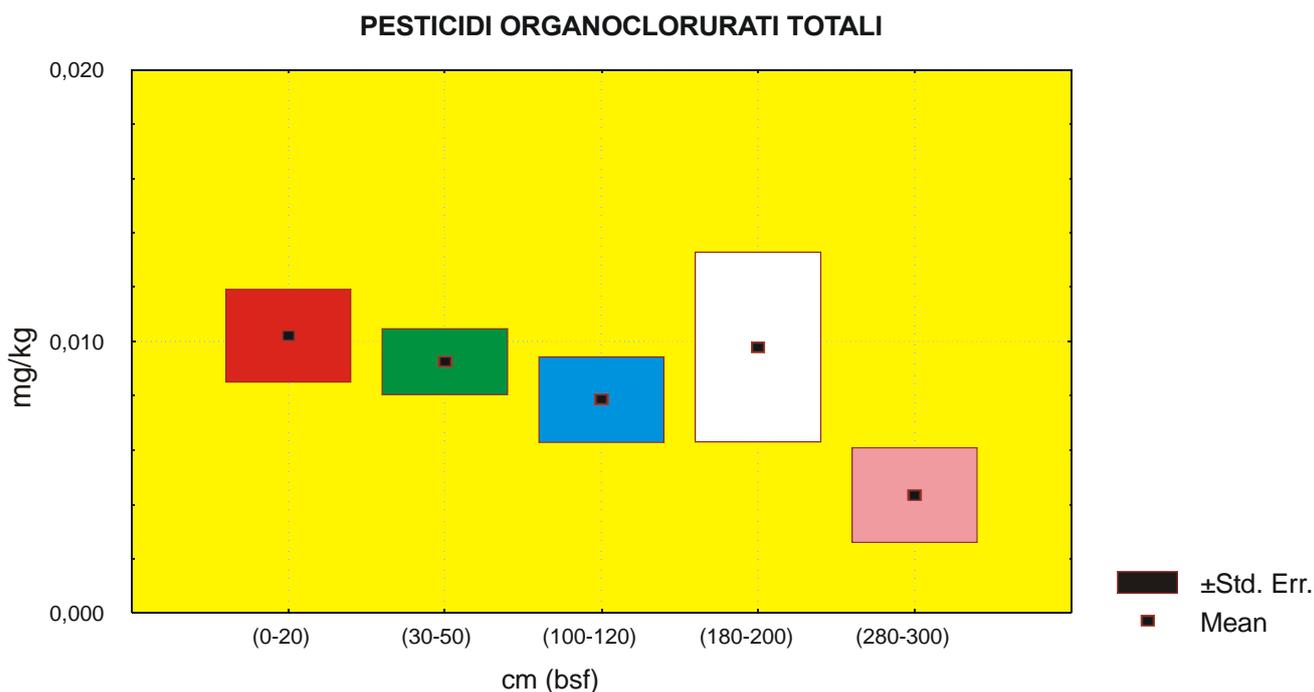


**Fig. 50. Distribuzione dei valori di concentrazione dei PCB totali nei diversi livelli sedimentari investigati.**

## I Pesticidi

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

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



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

### **I Clorofenoli e i Clorobenzeni**

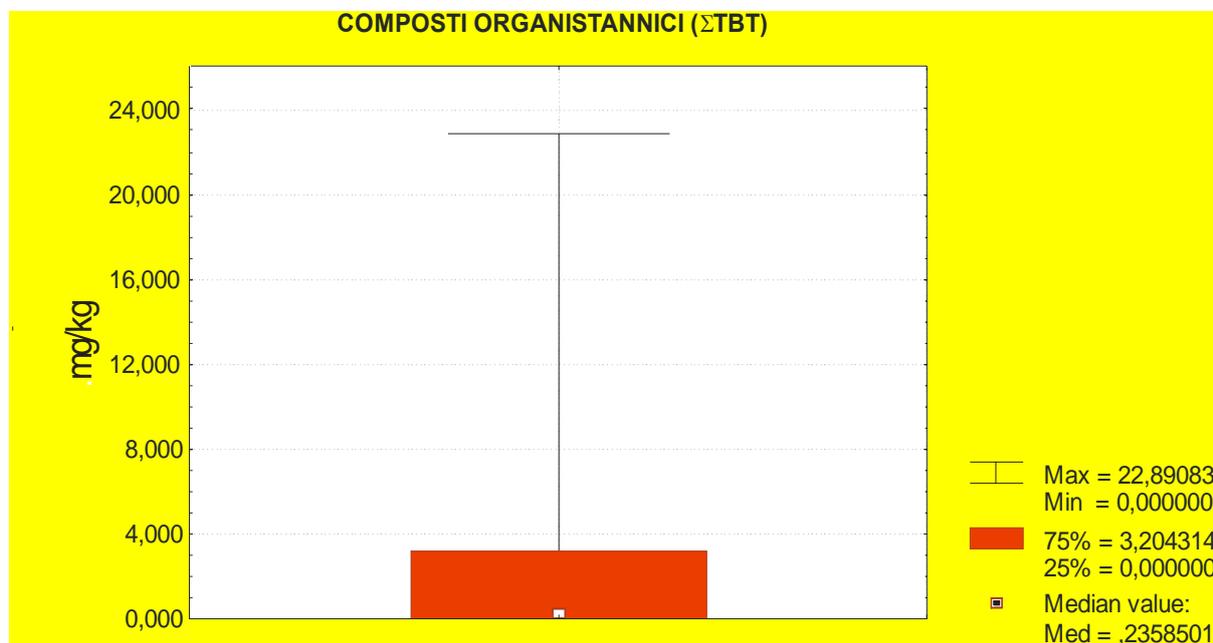
I valori di concentrazione di questi composti organici sono generalmente sotto il livello di rilevabilità strumentale e possono quindi essere considerati sostanzialmente assenti nei sedimenti del Porto di Napoli.

### **I composti organostannici**

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

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

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



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

## La matrice di correlazione

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

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

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

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

|                        | Ghiaia | Sabbia | Limo  | Argilla | Cr    | Cu    | Ni    | Pb    | V     | Zn    | Co    | As    | Cd    | Sn    | Hg    | Al    | Fe    | TON   | TOC   | C>12  | BTEX  | Naftalene | Acenafilene |       |
|------------------------|--------|--------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------------|-------|
| Ghiaia                 | -0,05  | -0,05  | -0,31 | -0,27   | 0,12  | 0,17  | 0,16  | 0,18  | -0,08 | 0,08  | 0,63  | 0,17  | 0,13  | 0,23  | 0,05  | -0,11 | 0,17  | 0,19  | -0,08 | 0,05  | -0,14 | -0,14     | 0,02        | 0,20  |
| Sabbia                 | -0,05  | -0,31  | -0,93 | -0,73   | -0,30 | 0,08  | 0,14  | 0,01  | 0,04  | -0,15 | -0,11 | 0,13  | -0,20 | -0,25 | 0,02  | 0,26  | 0,22  | 0,18  | 0,14  | 0,20  | -0,20 | -0,11     | -0,11       | -0,16 |
| Limo                   | -0,27  | -0,73  | 0,71  | 0,71    | 0,26  | -0,13 | -0,19 | -0,06 | -0,01 | 0,14  | -0,14 | -0,18 | 0,15  | 0,17  | -0,07 | -0,21 | -0,27 | -0,22 | -0,10 | -0,20 | 0,22  | 0,12      | 0,09        | 0,07  |
| Argilla                | 0,12   | -0,30  | 0,26  | 0,08    | 0,08  | -0,16 | -0,15 | -0,16 | -0,01 | -0,05 | -0,02 | -0,18 | 0,02  | -0,01 | 0,09  | -0,13 | -0,21 | -0,28 | -0,07 | -0,24 | 0,30  | 0,30      | 0,11        | 0,08  |
| Cr                     | 0,17   | 0,08   | -0,13 | -0,16   | 0,35  | 0,35  | 0,31  | 0,49  | 0,28  | 0,71  | 0,09  | 0,18  | 0,63  | 0,70  | 0,08  | -0,34 | 0,17  | -0,25 | -0,05 | 0,33  | 0,11  | -0,03     | 0,14        | 0,14  |
| Cu                     | 0,16   | 0,14   | -0,19 | -0,15   | 0,31  | 0,32  | 0,32  | 0,44  | 0,26  | 0,43  | 0,08  | 0,26  | 0,39  | 0,28  | 0,19  | -0,26 | 0,12  | -0,06 | -0,10 | 0,28  | -0,03 | -0,13     | -0,03       | 0,11  |
| Ni                     | 0,18   | 0,01   | -0,06 | -0,16   | 0,49  | 0,90  | 0,44  | 0,21  | 0,73  | 0,10  | 0,82  | 0,73  | 0,51  | 0,57  | 0,57  | -0,32 | 0,64  | -0,02 | -0,06 | 0,74  | -0,06 | -0,16     | -0,02       | 0,32  |
| Pb                     | -0,08  | 0,04   | -0,01 | -0,01   | 0,28  | 0,07  | 0,26  | 0,21  | 0,10  | 0,09  | 0,00  | 0,00  | -0,05 | -0,05 | 0,07  | -0,13 | -0,07 | -0,46 | -0,04 | -0,01 | 0,05  | 0,04      | -0,06       | -0,06 |
| V                      | 0,63   | -0,11  | -0,14 | -0,02   | 0,09  | 0,11  | 0,08  | 0,10  | 0,09  | 0,11  | 0,11  | 0,11  | -0,01 | 0,11  | 0,24  | -0,02 | 0,25  | -0,10 | -0,15 | 0,07  | 0,01  | 0,09      | 0,06        | 0,21  |
| Zn                     | 0,17   | 0,13   | -0,18 | -0,18   | 0,18  | 0,97  | 0,26  | 0,82  | 0,00  | 0,35  | 0,11  | 0,45  | 0,20  | 0,61  | -0,14 | 0,79  | 0,08  | -0,07 | -0,06 | 0,63  | -0,07 | -0,06     | -0,06       | 0,09  |
| As                     | 0,13   | -0,20  | 0,15  | 0,02    | 0,63  | 0,57  | 0,39  | 0,73  | 0,00  | 0,69  | -0,01 | 0,45  | 0,66  | 0,31  | -0,38 | 0,32  | 0,00  | -0,01 | -0,01 | 0,60  | 0,16  | -0,15     | -0,03       | 0,36  |
| Cd                     | 0,23   | -0,25  | 0,17  | -0,01   | 0,70  | 0,35  | 0,28  | 0,51  | -0,05 | 0,74  | 0,11  | 0,20  | 0,66  | 0,09  | -0,37 | 0,24  | 0,00  | -0,07 | -0,07 | 0,49  | 0,01  | -0,15     | 0,03        | 0,30  |
| Sn                     | 0,05   | 0,02   | -0,07 | 0,09    | 0,08  | 0,57  | 0,19  | 0,57  | 0,07  | 0,23  | 0,24  | 0,61  | 0,31  | 0,09  | -0,09 | -0,09 | 0,51  | 0,01  | -0,01 | 0,47  | -0,13 | -0,06     | -0,04       | 0,31  |
| Hg                     | -0,11  | 0,26   | -0,21 | -0,13   | -0,34 | -0,21 | -0,26 | -0,32 | -0,13 | -0,38 | -0,02 | -0,14 | -0,38 | -0,37 | -0,09 | 0,34  | 0,03  | 0,09  | -0,22 | -0,07 | 0,01  | 0,00      | 0,00        | -0,18 |
| Al                     | 0,17   | 0,22   | -0,27 | -0,21   | 0,17  | 0,76  | 0,12  | 0,64  | -0,07 | 0,33  | 0,25  | 0,79  | 0,32  | 0,24  | 0,51  | 0,34  | 0,02  | 0,01  | 0,63  | -0,08 | -0,04 | -0,03     | 0,12        | 0,12  |
| Fe                     | 0,19   | 0,18   | -0,22 | -0,28   | -0,25 | 0,03  | -0,06 | -0,02 | -0,46 | -0,11 | -0,10 | 0,08  | 0,00  | 0,00  | 0,01  | 0,03  | 0,02  | -0,03 | 0,12  | -0,16 | -0,05 | 0,15      | 0,04        | 0,16  |
| TON                    | -0,08  | 0,14   | -0,10 | -0,07   | -0,05 | -0,08 | -0,10 | -0,06 | -0,04 | -0,06 | -0,15 | -0,07 | -0,01 | -0,07 | -0,01 | 0,09  | 0,01  | -0,03 | -0,03 | -0,15 | -0,14 | 0,02      | 0,16        | 0,35  |
| TOC                    | 0,05   | 0,20   | -0,20 | -0,24   | 0,33  | 0,68  | 0,28  | 0,74  | -0,01 | 0,56  | 0,07  | 0,63  | 0,60  | 0,49  | 0,47  | -0,22 | 0,63  | 0,12  | -0,06 | -0,09 | -0,11 | 0,10      | 0,35        | -0,03 |
| C>12                   | -0,14  | -0,20  | 0,22  | 0,30    | 0,11  | -0,07 | -0,03 | -0,06 | 0,05  | 0,01  | 0,01  | -0,07 | 0,16  | 0,15  | -0,15 | -0,04 | -0,16 | -0,15 | -0,09 | -0,11 | 0,79  | 0,03      | -0,03       | -0,11 |
| BTEX                   | -0,14  | -0,11  | 0,12  | 0,30    | -0,03 | -0,10 | -0,13 | -0,16 | 0,04  | -0,15 | 0,09  | -0,06 | -0,15 | -0,15 | -0,15 | -0,06 | 0,01  | -0,04 | -0,05 | -0,14 | -0,11 | 0,03      | 0,07        | 0,43  |
| Naftalene              | 0,02   | -0,11  | 0,09  | 0,11    | -0,06 | -0,11 | -0,03 | -0,02 | -0,13 | -0,09 | 0,06  | -0,06 | -0,03 | 0,03  | -0,04 | 0,00  | -0,03 | 0,15  | 0,02  | 0,10  | 0,03  | 0,07      | 0,07        | 0,43  |
| Acenafilene            | 0,20   | -0,16  | 0,07  | 0,08    | 0,14  | 0,07  | 0,11  | 0,32  | -0,06 | 0,19  | 0,21  | 0,09  | 0,36  | 0,30  | 0,31  | -0,18 | 0,12  | 0,04  | 0,16  | 0,35  | -0,03 | -0,11     | 0,43        |       |
| Acenafilene            | 0,09   | -0,37  | 0,31  | 0,24    | 0,23  | 0,00  | 0,04  | 0,14  | -0,18 | 0,28  | 0,07  | -0,04 | 0,30  | 0,29  | -0,04 | -0,23 | -0,12 | 0,03  | 0,04  | 0,04  | 0,06  | -0,11     | 0,26        | 0,49  |
| Fluorene               | 0,15   | -0,31  | 0,24  | 0,19    | 0,13  | 0,26  | 0,05  | 0,28  | -0,13 | 0,15  | 0,06  | 0,23  | 0,33  | 0,23  | 0,08  | -0,21 | 0,07  | 0,06  | 0,07  | 0,14  | 0,04  | -0,10     | 0,25        | 0,50  |
| Fenantrene             | 0,01   | -0,13  | 0,12  | 0,08    | 0,23  | 0,40  | 0,09  | 0,42  | 0,04  | 0,32  | -0,03 | 0,32  | 0,36  | 0,17  | 0,06  | -0,15 | 0,18  | -0,17 | 0,29  | 0,21  | -0,03 | -0,14     | 0,16        | 0,28  |
| Antracene              | 0,03   | -0,24  | 0,21  | 0,18    | 0,18  | 0,16  | 0,01  | 0,24  | -0,18 | 0,28  | 0,04  | 0,11  | 0,38  | 0,22  | 0,04  | -0,22 | 0,01  | -0,08 | 0,26  | 0,17  | 0,02  | -0,17     | 0,25        | 0,54  |
| Fluorantene            | 0,14   | -0,01  | -0,03 | -0,06   | 0,18  | 0,74  | 0,11  | 0,66  | -0,05 | 0,33  | -0,02 | 0,73  | 0,37  | 0,28  | 0,34  | -0,14 | 0,56  | -0,05 | 0,14  | 0,44  | -0,15 | -0,19     | 0,13        | 0,13  |
| Pirene                 | 0,07   | 0,05   | -0,07 | -0,08   | 0,23  | 0,82  | 0,16  | 0,73  | 0,04  | 0,37  | -0,01 | 0,81  | 0,41  | 0,21  | 0,44  | -0,18 | 0,59  | -0,05 | 0,12  | 0,48  | -0,12 | -0,11     | 0,06        | 0,06  |
| Benzo(a)pirene         | 0,12   | -0,05  | 0,01  | -0,01   | 0,07  | 0,13  | 0,02  | 0,21  | -0,15 | 0,19  | 0,01  | 0,10  | 0,23  | 0,58  | -0,03 | -0,14 | 0,12  | 0,05  | 0,15  | 0,25  | -0,08 | -0,15     | 0,18        | 0,39  |
| Crisene                | 0,11   | 0,02   | -0,06 | -0,03   | 0,06  | 0,13  | 0,13  | 0,21  | -0,07 | 0,15  | -0,04 | 0,09  | 0,23  | 0,52  | -0,04 | -0,14 | 0,09  | 0,02  | 0,15  | 0,22  | -0,10 | -0,15     | 0,17        | 0,33  |
| Benzo(b)fluorantene    | 0,01   | -0,15  | 0,14  | 0,08    | 0,24  | 0,17  | 0,02  | 0,23  | -0,08 | 0,27  | -0,05 | 0,12  | 0,18  | 0,42  | -0,03 | -0,24 | 0,03  | -0,20 | 0,14  | 0,13  | -0,11 | -0,19     | 0,19        | 0,36  |
| Benzo(k)fluorantene    | 0,10   | -0,15  | 0,11  | 0,04    | 0,16  | 0,06  | -0,04 | 0,15  | -0,07 | 0,25  | 0,01  | 0,00  | 0,10  | 0,34  | -0,14 | -0,22 | -0,06 | -0,13 | 0,24  | 0,05  | -0,13 | -0,21     | 0,24        | 0,37  |
| Benzo(e)pirene         | -0,05  | -0,04  | 0,05  | 0,02    | 0,05  | -0,05 | -0,13 | 0,00  | -0,22 | 0,05  | -0,20 | -0,06 | 0,00  | 0,28  | -0,13 | -0,20 | -0,10 | -0,12 | 0,24  | 0,05  | -0,13 | -0,16     | 0,26        | 0,36  |
| Benzo(a)pirene         | 0,15   | -0,20  | 0,14  | 0,07    | 0,11  | 0,01  | -0,09 | 0,05  | -0,23 | 0,13  | 0,11  | -0,02 | 0,11  | 0,33  | -0,12 | -0,19 | -0,03 | -0,12 | 0,30  | 0,06  | -0,12 | -0,22     | 0,28        | 0,50  |
| Indeno(1,2,3-CD)pirene | -0,09  | 0,05   | -0,01 | -0,06   | 0,35  | 0,09  | 0,11  | 0,20  | 0,21  | 0,27  | -0,12 | 0,02  | 0,14  | 0,14  | -0,07 | -0,06 | 0,01  | -0,13 | 0,46  | -0,03 | -0,16 | -0,15     | -0,06       | 0,08  |
| Dibenzo(a,h)antracene  | -0,11  | 0,03   | 0,01  | 0,00    | 0,23  | 0,08  | 0,07  | 0,16  | 0,46  | 0,15  | 0,02  | 0,11  | -0,01 | -0,06 | 0,12  | -0,01 | -0,04 | 0,11  | -0,34 | 0,11  | -0,07 | -0,10     | -0,16       | -0,07 |
| Dibenzo(g,h,i)perilene | -0,12  | -0,11  | 0,15  | 0,12    | 0,36  | 0,18  | 0,07  | 0,23  | 0,28  | 0,20  | -0,08 | 0,11  | 0,08  | 0,04  | 0,11  | -0,01 | -0,04 | 0,11  | -0,26 | 0,14  | -0,05 | -0,16     | -0,11       | 0,02  |
| PCB                    | -0,02  | 0,04   | -0,05 | 0,12    | -0,10 | 0,04  | -0,02 | 0,00  | -0,14 | -0,05 | -0,13 | 0,04  | 0,00  | -0,03 | -0,07 | 0,00  | 0,00  | -0,01 | 0,12  | 0,02  | -0,02 | -0,03     | 0,08        | 0,02  |
| Pesticidi              | 0,01   | 0,06   | -0,06 | -0,05   | 0,01  | 0,69  | 0,06  | 0,50  | -0,02 | 0,15  | 0,05  | 0,73  | 0,17  | 0,01  | 0,45  | -0,12 | 0,52  | -0,07 | 0,05  | 0,33  | 0,13  | 0,20      | -0,19       | -0,08 |

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

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

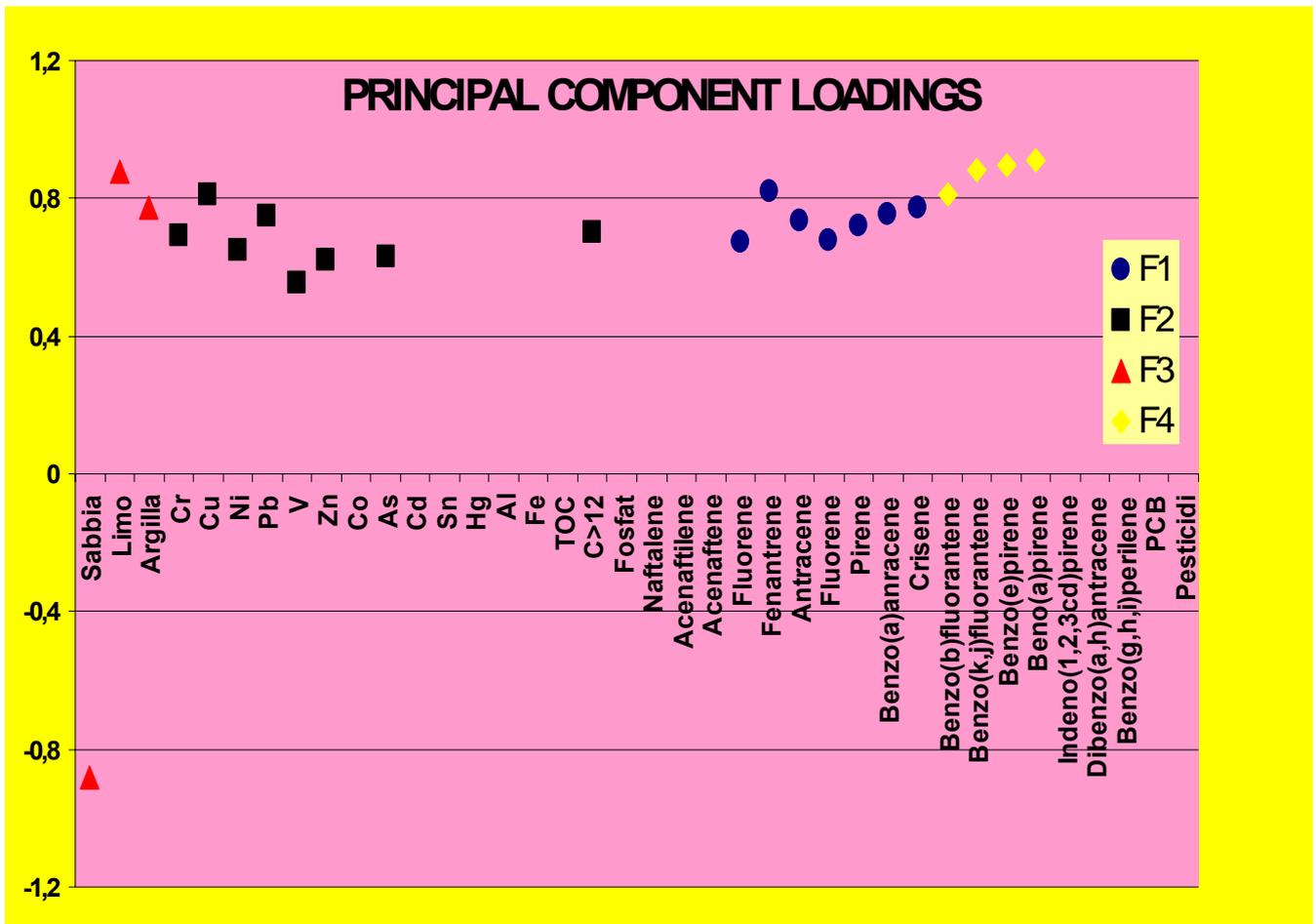
## **Analisi delle componenti principali (PCA)**

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

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

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

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

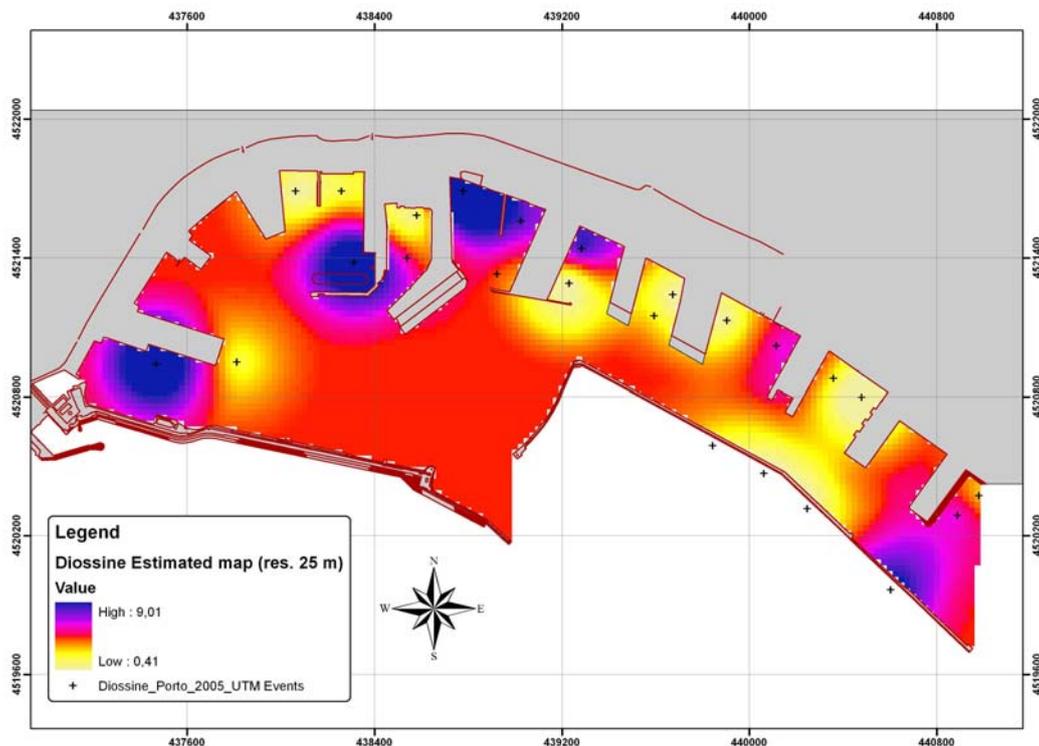


**Fig. 53. Proiezione ortogonale delle diverse variabili (microinquinanti) sui 4 Componenti Principali che spiegano un totale del circa il 70% della variabilità del sistema. Sono stati soltanto riportati i valori superiori a 0.6.**

## Diossine e Furani

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

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



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

## LE MAPPE DI DISTRIBUZIONE DI METALLI E COMPOSTI ORGANICI

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## TEST DI CESSIONE

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

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

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

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

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

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

## **INTRODUZIONE**

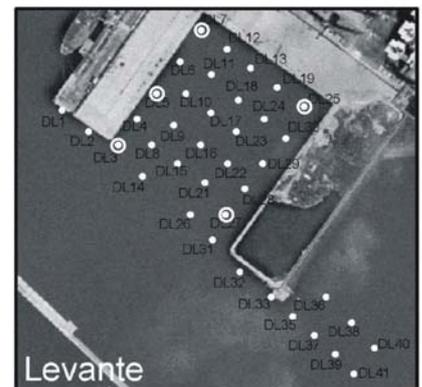
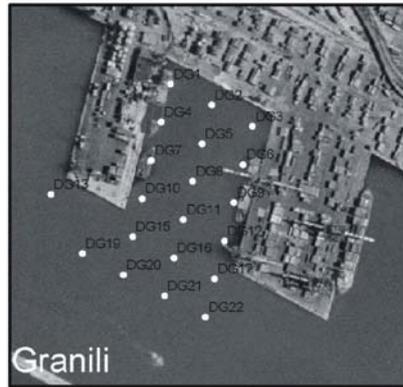
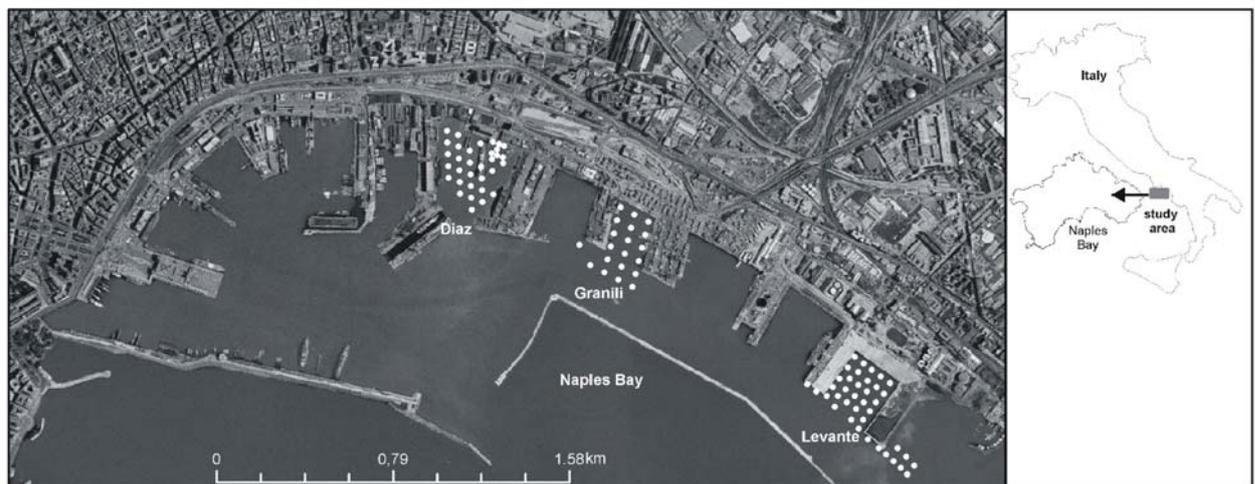
Le aree costiere rappresentano un ambiente molto complesso grazie al duplice effetto provocato dallo stress naturale ed antropico; inoltre sono zone tipiche dove i sedimenti associati agli inquinanti possono accumularsi. Ciò produce un rischio elevato per la fauna marina, che risente in maniera più o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

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

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

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

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



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

## **RISULTATI**

### **Metalli pesanti**

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

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

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

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

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

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

### **Associazione a foraminiferi bentonici**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

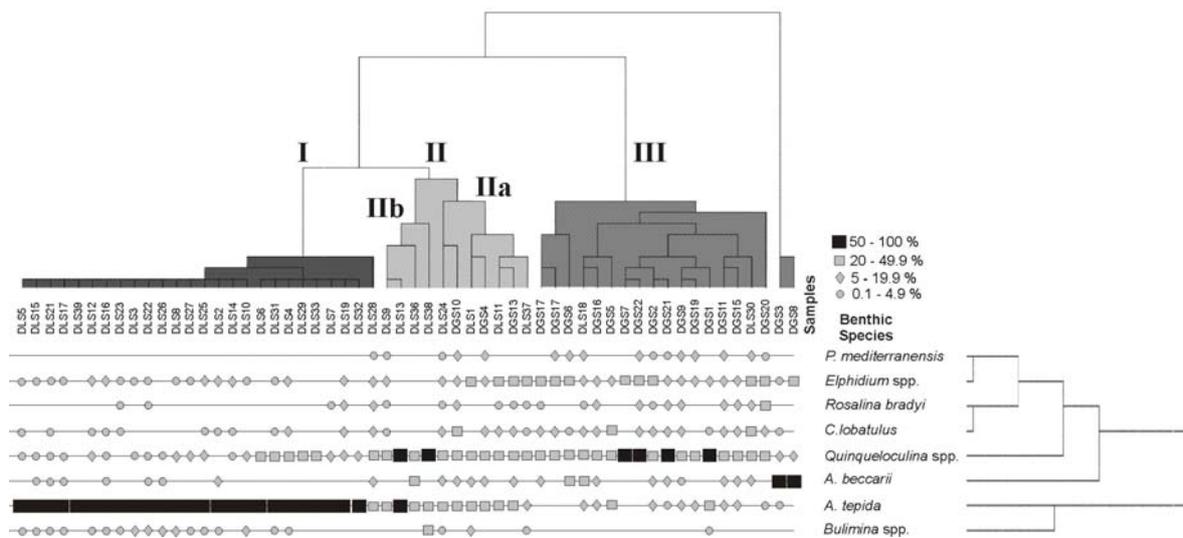
darsena di Levante dove raggiungono percentuali fino al 13,6 % dell'associazione totale e sono relative alle specie *Cibicidella variabilis*, *Cibicides lobatulus* e *Quinqueloculina* spp..

### **Cluster analysis**

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

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

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



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

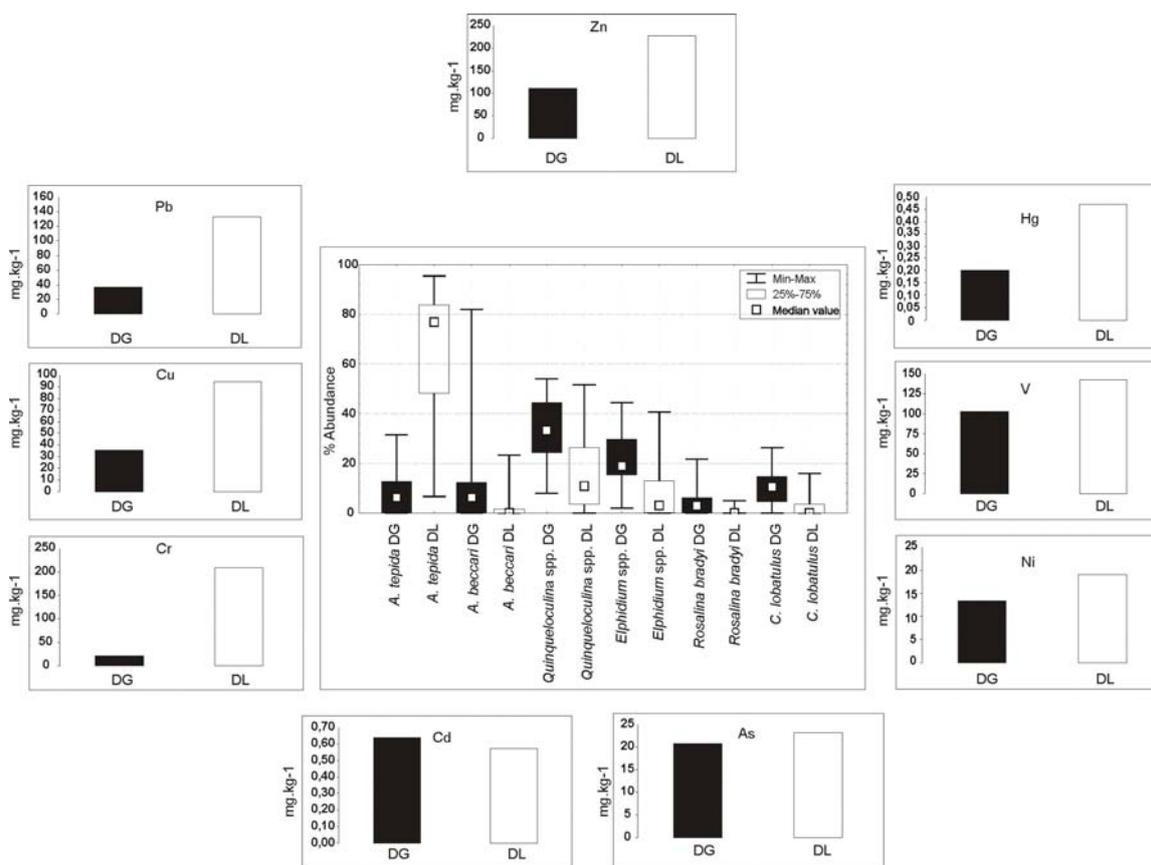
## Discussione

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

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

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

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



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

### Considerazioni conclusive

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

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

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

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

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

# UNA PROPOSTA PER LA DETOSSIFICAZIONE IN SITU DEI SEDIMENTI INQUINATI

## USO DI TRATTAMENTI MECCANOCHEMICI IN CAMPO AMBIENTALE

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

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

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

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

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

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

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

## **DETOSSIFICAZIONE DA COMPOSTI ORGANICI TRAMITE TECNICHE CHIMICHE**

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

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

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

Lo step successivo al lavaggio del sedimento marino è la degradazione degli inquinanti organici presenti nell'acqua di lavaggio mediante l'utilizzo di sistemi chimici ossidanti in grado di degradare completamente le molecole organiche in CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O o comunque di trasformare queste in molecole meno tossiche rispetto a quelle di partenza. La scelta di utilizzare un sistema chimico in sostituzione a quello biologico deriva dal fatto che la bioremediation è limitata da una corretta selezione dei microbi attivi, dall'utilizzo di condizioni appropriate per l'attività microbica, dalla presenza di inquinanti recalcitranti all'azione microbica e dalla formazione di metaboliti che possono essere più tossici delle molecole di partenza.

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

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

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

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

Il reagente di Fenton rappresenta un buon sistema chimico ossidante sia per la facilità con cui viene maneggiato sia per il suo basso costo. La reazione di ossidazione è estremamente veloce ed avviene ad opera del radicale ossidrilico che reagisce in maniera specifica con le molecole organiche ad una velocità che è al limite della diffusione. Il radicale ossidrilico è prodotto per reazione del Fe<sup>II</sup> con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH acido o a pH neutro, qualora venga

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

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

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

## CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

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

### I) Metalli pesanti:

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

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

II) Composti organici:

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

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

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

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

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

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

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

## RINGRAZIAMENTI

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

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

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

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

Si vuole qui, in rappresentanza di tutti sinceramente ringraziare:

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

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

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

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

## BIBLIOGRAFIA

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

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

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

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

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

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