

Composti organici persistenti in sedimenti marini costieri (Mar Tirreno centrale): un caso di studio di approccio multivariato

Anna Maria Cicero, Maria Grazia Finoia, Elena Romano,
Maria Celia Magno e Massimo Gabellini

Istituto Centrale per la Ricerca scientifica e tecnologica Applicata al Mare (ICRAM),
Via di Casalotti 300 - 00166 Roma.

Riassunto

Un crescente interesse rispetto alla tutela dell'ambiente marino viene riconosciuto all'impatto esercitato dai Persistent Organic Pollutants (POPs) (EU, 1998), classe di composti che include i Policlorobifenili (PCBs), indicatori di impatto industriale, ed i pesticidi organoclorurati, indicatori di impatto agricolo. A causa delle loro caratteristiche di persistenza e bioaccumulabilità, questi composti sono dei contaminanti ubiquitari degli ecosistemi marini. In particolare, i sedimenti rappresentano un comparto di accumulo molto importante, rispetto al quale meritano di essere approfonditi i fattori che intervengono nei processi di distribuzione di questi composti. In questa ottica, il lavoro presenta i risultati di uno studio pilota sull'applicazione di un modello statistico finalizzato ad evidenziare le eventuali correlazioni fra le concentrazioni di alcuni POPs, la tessitura ed i livelli di carbonio ed azoto organico presenti nei sedimenti di un'area costiera lungo il margine continentale Toscano (Tirreno centro settentrionale). In particolare, sono stati selezionati per l'indagine 8 congeneri di PCBs; il DDT e suoi prodotti di degradazione (DDs), l'Esaclorocicloesano (HCHs), l'Esaclorobenzene (HCB). L'area di indagine, localizzata fra il Promontorio dell'Argentario ed il Tombolo della Giannella, subito a sud del delta del Fiume Ombrone, è stata scelta perché compresa in un più ampio Progetto di ricerca sullo "Studio dei processi deposizionali in atto in ambiente costiero – caratterizzazione ed evoluzione recente del delta del fiume Ombrone" (Chiocci et al., 1997). I risultati ottenuti mostrano una predominanza di argille silteose; una presenza disomogenea della concentrazione di POPs lungo tutto lo strato considerato (0-20 cm), ed una diversificata contaminazione da POPs nell'area indagata. In particolare, i livelli di PCBs rilevati sono molto bassi mentre i livelli di pesticidi clorurati depongono per una contaminazione derivata dall'attività agricola abbastanza elevata, anche se non recente, e comunque predominante rispetto all'impatto "industriale". Non si evidenzia una correlazione significativa fra concentrazione di PCBs e dimensioni medie dei sedimenti, ad eccezione della correlazione evidenziata fra la frazione sabbiosa ed il PCB 137; viceversa, una correlazione significativa si osserva fra il valore del carbonio organico e la percentuale di frazione silteosa, la concentrazione di HCB, la concentrazione di γ HCH (lindano) e il valore dell'azoto organico; il valore dell'azoto organico risulta correlato anche al prodotto di degradazione del DDT, il DDD. In conclusione, e per l'area indagata, non sembra che la dispersione dei PCBs sia associata ad una specifica classe dimensionale del sedimento, mentre le frazioni di sedimento più ricche in sostanza organica e di dimensioni silteose appaiono correlate con alcune molecole di pesticidi (HCB, lindano, DDD). Per questa classe di composti, pertanto, può giocare un ruolo significativo ai fini della dispersione ambientale, la percentuale di sostanza organica presente e la classe dimensionale del sedimento.

Parole chiave: composti organici persistenti, sedimenti marini, Fiume Ombrone

Abstract

Increasing attention has recently been paid to the environmental impact on marine ecosystems of Persistent Organic Pollutants (POPs), such as industrial Polychlorinatedbiphenyls (PCBs) and Organochlorine Pesticides (EU, 1998). These compounds are highly ubiquitous, because of their persistence and bioaccumulation capacity. Human activities have enhanced the background concentration of these anthropogenic compounds. Particularly, sediments represent a very important sink for POPs, therefore it is crucial to understand which factors influence their distribution in marine sediments. The present work represents a pilot study on the application of a statistical package aimed at elucidating the relationship between POPs concentration, sediment texture, organic carbon and organic nitrogen content in sediments collected in a coastal area along the Tuscany region (Northern Tyrrhenian sea). The study area is located between the Argentario Promontory and the Giannella Tombolo, south of the Ombrone river delta. This area was selected because already investigated by a broader research project named "Present day sedimentary processes on Central Tyrrhenian continental shelf as result of a 20 KYR environmental evolution" (Chiocci et al., 1997). Results showed a predominance of silty-clayey sediments, non-homogeneous concentrations of POPs along the sediment layers (0-20 cm) and a variable POPs contamination on the investigated area. In particular, the PCBs concentrations were very low, suggesting a lower contamination from industrial sources; on the contrary, the high concentration of chlorinated pesticides might indicate an input from agricultural sources that occurred in the past. No significant correlation was observed between PCBs concentration and sediment texture, whereas a significant one was observed between organic carbon and the silty fraction, exachlorobenzene (HCB), γ HCH (lindane) and organic nitrogen. The organic nitrogen is well correlated with the DDT degradation product DDD. Finally, the sandy fraction is directly correlated with α -HCH, s-HCH, with o-p' DDT and with PCB 137. In conclusion, in the studied area, PCBs dispersion does not appear to be related to a particular sediment fraction. On the opposite, sediment fractions richer in TOC and silty are correlated with HCB, lindane and DDD: the diffusion of these compounds in marine sediments could be related to TOC and sediment texture composition.

Key-words: Persistent organic pollutants, marine sediments, Ombrone river

Introduzione

Un crescente interesse da parte degli Organismi sovranazionali rispetto alla tutela dell'ambiente marino viene riconosciuto all'impatto esercitato dalle molecole che sono Persistenti, Bioaccumulabili e Tossiche (P.B.T.). Fra queste meritano attenzione i POPs (Persistent Organic Pollutants), rispetto ai quali le Nazioni Unite e la stessa Comunità Europea hanno recentemente iniziato la negoziazione per più specifiche azioni di controllo dell'inquinamento, in generale, e dell'ambiente marino in particolare (EU, 1998).

A tale riguardo va ricordato che, in occasione della Conferenza ministeriale paneuropea sull'ambiente, del giugno 1998, sono stati firmati due protocolli finalizzati al controllo dell'inquinamento dovuto ai POPs ed ai metalli pesanti (Ministero dell'Ambiente, 1999), mentre uno specifico strumento legale per la riduzione dell'impatto è in corso di elaborazione (UNEP, 2001). L'impiego di questi composti ha comunque subito delle restrizioni di uso negli ultimi decenni, proprio in relazione alle loro caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche.

Nella classe di POPs sono inclusi numerosi composti quali i Policlorobifenili ed i pesticidi organoclorurati, considerati in questo lavoro.

I Policlorobifenili (PCB) sono una miscela di composti aromatici, usati commercialmente nell'industria sin dal 1930 come scambiatori di calore, ritardanti di fiamma e fluidi dielettrici nei trasformatori; il DDT ed i suoi prodotti di degradazione DDE e DDD (DD's), l'esachlorobenzene (HCB), l'esachlorocicloesano (HCHs) sono molecole clorurate usate in agricoltura come insetticidi, fumiganti e fungicidi (UNEP, 1996).

I POPs che, in quanto xenobiotici, hanno livelli di "fondo naturale" uguali allo zero (Laane, 1992), raggiungono l'ambiente marino attraverso 2 principali sistemi di rilascio: la deposizione atmosferica ed il trasporto fluviale (UNEP, 1996; Pièrard et al., 1996).

A causa delle loro caratteristiche di persistenza ambientale e capacità di essere bioaccumulati, tali composti sono contaminanti pressoché ubiquitari degli ecosistemi marini nei quali i sedimenti rappresentano un comparto di accumulo molto importante. Infatti, in conseguenza della loro idrofobicità, tali composti manifestano una particolare affinità per il materiale particolato e per i sedimenti più fini, che rappresentano, conseguentemente, un target di grande importanza nelle attività di valutazione della qualità degli ambienti marini rispetto alla contaminazione da questa classe di xenobiotici (Klamer et al., 1990; Canton e Grimalt, 1991; Piérard et al., 1996; Salau et al., 1997; Cicero et al., 2000a).

La determinazione dei livelli di presenza di questi composti in un dato ambiente e l'approfondimento dei meccanismi che possono influenzarne la distribuzione nei sedimenti rappresentano quindi una indispensabile base conoscitiva al fine di una corretta valutazione dell'impatto ambientale di questa classe di composti. In questa ottica il lavoro presenta i risultati di uno studio pilota sulla concentrazione e distribuzione di POPs di un'area costiera lungo il margine continentale toscano (Tirreno centro settentrionale), localizzata fra il Promontorio dell'Argentario ed il tombolo della Giannella, subito a sud del delta dell'Ombrone (Fig. 1).

Questa area è stata scelta perché compresa in un più ampio Progetto interdisciplinare di ricerca sullo "Studio dei processi deposizionali in atto in ambiente costiero – caratterizzazione ed evoluzione recente del delta del fiume Ombrone" (Chiocci et al., 1997).

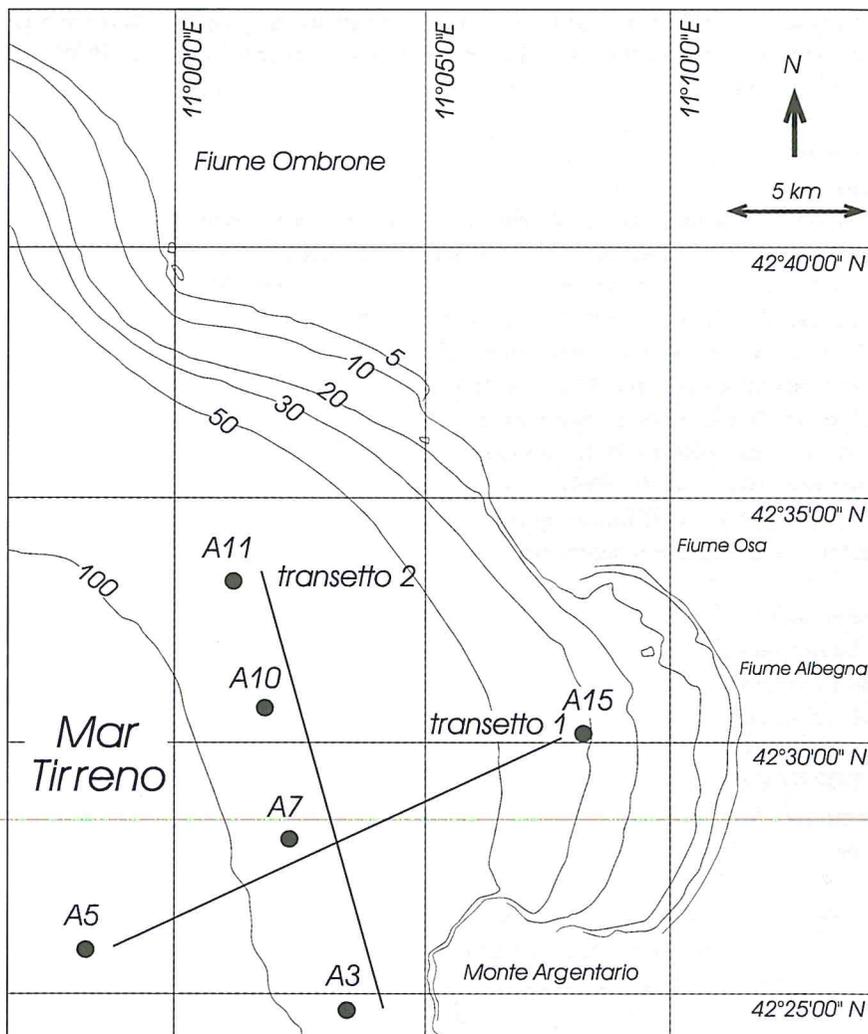


Figura 1 - Area d'indagine e stazioni di campionamento considerate.

L'area di studio, comprendente il tratto di piattaforma continentale tra il promontorio del Monte Argentario e la foce del Fiume Ombrone, è caratterizzata da tratti in cui si alternano settori di costa alta e rocciosa (Monte Argentario) a settori di costa bassa, con morfologie tipiche di ambienti lagunari (Tombolo della Giannella) e fluviali (foce Fiume Ombrone). Gli elementi che maggiormente influenzano le caratteristiche sedimentologiche dell'area, sono rappresentati dalla struttura del Monte Argentario nonché dagli apporti terrigeni del Fiume Ombrone e, in misura minore, dei fiumi Osa e Albegna. Nel settore settentrionale dell'area di studio si trova il bacino del Fiume Ombrone che, caratterizzato da un'estensione di oltre 3.000 km², drena terreni facilmente erodibili, come le argille plioceniche e i terreni della facies toscana. Il delta del Fiume è costituito da sedimenti prevalentemente fini, ad eccezione della zona immediatamente adiacente alla foce, dove si osservano intervalli grossolani (sabbiosi) alternati a livelli più fini. Superato il ciglio che separa la piana deltizia dalla scarpata di prodelta, la granulometria diventa sempre più fine con la presenza di qualche sporadico livello più limoso dovuto, verosimilmente, a momenti di piena o di tempesta i quali rimobilizzano i sedimenti posti alla foce e li trasportano più a largo (Celia Magno, 1997; Romano et al., 2001). Tra il delta dell'Ombrone e il Promontorio dell'Argentario, ad oltre 10 chilometri dalla costa, allungata in senso parallelo alle isobate, è presente una lente di materiale di probabile origine tiberina, con spessori massimi di circa 26 metri (Celia Magno, 1997; Ortolani, 2000).

Per le peculiarità descritte, nonché per gli studi interdisciplinari in corso di svolgimento, l'area in esame bene si presta come area pilota per l'applicazione di un modello statistico finalizzato ad evidenziare le eventuali correlazioni fra le variabili indagate, quali concentrazioni di POPs, tessitura, livello di carbonio ed azoto organico nei sedimenti.

Materiali e Metodi

Campionamento

I campioni di sedimento sono stati raccolti durante la crociera oceanografica "Maremma '96", a bordo della N/O Urania, dal Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Roma. I punti di prelievo sono stati posizionati su due transetti: uno costa – largo (transetto 1) ed uno in direzione delle correnti dominanti SE-NW (Leoni et al., 1995) (transetto 2), responsabili della dispersione delle frazioni più fini ed, eventualmente, più contaminate di sedimento (Fig. 1). La scelta di queste stazioni è stata fatta sulla base della presenza accertata da Celia Magno (1997) di un corpo sedimentario lenticolare orientato in direzione N-S (Romano et al., 2001). Il campionamento è stato condotto con box-corer; da ciascun campione è stata sub-campionata una carota di 20 cm di profondità e di 6 cm di diametro interno, con liner in PVC. Ciascuna carota è stata quindi conservata a -20°C fino al momento dell'analisi. Prima dell'analisi ogni carota è stata suddivisa in sub-livelli di 2 cm di lunghezza, omogeneizzati e analizzati singolarmente.

Analisi di laboratorio

Nel presente lavoro sono stati considerati i congeneri dei PCB a 3-7 atomi di cloro, selezionati fra quelli raccomandati nelle analisi ambientali e, precisamente, i congeneri IUPAC n. 28, 52, 101, 118, 137, 153, 180 e il decaclorobifenile (IUPAC n. 209).

I pesticidi considerati sono quelli comunemente indagati e per i quali è quindi possibile un confronto con i dati della letteratura nazionale ed internazionale: DDs (come somma di DDT, DDE, DDD); gli HCHs (come somma degli isomeri α , β , γ , δ -HCH); l'esaclorobenzene (HCB).

Le determinazioni quali-quantitative su ciascun sub-livello sono state condotte con metodo gascromatografico, utilizzando una colonna capillare ed un rivelatore a cattura di elettroni (ECD), seguendo il metodo descritto in Cicero et al., (1998; 2000).

Le analisi di carbonio organico totale (T.O.C.) e di azoto organico sono state condotte con Analizzatore elementare, secondo il metodo di Nieuwenhuize et al. (1994). Le analisi tessiturali sono state condotte per setacciatura ad umido e utilizzando un sedigrafo a raggi X secondo il metodo descritto in Romano et al. (2001).

Trattamento statistico dei dati

L'elaborazione statistica dei dati, trasformati mediante standardizzazione, è stata condotta attraverso:

- l'applicazione dell'analisi delle componenti principali (PCA), allo scopo di spiegare le correlazioni tra le variabili osservate in funzione di un numero ridotto di componenti "latenti" e di trasformare l'agglomerato delle osservazioni in una struttura semplice ma informativa, quasi quanto quella di partenza;
- il calcolo del coefficiente di correlazione parziale di Pearson, volto a testare la significatività delle correlazioni delle variabili elaborate mediante la PCA;
- l'applicazione dell'ANOVA one way e del test per confronti multipli post hoc di Newman Keuls, per verificare l'esistenza di un trend nella distribuzione delle concentrazioni misurate lungo i transesti in studio;
- l'applicazione dell'analisi discriminante, allo scopo di verificare l'esistenza di variabili atte a discriminare significativamente i punti di campionamento.

Risultati

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 1.

Le analisi tessiturali mostrano una predominanza di argille siltose; in tutte le frazioni considerate i valori della frazione sabbiosa risultano inferiori al 5%, con la sola eccezione della carota A3, che mostra i valori più elevati, ed in particolare, il valore più alto misurato (10,3%). I valori di TOC sono essenzialmente omogenei (0,76-1,24%) mostrando valori decrescenti con la profondità; i valori più alti sono osservati nel campione A7 (1,24%).

I valori dell'azoto organico sono compresi nel range 0,13-0,26%. Per quanto attiene ai livelli di POPs si osserva quanto segue.

PCBs

La concentrazione dei PCB è sempre di un ordine di grandezza inferiore di quella dei pesticidi clorurati.

Il livello superficiale (0-2cm) mostra valori molto bassi (0,03-0,6 µg/kg p.s.) o pari al limite di rilevabilità analitica (0,01 µg/kg p.s.) ad eccezione della carota A10, che presenta il valore più elevato in assoluto (69 µg/kg p.s.). Il livello di decaclorobifenile PCB 209 è costantemente inferiore al limite di rilevabilità nelle condizioni analitiche adottate (0,01 µg/kg p.s.)

Gli intervalli di concentrazione dei differenti congeneri variano da 0,02 µg/kg p.s. a 2,3 µg/kg p.s.. Unico valore "outlayer" è quello pari a 69 µg/kg p.s. (carota A10). I valori medi superficiali riportati dall'UNEP per il Mar Mediterraneo (1990) sono pari a 102 µg/kg.

DDs

I valori dei DDs depongono per una contaminazione non recente, essendo il DDT assente da tutte le carote ad eccezione della carota A7 (12-14 cm) che mostra un valore di o-p'DDT, pari a 0,6 µg/kg p.s. Il p-p'DDT è costantemente inferiore al limite di rilevabilità nelle condizioni analitiche adottate (0,01 µg/kg p.s.). I valori dei DDs sono pertanto da attribuire ai prodotti di degradazione del DDT, in particolare al DDE. I valori di tale composto variano da 0,2 a 17,6 µg/kg p.s. La carota A10 è, mediamente, quella più contaminata; la A5 la più pulita. I valori medi superficiali rilevati dall'UNEP sono pari a 4 µg/kg (UNEP, 1990).

HCHs e HCB

Le concentrazioni misurate sono essenzialmente attribuibili al γ -HCH o lindano, principale isomero degli HCH: l'intervallo di concentrazione di questo isomero misurato va da 1,1 a 4,8 µg/kg p.s. Il valore di concentrazione del β -HCH è costantemente inferiore al limite di rilevabilità nelle condizioni analitiche adottate (0,01 µg/kg p.s.). I valori rilevati nell'area indagata, ed espressi come somma di isomeri (o HCHs), sono nel range 0,8-7,9 µg/kg p.s.; i valori medi superficiali per il Mar Mediterraneo riportati dall'UNEP sono pari a 2 µg/kg (UNEP, 1990).

Per quanto attiene gli HCB, sono stati misurati valori nel range di 0,09-1,4 µg/kg p.s.

Tabella 1a - Risultati analitici dei parametri considerati per i diversi livelli di campionamento dei sedimenti.

| Liv. (cm) | Parametri analitici | A3 | A5 | A7 | A10 | A11 | A15 |
|-----------|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| (0-2) | Argilla (%) | 51,4 | 61,0 | 57,5 | 64,3 | 66,6 | 55,3 |
| | Sabbia (%) | 3,5 | 1,0 | 2,3 | 1,8 | 1,2 | 0,3 |
| | Silt (%) | 45,1 | 37,4 | 40,2 | 33,9 | 32,2 | 44,4 |
| | T.O.C. (%) | 0,98 | 0,99 | 1,24 | 1,02 | 1,00 | 0,99 |
| | N (%) | 0,15 | 0,10 | 0,19 | 0,15 | 0,21 | 0,14 |
| | DDs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 9,40 | 0,01 | 0,01 | 5,00 | 0,01 | 1,41 |
| | HCB ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,75 | 1,34 | 1,38 | 0,48 | 0,01 | 0,44 |
| | HCHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 4,80 | 0,01 | 1,10 | 1,96 | 4,50 | 0,01 |
| | PCBs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,03 | 0,01 | 0,01 | 69,4 | 0,01 | 0,65 |
| (2-4) | Argilla (%) | 48,6 | 68,6 | 63,2 | 62,0 | 67,0 | 52,7 |
| | Sabbia (%) | 10,3 | 0,6 | 1,7 | 2,4 | 0,6 | 1,1 |
| | Silt (%) | 41,1 | 30,8 | 35,1 | 35,6 | 32,4 | 46,2 |
| | T.O.C. (%) | 1,00 | 1,03 | 1,06 | 0,98 | 0,96 | 1,03 |
| | N (%) | 0,10 | 0,19 | 0,18 | 0,17 | 0,16 | 0,16 |
| | DDs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 8,50 | 0,80 | 1,00 | 23,5 | 15,5 | 2,00 |
| | HCB ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,70 | 0,69 | 0,77 | 0,99 | 0,01 | 0,01 |
| | HCHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 7,90 | 0,02 | 1,50 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| | PCBs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 1,20 | 0,12 | 0,95 | 1,99 | 1,60 | 0,57 |
| (4-6) | Argilla (%) | 46,8 | 63,0 | 58,7 | 63,4 | 66,0 | 57,2 |
| | Sabbia (%) | 10,3 | 1,7 | 4,1 | 1,7 | 1,5 | 1,4 |
| | Silt (%) | 42,9 | 35,3 | 37,2 | 34,9 | 32,5 | 41,4 |
| | T.O.C. (%) | 0,97 | 0,97 | 1,11 | 0,94 | 0,88 | 0,90 |
| | N (%) | 0,15 | 0,16 | 0,26 | 0,14 | 0,15 | 0,13 |
| | DDs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 1,06 | 0,01 | 21,0 | 21,0 | 25,4 | 0,01 |
| | HCB ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,01 | 0,01 | 0,67 | 0,01 | 0,20 | 0,09 |
| | HCHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,01 | 0,01 | 1,49 | 0,01 | 0,85 | 0,01 |
| | PCBs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,42 | 0,01 | 2,30 | 0,01 | 0,01 | 0,41 |
| (6-8) | Argilla (%) | 54,2 | 6,7 | 59,7 | 4,5 | 67,0 | 55,0 |
| | Sabbia (%) | 9,8 | 1,1 | 3,9 | 1,0 | 3,8 | 3,9 |
| | Silt (%) | 36,0 | 32,2 | 36,4 | 33,9 | 29,2 | 41,1 |
| | T.O.C. (%) | 0,92 | 0,96 | 1,08 | 0,93 | 0,87 | 0,90 |
| | N (%) | 0,14 | 0,16 | 0,16 | 0,15 | 0,14 | 0,13 |
| | DDs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 1,70 | 0,96 | 0,40 | 11,7 | 0,01 | 1,10 |
| | HCB ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,54 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,60 | 0,01 |
| | HCHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,43 |
| | PCBs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,01 | 0,04 | 0,01 | 0,19 | 0,70 | 0,01 |
| (8-10) | Argilla (%) | 52,4 | 9,7 | 63,8 | 64,1 | 69,1 | 58,7 |
| | Sabbia (%) | 7,2 | 0,8 | 1,3 | 1,9 | 2,9 | 1,0 |
| | Silt (%) | 40,4 | 29,5 | 34,9 | 34,0 | 28,0 | 40,3 |
| | T.O.C. (%) | 0,92 | 0,89 | 1,05 | 0,92 | 0,82 | 0,92 |
| | N (%) | 0,18 | 0,19 | 0,15 | 0,13 | 0,14 | 0,15 |
| | DDs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 1,40 | 0,96 | 1,80 | 14,8 | 0,01 | 0,01 |
| | HCB ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,47 | 0,01 | 0,79 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| | HCHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,01 | 0,01 | 2,50 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| | PCBs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |

Tabella 1b - Risultati analitici dei parametri considerati per i diversi livelli di campionamento dei sedimenti.

| Liv. (cm) | Parametri analitici | A3 | A5 | A7 | A10 | A11 | A15 |
|-----------|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| (10-12) | Argilla (%) | 56,3 | 65,1 | n.d. | n.d. | 67,3 | 57,4 |
| | Sabbia (%) | 5,3 | 5,4 | n.d. | n.d. | 3,1 | 1,8 |
| | Silt (%) | 38,4 | 29,5 | n.d. | n.d. | 29,0 | 40,8 |
| | T.O.C. (%) | 0,91 | 0,82 | 1,05 | 0,93 | 0,93 | 1,01 |
| | N (%) | 0,14 | 0,18 | 0,15 | 0,18 | 0,20 | 0,15 |
| | DDs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,42 | 0,21 | 7,40 | 37,0 | 0,77 | 1,41 |
| | HCB ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,58 | 0,01 | 0,27 | 1,00 | 0,01 | 0,01 |
| | HCHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 1,50 | 0,01 | 3,00 | 1,60 | 1,40 | 0,13 |
| | PCBs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,03 | 0,01 | 0,09 | 3,23 | 0,02 | 0,24 |
| (12-14) | Argilla (%) | 56,1 | 70,8 | n.d. | n.d. | 67,3 | 52,5 |
| | Sabbia (%) | 7,6 | 1,5 | n.d. | n.d. | 2,7 | 0,6 |
| | Silt (%) | 36,3 | 27,7 | n.d. | n.d. | 30,0 | 46,9 |
| | T.O.C. (%) | 0,92 | 1,03 | 1,02 | 0,89 | 0,77 | 0,88 |
| | N (%) | 0,15 | 0,19 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 |
| | DDs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 2,06 | 0,80 | 1,20 | 6,00 | 1,47 | 0,01 |
| | HCB ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,01 | 0,69 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,35 |
| | HCHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,48 | 0,01 |
| | PCBs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,53 | 0,12 | 0,01 | 0,03 | 0,03 | 0,44 |
| (14-16) | Argilla (%) | n.d. | 63,0 | n.d. | n.d. | 71,6 | 57,2 |
| | Sabbia (%) | n.d. | 1,7 | n.d. | n.d. | 1,1 | 0,5 |
| | Silt (%) | n.d. | 35,3 | n.d. | n.d. | 27,3 | 42,3 |
| | T.O.C. (%) | n.d. | 0,97 | n.d. | n.d. | 0,84 | 0,82 |
| | N (%) | n.d. | 0,16 | n.d. | n.d. | 0,18 | 0,12 |
| | DDs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,69 |
| | HCB ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,15 |
| | HCHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,61 |
| | PCBs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,17 |
| (16-18) | Argilla (%) | n.d. | 6,7 | n.d. | n.d. | 72,3 | n.d. |
| | Sabbia (%) | n.d. | 1,1 | n.d. | n.d. | 0,7 | n.d. |
| | Silt (%) | n.d. | 32,2 | n.d. | n.d. | 27,0 | n.d. |
| | T.O.C. (%) | n.d. | 0,96 | n.d. | n.d. | 0,76 | n.d. |
| | N (%) | n.d. | 0,16 | n.d. | n.d. | 0,17 | n.d. |
| | DDs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,01 | 0,96 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| | HCB ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| | HCHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,55 | 0,01 |
| | PCBs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,01 | 0,04 | 0,17 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| (18-20) | Argilla (%) | n.d. | 9,7 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| | Sabbia (%) | n.d. | 0,8 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| | Silt (%) | n.d. | 29,5 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| | T.O.C. (%) | n.d. | 0,89 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| | N (%) | n.d. | 0,19 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| | DDs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,01 | 0,96 | 0,01 | 0,01 | 8,40 | 0,01 |
| | HCB ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,48 | 0,01 |
| | HCHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| | PCBs ($\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.) | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |

n.d. = dato mancante

Correlazioni statistiche

I risultati del calcolo del coefficiente di correlazione di Pearson mostrano che le concentrazioni di HCHs e di HCB appaiono correlate con il TOC ($r = 0,47$; $p < 0,0001$ e $r = 0,304$; $p < 0,019$, rispettivamente), come evidenziato anche dall'applicazione della PCA (Fig. 2). Analogamente, risultano positivamente correlati i valori di TOC e di azoto organico ($r = 0,315$ $p < 0,015$).

Si evidenzia altresì una assenza di correlazione significativa fra dimensioni medie dei sedimenti e concentrazioni dei congeneri di PCB con l'unica eccezione della correlazione rilevata fra frazione sabbiosa ($> 63 \mu\text{m}$) e l'esaclorobifenile PCB 137.

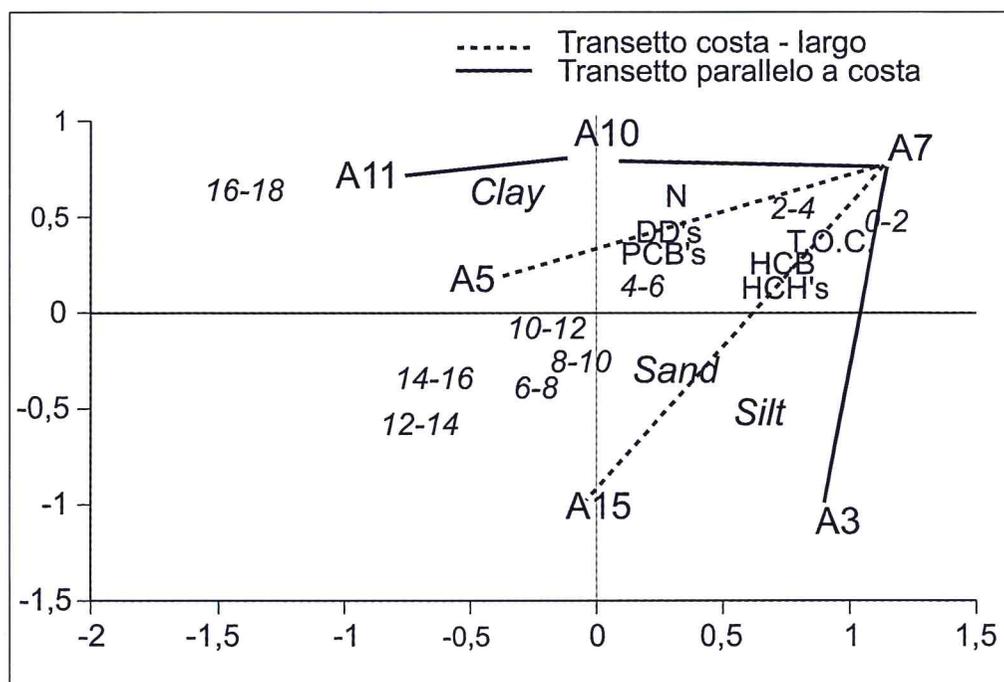


Figura 2 - Analisi fattoriale. Biplot del I e II fattore (variabilità spiegata 52,8%).

L'applicazione dell'analisi della varianza ad una via ha evidenziato la presenza di un significativo effetto "stazione di campionamento" ($p < 0,0001$) per tutte le variabili considerate ad eccezione degli HCHs e dei PCBs; in particolare, il risultato del test F di Fisher assume valori particolarmente elevati per le variabili TOC e silt ($F_{(6,37)} = 1120,2$ e $F_{(6,41)} = 1303,6$ rispettivamente) e per le variabili azoto organico e argilla ($F_{(6,41)} = 341,8$ e $F_{(6,41)} = 313,2$ rispettivamente).

Il test per confronti multipli di Newman Keuls evidenzia inoltre una significativa ($p < 0,05$) diminuzione della frazione argillosa lungo il transetto parallelo alla costa, nella direzione da nord a sud, ed una significativa ($p < 0,05$) diminuzione della frazione siltosa lungo il transetto costa-largo. La stessa comparazione mostra una significativa concentrazione di TOC, HCB e DDs rispettivamente nelle stazioni di campionamento più centrali, quali A7 ($p < 0,05$) ed A10 ($p < 0,05$).

Attraverso l'analisi discriminante è stato anche possibile definire quali, tra le variabili considerate, maggiormente discriminino i differenti punti di campionamento. I risultati mostrano che tutte le variabili considerate, ad eccezione di HCHs, PCBs e HCB, risultano essere altamente significative nel modello di discriminazione (Tab. 3; Figg. 3a e 3b) con la sola eccezione delle stazioni A5 ed A11, le quali rappresentano gli unici punti non bene discriminati.

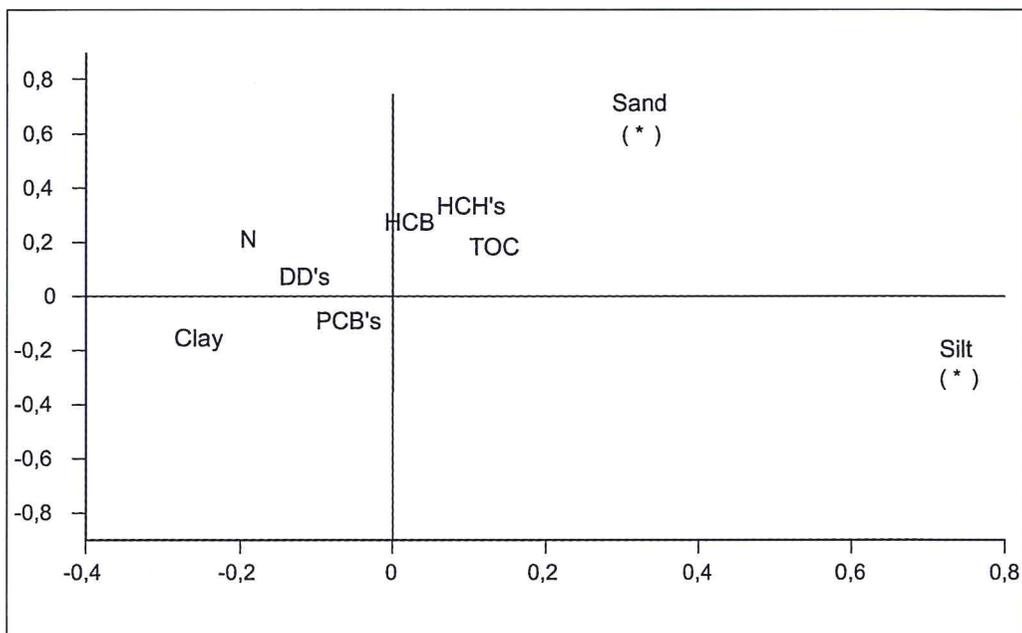


Figura 3a - Correlazioni comuni entro i gruppi tra variabili discriminanti e prima (asse X) e seconda (asse Y) funzione discriminante standardizzata. Variabili ordinate in base alla dimensione assoluta della correlazione entro la funzione (*) correlazione assoluta più grande tra ciascuna variabile e le funzioni discriminanti e variabili in neretto sono risultate significative nel modello al livello $p < 0,01$.

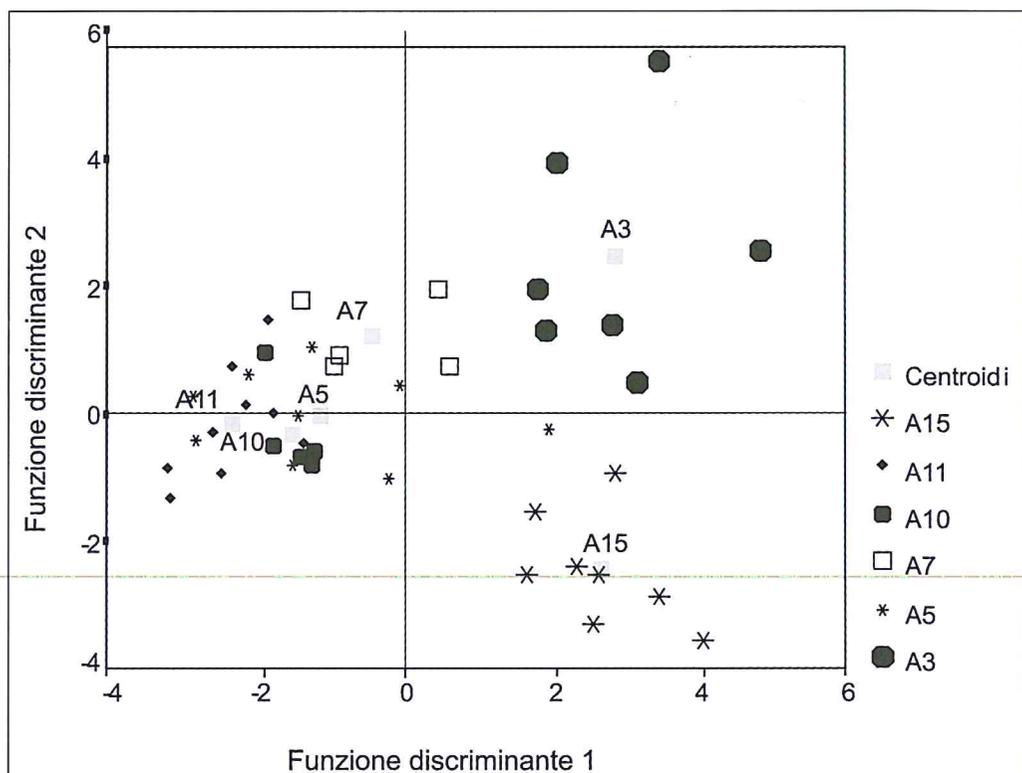


Figura 3b - Analisi discriminante. Rappresentazione delle prime due funzioni discriminanti canoniche.

Conclusioni

I livelli di concentrazione rilevati, misurati in peso secco di sedimento, sono indicativi di una diversificata contaminazione da POPs nell'area indagata.

In particolare, i livelli di PCBs rilevati nel range 0,02-2,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. (con il solo valore di 69 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s. nel livello superficiale della stazione A10) corrispondono a valori molto bassi se comparati a livelli riportati in sedimenti del Tirreno (Cicero et al., in stampa; Romanelli et al., 1999) e in aree mediterranee (UNEP, 1990; Pièrard, 1996).

Viceversa, per i pesticidi clorurati i range rilevati dimostrano una incidenza di contaminazione derivata dall'attività agricola abbastanza elevata (UNEP, 1990) anche se non recente: infatti il DDT risulta assente, mentre sono presenti i suoi prodotti di degradazione DDE e DDD. Il confronto fra i livelli di concentrazione relativi ai pesticidi e quelli relativi ai PCBs depongono, infine, per una minore incidenza dell'attività industriale rispetto a quella agricola nell'area di indagine.

Per quanto più spesso si osservino valori pari al limite di rilevabilità analitica lungo gli strati più profondi della carota, pur tuttavia è possibile osservare che, dal livello superficiale e fino al livello 18-20 cm, manca un limite verticale al di sotto del quale è possibile affermare che siano sempre assenti i composti in studio: è piuttosto possibile osservare invece una presenza disomogenea della concentrazione lungo tutta la carota; questo comportamento, è stato interpretato, in particolare per i PCBs, come conseguenza di una loro possibile movimentazione verticale nel sedimento (Brown, 1990). Ove si consideri, infine, che valori di concentrazione di POPs sono stati osservati fino ad un livello verticale del sedimento di 20 cm, è possibile supporre che tale strato non corrisponda ancora, almeno per la classe dei pesticidi clorurati, al periodo "preindustriale".

Per quanto attiene alle relazioni fra le variabili indagate, una correlazione significativa si osserva fra TOC e frazione siltosa, valori di HCB, di γ -HCH (lindano) e di azoto organico; il valore dell'azoto organico risulta correlato anche ai DDD. La correlazione fra TOC e frazione siltosa è coerente con quanto rilevato da Pièrard (1996); in accordo con lo stesso Autore sono anche i nostri risultati di non correlazione osservata fra concentrazione di PCBs e valore di TOC nel sedimento, nonostante si possa in generale parlare di affinità fra TOC e PCBs (Pièrard, 1996).

Non si evidenzia una correlazione significativa fra concentrazione di PCB e dimensioni medie dei sedimenti, con l'eccezione sopra riportata per il PCB 137. Questo risultato necessita di ulteriori approfondimenti essendo coerente con quanto da noi già evidenziato in sedimenti portuali (Cicero et al., 2001) ma in parziale disaccordo con i risultati presentati da altri Autori in aree di piattaforma (Canton e Grimalt, 1991; Pièrard et al., 1996). È stato osservato, quindi, come l'analisi statistica permetta di evidenziare l'esistenza, nell'area indagata, di una disomogeneità nella distribuzione dei parametri in esame e una diversa correlazione fra gli stessi. Tali evidenze portano a concludere come non sembra che la presenza e, quindi, la diffusione dei Policlorobifenili sia associata ad una specifica classe dimensionale del sedimento né sia correlata alla presenza di sostanza organica, verso la quale, tuttavia, tali composti mostrano una certa affinità. Viceversa, il sedimento più ricco in sostanza organica e in frazione siltosa appare correlato ad alcune molecole di pesticidi, quali HCB, lindano e DDD. Per tali composti, pertanto, può giocare un ruolo significativo nella dispersione ambientale, la percentuale di sostanza organica e di silt nel sedimento.

In conclusione, i risultati emersi dallo studio in questione rappresentano una implementazione di elementi conoscitivi relativi ai livelli di presenza di POPs in ambienti costieri, nonché relativi ai parametri che possono influenzare la distribuzione di questi composti nel comparto sedimento.

L'applicazione di opportune tecniche statistiche gioca un ruolo importante nel discriminare i pesi relativi delle singole variabili coinvolte nel destino ambientale di queste classi di composti, così come nella interpretazione dei risultati ottenuti e nella formulazione di un giudizio sulla qualità chimica dei sedimenti indagati.

Bibliografia

- Brown J.F. Jr e Wagner R.E. (1990) - *PCB movement, dechlorination, and detoxication in the Acushnet estuary*. Environmental Toxicology and Chemistry, 9: 1215-1233.
- Canton L. e Grimalt J.L. (1991) - *Distributions of river-transported halogenated biphenils and terphenyls in coastal environments*. Chemosphere, 3: 327-341.
- Cicero A.M., Gabellini M., Morlino R. e Veschetti E. (1998) - *Livelli di contaminanti organoalogenati in sedimenti del porto di Piombino da sottoporre ad escavo: aspetti di gestione ambientale*. Biologia Marina Mediterranea, vol 5: 780-784.
- Cicero A.M., Pietrantonio E., Romanelli G. e Di Muccio A. (2000) - *Comparison of Soxhlet, Shaking and Microwave Assisted Extraction Techniques for Determination of PCB Congeners in a Marine Sediment*. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 65: 307-313.
- Cicero A.M., Finoia M.G., Gabellini M. e Veschetti E. (2000) - *Concentration and distribution of persistent organic pollutants (POPs) in harbour dredging sediments: a pilot study using a statistical approach for a more efficient characterization and management*. Environmental Monitoring & Assessment, 64: 607-616.
- Cicero A.M., Mecozzi M., Morlino R., Pellegrini D. e Veschetti E. (2001) - *Distribution of chlorinated organic pollutants in harbour sediments of Livorno (Italy): a multivariate approach to evaluate dredging sediments*. Environmental Monitoring & Assessment 71: 297-316.
- Chiocci F.L., La Monica G.B and Ombrone scientific party. (1997) - *Present day sedimentary processes on central Tyrrhenian continental Shelf as the results of a 20 KYR environmental evolution*. Abstract Volume International Progress in Oceanography of the Mediterranean sea: 263-264.
- EU. 1998. Doc.ECB4/33/98; Rev.1.
- Laane R.W.P.M. (1992) - *Background concentrations of natural compounds in river, sea water, atmosphere and mussels*. Report DGW-92.033. October, 1992.
- Leoni L., Sartori F. e Niccolai I. (1995) - *Metalli pesanti nei sedimenti attuali della piattaforma costiera toscana*. Atti della Società Toscana di Scienze Naturali. Mem., Serie A, Suppl., vol. CII: 23-60.
- Nieuwenhuize J., Maas Y. E. e Middelburg M. (1994) - *Rapid analysis of organic carbon and nitrogen in particulate materials*. Mar. Chem. 45: 217-224.
- Ministero dell'Ambiente (1999) - *Politiche Ambientali in Italia: un anno di attività del ministero dell'Ambiente*.
- Klamer J.C., Hegeman W.J.M e Smedes F. (1990) - *Comparison of grain size correction procedures for organic micropollutants and heavy metals in marine sediments*. Hydrobiologia, 208: 213-220.
- Ortolani U. (2000) - *Sismostratigrafia dei depositi recenti di piattaforma dal Canale di Piombino al Monte Argentario*. Tesi di laurea inedita in Scienze Geologiche. Università degli Studi di Roma "La Sapienza".
- Piérard C., Budzinski H. e Garrigues P. (1996) - *Grain-size distribution of Polychlorobiphenyls in Coastal sediments*. Environ. Sci. Technology, 30: 2776-2783.
- Romanelli, G., Pietrantonio E. e Cicero A.M. (2000) - *Composti organoclorurati in sedimenti marini di piattaforma dell'Italia Centrale: dati relativi ad un'area al largo di Fiumicino*. Biol. Mar. Medit, 7: 925-928.
- Romano E., Gabellini M., Pellegrini D., Ausili A. e Mellara F. (1998) - *Metalli in tracce e contaminanti organici provenienti da differenti aree marine costiere in relazione alla movimentazione dei fondali*. Atti 12° Congresso A.I.O.L. Isola di Vulcano 18-21 Settembre 1996, Vol. II: 473-486.
- Romano E., Finoia M.G., Cicero A.M., Ausili A., Schiavetti A., Spaziani R. e Gabellini M. (2001) - *Caratterizzazione chimico-fisica di sedimenti marini in un settore della piattaforma continentale costiera (Mar Tirreno centrale)*. Sottoposto Studi Costieri.
- Salau J.S.I.; Tauler R., Bayona J. M. e Tolosa I. (1997) - *Input characterization of sedimentary organic contaminants and molecular markers in the northwestern Mediterranean sea by exploratory data analysis*. Environ. Sci. Technology, 31: 3482-3490.
- UNEP/FAO/WHO/IAEA (1990) - *Assessment of the State of Pollution of the Mediterranean Sea by Organohalogen Compounds*. Map Technical Reports Series n°39. Athens.

UNEP (1996) - *State of the Marine and Coastal Environment in the Mediterranean Region*. MAP Technical Reports Series n° 100. UNEP. Athens.

UNEP (2001) - *International Legally Binding Instrument for Implementing International Action on Certain Persistent Organic Pollutants*. Conference of Plenipotentiaries on the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Stockholm, 22-23 May 2001.

Manoscritto ricevuto il 28/7/2001, accettato il 23/1/2002.