

- originale
- copia per conoscenza
- minuta per archivio
- unico originale agli atti

n. prot. _____ cl. DP LI .01.19.07/16 del 06.06.2012

a mezzo: (posta ordinaria, AR, fax, ecc.) posta ordinaria

Al **Direttore Tecnico ARPAT**
Dr Andrea Poggi

Oggetto : EUROCARGO VENEZIA – Sintesi del Report preliminare di valutazione analitica relativo ai sedimenti prelevati dalla Soc. Castalia per conto della Soc. ATLANTICA di NAVIGAZIONE in data 29 febbraio - 1° marzo 2012: Sedimenti.

La presente relazione sintetizza quanto trasmesso dal Responsabile del Laboratorio dell'Area Vasta Costa di ARPAT Dr Guido Spinelli relativamente ai contenuti del documento “Definizione del grado di pericolosità del catalizzatore esausto, disperso a seguito dell’evento accidentale occorso alla motonave Eurocargo Venezia, per l’ecosistema marino - VALUTAZIONE DELLA PERICOLOSITÀ DEL SEDIMENTO CAMPIONATO - ON SITE”, prodotto da Atlantica di Navigazione.

PREMESSA

Durante la riunione del 06 marzo 2012 presso il Dipartimento di Livorno, convocata dalla Capitaneria di Porto di Livorno su richiesta di ARPAT ed ISPRA al termine dell’attività di campionamento effettuata da Castalia nei giorni 28/02 – 01/03 u.s., sono state illustrate nel dettaglio ai consulenti incaricati delle analisi per conto della Soc. Grimaldi, i protocolli analitici da effettuare sui campioni di acque e sedimento consegnati alle parti.

In data 30 marzo 2012 sono state inoltrate ad ARPAT dalla Capitaneria di Porto di Livorno, tramite posta elettronica, le seguenti relazioni prodotte da Castalia per conto di Atlantica di Navigazione: “Report preliminare Acque - Definizione del grado di pericolosità per l’ecosistema marino del catalizzatore esausto disperso a seguito dell’evento accidentale occorso alla motonave Eurocargo Venezia VALUTAZIONE DELLA PERICOLOSITÀ DEL SEDIMENTO CAMPIONATO - ON SITE” e “DESCRIZIONE DELLE CARATTERISTICHE PRINCIPALI DEI MATERIALI CAMPIONATI IN SITO - E RICERCA DI CATALIZZATORE ESAUSTO NEL SEDIMENTO”.

Sulle risultanze ivi contenute ARPAT ha già prodotto una relazione (prot. 24083DP_LI.01.19.07/16 del 04/04/12) presentata ed inviata agli Organi competenti.

Successivamente in data 14 maggio 2012 è pervenuta la copia ufficiale del “Final Report vol.2” 09/05/12 del documento “Definizione del grado di pericolosità del catalizzatore esausto, disperso a seguito dell’evento accidentale occorso alla motonave Eurocargo Venezia, per l’ecosistema marino - VALUTAZIONE DELLA PERICOLOSITÀ DEL SEDIMENTO CAMPIONATO - ON SITE”

In base a tale documentazione è possibile effettuare le considerazioni che seguono.

01/04/12
02/04/12
03/04/12
04/04/12
05/04/12
06/04/12
07/04/12
08/04/12
09/04/12
10/04/12
11/04/12
12/04/12
13/04/12
14/04/12
15/04/12
16/04/12
17/04/12
18/04/12
19/04/12
20/04/12
21/04/12
22/04/12
23/04/12
24/04/12
25/04/12
26/04/12
27/04/12
28/04/12
29/04/12
30/04/12
01/05/12
02/05/12
03/05/12
04/05/12
05/05/12
06/05/12
07/05/12
08/05/12
09/05/12
10/05/12
11/05/12
12/05/12
13/05/12
14/05/12
15/05/12
16/05/12
17/05/12
18/05/12
19/05/12
20/05/12
21/05/12
22/05/12
23/05/12
24/05/12
25/05/12
26/05/12
27/05/12
28/05/12
29/05/12
30/05/12
31/05/12
01/06/12
02/06/12
03/06/12
04/06/12
05/06/12
06/06/12
07/06/12
08/06/12
09/06/12
10/06/12
11/06/12
12/06/12
13/06/12
14/06/12
15/06/12
16/06/12
17/06/12
18/06/12
19/06/12
20/06/12
21/06/12
22/06/12
23/06/12
24/06/12
25/06/12
26/06/12
27/06/12
28/06/12
29/06/12
30/06/12
01/07/12
02/07/12
03/07/12
04/07/12
05/07/12
06/07/12
07/07/12
08/07/12
09/07/12
10/07/12
11/07/12
12/07/12
13/07/12
14/07/12
15/07/12
16/07/12
17/07/12
18/07/12
19/07/12
20/07/12
21/07/12
22/07/12
23/07/12
24/07/12
25/07/12
26/07/12
27/07/12
28/07/12
29/07/12
30/07/12
31/07/12
01/08/12
02/08/12
03/08/12
04/08/12
05/08/12
06/08/12
07/08/12
08/08/12
09/08/12
10/08/12
11/08/12
12/08/12
13/08/12
14/08/12
15/08/12
16/08/12
17/08/12
18/08/12
19/08/12
20/08/12
21/08/12
22/08/12
23/08/12
24/08/12
25/08/12
26/08/12
27/08/12
28/08/12
29/08/12
30/08/12
31/08/12
01/09/12
02/09/12
03/09/12
04/09/12
05/09/12
06/09/12
07/09/12
08/09/12
09/09/12
10/09/12
11/09/12
12/09/12
13/09/12
14/09/12
15/09/12
16/09/12
17/09/12
18/09/12
19/09/12
20/09/12
21/09/12
22/09/12
23/09/12
24/09/12
25/09/12
26/09/12
27/09/12
28/09/12
29/09/12
30/09/12
01/10/12
02/10/12
03/10/12
04/10/12
05/10/12
06/10/12
07/10/12
08/10/12
09/10/12
10/10/12
11/10/12
12/10/12
13/10/12
14/10/12
15/10/12
16/10/12
17/10/12
18/10/12
19/10/12
20/10/12
21/10/12
22/10/12
23/10/12
24/10/12
25/10/12
26/10/12
27/10/12
28/10/12
29/10/12
30/10/12
31/10/12
01/11/12
02/11/12
03/11/12
04/11/12
05/11/12
06/11/12
07/11/12
08/11/12
09/11/12
10/11/12
11/11/12
12/11/12
13/11/12
14/11/12
15/11/12
16/11/12
17/11/12
18/11/12
19/11/12
20/11/12
21/11/12
22/11/12
23/11/12
24/11/12
25/11/12
26/11/12
27/11/12
28/11/12
29/11/12
30/11/12
01/12/12
02/12/12
03/12/12
04/12/12
05/12/12
06/12/12
07/12/12
08/12/12
09/12/12
10/12/12
11/12/12
12/12/12
13/12/12
14/12/12
15/12/12
16/12/12
17/12/12
18/12/12
19/12/12
20/12/12
21/12/12
22/12/12
23/12/12
24/12/12
25/12/12
26/12/12
27/12/12
28/12/12
29/12/12
30/12/12
31/12/12

Il Sistema di gestione ARPAT
è certificato secondo la norma
UNI EN ISO 9001 : 2008
Registrazione n. 3198 - A

Regione Toscana



STRATEGIE DI CAMPIONAMENTO E ANALISI

Come concordato Castalia ha prelevato 25 campioni di sedimento relativi ad altrettanti punti di campionamento suddivisi in più aliquote una delle quali è stata consegnata ad ARPAT per le analisi previste.

In dettaglio, le aliquote consegnate ad ARPAT sono costituite in 4 casi da una unica aliquota (carota) delle dimensioni di diametro esterno 6,2 cm e interno 5,8 cm ca. (BC08, BC12, BC18 e BC22).

In 18 casi le aliquote sono costituite da una unica aliquota (carota) delle dimensioni di diametro esterno 10 cm e interno 9,6 cm ca. (BC03-BC07, BC09-BC11, BC14-BC17, BC19-BC21 e BC23-BC25).

In 3 casi (BC01, BC02 e BC13 punti di controllo con carote in continuo) le aliquote sono costituite da due carote delle dimensioni di diametro esterno 10 cm e interno 9,6 cm ca. destinate una ad ARPAT ed una a ISPRA.

Tutte le carote sono state conservate chiuse ermeticamente a temperatura refrigerata presso ARPAT.

ARPAT, come prima fase ha, analizzato il 20% delle aliquote disponibili; le aliquote selezionate sono state BC01, BC02, BC09, BC11 e BC13, aperte in data 06/03/12.

In seguito si è deciso di analizzare ulteriori 5 aliquote denominate BC03, BC10, BC14, BC19 e BC25.

Inoltre, in data 29/03/12 operatori ARPAT hanno effettuato un prelievo di sedimento ad una profondità di 143 m a circa 10 miglia in direzione Est rispetto al luogo di ritrovamento dei fusti, allo scopo di disporre di un "bianco" per il confronto dei valori analitici rilevati.

Dalle carote, sotto flusso di azoto, è stata prelevata l'acqua surnatante ed i primi 3 centimetri di sedimento, suddividendo, sempre in atmosfera inerte, il materiale di prova in subaliquote da saggio. L'acqua surnatante, eventualmente presente in superficie, è stata travasata in contenitore sterile in materiale plastico ed inviata alle analisi ecotossicologiche (riccio) presso ISPRA.

Sullo strato superficiale (0-3 cm), sotto flusso di azoto, ARPAT ha eseguito sui 10 campioni le seguenti determinazioni:

- umidità
- Idrocarburi C>12 (20 g ca.)
- IPA (10 g ca.)
- Metalli (As, Cd, Tl, Be, Cr, Pb, Sb, Se, Cu, Ni, Ba, Mo, Zn, Co, V, Sn, Hg) (20 g ca.)
- ecotossicologia su fase solida (*Vibrio-fischeri*) (20 g ca.)
- pH e conducibilità su elutriato
- ecotossicologia su elutriato (*Vibrio-fischeri*)

ISPRA, sugli stessi campioni, ha eseguito le seguenti determinazioni sull'elutriato:

- ecotossicologia (fecondazione e sviluppo su riccio *Paracentrotus lividus* e alghe *Phaeodactylum tricornotum*)

Area Vasta ARPAT Toscana Costa

via Marradi, 114 - 57126 Livorno

tel. 055.32061, fax 055.5305615 - p.iva 04686190481

www.arpat.toscana.it - urp@arpat.toscana.it - PEC: arpat.protocollo@postacert.toscana.it

La Società Atlantica di Navigazione S.p.A. tramite una équipe di tecnici ha eseguito, come concordato, su tutti i campioni prelevati, in particolare sulle 2 porzioni di carota sezionate (0-3 cm e 7-10 cm), le seguenti determinazioni:

- descrizione visiva
- ricerca di frammenti di catalizzatore (ispezione visiva e microscopica)
- struttura granulometrica (su campioni rappresentativi o pool)
- umidità
- Idrocarburi C>12
- IPA
- metalli (Sb, Ni, Mo, Co, V)
- ecotossicologia (*Vibrio fischeri*, rotifero *Brachionus plicatilis* ed alghe *Phaeodactylum tricornotum*)

In Appendice A è riportato un commento relativo alle metodiche analitiche utilizzate da ARPAT rispetto a quelle adottate da Castalia.

CONFRONTO TRA I RISULTATI OTTENUTI DA ARPAT E QUELLI PRESENTATI DA ATLANTICA DI NAVIGAZIONE

Il confronto dei valori rilevati da ARPAT con quelli determinati da Atlantica Navigazione è riportato in *Allegato n°1* “Atlantica Navigazione Report Sedimenti (Validazione)” per gli stessi punti di campionamento.

Nella seguente *tabella 1* è delineato un quadro riassuntivo dei valori minimi e massimi riportati in *Allegato n°1*.

Parametro	U.d.M.	Atlantica		ARPAT	
		Minimo	Massimo	Minimo	Massimo
IDROCARBURI PESANTI C>12	mg/kg s.s.	<1	<1	<10	16
IPA - TOTALI	µg/kg s.s.	6	7	100	162
METALLI sulla Sostanza Secca					
ANTIMONIO (Sb)	mg/kg s.s.	<2	<2	0,7	0,8
COBALTO (Co)	mg/kg s.s.	4,52	9,37	15	17
MOLIBDENO (Mo)	mg/kg s.s.	<1	<1	1,3	2,4
NICHEL (Ni)	mg/kg s.s.	48,44	78,47	68	74
VANADIO (V)	mg/kg s.s.	87,27	108,27	69	87

Tabella 1: confronto dati Atlantica-ARPAT

Ricerca di residui di catalizzatore esausto nei campioni di sedimenti

La ricerca di residui di catalizzatore esausto nei campioni di sedimenti prelevati mediante Box-Corer, analizzati da Atlantica mediante stereomicroscopio, ha sempre dato esito negativo in tutti i 25 campioni analizzati.

Anche nelle porzioni superficiali di campioni analizzate da ARPAT e ISPRA non è mai stato rilevata presenza di frammenti di catalizzatore.

Determinazione di umidità (U)

I valori di umidità rilevati e riportati da ARPAT, al contrario di quelli riportati da Atlantica, si riferiscono alla perdita di peso del sedimento tal quale dopo essiccamento a 105°C e non a 40°C, quindi, risultano generalmente più alti. Anche in considerazione della esigua quantità di campione a disposizione per questa determinazione, le differenze rilevate non si reputano significative.

Determinazione degli Idrocarburi >C12

Le analisi degli idrocarburi lineari alifatici (C>12) eseguite da Atlantica non hanno rilevato livelli superiori a 1 mg/kg s.s. in nessun campione analizzato.

Tali concentrazioni sono nell'ordine di 10 volte più basse di quelle rilevate da ARPAT.

Ciò nonostante, i dati rilevati da ARPAT, pur significativamente maggiori di quelli determinati da Atlantica, non si discostano significativamente dai valori relativi al campione di sedimento “bianco” prelevato in data 29/03/12 e riportati *Allegato n°2*.

Determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Non si evince nel testo del report e nella tabella l'unità di misura con cui sono espressi i valori riscontrati di IPA. Si è ipotizzato trattarsi di mg/kg s.s. in analogia con quanto riportato per gli Idrocarburi.

Anche in questo caso, tuttavia, le concentrazioni rilevate sono più basse di quelle riscontrate da ARPAT; più specificatamente dell'ordine di 100 volte.

Relativamente a questo parametro possiamo, tuttavia, esprimere delle considerazioni generali, che varranno anche per la successiva analisi dei dati dei metalli.

I valori riscontrati da ARPAT, riportati in *tabella 1*, sono allineati con quelli che ARPAT determina da tempo sui sedimenti marini prelevati ed analizzati nell'ambito del monitoraggio eseguito ai sensi delle normative nazionali e dei dispositivi regionali. Nella successiva *tabella 2* è riportato, in sintesi, il range delle concentrazioni di diversi contaminanti organici e di specie metalliche rilevate da ARPAT nei 17 punti di monitoraggio distribuiti lungo la costa Toscana da Massa-Carrara a Grosseto nel corso dell'anno 2011.

Parametro	Minimo	Massimo	U.d.M.
NAFTALENE	< 10	10	µg/kg s.s.
ANTRACENE	< 10	13	µg/kg s.s.
FLUORANTENE	11	56	µg/kg s.s.
BENZO[B]FLUORANTENE	< 10	44	µg/kg s.s.
BENZO[K]FLUORANTENE	< 10	21	µg/kg s.s.
BENZO[A]PIRENE	< 10	39	µg/kg s.s.
INDENO[1.2,3-CD]PIRENE	12	42	µg/kg s.s.
BENZO[GHI]PERILENE	< 10	33	µg/kg s.s.
IPA - TOTALI	80	428	µg/kg s.s.
ANTIMONIO (Sb)	< 0,2	12	mg/kg s.s.
ARSENICO (As)	14	166	mg/kg s.s.
CADMIO (Cd)	0,2	1,2	mg/kg s.s.
COBALTO (Co)	6	26	mg/kg s.s.
CROMO (Cr)	48	164	mg/kg s.s.
MERCURIO (Hg)	< 0,2	1,7	mg/kg s.s.
MOLIBDENO (Mo)	0,6	1,7	mg/kg s.s.
NICHEL (Ni)	27	121	mg/kg s.s.
PIOMBO (Pb)	12	72	mg/kg s.s.
VANADIO (V)	24	112	mg/kg s.s.

Tabella 2: ARPAT – dati monitoraggio sedimenti marini anno 2011

Come si evince i dati rilevati da ARPAT, i sedimenti, prelevati a seguito dell'evento accidentale della Motonave Venezia, ben si allineano con quelli riportati in tabella e relativi al monitoraggio.

I risultati degli IPA sono riportati anche per singolo componente rilevato, oltre che come sommatoria totale.

Una visione più generale delle risultanze analitiche su tutti i 10 campioni di sedimenti processati da ARPAT è riportato in *Allegato n°2* “Atlantica Navigazione Report Sedimenti”. Nella seguente *tabella 3* è riportato in sintesi il range delle concentrazioni di diversi contaminanti organici e di specie metalliche rilevate da ARPAT nei 10 campioni analizzati .

Parametro	Minimo	Massimo	U.d.M.
UMIDITA'	57,1	62,0	%
IDROCARBURI PESANTI C>12	<10	19	mg/kg s.s.
IPA - TOTALI	<100	162	µg/kg s.s.
NAFTALENE	<10	10	µg/kg s.s.
ANTRACENE	<10	10	µg/kg s.s.
FLUORANTENE	<10	13	µg/kg s.s.
BENZO[B]FLUORANTENE	12	28	µg/kg s.s.
BENZO[K]FLUORANTENE	<10	15	µg/kg s.s.
BENZO[A]PIRENE	<10	17	µg/kg s.s.
INDENO[1.2,3-CD]PIRENE	15	30	µg/kg s.s.
BENZO[GHI]PERILENE	<10	15	µg/kg s.s.
METALLI sulla Sostanza Secca			
ANTIMONIO (Sb)	0,7	0,9	mg/kg s.s.
ARSENICO (As)	20	30	mg/kg s.s.
BARIO (Ba)	55	78	mg/kg s.s.
BERILLIO (Be)	1,5	1,8	mg/kg s.s.
CADMIO (Cd)	0,3	0,4	mg/kg s.s.
COBALTO (Co)	14	17	mg/kg s.s.
CROMO (Cr)	70	91	mg/kg s.s.
MERCURIO (Hg)	< 0,2	0,2	mg/kg s.s.
MOLIBDENO (Mo)	1,3	3,6	mg/kg s.s.
NICHEL (Ni)	64	74	mg/kg s.s.
PIOMBO (Pb)	27	32	mg/kg s.s.
RAME (Cu)	22	26	mg/kg s.s.
SELENIO (Se)	0,6	1,2	mg/kg s.s.
STAGNO (Sn)	< 2	4,3	mg/kg s.s.
TALLIO (Tl)	< 0,2	0,4	mg/kg s.s.
VANADIO (V)	69	87	mg/kg s.s.
ZINCO (Zn)	82	99	mg/kg s.s.

Tabella 3 :ARPAT – range complessivo 10 sedimenti analizzati

I dati rilevati da ARPAT nei sedimenti prelevati a seguito dell’evento accidentale della Motonave Venezia ben si allineano con quelli relativi al monitoraggio di *tabella 2*.

In *Allegato n°2* sono riportati anche i dati relativi al campione di sedimento “bianco” prelevato in data 29/03/12 ad una profondità di 143 m a circa 10 miglia in direzione Est rispetto al luogo di ritrovamento dei fusti; anche in questo caso i valori sono ben allineati con quelli dei campioni analizzati.

Determinazione dei livelli di elementi in tracce nella matrice solida

Nell' *Allegato n°1* e nella *Tabella 1* è riportato il confronto tra i dati rilevati da Atlantica ed ARPAT; come si può evincere la correlazione è del tutto soddisfacente.

In particolare si conferma la bassa presenza di Antimonio (Sb) e Molibdeno (Mo) e mentre il Ni, V e Co sono risultati misurabili in tutti i campioni analizzati a livelli dello stesso ordine di grandezza di quelli rilevati da Atlantica.

Determinazione della tossicità acuta con batteri bioluminescenti (*Vibrio fischeri*).

Tutti i campioni di matrice solida analizzati hanno evidenziato assenza di tossicità.

Anche i risultati relativi al test con *V. fischeri* effettuato sull'elutriato (fase liquida) sono in linea con quelli relativi alla matrice solida, si conferma, infatti, assenza di tossicità in tutti i campioni analizzati. Come si evince dalla *tabella 4* che segue la % di inibizione per tutti i tempi di contatto è risultata sempre < 20%.

Lotto 11J1423			
Campione	% inibizione 5 min	% inibizione 15 min	% inibizione 30 min
BC 01	-2,561	-9,963	-9,536
BC 02	-0,466	+0,242	+1,368
BC 03	-7,405	-5,740	- 6,230
BC 09	-8,247	-6,581	-8,093
BC10	+3,846	+3,746	+4,449
BC 11	-2,643	-1,233	+1,153
BC 13	-10,63	-9,065	-11,02
BC 14	+2,070	-0,800	-1,533
BC 19	-2,583	-2,244	-0,915
BC 25	+5,190	+3,261	+5,132
Carfusti profondità m 143	+3,013	+0,7913	+2,346

Tabella 4 :Test ecotossicologico con *V. fischeri* su elutriato

Considerazioni conclusive

La ricerca di residui di catalizzatore esausto nei campioni di **sedimenti** prelevati mediante Box-Corer, analizzati da Castalia mediante stereomicroscopio, ha sempre dato esito negativo in tutti i 25 campioni analizzati.

Relativamente alla determinazione dei livelli di elementi in tracce nei sedimenti il confronto tra i dati rilevati da Atlantica ed ARPAT mostra una correlazione del tutto soddisfacente.

In particolare si conferma la bassa presenza di Antimonio (Sb) e Molibdeno (Mo) e mentre il Ni, V e Co sono risultati misurabili in tutti i campioni analizzati a livelli dello stesso ordine di grandezza di quelli rilevati da Atlantica.

I dati rilevati in questi sedimenti sono allineati con i dati pregressi determinati da ARPAT nella propria attività di monitoraggio.

Anche i dati relativi al campione di sedimento "bianco", prelevato in data 29/03/12 ad una profondità di 143 m a circa 10 miglia in direzione Est rispetto al luogo di ritrovamento dei fusti, sono ben allineati con quelli dei campioni analizzati.

Relativamente alla determinazione degli idrocarburi lineari alifatici (C>12) e degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) nei sedimenti, gli esiti delle analisi eseguite da Atlantica mostrano valori molto inferiori a quelli determinati da ARPAT probabilmente per le differenze dei metodi di analisi discusse in appendice. Tuttavia i valori determinati da ARPAT risultano in linea con quelli normalmente ottenuti nell'attività di monitoraggio sui sedimenti marini svolta nel 2011 e con quelli provenienti dall'analisi del campione di "bianco".

Per quanto riguarda i risultati ottenuti dai test di tossicità si conferma il fatto che i dati in nostro possesso evidenziano assenza di effetti tossici acuti misurabili con la specie testata (V. fischeri). Questi dati sono confermati sia sulla fase liquida (elutriato) che sulla fase solida (test effettuato soltanto da ARPAT). In contrasto con quanto rilevato dai consulenti di Atlantica non si evidenzia ormesi in maniera significativa in nessun campione analizzato¹. Come già segnalato nella precedente relazione, questo fenomeno, molto verosimilmente, potrebbe essere messo in relazione con l'utilizzo di acqua di mare naturale, in sostituzione di soluzioni standard (acqua di mare sintetica o soluzione di cloruro di sodio come previsto dai metodi normati).

In sintesi: le analisi condotte da Castalia evidenziano in maniera adeguata che nei sedimenti del fondale non si riscontrano significativi apporti di sostanze pericolose attribuibili ai fusti di catalizzatore rinvenuti nella zona. In tali sedimenti sono assenti fenomeni di tossicità

Distinti saluti

Il Responsabile del Dipartimento di Livorno
Dr Stefano Rossi

¹ Come già segnalato nella precedente relazione, questo fenomeno, molto verosimilmente, potrebbe essere messo in relazione con l'utilizzo di acqua di mare naturale, in sostituzione di soluzioni standard (acqua di mare sintetica o soluzione di cloruro di sodio come previsto dai metodi normati)

Appendice A

VALUTAZIONE DELLE METODOLOGIE ANALITICHE UTILIZZATE

Determinazione di umidità (U)

Nel report di Atlantica, l'umidità residua viene calcolata come differenza tra la massa di un campione di sedimento fresco e la massa dello stesso campione dopo essiccazione a 40°C fino a raggiungimento del peso costante.

I valori di umidità rilevati e riportati da ARPAT si riferiscono invece alla perdita di peso del sedimento tal quale dopo essiccazione a 105°C ed è quindi generalmente più alta.

Determinazione dei livelli di elementi in tracce nella matrice solida

La metodologia utilizzata dai consulenti di Atlantica, presenta alcuni punti che, in relazione alla metodologia utilizzata nel laboratorio del Settore ARPAT di Area Vasta Costa, rendono opportune le seguenti osservazioni:

- La combinazione di reagenti di acido nitrico (HNO₃ 8 mL) e perossido di idrogeno (H₂O₂ 2 mL), prevista dal metodo Metodo EPA 3052 per la mineralizzazione in forno a microonde, è di solito utilizzata per analisi di campioni con alto contenuto di sostanza organica (per esempio mitili). Presso il laboratorio ARPAT viene utilizzato il metodo EPA 3051a che prevede l'utilizzo di acido nitrico (9 ml) e acido cloridrico (3 ml), miscela detta acqua regia inversa, che assicura una buona estrazione dei metalli presenti in matrici tipo suolo, sedimenti e fanghi.
- A tal proposito, la verifica dell'accuratezza e della precisione è stata condotta da Atlantica su materiali di riferimento certificati quali Oyster Tissue (n. SRM 1566b) e Mussel Tissue (n. SRM 2976) che non hanno le stesse caratteristiche di un sedimento.
- Nei laboratori ARPAT i campioni di sedimento analizzati dopo la mineralizzazione si presentavano limpidi con un corpo di fondo imputabile alla matrice silicea del sedimento, che non può essere distrutta senza l'utilizzo di acido fluoridrico, mentre nella relazione Atlantica si parla solo di soluzioni limpide.
- La quantificazione degli analiti cobalto e antimonio è stata effettuata da Atlantica mediante spettrofotometro ad assorbimento atomico con l'impiego del fornetto di grafite (Analytik Jena, mod. Contra 700), mentre nichel, vanadio e molibdeno sono, invece, stati determinati mediante spettrometro ad emissione (ICP-Plasma Perkin Elmer, mod. Plasma 5100DV). Nei laboratori ARPAT tutti i metalli sono stati determinati tramite spettrometro ad emissione ICP-OES Varian Vista MPX e il Molibdeno e l'Antimonio sono stati quantificati con spettrometro di massa ICP-MS Agilent G3152A.
- Nei laboratori ARPAT per la quantificazione sono utilizzate rette di taratura comprendenti lo zero e cinque punti a concentrazione differenti in matrice di reagenti (acidi), mentre Atlantica ha utilizzato il metodo delle aggiunte.

Il metodo di mineralizzazione e misurazione utilizzato nei laboratori ARPAT è stato verificato durante uno studio che, assieme ad altri metalli riguardava anche Co e Mo. In tale studio si è evidenziato che il recupero del metallo da materiali certificati, nello specifico Marine Sediment

Reference Materials for Trace Metals PACS-2 NRC-CNRS (Canada), è risultato adeguato al metodo utilizzato.

Determinazione degli Idrocarburi C>12

La metodologia di estrazione utilizzata dai consulenti di Atlantica è diversa da quella utilizzata nei Laboratori ARPAT. In particolare risulta inusuale la miscela di solventi diclorometano/acetone (1:1 v/v) impiegata, anche in relazione alla successiva purificazione con Florisil. Infatti tale purificazione può risultare non efficace in presenza di tracce residue di diclorometano ed utilizzando miscele di solventi quali esano/acetone (10:90, v/v) per eluire dal florisil gli idrocarburi, che con tali solventi non trattiene in modo ottimale i composti polari.

Inoltre non è ben chiaro come vengano distinti gli idrocarburi lineari con l'impiego di un gascromatografo dotato di rivelatore FID così come previsto dal metodo dichiarato "Determinazione degli Idrocarburi alifatici lineari (Idrocarburi C>12)".

Nei laboratori ARPAT viene utilizzato per la determinazione del parametro "IDROCARBURI PESANTI C>12" il metodo ISO 16703:2004. Secondo tale metodo vengono integrati gli idrocarburi tra C12-C40, mentre non si evince quali siano gli estremi di integrazione utilizzati da Atlantica: infatti lo standard utilizzato (DRO mix) non è adeguato alla dizione TPH (Total Petroleum Hydrocarbons) essendo principalmente costituito da idrocarburi C11-C28 (DRO).

Determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Per la determinazione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA): Fenantrene, Antracene, Fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(a)antracene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(g,h,i)perilene, Crisene, Benzo(a)pirene, Dibenzo(a,h)antracene, Indeno(1,2,3 cd)pirene, Pirene, Atlantica utilizza un procedimento di purificazione analogo a quello già descritto per la determinazione degli idrocarburi; Questa purificazione potrebbe essere sicuramente più efficace per IPA, composti più polari degli idrocarburi, che non per gli idrocarburi.

Relativamente alla determinazione questa è stata effettuata tramite strumentazione costituita da Cromatografo Liquido ad Alta Prestazione HPLC; la determinazione qualitativa è basata sul tempo di ritenzione mentre per la quantificazione è utilizzata la tecnica dello standard esterno.

Nei laboratori ARPAT viene utilizzato per la determinazione del parametro IPA il metodo EPA 3545:2007 in combinazione con il metodo EPA 3630C:1996 e EPA 8270D:2007, che prevede estrazione tramite estrattore a fluido pressurizzato ASE, purificazione su silice e determinazione cromatografica tramite GC-MS.

L'estrazione viene effettuata con miscela esano/acetone 4:1 dopo aver fortificato il campione con standard di processo il cui recupero sarà valutato per verificare l'efficacia della procedura (Benzo(a)anthracene D12, Benzo(a)pyrene D12, Dibenzo(a,h)anthracene D14, Dibenzo(a,i)pyrene D14). L'estratto portato a secco viene ripreso con esano.

La purificazione viene effettuata su colonna di silice con esano, per eluire gli idrocarburi e composti poco polari, poi con diclorometano per eluire gli IPA. La frazione in diclorometano viene evaporata e ripresa con la soluzione di standard interni (Chrysene D12, Perilene D12, Benzo(g,h,i)perylene D12) utilizzati per la quantificazione (metodo dello standard interno).

L'identificazione qualitativa è basata sul tempo di ritenzione e sul confronto di ioni caratteristici rispetto allo spettro di massa di riferimento.

Solo il naftalene, data la sua volatilità e quindi l'alto rischio di ottenere scarsi recuperi dopo le evaporazioni, viene analizzato in spazio di testa con GC-FID.

Determinazione della tossicità acuta con batteri bioluminescenti (*Vibrio fischeri*) su matrice solida: Metodo SPT (Solid Phase Test) e correzione pelitica

Il metodo utilizzato nei laboratori ARPAT è il Metodo ICRAM – Appendice 2 Metodi Analitici di Riferimento – 2001 che consente di valutare la tossicità acuta di campioni solidi utilizzando come risposta l’inibizione della bioluminescenza naturalmente emessa dai batteri marini della specie *Vibrio fischeri* dopo un tempo di contatto di 30 minuti con il campione in esame. Il metodo consente la verifica della tossicità di campioni, esprimendo i risultati come inibizione percentuale (I%), come concentrazione efficace ad indurre un’inibizione della bioluminescenza pari al 50% (EC₅₀), o come STI (Sediment Toxicity Index). Tale determinazione è stata effettuata soltanto da ARPAT

Determinazione della tossicità acuta con batteri bioluminescenti (*Vibrio fischeri*) su fase liquida (elutriato)

Il metodo consente di valutare la tossicità acuta di campioni liquidi utilizzando come risposta l’inibizione della bioluminescenza naturalmente emessa dai batteri marini della specie *Vibrio fischeri* dopo un tempo di contatto di 5, 15 e 30 minuti con il campione in esame.

Per quanto riguarda il test con *V. fischeri*, il nostro laboratorio ha effettuato il saggio con il metodo APAT CNR IRSA 8030 Man 29 2003, mentre i consulenti di Atlantica non hanno utilizzato un metodo normato, ma nel report viene citato un protocollo “Microtox”. Una differenza evidente è l’utilizzo di acqua di mare naturale filtrata in sostituzione di soluzioni standard come previsto dai metodi normati. Inoltre, si rileva il fatto che sono resi noti soltanto i dati a 5 e 15 min ed il lotto impiegato non ha soddisfatto le specifiche di qualità ARPAT.

Registro n. Campione		Atlantica BC01a 0-5 cm	ARPAT BC01 0-3 cm	Atlantica BC02a 0-5 cm	ARPAT BC02 0-3 cm	Atlantica BC03a 0-5 cm	ARPAT BC03 0-3 cm	Atlantica BC09a 0-5 cm	ARPAT BC09 0-3 cm	Atlantica BC10a 0-5 cm	ARPAT BC10 0-3 cm
Parametro	U.d.M.										
UMIDITA'	%	= 50,91	= 59,0	= 51,82	= 62,0	= 53,74	= 60,0	= 47,79	= 60,0	= 51,16	= 59,9
IDROCARBURI PESANTI C>12	mg/kg s.s.	< 1	= 15	< 1	= 10		= 10		= 17		< 10
IPA - TOTALI	µg/kg s.s.	= 7	= 124	= 6	= 104		< 100		= 104		= 162
METALLI sulla Sostanza Secca											
ANTIMONIO (Sb)	mg/kg s.s.	< 2	= 0,7	< 2	= 0,9	< 2	= 0,7	< 2	= 0,7	< 2	= 0,8
COBALTO (Co)	mg/kg s.s.	= 6,85	= 15	= 5,49	= 16	= 5,71	= 16	= 5,09	= 14	= 5,75	= 16
MOLIBDENO (Mo)	mg/kg s.s.	< 1	= 1,3	< 1	= 1,8	< 1	= 2,0	< 1	= 1,4	< 1	= 2,1
NICHEL (Ni)	mg/kg s.s.	= 63,95	= 68	= 56,31	= 68	= 54,61	= 72	= 48,44	= 64	= 51,80	= 72
VANADIO (V)	mg/kg s.s.	= 107,43	= 74	= 95,36	= 81	= 101,35	= 75	= 87,27	= 73	= 92,18	= 69

Registro n. Campione		Atlantica BC11 a 0-5 cm	ARPAT BC11 0-3 cm	Atlantica BC13 a 0-5 cm	ARPAT BC13 0-3 cm	Atlantica BC14 a 0-5 cm	ARPAT BC14 0-3 cm	Atlantica BC19 a 0-5 cm	ARPAT BC19 0-3 cm	Atlantica BC25 a 0-5 cm	ARPAT BC25 0-3 cm
Parametro	U.d.M.										
UMIDITA'	%	= 52,48	= 60,0	= 50,72	= 59,0	= 49,50	= 57,1	= 51,41	= 60,1	= 50,89	= 58,8
IDROCARBURI PESANTI C>12	mg/kg s.s.		= 16	= 1	= 19		< 10		= 16		< 10
IPA - TOTALI	µg/kg s.s.		= 132	= 7	= 129		< 100		< 100		< 100
METALLI sulla Sostanza Secca											
ANTIMONIO (Sb)	mg/kg s.s.	< 2	= 0,8	< 2	= 0,7	< 2	= 0,8	< 2	= 0,8	< 2	= 0,8
COBALTO (Co)	mg/kg s.s.	= 5,74	= 15	= 9,37	= 15	= 7,20	= 16	= 5,77	= 16	= 4,52	= 17
MOLIBDENO (Mo)	mg/kg s.s.	< 1	= 2,6	< 1	= 3,6	< 1	= 2,0	< 1	= 2,4	< 1	= 1,8
NICHEL (Ni)	mg/kg s.s.	= 62,68	= 74	= 78,47	= 67	= 61,09	= 74	= 58,66	= 73	= 50,15	= 73
VANADIO (V)	mg/kg s.s.	= 104,09	= 85	= 108,27	= 83	= 98,61	= 87	= 98,92	= 74	= 88,19	= 72

Registro n. Campione		Atlantica		ARPAT	
Parametro	U.d.M.	Minimo	Massimo	Minimo	Massimo
IDROCARBURI PESANTI C>12	mg/kg s.s.	<1	<1	<10	16
IPA - TOTALI	µg/kg s.s.	6	7	100	162
METALLI sulla Sostanza Secca					
ANTIMONIO (Sb)	mg/kg s.s.	<2	<2	0,7	0,8
COBALTO (Co)	mg/kg s.s.	4,52	9,37	15	17
MOLIBDENO (Mo)	mg/kg s.s.	<1	<1	1,3	2,4
NICHEL (Ni)	mg/kg s.s.	48,44	78,47	68	74
VANADIO (V)	mg/kg s.s.	87,27	108,27	69	87

