



AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE DELL'AMBIENTE DELLA SARDEGNA

ARPAS

Direzione generale

**PIANO DI MONITORAGGIO AMBIENTALE DEGLI STAGNI DI SAN GIOVANNI E  
MARCEDDÌ E DELLA ANTISTANTE FASCIA MARINO COSTIERA COMPRESA  
TRA LO STAGNO DI MARCEDDÌ E CAPO DELLA FRASCA**

**FASE I**

**CAMPIONATURA E ANALISI DEI SEDIMENTI**

**Ottobre 2006**

Premessa.....	3
1. INQUADRAMENTO AMBIENTALE .....	4
1.1 Descrizione attività pregresse.....	4
2. PIANO DI MONITORAGGIO .....	6
2.1 Campionamento dei sedimenti .....	6
2.2 Analisi previste sui sedimenti.....	9
3. Metodologia di monitoraggio sedimenti .....	10
3.1 Metodi di analisi .....	10
3.2 Restituzione dati .....	13
4. Operazioni di campionatura dei sedimenti .....	15
5. RISULTATI DEL MONITORAGGIO fase 1 .....	16
5.1 Analisi dei sedimenti .....	16
5.2 Sintesi dei risultati e proposte operative.....	24



## PREMESSA

Vengono illustrati i primi risultati dell'indagine ambientale condotta da ARPAS negli stagni di Marceddi e San Giovanni 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 in corso campionamenti ed analisi.



## 1. INQUADRAMENTO AMBIENTALE

Il complesso lagunare di San Giovanni e Marceddi si trova nella parte meridionale del golfo di Oristano, tra i terreni agricoli di Arborea ed il promontorio di Capo Frasca ed ha una superficie complessiva di circa 16 km<sup>2</sup>.

Dalle informazioni ricavabili dal Centro di Documentazione dei Bacini Idrografici (CEDOC) della R.A.S. (<http://cedoc.infogis.it/GIS/>), il bacino idrografico sotteso allo stagno, vedi figura 1.1, ha un'estensione di circa 974 km<sup>2</sup> ed è costituito dai drenaggi del Flumini Mannu, 593 km<sup>2</sup>, e del Rio di Mogoro, 381 km<sup>2</sup>. Il primo bacino si sviluppa nel Campidano centrale dai rilievi della Sardegna centrale e da quelli del Guspinese, mentre il secondo ha origine nella Sardegna centrale e nell'Oristanese.

I terreni su cui sono impostati i bacini idrografici sono composti per il Flumini Mannu da metamorfiti paleozoiche e granitoidi, rilievi del M. Linas e Capo Frasca, e dalla successione vulcano-sedimentaria terziaria, M. Arcosu, e quindi dai sedimenti alluvionali quaternari che colmano la fossa tettonica del Campidano. Per quanto riguarda il Rio di Mogoro i rilievi della Sardegna centrale sono principalmente ascrivibili alla successione terziaria vulcano-sedimentare e le pianure fanno parte dei depositi alluvionali quaternari della fossa campidanese.

L'affluente di maggior rilievo del F. Mannu è il Rio Sitzzerri che nasce dal compendio ex minerario di Montevecchio, e dopo un corso di 24,5 km, sfocia nel corpo principale circa 0,5 km prima dello stagno di S. Giovanni.

Negli stagni di Marceddi viene praticata un'intensa attività di pesca e di molluschicoltura e, ai fini della tutela della salute pubblica, da anni sono in corso piani di monitoraggio mirati alla misura della contaminazione microbiologica e della concentrazione dei metalli nella polpa dei molluschi eduli commercializzati: le uniche non conformità emerse nell'analisi, peraltro di modesta entità, sono di natura batteriologica, mentre dal punto di vista della contaminazione da metalli non sono mai stati superati i limiti dati dal D.P.R. 530/92, anche se talvolta sono state riscontrate concentrazioni significative.

Indagini pregresse hanno evidenziato che le acque ed i sedimenti del compendio di San Giovanni e di Marceddi contengono significative concentrazioni di metalli derivanti dalla pregressa attività mineraria del Guspinese, veicolati negli stagni dal Rio Sitzzerri.

### 1.1 Descrizione attività pregresse

Nell'anno 2000 la R.A.S. ha affidato alla società Hydrocontrol uno studio con l'obiettivo di trovare soluzioni tecnico-impiantistiche e/o di bonifica che consentissero di minimizzare gli apporti di metalli in laguna. Da questo studio emerge che le elevate concentrazioni di metalli lungo l'asta del Rio Sitzzerri sono dovute alle percolazioni del bacino fanghi di Levante e alle acque della miniera di Montevecchio e che gli altri tributari della laguna di Marceddi non contribuiscono a questa contaminazione. Il carico di metalli viene veicolato



attraverso ioni in soluzione, a causa del basso pH delle acque, ma anche, durante i periodi di piena attraverso il trasporto di sedimenti contaminati che si trovano accumulati sulle rive del Rio Sitzzerri. L'azione prioritaria da intraprendere per eliminare alla fonte la presenza di metalli nello stagno, è la bonifica della discarica di Levante e di seguito la bonifica dei sedimenti accumulati nelle sponde del rio. In effetti la soluzione prospettata consentirebbe di abbassare drasticamente il contenuto di metalli già nel primo tratto del Rio Sitzzerri, innalzando il pH delle acque e quindi migliorando lo stato dell'ecosistema a monte dello stagno. Rimarrebbe da risolvere il problema dei sedimenti dello stagno, che lo studio ha evidenziato contaminati da cadmio, zinco e piombo.

Per quanto riguarda ulteriori fonti di contaminazione occorre tener presente che il territorio è caratterizzato da attività agrozootecniche e che, pertanto, potrebbero essere veicolate nello stagno sostanze organiche utilizzate in agricoltura. Questi dati possono essere desunti dal "Piano Territoriale di Coordinamento ed Urbanistico Provinciale" del 18.03.2005. Gli elementi a disposizione, compresi quelli dei monitoraggi in atto, depongono per una valutazione non negativa della qualità del compendio per quanto riguarda gli aspetti igienico-sanitari.

L'analisi di tutte le informazioni raccolte relativamente allo stato di qualità ambientale del compendio S.Giovanni-Marceddi testimonia una contaminazione da metalli derivante dall'apporto idrico del Rio Sitzzerri e un preoccupante apporto di nutrienti e, molto probabilmente anche di fitofarmaci, derivanti da attività agricole che si svolgono nei pressi dell'area in oggetto.

Nessuna contaminazione conosciuta è, invece, ascrivibile ad insediamenti industriali o a contaminazioni dell'atmosfera, non essendo presenti nel territorio attività che possono originare una contaminazione di questo genere.

Il presente piano di monitoraggio è stato predisposto tenendo conto di queste considerazioni ed ha pertanto lo scopo di valutare l'influenza dei metalli sulla componente biotica dell'ecosistema, senza tralasciare una valutazione dello stato di trofia delle acque lagunari.

Nel compendio lagunare sono stati realizzati interventi di protezione per limitare l'afflusso di sedimenti dagli immissari ed un intervento di realizzazione di vasche per la molluschicoltura in corrispondenza della peschiera di Marceddi. Non sono stati mai realizzati, interventi relativi a dragaggi dei sedimenti lagunari



## 2. PIANO DI MONITORAGGIO

### 2.1 Campionamento dei sedimenti

L'individuazione delle stazioni di campionamento dei sedimenti lagunari è stata effettuata utilizzando un approccio differenziato che tiene conto sia delle aree maggiormente critiche sia dell'effettiva campionabilità dei fondali sia della presenza di un'area marina non campionabile, in quanto sottoposta a vincolo secondo l'ordinanza del Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti – Ufficio Circondariale Marittimo n. 02/2005. All'interno degli Stagni di S. Giovanni e Marceddi e lungo l'antistante fascia marina, fino a Capo della Frasca, sono state posizionate n. 10 stazioni di campionamento, di cui n. 5 superficiali e n. 5 profonde tutte localizzate in aree con fondali sabbiosi non ricoperti da posidonieti.

#### Campioni superficiali

Delle 5 stazioni di campionamento superficiale (vedi carta in allegato) quattro sono state localizzate all'interno degli Stagni e n.1 lungo l'antistante fascia marina costiera compresa tra lo Stagno di Marceddi e Capo della Frasca. In queste stazioni il campionamento è consistito nel prelievo di una carota di sedimento di 50 cm di lunghezza, da cui sono state preparate due sezioni corrispondenti ai livelli 0-20 cm e 30-50 cm.

Sulla totalità delle sezioni superficiali sono state effettuate analisi chimico-fisiche, chimiche e batteriologiche.

#### Campioni profondi

Delle 5 stazioni di campionamento profonde (vedi carta in allegato) 4 sono state localizzate all'interno degli Stagni di S. Giovanni e Marceddi e 1 lungo l'antistante fascia marina costiera compresa tra lo Stagno di Marceddi e Capo della Frasca. In queste stazioni il campionamento è consistito nel prelievo di una carota di sedimento di 150 cm di lunghezza, da cui sono state preparate quattro sezioni corrispondenti ai livelli;

- 0-20 cm; 30-50 cm; 80-100 cm; 130-150 cm.

Ai fini della valutazione dell'eventuale reale pericolosità per l'ambiente acquatico dei sedimenti oggetto del monitoraggio sono stati eseguiti saggi ecotossicologici su due livelli prelevati in corrispondenza delle n. 10 stazioni di campionamento, per un totale di n. 20 campioni da analizzare. I campioni per i saggi ecotossicologici sono stati eseguiti nel seguente modo:

- in corrispondenza delle 5 stazioni di campionamento superficiale sono state analizzate le sezioni corrispondenti al livello 0-20 cm e al livello 30-50 cm
- in corrispondenza delle 5 stazioni di campionamento in cui sono state prelevate le carote da 150 cm, le indagini ecotossicologiche negli strati superficiale ed intermedio, sono state eseguite negli strati superficiale ed intermedio come descritto nel seguito:



il campione rappresentativo del livello superficiale (0-20 cm) è stato prelevato dal carotaggio eseguito in doppio prelevando uno spessore di almeno 20 cm di sedimento adiacente alla prima sezione prelevata nella prima carota (0-20 cm). Il campione rappresentativo del livello intermedio (80-100 cm) è stato costruito isolando e miscelando due aliquote di 20 cm di spessore ciascuna prelevate dalla carota destinata all'esecuzione delle analisi chimico-fisiche: la prima aliquota corrispondente alla sezione di 20 cm immediatamente sovrastante il livello 80-100 cm, destinato alle analisi chimiche, la seconda corrisponde alla sezione di 20 cm immediatamente sottostante tale livello (Figura 2.1.1).

Le operazioni di campionamento dei sedimenti sono state seguite da un geologo specializzato, definendo i livelli da prelevare, adattando la loro scelta in funzione delle specifiche caratteristiche sedimentologiche. Ogni livello di prelievo è stato accompagnato da una descrizione macroscopica del sedimento su un'apposita scheda, (allegato 2, verbale di prelievo), in cui sono state riportate osservazioni relativamente 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 sono state riportate anche le informazioni relative a coordinate e profondità di campionamento, 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).

In tutte le stazioni le carote 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 con infissione a pressione del carotiere, che ha permesso di ottenere un recupero del 100% del campione ed un 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 a temperatura compresa tra  $-18^{\circ}\text{C}$  e  $-25^{\circ}\text{C}$  e tenuto a disposizione mentre l'altro subcampione è stato suddiviso nelle aliquote destinate alle varie analisi, secondo lo schema riportato nel seguito:

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 i  $+4^{\circ}\text{C}$  e i  $+6^{\circ}\text{C}$ .



Aliquota per la chimica organica (TOC) il sedimento è raccolto in contenitori decontaminati in HDPE. Il trasporto è stato effettuato a temperature comprese tra +4°C e +6°C; in laboratorio i campioni sono stati conservati in congelatori a temperature comprese tra -18°C e -25°C.

Aliquota per l'analisi di fitofarmaci: il campione è stato raccolto utilizzando materiale che non è stato a contatto con l'atmosfera. Il campione è stato raccolto 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; in laboratorio i campioni sono conservati in congelatori a temperature comprese tra -18°C e -25°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; una volta in laboratorio il campione è stato conservato in congelatori a temperature comprese tra -18°C e -25°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 polietilene decontaminati, immediatamente posti a temperature comprese tra +4°C e +6°C. Il campione è pervenuto al laboratorio di analisi entro il giorno successivo al prelievo, rispettando la temperatura di conservazione di +4°C e +6°C durante tutte le fasi del trasporto.





## 2.2 Analisi previste sui sedimenti

Sulla totalità dei campioni prescelti 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
- Azoto e fosforo
- Carbonio organico
- Fitofarmaci
- Parametri microbiologici (Streptococchi fecali, Salmonella, Spore di clostridi solfitoriduttori)

Per quanto riguarda le indagini ecotossicologiche, sono state realizzate batterie di saggi su 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. METODOLOGIA DI MONITORAGGIO SEDIMENTI

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.).

#### 3.1 Metodi di analisi

##### Analisi granulometriche

La determinazione delle caratteristiche granulometriche dei sedimenti ha consentito l'individuazione delle principali frazioni dimensionali (ghiaia, sabbia, silt e argilla) secondo le seguenti classi dimensionali:

- ghiaia:  $> 2$  mm
- sabbia:  $2 \text{ mm} > x > 0,063$  mm
- pelite: silt  $0,063 \text{ mm} > x > 0,004$  mm e argilla  $< 0,004$  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 un granulometro laser, mentre per le frazioni superiori si è operato tramite setacciatura ad umido.

##### Fitofarmaci

Sulla totalità dei campioni prelevati per le analisi chimiche sono stati determinati i seguenti fitofarmaci: Alaclor, Aldrin,  $\alpha$ -esacloroesano,  $\beta$ -esacloroesano, Lindano, Clordano, DDT, Dieldrin, Endrin, secondo la metodica EPA-8081A/96 Tramite GC-ECD Varian 3800CP

##### TOC

L'analisi del TOC è stata effettuata utilizzando l'analizzatore di carbonio Shimadzu modello TOC-V<sub>CSH</sub> equipaggiato con il modulo per solidi SSM-5000°, secondo la metodica UNI EN 13137.

L'apparecchio determina il carbonio totale (TC) contenuto nel campione per combustione catalitica ad alta temperatura (900°C) ed il carbonio inorganico (IC) per combustione a 250°C dopo acidificazione con acido fosforico. Il carbonio Organico Totale (TOC) è ottenuto per differenza.

Il campo di misura è compreso per il TC tra 0,1 mg e 30 mg di carbonio e per l'IC tra 0,1 e 20 mg, usando 1 g di campione.

##### 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 lumimetro 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 in media di 200÷300 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 test

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 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.

### **Analisi metalli**

#### Preparazione campione

I campioni sono stati sottoposti ad essiccazione in stufa a 40° C e a successiva setacciatura sotto i 2 mm. L'attacco è stato realizzato con le metodologie di riferimento dei Quaderni ICRAM per i sedimenti.

#### Metodo di analisi

L'analisi chimica per la determinazione dei metalli si è avvalsa di un ICP-OES Thermo Jarrell Ash AtomScan.

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 S. Giovanni e Marceddi-03.01). 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 10 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 nella Tabella 4.1. L'ubicazione delle stazioni è riportata nella Figura 4.1.

La campagna è stata eseguita nei tempi previsti con inizio il 20 giugno 2006 e fine il 22 giugno 2006, per un tempo totale di esecuzione di 3 giornate. Nella Tabella 4.2 è riportato il dettaglio dei lavori.

La campionatura delle sezioni dei carotaggi eseguiti è stata eseguita secondo lo schema del capitolato. I campioni sono stati consegnati entro il 23 giugno a tutti i laboratori di competenza (PMP di Oristano, PMP Portoscuso, PROGEMISA e Provincia di Cagliari).

La campionatura è avvenuta tramite carotiere semplice in acciaio inox con prelievi eseguiti tramite operatore subacqueo. Come appoggio logistico sono stati utilizzati i locali della 3<sup>a</sup> Peschiera del porticciolo di Marceddi, messi a disposizione della Cooperativa Pescatori. Durante la campionatura si sono avute buone condizioni meteorologiche che non hanno ostacolato il lavoro.

Il primo giorno la temperatura era di 38° C ed il vento di direzione sud-est (scirocco) teso, il secondo giorno la temperatura era di 35° C ed il vento di direzione sud-ovest (libeccio) debole.

Il primo giorno sono stati presenti durante la campionatura delle carote, funzionari appartenenti all'ICRAM e al PMP di Oristano, mentre il secondo giorno erano presenti a fine giornata funzionari ICRAM ed ARPAS.

Si sottolinea che da notizie raccolte presso i soci della cooperativa di Marceddi (circa 150 soci), nello stagno in oggetto non sono mai stati eseguiti lavori di dragaggio, tranne che per l'apertura di canali in alcune aree ristrette dello stagno di S. Giovanni, intorno alla fine degli anni '70. I materiali di risulta sarebbero stati dispersi nello stesso stagno.



## 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 riportate nella Tabella 5.1.

Le sigle dei sub-campioni corrispondono ai differenti tipi di analisi da eseguire così come descritte nel capitolato tecnico 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 raccolte 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 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): 8,6%
- sabbia (2 mm > x > 0,063 mm): 32,8%
- pelite-silt (0,063 mm > x > 0,004 mm): 42,4%
- pelite-argilla (< 0,004 mm): 16,2%

La distribuzione della tessitura nei sedimenti mostra che nella porzione superficiale si trovano le frazioni più fini mentre sono state rinvenute sabbie e ghiaie nello sbocco a mare, e nelle vicinanze degli immissari a sudest. Nella tavola 1 sono rappresentate la distribuzione delle classi tessiturali e le profondità dei fondali.





### Analisi chimico fisiche

Le analisi chimico-fisiche dei sedimenti evidenziano per tutti i campioni in esame valori di **pH** nel campo dell'alcalinità. A fronte di un valore medio di 8,41, diciassette campioni su trenta (57%) restituiscono valori superiori al valore medio e tredici campioni su trenta (43%) presentano valori inferiori.

Come illustrato nelle Tabelle 5.1.1 e 5.1.2, le stazioni 4 e 11 mostrano in assoluto i valori di pH più elevati, mentre la stazione 16 mostra il valore più basso.

Se si confrontano i campioni prelevati alle diverse profondità, si nota che il livello 80–100 cm, con un dato medio di 8,73, restituisce i valori di pH più elevati, (Figura 5.1.1).

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 prevalente aerobicità. Ventidue campioni su trenta (73%) restituiscono valori di  $E_7$  superiore a +100 mV, mentre in otto campioni su trenta (27%) è stato ottenuto un valore inferiore a +100 mV.

I dati contenuti nelle Tabelle 5.1.3 e 5.1.4 evidenziano che la stazione 10 mostra in assoluto il valore più elevato (indice di condizioni di maggiore aerobicità), mentre la stazione 14 mostra il valore più basso.

Se si confrontano i campioni prelevati ai diversi livelli si nota una progressiva diminuzione del valore medio di  $E_7$  spostandosi progressivamente dal livello 0-20 cm ai livelli più profondi (Figura 5.1.2).

La determinazione del **TOC** (Carbonio Organico Totale) è di rilevante utilità in campo ambientale in quanto permette di misurare il contenuto di carbonio organico effettivamente presente nel campione,

A fronte di un valore medio di 1,72%, nove campioni su trenta (30%) restituiscono valori superiori al valore medio, mentre ventuno campioni su trenta (70%) restituiscono valori inferiori.

La stazione 17 mostra in assoluto il valore più elevato (indice di maggior carico organico) mentre la stazione 18 mostra il valore più basso, così come mostrato nelle tabelle 5.1.5 e 5.1.6.

Se si confrontano i campioni prelevati sul livello 0–20 cm con quelli prelevati sui livelli più profondi si nota che in cinque stazioni (2,10,13,16,17) su dieci le concentrazioni di TOC diminuiscono progressivamente procedendo dallo strato superficiale verso quello più profondo.

Nelle rimanenti stazioni (4,7,11,14,18) il confronto non è significativo (Figura 5.1.3).

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 evince che, a fronte di un valore medio di 67,82 mg/Kg, la stazione 13 presenta in assoluto il valore più elevato, mentre la stazione 7 mostra il valore più basso (Tabelle 5.1.7 e 5.1.8).



Se si confrontano i campioni prelevati sul livello 0–20 cm con quelli prelevati sui livelli più profondi si nota che in cinque stazioni (10,13,14,16,17) su dieci le concentrazioni di Fosforo diminuiscono progressivamente procedendo dallo strato superficiale verso quello più profondo.

Per le stazioni 2,4,7,11 e 18 il confronto non è significativo (Figura 5.1.4).

Per quanto riguarda l'**azoto** dall'esame complessivo dei risultati analitici si evince che, a fronte di un valore medio dello 0,26%, la stazione 11 mostra in assoluto il valore più elevato, mentre la stazione 18 mostra il valore più basso (Tabelle 5.1.9 e 5.1.10).

Il confronto tra i campioni prelevati sullo strato 0–20 cm e quelli prelevati sugli strati più profondi non è significativo (Figura 5.1.5).

#### *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.

Nella Tabella 5.1.11 sono riportati tutti i risultati con i relativi valori medi, mentre l'andamento di tali parametri è riportato nelle Figure 5.1.6 (pH), 5.1.7 (salinità), 5.1.8 (potenziale redox), 5.1.9 (concentrazione di ammoniaca).

#### **Metalli e metalloidi**

Nello stagno di Marceddi sono stati prelevati campioni in 10 stazioni ubicate nell'intera area occupata dalle acque salmastre. In cinque stazioni sono stati prelevati due campioni dei livelli più superficiali dei sedimenti (tra 0 e 20 centimetri e tra 30 e 50 centimetri), mentre nelle restanti cinque stazioni sono stati prelevati anche campioni tra 80 e 100 centimetri e tra 130 e 150 centimetri. Le analisi chimiche evidenziano l'influenza dei residui di trattamento mineralurgico dell'impianto Principe Tommaso della miniera di Montevecchio, che per decenni ha riversato gli scarti della flottazione nel rio Sitzerri uno degli immissari dello stagno.

Nella Tabella 5.1.12 sono riportate le statistiche elementari ed i confronti con i limiti tabellari. Si evidenzia come i metalli che mostrano maggiori percentuali di superamento delle CSC sono in ordine decrescente: lo zinco, il cadmio, il piombo, il vanadio e l'arsenico.

Lo zinco mostra 25 campioni su trenta con concentrazioni di superiori alla CSC (Concentrazione Soglia di Contaminazione) prevista dal D.Lgs. 152/2006 (150 mg/kg), con massimo 3.782 mg/kg nel campione MA01/0004/SC0080-0100, allo sbocco degli immissari nello stagno, ma valori elevati sono stati rinvenuti anche in prossimità della barriera che separa lo stagno dal mare aperto (2.875 mg/kg nel campione MA01/0017/SC0030-0050). In relazione all'associazione mineralogica dello zinco con il cadmio, le



concentrazioni di quest'ultimo contaminante superano anch'esse di oltre 10 volte la relativa CSC (2 mg/kg) in tutti i campioni citati precedentemente, con massimo ancora nel campione MA01/0004/SC0080-0100 (178 mg/kg). Superiori alla CSC, seppure in maniera inferiore rispetto a quanto accade per zinco e cadmio, sono le concentrazioni di piombo, che in soli due casi, in prossimità dello sbocco dei fiumi, superano i 1.000 mg/kg (CSC 100 mg/kg).

Altri contaminanti che superano le rispettive CSC sono l'arsenico (9 campioni con massimo di 27 mg/kg) ed il vanadio (20 campioni con massimo di 120 mg/kg).

Nella serie di tavole da 5.1 a 5.4 sono rappresentati i risultati relativi alle concentrazioni di cadmio, da 5.5 a 5.8 le concentrazioni di piombo e da 5.10 a 5.12 quelle di zinco. Nelle tavole sono riportate la mappa topografica sintetica ed i valori dei contaminanti raggruppati per classi di concentrazione.

Se si confrontano i campioni prelevati sul livello 0-20 centimetri con quelli del livello 30-50 centimetri si nota che in otto stazioni su dieci il primo livello ha concentrazioni di As, Cd, Pb, V e Zn inferiori al secondo; in una sola stazione (la 11) il livello superficiale è maggiormente contaminato, mentre nella stazione 18 i valori sono sempre molto bassi ed il confronto perde di significato. Spostandosi ai due livelli inferiori (80-100 cm e 130-150 cm – 5 stazioni), per lo zinco sono sempre presenti concentrazioni più basse, ad eccezione del campione MA01/0004/SC0080-0100 che, come citato precedentemente, ha restituito il massimo valore in assoluto. Nei restanti nove campioni dei due livelli più profondi le concentrazioni di zinco sono nell'intorno della CSC (minimo 28 mg/kg, massimo 446 mg/kg).

Situazione analoga si ha per il cadmio, pressoché assente dai campioni profondi ad eccezione del citato MA01/0004/SC0080-0100 (178 mg/kg) e del MA01/0014/SC0130-0150 (3,1 mg/kg) e per il piombo che mostra concentrazioni inferiori alla CSC in tutti i campioni ad esclusione del citato MA01/0004/SC0080-0100. Nel caso dell'arsenico e del vanadio sono da notare i valori maggiormente elevati, seppure inferiori alle CSC, dei campioni profondi (80-100 cm e 130-150 cm) della stazione 18 rispetto ai due livelli più superficiali.

Il confronto delle concentrazioni di contaminanti tra i livelli investigati (vedi legenda), mostra chiaramente come i primi 2 livelli (0-20 cm e 30-50 cm), sono quelli con i maggiori superamenti delle CSC.

Il livello 80-100 cm, mostra in generale solo pochi superamenti delle CSC, distribuiti principalmente allo sbocco del Rio Sitzerri, mentre nell'ultimo livello (130-150 cm), non ne sono stati rilevati.

Questi dati permettono di datare i livelli campionati in relazione all'attività estrattiva responsabile della contaminazione dei sedimenti.

Il primo livello (0-20 cm) corrisponde agli ultimi 30-50 anni, mentre il livello 30-50 cm, con i valori più elevati, corrisponde al periodo dell'attività estrattiva tra il 1920 e il 1950, durante il quale sono avvenuti i più corposi sversamenti dei residui minerari nel Rio Sitzerri a causa di alluvioni e di normale pratica mineraria di apertura del bacino di decantazione.



Gli ultimi due livelli dovrebbero invece rappresentare i periodi in cui non vi era attività industriale nel comparto di levante della miniera di Montevecchio, quindi precedenti al 1900..

### **Analisi Fitofarmaci**

Le analisi eseguite non hanno evidenziato la presenza di nessuna delle specie ricercate, al di sopra dei limiti di rilevabilità (vedi Database allegato).

### **Analisi batteriologiche**

Sui 30 campioni di sedimenti esaminati sono state effettuate analisi atte a rilevare l'eventuale presenza di Salmonella, Streptococchi fecali e spore di Clostridi solfito riduttori.

I risultati sono i seguenti

Salmonelle: sulle piastre di isolamento non è stata riscontrata la crescita di alcuna colonia.

Spore di Clostridi riduttori: sulle piastre di isolamento sono cresciute colonie sospette, non confermate dalle prove successive.

Streptococchi fecali: sulle piastre di isolamento non è stata riscontrata la crescita di alcuna colonia.

### **Saggi biologici - test con Artemia Salina**

Dall'esame dei dati ottenuti si rileva che in cinque casi si è riscontrata tossicità, peraltro di non elevata entità. In particolare, il campione MA01/0018/60\_80+100\_120 ha determinato la mortalità del 6,7% degli organismi, mentre si è riscontrata una mortalità del 3,3% nei campioni MA01/0007/60\_80+100\_120, MA01/0014/SC0000-0020, MA01/0017/SC0000-0020 e MA01/0018/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 Coefficiente 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 nel grafico di Figura 5.1.10, i valori di S.T.I. sono per oltre il 50% dei campioni inferiori o uguali a 3, corrispondenti quindi a livelli di tossicità non significativi.

In dettaglio (Tabella 5.1.13 e Figura 5.1.11):



- in 4 campioni ( 7P=0,80 11P=0,70 18A=0,50 18P=0,30) il valore di S.T.I. è risultato  $0 \leq STI \leq 1$  che corrisponde ad una classe di tossicità "ASSENTE";
- in 7 campioni (2A=3 7A=2,50 10B=2,90 11A=1,10 13B=2,50 14P=1,30 17B=2,10) il valore di S.T.I. è risultato  $1 < STI \leq 3$  che corrisponde ad una classe di tossicità "LIEVE";
- in 6 campioni (2B=4,60 10A=3,90 13A=4,80 14A=5,30 16B=4,30 17A=3,80) il valore di S.T.I. è risultato  $3 < STI \leq 6$  che corrisponde ad una classe di tossicità "MEDIA";
- in 3 campioni (4A=6,10 4P=8,50 16A=6,40) il valore di S.T.I. è risultato  $6 < STI \leq 12$  che corrisponde ad una classe di tossicità "ALTA".

Va rilevato che in questo gruppo i campioni 4A e 16A sono risultati al limite inferiore della classe.

Per quanto riguarda il campione 4P e il campione 16A la percentuale di pelite è risultata piuttosto bassa (rispettivamente del 44,34 % e del 57,81 %) 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.

Ancora a proposito della carota 4, va sottolineato il fatto che la zona interessata dal prelievo è situata allo sbocco degli immissari nello stagno dove, di conseguenza, si è registrata una salinità inferiore rispetto agli altri punti anche se nell'intervallo di tolleranza dei batteri (> 20 ‰).

In nessun campione si è rilevato un valore di S.T.I. >12, che corrisponde ad una classe di tossicità "MOLTO ALTA".

Un'altra considerazione generale che può essere fatta riguarda l'analisi per livelli.

Come evidenziato nei grafici della Figura 5.1.12 la tossicità risulta quasi sempre superiore nei campioni relativi agli strati superficiali (00-20 cm contrassegnati con la lettera "A") rispetto a quelli dei livelli medi (30-50cm contrassegnati con la lettera "B") e a quelli compositi (60-80 + 100-120 cm contrassegnati con la lettera "P") con un salto di classe verso il basso eccetto che nella carota 18 dove entrambi i punti sono in classe di tossicità "Assente"

Nella carota 2 invece, l'andamento è contrario con un aumento della tossicità dagli strati superficiali a quelli profondi e un cambio di classe da "Lieve" a "Media" anche se va osservato che il valore di S.T.I. nello strato superficiale è risultato uguale a 3 quindi al limite superiore della classe.

Nella carota 4 (per la quale valgono le considerazioni fatte precedentemente sul punto 4P) si ha un aumento della tossicità dagli strati superficiali a quelli profondi ma senza un cambio di classe.

### **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  $\pm 2$  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 " $\Delta$ " sono stati suddivisi in 5 gruppi associati ad altrettante classi di tossicità (3). A queste classi è stato associato lo schema a colori.

% Effetto ( $\Delta$ )	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 5.1.14 e nella Figura 5.1.13 , nella quasi totalità dei campioni (95% a 5 minuti, 90% a 15 minuti e 85% a 30 minuti) si è avuta una % d'effetto " $\Delta$ "  $<$  a 20 corrispondente a livelli di tossicità non significativi.

Solo nei campioni 16A e 16B si è registrata una tossicità "Media " sia a 15 che a 30 min.

Nel campione 17A si è riscontrata una tossicità "Media" ma solo a 30 minuti e con un valore ( $\Delta = 20.6$  %) abbastanza prossimo al limite inferiore della classe.

Nel complesso l'andamento della tossicità, non ha mostrato delle grosse variazioni: dopo un leggero aumento tra la lettura a 5 minuti e quella a 15 minuti si è andata poi stabilizzando in quasi tutti i punti (vedi Figura 5.1.14). Di conseguenza i cambi di classe osservati riguardano essenzialmente le letture a 5 e 15 minuti. Il cambio di classe tra 15 e 30 minuti nei punti 7P e 17A sono dovuti a differenze di valori molto piccole, al limite delle due classi interessate.

Un'osservazione a parte fa fatta per il campione 4A dove la salinità del campione, risultata di 18,10‰, ha reso necessaria l'aggiunta di una soluzione salina per riportare il valore della salinità al di sopra del 20 ‰, limite di tolleranza del Vibrio. In questo campione l'andamento della tossicità è stato altalenante con valori abbastanza elevati ai 5 minuti che si sono poi abbassati nelle successive letture; si è così passati da una classe "Media" ad una classe "Lieve" (ma con un valore al limite superiore della classe  $\Delta = 19,90$  %) per finire ai 30 minuti con una classe "Lieve".

Il piano di monitoraggio è stato eseguito tra giugno e settembre 2006, secondo le specifiche del programma ICRAM-ARPAS. Sono stati prelevati, nelle 10 stazioni previste, i sedimenti a vari livelli sino a 1,5 m di



profondità, e le sezioni sono state sottoposte alle analisi programmate, presso i laboratori della rete agenziale dell'ARPAS.

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 cadmio, nella 3 il piombo e nella 4 lo zinco.

Questi dati permettono di datare i livelli campionati in relazione all'attività estrattiva responsabile della contaminazione dei sedimenti. Il primo livello (0-20 cm) corrisponde agli ultimi 30-50 anni, mentre il livello 30-50 cm, con i valori più elevati, corrisponde al periodo dell'attività estrattiva, tra il 1920 e il 1950, durante il quale sono avvenuti i più corposi sversamenti dei residui minerari nel Rio Sitzerri a causa di alluvioni e di normale pratica mineraria di apertura del bacino di decantazione.

I livelli più profondi dovrebbero invece rappresentare i periodi in cui non vi era attività industriale nel comparto di levante della miniera di Montevocchio, e quindi non venivano veicolati residui minerari dal drenaggio del Rio Sitzerri.

## 5.2 Sintesi dei risultati e proposte operative

I sedimenti mostrano un pH debolmente alcalino ed una tessitura media prevalentemente pelitica, mentre i carichi di nutrienti ed il contenuto di carbonio organico si mantengono su livelli decisamente bassi. Non esistono evidenze di contaminazione da parte di fitofarmaci mentre è presente una rilevante contaminazione da metalli, che si distribuisce uniformemente in tre quarti dell'area indagata nei livelli superficiali sino a 50 cm di profondità. I contaminanti indice sono lo zinco, il cadmio ed il piombo con valori particolarmente elevati per i primi due elementi, che mostrano una significativa correlazione tra loro.

Dai test ecotossicologici non emergono situazioni critiche, anche in corrispondenza dei livelli di contaminazione più rilevante da parte dei metalli. Solo nella stazione 4, foce del Rio Sitzerri, si rilevano valori di STI della classe alta nei livelli superficiali e profondi, che non trovano riscontro con i dati del test con *Artemia salina*.





L'indagine sui sedimenti della laguna di S. Giovanni- Marceddi ha quindi confermato che la contaminazione da metalli proveniente dal Rio Sitzerri, che drena il compendio minerario di Montevecchio Levante, è presente con valori elevati sino alla profondità di 50 cm.

Le indagini sui sedimenti hanno evidenziato una scarsa o nulla correlazione tra i contenuti in metalli e la tossicità nei sedimenti. Si ritiene che la bassa correlazione tra i fenomeni sopradescritti sia dovuta alla non disponibilità dei metalli. Per verificare questa ipotesi si propone di eseguire test di eluizione (UNI10802) su tutti i campioni del primo livello superficiale (0-20 cm).

Peraltro i primi risultati relativi alle indagini sugli organismi, non ancora completate, indicano che in nessun campione le concentrazioni dei metalli superano i limiti previsti dal Regolamento di esecuzione al D. Lgs. 530/92, riguardante le norme sanitarie applicabili alla produzione e commercializzazione dei molluschi bivalvi vivi, e dal Regolamento (CE) n. 221/2002 della Commissione del 6 febbraio 2002, che modifica il regolamento (CE) n. 466/2001 che definisce i tenori massimi di taluni contaminanti presenti nelle derrate alimentari.

Si propone inoltre di effettuare ulteriori campioni di molluschi lamellibranchi (*Tapes decussatus*) in altre 3 stazioni dello stagno. Le stazioni potrebbero essere individuate a seguito di una verifica preliminare una a valle del ponte di Marceddi, la seconda nella zona centrale, nelle vicinanze delle stazioni 13 o 10, e la terza nelle vicinanze della stazione 7.

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, fitofarmaci.



Bibliografia:

1. Manuale Azur Environmental: Microtox Acute Toxicity - Solid phase test procedures.
2. Onorati F. et al.: Valutazione della tossicità naturale nel saggio Microtox<sup>R</sup> 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.

