



AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE DELL'AMBIENTE DELLA SARDEGNA

ARPAS

Direzione generale

**PIANO DI MONITORAGGIO AMBIENTALE DELLA LAGUNA DI SANTA GILLA E
DELLO STAGNO DI CAPOTERRA**

FASE I

CAMPIONATURA E ANALISI DEI SEDIMENTI

Ottobre 2006

Premessa.....	3
1. INQUADRAMENTO AMBIENTALE.....	4
2. DESCRIZIONE ATTIVITÀ PREGRESSE.....	6
3. METODOLOGIA DI CAMPIONATURA ED ANALISI DEI sedimenti.....	7
3.1 Metodi di analisi	11
3.2 Restituzione dati	15
4. operazioni di campionatura dei sedimenti	16
5. risultati del monitoraggio fase 1	17
5.1 Analisi dei sedimenti	18
5.2 Sintesi dei risultati e proposte operative.....	26



PREMESSA

Vengono illustrati i primi risultati dell'indagine ambientale condotta da ARPAS nella laguna di S. Gilla e nello stagno di Capoterra nell'ambito delle attività di studio del territorio finalizzate alla verifica dello stato di qualità delle matrici ambientali, potenziali bersagli della contaminazione, al fine di considerare un possibile inserimento delle succitate aree all'interno del Sito di Bonifica di Interesse Nazionale del Sulcis-Iglesiente-Guspinese così come deliberato nel corso della Conferenza di servizi decisoria sul Sito di Interesse Nazionale del Sulcis-Iglesiente-Guspinese del 26.05.2006.

Il piano di monitoraggio è stato eseguito dall'ARPAS, in accordo con quanto previsto con l'ICRAM in sede di predisposizione del Piano.

Su mandato del Presidente della Regione Autonoma della Sardegna, l'ARPAS sta effettuando il presente Piano di monitoraggio coinvolgendo nelle attività di studio e di analisi i diversi laboratori appartenenti alla costituente rete dei laboratori ARPAS (Dipartimento territoriale-PMP di CA, Dipartimento territoriale-PMP di OR, Dipartimento territoriale-PMP di PS, laboratorio chimico della Prov. Di CA) mentre le attività di campionamento dei sedimenti sono state affidate ad una ditta specializzata sotto la supervisione della PROGEMISA S.p.A, Agenzia governativa regionale, che confluirà in ARPAS.

Il Piano di monitoraggio, di cui la presente relazione costituisce il risultato dell'indagine effettuata sui sedimenti, è stato suddiviso in due fasi distinte (sedimenti e organismi). Alla presente relazione seguirà quella relativa all'analisi degli organismi, di cui sono stati ultimati i campionamenti nel mese di settembre e sono attualmente in corso le analisi, che consentirà di correlare i risultati con quelli relativi all'indagine sui sedimenti.



1. INQUADRAMENTO AMBIENTALE

La laguna di Santa Gilla, chiamata in passato Su Istani (ossia lo stagno) o Santa Igia o Santa Gillia, è costituita dallo specchio d'acqua ubicato nel settore occidentale del territorio della città di Cagliari e forma il termine di passaggio tra la piana del Campidano ed il golfo di Cagliari, dalla quale la separa un esteso e continuo cordone sabbioso.

Questa laguna si è formata in seguito all'invasione da parte delle acque del mare, di una depressione originatasi in seguito a processi di subsidenza successivi al Tirreniano e approfonditi in seguito dall'erosione fluviale. Tutta l'area nel Quaternario antico è stata interessata dalle variazioni del livello eustatico del mare.

Dall'analisi delle stratigrafie di numerosi sondaggi è stato infatti possibile ricostruire che in certi periodi l'area era sommersa dal mare, in altri vi si impostavano, come in quello attuale, delle lagune spesso paludose ed in altri ancora l'area era completamente emersa.

La profondità della laguna di Santa Gilla varia, in genere tra 50÷120 cm, è però superiore nel canale navigabile lungo circa 10 km, largo 50 metri e profondo circa 3 metri, che collega la zona di La Scafa alla testata della pista dell'aeroporto di Elmas.

La laguna costituisce il bacino scolante di un insieme di 4 corsi d'acqua dei quali i principali sono il Flumini Mannu (superficie del bacino di 1779 km²), ed il Rio Cixerri (superficie 618 km²). Tra quelli minori il più significativo è il Rio di Sestu (superficie bacino 115 km²), mentre per quanto riguarda lo stagno di Capoterra l'immissario principale è il Rio di Santa Lucia (superficie 130 km²).

Confrontando la cartografia storica, è possibile ricostruire le variazioni di estensione della laguna; dal 1834 ad oggi si può notare una notevole diminuzione dell'area umida, passata da circa 3900 ettari a circa 3200 ettari. Tale riduzione è principalmente dovuta all'accumulo dei materiali alluvionali trasportati dal Flumini Mannu e dal Cixerri. In particolare il Flumini Mannu, prima che la sua foce fosse sistemata, nella parte terminale presentava un andamento tortuoso ed irregolare e si divideva in una serie di rami che sfociavano in varie paludi.

Per alcuni decenni si procedette alla sistemazione idraulica della foce sia del Flumini Mannu che del Rio Cixerri, realizzando due ampi canali rettilinei e paralleli, racchiusi tra alti argini. Attualmente le portate solide dei due corsi d'acqua sono più limitate rispetto al passato, in quanto entrambi sono stati sbarrati con grosse dighe. Alla fine degli anni '80 è stata sistemata anche la foce del Rio Santa Lucia nello stagno di Capoterra.

Notevoli modifiche sono state inoltre apportate nel settore nord-orientale della laguna un tempo bassa e paludosa; nel 1930 si procedette infatti a realizzare ampie colmate per consentire la costruzione degli impianti e delle piste dell'aeroporto di Elmas.



Altre trasformazioni sono state realizzate nel settore della laguna più vicino a Cagliari, nota come Peschiera di Santa Gilla, dove per secoli sono state riversate grandi quantità di rifiuti urbani e materiali di discarica e realizzati importanti lavori di colmata.

Infine ancora superiori sono state le trasformazioni apportate nel settore nord-orientale della zona, in cui è stato realizzato il porto canale, dove il paesaggio lagunare è stato completamente cambiato.

A seguito della crescita demografica e dello sviluppo industriale dell'area circostante, negli ultimi decenni sono state riversate nella laguna quantità ingenti di scarichi, al punto che il livello di inquinamento giunse a livelli tali da rendere necessario, nel 1974, il divieto dell'attività di pesca.

Nello stesso periodo vennero riversati dal polo chimico industriale, sorto sul bordo meridionale, ingenti quantità di metalli pesanti.

Negli anni ottanta, venne avviata una profonda opera di bonifica con l'asportazione dei fanghi dal fondo del settore occidentale, inquinati da metalli pesanti, e con la realizzazione di un sistema di canali che impedisce l'afflusso di scarichi urbani ed industriali. La rete di canali ha favorito inoltre anche il ricambio delle acque più interne, in passato stagnanti a causa delle difficoltà di ricambio con quelle del mare.

La sequenza stratigrafica dell'area adiacente alla laguna, presenta le seguenti caratteristiche che si ritiene di poter estendere all'intera superficie lagunare sede di un ampio alveo di età pliocenica (rif. Soc. Syndial studio di V.I.A. per il progetto di messa in sicurezza d'emergenza mediante emungimento di acque di falda):

1. dal piano di campagna fino alla profondità variabile di 0,50 a 2,50 m si trova uno strato di riporto, o materiale rimaneggiato, costituito da sabbie e limi moderatamente compattate;
2. successivamente fino alla profondità variabile da 18 a 22 m dal p.c. si rilevano depositi alluvionali misti, tipici di un ambiente di transizione fluvio-lacustre e di erosione nel periodo di emersione; questi depositi sono costituiti prevalentemente da sabbie (grossolane, medie e fini) e ghiaie miste a limi, con la presenza di frequenti lenti limose, talora argillose, interdigitate e sovrapposte in maniera discontinua. La frazione limosa presente nelle sabbie e nelle ghiaie tende ad aumentare spostandosi da ovest verso est, così come lo spessore e la frequenza delle intercalazioni limose e argillose;
3. alla base di questo strato, nell'area ovest, è stato rinvenuto uno strato a minore permeabilità costituito prevalentemente da argilla, con frazione limosa più o meno argillosa che potrebbe rappresentare la base dell'acquifero superficiale.;
4. al di sotto di questo strato a bassa permeabilità, è stata rilevata l'alternanza di sabbie limose, limi sabbiosi e argille fino alla profondità di m 50 da 1 p.c., con predominanza di termini fini.

2. DESCRIZIONE ATTIVITÀ PREGRESSE

Il corpo idrico e i sedimenti, della laguna di S. Gilla, monitorati durante la ristrutturazione ambientale (eseguita dalla R.A.S. per la riduzione sostanziale del contenuto di mercurio rilevato all'interno della laguna, operazioni ultimate nel 1991), sono stati oggetto di alcune indagini (elencate nella Tabella 2.1), condotte contestualmente alle operazioni di dragaggio e successivamente a questi (per l'area denominata vasche pensili).

Gli interventi coordinati dalla R.A.S. per la rimozione dei contaminanti contenuti nei sedimenti della laguna, conclusi alla fine degli anni '90, modificarono la fisiografia dello stagno. L'area allora paludosa, contenuta tra Punta Manna e Capunastasiu, ad est dell'ubicazione della Società Rumianca (attualmente stabilimento Syndial), fu classificata come la zona più inquinata della laguna.

In tale area fu realizzato un confinamento dei rifiuti attraverso la delimitazione fisica con un argine a scarpa naturale in misto di cava ad alto tenore di argilla in grado di garantire l'impermeabilità dell'argine.

L'argine ha profondità di posa superiore ai 15 m, ed una larghezza in sommità dai 4 ai 6 m. All'interno di questa vasca di contenimento vennero pompati i fanghi di dragaggio della laguna, non contaminati, dalle zone centrali per una altezza attuale, al di sopra del livello del mare, di circa +1,50 m, rispetto alla profondità originaria di 0,80-1,00 m, per una superficie complessiva di circa 250 Ha.

Obiettivo primario di tale intervento era il confinamento fisico e profondo dell'area allora più inquinata, mediante la realizzazione anche di un canale di guardia, denominato versante ovest, quale ulteriore isolamento dagli scarichi e dalle acque di corrivazione.

Successivamente alla bonifica, il corpo idrico è stato monitorato periodicamente per la riapertura della pesca e per permettere l'utilizzo di una parte dello stagno ai fini della molluschicoltura.

Tali attività, attivate a partire dal marzo del 1993, sono state condotte dal Presidio Multizonale di Cagliari, in conformità al seguente quadro normativo:

- D.Lgs. 30-12-1992 n° 530 “.. norme .. produzione e commercializzazione di molluschi bivalvi vivi”;
- D.Lgs. 25-1-1992 n° 131 poi D.Lgs 11-5-1999 n°152 allegato 2 sezione C “Acque destinate alla vita dei molluschi”;
- D.Lgs 11-5-1999 n°152 Allegato 1 “Monitoraggio e classificazione delle acque” e successive modifiche.

Inoltre su richiesta di vari Enti (RAS, NOE, Servizio veterinario ASL 8) sono state svolte diverse indagini mirate, che vengono elencate, con il dettaglio delle attività svolte e dei parametri indagati, nella Tabella 2.2



3. METODOLOGIA DI CAMPIONATURA ED ANALISI DEI SEDIMENTI

Al fine di ottenere una serie di dati confrontabili con quelli già ottenuti nel corso della campagna di monitoraggio 2000-2002, il piano di indagini realizzato concorda con i criteri adottati nel Progetto Life-Gilia del 2003, in termini di ubicazione delle stazioni di campionamento dei sedimenti e della colonna d'acqua; le stazioni di prelievo degli organismi sono state invece individuate a seguito di sopralluoghi in loco, mantenendo ove possibile ubicazioni simili.

In allegato al presente documento, tavola 1, sono riportate le stazioni di campionamento disposte su transetti di indagine che coincidono con quelli del progetto Life, con i punti di campionamento al 2003, con l'aggiunta di un transetto (rif. N) in prossimità della centrale ENEL dismessa e l'eliminazione del punto C4 perché molto vicino al punto D4.

Lo schema di campionamento dei sedimenti lagunari è costituito da n. 35 stazioni di prelievo dei sedimenti, di cui n. 24 stazioni superficiali fino a 50 cm di profondità (n. 21 stazioni nella laguna di Santa Gilla e n. 3 stazioni nello Stagno di Capoterra) e n. 11 carote di lunghezza pari a 1,50 m (n. 9 carote nella laguna di Santa Gilla e n. 2 carote nello Stagno di Capoterra).

Le campionature sulle carote prelevate sulle stazioni sono state eseguite con la metodologia che verrà dettagliata nel capitolo 4, e suddivise sul posto, isolando le sezioni corrispondenti ai livelli:

- 0-20 cm e 30-50 cm, per le stazioni superficiali (stazioni B1, B2, B3, B4, C1, C2, D2, D4, D5, E1, E2, E4, F2, G1, G3, H1, H2, H3, N2, I1, L1, M3, M4 e M5);
- 0-20 cm; 30-50 cm, 80-100 cm e 130-150 cm, per le carote da 1,5 m (stazioni D1, D3, E3, F1, F3, G2, G4, N1, N3, M1 e M2).

Sul totale delle sezioni prelevate sono state effettuate analisi chimico-fisiche, ed i previsti saggi ecotossicologici su due livelli (superficiale e profondo) prelevati in corrispondenza delle n. 11 carote di lunghezza pari a 1,50 m.

I campioni per l'esecuzione dei saggi ecotossicologici sono stati realizzati procedendo nel modo indicato di seguito.

Il prelievo del campione del livello superficiale (0-20 cm), è stato eseguito prelevando l'aliquota necessaria dal carotaggio eseguito in doppio nelle stazioni .

Il campione rappresentativo del livello profondo è stato prelevato isolando e miscelando due aliquote di 20 cm di spessore ciascuna prelevati dalla seconda carota: la prima aliquota corrispondente alla sezione di 20 cm immediatamente sovrastante il livello 80-100 cm, destinato alle analisi chimiche, la seconda alla sezione di 20 cm immediatamente sottostante tale livello, vedi figura 3.1.

Le operazioni di campionamento dei sedimenti sono state seguite da un geologo specializzato, per definire con esattezza i livelli da prelevare ed adattando la loro scelta in funzione delle specifiche caratteristiche sedimentologiche.

Su ogni livello di prelievo è stata eseguita una descrizione macroscopica del sedimento, riportata su una apposita scheda, vedi allegato 2, con osservazioni relative a: colore, odore, tipologia dei sedimenti, grado di idratazione, presenza di frammenti conchigliari, presenza di residui e materiale organico, presenza di strutture sedimentologiche. Nella stessa scheda, verbale di prelievo, sono state riportate le informazioni relative a coordinate e profondità di campionamento, descrizione della carota, scelta e codifica dei livelli di prelievo.

Il campionamento dei fondali è stato eseguito con l'ausilio di un mezzo navale adeguato al raggiungimento delle stazioni di campionamento previste, eseguendo il rilevamento della profondità di prelievo e utilizzando un sistema di localizzazione satellitare GPS differenziale (DGPS)..

Le carote per tutte le stazioni sono state prelevate con un carotiere semplice in acciaio inox del diametro di 10 cm e lunghezza superiore ad 1,5 m. I carotaggi sono stati eseguiti da personale subacqueo specializzato tramite infissione a pressione del carotiere, che ha permesso di ottenere un recupero del 100% del campione ed il prelievo di sedimento per quanto possibile indisturbato. Su ogni stazione è stato eseguito il carotaggio in doppio, in modo da permettere di ottenere quantitativi di sedimenti sufficienti per la suddivisione nelle aliquote previste per l'esecuzione dei saggi analitici.

La carota è stata estrusa, aperta e sezionata con l'obiettivo di mantenere il campione indisturbato e senza miscelazione del sedimento lungo l'asse della carota.

Per la preparazione dei campioni di sedimento prelevati sono state seguite le modalità seguenti:

I sedimenti prelevati dalle sezioni corrispondenti ai livelli 0-20 cm, 30-50 cm, 80-100, 130-150 cm sono stati omogeneizzati e suddivisi in due subcampioni, uno dei quali conservato in contenitori di HDPE a temperatura compresa tra -18°C e -25°C e tenuto a disposizione, mentre l'altro subcampione è stato suddiviso nelle aliquote, da conservarsi e trasportarsi, secondo lo schema riportato nel seguito, al laboratorio dove sono state eseguite le indagini chimico-fisiche previste:

Aliquota per analisi granulometrica, contenuto d'acqua, peso specifico: il campione è stato raccolto in sacchetti in polietilene ad alta resistenza, con sistema di chiusura ermetica, quindi trasportato e conservato a temperature comprese tra $+4^{\circ}\text{C}$ e $+6^{\circ}\text{C}$.

Aliquota per la chimica organica (Idrocarburi $\text{C}>12$, TOC, IPA, policlorobifenili, composti clorurati, diossine e furani): il sedimento è raccolto in contenitori decontaminati in HDPE. Il trasporto è stato effettuato a temperature comprese tra $+4^{\circ}\text{C}$ e $+6^{\circ}\text{C}$.

Le Diossine e i furani sono stati analizzati sull'aliquota corrispondente alla sezione superficiale (0-20 cm).



Aliquota per l'analisi di composti organici volatili (Idrocarburi C_≤12, BTEX, composti alifatici clorurati e cancerogeni): il campione è stato raccolto utilizzando materiale che non è stato a contatto con l'atmosfera. Il campione è stato sigillato in contenitori decontaminati in vetro, compatibili con lo strumento utilizzato per l'analisi, riempiti fino all'orlo e subito ben chiusi tramite tappo a vite dotato di setto in PTFE. Il trasporto e la conservazione sono avvenuti a temperature comprese tra +4°C e +6°C.

Aliquota per l'analisi di azoto, fosforo: il campione è stato raccolto e trasportato in appositi contenitori di HDPE; il trasporto in laboratorio è stato effettuato a temperature comprese tra +4°C e +6°C.

Aliquota per l'analisi di metalli ed elementi in tracce: il campione è stato raccolto in contenitori decontaminati in HDPE e il trasporto è avvenuto a temperature comprese tra +4°C e +6°C;

Aliquota per l'analisi microbiologica (Streptococchi fecali, Salmonella, Spore di clostridi solfitoriduttori): il campione è stato raccolto in contenitori sterili di polietilene e il trasporto è avvenuto a temperature comprese tra +4°C e +6°C.

Il campione per i saggi ecotossicologici è stato raccolto in contenitori di vetro decontaminato, immediatamente posto a temperature comprese tra +4°C e +6°C ed il campione è stato recapitato al laboratorio di analisi entro 3 giorni dal prelievo.

Analisi eseguite sui sedimenti

Sulla totalità dei campioni prelevati per le analisi chimico-fisiche sono stati determinati i seguenti parametri:

- Granulometria: (Ghiaia: >2 mm; Sabbia: 2 mm>x>0,063 mm; Silt: 0,063 mm>x>0,004 mm; Argilla: >0,004 mm);
- contenuto d'acqua e peso specifico;
- pH;
- Potenziale redox;
- Concentrazioni di:
 - Alluminio,
 - Arsenico,
 - Cadmio,
 - Cromo,
 - Ferro,
 - Manganese,
 - Mercurio,
 - Nichel,
 - Piombo,
 - Rame,
 - Vanadio,
 - Zinco,
 - Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA): Naftalene, Acenaftene, Acenaftilene, Fluorene, Fenantrene, Antracene, Fluorantene, Pirene, Benz(a)antracene, Crisene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(a)pirene, Dibenzo(a,h)antracene,

- Benzo(g,h,i)perilene, Indeno(1,2,3-cd) pirene,
- Azoto e fosforo,
- Carbonio organico.

In base alle informazioni raccolte sulle fonti inquinanti presenti lungo la fascia costiera:

- su 22 campioni rappresentativi (relativi ai livelli 0-20 cm e 80-100 cm prelevati dalle n. 11 carote da 1,50 m), sono state determinate le concentrazioni di:
 - Policlorobifenili (PCB);
 - Idrocarburi ($\leq C_{12}$);
 - Idrocarburi ($> C_{12}$);
- su 8 campioni rappresentativi (relativi ai livelli 30-50 cm e 80-100 cm prelevati dalle n. 4 carote da 1,50 m individuate dalla sigla D3, E3, F3 e M1), sono state determinate le concentrazioni di:
 - Solventi aromatici (BTEX);
 - Esaclorobenzene;
 - Alifatici clorurati cancerogeni;
 - Cumene;
- su 6 campioni rappresentativi (relativi ai livelli 0-20 cm e 80-100 cm prelevati dalle n. 3 carote da 1,50 m individuate dalla sigla D3, N1 e M2), sono stati determinati:
 - Parametri microbiologici (Streptococchi fecali, Salmonella, Spore di Clostridi solfito riduttori);
- su 3 campioni superficiali rappresentativi (relativi al livello 0-20 cm prelevato dalle n. 3 stazioni individuate dalla sigla C2, H1 e M3), sono state determinate le concentrazioni di:
 - Diossine e furani.

Per quanto riguarda le indagini ecotossicologiche, i saggi biologici sono stati applicati a due matrici ambientali costituite da:

- fase solida o tal quale;
- elutriato;

mediante impiego di batteria di organismi costituita dalle specie di seguito elencate:

- *Vibrio fischeri* (Bacteria);
- *Artemia salina*;



Prima dell'esecuzione dei saggi biologici sulle fasi liquide sono stati rilevati i seguenti parametri:

- concentrazione di ammoniaca;
- pH;
- potenziale redox;
- salinità.

3.1 Metodi di analisi

Le procedure analitiche utilizzate per la determinazione dei parametri ricercati sono state selezionate fra quelle riportate nei protocolli nazionale e/o internazionali (IRSA/CNR, EPA, ISO, etc.).

Analisi granulometriche

La determinazione delle caratteristiche granulometriche dei sedimenti ha permesso di individuare le principali frazioni dimensionali (ghiaia, sabbia, silt e argilla) secondo le classi dimensionali riportate di seguito:

ghiaia: $> 2 \text{ mm}$; sabbia: $2 \text{ mm} > x > 0,063 \text{ mm}$; pelite-silt: $0,063 \text{ mm} > x > 0,004 \text{ mm}$;

pelite-argilla: $< 0,004 \text{ mm}$.

L'esame della frazione pelitica nelle frazioni silt e argilla è stata eseguita su tutti i campioni poiché la percentuale di frazione pelitica era sempre maggiore del 10%. Per l'esecuzione dell'analisi della frazione pelitica è stato utilizzato il granulometro laser, mentre per le frazioni superiori si è operato tramite setacciatura ad umido.

Analisi Chimico-Fisiche

Contenuto d'acqua secondo metodica DM 13/09/99 Met II.2; peso specifico; pH e il potenziale redox secondo metodica DM 13/09/99 Met III.1 tramite Ph metro WTW level 2; concentrazioni dei metalli Alluminio, Arsenico, Cadmio, Cromo, Ferro, Manganese, Nichel, Piombo, Rame, Vanadio, Zinco tramite I.C.P. Varian Liberty series 2 secondo metodica EPA-6010-C/00.

Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA): Naftalene, Acenaftene, Acenaftilene, Fluorene, Fenantrene, Antracene, Fluorantene, Pirene, Benz(a)antracene, Crisene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(a)pirene, Dibenz(a,h)antracene, Benzo (g,h,i) perilene, Indeno(1,2,3-cd) pirene tramite GC-MS secondo metodica EPA-8270-D/98.



Azoto secondo metodica D.M. 13/09/99 met.XV.1 utilizzando digestore e distillatore in corrente di vapore velp; fosforo secondo metodica D.M. 13/09/99 met.XIV.3 utilizzando digestore velp e spettrofotometro UV-visibile Varian Cary 50.

Policlorobifenili (PCB) secondo metodica EPA -8082A/00 tramite GC –ECD Varian CP- 3800;

Idrocarburi (\leq C12) secondo metodica EPA 8015D/03 tramite GC –FID Varian CP- 3800;

Idrocarburi ($>$ C12) secondo metodica ISO TR 11046/94 tramite GC –FID Varian CP- 3800.

Solventi aromatici (BTEX) secondo metodica EPA-8260-B/96 tramite GC–FID Varian CP- 3800;

L'Esaclorobenzene è stato determinato secondo metodica EPA-8270-D/98 tramite GC–ECD Varian CP- 3800;

Gli alifatici clorurati cancerogeni determinati secondo metodica EPA-8260-B/96 tramite GC–ECD Varian CP- 3800; il cumene è stato determinato secondo metodica EPA-8260-B/96 tramite GC–FID Varian CP- 3800.

Analisi Batteriologica

I metodi di analisi utilizzati sono quelli previsti da APAT-IRSA –CNR 7000 (Metodo analitici per la determinazione di microrganismi indicatori i inquinamento e di patogeni. Manuali e linee guida n. 29/2003 – Vol. terzo).

Saggi Biologici – Test su Artemia salina

Il metodo di analisi utilizzato è quello previsto da APAT-IRSA –CNR 8060 (Metodo analitici per le acque, Manuali e linee guida n. 29/2003 – Vol. terzo) effettuato su elutriato 1:4 p/v.

Saggi biologici – test con Vibrio fischeri

Il protocollo analitico ritenuto più idoneo per la valutazione della tossicità acuta associata direttamente al sedimento è il test in fase solida al quale è stato abbinato un test sull'elutriato per valutare la frazione tossica rilasciata nella matrice acquosa.

Per la determinazione della tossicità è stato utilizzato uno stipo del batterio marino V. fischeri ceppo NRRL B-11177.

La lettura della luminescenza è stata effettuata con il lumimometro M 500 (sistema Microtox, Azur Environmental).



Fase solida: Solid phase test

La metodica originale messa a punto dalla ditta che commercializza il prodotto (1) è stata oggetto di revisione da parte di ICRAM (2) (3) ed è questa variante che è stata applicata in questo studio.

Preparazione campione

I campioni pervenuti in laboratorio sono stati conservati in frigorifero alla temperatura di 4°C, fino all'esecuzione del saggio eseguito non oltre 7 giorni dal campionamento.

Prima di procedere al saggio, dal campione accuratamente omogeneizzato, sono state eliminate manualmente le componenti naturali e di origine antropica superiori ai 5 mm.

Il protocollo scelto, che nella sua versione originale prevede l'utilizzo di 3 controlli e 12 diluizioni in doppio, è stato modificato per ragioni di economicità e praticità con l'utilizzo di 2 controlli e di 10 diluizioni in singolo.

La concentrazione iniziale e il numero di diluizioni talvolta sono state modificate in funzione della granulometria e quindi della tossicità acuta attesa. (3)

Per la diluizione del campione è stata utilizzata acqua di mare prelevata al largo, in zona lontana da fonti di contaminazione, filtrata con membrane da 0,22 µ. Quando necessario, l'acqua di mare è stata diluita con acqua ultrapura per riportare la salinità a valori il più possibile simili a quelli del campione d'acqua prelevato contemporaneamente al sedimento in ciascun punto di prelievo.

Prima dell'esecuzione del saggio è stata verificata la salinità e il pH del campione diluito.

Esecuzione del test

L'esecuzione del saggio consiste essenzialmente di due fasi.

Nella prima, dopo aver preparato il set di diluizioni previste, sia i controlli che ciascuna diluizione del campione sono stati incubati direttamente con i batteri per un tempo di 20 minuti in un bagnomaria refrigerato alla temperatura di 15 °C.

Nella seconda fase è richiesta una procedura di filtrazione con apposita provetta filtro, un'ulteriore incubazione di 10 minuti a 15 °C e, infine, la lettura della luminescenza residua sul surnatante liquido.

Non è prevista una lettura I_0 (lettura al tempo zero della luminescenza emessa dal solo ceppo batterico prima che venga a contatto con il campione).

Elutriato: Comparison test

Questo protocollo analitico (4) prevede l'utilizzo di due batch di partenza, uno del campione che si intende analizzare ad una data concentrazione, ed uno di un campione di riferimento, che deve essere il più possibile simile al campione che si deve analizzare.

Preparazione campione

I campioni pervenuti in laboratorio sono stati conservati in frigorifero alla temperatura di 4°C, fino alla preparazione dell'elutriato effettuata il prima possibile, in ogni caso non oltre 10 giorni dal campionamento.

Prima di procedere al saggio si è proceduto alla determinazione del peso secco necessario per determinare la quantità di diluente da utilizzare per la preparazione dell'elutriato.

Il calcolo del peso secco, è stato effettuato, in doppio, su un'aliquota del campione, accuratamente omogeneizzato e preventivamente privato delle componenti superiori ai 5 mm, successivamente essiccato in stufa a 100°C per 24 ore.

La quantità di sedimento umido tal quale utilizzata per preparare l'elutriato è stata di circa 100 grammi anche in funzione del quantitativo di campione a disposizione.

Il campione è stato successivamente diluito in rapporto 1:4 (equivalente in peso secco / volume d'acqua) utilizzando acqua di mare prelevata al largo, in zona lontana da fonti di contaminazione e filtrata con membrane da 0,22 µ.

Se necessario, l'acqua di mare è stata diluita con acqua ultrapura per riportare la salinità a valori il più possibile simili a quelli del campione d'acqua prelevato contemporaneamente al sedimento in ciascun punto di prelievo.

L'elutriato è stato ottenuto mediante energica agitazione per almeno un paio d'ore a temperatura refrigerata di circa 20 °C.

Il campione così preparato è stato sottoposto a centrifugazione e filtrazione con membrane da 0,22 µ.

Prima dell'esecuzione del saggio è stata verificata la salinità e il pH.

Esecuzione del saggio

Le analisi sono state effettuate il prima possibile e, in ogni caso, non oltre le 48 ore dalla preparazione della matrice, mantenendo il campione a 4 °C.

Normalmente la concentrazione di campione utilizzata è stata la massima consentita dalla procedura che prevede l'utilizzo di una sola concentrazione (nel nostro caso 90% trattandosi di campioni con elevata salinità).

Come soluzione di riferimento è stata utilizzata la stessa acqua utilizzata per la preparazione dell'elutriato.

5 aliquote identiche di campione e 5 del controllo (soluzione di riferimento) sono messe a contatto con la sospensione batterica diluita, su cui si è precedentemente effettuata la lettura della I_0 . (lettura al tempo zero della luminescenza emessa dal solo ceppo batterico prima che venga a contatto con il campione).



Il tempo di incubazione, prima di procedere alla lettura della bioluminescenza, previsto in 5 minuti e 15 minuti (3) è stato prolungato fino ai 30 minuti per poter meglio valutare la % di effetto nel tempo.

In Allegato 3 vengono forniti i Rapporti di Prova, datati e firmati dal responsabile del laboratorio, che riportano:

- identificazione univoca del campione analizzato;
- elenco dei parametri determinati, con relativo risultato analitico ottenuto;
- incertezza di misura espressa nella stessa unità di misura del risultato;
- metodo di riferimento usato;
- limite di quantificazione.

3.2 Restituzione dati

Tutti i dati raccolti durante le attività di caratterizzazione, nonché la cartografia derivata, sono stati organizzati e strutturati in modo da poter essere restituiti in formato digitale, con l'obiettivo del loro inserimento all'interno di un Sistema Informativo Geografico, utile per effettuare i confronti e le eventuali correlazioni tra i risultati. I dati analitici sono stati ordinati in un'unica tabella in formato MDB (Microsoft Access), secondo le specifiche di formattazione richieste dal Piano di Monitoraggio.

Il sistema di codifica delle stazioni di campionamento e dei singoli campioni prelevati per le differenti analisi è univoco. In particolare, il codice del campione contiene l'informazione relativa alla stazione di campionamento da cui proviene, al livello di prelievo effettivo.

4. OPERAZIONI DI CAMPIONATURA DEI SEDIMENTI

Il programma di campionatura è stato concordato a seguito di riunioni operative tra funzionari dell'ARPAS e dell'ICRAM (vedi documento CII-Pr-SA-SI-Stagno di Cagliari-02.01). Le operazioni di campionatura dei sedimenti nelle aree umide in oggetto sono state eseguite dalla ditta Dr. Angius Antonello di Cagliari, prescelta a seguito di una selezione eseguita dalla ASL 8, sulla base del capitolato tecnico elaborato dall'ARPAS. In totale la campionatura ha interessato 35 stazioni di campionamento dei sedimenti suddivise tra stazioni con campionature superficiali, sino a 0,50 m di profondità, e campionature profonde, 1,50 m di profondità, ripartite come indicato nella Tabella 4.1.

Le campionature sono state realizzate nei tempi previsti con Inizio della campagna il 26 maggio 2006 e fine il 12 giugno 2006, per un tempo totale di esecuzione di 10 giornate. Nella Tabella 4.2 è riportato lo schema con le date di esecuzione delle singole stazioni di campionatura.

La campionatura delle sezioni dei carotaggi è stata eseguita secondo lo schema del capitolato. I campioni sono stati recapitati ai laboratori di competenza (PMP Portoscuso, PMP Cagliari, PMP di Oristano, Provincia di Cagliari) entro i tempi stabiliti e comunque entro il giorno successivo alla fine della campionatura.

La campionatura è avvenuta tramite carotiere semplice in acciaio inox con prelievi eseguiti attraverso l'ausilio di un mezzo navale o pontone e tramite operatore subacqueo. Il posizionamento è stato eseguito con l'ausilio di un GPS. Dal 5 giugno, su richiesta del PMP di Oristano, è stato prelevato per ogni stazione profonda un campione d'acqua, anche in quelle già campionate precedentemente, al fine di poter ricostruire in laboratorio la salinità per i test ecotossicologici.

Come appoggio logistico è stata usata la sede della cooperativa pescatori dello stagno. La campionatura sulle sezioni così come previsto dal capitolato è stata eseguita compilando la scheda verbale in conformità a quanto richiesto.

Nel giorno 30 maggio la campionatura, è stata interrotta per il forte vento di maestrale. Il giorno 9 giugno funzionari dell'ICRAM, hanno assistito alla fasi di prelievo delle carote dei sedimenti e della campionatura delle sezioni.

5. RISULTATI DEL MONITORAGGIO FASE 1

La fase di attività analitica è stata effettuata dai laboratori della rete agenziale dell'ARPA Sardegna con il contributo del Laboratorio del Settore Ecologia della Provincia di Cagliari. Nel dettaglio le analisi chimiche, tossicologiche e batteriologiche sui campioni di sedimento, eseguite secondo le metodiche sopradescritte, sono state riportate nella Tabella 5.1.

Le sigle dei sub-campioni corrispondono ai differenti tipi di analisi da eseguire così come previste e riassunte nella Tabella 5.2.

Poiché tutte le analisi sono state eseguite da laboratori pubblici abilitati ad eseguire le validazioni ai sensi del D.lgs. 152/2006, non è stato necessario provvedere alla validazione successiva delle analisi.

Tutti i risultati sono riportati in forma sintetica nel presente rapporto; le tabelle e le figure sono raccolti nell'Allegato 1, la cartografia con l'ubicazione delle stazioni di campionamento, le schede stratigrafiche e le schede di campo sono raccolte nell'Allegato 2, mentre i rapporti di prova sono raccolti nell' Allegato 3.

Stratigrafie dei carotaggi

Sulla base delle schede rilevate sul campo sono state elaborate le schede stratigrafiche di ciascuno dei carotaggi eseguiti riportando la descrizione litologica con le quote e le sezioni campionate con le sigle. Inoltre nella scheda sono riportate le coordinate nel sistema chilometrico Gauss-Boaga della Cartografia tecnica Regionale.

Nell'Allegato 2 si trovano tutte le schede stratigrafiche e le schede di campo.

5.1 Analisi dei sedimenti

Analisi Granulometriche

Le analisi granulometriche hanno evidenziato come i sedimenti campionati nell'area dello stagno, risultano avere una composizione mediamente pelitico-sabbiosa con una forte componente organica conchigliare. Più in dettaglio la composizione media è la seguente:

- ghiaia (> 2 mm): 7,3%
- sabbia (2 mm > x > 0,063 mm): 31,1%
- pelite-silt (0,063 mm > x > 0,004 mm): 45%
- pelite-argilla (< 0,004 mm): 16,6%

La distribuzione delle tessitura media nei differenti livelli di profondità è riportata nella Tabella 5.1.1. Si nota come le variazioni delle tessiture tra i livelli siano minime, con un leggero incremento della frazione pelitica nel livello più profondo, 1,3÷1,5 m. Nella tavola 1 è riportata la distribuzione della tessitura dei sedimenti nei quattro livelli campionati.

Analisi chimico fisiche

Per quanto riguarda il Peso Specifico dei sedimenti le analisi eseguite mostrano un intervallo di valori che varia tra 1 e 2,2, con un valore medio di 1,3.

Nella Tabella 5.1.2 sono riportate le statistiche elementari relative ai parametri analizzati: pH, Fosforo, TOC, Azoto e Redox.

Le analisi chimico-fisiche dei sedimenti evidenziano valori di **pH** che variano tra 7,5 a 9 con 64 campioni su 92 (64%) che superano il valore di otto mostrando quindi caratteristiche alcaline. Il valore medio di tutti i campioni è 8,2. Confrontando i campioni prelevati ai diversi livelli si nota che il livello superficiale è quello con i valori di pH più elevati, anche se di poco, con un dato medio di 8,3.

La misura del potenziale redox riferita a pH neutro (E_7), di estrema utilità in quanto indice dello stato di ossidazione e riduzione del sedimento, evidenzia condizioni di riduzione con valori negativi di E_7 in 38 campioni su 92. Il valore negativo, evidenzia un carattere fortemente riducente di un terzo dei campioni prelevati nei sedimenti lagunari. Il numero di campioni riducenti è maggiore nel livello superficiale.

La determinazione del **TOC** (Carbonio Organico Totale) è direttamente correlata con il contenuto di carbonio organico effettivamente presente nel campione. Dall'esame complessivo dei risultati analitici si desume che, a fronte di un intervallo di valori ampio tra 0,1 e 11, il valore medio è risultato del 2,6 %. Se si

confrontano i campioni prelevati tra i vari livelli si registra un incremento dei valori medi andando in profondità, con il livello 0,8÷1,0 m che risulta avere il valore più elevato con 3,36 %.

L'**azoto** e il **fosforo**, correlati ai carichi organici, sono utilizzati quali indicatori chimici di qualità ambientale.

Per quanto riguarda il Fosforo dall'esame complessivo dei risultati analitici si deduce che, a fronte di un valore medio di 31 mg/Kg ed un valore massimo di 174 mg/kg, le differenze di valore medio tra i livelli sono minime con il valore più alto di 43 mg/kg nel livello 0,3÷0,5 m.

Per quanto riguarda l'azoto dall'esame complessivo dei risultati analitici si evince che, a fronte di un valore medio dello 0,07%, le stazioni B1 e G2 mostrano i valori più elevati, 0,14%.

Il confronto tra i campioni prelevati nei vari livelli non è significativo

Dati chimici elutriato

Prima dell'esecuzione dei saggi biologici mediante impiego di organismi, sulle fasi liquide sono stati rilevati i parametri: pH, salinità, potenziale redox e concentrazione di ammoniaca.

L'andamento di tali parametri è riportato nelle Figure 5.1.1, 5.1.2, 5.1.3 e 5.1.4.

Metalli e metalloidi

Complessivamente sono stati prelevati ed analizzati 92 campioni su 35 stazioni di campionatura appartenenti a 12 transetti disposti all'interno della laguna. Le analisi chimiche sono state eseguite per verificare la presenza di contaminanti inorganici, metallo totale.

Le campionature sono state eseguite negli orizzonti superficiali, 0,0-0,2 m e 0,3-0,5 m, in tutte le stazioni mentre in 11 stazioni sono stati campionati anche altri due livelli più profondi, 0,8-1,0 m e 1,3-1,5 m.

Nella Tabella 5.1.3 si trovano le statistiche elementari e l'analisi della frequenza di superamenti della CSC (Concentrazione Soglia di Contaminazione) della tabella 1A del D.Lgs. 152/2006.

Sono stati rilevati diversi campioni che superano le CSC per piombo, zinco, mercurio, ed in misura inferiore vanadio, mentre solo un campione supera la CSC per il cadmio e nessuno per arsenico, cromo, nichel, rame.

Il piombo supera la CSC (100 mg/kg) in 32 campioni (34,8% superamenti), con un valore massimo di 416 mg/kg; il valore medio del piombo è di 97 mg/kg mentre quello dei soli campioni con Pb superiore alla CSC è di 187 mg/kg.

Lo zinco ha valori superiori alla CSC (150 mg/kg) in 56 campioni (60,9% superamenti) ed il valore massimo è di 384 mg/kg; in questo caso la media dei 92 campioni è di 163 mg/kg e la media dei campioni con Zn superiore alla CSC è di 207 mg/kg. Il mercurio supera la CSC (1 mg/kg) in 22 campioni (24,2% superamenti), con massimo di 3,72 mg/kg; il valore medio è di 0,60 mg/kg mentre quello dei soli campioni

con Hg superiore alla CSC è di 1,70 mg/kg. Il vanadio ha una popolazione di campioni superiori alla CSC (90 mg/kg) di 11, corrispondenti al 12%, con un valore massimo di 115 mg/kg ed un valore medio di 66 mg/kg.

I dati evidenziano quindi deboli superamenti delle CSC e concentrazioni dei contaminanti relativamente omogenee (valori bassi delle deviazioni standard), ad indicare l'assenza di zone "hot spot". Il campione con contenuto in cadmio superiore ai 2 mg/kg: è il campione più superficiale sulla stazione N2 che ha restituito un valore analitico di 2,32 mg/kg.

I contaminanti principali evidenziati in quest'area sono quindi zinco, piombo e mercurio. Nella serie di tavole da 4.1 a 4.4 sono rappresentati i risultati relativi alle concentrazioni di mercurio, da 4.5 a 4.8 le concentrazioni di piombo e da 4.9 a 4.12 quelle di zinco. Nelle tavole sono riportate la mappa topografica sintetica ed i valori dei contaminanti raggruppati per classi di concentrazione.

I sedimenti di tutte le stazioni sono stati campionati in superficie (tra 0 e 20 centimetri) ed in profondità (tra 30 e 50 centimetri); per alcune stazioni sono inoltre presenti campioni tra 80 e 100 centimetri e tra 130 e 150 centimetri.

In generale nei livelli c'è una correlazione evidente tra i valori di concentrazione più elevati dei tre contaminanti, fattore che mostra una possibile origine comune. Analizzando i due livelli più superficiali è possibile notare una maggiore frequenza di concentrazioni elevate nel livello 2 di profondità (30-50 cm) nell'area più interna della laguna (nord-ovest), mentre verso il mare è il livello più superficiale (0-20 cm) ad avere la maggiore frequenza di concentrazioni elevate dei contaminanti, anche se con valori complessivamente più bassi.

Se si analizzano i singoli transetti si nota che allo sbocco degli immissari nella laguna (transetto B) si hanno due superamenti della CSC del piombo, quattro dello zinco e due del mercurio, con maggiori concentrazioni dei contaminanti nel livello superficiale a nord-est e nel livello profondo a sud-ovest.

Spostandosi verso il mare il transetto C ha tutti i valori al di sopra delle CSC dei tre contaminanti (ad eccezione del mercurio del campione più superficiale della stazione C2), con maggiori concentrazioni nel livello profondo.

Nel transetto D la gran parte dei campioni è sopra le CSC (è sotto soglia solo il mercurio di 3 campioni) ed ancora le concentrazioni maggiori sono nel livello più profondo.

Le due stazioni esterne del transetto E (E1 ed E4), hanno le concentrazioni di contaminanti più basse (quasi tutti i valori al di sotto delle CSC), mentre le due stazioni interne evidenziano le maggiori concentrazioni dei tre contaminanti e sempre sopra le CSC; dal transetto F le concentrazioni dei contaminanti sono prevalentemente inferiori alle CSC, anche se sono presenti valori relativamente elevati di piombo e zinco nelle stazioni esterne (F1 ed F3), con concentrazioni molto vicine tra il livello più superficiale e quello più profondo.



Questa tendenza si conferma nel transetto G, dove su 8 campioni solo 3 valori di piombo ed 1 di mercurio superano le CSC, e dove le concentrazioni dei livelli superficiale e profondo sono molto vicine; una risalita delle concentrazioni dei tre contaminanti si ha nel transetto H, con due valori di piombo, due di mercurio e cinque di zinco (su tre stazioni) superiori, anche se molto vicine, alle CSC.

Nel transetto N la stazione centrale (N2) ha il campione superficiale con concentrazioni dei tre contaminanti superiori alle CSC e la contaminazione è presente ancora nell'unica stazione del transetto I (zinco superiore alla CSC), mentre si abbassa a valori vicino allo zero nella stazione L1, in corrispondenza del ponte della Scafa. Nella parte meridionale dell'area (stagno di Capoterra) le campionature eseguite evidenziano solo deboli superamenti della CSC dello zinco.

In alcune stazioni sono stati prelevati anche campioni più profondi (tra 80 e 100 centimetri e tra 130 e 150 centimetri); le analisi chimiche di questi campioni mostrano, nelle stazioni dei transetti D ed E, concentrazioni dei tre contaminanti inferiori a quelle presenti nei livelli più superficiali (0-20 cm e 30-50 cm) e raramente sopra le CSC (zinco e piombo della stazione D3), mentre nella stazione F1 sono maggiormente elevate le concentrazioni dei campioni più profondi (80-100 cm e 130-150 cm). Il mercurio raggiunge qui 2,66 mg/kg ed è superato dal campione SG01/00G2/SC0080-0100, sul transetto G, che non mostra altri superamenti rilevanti delle CSC.

Verso il mare sono stati prelevati campioni profondi solo sul transetto N dove si rilevano superamenti delle CSC dei tre contaminanti nel solo campione tra 80 e 100 centimetri della stazione N1.

I campioni profondi (80-100 cm e 130-150 cm) delle due stazioni dello stagno di Capoterra evidenziano basse concentrazioni dei contaminanti nei livelli profondi, così come visto per i campioni superficiali, con un solo superamento della CSC dello zinco.

La distribuzione geografica delle concentrazioni dei contaminanti mostra, sia sul livello superficiale sia su quello tra 30 e 50 centimetri, valori relativamente bassi allo sbocco dei canali (transetto B), un'area di maggiore concentrazione tra i transetti C ed F ed una diminuzione del contenuto in contaminanti verso il mare, con una leggera risalita in corrispondenza della stazione I1.

Analisi organici

L'analisi dei parametri organici sui campioni indicati dal Piano di Monitoraggio (Capitolo 3), ha evidenziato la totale assenza di queste sostanze, costantemente sotto il limite di rilevabilità strumentale .

Diossine e furani

L'analisi sulle diossine ed i furani relative ai tre campioni indicati dal Piano di Monitoraggio (Capitolo 3), ha evidenziato valori molto bassi vicini ai limiti di rilevabilità.



Saggi microbiologici

I parametri microbiologici nei campioni esaminati mettono in evidenza un carico microbico irrilevante.

Saggi biologici - test con Artemia salina

Dall'esame dei dati ottenuti si rileva che in tre soli casi è presente tossicità, peraltro di non elevata entità. In particolare, il campione SG01/00E3/60_80+100_120 ha determinato la mortalità del 6,7% degli organismi, mentre si è riscontrata una mortalità del 3,3% nei campioni SG01/00D3/SC0000-0020 e SG01/N3/SC0000-0020.

Saggi biologici - test con Vibrio fischeri

Il test con batteri bioluminescenti sfrutta la naturale capacità di un gruppo di batteri marini appartenenti alla specie *Vibrio fischeri* di emettere luce se si trovano nelle condizioni ottimali. La presenza di sostanze inibenti si manifesta mediante una riduzione della bioluminescenza proporzionale alla tossicità del campione in esame.

Analisi Fase solida

Espressione dei risultati

Con l'ausilio dell'apposito software in dotazione con lo strumento sono stati calcolati i valori del "95% Confidence factor" (C.F.) e i valori del Coeff. di determinazione (R^2).

Sempre con l'ausilio dello stesso software è stata ottenuta una curva dose-risposta per l'individuazione della EC50 e i relativi limiti di confidenza al 95%.

Questi valori sono stati poi riportati al peso secco del campione e il risultato ottenuto è stato poi espresso in T.U. (Unità Tossiche = 100/ EC50).

Dal momento che durante la fase di filtrazione sopra descritta, possono restare intrappolati nel sedimento dei microrganismi in quantità proporzionale alla concentrazione di pelite, soprattutto nei campioni in cui questa componente è elevata, possono verificarsi dei falsi positivi.

Per evitare questo fenomeno è stato utilizzato un algoritmo (3) che riesce a scorporare dalla tossicità complessiva del sedimento (tossicità effettivamente misurata), la componente naturale (tossicità non legata a composti tossici) determinata dalla presenza di pelite.

$$y = 0,285 + 3,492 * X$$



dove:

y = Soglia stimata della tossicità naturale (limite superiore range confidenza al 95%)

X = % pelite sedimentaria nella frazione compresa tra 1 mm e 0,063 mm

Questo valore “ y ”, assunto come soglia stimata della tossicità naturale, viene anch’esso espresso in T.U..

Dal rapporto tra la tossicità osservata, detta apparente, e la soglia stimata della tossicità naturale (y) si è poi calcolato il Sediment Toxicity Index (S.T.I.) che permette di avere una suddivisione in classi di tossicità (3).

Il valore dell’S.T.I. è stato poi approssimato alla seconda cifra decimale e ad ogni classe è stato abbinato un colore secondo una scala cromatica comunemente utilizzata.

I valori di riferimento sono riportati nella tabella sottostante.

S.T.I	Tossicità	COLORE
$0 \leq STI \leq 1$	Assente	BLU
$1 < STI \leq 3$	Lieve	VERDE
$3 < STI \leq 6$	Media	GIALLO
$6 < STI \leq 12$	Alta	ARANCIO
$STI > 12$	Molto Alta	ROSSO

Interpretazione dei risultati

Come evidenziato nella Tabella 5.1.4 e dal grafico di Figura 5.1.5 il valore di S.T.I. è per oltre il 50% dei campioni inferiore a 3 corrispondente a livelli di tossicità non significativi.

In dettaglio (Figura 5.1.6):

in 5 campioni (D3P=1 G2P=0,20 G4A=0,9 G4P=1 N3P=0,6) il valore di S.T.I. è risultato $0 \leq STI \leq 1$ che corrisponde ad una classe di tossicità “ASSENTE”;

in 7 campioni (D1P=2,50 E3P=1,30 G2A=1,80 M1A=1,40 N1A=2,90 N1P=2,50 N3A=1,30) il valore di S.T.I. è risultato $1 < STI \leq 3$ che corrisponde ad una classe di tossicità “LIEVE”;

in 5 campioni (D1A=4,70 D3A=4,30 E3A=5,00 F3A=4,80 M1P=4,10) il valore di S.T.I. è risultato $3 < STI \leq 6$ che corrisponde ad una classe di tossicità “MEDIA”;

in 2 carote F1 E M2 (F1A=7,80 F1P=11,30 M2A=10,40 M2P=12,00) il valore di S.T.I. è risultato $6 < STI \leq 12$ che corrisponde ad una classe di tossicità “ALTA ”

in un solo campione (F3P=14,90) il valore di S.T.I. è risultato > 12 , che corrisponde ad una classe di tossicità “MOLTO ALTA”.

Per quanto riguarda i 2 campioni appartenenti alla carota M2 risultati in classe “Alta” ma con valori molto prossimi alla classe “Molto alta”, (per il campione M2P al limite del cambio di classe) c’è da rilevare che la

percentuale di pelite è risultata molto bassa (soprattutto nel campione composito M2P con una percentuale di pelite < al 30%) rispetto ad altri campioni e questo fatto, fermo restando il dato base, potrebbe aver determinato una esasperazione dell'algoritmo utilizzato per la normalizzazione pelitica, determinando di conseguenza una parziale sovrastima del risultato di tossicità ottenuto, vedi grafico di Figura 5.1.7.

A questa osservazione va aggiunto che nel punto M2 è stata rilevato un picco di salinità con una percentuale piuttosto alta (38‰) anche se nei limiti di tolleranza del batterio.

Un'altra considerazione generale che può essere fatta riguarda l'analisi per livelli (Figura 5.1.8).

Nelle carote D1, D3, E3, G2, N3 la tossicità risulta maggiore nello strato superficiale (00-20 cm contrassegnato con la lettera A) con un cambio di classe rispetto allo strato profondo, mentre nelle carote F1, F3, M1, M2 la tossicità risulta maggiore nel campione composito (60-80 +100-120 cm contrassegnato con la lettera P) anche se si è avuto un cambio di classe solo nelle carote F3 e M1. Non si rilevano grosse differenze nelle carote G4 e N1.

Analisi elutriato

Espressione dei risultati

Dal momento che vengono analizzate 5 repliche della stessa concentrazione, il test non fornisce una curva dose/effetto ed il risultato è espresso come media delle percentuali di effetto delle repliche in confronto alla media dei riferimenti ± 2 deviazioni standard.

E' stato inoltre calcolato il fattore di correzione dei valori di I_0 (Fkt) e il coefficiente di variazione tra le repliche (C.V. %).

I valori della % d'effetto "Δ" sono stati suddivisi in 5 gruppi associati ad altrettante classi di tossicità (3). A queste classi è stato associato lo schema a colori.

% Effetto (Δ)	Scala tossicità
$\Delta < -10$ (ormesi)	Lieve
$-10 \leq \Delta \leq 10$	Assente
$10 < \Delta \leq 20$	Lieve
$20 < \Delta \leq 40$	Media
$40 < \Delta \leq 80$	Alta
$\Delta > 80$	Molto Alta

Interpretazione dei risultati

Come evidenziato nella Tabella 5.1.5 e nella figura 5.1.9, nella quasi totalità dei campioni (86% a 5 minuti e 82% a 15 e 30 minuti) si è avuta una % d'effetto "Δ" < a 20 corrispondente a livelli di tossicità non significativi.



Solo nei campioni F3A, F3P e M1P si è registrata una tossicità “Media “ sia a 5 che a 15 e 30 min.

Nel campione M1A si è riscontrata una tossicità “Media” ma solo a 15 e 30 minuti e con valori ($\Delta = 21,5\%$ e $\Delta = 21,7\%$) abbastanza prossimi al limite inferiore della classe.

Nel complesso l'andamento della tossicità, non ha mostrato delle grosse variazioni: dopo un leggero aumento in quasi tutti i punti tra la letture a 5 minuti e quella a 15 minuti si è andata poi, in linea di massima, stabilizzando (Figura 5.1.10).

Si può rilevare un cambio di classe nei punti D1A, D1P, G4A, N3P ma sempre con valori al limite delle due classi interessate.

Sono state elaborate una serie di tavole con la rappresentazione di curve di isotenore dei contaminanti indice, sovrapposte agli indici di tossicità che mostrano l'evoluzione tra i livelli campionati e la relazione tra i due parametri misurati.

Nella tavola 2 è rappresentato il mercurio, nella 3 il piombo e nella 4 lo zinco.

5.2 Sintesi dei risultati e proposte operative

Il piano di monitoraggio è stato completato tra giugno e settembre 2006, secondo le specifiche del programma ICRAM-ARPAS. Sono stati prelevati nelle 35 stazioni previste i sedimenti a vari livelli di profondità, e le sezioni sono state sottoposte alle analisi programmate, presso i laboratori della rete agenziale dell'ARPAS, ad esclusione dei parametri Diossine e Furani che sono stati analizzati presso l'ARPA Liguria.

Sulla base dei risultati ottenuti si può quindi concludere che a fronte di una situazione di scarsa o nulla presenza di nutrienti, contaminanti organici e indici di contaminazione microbiologica, nei sedimenti degli stagni di Santa Gilla e Capoterra esistono diverse aree con contenuti anomali di mercurio, piombo e zinco. Il confronto di questi dati con quelli delle indagini pregresse, (studio CNR 1989, Progetto Life Gilla 2002-2005) non mostra variazioni significative sia nella distribuzione areale che nei livelli di concentrazione dei metalli totali.

Una delle aree con maggiori concentrazioni di metalli risulta essere quella immediatamente prospiciente alla colmata, eseguita alla fine degli anni '80, per la messa in sicurezza di residui solidi contaminati del sito Rumianca, in corrispondenza dei transetti D, E ed F; in questi stessi transetti sono stati rilevati livelli medio-alti di tossicità, esclusivamente con *Vibrio fischeri* in fase solida.

Al fine di valutare la potenziale disponibilità nell'ambiente acquatico dei metalli totali rinvenuti nei sedimenti, nonostante non fossero previsti all'interno del Piano di monitoraggio, sono stati eseguiti test di lisciviazione sui sedimenti superficiali (livello 0-20 cm). I campioni di sedimenti sono stati sottoposti alla prova del test di lisciviazione in 10 L/S, in 24 ore con acqua deionizzata secondo metodica prevista dal D.M. 13/03/2003–UNI 10802, al fine di verificare il rispetto dei limiti previsti dal D. lgs. 152/2006 all. 5 tab. 3 sui “limiti di emissione in acque superficiali”. I risultati del test di lisciviazione sono riepilogati nella tabella 5.2.1

Dai risultati di questa indagine integrativa, l'unico parametro che supera i limiti risulta essere l'alluminio, nei campioni prelevati nelle stazioni E4, D5, D4, F1 nello stagno di S Gilla, ed i campioni delle stazioni M3, M2, M5, N1 prelevati nello stagno di Capoterra.

I risultati ottenuti con i test di eluizione sui sedimenti superficiali, dimostrano un bassissimo rischio di diffusione dei contaminanti dal sedimento all'acqua. La stabilità del sistema è quindi elevata sotto il profilo della disponibilità di metalli pesanti.

In considerazione dei risultati delle analisi sui sedimenti si propone di integrare le indagini sul biota eseguendo una campionatura sui lamellibranchi in 3 stazioni da individuare nelle aree in cui sono state evidenziate le maggiori concentrazioni nei metalli. La proposta è quindi di eseguire le determinazioni dei

metalli per verificare il bioaccumulo su organismi bentonici (ad es. lamellibranchi *T.decussatus* e/o *semidecussatus* o altri macroinvertebrati) nelle 3 stazioni coincidenti con quelle già monitorate.

Per quanto riguarda le indagini da realizzare sulla colonna d'acqua, si propone di eseguire le analisi sulle diverse fasi. Le determinazioni sui metalli verranno eseguite solo sul particellato, mentre sul campione tal quale si eseguiranno TOC, azoto ammoniacale, azoto nitrico, azoto nitroso, azoto totale, ortofosfati.

Bibliografia:

1. Manuale Azur Environmental: Microtox Acute Toxicity - Solid phase test procedures.
2. Onorati F. et al.: Valutazione della tossicità naturale nel saggio Microtox^R in fase solida, la normalizzazione pelitica. Acqua Aria, 6:83-91
3. Onorati F. Saggio biologico con *Vibrio fischeri* (Dispensa a supporto del personale tecnico delle Regioni per l'esecuzione dei saggi biologici nell'ambito della L. 979/82)
4. Manuale Azur Environmental: Microtox Acute Toxicity - Comparison test procedures.