

Qualità dei sedimenti di retroscogliera nelle Marche

Carlo Bisci^{1,2,3}, Gino Cantalamessa^{1,2,3}, Gian Marco Luna^{4,5}, Elena Manini^{4,5}, Emanuela Frapiccini^{4,5}, Federico Spagnoli^{1,2,4,5}, Mario Tramontana^{3,6}, Gianni Scalella⁷, Stefano Parlani⁷, Mauro Sinigaglia⁷, Giordano Forchielli⁷, Fabrizio Mazzoli⁷, Diego Magnoni⁷, Carmine Bellino⁷, Daniele Pernini⁷

¹ Università degli Studi di Camerino – Scuola di Scienze e Tecnologie
Sezione di Geologia, via Gentile III da Varano, 7 62032 Camerino

² GNRAC – Gruppo Nazionale per la Ricerca sull’Ambiente Marino, corso Europa, 26 16132 Genova

³ CoNISMa, Consorzio Nazionale Interuniversitario per le Scienze del Mare, piazzale Flaminio, 9 00196 Roma

⁴ CNR - IRBIM, largo Fiera della Pesca 60125 Ancona

⁵ CNR – ISMAR, largo Fiera della Pesca 60125 Ancona

⁶ Università degli Studi di Urbino Carlo Bo - Dipartimento di Scienze Pure e Applicate (DiSPeA)

Sezione di Geologia, via Cà’ Le Suore, 2/4 61029 Urbino

⁷ Regione Marche – Servizio Tutela, gestione e assetto del territorio

P.F. Tutela delle acque e difesa del suolo e della costa

Riassunto

Vengono illustrate le principali caratteristiche che determinano la qualità dei sedimenti marini di retroscogliera lungo la costiera marchigiana sulla base del confronto dei risultati delle analisi condotte dall’ARPA Marche sui campioni prelevati dal Servizio Tutela, Gestione e Assetto del Territorio della Regione Marche negli anni 2003 e 2016-17. In particolare, sono sinteticamente analizzate e commentate le seguenti caratteristiche:

- Composizione granulometrica
- Concentrazione di metalli;
- Tossicità biologica;
- Presenza di inquinanti organici;
- Contaminazione microbiologica;
- Presenza di sostanza organica.

La validità statistica dei risultati ottenuti risulta essere fortemente inficiata dal fatto che le analisi più recenti sono relative solo ad un sottoinsieme di quelle relative al campionamento del 2003; ulteriori problemi di interpretazione derivano, oltre che dall’eccessivo intervallo temporale tra le due campagne di prelievo, dalla non omogeneità dei tempi di campionamento (che potrebbero quindi rappresentare condizioni meteomarine e di dinamica dei litorali completamente differenti) e dall’incertezza sulla precisa coincidenza dei siti di prelievo.

Parole Chiave: Regione Marche, Adriatico centrale, qualità dei sedimenti di retroscogliera, granulometria, analisi chimiche, analisi biologiche

Abstract

The main features determining the quality of the sediments located at the back of breakwaters along the Marche coast are illustrated. The above considerations derive from the results of analyses carried out by the ARPA Marche on samples taken by the Service for the Territorial Protection, Management and Planning of the Marche Region in 2003 and 2016-17. Particularly, the following features are synthetically analysed and discussed:

- *Texture,*
- *Concentration of metals;*
- *Biological toxicity;*
- *Presence of organic pollutants;*
- *Microbiological pollution;*
- *Presence of organic matter.*

The statistical validity of the results is strongly affected by the reduced number of analyses carried out in 2017 with respect to the previous ones. Further problems derive, besides the excessively long timespan intercurrent between the two sampling campaigns, from the lack of homogeneity of the sampling periods (therefore potentially resulting in samples representing different conditions of meteo-marine features and littoral dynamics) and from the uncertainty on a precise coincidence of the sampling sites.

Keywords: Marche Region, Central Adriatic, quality of sediments located at the back of breackwaters, grain size, chemical analyses, biological analyses.

Introduzione

Viene di seguito illustrata la “Qualità dei sedimenti marini di retroscogliera”, così come definita dalla Regione Marche - Servizio Tutela, Gestione e Assetto del Territorio, P.F. Tutela delle acque e difesa del suolo e della costa. Il lavoro analizza e commenta i risultati delle analisi eseguite nel 2016-2017 dall'ARPAM su 28 dei 40 campioni raccolti dal P.F. Difesa del Suolo e della Costa della Regione Marche, confrontandole con quelle relative ai campioni corrispondenti tra i 67 analizzati, sempre dall'ARPAM, nel 2003 e già pubblicate nel Piano di Gestione Integrata della Zona Costiera (GIZC, 2003).

In merito alla distribuzione spaziale dei campioni presi in esame (Fig. 1), si rileva che mentre durante la prima fase, notevolmente innovativa per l'epoca, si era mantenuta una spaziatura media abbastanza adeguata a definire la variabilità delle situazioni presenti lungo la costa marchigiana alle spalle delle opere di protezione, per il 2017 si evidenzia, in diversi tratti, una carenza di dati che rende problematica ogni valutazione anche solo qualitativa dei trend evolutivi.

Questo è particolarmente evidente per la porzione nord del litorale marchigiano dove per l'intero tratto ricadente nel territorio provinciale di Pesaro e Urbino è stato analizzato un unico campione e per tutto il litorale a Nord del Conero solamente sei. Va inoltre segnalato fin da questa premessa che la discussione dei dati risente di disomogeneità e scarsa significatività statistica.

Quest'ultima deriva dal fatto che i campioni sottoposti alla nostra valutazione possono essere stati prelevati in momenti dell'anno differenti dal punto di vista del clima d'onda e della dinamica dei litorali e che non è del tutto certa neppure l'esatta coincidenza spaziale, soprattutto per quanto riguarda la profondità del fondale e la distanza dalla riva e dalle eventuali soglie tra le barriere, dei siti presi in considerazione durante le due campagne di prelievo, nonché dall'eccessivo intervallo di tempo intercorso tra i prelievi e dalla disponibilità di due sole serie di dati.

Per alcune analisi, i dati delle province di Fermo e Ascoli Piceno sono stati raggruppati in un'unica provincia, per conformità con i dati del 2003.

Analisi granulometrica

I sedimenti che costituiscono le spiagge marchigiane derivano quasi esclusivamente dagli apporti solidi fluviali più grossolani, rimodellati e trasportati lungo riva dalla dinamica del moto ondoso, la cui composizione mineralogico-petrografica riflette fedelmente quella delle rocce affioranti nei bacini idrografici da cui si originano.

L'entità e la tipologia del trasporto solido fluviale condizionano quindi fortemente non solo la composizione granulometrica e composizionale dei litorali, ma anche le loro tendenze morfoevolutive a breve e medio termine.

La distribuzione granulometrica dei sedimenti di una spiaggia, emersa e sommersa, costituisce un importantissimo elemento per valutare in modo abbastanza accurato l'energia del moto ondoso; pertanto, un suo costante monitoraggio sarebbe una fonte di informazione quanto mai rilevante ai fini di una corretta gestione dei litorali. Essa, inoltre, rappresenta la principale base di valutazione delle caratteristiche del materiale da usare per eventuali operazioni di ripascimento artificiale delle aree soggette a erosione. La composizione granulometrica di un sedimento, infine, è anche molto importante ai fini della caratterizzazione chimica, dato che le frazioni più fini favoriscono l'associazione con sostanze inquinanti come metalli, IPA e PCB.

Le dimensioni delle particelle di un sedimento costituiscono in pratica una serie continua di valori per cui, per definire numericamente le caratteristiche granulometriche di un campione, occorre fare riferimento a una scala standardizzata. Questa fissa l'ampiezza degli intervalli in cui suddividere l'insieme continuo delle dimensioni dei granuli e assegna a ogni intervallo, o classe granulometrica, una definizione. La scala più usata in Sedimentologia, cui fanno riferimento le analisi granulometriche eseguite, è la scala di Udden (1914),

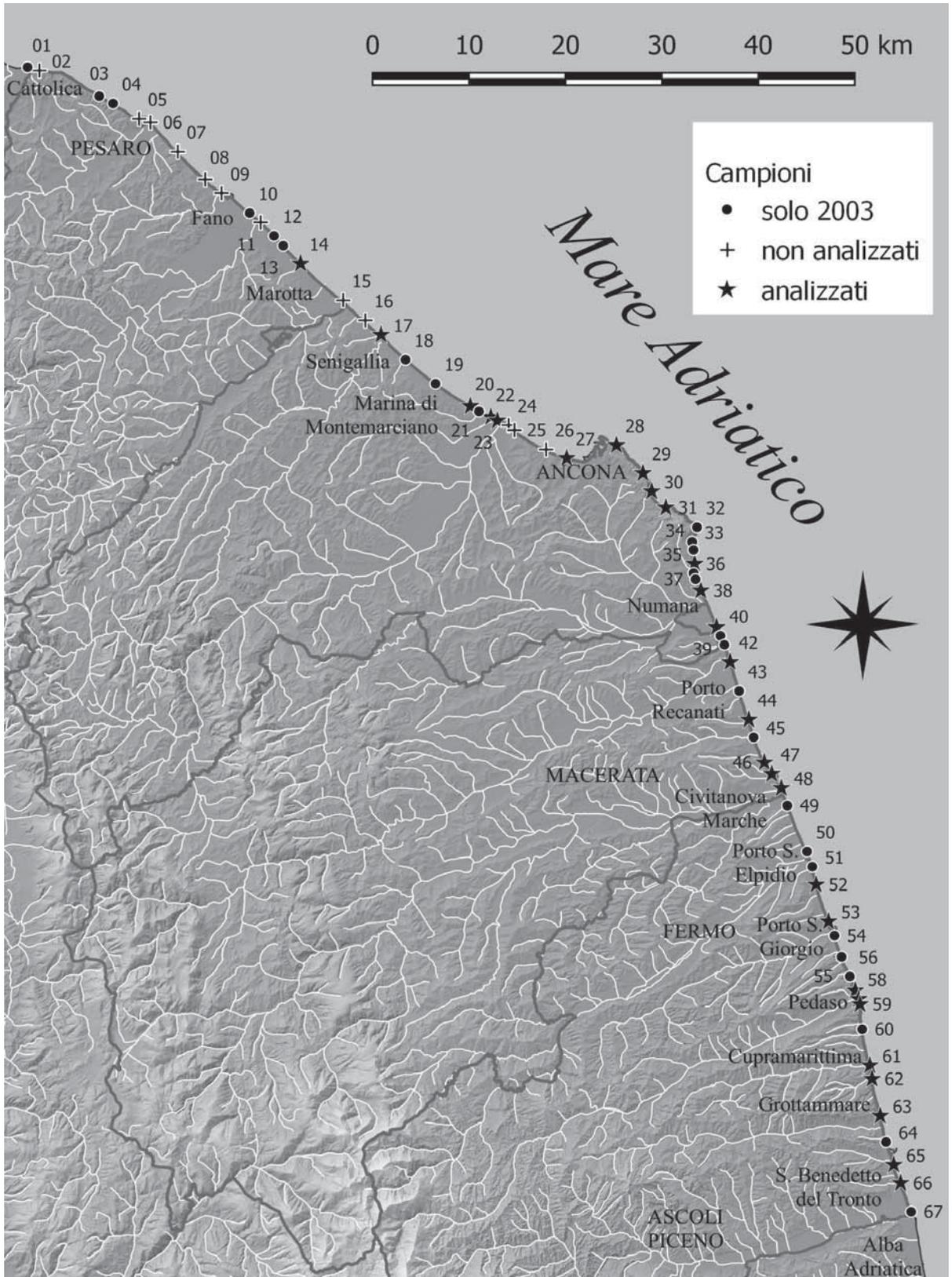


Figura 1. Ubicazione dei campioni prelevati durante le campagne del 2016 e del 2003.

completata da Wentworth (1922). Essa parte dalla dimensione di 1 mm e definisce le suddivisioni moltiplicando o dividendo per 2. Si ottiene così una scala in millimetri che stabilisce le diverse classi granulometriche. Secondo la scala di Udden-Wentworth, i limiti delle quattro classi fondamentali in cui è suddivisa la serie dei diametri sono i seguenti:

- Ghiaia > 2 mm
- 2 mm < Sabbia < 0,063 mm
- 0,063 mm < Limo (*Silt*) < 0,0039 mm
- Argilla < 0,0039 mm

Per rendere uguali gli intervalli di classe, nelle rappresentazioni grafiche delle analisi granulometriche i valori della scala granulometrica adottata vengono sostituiti dai rispettivi logaritmi; si possono così ottenere diagrammi semilogaritmici ove la lettura è molto facilitata. Per rendere ancora più immediata la lettura dei grafici e il trattamento statistico dei dati delle analisi granulometriche, Krumbein (1934) propose di utilizzare i logaritmi delle classi di Udden-Wentworth ma con il segno cambiato perché, il più delle volte, si opera con materiali di dimensioni inferiori a 2 mm: è nata così la scala ϕ (scala basata sui logaritmi in base 2, cambiati di segno, dei valori della scala di Udden-Wentworth).

In genere, la dimensione dei granuli costituenti i sedimenti sciolti per la frazione avente diametro superiore a un sedicesimo di millimetro (0,00625 mm, $\phi 4$) viene analizzata tramite setacciatura meccanica (a secco o umido). Per la parte più fine, invece, possono essere utilizzati tre diversi metodi: densimetro meccanico, sedigrafo e diffrattometro laser. I primi due, pur differendo completamente dal punto di vista delle attrezzature usate, sono basati sul medesimo principio, ovvero sul comportamento idrodinamico delle particelle, mentre i diffrattometri tendono piuttosto a misurare la sezione dei granuli.

Metodologie analitiche

Secondo i rapporti dell'ARPAM presi in esame, i campioni, trattati preventivamente con una soluzione di acqua ossigenata, sono stati analizzati dal punto di vista granulometrico tramite setacciatura meccanica usando vagli conformi alle norme ASTM D422 per la frazione grossolana e diffrazione laser ISO 13320-1 per la porzione più fine.

I sedimenti analizzati nel 2003 sono stati suddivisi semplicemente in ghiaie, sabbie e peliti, mentre quelli relativi ai campionamenti più recenti sono stati più correttamente classificati come segue:

- Ghiaia > 2 mm
- Sabbia molto grossolana > 1 mm
- Sabbia grossolana > 0.5 mm
- Sabbia media > 0.25 mm
- Sabbia fine > 0.125 mm
- Sabbia finissima > 0.0625 mm
- Silt > 0.0039 mm
- Argilla < 0.0039 mm

Per consentire una corretta comparazione, anche i dati granulometrici più recenti, fornitici tramite tabella numerica riassuntiva, sono stati analizzati e discussi riportandoli alle stesse tre classi dimensionali usate in precedenza. Ai fini del confronto tra i risultati analitici delle due campionature, sono quindi stati elaborati gli istogrammi che illustrano le percentuali delle tre principali classi dimensionali (ghiaie, sabbie e peliti).

Risultati

Nella figura 2 sono riportati gli istogrammi che rappresentano le composizioni granulometriche relative ai campioni del 2003 e del 2016-2017, suddivisi per province (con le province di Fermo e di Ascoli Piceno accorpate per omogeneità con i dati precedenti).

Nella provincia di Pesaro e Urbino, le analisi più recenti riguardano solo uno dei quindici siti caratterizzati nel 2003, il numero 14 (prelevato a Fano, a SE della foce del fiume Metauro). Qui in passato, oltre alle sabbie, era presente una minima percentuale di peliti (2,29%), che non è stata rilevata nelle analisi recenti.

Nella provincia di Ancona nel 2016-2017 sono stati analizzati i campioni relativi a solo dieci dei ventidue siti studiati nel 2003. La composizione recente è quasi ovunque (tranne che nei campioni 22 e 27) esclusivamente sabbiosa, mentre nei precedenti campioni anche in questa zona era localmente presente una pur bassa percentuale

di peliti. Si rileva quindi una diminuzione della componente pelitica che, comunque, non può essere assunta come indicativa di alcun trend evolutivo in quanto le campionature sono troppo scarse e lontane nel tempo.

Nella provincia di Macerata, si è passati dagli undici campioni del 2003 ai sette analizzati di recente; nel complesso, si rileva una tendenza abbastanza generalizzata alla riduzione della granulometria. Infatti, il campione 38 che nel 2003 mostrava circa il 20% di ghiaie e assenza di pelite, attualmente non mostra ghiaia mentre la pelite arriva a circa il 10%. Analogo incremento della frazione fine interessa gli altri campioni prelevati in corrispondenza della porzione meridionale della provincia.

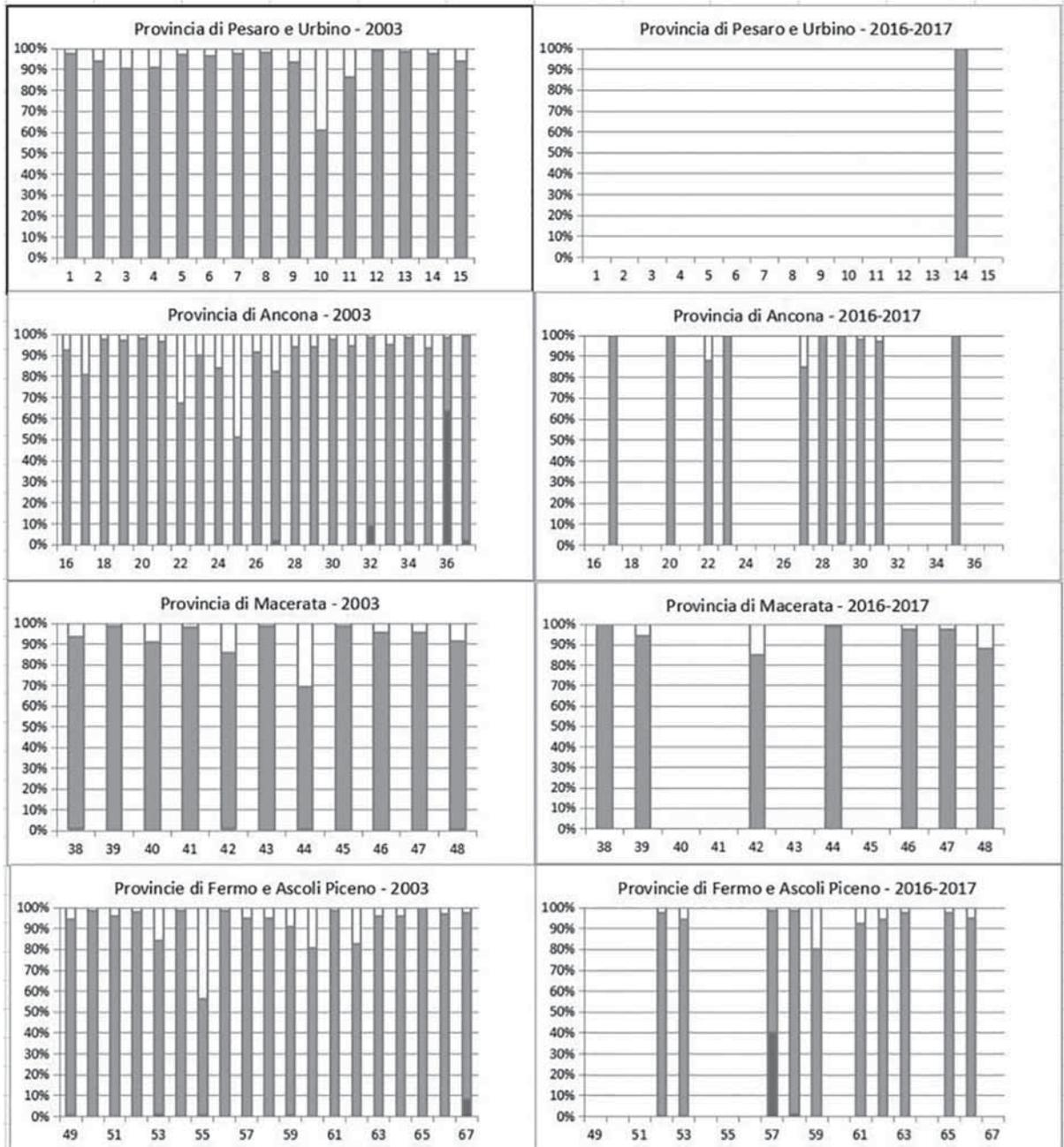


Figura 2. Caratterizzazione granulometrica dei campioni, suddivisi per province. Nella colonna a sinistra sono riportati i risultati relativi al 2003, in quella di destra quelli ottenuti nel 2016-2017. In grigio scuro sono indicate le ghiaie, in grigio più chiaro le sabbie e in bianco le peliti.

Nella provincia Picena (Fermo e Ascoli Piceno), infine, nel 2016-2017 sono stati analizzati dieci campioni dei diciannove precedenti; questi complessivamente mostrano caratteristiche simili a quelle rilevate per la precedente provincia, anche se nel campione 57 (presso la foce dl F. Aso) compare una forte percentuale (circa 40%) di ghiaia che, considerata la vicinanza alla foce, potrebbe essere legata a un evento di piena precedente di poco il prelievo. Nella Tabella 1 sono riportate le variazioni intervenute nell'intervallo di tempo considerato, presentate in modo grafico nella Figura 3. Tali variazioni rilevate tra i campioni analizzati nel 2003 e nel 2016-2017, prelevati all'incirca nelle stesse stazioni, potrebbero essere associate a diverse cause, anche indipendenti dai trend evolutivi medi dei litorali studiati, quali fenomeni idrologici locali, piccole differenze dell'ubicazione della stazione, variazione del momento meteo-climatico di campionamento, apporto temporaneo locale di corsi d'acqua prosimali ecc. Anche se certamente indicative relativamente alla situazione presente al momento del prelievo, non

N	Variazione		
	Ghiaie	Sabbie	Peliti
14	0	2,29	-2,29
17	0	19,18	-19,18
20	0	1,99	-1,99
22	0	20,28	-20,28
23	0	9,82	-9,82
27	-1,94	4,34	-2,4
28	0	5,89	-5,89
29	1,2	4,79	-5,99
30	0	0,19	-0,19
31	0	2,79	-2,79
35	0	6,53	-6,53
38	-21,58	22,59	-1,01
39	-0,39	-4,95	5,34
42	-0,28	-8,53	8,81
44	-1,49	1,73	-0,24
46	0,2	-1,85	1,65
47	-0,18	-2,62	2,8
48	-0,18	-8,34	8,52
52	0,1	-0,59	0,49
53	-0,98	11,18	-10,2
57	40,3	-36,97	-3,33
58	1,3	2,15	-3,45
59	-0,65	-10,06	10,71
61	0	-5,97	5,97
62	0	11,8	-11,8
63	0	1,35	-1,35
65	0	-2,6	2,6
66	0	-2,2	2,2

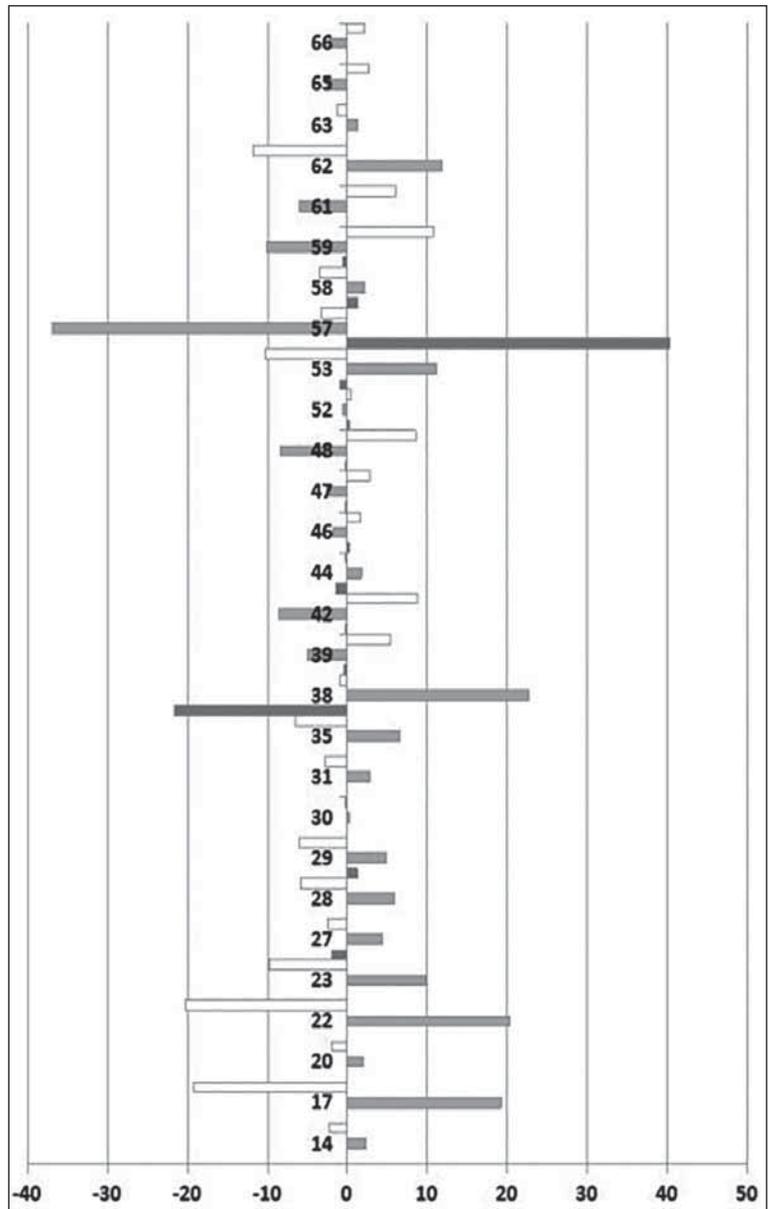


Tabella 1. Variazioni granulometriche percentuali intercorse tra il 2003 e il 2017.

Figura 3. Variazioni granulometriche intercorse nell'intervallo 2003-2017 nei siti presi in esame. Le peliti sono rappresentate in bianco, le sabbie in grigio chiaro e le ghiaie in grigio scuro

sono quindi da ritenersi indicative di trend temporali che sarebbero valutabili solo attraverso monitoraggi continui, a cadenza possibilmente annuale, che auspichiamo che la Regione Marche intenda condurre in futuro.

Metalli

Il comportamento dei metalli nei sedimenti marini marchigiani costieri è stato brevemente illustrato nel 2003 nel rapporto redatto dall'ARPA Marche (AA.VV., 2003).

Da un punto di vista generale, gli elementi metallici possono essere immessi nell'ambiente marino costiero mediante input fluviali, attività antropica e/o processi atmosferici (Spagnoli, 1994, Spagnoli *et al.*, 2014). In ambiente marino, alcuni elementi metallici hanno un comportamento relativamente conservativo: di conseguenza, le loro modalità di trasporto sono conosciute e dipendono prevalentemente dai movimenti delle masse d'acqua e del solido sospeso o trascinato sul fondo. Altri elementi metallici hanno invece un comportamento reattivo e un'elevata affinità con le particelle a granulometria fine (Salomons e Forstner, 1984), da ciò deriva che i movimenti di queste sostanze, la loro rimozione dall'ambiente acquatico e il loro accumulo nei sedimenti che occorrono nell'ambiente marino, sono prevalentemente dovuti ai processi sedimentari e ai processi di scambio tra la fase solida e liquida.

Le modalità di associazione degli elementi metallici con il particolato possono avvenire in diverse forme (Salomons e Forstner, 1984; Olsen *et al.*, 1982):

- 1) assorbimento fisico;
- 2) assorbimento chimico e assorbimento per scambio ionico;
- 3) co-precipitazione con rivestimenti di ossidi e idrossidi di ferro e manganese o con altri minerali autigeni;
- 4) flocculazione di colloidali organici e inorganici che si formano durante il mescolamento acqua dolce - acqua salata;
- 5) incorporazione in organismi e in aggregati fecali;
- 6) incorporazione nella struttura cristallina dei minerali.

L'assorbimento fisico sulla superficie esterna delle particelle è basato sulle forze di Van Der Waals, mentre l'assorbimento chimico è caratterizzato dalla formazione di associazioni chimiche tra ioni e molecole della soluzione e la superficie delle particelle. L'assorbimento per scambio ionico è un processo nel quale gli ioni - con carica positiva o negativa, che compensano le cariche libere nei reticoli cristallini - sono scambiati con altri ioni presenti in soluzione. Le sostanze solide maggiormente interessate alle interazioni solido-liquido sono gli ossidi di ferro, gli idrossidi di alluminio, i minerali argillosi e la sostanza organica (Salomons e Forstner, 1984).

I processi di assorbimento dei metalli dipendono fortemente dal pH: l'assorbimento aumenta da ~0% a ~100% in un intervallo critico di 1 o 2 unità di pH (Bourg, 1987). Ciò significa che una piccola variazione di pH, come negli estuari o all'interfaccia acqua-sedimento, può causare un marcato aumento o diminuzione nella concentrazione dei metalli disciolti o legati alla fase solida. Il pH è probabilmente il fattore più importante anche rispetto all'assorbimento dei metalli su superfici organiche. Studi condotti da Nelson *et al.* (1981) confermano come la distribuzione di equilibrio tra substrati solidi costituiti da batteri e soluto dipenda, anche se in misura minore che su solidi inorganici, dal pH. In ambiente estuarino e nell'acqua di mare i cationi maggiori (Ca^{2+} e Mg^{2+}) sono coassorbiti con i metalli e competono con essi nei processi di assorbimento con l'aumentare della salinità (Millward e Moore, 1982). Anche le varie fasi sedimentarie possono competere fra loro rispetto all'assorbimento dei metalli. In esperimenti di laboratorio (Oakley *et al.*, 1981) i minerali argillosi si sono dimostrati i maggiori intrappolatori di metalli rispetto a idrossidi di ferro e manganese e agli acidi umici.

Una proporzionalità esiste tra la concentrazione dei metalli in soluzione e l'entità dell'assorbimento, dato che all'aumentare della concentrazione in soluzione aumenta anche la quantità di ione assorbito. La cinetica dell'assorbimento si svolge generalmente in due fasi: nella prima, della durata di circa un'ora, si ha un rapido e quasi completo assorbimento, nella seconda, della durata di giorni o mesi, si ha un assorbimento molto lento, connesso con la diffusione degli ioni all'interno dei substrati solidi (Salomons e Forstner, 1984).

La precipitazione di ferro e manganese sotto forma di ossidi più o meno idrati è particolarmente importante nella dinamica riguardante l'associazione tra particolato e metalli: infatti, in ambienti con bassi pH ed Eh, il ferro e il manganese bivalenti tendono a essere solubilizzati mentre ad alti valori di pH ed Eh le relative specie ossidate tendono a precipitare sotto forma di ossidi più o meno idrati (De Laune *et al.*, 1981). In queste reazioni di dissoluzione e precipitazione sono coinvolte grandi quantità di elementi in tracce. Inoltre, la precipitazione è favorita dalla presenza di siti catalizzatori come la superficie delle particelle solide, dei colloidali o di Fe - Mn - ossidi preesistenti; ciò fa sì che questi ossidi si trovino prevalentemente sotto forma

di rivestimenti del substrato solido (Veniale, 1987). Un particolare sito preferenziale per la deposizione degli ossidi di manganese è la superficie dei minerali carbonatici, dove è presente una microzona ad alto pH (Lee, 1975). I cambi nel pH ed Eh - che si hanno in particolare nelle zone estuarine, dove si ha una precipitazione al passaggio acqua dolce - salata (pH da ~6,5 a ~8), e all'interfaccia tra colonna d'acqua ossidata e sedimento anossico - provocano un continuo ciclo tra fase solubile e insolubile. Morris *et al.* (1982) hanno mostrato come il manganese ridotto e rilasciato dai sedimenti estuarini provochi un incremento della concentrazione nella colonna d'acqua; successivamente, il manganese viene di nuovo ossidato producendo elevate concentrazioni nel solido sospeso delle acque costiere. Le particelle solide possono a questo punto essere inglobate nel sedimento costiero o tornare nella zona estuarina dando luogo a un nuovo ciclo. Gli idrossidi di ferro e manganese inglobano - sia per assorbimento, sia per coprecipitazione - una gran quantità di metalli (Murray, 1975) e altre sostanze inquinanti che, in questo modo, seguono lo stesso ciclo del ferro e manganese.

La flocculazione consiste in un'aggregazione delle particelle colloidali sospese in particelle più grandi causata dalla maggior concentrazione di elettroliti. I colloidali sono delle particelle dotate di una carica, dalla quale dipende la maggior parte delle loro proprietà (Hunter, 1983), e di un'elevata superficie specifica; esse possono essere di origine sia organica, sia inorganica. Le sostanze colloidali di origine organica hanno un'elevata capacità di legarsi con i metalli esercitando così un considerevole controllo sul loro trasporto, mobilizzazione e accumulo (Reuter e Perdue, 1977). Tale capacità è dovuta alla loro composizione costituita per il 60 - 80% da acidi umici (il resto è costituito da polipeptidi, polisaccaridi, carboidrati e proteine, che sono molto degradabili) (Olsen *et al.*, 1982). Questi composti, rilasciando ioni H⁺, hanno la possibilità di interagire con cationi metallici formando dei complessi organometallici per assorbimento fisico, chimico e per scambio ionico (Reuter e Perdue, 1977). La carica dei colloidali inorganici dipende fortemente dal pH: a bassi valori prevalgono le cariche positive mentre a valori più alti prevalgono le negative. In acque naturali ciò si traduce in cariche prevalentemente positive per gli idrossidi di alluminio, e negative per minerali argillosi, feldspati e ossidi di manganese. Per bilanciare queste cariche, le particelle negative tendono ad assorbire i cationi metallici, e quindi ad avere una maggiore affinità. In acque dolci, le sostanze colloidali, avendo cariche dello stesso segno, tendono a mantenersi separate, mentre in ambiente estuarino il mescolamento di acque dolci con acque salate, e quindi la maggior concentrazione di ioni, riduce le forze repulsive tra i colloidali permettendone l'aggregazione e la flocculazione (Kranck, 1975). Con adeguate concentrazioni di particellato, la flocculazione della maggior parte dei colloidali avviene a salinità inferiori al 4‰ (Olsen *et al.*, 1982). Con il processo di flocculazione i metalli possono depositarsi oppure essere desorbiti per scambio ionico con i cationi dell'acqua di mare (Patel *et al.*, 1978). In altri casi è stato invece dimostrato che il rilascio di alcuni metalli - tra cui manganese, zinco, cadmio (Graham *et al.*, 1976) - è da attribuire a risospensione di sedimenti, decomposizione di sostanza organica e riduzione di idrossidi metallici.

La sostanza organica partecipa alla cattura dei metalli inquinanti in tre modi diversi (Hart, 1982):

- a) mediante organismi;
- b) mediante degradazione di materiali animali e vegetali e la condensazione di particelle a basso peso molecolare in particelle più grandi;
- c) mediante sostanza organica a basso peso molecolare ricoprente minerali argillosi o ossidi metallici.

L'associazione di metalli con gli organismi viventi è il risultato della diretta ingestione di particelle di sedimento, di complessi organici e di altri alimenti contaminati e dall'assorbimento passivo di acqua su tessuti, branchie, gusci e altre superfici esposte (Livingston, 1976). Gli ioni metallici sono fortemente assorbiti dalla sostanza organica particellata con un ordine preferenziale dato da Hg > Cu > Pb > Zn - Cd > Ni > Co (Forstner *et al.*, 1986). Generalmente la capacità di assorbimento della sostanza organica è considerata intermedia tra quella degli idrossidi di ferro e manganese e quella delle argille (Guy e Chakrabarti, 1976).

Il ruolo principale dei minerali argillosi, al di là delle diverse affinità dei singoli elementi metallici o altre sostanze inquinanti con i diversi tipi di minerale argilloso, è quello di agire come substrato fisico per il trasporto dei rivestimenti metallici e organici (Forstner e Wittman, 1983). Per ciò che riguarda i carbonati si può dire che essi hanno sia capacità assorbenti (Suess, 1973), sia di co-precipitazione (Pisingitore *et al.*, 1988) nei confronti di vari metalli. Tali fenomeni possono diventare particolarmente importanti quando i carbonati costituiscono una componente principale del sedimento, quando i metalli sono presenti in concentrazioni tali da saturare gli altri substrati disponibili oppure in caso di aumento del pH con conseguente precipitazione di carbonati.

Anche per i metalli si è fatto riferimento agli stessi insiemi di campioni già descritti nel paragrafo relativo alle analisi granulometriche (Fig. 1).

Metodiche analitiche

Secondo i rapporti analitici dell'ARPAM, i metalli sono stati analizzati con la metodica EPA 3051A 2007+UNI EN ISO 17294 - 2:206 (Al, Sb, As, Co, Be, Ni, Fe, Mn, Cu, Tl, Cd, Se, Pb, Cr, Zn, V) ed EPA 3051A 2007+EPA200:8 1994 (Hg).

Risultati

Nella tabella 2 sono indicati i valori delle concentrazioni di metalli nei sedimenti superficiali prelevati nel 2003 e nel 2016-17, nelle figure da 4 a 7, sono graficamente riportate le differenze. Per quanto riguarda gli effetti delle sostanze, si rimanda alla relazione ARPAM del 2003.

Tabella 2. Valori delle concentrazioni di metalli nei sedimenti superficiali prelevati nel 2003 e nel 2016-17.

N	Cromo		Nichel		Rame		Cadmio		Mercurio		Piombo		N	Cromo		Nichel		Rame		Cadmio		Mercurio		Piombo	
	2003	2017	2003	2017	2003	2017	2003	2017	2003	2017	2003	2017		2003	2017	2003	2017	2003	2017	2003	2017	2003	2017	2003	2017
1	9,87		9,39		3,44		0,132		0,062		3,26		34	2,54		4,72		2,34		0,135		0,03		1,71	
2	10,69		10,73		3,65		0,109		0,046		3,54		35	6,74	11,4	4,36	6,9	3,55	3,2	0,073	0,12	0,077	0,06	3,17	3,5
3	6,46		9,35		5,59		0,104		0,045		4,23		36	5,98		3,16		2,68		0,075		0,039		3,07	
4	6,42		12,97		5,48		0,092		0,031		21,59		37	3,51		3,49		1,99		0,076		0,04		2,35	
5	9,77		11,6		12,07		0,106		0,049		7,42		38	3,78	10,2	3,11	7,3	2,16	2,8	0,086	0,08	0,024	0,05	3,18	3,6
6	7,39		12,65		6,39		0,162		0,041		17,42		39	4,31	13,8	3,67	8,9	1,8	3,2	0,029	0,1	0,033	0,03	2,89	4,2
7	10,33		8,49		11,83		0,068		0,044		3,86		40	5,23		4,21		2,4		0,043		0,033		2,53	
8	10,99		8,1		9,3		0,104		0,041		3,85		41	5,2		4,55		2,48		0,048		0,042		2,76	
9	6,95		7,41		6,34		0,107		0,217		3,51		42	6,96	21	5,98	10,9	2,83	5	0,049	0,112	0,03	0	3,9	5,1
10	9,26		9,71		3,75		0,093		0,06		2,92		43	3,67		2,93		1,63		0,03		0,036		1,35	
11	7,24		6,61		2,42		0,047		0,053		2,3		44	4,5	7	3,47	4,6	1,63	2,6	0,037	0,121	0,086	0,04	1,08	3,1
12	6,79		6,21		2,48		0,058		0,053		2,53		45	4,62		3,47		2,25		0,042		0,118		0,92	
13	8,32		7,53		2,63		0,069		0,106		2,41		46	6,67	17	6,36	6,3	2,64	3,4	0,018	0,094	0,026	0,07	2,02	10,4
14	8,69	61,5	8,06	12,1	2,43	3,2	0,086	0,13	0,048	0,13	2,4	4,7	47	7,33	8	6,92	5	1,56	5,9	0,048	0,079	0,093	0,06	3,95	3,5
15	10,34		8,97		2,87		0,067		0,038		2,54		48	6,89	23	5,29	10,4	1,39	5,8	0,065	0,104	0,02	0,04	5,76	4,4
16	12,75		14,03		4,53		0,045		0,051		4,08		49	7,09		7,23		1,97		0,066		0,119		2,62	
17	11,68	15,8	11,74	15,2	4,59	5,6	0,068	0,13	0,049	0,12	4,16	5,2	50	6,25		4,76		1,32		0,058		0,025		1,49	
18	11,63		11,83		6,95		0,058		0,13		3,78		51	6,81		5,97		2,07		0,062		0,024		2,03	
19	6,59		7,08		2,06		0,02		0,054		2,41		52	7,76	16	6,09	5,3	1,69	3,9	0,058	0,118	0,085	0,1	2,19	3
20	6,35	32,6	6,41	9,9	1,88	2,8	0,027	0,11	0,043	0,05	2,68	4,2	53	7,52	10	12,74	5,6	2,61	4,9	0,08	0,084	0,029	0,24	3,58	0
21	6,34		4,83		2,41		0,062		0,044		2,35		54	7,59		4,55		1,55		0,057		0,016		2,29	
22	8,78	23,7	8,28	17,4	3,25	7,4	0,026	0,11	0,085	0,07	2,88	7,2	55	8,84		7,21		2,6		0,039		0,024		3,94	
23	10,97	7,7	12,06	6,6	3,92	3	0,028	0,12	0,061	0,04	4,51	3	56	5,44		4,19		1,83		0,04		0,019		2,53	
24	14,83		13,47		4,15		0,086		0,036		4,34		57	5,84	6	4,59	4,4	2,48	4,3	0,045	0,052	0,029	0,14	1,9	0
25	22,4		25,57		10,96		0,052		0,093		8,09		58	11,31	6	9,62	3,5	4,66	3,5	0,093	0,152	0,027	0,17	3,52	0
26	19,33		10,96		3,53		0,071		0,036		3,29		59	6,94	27	6,97	14,6	2,78	7,9	0,061	0,123	0,021	0,1	3,9	6,4
27	20,83	34,1	24,68	21,4	12,74	10,8	0,061	0,13	0,14	0,09	7,99	8,7	60	6,6		4,29		2,89		0,042		0,018		1,79	
28	7,22	15,1	6,78	11,8	15,24	11,5	0,088	0,11	0,13	0,22	22,1	11,8	61	5,47	14	3,88	5,6	1,53	3,9	0,056	0,096	0,009	0,07	1,71	3,8
29	8,6	12	15,97	11,1	7,84	12,8	0,115	0,141	0,08	0,07	4,58	5,6	62	7,79	15	7,21	7,1	5,02	14,8	0,058	0,1	0,022	0,05	2,85	0
30	5,77	7	5,69	6,6	3,63	4,4	0,112	0,128	0,065	0,25	3,33	3,9	63	5,79	9	4,26	6,1	1,66	2,5	0,047	0,099	0,005	0,17	1,75	3
31	8,11	8,5	9,06	8	5,85	4,7	0,104	0,2	0,069	0,09	4,99	3,8	64	5,66		4,2		2,08		0,056		0,016		1,76	
32	1,35		1,87		1,61		0,154		0,036		1,25		65	7,31	10	5,6	6,7	2,13	5,3	0,067	0,097	0,015	0,12	2,34	0
33	4,27		5		3,76		0,128		0,054		2,8		66	7,53	9	6,13	5,9	2,88	4	0,03	0,094	0,012	0,08	2,25	0
													67	4,95		4,07		1,82		0,042		0,006		2,75	

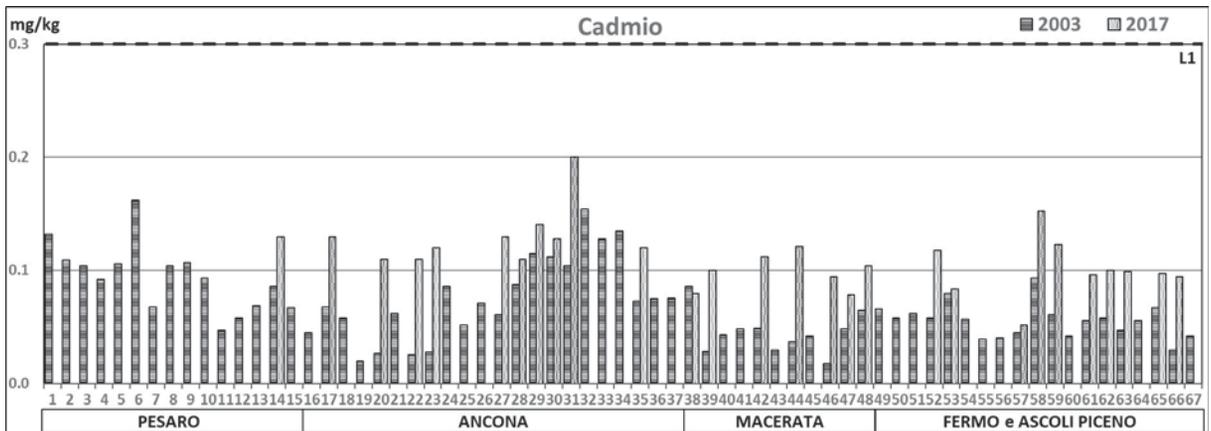


Figura 4. Contenuto di Cadmio nei campioni prelevati nel 2003 e nel 2016-17. La linea tratteggiata rappresenta il limite della tabella L1 del D.M. 173/16.

Il **Cadmio (Cd)** è utilizzato soprattutto per la produzione di batterie e, subordinatamente, per pigmenti, rivestimenti e stabilizzanti per materie plastiche e concimi fosfatici. La sua concentrazione nei sedimenti campionati rimane molto bassa, tanto durante i campionamenti del 2003, quanto durante quelli più recenti (Fig. 4). Nel 2017 il Cd raggiunge il massimo nella stazione 31 (0.200 mg/Kg) e il minimo nella stazione 57 (0.052 mg/Kg) con una media di 0.112 mg/Kg. Nella provincia di Pesaro e Urbino, l'unico campione disponibile è in linea con il valore precedente mentre nella provincia di Ancona i valori sono tendenzialmente in crescita rispetto al 2003, in particolare nella parte Nord (campioni da 16 a 30); nelle provincie più meridionali, infine, i valori tendono generalmente a crescere. Nel complesso, si rileva quindi per tutto il litorale marchigiano un generale, anche se debole, incremento della concentrazione di Cadmio, che comunque rimane sempre sostanzialmente inferiore ai limiti di legge (tabella L1 del D.M. 173/16). Da un punto di vista medio i valori di Cd del 2017 sono maggiori del 62.3 % rispetto al 2003.

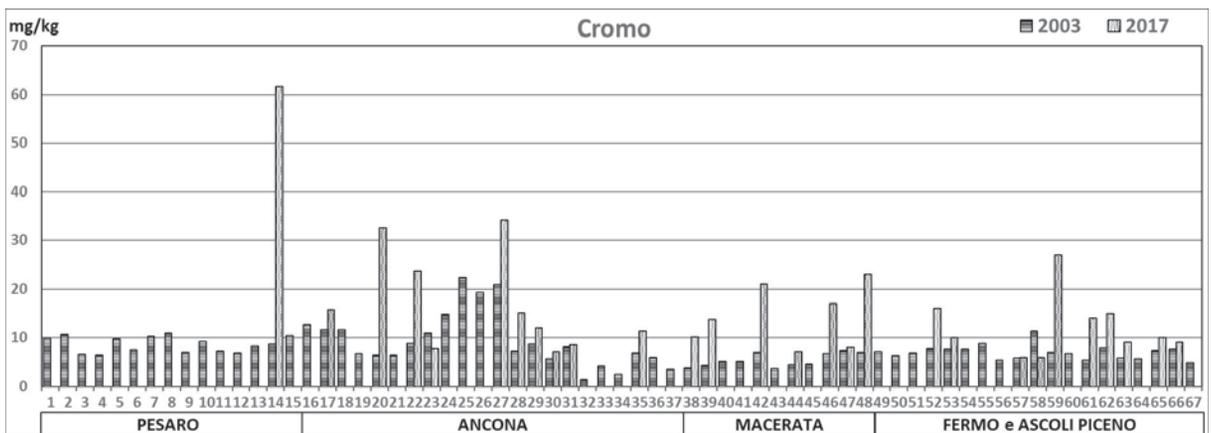


Figura 5. Contenuto di Cromo nei campioni prelevati nel 2003 e nel 2016-17.

Il **Cromo (Cr)** è usato soprattutto in metallurgia, nonché per smalti e vernici, conciatura, gomme, ceramiche e fungicidi. Nel 2017 il Cr raggiunge il massimo nella stazione 14 (61.5 mg/Kg) e il minimo nella stazione 58 (6 mg/Kg) con una media di 16.121 mg/Kg (Fig. 5). Lungo il litorale in esame si rileva un suo generalizzato incremento rispetto al 2013, che risulta particolarmente preoccupante in corrispondenza del campione 14, ove si supera il limite di Legge di cui alla tabella L1 (D.M. 173/16) raggiungendo un valore di 61.5 mg/kg. Da un punto di vista medio i valori di Cr del 2017 sono maggiori del 104.7 % rispetto al 2003.

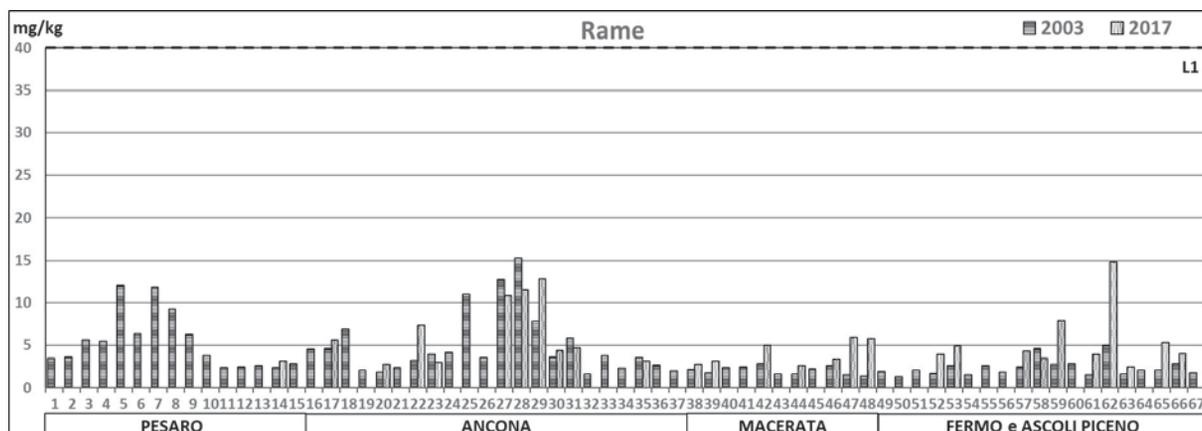


Figura 6. Contenuto di Rame nei campioni prelevati nel 2003 e nel 2016-17. La linea tratteggiata rappresenta il limite della tabella L1 del D.M. 173/16.

Il **Rame (Cu)** viene usato nella produzione di leghe, come conduttore elettrico, nella fabbricazione di tubi e oggetti, nonché nell'industria chimica. Nel 2017 il Cu raggiunge il massimo nella stazione 62 (14.8 mg/Kg) e il minimo nella stazione 63 (2.5 mg/Kg) con una media di 5.468 mg/Kg. La sua concentrazione è sempre abbondantemente sotto i limiti della tabella L1 (40 mg/kg) (D.M. 173/16), riscontrando, tanto nel 2003 quanto nel 2017, un incremento nella zona di Ancona ed evidenziando localmente nel 2017 un leggero aumento lungo il litorale piceno, in particolare in prossimità dell'abitato di Cupramarittima (campione 62) (Fig. 6). Da un punto di vista medio i valori di Cu del 2017 sono maggiori del 41.7 % rispetto al 2003.

Il **Mercurio (Hg)**, molto persistente in natura, è usato soprattutto per produrre antiparassitari, fungicidi, anti-settici e pigmenti, anche se in passato aveva usi più vasti di cui si può ancora risentire. Nel 2017 il Hg raggiunge il massimo nella stazione 30 (0.25 mg/Kg) e il minimo nella stazione 57 (ILD) con una media di 0.10 mg/Kg. Nell'area, i valori sono sempre inferiori ai valori della tabella L1 (D.M. 173/16), anche se nell'unico campione analizzato per la provincia di Pesaro e Urbino si osserva un incremento di circa il doppio e altri aumenti consistenti alla foce del F. Misa, nella zona di Ancona e in diversi settori meridionali del litorale piceno (Fig. 7). Da un punto di vista medio i valori di Hg del 2017, escludendo i valori ILD, sono maggiori del 96.3 % rispetto al 2003.

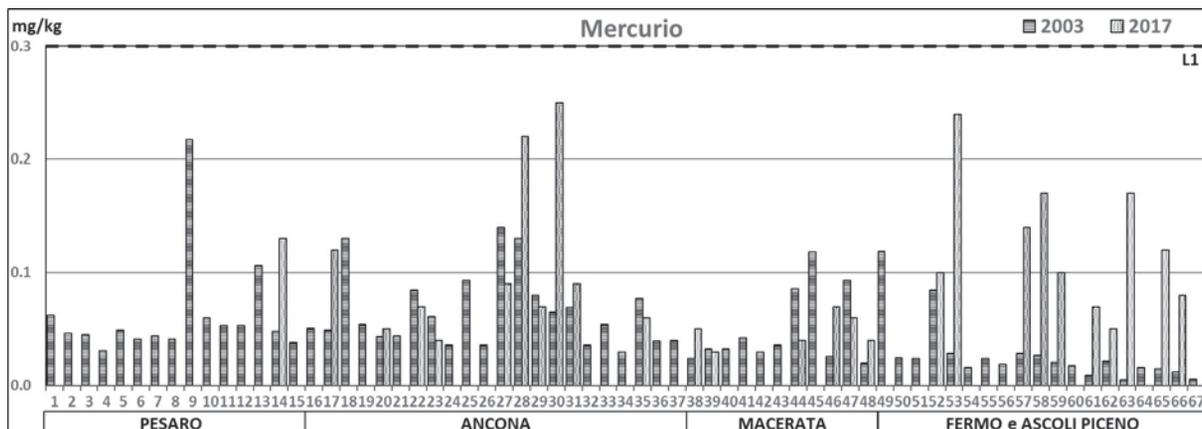


Figura 7. Contenuto di Mercurio nei campioni prelevati nel 2003 e nel 2016-17. La linea tratteggiata rappresenta il limite della tabella L1 del D.M. 173/16.

Il **Nichel (Ni)** è utilizzato soprattutto in metallurgia e per la fabbricazione di batterie e monete. Nel 2017 il Ni raggiunge il massimo nella stazione 27 (21.4 mg/Kg) e il minimo nella stazione 61 (3,5 mg/Kg) con una media di 8.76 mg/Kg. La distribuzione spaziale del Ni e i suoi trend ricalcano abbastanza fedelmente quelli

indicati per il Cromo, confermando valori più elevati nell'anconetano e deboli incrementi nei campioni 14, 32 e 59, pur essendo sempre sotto i valori limite (tabella L1 del D.M. 173/16) (Fig. 8). Da un punto di vista medio i valori di Ni del 2017 sono maggiori del 14.5 % rispetto al 2003.

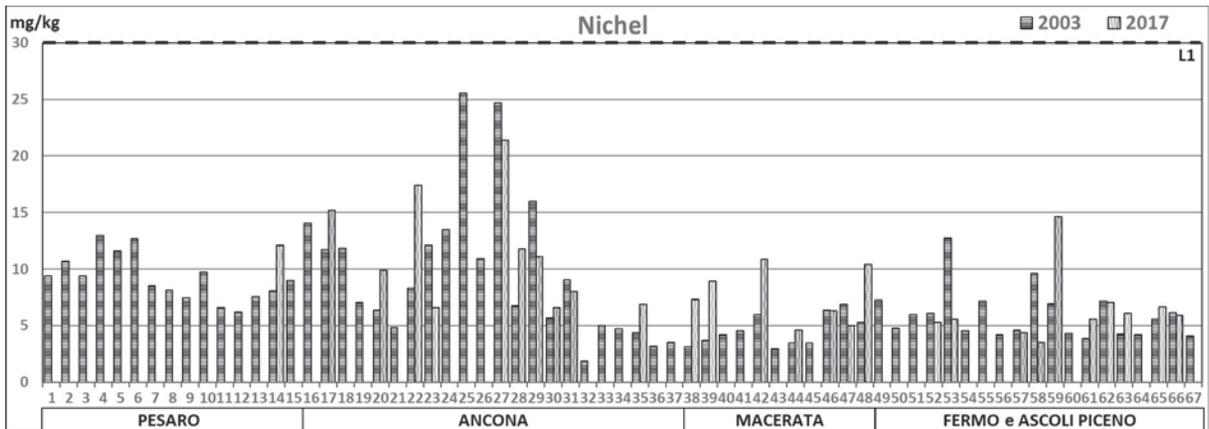


Figura 8. Contenuto di Nichel nei campioni prelevati nel 2003 e nel 2016-17. La linea tratteggiata rappresenta il limite della tabella L1 del D.M. 173/16.

Il **Piombo (Pb)** è usato principalmente per leghe, accumulatori e pigmenti. Nel 2017 il Pb raggiunge il massimo nella stazione 31 (11.8 mg/Kg) e il minimo in diverse stazioni del litorale Sud (stazioni 57, 58, 62, 65, 66 = ILD) con una media di 5.095 mg/Kg. Nella zona rimane sempre entro i limiti di Legge (tabella L1 del D.M. 173/16) confermando in linea di massima i valori del 2003, con concentrazioni un po' più elevate nella zona di Ancona e un solo valore in marcato aumento per il campione 46 (Fig. 9). Da un punto di vista medio i valori di Pb del 2017, escludendo i valori ILD, sono maggiori del 30.7 % rispetto al 2003.

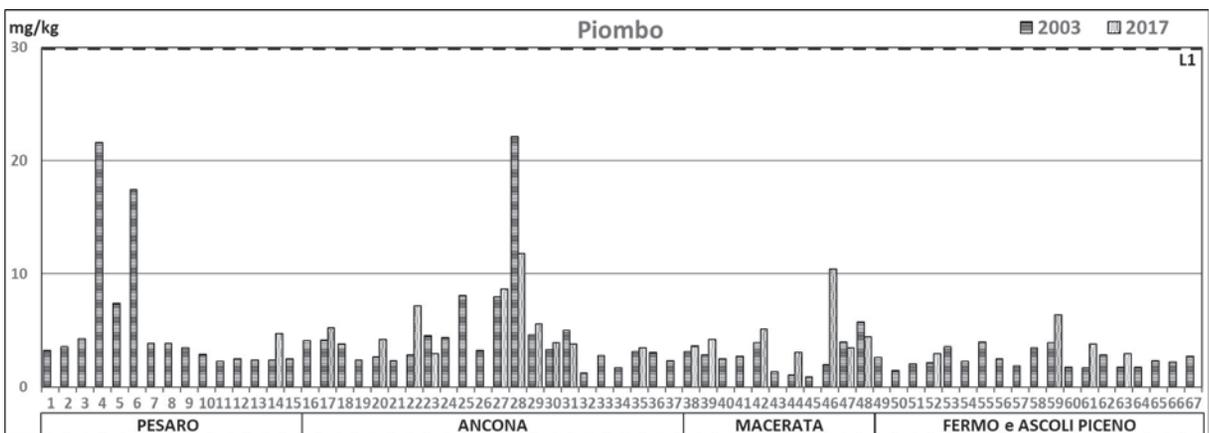


Figura 9. Contenuto di Piombo Contenuto di Cadmio nei campioni prelevati nel 2003 e nel 2016-17. La linea tratteggiata rappresenta il limite della tabella L1 del D.M. 173/16.

Nella Tabella 3 sono indicate le differenze tra i valori delle concentrazioni dei metalli nei sedimenti costieri prelevati durante entrambe le campagne di raccolta.

Sulla base di confronti effettuati tra le due serie di analisi, emerge una costante seppur disomogenea crescita nelle concentrazioni di tutti gli elementi monitorati. Ferma restando la scarsità e non significatività della distribuzione spaziale dei campioni, questo incremento è comunque preoccupante e porta a rafforzare la considerazione relativa alla stringente necessità di sistematici e continui interventi di monitoraggio della qualità delle acque e dei sedimenti costieri, in particolare, per capire le variazioni spazio-temporali e quindi risalire alle possibili fonti di immissione. Essa, inoltre, potrebbe prefigurare che tale variazione possa dipendere dalle sempre crescenti quantità di inquinanti immessi nel sistema.

Tabella 3. Variazioni delle concentrazioni di metalli tra il 2016-17 e il 2003.

N	C	Cr	Ni	Cu	Cd	Hg	Pb
14	0,04	52,81	4,04	0,77	0,04	0,08	2,3
17	-0,06	4,12	3,46	1,01	0,06	0,07	1,04
20	0,11	26,25	3,49	0,92	0,08	0,01	1,52
22	0,03	14,92	9,12	4,15	0,08	-0,02	4,32
23	-0,07	-3,27	-5,46	-0,92	0,09	-0,02	-1,51
27	-0,23	13,27	-3,28	-1,94	0,07	-0,05	0,71
28	-0,12	7,88	5,02	-3,74	0,02	0,09	-10,3
29	-0,05	3,4	-4,87	4,96	0,03	-0,01	1,02
30	0,81	1,23	0,91	0,77	0,02	0,19	0,57
31	0,04	0,39	-1,06	-1,15	0,1	0,02	-1,19
35	2,06	4,66	2,54	-0,35	0,05	-0,02	0,33
38	0,07	6,42	4,19	0,64	-0,01	0,03	0,42
39	0,21	9,49	5,23	1,4	0,07	0	1,31
42	0,03	14,04	4,92	2,17	0,06	-0,03	1,2
44	0,01	2,5	1,13	0,97	0,08	-0,05	2,02
46	0,73	10,33	-0,06	0,76	0,08	0,04	8,38
47	0,93	0,67	-1,92	4,34	0,03	-0,03	-0,45
48	0,07	16,11	5,11	4,41	0,04	0,02	-1,36
52	0,83	8,24	-0,79	2,21	0,06	0,02	0,81
53	0,69	2,48	-7,14	2,29	0	0,21	-3,58
57	0,97	0,16	-0,19	1,82	0,01	0,11	-1,9
58	0,64	-5,31	-6,12	-1,16	0,06	0,14	-3,52
59	0,17	20,06	7,63	5,12	0,06	0,08	2,5
61	0,81	8,53	1,72	2,37	0,04	0,06	2,09
62	-0,19	7,21	-0,11	9,78	0,04	0,03	-2,85
63	-0,04	3,21	1,84	0,84	0,05	0,17	1,25
65	1,01	2,69	1,1	3,17	0,03	0,11	-2,34
66	0,91	1,47	-0,23	1,12	0,06	0,07	-2,25

Tabella 4. Concentrazione di metalli rilevati solo nel 2016-17

Camp	Al	V	Zn	As
14	5858	15,3	2	6,5
17	5150	15,4	22	9,2
20	4822	13,7	16	8,3
22	8204	21,6	29	7,3
23	2162	5,9	12	2,4
27	10830	27,6	37	11,5
28	4175	14	25	12
29	4774	14	112	6,4
30	2085	9	15	8,8
31	2987	12,5	18	6,9
35	3134	9,2	14	6,2
38	2438	8,9	12	5,5
39	3179	10,6	14	5,7
42	7185	16	115	5
44	812	6	101	9,1
46	2709	8	11	4,8
47	2401	7	13	4,6
48	7340	16	104	5,2
52	2566	7	12	3,6
53	3285	8	13	4,4
57	1894	5	10	2,2
58	1731	4	11	ILD
59	10736	22	28	5,4
61	3068	9	15	3,7
62	4094	11	19	5,1
63	2074	7	10	4,8
65	3201	9	16	5,1
66	3292	8	21	4,7

Oltre agli elementi discussi sopra, nel 2016-2017 sono stati analizzati anche altri elementi che non erano stati presi in considerazione nel 2003, questi sono: Zinco (Zn), Arsenico (As), Vanadio (V) e Alluminio (Al) (Tab. 4).

Zinco (Zn), si usa soprattutto nell'industria metallurgica e subordinatamente per vernici, gomme e prodotti farmaceutici. Esso, pur essendo estremamente utile per diverse funzioni biologiche, se assunto in dosi eccessive può indurre intossicazioni, nausea e problemi gastro-intestinali. Tranne che nel campione n. 29, nella provincia di Ancona, lo Zinco si mantiene sempre sotto i limiti di legge, anche se in altre tre stazioni (42, 44 e 48, in provincia di Macerata) raggiunge livelli preoccupantemente vicini alla soglia (Fig. 10). Comunque, il valore più basso è reperito nell'unico campione analizzato relativamente alla Provincia di Pesaro e Urbino,

mentre nella Provincia di Ascoli si hanno valori mediamente sotto la media. In ogni caso, lo Zinco presenta il suo valore massimo nel campione 29 (115 mg/kg), il minimo nel campione 14 (2 mg/kg) e un valore medio di 29.5 mg/kg.

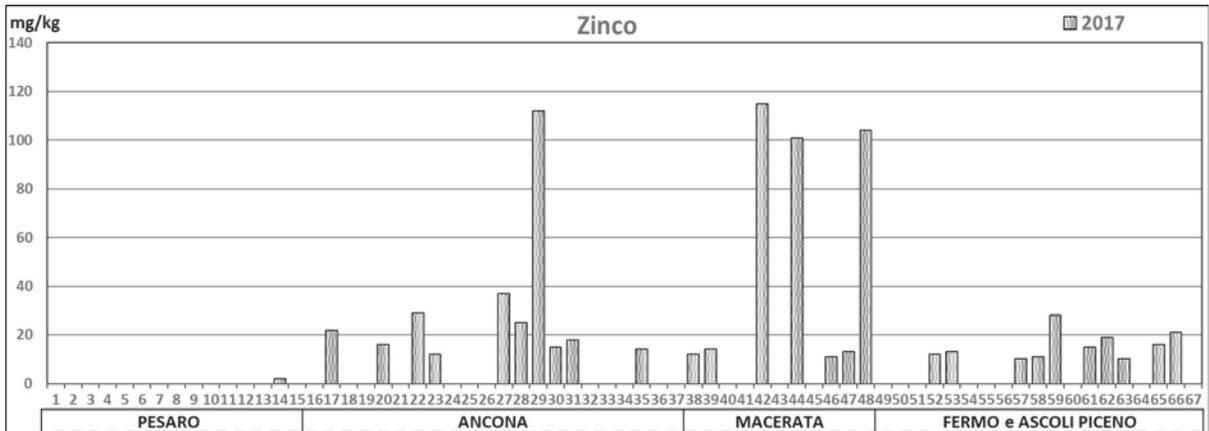


Figura 10. Contenuto di Zinco nei campioni prelevati nel 2016-17.

L'**Arsenico (Sb)** in passato era usato prevalentemente come componente di insetticidi e nel trattamento del legno, mentre attualmente ha impiego soprattutto nell'industria elettronica e farmaceutica. Esso è un ben noto veleno; anche se nella sua forma elementare non è assorbibile dal tratto gastro-intestinale; la sua tossicità è elevata, così come il suo potere cancerogeno. Ha valori più o meno costanti e sempre inferiori al limite di Legge, ad eccezione dei campioni n. 26 e 27 che si avvicinano a tale soglia (Fig. 11). L'Arsenico presenta il suo valore massimo nel campione 28 (12 mg/kg), il minimo nel campione 57 (2.2 mg/kg) e un valore medio di 6.1 mg/kg.

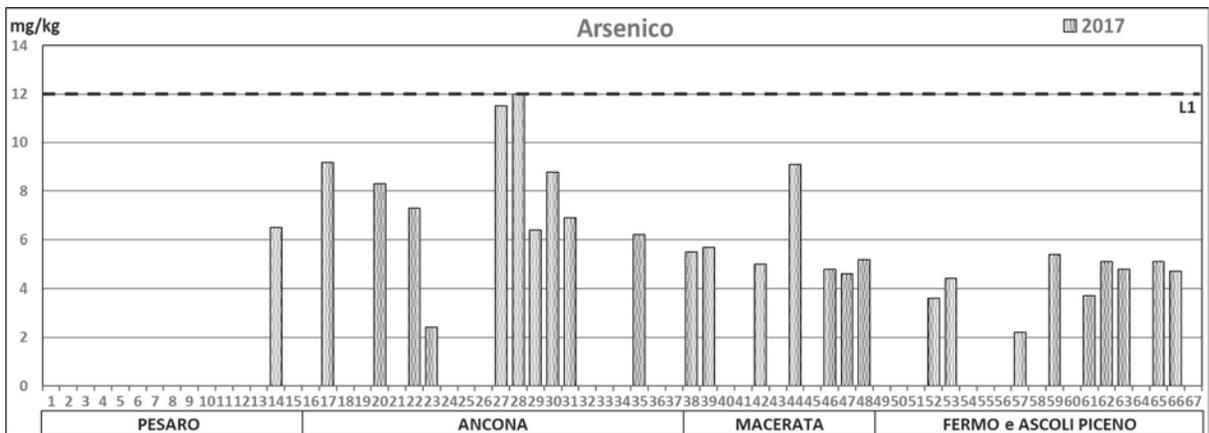


Figura 11. Contenuto di Arsenico nei campioni prelevati nel 2016-17. La linea tratteggiata rappresenta il limite della tabella L1 del D.M. 173/16.

Il **Vanadio (V)** è usato soprattutto nell'industria metallurgica, nucleare e petrolifera. I composti del vanadio sono altamente tossici e sono causa di cancro alle vie respiratorie. Nel suo caso, non esistono livelli di riferimento di Legge. Anche per questo elemento si riscontrano i maggiori valori nella zona di Ancona (C. 27 e 22) e in un singolo campione nella Provincia di Ascoli (C. 59) (Fig. 12). Il Vanadio presenta il suo valore massimo nel campione 27 (27.6 mg/kg), il minimo nel campione 58 (4 mg/kg) e un valore medio di 16.1 mg/kg.

L'**Alluminio (Al)** è un costituente essenziale delle rocce silicatiche e dei minerali argillosi, per cui è sempre presente in elevate quantità come valore di fondo nei sedimenti marini e risente fortemente della granulometria. Si tratta di un elemento che danneggia tutti i tipi di tessuto e tende ad accumularsi nel cervello e nelle ossa, risultando particolarmente dannoso per il sistema nervoso. Dopo il Ferro, l'Alluminio è l'elemento più

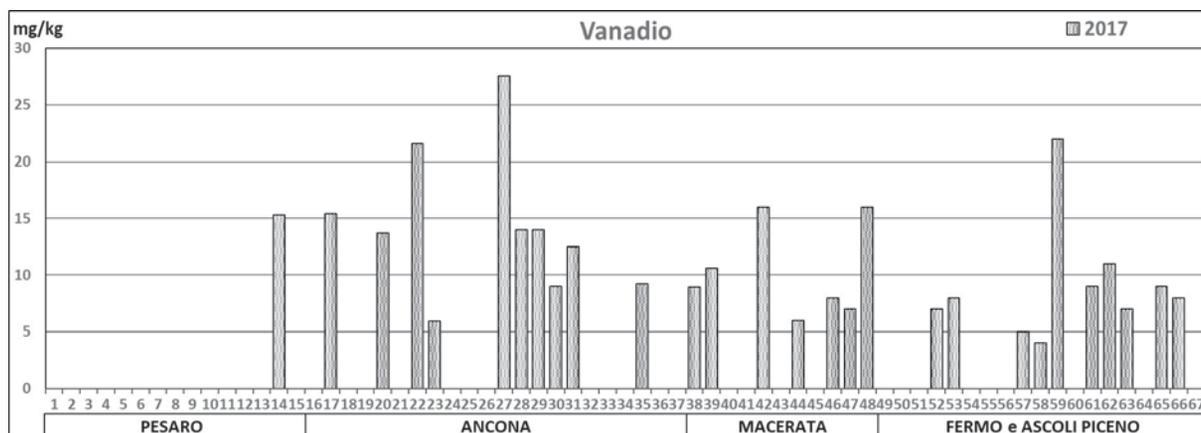


Figura 12. Contenuto di Vanadio nei campioni prelevati nel 2016-17.

usato a livello globale, essendo usato praticamente in ogni settore delle attività umane e, in particolare, nei trasporti, imballaggio, costruzioni, elettrodomestici, linee elettriche e beni di consumo. Anche per questo elemento non esistono livelli di riferimento di Legge. È da notare che, esattamente come per il Vanadio, i maggiori valori si riscontrano nella zona di Ancona (C. 27 e 22) e in un singolo campione nella Provincia di Ascoli (c. 59) (Fig. 13). L'Alluminio presenta nuovamente il suo valore massimo nel campione 27 (10830 mg/kg), il minimo nel campione 44 (812 mg/kg) e un valore medio di 4149.5 mg/kg.

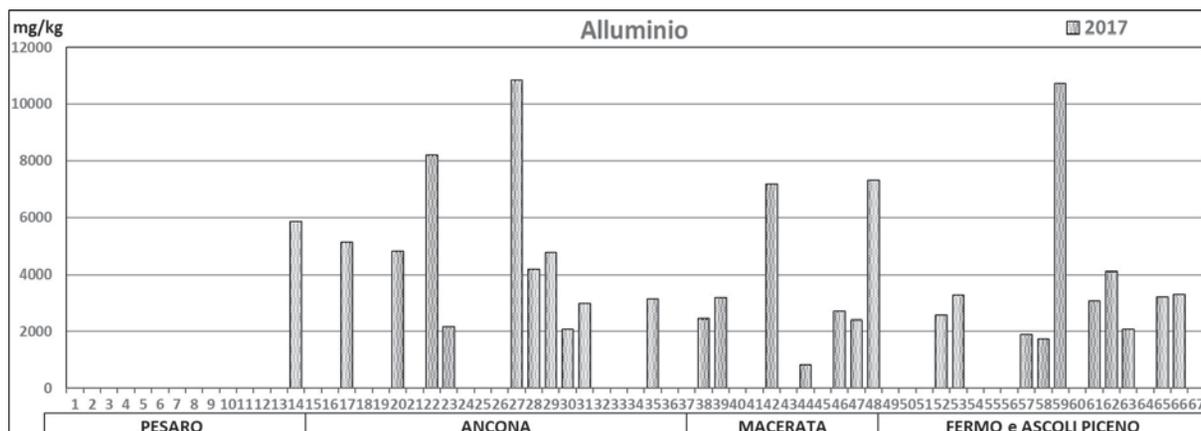


Figura 13. Contenuto di Alluminio nei campioni prelevati nel 2016-17.

Saggi biologici

La contaminazione chimica dei sedimenti marini costieri rappresenta un'importante problematica per la fruizione della fascia costiera, alla luce degli effetti e delle conseguenze che tale contaminazione comporta per l'uomo e anche per il biota marino (Bonnail *et al.*, 2016). Anche per questa valutazione, si è fatto riferimento ai valori desunti dalle relazioni dell'ARPAM relative ai campioni prelevati nel 2006 e nel 2016-17 nei siti indicati in Figura 1.

Metodologie

In passato, la valutazione del rischio associato a sedimenti contaminati era effettuata prevalentemente sulla base dei risultati di analisi chimiche (Ahlf *et al.*, 2002). Numerosi studi negli ultimi anni hanno tuttavia evidenziato che tale approccio, basato sulle sole informazioni chimiche, spesso non è soddisfacente e che esso, a causa della complessità delle risposte biologiche agli inquinanti, non fornisce una valutazione appropriata e completa della potenziale tossicità derivante dalla contaminazione dell'ambiente sedimentario (Davoren *et al.*, 2005). Nuovi

e più recenti approcci si sono quindi basati sulla definizione di tossicità ottenuta sulla base di una specifica risposta biologica osservata da un particolare test (Roig *et al.*, 2015), osservandone la tossicità su una batteria di organismi diversi. I saggi ecotossicologici forniscono dunque evidenze dirette e quantificabili di un effetto biologico causato dall'esposizione a sedimenti contaminanti. Tutti i protocolli nazionali e internazionali che prevedano l'utilizzo dei saggi ecotossicologici raccomandano sempre l'utilizzo di batterie di test che considerino diverse vie di esposizione (es. sedimento, elutriato, acqua interstiziale), utilizzando protocolli standardizzati da condursi su un ampio numero di specie test appartenenti a vari *taxa* e rappresentative dei principali livelli trofici e ruoli ecologici (dai batteri fino ai pesci, dai decompositori ai consumatori finali).

Una dettagliata descrizione dei criteri da seguire per scegliere le batterie di saggi più opportuni, le matrici e le specie bersaglio, così come i criteri per interpretare i risultati di tossicità, sono riassunti nel Manuale ISPRA 67/2011 "Batterie di saggi ecotossicologici per sedimenti di acque salate e marine" (ISPRA, 2011). In questa relazione è proposta una batteria di saggi biologici, diversificati in funzione degli obiettivi e degli ambienti in esame, ciascuna delle quali contiene sia saggi "prescritti", sia "raccomandati", in accordo con la *Water Framework Directive* per le acque marine costiere (2000/60/EC).

I saggi ecotossicologici per la definizione della qualità dei sedimenti sono state eseguiti dall'ARPAM nel periodo 2016-2017 utilizzando tre specie test appartenenti a gruppi tassonomici diversi: *Vibrio fischeri* (un batterio), *Phaeodactylum tricornutum* (una microalga) e *Acartia tonsa* (un copepode). I saggi di tossicità sono stati eseguiti sugli stessi campioni citati nei precedenti paragrafi, prelevati da 28 stazioni situate lungo la costa marchigiana (Fig. 1) e abbastanza ben distribuiti quanto a numero e posizione nella provincia di Ancona, Macerata, Fermo e Ascoli Piceno, mentre per la provincia di Pesaro e Urbino è stata campionata un'unica stazione, in prossimità della città di Fano (campione n.14).

Le metodologie di riferimento utilizzate dall'ARPAM sono state effettuate sia su matrice liquida estratta dal sedimento ("elutriato"; ASTM, 1994) per l'analisi di tossicità acuta dell'*Acartia tonsa* (ISO 14669 1999) e per il test algale del *Phaeodactylum tricornutum* (UNI EN ISO 10253 2017), sia su matrice solida per la tossicità del batterio *Vibrio fischeri* (Metodo Anal. Riferimento ICRAM 2001 protocollo "*Azur Environmental Solid Phase Test* modificata"). Per la definizione della classe di tossicità è stato impiegato, per l'analisi del *Phaeodactylum tricornutum* e *Acartia tonsa*, il documento APAT ICRAM (2007) "Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini". Il criterio di classificazione ecotossicologica si basa sul risultato peggiore riscontrato sul singolo campione (riportato in Tabella 5), e i risultati sono stati espressi come EC₅₀ o EC₂₀. Per il *Vibrio fischeri* è stato usato il "*Sediment Toxicity index*" (ICRAM 2000; riportato in Tabella 6) e i risultati sono stati espressi come STI.

Tabella 5. Criterio di classificazione estratto dal documento APAT-ICRAM (2007) utilizzato per i test su *Phaeodactylum tricornutum* e *Acartia tonsa*.

Specie	Tossicità assente o trascurabile	Tossicità media	Tossicità alta	Tossicità molto alta
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	EC20 ≥ 90%	EC20 < 90%	40% ≤ EC50 < 100%	EC50 < 40%
		EC50 > 100%		
<i>Acartia tonsa</i>	EC20 ≥ 90%	EC20 < 90%	40% ≤ EC50 < 100%	EC50 < 40%
		EC50 > 100%		

Tabella 6. Criterio di classificazione estratto dal documento ICRAM 2000 utilizzato per il test su *Vibrio fischeri*.

STI	Tossicità
0 ≤ STI ≤ 1	Assente
1 < STI ≤ 3	Lieve
3 < STI ≤ 6	Media
6 < STI ≤ 12	Alta
> 12	Molto alta

Il confronto di questi dati con quelli presentati nel Rapporto ARPAM 2003 è stato effettuato solo sul saggio del batterio *Vibrio fischeri*, che rappresenta l'unico saggio biologico utilizzato in quel campionamento per la valutazione della tossicità del sedimento.

Risultati

Nella Tabella 7 sono riportati il numero corrispondente di ogni campione di sedimento analizzato, la data di prelievo, il comune di prelievo, la provincia e i risultati completi delle analisi dei

saggi biologici per le tre specie test: *Acartia tonsa*, *Phaeodactylum tricornutum* e *Vibrio fischeri* eseguite nel periodo 2016-2017.

Come evidenziato nella Tabella 3, i valori di tossicità riscontrati in tutti i campioni lungo la costa marchigiana sono da considerare, per l'*Acartia tonsa* e per *Phaeodactylum tricornutum*, completamente assenti o trascurabili, mostrando tutti valori di $EC_{20} > 90\%$. Anche i saggi di tossicità con *Vibrio fischeri* hanno mostrato, in accordo con gli altri due saggi effettuati, una tossicità sostanzialmente assente per quasi tutti i campioni lungo la costa. Fanno eccezione 4 campioni situati nella provincia di Ancona (campioni n.28, 29, 35 e 38) i quali presentano una tossicità alta o elevata, mostrando valori di $STI > 6$ o di $STI > 12$ (Tab. 7).

Dal confronto con i singoli risultati ottenuti nel precedente Rapporto ARPAM (2003), emerge che i campioni ricadenti nella Provincia di Ancona mostravano allora sempre valori di STI inferiori a 3, corrispondente a livelli di tossicità assente o lieve, mentre nella Provincia di Macerata, l'unico campione che presentava un valore di tossicità alta ($STI > 6$) è stato il campione n.47. Nella Provincia di Fermo e Ascoli Piceno i valori registravano $STI > 3$ solamente nei campioni n.58 e n.65, rispettivamente.

Tabella 7. Tabella riassuntiva di tutti i campioni e relativa classificazione per il periodo 2016-2017.

n° Campione	Data	Comune prelievo	Provincia	Acartia tonsa	Phaeodactylum tricornutum	Vibrio fischeri
14	6/26/2017	Fano	PU	EC20>90%	EC20>90%	1 STI
17	6/26/2017	Senigallia	AN	EC20>90%	EC20>90%	3,3 STI
20	7/7/2017	Montemarciano	AN	EC20>90%	EC20>90%	Non calcolabile (NC)
22	7/7/2017	Falconara	AN	EC20>90%	EC20>90%	0,6 STI
23	7/18/2017	Falconara	AN	EC20>90%	EC20>90%	Non calcolabile (NC)
27	7/7/2017	Falconara/Torrette	AN	EC20>90%	EC20>90%	0,5 STI
28	7/19/2017	Ancona	AN	EC20>90%	EC20>90%	34 STI
29	7/19/2017	Ancona/Passetto	AN	EC20>90%	EC20>90%	38,2 STI
30	9/7/2016	Ancona/Trave	AN	EC20>90%	EC20>90%	<3 STI
31	7/19/2017	Ancona	AN	EC20>90%	EC20>90%	0,5 STI
35	7/11/2017	Numana	AN	EC20>90%	EC20>90%	36 STI
38	7/11/2017	Numana	AN	EC20>90%	EC20>90%	8,2 STI
39	7/12/2017	Porto Recanati	MC	EC20>90%	EC20>90%	0,2 STI
42	7/17/2017	Porto Recanati/Lido delle Nazioni	MC	EC20>90%	EC20>90%	0,5 STI
44	6/30/2017	Potenza Picena/Vicinanze S. Stefano	MC	EC20>90%	EC20>90%	0,1 STI
46	8/23/2016	Civitanova Marche/Fontespina	MC	EC20>90%	EC20>90%	<3 STI
47	8/23/2016	Civitanova Marche/Fontespina	MC	EC20>90%	EC20>90%	<3 STI
48	7/17/2017	Civitanova Marche	MC	EC20>90%	EC20>90%	1,1 STI
52	8/29/2016	Fermo/Lido di Fermo	FM	EC20>90%	EC20>90%	<3 STI
53	8/29/2016	Porto San Giorgio	FM	EC20>90%	EC20>90%	<3 STI
57	8/29/2016	Marina di Altidona	FM	EC20>90%	EC20>90%	<3 STI
58	9/8/2016	Altidona	FM	EC20>90%	EC20>90%	<3 STI
59	6/30/2017	Pedaso	FM	EC20>90%	EC20>90%	1,3 STI
61	9/8/2016	Cupramarittima	AP	EC20>90%	EC20>90%	<3 STI
62	6/30/2017	Cupramarittima	AP	EC20>90%	EC20>90%	0,1 STI
63	9/8/2016	Grottammare	AP	EC20>90%	EC20>90%	<3 STI
65	9/6/2016	San Benedetto del Tronto	AP	EC20>90%	EC20>90%	<3 STI
66	9/6/2016	San Benedetto del Tronto	AP	EC20>90%	EC20>90%	<3 STI

Inquinanti organici

Nel presente paragrafo si esamina la qualità dei sedimenti marini di retroscogliera andando a indagare gli inquinanti organici. L'analisi delle loro concentrazioni nel sedimento marino è un valido metodo di monito-

raggio per stabilire il grado di inquinamento di una certa zona causato da questi composti, considerata la loro importante persistenza nell'ambiente (Arnot *et al.*, 2010; Marini e Frapiccini, 2013; Webster *et al.*, 2011). Nell'indagine precedente, relativa all'anno 2003, sono state prese in considerazione solamente alcune classi di inquinanti organici, gli Idrocarburi Totali (IT) con C>12 e la sommatoria di alcuni policlorobifenili (PCB). In quell'anno, inoltre, non vi erano alcune indicazioni normative per gli inquinanti organici, ad eccezione di quanto espresso nel DM 471/99 - in riferimento ai siti (suolo/sottosuolo) destinati a uso verde pubblico, privato e residenziale - i cui limiti per la frazione di IT con C>12 e per i PCB erano rispettivamente di 50 mg/kg ss e 1 µg/kg ss. Chiaramente, nel corso degli anni il quadro normativo in materia ambientale ha subito profonde modifiche volte alla tutela dell'ambiente marino (Decreto n. 173/2016). Pertanto, durante l'indagine del 2016-2017, ulteriori parametri chimici sono stati analizzati, allargando il campo ad altre principali classi di inquinanti organici: IT con C<12 (idrocarburi leggeri), idrocarburi policiclici aromatici (IPA), pesticidi organoclorurati, PCB singoli e loro sommatoria. Ulteriormente, nel Decreto Legge 173/2016 è stata fatta una classificazione dei materiali indicando i livelli chimici di riferimento nazionale (L1 e L2), presi in considerazione come livelli soglia nella presente indagine. Sono state scelte queste principali classi di inquinanti organici per le loro proprietà di persistenza, di bioaccumulo e biomagnificazione, in quanto recalcitranti alla degradazione e con avversi effetti tossici e cancerogeni per gli organismi e per l'uomo (Bihari *et al.*, 2006; Storelli, 2008).

Metodologie

In accordo con i rapporti analitici dell'ARPA, i metodi utilizzati per l'analisi degli idrocarburi C>12, dei pesticidi organoclorurati (Aldrin, Dieldrin, Endrin, α-HCH, β-HCH, γ-HCH (Lindano), DDD, Dicloro-Difenil-Tricloroetano (DDT), DDE, HCB, epatocloro epossido, epatocloro, ossiclordano, cis-clordano, trans-clordano, trans-nonacloro, cis-nonacloro, Mirex, Metossicloro), degli idrocarburi policiclici aromatici (naftalene, antracene, benzo[a]pirene, benzo[b]flurantene, benzo[k]fluorantene, benzo[ghi]perilene, acenaftene, fluorene, fenantrene, pirene, benzo[a]antracene, crisene, dibenzo[ah]antracene, indeno[123-cd]pirene e la loro sommatoria) e dei policlorobifenili (PCB 28, PCB 52, PCB 77, PCB 81, PCB 101, PCB 118, PCB 126, PCB 128, PCB 138, PCB 153, PCB 156, PCB 169, PCB 180 e la loro sommatoria), sono rispettivamente EPA 3545A (2007) ed EPA 8270D (2014). Il limite di detenzione (LD) degli idrocarburi C<12 è di 5.0 mg/kg ss, mentre i pesticidi organoclorurati hanno presentato LD che variano da 0.01 µg/kg ss a 0.1 µg/kg ss, per gli idrocarburi policiclici aromatici e i policlorobifenili i LD sono rispettivamente di 0.5 µg/kg ss e 0.01 µg/kg ss.

Risultati

Come specificato nella premessa, nel campionamento del 2016-2017 sono stati analizzati più parametri chimici rispetto a quelli considerati nel 2003. Pertanto, un confronto tra i risultati ottenuti durante il 2003 e quelli nel periodo 2016-2017 è stato fatto solamente per gli IT con C>12 e per la somma dei PCB e di alcuni congeneri, mentre per le ulteriori classi di inquinanti organici indagati nell'indagine del 2016-2017 non è stato possibile fare alcun confronto.

IT con C>12

Per quanto riguardano gli IT con C>12, nell'anno 2003 tutti i campioni esaminati erano inferiori al LD (25 mg/kg ss) o superiori al LD (5 mg/kg ss), a seconda della metodologia analitica utilizzata. Al fine di confrontare meglio i due periodi indagati, nella Figura 14 è stato scelto di illustrare le concentrazioni di IT con C>12, relative all'anno 2003, considerando i valori < 25 e > 5 mg/kg ss, e quelle relative all'anno 2016-2017 le cui concentrazioni erano inferiori al LD (5 mg/kg ss), ugualmente con il valore < 5.

È possibile notare che nel 2016-2017, ventuno stazioni sulle ventotto indagate hanno presentato una concentrazione inferiore o pari a quella del 2003. Solamente nella provincia di Ancona, i punti di prelievo presso Falconara Marittima (27) e il Passetto di Ancona (29) hanno mostrato concentrazioni di IT con C>12 rispettivamente di 12 e 18 mg/kg ss, e pertanto, più alte nel 2016-2017 rispetto all'anno 2003. Analogamente, nella provincia di Macerata, Porto Recanati (lido delle Nazioni) e Civitanova Marche (prel. 48) registravano nei campioni recenti (indagine 2016-2017) concentrazioni più alte con una concentrazione di IT C>12 di 22 mg/kg ss. Nelle province di Fermo e Ascoli Piceno, i comuni di Altidona (prel. 58), Grottammare (prel. 63) e San Benedetto del Tronto (prel.66) hanno presentato concentrazioni di IT C>12 maggiori rispetto al 2003, con valori rispettivamente di 9, 15 e 13 mg/kg ss.

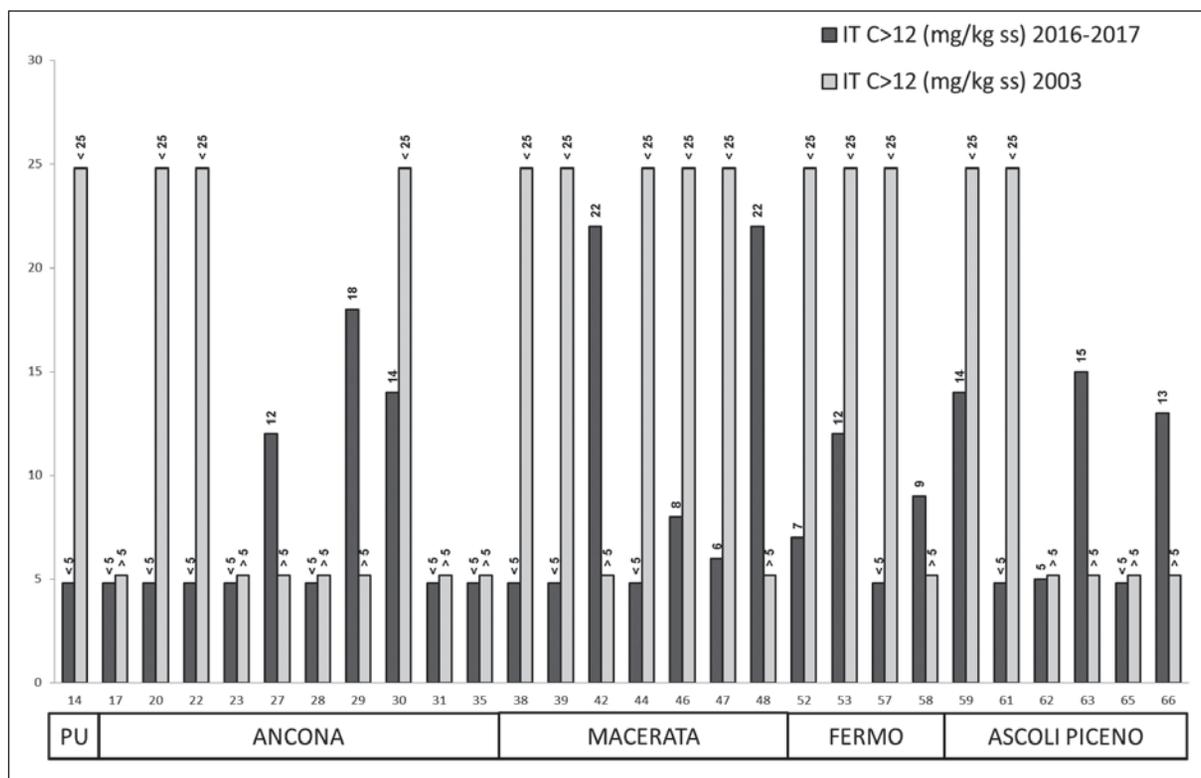


Figura 14. Confronto tra i valori delle concentrazioni degli IT con C>12 nel 2003 e nel 2016-2017, suddiviso per siti di prelievo e province della regione Marche.

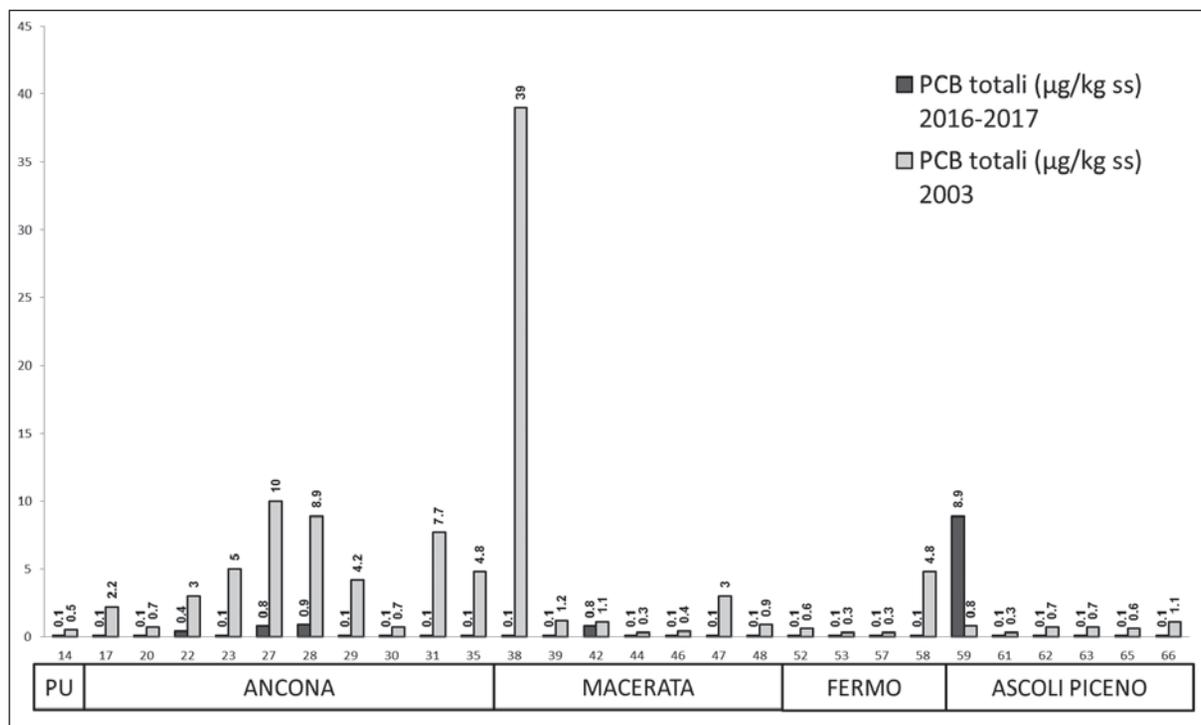


Figura 15. Confronto tra i valori delle concentrazioni dei PCB totali indagati nel 2003 e nel 2016-2017, suddiviso per siti di prelievo e province della regione Marche.

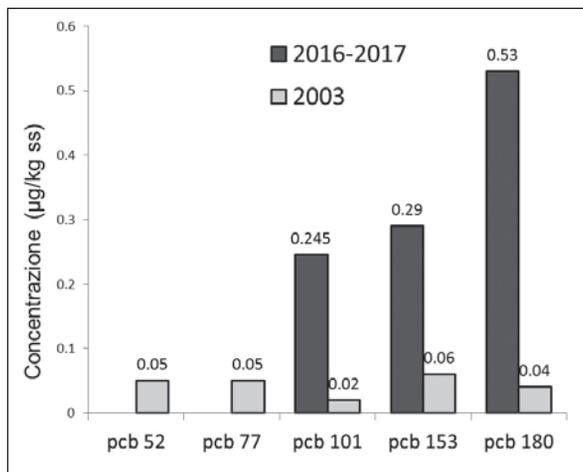


Figura 16. Mediana delle concentrazioni di alcuni congeneri di PCB rilevati nel 2003 e nel 2016-2017.

Tuttavia, nell'indagine 2016-2017, così come per quello del 2003, le concentrazioni di IT con C>12 non hanno mai superato il limite di riferimento (L2, in quanto L1 è non disponibile) previsto dalla normativa DL 173/2016 (50 mg/kg ss).

PCB totali

Per quanto riguarda i PCB totali, nell'anno 2003 molti siti indagati erano superiori al LD (0.3 µg/kg ss) con un massimo di 39 µg/kg ss registrato nella provincia di Macerata (prel. 38). Al contrario, nel periodo 2016-2017 solamente cinque stazioni hanno mostrato concentrazioni dei PCB totali superiori al LD (0.1 µg/kg ss), precisamente nei comuni di Falconara M.ma, Ancona, Porto Recanati e Pedaso (Fig. 15). Inoltre, i campioni dell'indagine 2016-2017 hanno presentato concentrazioni di PCB totali inferiori rispetto al 2003, ad eccezione del sito di Pedaso (prel.59), nella provincia di Ascoli Piceno, che ha registrato la più alta concentrazione di PCB totali con 8.9 µg/kg ss, superando, pertanto, anche il livello di riferimento (L1) di 8 µg/kg ss, previsto dalla normativa DL 173/2016 per i PCB totali.

Esaminando invece i vari congeneri dei PCB nel 2003 sono stati indagati i PCB 28, 77, 81, 101, 105, 118, 128, 138, 153, 169, 178 e 180 (D.Lgs n. 152/99). Tra questi (Fig. 16), solamente il PCB 153 aveva mostrato valori maggiori di concentrazione (0.06 µg/kg ss). Nell'ultima indagine (2016-2017) ci sono stati alcuni cambiamenti tra i vari congeneri esaminati, per cui sono stati determinati i PCB 28, 52, 77, 81, 101, 118, 126, 128, 138, 153, 156, 169 e 180. Tuttavia, anche in questo caso il PCB 153, assieme ai PCB 101 e PCB 180, hanno registrato nel sito di Pedaso (prel.59) concentrazioni più elevate rispetto agli altri congeneri. I valori inferiori al Limite di Detenzione (ILD) per PCB 153, 101 e 180 sono rispettivamente ILD – 1.1 µg/kg ss, ILD – 1.2 µg/kg ss, ILD – 1.9 µg/kg ss. Nella Figura 16 sono illustrate le mediane delle concentrazioni dei congeneri di PCB rilevati nelle due indagini. È evidente un aumento delle concentrazioni dei PCB 101, 153 e 180 nell'ultima indagine rispetto al 2003, mostrando un incremento rispettivamente del 92%, 79% e 92%. Tuttavia, tale incremento è da attribuirsi al solo campionamento effettuato nel comune di Pedaso (prel. 59), poiché in tutte le altre stazioni indagate non si è avuto un aumento delle concentrazioni dei congeneri PCB nel periodo 2016-2017.

Altri parametri chimici determinati durante l'indagine del 2016-2017

Come già riportato, l'indagine del 2016-2017, in accordo con il decreto n.173/2016, ha analizzato ulteriori parametri chimici: gli IT con C<12 (idrocarburi leggeri) e gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), i pesticidi organoclorurati, i PCB congeneri e totali. Tali composti organici sono stati confrontati con i livelli di riferimento (L1) specificati nel decreto n. 173/2016, con lo scopo di vedere se alcune concentrazioni superavano tali livelli soglia.

Le concentrazioni di IT con C<12 e degli IPA singoli e totali riscontrate nelle ventotto stazioni campionate nel 2016-2017 sono riportate nella Tabella 8. Tutti i siti hanno evidenziato concentrazioni di IT con C<12 al di sotto del LD (5 mg/Kg ss) e solamente sei siti su ventotto hanno presentato valori superiori

Tabella 8. Concentrazioni (mg/kg ss) di IT con C<12 e concentrazioni ($\mu\text{g}/\text{kg ss}$) di IPA singoli e IPA totali riscontrate nei punti di prelievo delle province di Pesaro e Urbino (PU), Ancona (AN), Macerata (MC), Fermo (FM) e Ascoli Piceno (AP), nel periodo 2016-2017.

Idrocarburi policiclici aromatici	Provincia				
	PU	AN	MC	FM	AP
Idrocarburi C<12	<5	<5	<5	<5	<5
Fluorantene	<0.5	<0.5 – 5.9	<0.5	<0.5 – 4.0	<0.5 – 5.0
Naftalene	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5 – 2.0	<0.5
Antracene	<0.5	<0.5 – 1.5	<0.5	<0.5	<0.5
Benzo(a)pirene	<0.5	<0.5 – 6.6	<0.5 – 5.1	<0.5 – 4.0	<0.5
Benzo(b)fluorantene	<0.5	<0.5 – 4.6	<0.5	<0.5 – 6.0	<0.5
Benzo(k)fluorantene	<0.5	<0.5 – 3.9	<0.5	<0.5 – 4.0	<0.5
Benzo(g,h,i)perilene	<0.5	<0.5 – 3.4	<0.5	<0.5	<0.5
Acenaftene	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Fluorene	<0.5	<0.5	<0.5 – 1.5	<0.5	<0.5 – 2.0
Fenantrene	<0.5	<0.5 – 5.8	<0.5	<0.5 – 1.0	<0.5
Pirene	<0.5	<0.5 – 6.0	<0.5	<0.5 – 3.0	<0.5 – 5.0
Benzo(a)antracene	<0.5	<0.5 – 6.4	<0.5	<0.5 – 6.0	<0.5 – 2.0
Crisene	<0.5	<0.5 – 5.0	<0.5	<0.5 – 4.0	<0.5 – 7.0
Dibenzo(a,h)antracene	<0.5	<0.5 – 1.2	<0.5	<0.5 – 2.0	<0.5
Indeno(1,2,3 - c,d)pirene	<0.5	<0.5 – 4.5	<0.5	<0.5 – 4.0	<0.5
IPA totali	<0.5	<0.5 – 54.8	<0.5 – 5.1	<0.5 – 39.0	<0.5 – 21.0

ai LD (0.5 $\mu\text{g}/\text{Kg ss}$): Ancona (Passetto), Porto Recanati (Lido delle Nazioni), Potenza Picena (prel.44), Porto San Giorgio (prel.53), Altidona (Marina) e Pedaso (prel.59). La provincia di Ancona, in particolare il sito di prelievo del Passetto, ha evidenziato una concentrazione di IPA totali maggiore con 54.8 $\mu\text{g}/\text{Kg ss}$. Seguono le provincie di Fermo (39 $\mu\text{g}/\text{Kg ss}$), Ascoli Piceno (21 $\mu\text{g}/\text{Kg ss}$) e Macerata (5 $\mu\text{g}/\text{Kg ss}$). Mentre, il livello di concentrazione di IPA totali più basso è stato registrato nella provincia di Pesaro e Urbino (<0.5 $\mu\text{g}/\text{Kg ss}$), tuttavia, c'è da sottolineare che un solo campionamento è stato effettuato in questa provincia durante l'indagine 2016-2017. Tra i vari congeneri di IPA, il fluorantene, il pirene, il Benzo(a)antracene e il Crisene (ovvero tutti IPA con 4 anelli aromatici) sono quelli che hanno presentato una percentuale di rilevamento maggiore nel sedimento, in accordo con vari studi presenti in letteratura sulla distribuzione degli IPA nei sedimenti del nord e centro Adriatico (Marini e Frapiccini, 2014; Magi *et al.*, 2002). Tutti i campioni indagati durante il 2016-2017 hanno presentato valori di concentrazione al di sotto dei limiti di riferimento nazionali (L1) previsti dal DL 173/2016 sia per le concentrazioni degli IPA singoli e IPA totali che per gli IT con C<12.

Le concentrazioni dei diciannove pesticidi organoclorurati esaminati nell'indagine 2016-2017 sulle ventotto stazioni campionate sono riportate nella Tabella 10. La maggior parte dei pesticidi organoclorurati esaminati (Tab. 9) presenta concentrazioni inferiori al LD (0.01 – 0.1 $\mu\text{g}/\text{Kg ss}$). Tuttavia, il Dicloro-Difenil-Tricloroetano (DDT), noto e potente insetticida, bandito in Italia nel 1978 a causa delle sue elevate proprietà tossiche per l'uomo e per gli animali (Pereira *et al.*, 1996) è stato riscontrato in tre siti: Porto Recanati (prel.42), Cupramarittima (prel.61) e Grottammare (prel.63). Questi tre comuni hanno presentato, nel loro sito di prelievo, valori di concentrazione di 5.1, 2.0 e 1.0 $\mu\text{g}/\text{Kg ss}$, rispettivamente per Porto Recanati, Cupramarittima e Grottammare. Inoltre, tali concentrazioni di DDT risultano superiori al limite di riferimento indicato dal DL 173/2016 (ΣDDT pari a 1 $\mu\text{g}/\text{Kg ss}$).

I risultati dei PCB totali e singoli sono stati già commentati sopra, dove è stato elaborato anche il confronto delle due indagini 2003 e 2016-2017. Pertanto, in questo paragrafo ci si è limitati a illustrare singolarmente

Tabella 9. Concentrazioni ($\mu\text{g}/\text{Kg ss}$) dei diciannove organoclorurati riscontrate nei punti di prelievo delle province di Pesaro e Urbino (PU), Ancona (AN), Macerata (MC), Fermo (FM) e Ascoli Piceno (AP), nel periodo 2016-2017.

Organoclorurati	PU	AN	MC	FM	AP
Aldrin	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Dieldrin	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
α - Esaclorocicloesano	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
β - Esaclorocicloesano	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
γ - Esaclorocicloesano	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
DDD	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
DDT	<0.02	<0.02	<0.0.2– 5.1	<0.02	<0.0.2– 2.0
DDE	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Esaclorobenzene (HCB)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Eptacloro	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Eptacloro epossido	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Ossiclordano	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07
cis - Clordano	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
trans - Clordano	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
trans - Nonacloro	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
cis - Nonacloro	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Endrin	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mirex	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Metossicloro	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

te le concentrazioni dei PCB congeneri e totali riscontrate nelle ventotto stazioni campionate nel periodo 2016-2017 (Tab. 10). La maggior parte dei PCB esaminati hanno rilevato concentrazioni inferiori al LD ($0.01 \mu\text{g}/\text{Kg ss}$). Infatti, tutti i campionamenti effettuati nelle province di Pesaro e Urbino e Fermo hanno evidenziato concentrazioni di PCB singoli e totali inferiori al LD. Solamente cinque delle ventotto stazioni analizzate hanno presentato concentrazioni totali di PCB superiori al LD. Pertanto, nella provincia di Ancona, i prelievi effettuati nei comuni di Falconara M.ma (prel.22 e prel.27) e Ancona (prel.28) hanno rilevato una concentrazione di PCB totali rispettivamente di 0.4, 0.8 e 0.9 $\mu\text{g}/\text{Kg ss}$. Solamente i campionamenti effettuati a Porto Recanati (Lido delle Nazioni) nella provincia di Macerata e a Pedaso (prel.59) nella provincia di Ascoli Piceno sono risultati superiore ai LD con concentrazioni di PCB totali di 0.8 e 8.9 $\mu\text{g}/\text{Kg ss}$. Tuttavia, come già segnalato nel paragrafo sopra, il campionamento di Pedaso (prel.59) ha presentato concentrazioni superiori ai limiti di riferimento (L1) indicati dal DL 173/2017 per i PCB totali (8 $\mu\text{g}/\text{Kg ss}$). Dalla Tabella 10 è possibile notare i congeneri più frequenti: PCB 101, PCB 153 e PCB 180 che hanno registrato una concentrazione maggiore rispetto agli altri (1.9 $\mu\text{g}/\text{Kg ss}$).

Analisi microbiologiche nei sedimenti

I sedimenti marini costieri, se contaminati da materiale fecale di origine umana o animale, possono rappresentare un pericolo per la salute dell'uomo. Numerosi studi hanno dimostrato che i sedimenti costieri, inclusi i sedimenti di retro-scogliera e i sedimenti della zona intertidale, sono spesso caratterizzati dalla presenza di elevate concentrazioni di microrganismi, patogeni e non, aventi origine enterica (Obiri-Danso e Jones, 2000; Desmarais *et al.*, 2002; Ferguson *et al.*, 2005), e che l'esposizione dei bagnanti a tali sedimenti causa

Tabella 10. Concentrazioni ($\mu\text{g}/\text{Kg ss}$) dei policlorobifenili singoli e totali riscontrate nei punti di prelievo delle province di Pesaro e Urbino (PU), Ancona (AN), Macerata (MC), Fermo (FM) e Ascoli Piceno (AP), nel periodo 2016-2017.

Policlorobifenili	PU	AN	MC	FM	AP
2,4,4 - Triclorobifenile (PCB 28)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
2,2 ,5,5 - Tetraclorobifenile (PCB 52)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01 – 0.3
3,3 ,4,4 - Tetraclorobifenile (PCB 77)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
3,4,4 ,5 - Tetraclorobifenile (PCB 81)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
2,2 ,4,5,5 - Pentaclorobifenile (PCB 101)	<0.01	<0.01 – 0.3	<0.01	<0.01	<0.01 – 1.2
2,3 ,4,4 ,5 - Pentaclorobifenile (PCB 118)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01 – 0.6
3,3 ,4,4 ,5 - Pentaclorobifenile (PCB 126)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
2,2 ,3,3 ,4,4 - Esaclorobifenile (PCB 128)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
2,2 ,3,4,4 ,5 - Esaclorobifenile (PCB 138)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01 – 1.9
2,2 ,4,4 ,5,5 - Esaclorobifenile (PCB 153)	<0.01	<0.01 – 0.3	<0.01 – 0.8	<0.01	<0.01 – 1.1
2,3,3 ,4,4 ,5 - Esaclorobifenile (PCB 156)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01 – 1.9
3,3 ,4,4 ,5,5 - Esaclorobifenile (PCB 169)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
2,2 ,3,4,4 ,5,5 - Eptaclorobifenile (PCB 180)	<0.01	<0.01 – 0.9	<0.01	<0.01	<0.01 – 1.9
PCB totali	<0.1	<0.1 – 0.9	<0.1 – 0.8	<0.1	<0.1 – 8.9

l'insorgere di numerose patologie (Heaney *et al.*, 2009). I sedimenti marini rappresentano un habitat potenzialmente favorevole per i microrganismi di origine enterica, in virtù dell'elevata disponibilità di materia organica disponibile nel comparto sedimentario per supportare il metabolismo dei microrganismi alloctoni e della maggiore protezione dai predatori rispetto alla colonna d'acqua (Davies *et al.*, 1995; Hassard *et al.*, 2017). Studi condotti lungo la costa marchigiana hanno riportato che alcune aree costiere sono spesso caratterizzate da una marcata contaminazione fecale, specialmente quelle poste in prossimità delle foci fluviali (Pianetti *et al.*, 2004; Luna *et al.*, 2010; Vignaroli *et al.*, 2012, Vignaroli *et al.*, 2013) o le aree ad alto grado di urbanizzazione, come i porti (Luna *et al.*, 2012; Luna *et al.*, 2018), suggerendo la necessità di porre l'attenzione anche al monitoraggio di questi inquinanti nei sedimenti della costa marchigiana, al fine di garantire la sicurezza e la salute dei bagnanti.

Il monitoraggio della qualità microbiologica dei sedimenti marini rappresenta quindi un importante contributo utile a una valutazione completa degli aspetti igienico-sanitari legati alla fruizione della fascia costiera da parte dell'uomo e dei possibili rischi per la salute umana riconducibili alla presenza di microrganismi di origine enterica potenzialmente patogeni (Heaney *et al.*, 2014).

Metodologie

Per quanto riguarda i parametri microbiologici analizzati e le metodologie utilizzate per determinarli, il precedente Rapporto del 2003 elaborato da ARPAM (Rapporto realizzato nell'ambito della Convenzione tra la Regione Marche e l'ARPAM per lo svolgimento di "Analisi ambientali finalizzate alla redazione del Piano di Gestione Integrata delle Aree Costiere", con lo scopo di definire lo stato di qualità dei sedimenti costieri superficiali del litorale marchigiano) si basava sui parametri indicati dal D.M. 24 Gennaio 1996. I parametri microbiologici misurati erano Batteri Coliformi (totali e fecali) e le spore di clostridi solfito-riduttori.

Nel 2017 è stato invece misurato un *panel* più ampio di parametri microbiologici, che ha incluso le spore di clostridi solfito-riduttori, i miceti, *Salmonella* spp., gli streptococchi fecali, gli stafilococchi ed *Escherichia coli*. Le metodologie di riferimento per queste variabili sono state: ICRAM Scheda 6 per le spore di clostridi solfito-riduttori, IRSA Vol. 1/1983 Q 64 per i miceti (25°C), Supp. IRSA CNR Q100 1994 per *Salmonella*

spp., Metodo APAT Vol.3 Man.20/2003 per gli streptococchi fecali, ISTISAN ISS A 018 rev00 per gli stafilococchi, e ISTISAN 96/35 per *Escherichia coli*.

I campioni di sedimento sono stati raccolti nel periodo compreso tra Agosto e Settembre 2016 per alcuni dei siti e tra Giugno e Luglio 2017 per i rimanenti.

Risultati

Nella Tabella 11 sono riportati i risultati completi delle analisi microbiologiche eseguite nel periodo 2016-2017. Per la provincia di Pesaro e Urbino sono disponibili, per il campionamento 2016-2017, misure di parametri microbiologici relative a un solo campione di sedimento, raccolto nell'area di Fano (campione n.14).

I risultati delle analisi microbiologiche evidenziano, per tutti i parametri analizzati, valori inferiori al limite di detenzione (ILD) o assenti (Tab. 12). Il precedente Rapporto del 2003 mostrava, al contrario, dati relativi a 15 siti di campionamento. A fronte dello scarso numero di campioni disponibile per il 2017, risulta difficile poter esprimere una valutazione generale per il tratto di costa dell'intera provincia. È possibile esprimere un giudizio basandosi sull'unico campione analizzato, le cui risultanze ottenute nel 2016-2017 lasciano concludere l'assenza, per la sola area nel comune di Fano dove il campione è stato raccolto, di una contaminazione microbiologica.

Nel precedente Rapporto 2003, per la provincia di Ancona erano mostrati dati relativi a 22 siti di campionamento. I dati disponibili per il 2016-2017 sono relativi a soli 11 siti.

La quasi totalità di questi campioni analizzati lungo la costa della Provincia di Ancona (Tab. 12), compresi quelli prelevati in aree poste in prossimità delle foci dei fiumi (fiume Misa per il campione n.17, e fiume Esino per il campione n.23) ha mostrato, per tutto il *panel* di parametri analizzati, valori ILD o valori assenti. Solamente i due siti situati a ridosso della città di Ancona, ovvero il sito Ancona/Passetto (campione n.29) e il sito Ancona/Trave (campione n.30) hanno evidenziato tracce di contaminazione microbiologica. Sempre nei dati del 2016-2017 va evidenziata una contaminazione da streptococchi fecali nel campione n.22 sito nel comune di Falconara Marittima. Infine, le analisi per la ricerca di *Salmonella* spp. mostravano l'assenza di questi microrganismi in tutti i campioni di sedimento della provincia. Dal confronto con i dati relativi al campionamento effettuato nel 2003, si evince una situazione generale di miglioramento della qualità microbiologica dei sedimenti della provincia. Infatti, nel 2013, i sedimenti mostravano la presenza di coliformi totali e coliformi fecali in concentrazioni maggiori rispetto al 2016-2017 in alcune aree (ad esempio, nei campioni di Falconara Marittima n.27, di Ancona n.29 e di Numana n.35).

Sempre dal confronto con il 2003, emerge che i valori di spore di clostridi solfito-riduttori misurati nel 2016-2017 sono di gran lunga inferiori rispetto al 2003, quando sono stati osservati valori fino a 500 UFC/g ss nei campioni di Ancona, e picchi fino a 3200 UFC/g ss (nella zona di Senigallia) e 3909 UFC/g ss (in quella di Falconara).

I sedimenti campionati nel 2016-2017 lungo la costa della provincia di Macerata risultano caratterizzati da una bassa concentrazione o da valori ILD di streptococchi fecali, stafilococchi ed *Escherichia coli*, con *range* (rispettivamente) da ILD a 0.84 MPN/g ss, da ILD a <11 UFC/g ss e da ILD a 22 MPN/g ss. Fa eccezione il campione n.48 di Civitanova Marche che presenta una concentrazione di *E. coli* marcata, pari a 2.2 MPN/100 g ss. Relativamente a questi parametri, e in particolare al parametro *Escherichia coli*, è utile sottolineare che dal confronto di questi dati con quelli del 2003 emerge, per il sito di Porto Recanati, una tendenza al miglioramento della qualità microbiologica nel comparto sedimentario. In tale sito, il parametro "coliformi fecali" (che comprende anche *Escherichia coli*) mostrava nel 2003 valori decisamente più elevati rispetto al 2016-2017. È bene ricordare che il confronto tra i risultati dei due monitoraggi (2003 e 2016-2017) deve essere preso con cautela in quanto, nei due differenti monitoraggi, sono stati analizzati differenti parametri microbiologici e i campioni sono stati prelevati in periodi differenti (Gennaio/Giugno per il 2003, Giugno/Settembre per il 2016-2017). Il confronto con il 2003 mostra poi importanti differenze per la variabile spore di clostridi solfito-riduttori. Nel 2016-2017, in corrispondenza del sito Porto Recanati a nord del fiume Musone (campione n.39), non sono state rilevate spore di clostridi solfito-riduttori, mentre nel 2003 i valori per lo stesso parametro erano di un ordine di grandezza più elevato. Al contrario, i campioni prelevati nel 2016-2017 vicino alla foce del fiume Potenza nel comune di Porto Recanati (campione n.42) e del fiume Chienti nel comune di Civitanova Marche (campione n.48) mostrano valori elevati, pari a 516 e 981 UFC/g ss rispettivamente. Nel 2003 negli stessi campioni si osservavano concentrazioni inferiori di circa 10 volte. I risultati del parametro miceti hanno mostrato, come per le spore di clostridi solfito-riduttori, valori più elevati nei campioni n.42 e n.48 (rispettivamente

Tabella 11. Risultati relativi ai parametri microbiologici misurati nei campioni di sedimento nel periodo 2016-2017, riferiti a grammo di sedimento secco (g ss). ILD, Inferiore al Limite di Detenzione; ND, dato non disponibile, MPN, Most Probable Number; UFC, Unità Formanti Colonie.

N.	Clostridi solfitoreduttori (UFC/g ss)	Miceti - 25°C (UFC/g ss)	Salmonelle (50g ss)	Streptococchi fecali (MPN/g ss)	Stafilococchi (UFC/g ss)	Escherichia coli (MPN/g ss)
14	ILD	ILD	assenti	ILD	ILD	ILD
17	ILD	ILD	assenti	ILD	ILD	ILD
20	ILD	ILD	assenti	ILD	ILD	ILD
22	ILD	ILD	assenti	19	ILD	ILD
23	ILD	ILD	assenti	ILD	ILD	ILD
27	ILD	ILD	assenti	ILD	ILD	ILD
28	ILD	ILD	assenti	ILD	ILD	ILD
29	<13	1	assenti	<0,2	< 10 U.F.C./g ss	<0,24
30	< 1 U.F.C./g ss	< 11 U.F.C./g ss	ass./ 50g ss		< 11 U.F.C./g ss	< 0,2 MPN./g ss
31	ILD	ILD	assenti	ILD	ILD	ILD
35	ILD	ILD	assenti	ILD	ILD	ILD
38	ILD	ILD	assenti	ILD	ILD	ILD
39	ILD	ILD	assenti	ILD	ILD	ILD
42	516	61	assenti	<0,2	< 10 U.F.C./g ss	0,26
44	23	8	assenti	0,25	< 10 U.F.C./g ss	<0,2
46	4	37	ass./ 50g ss		< 11 U.F.C./g ss	0,55
47	< 1 U.F.C./g ss	< 11 U.F.C./g ss	ass./ 50g ss		< 11 U.F.C./g ss	0,55
48	981	125	assenti	<0,2	< 10 U.F.C./g ss	22
52	3	32	ass./ 50g ss		< 11 U.F.C./g ss	0,32
53	3	< 11 U.F.C./g ss	ass./ 50g ss		< 11 U.F.C./g ss	< 0,2 MPN./g ss
57	12	220	ass./ 50g ss		< 11 U.F.C./g ss	9,32
58	5	38	ass./ 50g ss		< 11 U.F.C./g ss	2,6
59	74	57	assenti	0,5	< 10 U.F.C./g ss	<0,2
61	8	215	ass./ 50g ss		< 11 U.F.C./g ss	2,15
62	17	6	assenti	0,8	< 10 U.F.C./g ss	0,24
63	2	12	ass./ 50g ss		< 11 U.F.C./g ss	< 0,2 MPN./g ss
65	5	26	ass./ 50g ss		< 11 U.F.C./g ss	3,57
66	3	13	ass./ 50g ss		< 11 U.F.C./g ss	2,91

61 e 125 UFC/g ss), seguiti dal campione n.46 (37 UFC/g ss) mentre i restanti campioni mostravano concentrazioni più basse oppure ILD. Infine, come per tutte le altre province, l'analisi di Salmonella spp. nel 2016-2017 ha mostrato risultati negativi per tutto il tratto di costa.

Nel 2016-2017 sono stati campionati cinque siti, lungo la costa della provincia di Fermo. Al contrario, nel Rapporto 2003 i sedimenti inclusi nell'attuale provincia di Fermo, che ai tempi della stesura del Rapporto erano

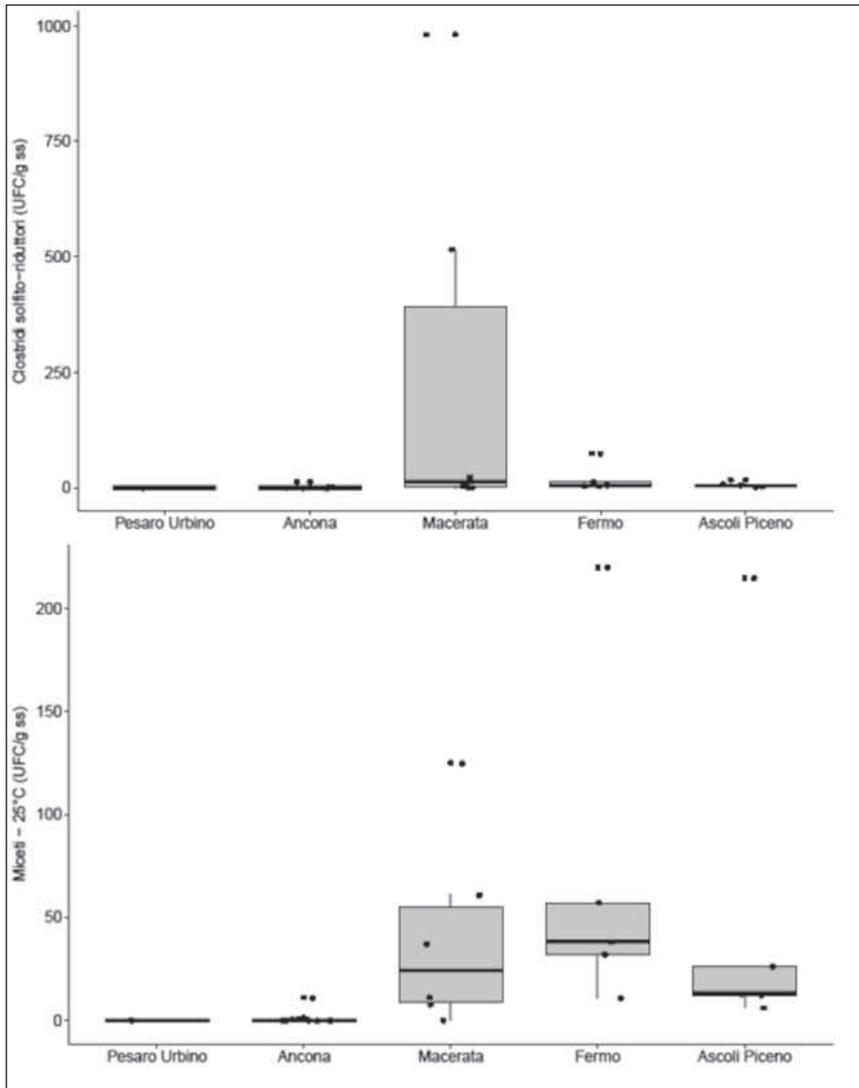


Figura 17. Box-plot della distribuzione dei dati relativi ai parametri spore di clostridi solfito-riduttori e miceti suddivisi per singola Provincia. I dati “ILD” sono stati considerati pari a zero.

parte della allora provincia di Ascoli Piceno, erano in numero maggiore (12 siti in totale). Nel 2016-2017 non sono stati campionati i siti di Porto Sant’Elpidio e di Campofilone. Le nuove analisi hanno mostrato valori, per il parametro miceti, marcati e tra i più alti riscontrati in tutta la costa marchigiana, fino a un massimo di 220 UFC/g ss osservato nel campione n.57 (situato a ridosso del fiume Aso). Lo stesso campione mostrava anche una contaminazione da *Escherichia coli* (9.32 MPN/g ss) e da streptococchi fecali (4.83 MPN/g ss).

Il parametro spore di clostridi solfito-riduttori mostrava valori confrontabili rispetto a quelli ottenuti nel campionamento del 2003 nelle stesse aree, fatta eccezione per il campione n.59, sito nel comune di Pedaso, che mostra nel 2017 valori circa sette volte più elevati rispetto al 2003. Nel 2003 era evidente una marcata contaminazione (fino a 500 UFC/grammo) in siti del comune di Porto Sant’Elpidio non campionati nel 2016-2017. Infine, in tutti i campioni, gli stafilococchi hanno mostrato valori <11 - <10 UFC/g ss e *Salmonella* spp. erano assenti.

Nel 2016-2017 sono stati campionati, per la costa dell’attuale provincia di Ascoli Piceno, 5 siti, mentre nel 2003 il numero di siti campionati era pari a 7. I dati del 2016-2017 mostrano la presenza, in alcuni dei campioni analizzati (e.g. n.62), di modeste concentrazioni di streptococchi fecali, *Escherichia coli* e stafilococchi (Tab. 11), mentre in altri campioni (campioni n.61, n.65 e n.66) si osservano concentrazioni di *E. coli* di un ordine di grandezza più elevato, con punte che raggiungono i 357 MPN/100g ss.

Dal confronto con i risultati relativi al parametro “coliformi totali” nel 2003, emergono concentrazioni confrontabili, o minori per alcuni campioni. L’analisi delle spore di clostridi solfito-riduttori ha mostrato,

nel complesso, valori bassi che non superano i 17 UFC/g ss (nel campione n.62). Al contrario, i dati per il parametro miceti mostrano valori più elevati, con un massimo di 215 UFC/g ss nel campione n.61, e valori compresi nel range 6 - 26 UFC/g ss nei rimanenti campioni. Le analisi per il parametro *Salmonella spp.* erano negative, come osservato in tutte le altre province.

Nella figura 17 viene mostrata, a titolo riassuntivo, la distribuzione dei dati suddivisi per le 5 province marchigiane delle due variabili microbiologiche spore di clostridi solfito-riduttori e miceti misurate nel 2016-2017. Si è scelto di mostrare solamente la distribuzione di questi dati, in quanto i valori per gli altri parametri microbiologici analizzati erano, per molti campioni, basse o inferiori al limite di detezione. Il box-plot evidenzia come la provincia di Macerata (per il parametro spore di clostridi solfito-riduttori) e le province di Macerata, Fermo ed Ascoli Piceno (per il parametro miceti) siano quelle che hanno mostrato, nel campionamento 2016-2017, la più elevata contaminazione microbiologica per questi due parametri microbiologici.

Sostanza organica

La valutazione della concentrazione di sostanza organica nei sedimenti di retroscogliera è fondamentale per valutare le condizioni delle acque.

Essa può avere due origini: continentale (trasportata dai fiumi) e marina (prodotta *in situ*). La sostanza organica marina ha un rapporto C/N/P ben definito: 106/16/1 (Redfield, 1958), mentre quella di origine continentale o che ha subito parziale degradazione ha un rapporto sbilanciato verso il Carbonio; dal rapporto C/N si possono quindi avere importanti informazioni sul tipo di sostanza organica presente.

Metodologie

La sostanza organica totale è stata analizzata secondo il D.M. del 13/09/1999, VII, mentre l'Azoto totale è stato analizzato seguendo il D.M. del 13/09/1999, XIV; il Fosforo totale è stato analizzato secondo la metodologia IRSA CNR 9Q64 vol. 3, 1988.

Risultati

Sulla base del Programma di Monitoraggio per il Controllo dell'Ambiente marino-costiero nella Regione Marche, in convenzione con il Ministero dell'Ambiente, biennio 2001-2002, la concentrazione di Carbonio organico può essere suddivisa in tre livelli: <0.7%, 0.7% - 2% e > 2%; la grande maggioranza dei campioni ricade in entrambi i rilevamenti nel primo livello (Fig. 18).

Fanno eccezione il campione n. 27 per entrambe le date, il campione n. 25 per il 2003 e i campioni n. 30, 46, 47, 52, 53, 57, 58, 61, 65 e 66 per il rilevamento del 2016-2017. Si rileva una costante presenza di valori minimi a Nord di Ancona, mentre nel complesso, si evidenzia un incremento delle concentrazioni, soprattutto nella porzione meridionale della regione. Il Carbonio organico presenta il suo valore massimo nel campione 35 (2.3%), il minimo nel campione 63 (0.07%) e un valore medio di 0.59%.

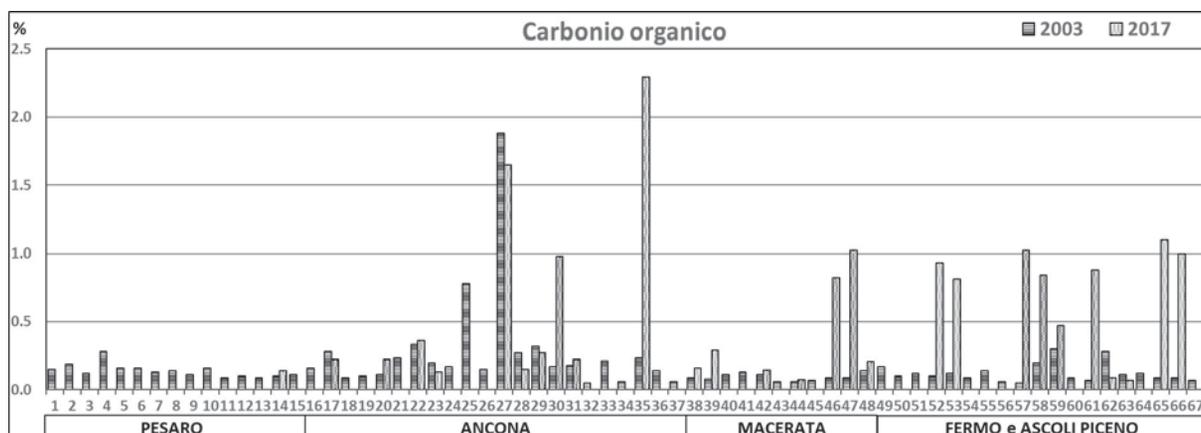


Figura 18. Istogramma relativo alla distribuzione del Carbonio organico nei campioni prelevati durante le due campagne di indagine.

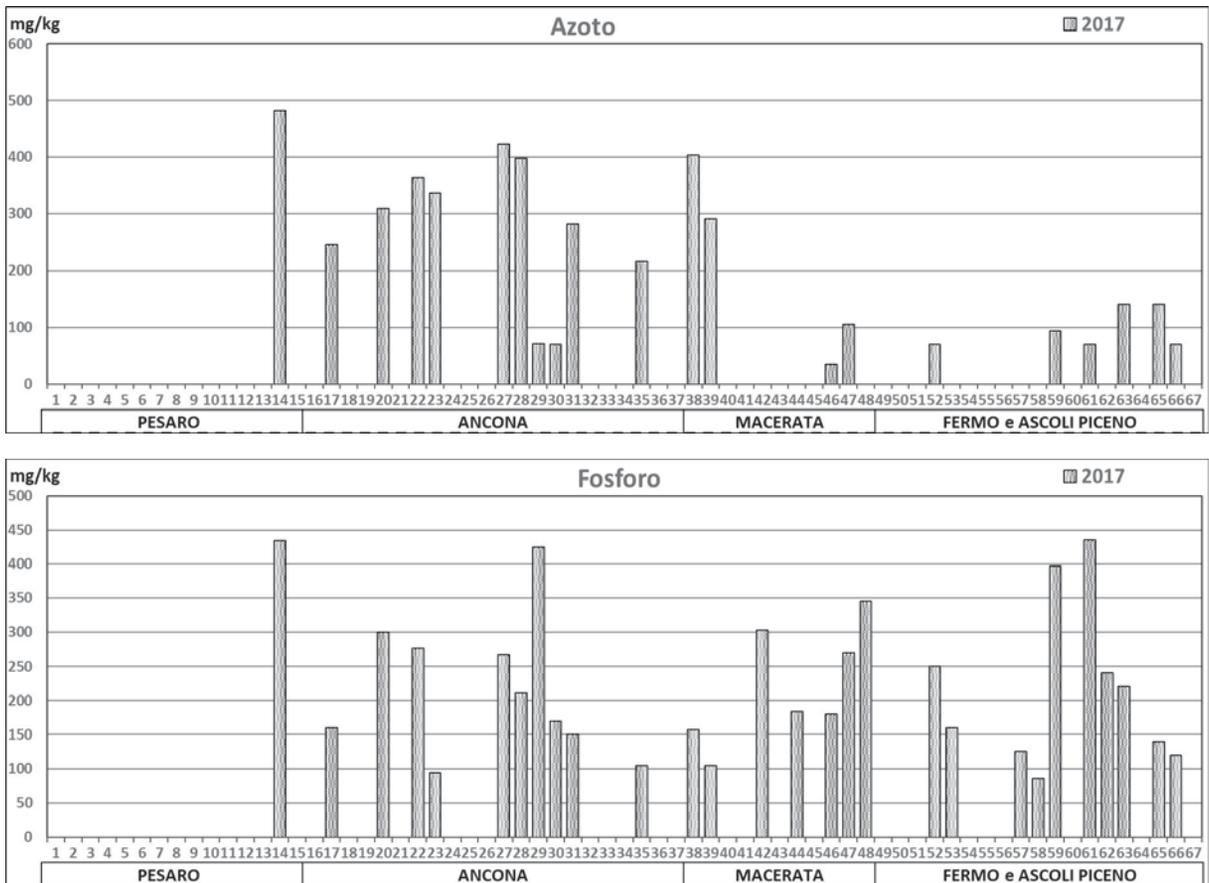


Figura 19. Istogrammi relativi alla concentrazione di Azoto e di Fosforo nei campioni prelevati durante l'ultima campagna di indagine.

L'Azoto totale è stato misurato solo nel 2017; complessivamente si riscontrano valori elevati nel litorale settentrionale della regione, fino alla porzione Nord relativa alla provincia di Macerata. L'Azoto presenta il suo valore massimo nel campione 14 (482 mg/kg), il minimo in diversi campioni (ILD) e un valore medio (esclusi gli ILD) di 220 mg/kg (Fig. 19).

Per il Fosforo, i massimi si hanno nei campioni 61 (435 mg/kg), 14, 29, 51 e 69 (con valori intorno ai 400 mg/kg), mentre il valore minimo si ha in corrispondenza del campione 58 (85 mg/kg), con una media di 225.2 mg/kg (Fig. 19).

Valutazione della qualità dei sedimenti

Nella relazione dell'ARPAM del 2003 la qualità dei sedimenti era stata valutata prendendo in considerazione per i parametri chimici il "Protocollo del Ministero dell'Ambiente" del 1993 inerente i "Criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di escavazione, trasporto e reimpiego dei fanghi estratti dai canali di Venezia", per i saggi tossicologici il quaderno ICRAM "Aspetti tecnico-scientifici per la salvaguardia ambientale nelle attività di movimentazione dei fondali marini: dragaggi portuali" e per i parametri microbiologici i "Criteri per la definizione della qualità e del possibile smaltimento di sedimenti marini e fluviali" (Volterra e Maffiotti, 1997). I suddetti metodi di valutazione sono superati in quanto, pur non esistendo ancora un criterio specifico di Legge per la valutazione della qualità dei sedimenti marini di retroscogliera, è stato promulgato il D.M. 173 del 2016 che introduce nuove procedure e tabelle di riferimento per le "modalità e criteri tecnici per l'autorizzazione all'immersione in mare dei materiali di escavo di fondali marini".

Secondo tale decreto, i sedimenti da classificare ricadono nella categoria "area costiera non portuale" per la quale dovrebbe essere seguito il "percorso II" con "caratterizzazione semplificata"; inoltre, date le modalità

di raccolta di un singolo campione per ogni area, si è scelto di procedere con una valutazione semplificata su base tabellare.

In base a quanto detto sopra, i valori di tossicità riscontrati in tutti i campioni lungo la costa marchigiana sono da considerare per *Acartia tonsa* e per *Pheodactylum tricomutum*, completamente assenti o trascurabili, facendo riferimento per la definizione della classe di tossicità la tabella del documento APAT (2007).

Per il terzo test di tossicità effettuato (test di *Vibrio fischeri*), i dati hanno mostrato, in accordo con gli altri due saggi, una tossicità sostanzialmente assente per quasi tutti i campioni; fanno eccezione i campioni 28, 29, 35 e 38, situati nella provincia di Ancona, i quali presentano una tossicità alta o elevata. Per tale risultato è stato usato il criterio di classificazione estratto dal documento ICRAM 2000.

Dal punto di vista dei parametri chimici, i campioni di sedimento analizzati presentano, per i metalli, una concentrazione superiore al livello L1 della tabella 2.5 del DM 173/2016, per il Cr, nel campione 14 della provincia di Pesaro e Urbino; per lo Zn, nel campione 29 della provincia di Ancona e valori prossimi al limite L1 nei campioni 42, 44 e 48 della provincia di Macerata; per l'As, valori prossimi al livello L1 nei campioni 26 e 27 della provincia di Ancona e nel campione 44 della provincia di Macerata, inoltre l'As presenta valori di discreta entità in gran parte della provincia di Ancona. Nel caso del V e dell'Al, i quali non sono trattati nel DM 173/2016, si riscontrano in ambedue i casi dei valori anormalmente alti nei campioni 22 e 27 della provincia di Ancona, e nel campione 59 della provincia di Fermo-Ascoli Piceno.

I campioni di sedimento che hanno presentato una concentrazione di contaminanti organici superiore al livello L1 della tabella 2.5 del DM 173/2016, sono di seguito elencati:

- il sito di Pedaso (59) nella provincia di Ascoli Piceno, ha presentato una concentrazione di PCB totali nell'indagine 2017 pari a 8.9 µg/kg ss, superando il livello di riferimento L1 per tali contaminanti (8 µg/kg ss).
- il sito di Porto Recanati (prel.42) nella provincia di Macerata, e i siti di Cupra Marittima (prel.61) e Grottammare (prel.63), nella provincia di Ascoli Piceno, hanno presentato concentrazioni di DDT nell'indagine 2017, pari a 5.1, 2.0 e 1.0 µg/Kg ss, rispettivamente, superando il livello di riferimento L1 di tale pesticida organo-clorurato (Σ DDT pari a 1 µg/Kg ss).

Tutti gli altri siti campionati nell'indagine 2017 hanno manifestato valori di concentrazione degli inquinanti organici inferiori ai livelli chimici di riferimento nazionali.

Per i livelli microbici, invece, il DM 173/2016 non prevede limiti di riferimento.

Valutazioni conclusive

Le variazioni granulometriche rilevate tra i campioni analizzati nel 2003 e nel 2016-2017, prelevati nelle stesse stazioni, potrebbero essere associate a diverse cause, anche indipendenti dai trend evolutivi medi dei litorali studiati, quali fenomeni idrologici locali, piccole differenze dell'ubicazione della stazione di prelievo, variazione del momento meteo-climatico di campionamento, apporto temporaneo locale di corsi d'acqua prossimali ecc. Pur se certamente significative relativamente alla situazione del momento, anche in seguito alla riduzione nel numero di campioni prelevati recentemente esse non sono comunque da ritenersi indicative di *trend* temporali, che sarebbero valutabili solo attraverso monitoraggi sistematici e continui, che si auspica la Regione Marche intenda condurre in futuro.

Ciò premesso, si segnala che, seppure con alcune eccezioni, nell'intervallo di tempo considerato è stata osservata una significativa riduzione del contenuto in sedimenti più grossolani che sono indicatori di ambiente idrodinamico a maggiore energia. Questo contrasta con l'incremento di intensità e frequenza di eventi me-teomarinari particolarmente energetici osservato negli ultimi anni in conseguenza del cambiamento climatico globale. Tali variazioni granulometriche, oltre che ai fattori sopra citati, potrebbero essere la diretta conseguenza di un'ulteriore riduzione recente degli apporti solidi fluviali granulometricamente compatibili con la dinamica costiera (ghiaie e sabbia). Quanto sopra induce a suggerire un sistematico monitoraggio tanto delle variazioni spaziali e temporali del clima d'onda locale, quanto della dinamica fluviale (soprattutto per quanto riguarda i tratti medio-terminali).

Va sottolineato che la presenza di materiale più grossolano caratterizza i campioni prelevati a minore distanza dalle foci fluviali (come il campione n. 37, ubicato in prossimità della foce del F. Aso), a ulteriore testimonianza della provenienza fluviale della ghiaia che ripasce naturalmente i litorali marchigiani.

Si segnala inoltre la pressoché sistematica assenza (o estrema carenza) di materiali fini (silt e argilla) nei sedimenti analizzati relativi agli ultimi campionamenti. Questo sembra poco compatibile con la scarsa energia

idrodinamica tipica degli ambienti di retroscogliera, che dovrebbe favorire invece proprio la deposizione anche dei materiali più sottili. Tale anomalia potrebbe dipendere principalmente da un campionamento che riflette un momento di alta energia (ovvero di poco successivo a un evento di tempesta) o troppo in prossimità dei varchi tra le scogliere o, anche, della linea di riva.

Per quanto riguarda i metalli, sulla base di confronti effettuati tra le analisi condotte nel 2003 e nel 2016-2017 emerge una costante seppur disomogenea crescita nelle concentrazioni di tutti gli elementi monitorati. Ferma restando la scarsità e non significatività della distribuzione spaziale e temporale dei campioni, questo incremento è comunque preoccupante e porta a rafforzare la considerazione relativa alla stringente necessità di sistematici e continui interventi di monitoraggio della qualità delle acque e dei sedimenti costieri, in particolare per capire le variazioni spazio - temporali e quindi risalire alle possibili fonti di immissione. Essa, inoltre, potrebbe prefigurare che tale variazione possa dipendere dalle sempre crescenti quantità di inquinanti immessi nel sistema.

Per gli inquinanti organici, il confronto delle due indagini è stato effettuato solamente per gli IT, per i PCB totali ed alcuni PCB congeneri, in quanto le indicazioni normative nel primo anno (2003) erano limitate a tali inquinanti. Nel complesso, è stata notata una netta diminuzione delle concentrazioni di questi in tutte le province marchigiane, ad eccezione per i PCB totali nel sito di Pedaso (59) nella provincia di Ascoli Piceno. Considerate le limitazioni dovute alla scarsità di campionamento e alla mancanza di repliche, generalmente, si può affermare che tutti gli altri analiti indagati nella seconda indagine, in accordo con il DL 173/2016, hanno presentato concentrazioni ILD, ad eccezione di tre comuni (Porto Recanati, Cupra Marittima e Grottammare) per i livelli di Σ DDT ($>1 \mu\text{g/Kg ss}$).

Dai risultati ottenuti sui tre saggi biologici, risulta evidente una discrepanza osservata in alcuni campioni tra il saggio effettuato su *Acartia tonsa* e *Phaeodactylum tricorutum* (che non riporta tossicità nell'elutriato) ed il test effettuato su *Vibrio fischeri* (che localmente riporta la presenza di tossicità nella fase solida). Questi risultati lasciano supporre che nei 4 campioni situati nella provincia di Ancona c'è la possibile presenza di sostanze tossiche nei sedimenti con poca tendenza ad essere solubilizzate, e dunque ad essere rimesse in circolo. La diversità tra i risultati ottenuti dai saggi in fase liquida e da quelli in fase solida suggerisce di porre cautela nell'interpretazione dei risultati, e sottolinea l'importanza futura di eseguire approfondimenti e maggior elaborazioni prendendo in considerazione le principali caratteristiche chimico-fisiche del sedimento.

Il confronto di questi dati con quelli presentati nel Rapporto ARPAM 2003 è stato effettuato solo sul saggio del batterio *Vibrio fischeri*, dato che rappresentava l'unico saggio biologico utilizzato per i campioni del 2003. Da tale confronto emerge che i siti (Rapporto ARPAM 2003) ricadenti nella Provincia di Ancona hanno livelli di tossicità assente o lieve, mentre nella Provincia di Macerata, il campione 47 è stato l'unico con valore di tossicità alto.

Una buona parte dei sedimenti della costa marchigiana prelevati durante l'ultima campagna di campionatura ha mostrato, nel complesso, una qualità microbiologica elevata, caratterizzata dalla totale assenza di contaminazione microbiologica per tutti i parametri ricercati. Tuttavia:

- alcuni sedimenti hanno mostrato la presenza di contaminazione da streptococchi fecali, stafilococchi ed *Escherichia coli*. In particolare, i valori di streptococchi fecali ed *E. coli* appaiono confrontabili (o, in alcuni casi, inferiori) rispetto ai valori misurati nel 2003 (per parametri simili, e.g. coliformi fecali) e rispetto a studi condotti lungo la costa delle Marche (Luna *et al.*, 2010; Vignaroli *et al.*, 2013; Luna *et al.*, 2018), confermando la presenza di un inquinamento di natura fecale in alcune aree della costa marchigiana. In particolare, la contaminazione da *E. coli*, universalmente accettato come un indicatore di inquinamento fecale (essendo uno dei due utilizzati dalla Direttiva che regola la balneazione), in alcune aree della provincia di Macerata, Fermo e Ascoli Piceno richiama alla necessità di monitorare l'inquinamento fecale anche nel comparto sedimentario;
- relativamente ai parametri spore di clostridi solfito-riduttori e miceti, alcuni campioni, soprattutto quelli delle province a Sud del Conero, mostrano talvolta concentrazioni elevate. Ciò indica la presenza in queste aree di *input* di microrganismi di natura alloctona, che necessitano quindi di essere monitorati con attenzione. Il ritrovamento di spore di clostridi è spesso ritenuto indice di contaminazione fecale pregressa o non recente, alla luce della migliore capacità di questi microrganismi di sopravvivere nell'ambiente sedimentario rispetto a indicatori tradizionali come *Escherichia coli* (Yates, 2007; McElhany e Pillai, 2011). Questo suggerisce l'importanza di continuare a monitorare, nel comparto sedimentario, la qualità microbiologica utilizzando anche questi parametri che indicano contaminazione fecale pregressa, al fine di ottenere un qua-

dro completo che tenga conto anche di eventi di contaminazione non recenti; - infatti, la presenza di elevate concentrazioni di spore di clostridi solfito-riduttori e miceti osservata anche in sedimenti caratterizzati da ridotte concentrazioni di altri parametri microbici (e.g., streptococchi fecali, stafilococchi, *Escherichia coli*) suggerisce la necessità di integrare misure di differenti parametri microbiologici, includendo sia i parametri tradizionali qui misurati, sia alcuni ulteriori parametri emergenti attualmente proposti dalla comunità scientifica internazionale (McLellan ed Eren, 2014). Solamente attraverso l'integrazione dei risultati di analisi simultanee di numerosi parametri microbiologici (Savichtcheva e Okabe, 2006) è infatti possibile ottenere un quadro corretto, completo e sicuro della qualità microbiologica nei sedimenti;

- dalle risultanze del 2016-2017 e dal confronto con i dati precedenti, emerge nei sedimenti di retroscogliera della costa marchigiana l'esistenza, oltre che di una contaminazione di natura fecale, anche di una notevole variabilità, tanto spaziale quanto temporale, nelle concentrazioni di tali inquinanti. Le dinamiche che regolano l'input, l'accumulo e il destino di questi microrganismi nel comparto sedimentario sono complesse e di più difficile comprensione, e previsione, rispetto alla colonna d'acqua (Evanson e Ambrose, 2006). Tale complessità sottolinea l'importanza di continuare a porre attenzione al monitoraggio della qualità microbiologica del sedimento, al fine di poter garantire la sicurezza delle coste e di sviluppare adeguati piani di gestione della fascia costiera. Tale variabilità spazio-temporale indica, chiaramente e inequivocabilmente, che tali azioni di controllo e monitoraggio della qualità non potranno basarsi (come in questo caso) su sporadici ed estemporanei eventi di campionamento, ma dovranno prevedere diversi eventi di campionamento nel tempo, anche più volte l'anno, utili a valutare l'entità di questa variabilità e a garantire la piena sicurezza delle coste.

Per quanto riguarda la concentrazione di Carbonio organico (Fig. 17), la grande maggioranza dei campioni ricade in entrambi i rilevamenti nella classe inferiore (< 0.7%). A Nord di Ancona si rilevano i valori minimi; si osserva invece un aumento delle concentrazioni nella porzione meridionale della regione.

L'Azoto totale, misurato solo nel 2017, mostra valori elevati nella parte Nord della Regione e fino al settore settentrionale della provincia di Macerata.

Il rapporto C/N è sempre notevolmente superiore ai valori di Redfield (1958), indicando quindi una sostanza organica di origine prevalentemente continentale o molto degradata.

Per il Fosforo, invece, non si evidenziano trend particolari.

Lungo tutta la costa marchigiana, sono da considerare completamente assenti o trascurabili i valori di tossicità dei sedimenti di retroscogliera campionati, con l'eccezione di quattro campioni relativi ai litorali della provincia di Ancona, positivi per il test di *Vibrio fischeri*.

Bibliografia

- Ahlf W., Hollert H., Neumann-Hensel H., Ricking M. (2002) - *A guidance for the assessment and evaluation of sediment quality a German Approach based on ecotoxicological and chemical measurements*. J. of Soils and Sediments, **2**, 37-42.
- APAT (2007) - *Atlante delle opere di sistemazione costiera*. APAT Manuali e linee guida, **44/2007**, 169 pp.
- Arnot J.A., Mackay D., Parkerton T.F., Zaleski R.T., Warren C.S. (2010) - *Multimedia modeling of human exposure to chemical substances: the roles of food web Biomagnification and biotransformation*. Environmental Toxicology and Chemistry, **29**, 45-55.
- ARPAM (2003) - *Rapporto sulla caratterizzazione dei sedimenti superficiali*. Regione Marche, 66 pp.
- ARPAM (2003) - *Rapporto sullo stato di qualità ambientale della fascia costiera marchigiana: balneabilità e biocenosi*. Regione Marche, 137 pp.
- Bihari N., Fafandel M., Hamer B., Kralj-Bilen B. (2006) - *PAH content, toxicity and genotoxicity of coastal marine sediments from the Rovinj area, Northern Adriatic, Croatia*. Sci Total Envir., **366**, 602-611.
- Bonnail E., Sarmiento A.M., Del Valls T.A., Nieto J.M., Riba I. (2016) - *Assessment of metal contamination, bioavailability, toxicity and bioaccumulation in extreme metallic environments (Iberian Pyrite Belt) using *Corbicula fluminea**. Sci. Total Envir., **544**, 1031-1044.
- Bourg A.C.M. (1987) - *Trace metal adsorption modelling and particle-water interactions in estuarine environments*. Contin. Sh. Res., **7**, 1319-1332.
- Davies C.M., Long J.A., Donald M., Ashbolt N.J. (1995) - *Survival of fecal microorganisms in marine and freshwater sediments*. Appl. Envir. Microbiol., **61**, 1888-1896.

- Davoren M., Shúilleabháin S.N., O'Halloran J., Hartl M.G., Sheehan D., O'Brien N.M., van Pelt F.N., Mothersill C. (2005) - *A test battery approach for the ecotoxicological evaluation of estuarine sediments*. *Ecotoxicology*, **14**, 741-55.
- De Laune R.D., Reddy C.N., Patrick W.R. jr. (1981) - *Effect of pH and Redox Potential on concentration of dissolved nutrients in an estuarine sediment*. *Journ. Env. Qual.*, **10**, 276 - 278.
- Desmarais T.R., Solo-Gabriele H.M., Palmer C.J. (2002) - *Influence of soil on fecal indicator organisms in a tidally influenced subtropical environment*. *Appl. Envir. Microbiol.*, **68**, 1165-1172.
- Evanson M., Ambrose R.F. (2006) - *Sources and growth dynamics of fecal indicator bacteria in a coastal wetland system and potential impacts to adjacent waters*. *Water Research*, **40**, 475-486.
- Ferguson D.M., Moore D.F., Getrich M.A., Zhouandai M.H. (2005) - *Enumeration and speciation of enterococci found in marine and intertidal sediments and coastal water in southern California*. *J. Appl. Microbiol.*, **99**, 598-608.
- Forstner U., Wittmann G.T.W. (1983) - *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag, Berlin, 486 pp.
- Forstner U., Ahlf W., Calmano W., Kersten M., Salomons W. (1986) - *Mobility of heavy metals in dredged harbor sediments*. In: Sly P.G. (ed.) - *Sediments and water interactions*. Springer-Verlag, N.Y., 371-380.
- GIZC (2003) - *Rapporto Regione Marche - ARPAM per lo svolgimento di "Analisi ambientali finalizzate alla redazione del Piano di Gestione Integrata delle Aree Costiere"*. Ancona.
- Graham W.F., Bender M.L., Klinkhammer G.P. (1976) - *Manganese in Narragansett Bay*. *Limnol. Oceanogr.*, **21**, 665-673.
- Guy R.D., Chakrabarti C.L. (1976) - *Studies of metal-organic interactions in model systems pertaining to natural waters*. *Can. Journ. Chem.*, **54**, 2600-2611.
- Hart B.T. (1982) - *Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review*. *Hydrobiologia*, **91**, 299-313.
- Hassard F., Andrews A., Jones D.L., Parsons L., Jones V., Cox B.A., et al. (2017) - *Physicochemical factors influence the abundance and culturability of human enteric pathogens and fecal indicator organisms in estuarine water and sediment*. *Frontiers in Microbiol.*, **8**, 1996.
- Heaney C.D., Sams E., Wing S., Marshall S., Brenner K., Dufour A.P., Wade T.J. (2009) - *Contact with beach sand among beachgoers and risk of illness*. *Am. J. Epidemiol.*, **170**, 164-172.
- Heaney C.D., Exum N.G., Dufour A.P., Brenner K.P., Haugland R.A., Chern E., et al. (2014) - *Water quality, weather and environmental factors associated with fecal indicator organism density in beach sand at two recreational marine beaches*. *Sci Total Envir.*, **497**, 440-447.
- Hunter K.A. (1983) - *On the estuarine mixing of dissolved substances in relation to colloid stability and surface properties*. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **47**, 467-473.
- Kranck K. (1975) - *Sediment deposition from flocculated suspensions*. *Sedimentol.*, **22**, 111-123.
- ISPRA (2011) - *Batterie di saggi ecotossicologici per sedimenti di acque salate e salmastre*. Manuali e Linee Guida ISPRA, **67**, 143pp.
- Krumbein W.C., James W.R. (1965) - *A log-normal size distribution model for estimating stability of beach fill material*. U. S. Army, Coastal Engineering Research Center, Tech. Memorandum, **16**, 17-21.
- Lee G.F. (1975) - *Role of hydrous metal oxides in the transport of heavy metals in the environment*. *Progress in Water Technology*, **17**, 137-147.
- Livingston R.J. (1976) - *Dynamics of organochlorine pesticides in estuarine systems: effects on estuarine biota*. In: Wiley M. (ed.) - *Estuarine processes*. I. Academic Press, New York, 507-552.
- Luna G.M., Vignaroli C., Rinaldi C., Pusceddu A., Nicoletti L., Gabellini M., Danovaro R., Biavasco F. (2010) - *Extraintestinal Escherichia coli carrying virulence genes in coastal marine sediments*. *Appl. Environ. Microbiol.*, **76**, 5659-5668.
- Luna G.M., Dell'Anno A., Pietrangeli B., Danovaro R. (2012) - *A new molecular approach based on qPCR for the quantification of fecal bacteria in contaminated marine sediments*. *J. Biotech.*, **157**, 446-453.
- Luna G.M., Manini E., Turk V., Tinta T., D'Errico G., Baldrighi E., et al. (2018) - *Status of faecal pollution in ports: a basin-wide investigation in the Adriatic Sea*. *Marine Poll. Bull.*
- Magi E., Bianco R., Ianni C., Di Carro M. (2002) - *Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea*. *Environ. Poll.*, **119**, 91-98.

- Marini M., Frapiccini E. (2013) - *Persistence of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments in the deeper area of the Northern Adriatic Sea (Mediterranean Sea)*. Chemosphere, **90**, 1839-1846.
- Marini M., Frapiccini E. (2014) - *Do lagoon area sediments act as traps for polycyclic aromatic hydrocarbons?* Chemosphere, **111**, 80-88.
- McElhany K.G., Pillai S.D. (2011) - *Prevalence and fate of gut-associated human pathogens in the environment*. In: Sadowsky M.J., Whitman R.L. (eds.) - *The Fecal Bacteria*. Amer. Soc. Microbiol., 217-240.
- McLellan S.L., Eren A.M.2 (2014) - *Discovering new indicators of fecal pollution*. Trends in Microbiol., **22**, 697-706.
- Millward G.E., Moore R.M. (1982) - *The adsorption of Cu, Mn and Zn by iron oxyhydrate in model estuarine solution*. Water Res., **16**, 981-985.
- Morris A.W., Bale A.J., Howland R.J.M. (1982) - *The dynamics of estuarine manganese cycling*. Estuar. Coast. Shelf Sci., **13**, 175-192.
- Murray J.W. (1975) - *The interaction of ions at the manganese dioxide-solution interface*. Geochim. Cosmoch. Acta, **39**, 505-519.
- Nelson P.O., Chung A.K., Hudson M.C. (1981) - *Factors affecting the fate of heavy metals in the activated sludge process*. J. Water Poll. Control Fed., **53**, 1323-1333.
- Oakley S.M., Nelson P.O., Williamson K.J. (1981) - *Model of trace metal partitioning on marine sediments*. Environ. Sci. Technol., **15**, 474-480.
- Obiri-Danso K., Jones K. (2000) - *Intertidal sediments as reservoirs for hippurate negative campylobacters, salmonellae and fecal indicators in three EU recognized bathing waters in north west England*. Water Res., **34**, 519-527.
- Olsen C.R., Cutshall N.H., Larsen I.L. (1982) - *Pollutant-particle association and dynamics in coastal marine environments: a review*. Mar. Chem., **11**, 501-533.
- Patel B., Patel S., Paward S. (1978) - *Desorption of radioactivity from nearshore sediments*. Estuarine Coastal Mar. Sci., **7**, 49-58.
- Pereira W.E., Domagalski J.L., Hostettler F.D., Brown L.R., Rapp J.B. (1996) - *Occurrence and accumulation of pesticides and organic contaminants in river sediment, water and clam tissues from the San Joaquin River and tributaries, California*. Environ. Toxicol. Chem., **15**, 172-180.
- Pianetti A., Bruscolini F., Sabatini L., Colantoni P. (2004) - *Microbial characteristics of marine sediments in bathing area along Pesaro-Gabicce coast (Italy): a preliminary study*. J. Appl. Microbiol., **97**, 682-689.
- Pingitore N.E., Eastman M.P., Sandige M., Oden K., Frehia B. (1988) - *The coprecipitation of manganese (II) with calcite: an experimental study*. Mar. Chem., **25**, 107-120.
- Reuter J.H., Perdue E.M. (1977) - *Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural waters*. Geochim. Cosmoch. Acta, **41**, 325-334.
- Roig N., Sierra J., Nadal M., Moreno-Garrido I., Nieto E., Hampel M., Gallego E.P., Schuhmacher M, Blasco J. (2015) - *Assessment of sediment ecotoxicological status as a complementary tool for the evaluation of surface water quality: the Ebro river basin case study*. Sci. Total Environ., **503**, 269-278.
- Salomons W., Forstner U. (1984) - *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag, New York, 349 pp.
- Savichtcheva O., Okabe S. (2006) - *Alternative indicators of fecal pollution: relations with pathogens and conventional indicators, current methodologies for direct pathogen monitoring and future application perspectives*. Water Res., **40**, 2463-2476.
- Spagnoli F. (1994) - *Diagenesi precoce e processi di scambio tra acqua e sedimento in condizione di quiete e di risospensione di un'area marina a sud del delta del Po*. Università degli Studi di Trieste, Tesi di Dottorato di Ricerca in Scienze Ambientali (Oceanografia Geologica e risorse), V ciclo, 125 pp.
- Spagnoli F., Dinelli E., Giordano P., Marcaccio M., Zaffagnini F., Frascari F. et al. (2014) - *Sedimentological, biogeochemical and mineralogical facies of Northern and Central Western Adriatic Sea*. J Marine Sys, **139**, 183-203.
- Storelli M.M. (2008) - *Potential human health risks from metals (Hg, Cd, and Pb) and polychlorinated biphenyls (PCBs) via seafood consumption: estimation of target hazard quotients (THQs) and toxic equivalents (TEQs)*. Food Chem. Toxic., **46(8)**, 2782-2788.
- Suess E. (1973) - *Interactions of organic compounds with calcium-carbonate - II. Organo-carbonate association in recent sediments*. Geoch. Cosmoch. Acta, **37**, 2435-2447.
- Udden (1914) - *The mechanical composition of clastic sediments*. Geol. Soc. of Am. Bulletin, **25**, 655-744.
- Veniale F. (1987) - *Interaction mechanism of clay minerals with toxic heavy metals and organic pollutants*. Atti Conv. "Ruolo dei minerali argillosi nelle problematiche ambientali". ENEA, 43-78.

- Vignaroli C., Luna G.M., Rinaldi C., Di Cesare A., Danovaro R., Biavasco F. (2012) - *New sequence types and multidrug resistance among pathogenic Escherichia coli isolates from coastal marine sediments*. Appl. Environ. Microbiol., **78**, 3916-3922.
- Vignaroli C., Luna G.M., Pasquaroli S., Di Cesare A., Petruzzella R., et al. (2013) - *Epidemic Escherichia coli ST131 and Enterococcus faecium ST17 in coastal marine sediments from an Italian beach*. Envir. Science Techn., **47**, 13772–13780.
- Volterra L., Maffiotti A. (1997) - *Criteri per la definizione della qualità e del possibile smaltimento di sedimenti marini e fluviali. L'esempio di alcune normative internazionali*. In: Bona F., Maffiotti A., Volterra L. - *Analisi e recupero dei sedimenti marini*. Quaderni tecnici di protezione ambientale - Valutazione di impatto ambientale, **57**, 29-41.
- Webster L., Russel M., Walsham P., Phillips L.A., Hussy I., Packer G., Dalgarno E.J., Moffat C.F. (2011) - *An assessment of persistent organic pollutants in Scottish coastal and offshore marine environments*. J. Environ. Monit., **13**, 1288.
- Wentworth (1922) - *A scale of grade and class terms for clastic sediments*. J. Geol., **30**, 377-392.
- Yates M.V. (2007) - *Classical indicators in the 21st century – far and beyond the coliform*. Water Environ. Res., **79**, 279–286.

Ricevuto il 25/04/2020; accettato 29/07/2020