

**Segnalazione relativa all'applicazione del Quaderno 16/2021
"Aspetti metodologici finalizzati all'applicazione dei saggi biologici previsti dall'allegato
tecnico al D.M. 173/2016: Protocollo per la preparazione dell'elutriato".**

Sommario

1. Premessa.....	2
2. Metodologia di lavoro.....	4
2.1. Area di studio e strategia di campionamento	4
2.2. Metodi di analisi	5
2.2.1. Caratterizzazione ecotossicologica	5
2.2.2. Caratterizzazione chimica	6
2.2.3. Analisi fisiche.....	8
3. Risultati in forma aggregata	8
3.1. Correlazioni dell'ammonio negli elutriati con gli effetti ecotossicologici	9
3.2. Analisi chimiche	11
3.2.1. Porto Canale	11
3.2.2. Banchina commerciale	13
3.3. Classificazione ponderata del rischio.....	14

1. Premessa

I risultati descritti sono stati acquisiti nell'ambito della caratterizzazione del porto canale di Marina di Pescara, per conto del Comune di Pescara. Il lavoro è stato condotto nel periodo novembre-dicembre 2021 dal centro ricerche BsRC (Bioscience Research Center), team di ricerca (S. Anselmi, F. Provenza, A. Broccoli, M.L. Vannuccini, E. Grazioli; responsabile scientifico M. Renzi).

I risultati descritti sono stati autorizzati alla pubblicazione in forma aggregata da parte dei titolari dei diritti sui dati prodotti a mezzo comunicazione mail (RUP, dott. Ing. Fausto Di Francesco) ed è in corso la preparazione di una pubblicazione scientifica che coinvolge oltre al gruppo sopra citato anche ISPRA (dott. D. Pellegrini e collaboratori) e ARTA Abruzzo (dott.ssa A. Arizzi-Novelli).

Il campionamento dei sedimenti è stato condotto in regime di Accreditamento UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018 secondo il metodo previsto dal D.M. 173/2016 (G.U. n. 208 del 06/09/2016 Allegato 1, cap. 2.2.); tutte le determinazioni ecotossicologiche, fisiche (granulometrie) e chimiche condotte sui sedimenti sono state anch'esse effettuate in regime di accreditamento UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018.

Lo studio nasce dall'esigenza di classificare i sedimenti del porto canale di Marina di Pescara al fine della movimentazione con applicazione del DM 173/2016.

A novembre 2021, l'istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale (ISPRA) ha pubblicato il Quaderno 16/2021 "Aspetti metodologici finalizzati all'applicazione dei saggi biologici previsti dall'allegato tecnico al D.M. 173/2016: Protocollo per la preparazione dell'elutriato" che fornisce un protocollo metodologico specifico, da applicare alla preparazione della matrice liquida, per l'esecuzione dei saggi biologici di seconda e terza tipologia. La finalità del Quaderno tecnico è quella di uniformare le metodologie di preparazione degli elutriati e ridurre alcune fonti di interferenze legate alle proprietà chimico-fisiche della matrice da testare come, ad esempio i livelli naturali di ammonio. In particolare, questo aspetto risulta essere importante per l'esecuzione dei saggi biologici appartenenti alla "terza tipologia" del D.M. 173/2016.

Il Quaderno 16/2016 pubblicato da ISPRA evidenzia che *"una miscela acqua-sedimento molto concentrata (rapporto 1:4) è maggiormente associabile alla rilevazione di effetti a breve termine o acuti e che un rapporto a maggiore diluizione, quale 1:10, è più associabile alla rilevazione di effetti a lungo termine o cronici"*.

In relazione a questo, il quaderno individua che, per i saggi a lungo termine/cronici indicati nella "terza tipologia" dell'Allegato tecnico al D.M. 173/2016, la preparazione dell'elutriato ai fini della classificazione e della successiva gestione è quella che utilizza lo specifico rapporto "sedimento tal quale/acqua" di 1:10 da prepararsi entro 14 giorni dal campionamento utilizzando il sedimento tal quale.

Infine, dal momento che le risposte biologiche rilevate potrebbero non essere necessariamente dovute alla sola presenza di inquinanti ma anche alle caratteristiche chimico-fisiche naturali del campione da testare, il Quaderno 16/2021 "Aspetti metodologici finalizzati all'applicazione dei saggi biologici previsti dall'allegato tecnico al D.M. 173/2016: Protocollo per la preparazione dell'elutriato", definisce quali variabili chimico-fisiche misurare nei campioni di elutriato in modo da contestualizzare meglio la risposta ecotossicologica rilevata.

Il parametro che viene ritenuto più critico è l'ammonio e, proprio per questo, sono stati identificati dei "valori soglia" (**Tabella 1**) relativi all'accettabilità del saggio condotto con specie di tipologia III, oltre ai quali vengono adottate delle metodologie specifiche per minimizzare il rischio di falsi positivi. Il D.M. 173/2016 non prevede misurazioni chimiche sugli elutriati relative ai livelli di ammonio, nitriti e solfuri.

Numero protocollo:

2022_0449

del:

11/03/2022

Tabella 1_Soglie di ammonio relative all'accettabilità del saggio condotto con specie di tipologia III.

SAGGIO "TERZA TIPOLOGIA"	Valore soglia (NH ₄ ⁺ mg L ⁻¹)
Embriotossicità con <i>Paracentrotus lividus</i>	2
Embriotossicità con <i>Crassostrea gigas</i>	3
Embriotossicità con <i>Mytilus galloprovincialis</i>	3
Inibizione della motilità naupliare (7gg) con <i>Acartia tonsa</i>	8

Il Quaderno 16/2021, anche se prevede la caratterizzazione secondo quanto descritto nel D.M.173/2016, offre la possibilità di trattare il campione e/o diluire l'elutriato di sedimento (1:10) del 50%. Questa opzione è percorribile nel caso in cui i valori dell'ammonio riscontrati nell'elutriato 1:10 siano maggiori o uguali a 2 mg/L (valore soglia definito dal Quaderno 16/2021 per il saggio su specie *P. lividus*).

Poiché lo studio è stato svolto nel periodo immediatamente successivo alla pubblicazione del Quaderno ISPRA 16/2021, supponendo nel caso specifico la potenziale presenza di ammonio nei sedimenti portuali e includendo la specie *P. lividus* (test di tipologia III) nella batteria di indagine, si è valutato con la stazione appaltante l'opportunità di effettuare un approfondimento specifico.

La frazione liquida è stata preparata entro 10 giorni partendo dal sedimento tal quale conservato a 4°C al buio; sugli elutriati è stata effettuata la misura dell'ammonio presente.

In particolare, in questo studio, il test su *P. lividus* (sviluppo embrionale, tipologia III) è stato condotto su elutriato:

- 1:4 (D.M. 173/2016, solo porto Canale, n=32);
- 1:4 diluito al 50% (Quaderno ISPRA 11/2017, n=95);
- 1:10 (Quaderno ISPRA 16/2021, n=95);
- 1:10 diluito al 50% (Quaderno ISPRA 16/2021, n=95).

I risultati ottenuti dai test condotti con *Paracentrotus lividus* (Tipologia III) sono stati utilizzati, integrandoli con la chimica dei sedimenti e con i risultati delle altre tre specie (*V. fischeri* fase solida, tipologia I; *P. tricornutum*, fase liquida, tipologia II, *V. fischeri*, fase liquida, tipologia II aggiuntiva) costituenti la batteria impiegata per la classificazione del pericolo ecotossicologico, per ottenere le classificazioni di rischio integrato a scopo comparativo. Le classificazioni di rischio ecotossicologico sono state riportate tutte in modo distinto per permettere una più completa e trasparente valutazione da parte dell'organismo di controllo (ARTA-Abruzzo).

Inoltre, per valutare la efficacia diagnostica del test condotto alle varie diluizioni sulla specie *P. lividus*, i risultati sono stati correlati con il contenuto di contaminanti chimici rilevati nel sedimento analizzato.

Questo documento rappresenta uno stralcio rielaborato in forma aggregata dei dati ottenuti dalla caratterizzazione di riferimento indicata in premessa, con particolare focalizzazione sugli aspetti legati alla specie di tipologia III (*P. lividus*).

Numero protocollo:

2022_0449

del:

11/03/2022

2. Metodologia di lavoro

2.1. Area di studio e strategia di campionamento

Complessivamente sono stati prelevati (28/10/2021 – 10/11/2021) e analizzati:

- 32 campioni di sedimento prelevati all'interno del Porto Canale (**Figura 1**, interno al tratto fluviale terminale, 16 maglie di caratterizzazione);
- 63 campioni di sedimento prelevati dalla Banchina Commerciale (**Figura 2**, esterna al porto Canale, 17 maglie) su verticali di carotaggio di lunghezza variabile e fino ad un massimo di due metri nel porto canale e sei metri nella banchina commerciale.

Il cubaggio complessivo oggetto di caratterizzazione è stimato attorno ai 20.000 m³ per la messa in sicurezza del canale e l'accesso pescherecci e di 200.000 m³ per l'accesso in banchina commerciale.



Figura 1_Area indagine Lotto 1; Porto Canale.

Numero protocollo:

2022_0449

del:

11/03/2022

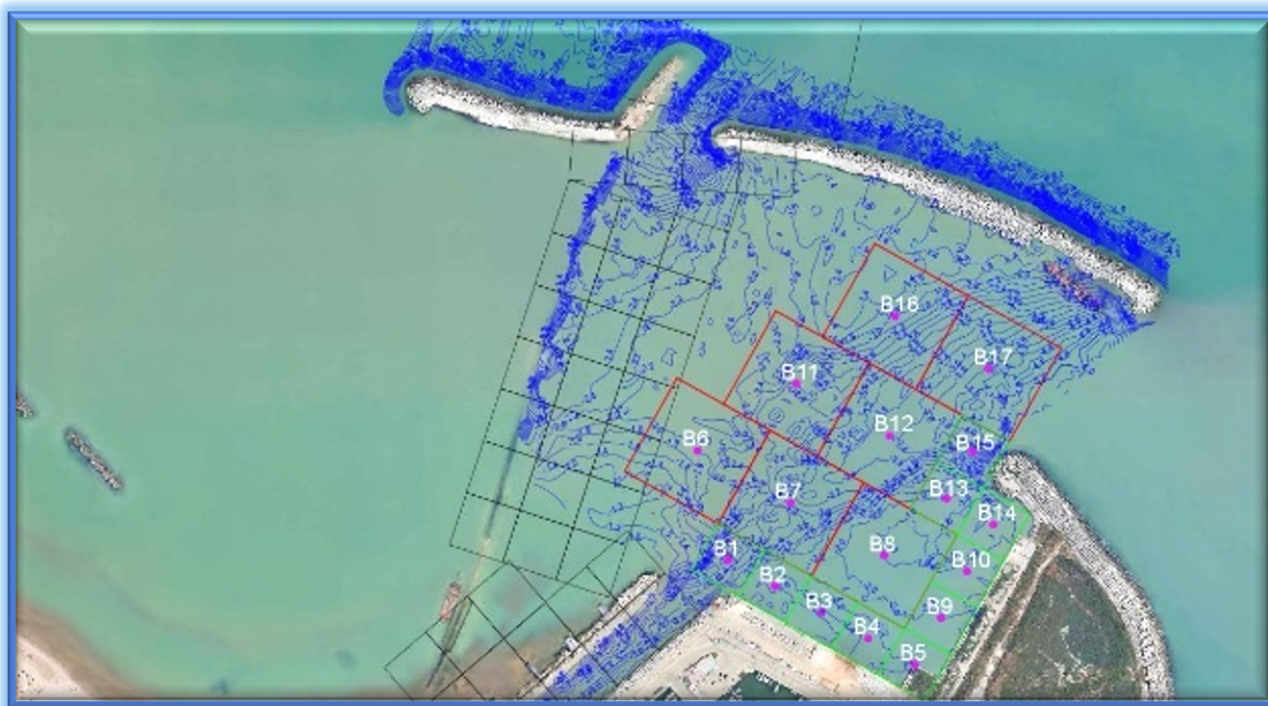


Figura 2_Area indagine Lotto 2; Banchina commerciale.

2.2. Metodi di analisi

2.2.1. Caratterizzazione ecotossicologica

Secondo il D.M. 173/2016, i saggi biologici devono essere effettuati su tutti i campioni e la batteria minima è composta da almeno tre organismi appartenenti a gruppi tassonomici ben distinti che devono essere selezionati includendo almeno un saggio per tipologia:

- **Tipologia 1:** saggio su fase solida;
- **Tipologia 2:** saggio su fase liquida;
- **Tipologia 3:** saggio con effetti cronici/sub-letali/a lungo termine e di comprovata sensibilità.

Il Quaderno ISPRA, anche se prevede la caratterizzazione secondo quanto descritto dal D.M.173/2016, prevede, oltre che alla diversa preparazione dell'elutriato, anche la possibilità di trattare il campione e/o diluire del 50% l'elutriato di sedimento nel caso in cui i valori dell'ammonio riscontrati siano maggiori o uguale a 2 mg/L (valore soglia definito dalla linea guida).

Inoltre, vista le caratteristiche fisiche dei campioni (percentuali molto alte di pelite) e, visto il decreto D.M. 173/2016 che, per le analisi ecotossicologiche, definisce che devono essere effettuate almeno 3 specie (1°, 2° e 3° tipologia) ma non definisce un massimo di analisi che possono essere effettuate, è stato eseguito anche il test del *Vibrio fischeri* in fase liquida.

Le determinazioni sono state condotte mediante i metodi riportati nelle successive tabelle; si ricorda che per la preparazione dell'elutriato è stata condotta seguendo:

- rapporto 1:4 (p_{secco}/H_2O) → ICRAM Metodologie analitiche di riferimento – Sedimenti-scheda 11;
- Rapporto 1:10 (p_{fresco}/H_2O) → Quaderni-Ricerca Marina 16/2021.

Numero protocollo:

2022_0449

del:

11/03/2022

Tabella 2_Batteria standard delle analisi ecotossicologiche effettuate.

Tipologia	1ª Tipologia	2ª Tipologia	3ª Tipologia
Specie	<i>Vibrio fischeri</i>	<i>Phaeodactylum tricornutum</i> (Saggio Cronico)	<i>Paracentrotus lividus</i> (Saggio Cronico)
Metodo	UNI EN ISO 11348-1:2019 +ICRAM Metodologie analitiche di riferimento (2001) Scheda 1, App.2	UNI EN ISO 10253:2017	EPA/600/R-95-136/sezione 15 + ISPRA Quaderni Ricerca marina 11/17
Endpoint	Inibizione bioluminescenza a 30 minuti	Inibizione crescita algale a 72 h	Plutei anomali a 72 h
Unità di misura	%	%	%

Tabella 3_Analisi aggiuntive effettuate.

Tipologia	2ª Tipologia	Parametro
Specie	<i>Vibrio fischeri</i>	Ammonio
Metodo	UNI EN ISO 11348-1:2019	APAT CNR IRSA 4030 A1 Man 29 2003
Endpoint	Inibizione bioluminescenza a 15 e 30 min	-
Unità di misura	Bioluminescenza	mg/L

2.2.2. Caratterizzazione chimica

Tabella 4_Metodi, unità di misura (U.M.) e Limite di Quantificazione (LOQ) per metalli e metalloidi.

	Parametro	U.M.	Metodo	LOQ
Metalli e metalloidi	Alluminio	(mg/kg)	EPA 3051A 2007 + EPA 6020B 2014	1
	Arsenico	(mg/kg)	EPA 3051A 2007 + EPA 6020B 2014	1
	Cadmio	(mg/kg)	EPA 3051A 2007 + EPA 6020B 2014	0,03
	Cromo	(mg/kg)	EPA 3051A 2007 + EPA 6020B 2014	1
	Ferro	(mg/kg)	EPA 3051A 2007 + EPA 6020B 2014	1
	Nichel	(mg/kg)	EPA 3051A 2007 + EPA 6020B 2014	1
	Rame	(mg/kg)	EPA 3051A 2007 + EPA 6020B 2014	1
	Piombo	(mg/kg)	EPA 3051A 2007 + EPA 6020B 2014	1
	Vanadio	(mg/kg)	EPA 3051A 2007 + EPA 6020B 2014	1
	Mercurio	(mg/kg)	EPA 3051A 2007 + EPA 6020B 2014	0,03
	Zinco	(mg/kg)	EPA 3051A 2007 + EPA 6020B 2014	1

Tabella 5_Metodi, unità di misura (U.M.) e Limite di Quantificazione (LOQ) per composti organostannici.

	Parametro	U.M.	Metodo	LOQ
Organostannici	Monobutilstagno (MBT)	(µg/kg)	UNI EN ISO 23161:2019	1
	Dibutilstagno (DBT)	(µg/kg)	UNI EN ISO 23161:2019	1
	Tributilstagno (TBT)	(µg/kg)	UNI EN ISO 23161:2019	1
	Σ composti organostannici	(µg/kg)	UNI EN ISO 23161:2019	1

Numero protocollo:

2022_0449

del:

11/03/2022

Tabella 6_Metodi, unità di misura (U.M.) e Limite di Quantificazione (LOQ) per policlorobifenili (PCB).

	Parametro	U.M.	Metodo	LOQ
Policlorobifenili (PCB)	PCB 28 + PCB 31	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	PCB 52	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	PCB 77	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	PCB 81	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	PCB 101	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	PCB 118	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	PCB 126	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	PCB 128 + PCB 167	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	PCB 138	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	PCB 153	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	PCB 156	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	PCB 169	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	PCB 180	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	Sommatoria PCB	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1

Tabella 7_Metodi, unità di misura (U.M.) e Limite di Quantificazione (LOQ) per pesticidi organoclorurati.

	Parametro	U.M.	Metodo	LOQ
Pesticidi organoclorurati	DDD	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	DDE	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	DDT	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	Clordano	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	Aldrin	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	Dieldrin	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	Endrin	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	a-HCH (alfa-Esaclorocicloesano)	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	b-HCH (beta-Esaclorocicloesano)	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	g-HCH (gamma-Esaclorocicloesano)	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	Eptacloro Epossido	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1
	Esaclorobenzene	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	0,1

Tabella 8_Metodi, unità di misura (U.M.) e Limite di Quantificazione (LOQ) per Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA).

	Parametro	U.M.	Metodo	LOQ
Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)	Acenafilene	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	1
	Acenafte	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	1
	Antracene	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	1
	Benzo(a)antracene	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	1
	Benzo(a)pirene	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	1
	Benzo(b)fluorantene	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	1
	Benzo(k)fluorantene	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	1
	Benzo(g,h,i)perilene	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	1
	Crisene	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	1
	Dibenzo(a,h)antracene	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	1
	indeno(1,2,3-c,d)pirene	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	1
	Fenantrene	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	1
	Fluorene	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	1
	Fluorantene	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	1
	Naftalene	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	1
	Pirene	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	1
Sommatoria IPA	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8270E 2018	1	

Numero protocollo:

2022_0449

del:

11/03/2022

Tabella 9_Metodi, unità di misura (U.M.) e Limite di Quantificazione (LOQ) per C>1, TOC e PCDD,PCDF e PCB Dioxine Like.

	Parametro	U.M.	Metodo	LOQ
Altro	Idrocarburi C>12	(µg/kg)	EPA 3545A 2007 + EPA 8015C 2007	5000
	Sommatoria PCDD, PCDF e PCB dioxine like (WHO-TEF)	(µg/kg)	EPA3545+EPA8280B; EPA3545+EPA8270E 2018	0.001
	Carbonio Organico Totale (TOC)	(%)	UNI EN 15936:2012	0,1

2.2.3. Analisi fisiche

Tabella 10_Metodi, unità di misura (U.M.) e Limite di Quantificazione (LOQ) per fisica dei sedimenti.

Parametro	Metodo	Unità di misura	LOQ
Analisi granulometrica	ICRAM 2001 - Sedimenti - Scheda 3	%	0,1
Colore	CIEL*a*b*	L*a*b*	-

3. Risultati in forma aggregata

I risultati relativi alle analisi condotte sul saggio cronico di Tipologia III, specie *P. lividus*, mediante elutriato 1:4 (p_{secco}/H_2O) hanno determinato un effetto di mortalità corretta secondo Abbott pari al 100% delle larve testate (larve normoformate 0%) sul 100% dei campioni del porto Canale.

I risultati relativi alle analisi condotte sul saggio cronico di Tipologia III, specie *P. lividus*, mediante elutriato rapporto 1:4 diluito al 50% (p_{secco}/H_2O) hanno determinato un effetto di mortalità corretta secondo Abbott pari al 100% delle larve testate (larve normoformate 0%) sul 100% dei campioni del porto Canale e sul 33% dei campioni relativi alla Banchina Commerciale.

Il saggio sulla stessa specie condotto su elutriato diluito 1:10 secondo le indicazioni del quaderno ISPRA 16/2021 mostra effetto sul 100% delle larve testate (larve normoformate 0%) pari al 96% dei campioni del porto Canale e al 26% dei campioni della Banchina Commerciale. Le differenze osservate rispetto ai campioni testati sul 1:4 diluito al 50% (Quaderni ISPRA 11/2017) sono minime.

Effettuando la prova sull'elutriato 1:10 diluito al 50% come da indicazione del Quaderno ISPRA 16/2021 nel caso di elutriati ad elevato livello di ammonio, si è osservato una normalizzazione dell'effetto con una tossicità del 100% su un numero minore di campioni pari al 37% per il porto Canale e al 1,5% per la banchina Commerciale.

I livelli di ammonio sull'elutriato 1:10, preparati secondo quanto descritto nel Quaderno ISPRA 16/2021, sono risultati, per il 90,63% dei campioni del Porto Canale e per il 20,63% dei campioni della Banchina Commerciale, sopra il valore soglia di tossicità per la specie (2 mg/L). Si riportano in **Tabella 11** i valori minimi, massimi, medi e le relative deviazioni standard dei livelli di ammonio riscontrati nei vari elutriati testati.

Tabella 11_Valori minimi, massimi, medi e relativa deviazione standard dei valori di ammonio.

Condizioni	mg/L NH ₄ ⁺				
	n°	Media	Dev.St.	Min	Max
16/2021 (1:10) _Porto Canale	32	2,83	0,70	1,33	3,98
16/2021 (1:10) _Banchina Commerciale	63	1,19	0,91	0,04	3,47
16/2021 (1:10 - 50%) _Porto Canale	32	0,23	0,10	0,11	0,48
16/2021 (1:10 - 50%) _Banchina Commerciale	63	0,11	0,01	0,10	0,15

Numero protocollo:

2022_0449

del:

11/03/2022

3.1. Correlazioni dell'ammonio negli elutriati con gli effetti ecotossicologici

È stata effettuata una valutazione statistica per verificare la presenza di una correlazione tra i valori delle concentrazioni di ammonio negli elutriati e la mortalità riscontrata sul *P. lividus* (Tabella 12). Dall'analisi statistica è emersa una correlazione significativa tra i due parametri. Si osserva, peraltro, che la mortalità del 100% sulla specie in oggetto si riscontra, in larga parte, per livelli di ammonio superiori a circa 2 mg/L (Figura 3).

Tabella 12_Risultati dell'analisi statistica univariata condotta per evidenziare relazioni tra la percentuale di effetto su specie *P. lividus* e la concentrazione di ammonio nell'elutriato di sedimento.

Pearson r	0,826
95% confidence interval	0,754 - 0,878
P value (two-tailed)	< 0,0001
P value summary	***
Is the correlation significant? (alpha=0.05)	Si
R square	0,682

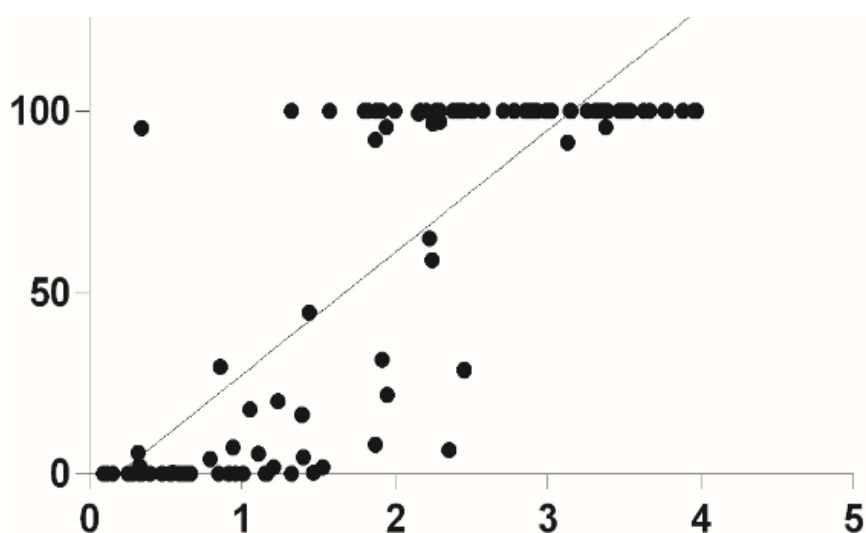


Figura 3_Relazione tra i livelli di ammonio (mg/L in asse x) e la percentuale di effetto (larve anomale a 72 ore, in asse y) sulla specie *P. lividus*, elutriato 1:10.

La correlazione si mantiene significativa anche eliminando dal calcolo la popolazione campionaria che mostra un effetto del 100% sul *P. lividus* indipendentemente dai livelli di ammonio in soluzione come evidenziato dalla Figura 4 e dalla Tabella 13.

Tabella 13_Risultati dell'analisi statistica univariata condotta per evidenziare relazioni tra la percentuale di effetto specie *P. lividus* e la concentrazione di ammonio nell'elutriato di sedimento.

Pearson r	0,507
95% confidence interval	0,340 - 0,643
P value (two-tailed)	< 0,0001
P value summary	***
Is the correlation significant? (alpha=0.05)	Si
R square	0,257

Numero protocollo:

2022_0449

del:

11/03/2022

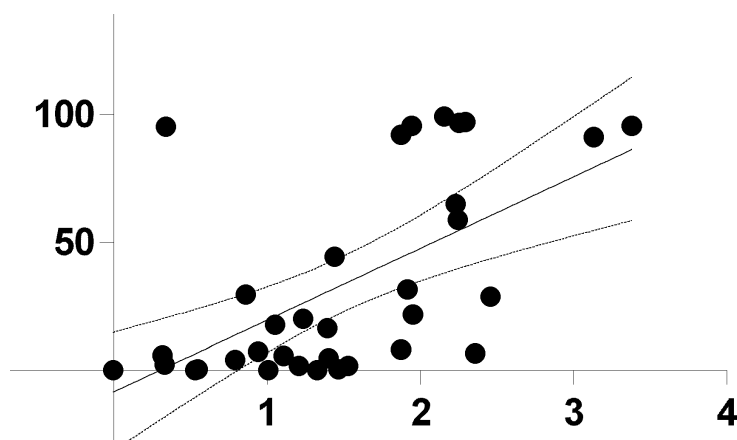


Figura 4_Relazione tra i livelli di ammonio (mg/L in asse x) e la percentuale di effetto (larve anomale a 72 ore, in asse y) sulla specie *P. lividus*, (elutriato 1:10, eliminazione degli effetti al 100%).

Considerando, invece, le relazioni tra gli effetti ecotossici riscontrati sull'elutriato 1:10 diluito al 50% e il livello di ammonio si osserva che i valori sono risultati essere ampiamente inferiori alla soglia di accettabilità per il saggio. La correlazione statistica effettuata tra la percentuale di effetto misurato e i livelli di ammonio mostra, in questo caso, una relazione inversa tra i livelli e la tossicità indicando che l'effetto misurato non risulta più essere associato all'ammonio presente (**Figura 5 e Tabella 14**).

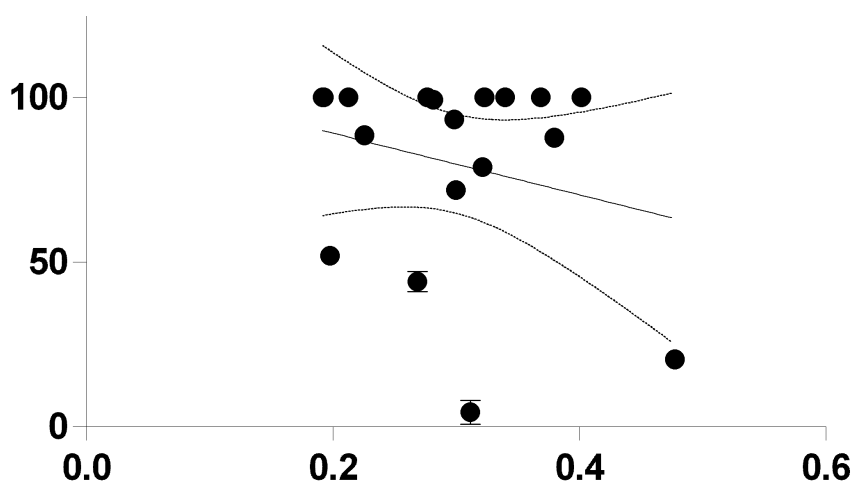


Figura 5_Relazione tra i livelli di ammonio (mg/L in asse x) e la percentuale di effetto (larve anomale a 72 ore, in asse y) sulla specie *P. lividus* (elutriati 1:10 diluiti al 50%).

Tabella 14_Risultati dell'analisi statistica univariata condotta per evidenziare relazioni tra la percentuale di effetto su specie *P. lividus* e la concentrazione di ammonio nell'elutriato di sedimento.

Pearson r	-0,244
95% confidence interval	-0,638 - 0,252
P value (two-tailed)	0,329
P value summary	ns
Is the correlation significant? (alpha=0.05)	No
R square	0,060

Numero protocollo:

2022_0449

del:

11/03/2022

Il dato interessante osservato dall'analisi comparativa è che, eliminata l'interferenza dell'ammonio, i risultati degli elutriati testati (1:10 al 50%) sono risultati correlati (**Tabella 15**) ai livelli di metalli e altri contaminanti misurati nel sedimento (vedi par. 3.2.).

*Tabella 15_Risultati dell'analisi statistica univariata condotta per evidenziare relazioni tra la percentuale di effetto di tossicità su specie *P. lividus* e la concentrazione di metalli e metalloidi (mg/kg p.s.).*

	Al	Cd	Cr	Cu
Pearson r	0,761	0,533	0,617	0,751
95% confidence interval	0,661-0,835	0,371-0,663	0,473-0,729	0,647-0,828
P value (two-tailed)	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
P value summary	***	***	***	***
Significatività (alpha=0,05)	Si	Si	Si	Si
R square	0,580	0,284	0,380	0,565
	Fe	Hg	Ni	Pb
Pearson r	0,663	0,378	0,709	0,640
95% confidence interval	0,532-0,764	0,191-0,539	0,591-0,797	0,503-0,746
P value (two-tailed)	<0,0001	0,0002	<0,0001	<0,0001
P value summary	***	***	***	***
Significatività (alpha=0,05)	Si	Si	Si	Si
R square	0,440	0,143	0,503	0,410
	V	Zn		
Pearson r	0,533	0,809		
95% confidence interval	0,371-0,664	0,725-0,869		
P value (two-tailed)	<0,0001	<0,0001		
P value summary	***	***		
Significatività (alpha=0,05)	Si	Si		
R square	0,284	0,654		

3.2. Analisi chimiche

I valori di contaminazione chimica dei sedimenti sono riportati nelle **Tabelle 16-20** per quanto riguarda il Porto canale e nelle **Tabelle 21-25** per la Banchina Commerciale. I dati sono riportati in forma aggregata in termini di valori medi, deviazione standard e range di variabilità (minimo-massimo); zero indica un livello <LOQ.

3.2.1. Porto Canale

Tabella 16_Metalli e metalloidi (mg/kg s.s.), TOC (%).

	TOC	Alluminio	Arsenico	Cadmio	Cromo	Ferro	Mercurio	Nichel	Piombo	Rame	Vanadio	Zinco
Media	1,3	9386,6	6,0	0,3	45,5	17940,6	1,4	30,1	27,6	32,4	22,8	105,4
Dev.St.	0,1	2078,4	2,2	0,1	31,0	3370,7	2,3	5,3	18,6	7,5	4,0	26,8
Minimo	1,2	5200,0	3,9	0,2	23,2	10300,0	0,3	16,6	13,4	20,5	14,2	66,9
Massimo	1,4	13600,0	17,6	0,4	154,0	25100,0	10,9	41,3	90,3	48,1	29,4	161,0

Numero protocollo:

2022_0449

del:

11/03/2022

Tabella 17_Policlorobifenili (PCB, µg/kg s.s.).

	28+31	52	77	81	101	118	126	128+167	138	153	156	169	180	Σ
Media	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,1	0,7
Dev.St.	0,1	0,4	0,0	0,0	0,3	0,1	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,1	1,4
Minimo	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Massimo	0,7	2,3	0,0	0,0	1,3	0,6	0,0	0,1	1,1	0,9	0,0	0,0	0,6	7,0

Tabella 18_Idrocarburi (mg/kg s.s.) e Pesticidi organoclorurati (µg/kg s.s.).

	Idrocarburi C>12	DDD	DDE	DDT	Clordano	Aldrin	Dieldrin	Endrin	a-HCH	b-HCH	g-HCH	Eptacloro Epossido	Esaclorobenzene
Media	233550,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Dev.St.	95529,4	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Minimo	98600,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Massimo	436000,0	0,4	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5

Tabella 19_Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA, µg/kg s.s.)

	Acenafilene	Acenafene	Antracene	Benzo(a)antracene	Benzo(a)pirene	Benzo(b)fluorantene	Benzo(k)fluorantene	Benzo(g,h,i)perilene	Crisene	Dibenzo(a,h)antracene	Indeno(1,2,3-c,d)pirene	Fenantrene	Fluorene	Fluorantene	Naftalene	Pirene	Σ IPA
Media	0,1	1,2	4,0	11,4	8,6	9,6	3,9	7,3	14,5	1,2	5,7	13,1	2,9	19,1	2,1	21,8	126,5
Dev.St.	0,6	1,8	4,6	10,9	7,8	6,9	3,1	4,4	10,9	1,7	4,2	13,2	2,1	16,3	3,8	16,2	101,5
Minimo	0,0	0,0	1,3	3,5	2,9	3,9	1,3	3,4	5,4	0,0	2,3	5,1	1,3	8,2	0,0	8,9	48,1
Massimo	2,9	6,3	24,2	54,6	40,9	33,6	14,2	23,0	52,4	7,6	21,8	69,5	11,2	70,2	17,9	70,4	419,0

Tabella 20_Composti organostannici (µg/kg s.s.)

	Monobutilstagno	Dibutilstagno	Tributilstagno	Σ composti organostannici
Media	0,8	2,9	2,5	6,2
Dev.ST.	1,1	1,8	3,2	5,3
Minimo	0,0	0,0	0,0	0,0
Massimo	3,4	6,9	10,5	17,7

Numero protocollo:

2022_0449

del:

11/03/2022

3.2.2. Banchina commerciale

Tabella 21_ Metalli e metallidi (mg/kg s.s.), TOC (%).

	TOC	Alluminio	Arsenico	Cadmio	Cromo	Ferro	Mercurio	Nichel	Piombo	Rame	Vanadio	Zinco
Media	1,3	5224,0	6,9	0,1	16,9	12401,4	0,3	19,3	8,6	14,7	18,2	44,1
Dev.St.	0,1	2014,2	1,6	0,1	6,3	3623,1	0,1	6,3	3,7	6,8	5,0	15,1
Minimo	1,2	3,7	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Massimo	1,4	11300,0	11,4	0,8	35,7	23400,0	0,8	38,2	24,2	40,2	35,2	88,1

Tabella 22_Policlorobifenili (PCB, µg/kg s.s.).

	28+31	52	77	81	101	118	126	128+167	138	153	156	169	180	Σ
Media	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Dev.St.	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,1	0,5
Minimo	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Massimo	0,0	0,3	0,0	0,0	0,7	0,5	0,0	0,1	1,3	0,8	0,0	0,0	0,6	3,5

Tabella 23_Idrocarburi (mg/kg s.s.) e Pesticidi organoclorurati (µg/kg s.s.).

	Idrocarburi C>12	DDD	DDE	DDT	Clordano	Aldrin	Dieldrin	Endrin	a-HCH	b-HCH	g-HCH	Eptacloro Epossido	Esaclorobenzene
Media	72520,6	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Dev.St.	49987,8	0,2	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Minimo	37900,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Massimo	409000,0	1,2	0,1	5,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4

Tabella 24Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA, µg/kg s.s.).

	Acenafilene	Acenafene	Antracene	Benzo(a)antracene	Benzo(a)pirene	Benzo(b)fluorantene	Benzo(k)fluorantene	Benzo(g,h,i)perilene	Crisene	Dibenzo(a,h)antracene	Indeno(1,2,3-c,d)pirene	Fenantrene	Fluorene	Fluorantene	Naftalene	Pirene	Σ IIIA
Media	8,7	3,7	33,9	141,6	95,8	87,5	44,5	70,1	146,3	18,2	72,5	39,1	6,9	136,3	8,0	123,6	1037,9
Dev.St.	43,2	10,9	180,4	640,5	447,7	421,0	203,3	323,0	649,6	85,9	341,5	137,7	22,4	630,7	31,6	549,8	4717,9
Minimo	0,0	0,0	0,0	4,8	2,7	1,6	1,5	0,0	5,3	0,0	1,9	2,1	0,0	3,2	0,0	3,0	38,1
Massimo	309,0	80,1	1390,0	4630,0	3230,0	3030,0	1470,0	2300,0	4760,0	623,0	2450,0	953,0	162,0	4640,0	227,0	3930,0	34200,0

Tabella 25_Composti organostannici (µg/kg s.s.)

	Monobutilstagno	Dibutilstagno	Tributilstagno	Somma composti organostannici
Media	0,0	0,3	1,1	1,3
Dev.ST.	0,1	0,8	6,3	7,1
Minimo	0,0	0,0	0,0	0,0
Massimo	1,1	4,8	49,5	55,3

Numero protocollo:

2022_0449

del:

11/03/2022

3.3. Classificazione ponderata del rischio

I risultati ottenuti sono stati elaborati mediante l'impiego del software di calcolo applicativo Sediqualssoft® per ottenere la classificazione sintetica dei materiali da movimentare e per evidenziare eventuali differenze di classificazione risultanti dal comportamento della specie Tipologia III. Il software di calcolo utilizzato è stato progettato sfruttando un applicativo per la gestione di dati di tipo relazionale ed è stato regolarmente rilasciato a BsRC con concessione della licenza n. 020 (Università Politecnica delle Marche e ISPRA).

I risultati delle classificazioni Sediqualssoft ottenute per tipologia di elutriato testato sulla specie *P. lividus* sono riepilogati in **Figura 6** (porto Canale, n=32) e in **Figura 7** (Banchina Commerciale, n= 63).

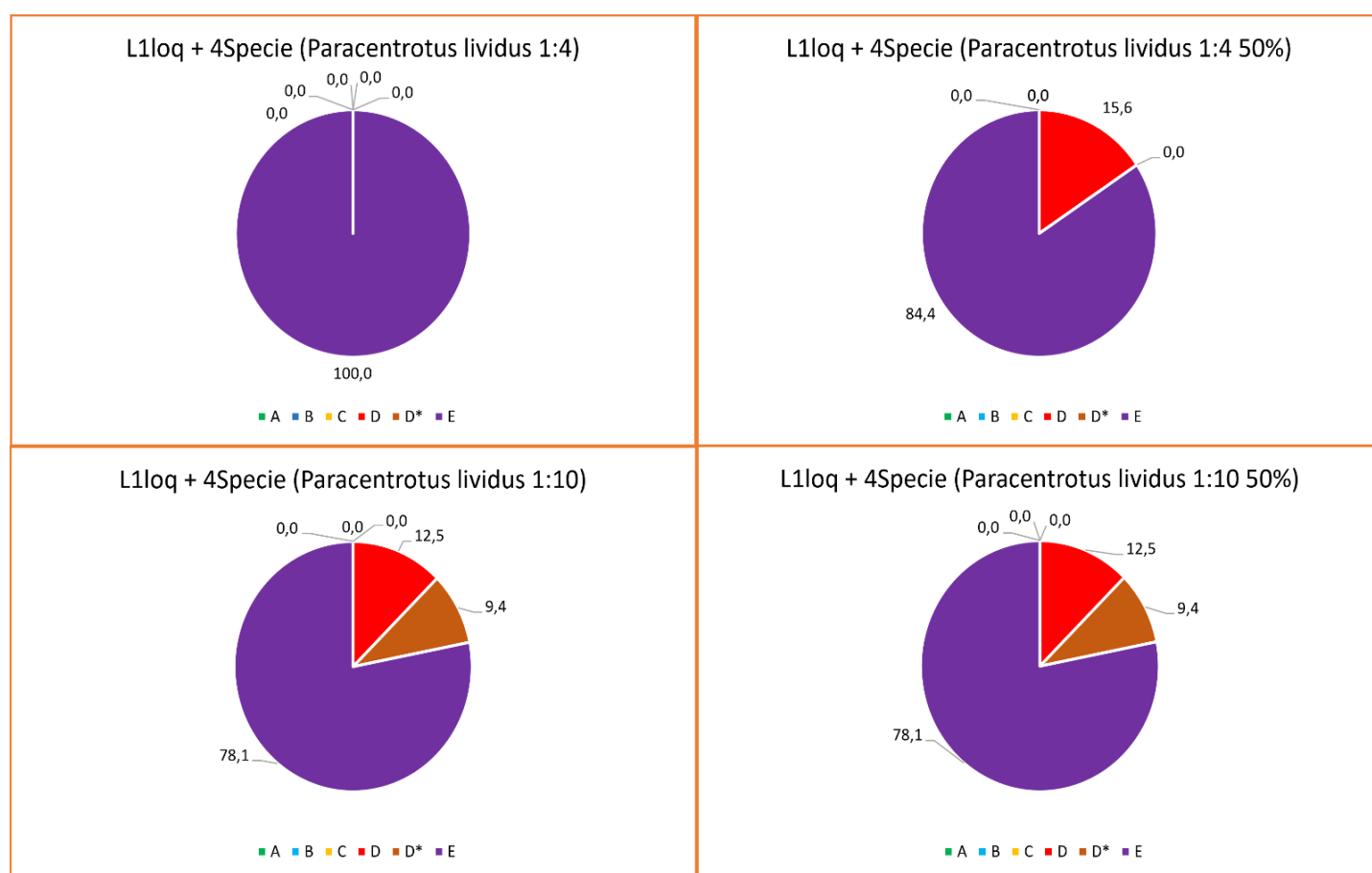


Figura 6_Calsse di qualità dei sedimenti (% di campioni) di Porto Canale. Le lettere alfabetiche indicano le classi di qualità del materiale. La lettera D* indica un sedimento considerabile in classe C secondo il DM 173/2016.

Numero protocollo:

2022_0449

del:

11/03/2022

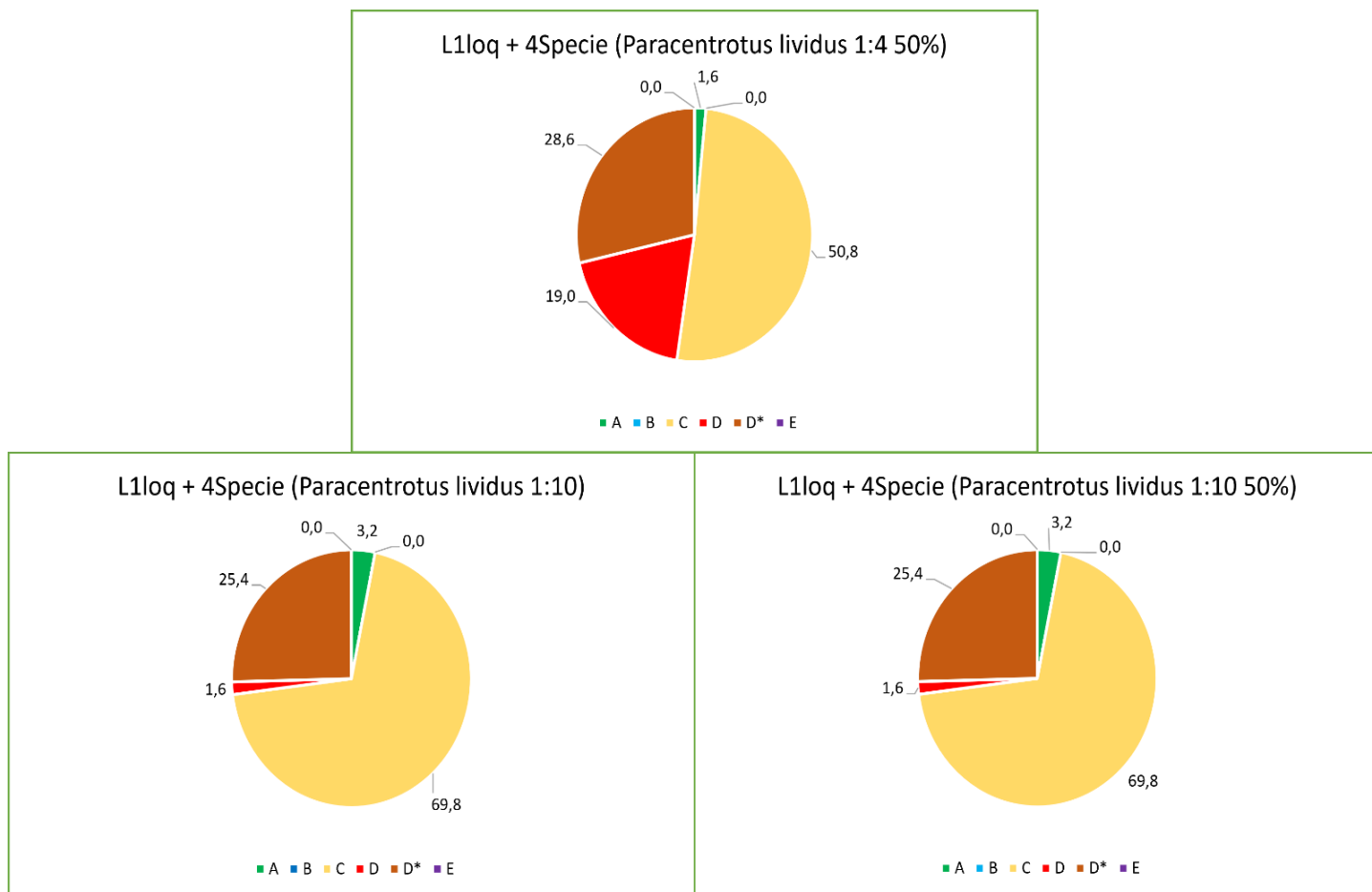


Figura 7_Calsse di qualità dei sedimenti (% di campioni) della Banchina Commerciale. Le lettere alfabetiche indicano le classi di qualità del materiale. La lettera D* indica un sedimento considerabile in classe C secondo il DM 173/2016.

Da notare che i sedimenti effettivamente compromessi dal punto di vista chimico ed ecotossicologico, sono rimasti in Classe E, mentre i sedimenti la cui classificazione era fuorviata dalla presenza di ammonio sono stati diversamente classificati.

In **Figura 8** si riporta l'istogramma delle percentuali di effetto a chiarimento specifico. Nel grafico sono evidenti gli effetti percentuali (Media corretta secondo Abbott e Deviazione Standard).

Come può vedere, nonostante gli effetti negli elutriati diluiti siano mediamente più bassi, la differenza non è tale da determinare un cambiamento di classe (**Figura 6** e **Figura 7**).

Infatti, la tossicità riscontrata, seppure non più correlata ai livelli di ammonio nell'elutriato (**Figura 5**), rimane mediamente alta. Inoltre, nella classificazione ponderata, gli effetti su *P. lividus* si integrano anche al rischio chimico e ai contributi prodotti delle altre specie dell'intera batteria.

Numero protocollo:

2022_0449

del:

11/03/2022

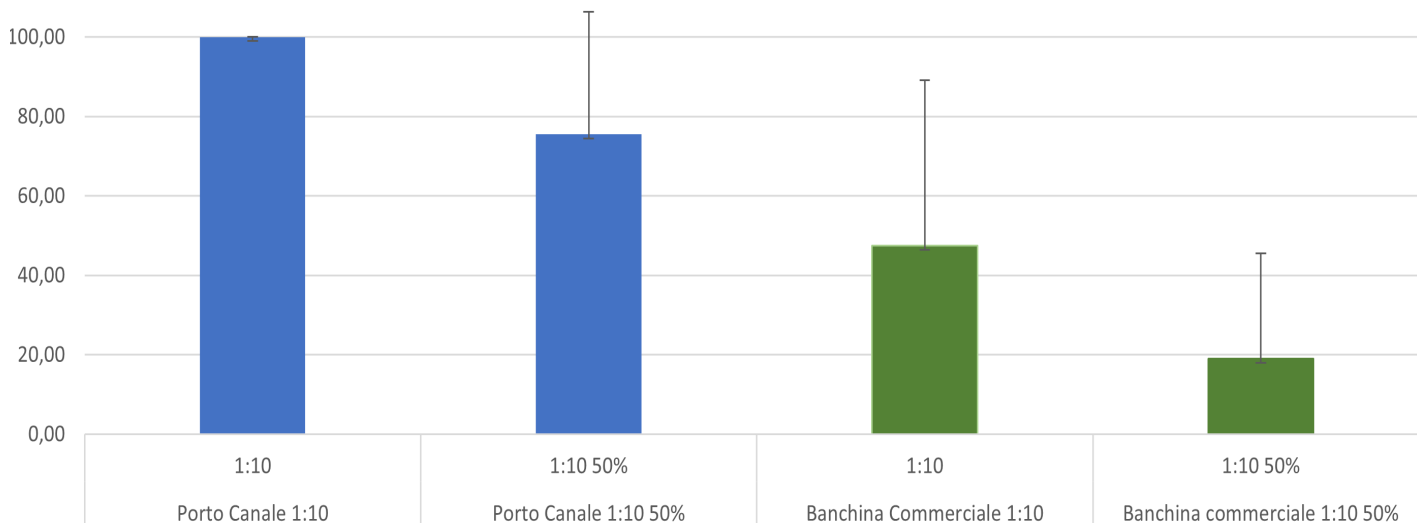


Figura 8_Percentuale di effetto (Media corretta secondo Abbott e deviazione standard) in relazione alla diluizione dell'elutriato. In blu il Porto Canale, in verde la Banchina Commerciale.

Questo dato, associato alla correlazione con la concentrazione dei metalli (elutriato 1:10 50%), supporta il fatto che, eliminata l'interferenza dell'ammonio, in caso di tossicità, si rileva comunque un effetto, nonostante la diluizione) e rende il dato sulla specie *P. lividus* più rappresentativo della reale tossicità del sedimento.

Da quanto riscontrato evidenziamo che l'applicazione del Quaderno 16/2021 ha permesso una classificazione complessiva di qualità dei sedimenti più aderente all'effettivo rischio ecotossicologico dei materiali, eliminando l'eccessiva responsabilità della terza specie *P. lividus* rispetto alle altre e rendendo le opzioni di terza specie effettivamente equivalenti.

FINE DOCUMENTO

SPECIFICHE DI REPORT BsRC					
Tipologia elaborato:		Report preliminare		Progress: 01	
REV	DATA	DESCRIZIONE	ELABORATO	VERIFICATO	APPROVATO
00	11/03/2022	Prima emissione	FP	SA	MR