



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

**ATTIVITÀ DI MONITORAGGIO PER LA BONIFICA DEI FONDALI
ANTISTANTI IL TERMINAL RAVANO NEL PORTO DELLA SPEZIA**

RELAZIONE TECNICA

Luglio 2010

PM-EL-LI-P-01.11

Responsabile del Dipartimento II ex ICRAM

Dott. Massimo Gabellini

Coordinatore scientifico

Dott.ssa Antonella Ausili

Responsabili Scientifici ISPRA del Progetto

Dott. Ing. Elena Mumelter
Dott.ssa Maria Elena Piccione

Staff tecnico ISPRA

Francesco Loreti
Ing. Lorenzo Rossi
Ing. Andrea Salmeri
Dott.ssa Antonella Tornato

Laboratorio contaminanti organici ISPRA

Dott. Giulio Sesta
Laila Baklouti
Giuseppina Ciuffa
Andrea Colasanti
Dott.ssa Anna Lauria
Andeka de la Fuente Origlia

Laboratorio ecotossicologia ISPRA

Dott. Fulvio Onorati
Dott. Giacomo Martuccio
Giordano Ruggiero
Dott.ssa Angela Sarni

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITA'

Dott.ssa Eleonora Beccaloni
Dott.ssa Rosa Paradiso
Dott.ssa Federica Scaini

UNIVERSITÀ DI SIENA - DIPARTIMENTO DI SCIENZE AMBIENTALI "G. SARFATTI"

Dott.ssa Cristina Fossi
Dott.ssa Silvia Casini
Dott.ssa Letizia Marsili
Dott.ssa Daniela Bucalossi
Dott. Gabriele Mori
Dott.ssa Serena Porcelloni
Dott. Giacomo Stefanini
Dott.ssa Silvia Maltese

ATTIVITÀ DI MONITORAGGIO PER LA BONIFICA DEI FONDALI ANTISTANTI IL TERMINAL RAVANO NEL PORTO DELLA SPEZIA

RELAZIONE TECNICA

SOMMARIO

1	INTRODUZIONE	5
2	PIANO DI MONITORAGGIO.....	5
2.1	Piano di monitoraggio ante operam.....	9
2.2	Piano di monitoraggio in corso d'opera.....	11
3	METODICHE DI CAMPIONAMENTO ED ANALISI	14
3.1	Bioaccumulo mitili	14
3.2	Biomarkers e bioaccumulo pesci	17
3.3	Saggi ecotossicologici su colonna d'acqua.....	19
3.4	Analisi qualitativa biocenosi sensibili.....	22
4	RISULTATI DEL MONITORAGGIO ANTE OPERAM.....	24
4.1	Campagne di monitoraggio del 2003	24
4.1.1	Bioaccumulo mitili	26
4.1.2	Biomarkers e bioaccumulo pesci	27
4.1.3	Saggi ecotossicologici sulla colonna d'acqua	31
4.1.4	Indagini ROV	32
4.2	Campagne di monitoraggio del 2006 e 2007	36
4.2.1	Bioaccumulo mitili	41
4.2.2	Biomarkers e bioaccumulo pesci	42
4.2.3	Saggi ecotossicologici sulla colonna d'acqua	45
4.2.4	Indagini ROV	47
5	DISCUSSIONE DEI RISULTATI DEL MONITORAGGIO ANTE OPERAM	55
5.1	Bioaccumulo mitili	55
5.2	Biomarkers e bioaccumulo pesci	56
5.3	Saggi ecotossicologici sulla colonna d'acqua	65
5.4	Indagini ROV	65
6	RISULTATI DEL MONITORAGGIO IN CORSO D'OPERA	66
6.1	Campagne di monitoraggio del 2007, 2008, 2009	66
6.2	Bioaccumulo mitili	67
6.3	Biomarkers e bioaccumulo pesci	68
6.4	Saggi ecotossicologici sulla colonna d'acqua	73
6.5	Indagini ROV	80
7	DISCUSSIONE DEI RISULTATI DEL MONITORAGGIO IN CORSO D'OPERA.....	86
7.1	Bioaccumulo mitili	86
7.2	Biomarkers e bioaccumulo pesci	86

7.3	Saggi ecotossicologici sulla colonna d'acqua	93
7.4	Indagini Rov	94
8	BIBLIOGRAFIA	95

1 INTRODUZIONE

La Rada della Spezia è inserita nell'elenco dei siti di bonifica di interesse nazionale e copre una superficie pari a 1564 ettari. All'interno del golfo si possono identificare aree destinate ad usi differenti: porto commerciale adibito a traffico mercantile e passeggeri, arsenale militare (Darsena Duca degli Abruzzi), aree interessate da cantieristica navale, porti turistici, aree di carico e scarico (gasdotto, etc.), aree con impianti di mitilicoltura ed itticoltura. L'intera rada è caratterizzata da un idrodinamismo piuttosto ridotto (Borrelli *et al.*, 1992) ed i processi che regolano il ricambio delle acque sono legati alla circolazione residua (dovuta all'azione combinata del vento di brezza e dello scarico termico della centrale ENEL), che determina il trasporto dalle zone più interne verso le bocche della diga ed a componenti attive, in vicinanza delle bocche, che favoriscono il rimescolamento delle acque e gli scambi tra rada e mare aperto.

In tale contesto, in relazione alle attività di bonifica e dragaggio previste sui fondali antistanti il Terminal Ravano, l'Autorità Portuale della Spezia, con il supporto di ICRAM (oggi ISPRA), ARPA Liguria, ISS e ASL 5 Spezzina, ha predisposto ed eseguito un articolato monitoraggio, con controlli sui comparti biotico ed abiotico, da eseguirsi prima dell'avvio delle attività di movimentazione dei sedimenti, durante le stesse ed a seguito della loro conclusione.

Nell'ambito di tale piano di monitoraggio, l'ISPRA è stato incaricato dalla stessa Autorità Portuale della Spezia dell'esecuzione e della valutazione delle analisi sul comparto biotico.

Nel presente documento vengono riportati i risultati delle analisi condotte sul comparto biotico nel corso di tutta l'attività di monitoraggio. Il documento è suddiviso in due sezioni: la prima è dedicata alla valutazione dei risultati delle campagne di bianco (da giugno 2003 a luglio 2007), la seconda alla valutazione dei risultati delle analisi condotte durante le attività di dragaggio (da novembre 2007 a marzo 2009).

Si precisa che, a causa del ripetuto procrastinarsi dell'inizio delle attività di escavo, è stato necessario eseguire diverse campagne di bianco, finalizzate ad acquisire lo stato di qualità ambientale al "tempo zero", ovvero prima dell'inizio della movimentazione del sedimento. Inoltre, nonostante durante la campagna di monitoraggio del 9 luglio 2007 sia stata effettuata una prova di rimozione del sedimento, tale campagna è da considerarsi inclusa tra le campagne di bianco, giustificata dalle irrisorie quantità di sedimento movimentato.

2 PIANO DI MONITORAGGIO

La definizione delle stazioni e dei transetti di monitoraggio è stata effettuata di concerto con l'ARPAL e con l'ASL, col presupposto di individuare punti comuni su cui effettuare i prelievi e le analisi per le diverse matrici oggetto del monitoraggio.

Per la definizione delle stazioni di monitoraggio è stata creata una maglia di punti, equidistanti tra loro 500 m, da cui selezionare un numero di stazioni sufficiente a creare un reticolo di monitoraggio che coprisse l'intera rada della Spezia.

Le stazioni di campionamento puntuali sono state identificate dalla lettera "P", seguita da un numero progressivo, composto da tre cifre. I transetti sono invece stati identificati dalla lettera "T", seguita da un numero progressivo, anch'esso composto da tre cifre.

Per ciascuna stazione e ciascun transetto sono state definite le matrici di monitoraggio e le analisi da effettuare.

Lo schema completo di monitoraggio (comparto abiotico e comparto biotico) prevede: la definizione di stazioni puntuali per il prelievo di mitili, pesci e campioni d'acqua e per l'esecuzione di profili verticali con sonda multiparametrica (l'insieme dei singoli profili condotti su un unico percorso costituisce un transetto) e la definizione di transetti lungo i quali condurre rilievi mediante R.O.V. (Remotely Operated Vehicle).

L'identificazione dei campioni prelevati e destinati alle analisi avviene attraverso un codice, contenente una serie di informazioni: codice della stazione in cui il campione è stato prelevato o in cui è stata effettuata la misura, data del prelievo o della misura, profondità del prelievo o della misura, codice identificativo dell'analisi, numero progressivo per indicare eventuali repliche (Figura 1).

In Tabella 1 si riportano i codici identificativi delle diverse tipologie di analisi e misure.

Tabella 1 – Codici identificativi delle analisi e delle misure

Analisi/Misura da effettuare	Codice Analisi/Misura
Profili verticali con sonda multiparametrica	PV
Profili orizzontali con sonda multiparametrica	PO
Analisi chimico-fisiche su campioni d'acqua	AS
Analisi chimiche sul particolato	AA
Analisi microbiologiche su campioni d'acqua	AM
Saggio biologico Microtox su campioni d'acqua	MX
Test di tossicità algale su campioni d'acqua	TA
Rilievi ROV lungo transetti	RO
Analisi microbiologiche nei mitili	MM
Determinazione del bioaccumulo nei mitili	MA
Analisi microbiologiche nei pesci	PM
Analisi di biomarkers sui pesci	PB
Determinazione del bioaccumulo nei pesci	PA

Per chiarezza si fornisce un esempio di codice: P0001-19/05/2003-12.3-PB-1, dove

- P0001 rappresenta il codice della stazione;
- 19/05/2003 rappresenta la data in cui è stato effettuato il prelievo;
- 12.3 rappresenta la profondità cui è stato effettuato il prelievo (nel caso in cui si tratti di una misura rappresentativa dell'intero profilo verticale e nel caso di un transetto viene inserita una profondità di riferimento pari a 99.9);
- PB rappresenta la tipologia di analisi effettuata, vale a dire l'analisi di biomarkers su esemplari di pesci; il codice di ciascun tipo di analisi è riportato nella seguente Tabella 1;
- infine, 1 rappresenta l'identificativo del campione che indica l'unicità del prelievo; nel caso in cui sia effettuato un secondo prelievo nello stesso punto, alla stessa profondità e nello stesso giorno, quest'ultimo campione avrà associato numero 2.

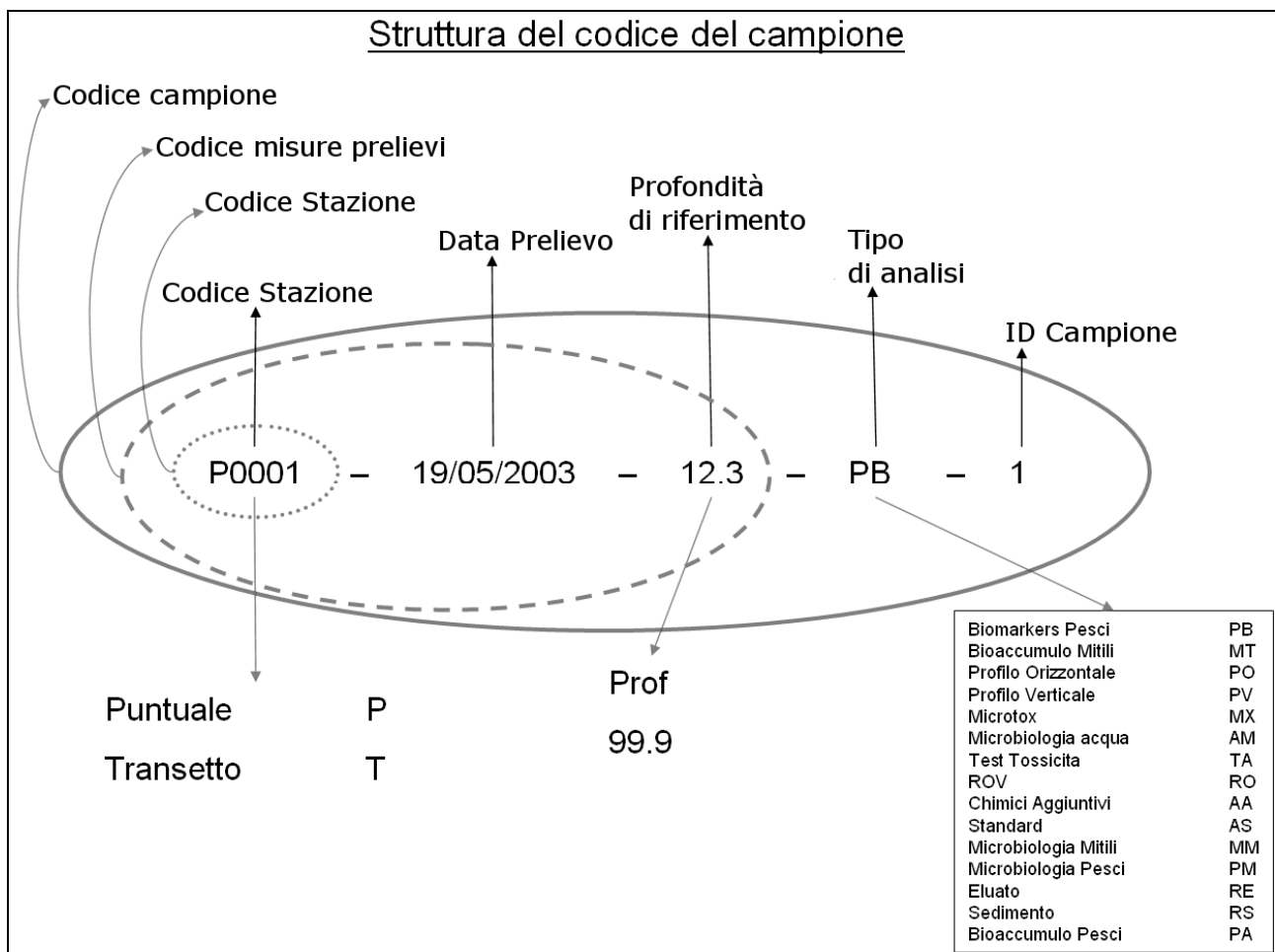


Figura 1 – Struttura dei codici utilizzati per identificare le analisi e le misure

Questo tipo di codice è stato definito per poter importare e gestire i dati all'interno del database che ISPRA ha progettato e realizzato, con il supporto di ARPAL, al fine di semplificare la gestione dei risultati del monitoraggio di tutte le matrici. Il database, accessibile attraverso una pagina web, permette a tutte le singole unità operative di inserire i risultati di propria competenza e, al contempo, permette di consultare i risultati delle analisi effettuate dagli altri enti coinvolti.

Di seguito si riporta l'elenco delle attività svolte sulle diverse matrici del comparto biotico ed il dettaglio delle analisi eseguite su ciascuna di esse:

- *Prelievo di mitili (Mytilus gallusprovincialis)* dagli impianti di acquacoltura, interni ed esterni alla rada, per l'esecuzione di prove di bioaccumulo. Per ciascuna stazione è stato prelevato un numero sufficiente di esemplari dal quale sono stati selezionati due campioni composti da un numero di individui variabile da 30 a 50, destinati rispettivamente alle analisi sui composti inorganici (As, Cd, Hg, Pb, Zn, V e, limitatamente alle campagne del 2003, Co e Sn) e a quelle sui composti organici Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), Policlorobifenili (PCB) e Tributilstagno (TBT).

- *Prelievo di pesci (Dicentrarchus labrax)*, dall'impianto di acquacoltura interno alla rada a e dall'impianto sito in località Lavagna selezionato come controllo, per la determinazione dei biomarkers e, saltuariamente, per l'esecuzione di prove di bioaccumulo. Dagli esemplari sono stati prelevati fegato, bile, rene e muscolo. Per quanto riguarda i biomarkers, sul tessuto epatico sono stati eseguiti: attività EROD, Coproporfirine, Uroporfirine, Protoporfirine, Porfirine totali, Somatic liver index (SLI); sulla bile sono stati determinati i livelli di metaboliti IPA (originariamente solo Naftalene e Benzo(a)pirene, poi anche Pirene e Crisene). Per quanto riguarda le prove di bioaccumulo, sul tessuto epatico e sul tessuto muscolare sono state eseguite le analisi per la determinazione di metalli pesanti (Pb, Hg, Cd), Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) cancerogeni e non, composti organoclorurati (HCB, DDTs, PCBs) (limitatamente alle campagne del 2003).
- *Prelievo di campioni d'acqua* per l'esecuzione di saggi ecotossicologici su due specie (Microtox^R, con *Vibrio fischeri* e il test di tossicità algale con *Dunaliella tertiolecta*).
- *Descrizione qualitativa delle biocenosi* mediante l'esecuzione di transetti ROV (Remotely Operated Vehicle) in corrispondenza di aree nelle quali è nota la presenza di biocenosi e specie sensibili (popolamenti a precoralligeno, a coralligeno e prateria di *Posidonia oceanica*).

Per l'esecuzione delle analisi previste sul comparto biotico, l'ISPRA si è avvalso della collaborazione dell'Istituto Superiore di Sanità e dell'Università di Siena (Dipartimento di Scienze Ambientali "G. Sarfatti").

In Tabella 2 si riporta la tipologia di analisi eseguita ed il relativo laboratorio coinvolto.

Tabella 2 – Analisi previste sul comparto biotico

Tipologia analisi	Dettaglio analisi	Laboratorio
Bioaccumulo mitili	Metalli	Istituto Superiore di sanità
	IPA e PCB	ISPRA – Roma
	Organostannici*	ISPRA – Chioggia
Bioaccumulo e biomarkers pesci		Università di Siena Dipartimento di Scienze Ambientali "G. Sarfatti"
Saggi ecotossicologici colonna d'acqua		ISPRA – Roma
Analisi qualitativa biocenosi sensibili		ISPRA – Roma

* Si precisa che, per le sole campagne del 2003, l'analisi per i composti organostannici è stata condotta presso i laboratori dell'Università di Siena (Dipartimento di Scienze Ambientali "G. Sarfatti").

2.1 Piano di monitoraggio ante operam

Per le prime campagne di bianco (2003) sono state definiti complessivamente 10 stazioni e 16 transetti di monitoraggio. I primi codici scelti per definire le stazioni ed i transetti effettuati nel 2003, sono stati successivamente modificati, inserendo le nuove stazioni definite tramite il reticolo di punti.

In Tabella 3 si riportano i codici di tutte le stazioni previste per il monitoraggio del comparto biotico effettuate nelle campagne di bianco (dal 2003 al 2007), con la corrispondenza tra i codici originari e quelli definitivi, l'ubicazione delle stazioni e le indagini previste.

Tabella 3 – Stazioni previste per le campagne di monitoraggio ante operam: ubicazione ed analisi

Codice stazione	Ubicazione stazioni e transetti	Descrizione attività
P0001	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di ittiocoltura di Lavagna.	Prelievo di pesci.
P0020	Stazione ubicata all'interno dell'area di sicurezza, delimitata dal sistema di panne, dell'area di dragaggio.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0030	Stazione ubicata in prossimità dell'area di dragaggio.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0117	Stazione ubicata al centro della Rada della Spezia in prossimità del canale di accesso.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0005 (P0176)	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di mitilicoltura di levante interno alla diga.	Prelievo di mitili.
P0004 (P0200)	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di mitilicoltura di ponente interno alla diga foranea.	Prelievo di mitili e di campioni d'acqua.
P0003 (P0203)	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di ittiocoltura sito in località Le Grazie.	Prelievo di pesci e di campioni d'acqua.
P0002 (P0226)	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di mitilicoltura esterno all'imboccatura est della diga foranea.	Prelievo di mitili e di campioni d'acqua.
P0278	Stazione ubicata esternamente alla diga in prossimità dell'accesso di ponente, in direzione di Portovenere.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0006 (P0347)	Stazione ubicata in località Porto Venere.	Prelievo di mitili (campione composito dagli impianti di Porto Venere, Palmaria e Seno del Terrizzo) e di campioni d'acqua.
P0195	Stazione ubicata a nord dell'impianto di ittiocoltura sito in località Le Grazie.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0199	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di mitilicoltura di ponente sito all'interno della diga.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0304	Stazione ubicata al di fuori della diga in prossimità dell'accesso di Ponente alla Rada, in direzione di Portovenere.	Prelievo di campioni d'acqua.
T0001	Transetto ubicato in località Punta Bianca (Isola del Tino).	Indagini ROV.
T0002	Transetto ubicato in località Isola Tinetto.	Indagini ROV.
T0003	Transetto ubicato tra l'isola della Palmaria e Porto Venere.	Indagini ROV.

In Figura 2 è riportata l'ubicazione delle stazioni e dei transetti eseguiti nelle campagne di monitoraggio *ante operam*. Le stazioni sono indicate con il codice definitivo. La stazione P0001, stazione di controllo per il monitoraggio dei pesci, non è riportata in figura in quanto sita in località Lavagna.

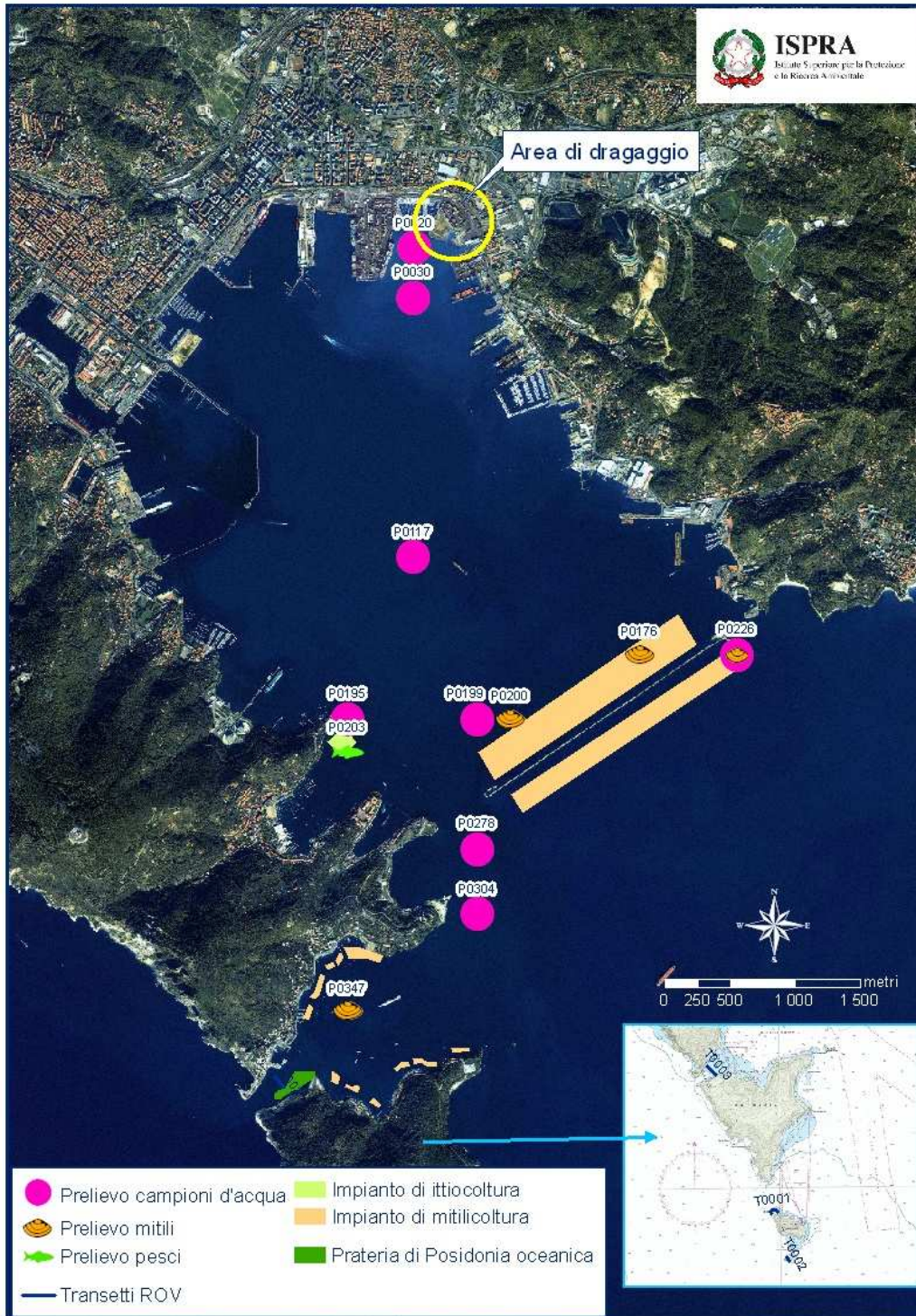


Figura 2 - Schema complessivo delle stazioni e dei transetti effettuati durante le campagne ante operam

2.2 Piano di monitoraggio in corso d'opera

In Tabella 4 si riporta lo schema complessivo delle stazioni effettuate nelle campagne di monitoraggio in corso d'opera, con il dettaglio di codice, ubicazione e descrizione delle attività di monitoraggio eseguite.

Le stazioni destinate all'esecuzione dei saggi ecotossicologici coincidono con le stazioni dove ARPAL effettua i profili verticali con la sonda multiparametrica ed il prelievo di campioni d'acqua per l'esecuzione di analisi chimico-fisiche e microbiologiche.

Tabella 4 - Stazioni previste per le campagne di monitoraggio in corso d'opera: ubicazione ed analisi

Codice stazione	Ubicazione stazioni e transetti	Descrizione attività
P0001	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di ittiocoltura di Lavagna.	Prelievo di pesci.
P0020	Stazione ubicata all'interno dell'area di sicurezza, delimitata dal sistema di panne, dell'area di dragaggio.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0030	Stazione ubicata in prossimità dell'area di dragaggio.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0044	Stazione aggiuntiva ubicata in prossimità di Molo Mirabello presso il quale sono state eseguite attività di escavo.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0046	Stazione aggiuntiva ubicata in prossimità di Molo Mirabello presso il quale sono state eseguite attività di escavo.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0065	Stazione aggiuntiva ubicata in prossimità di Molo Mirabello presso il quale sono state eseguite attività di escavo.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0117	Stazione ubicata al centro della Rada della Spezia in prossimità del canale di accesso.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0176	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di mitilicoltura di levante sito all'interno della diga.	Prelievo di mitili.
P0195	Stazione ubicata a nord dell'impianto di ittiocoltura sito in località Le Grazie.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0199	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di mitilicoltura di ponente sito all'interno della diga.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0200	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di mitilicoltura di ponente sito all'interno della diga.	Prelievo di mitili.
P0203	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di ittiocoltura sito in località Le Grazie.	Prelievo di pesci.
P0226	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di mitilicoltura sito al di fuori della diga, in prossimità dell'accesso di levante alla Rada della Spezia.	Prelievo di mitili e di campioni d'acqua.
P0304	Stazione ubicata al di fuori della diga in prossimità dell'accesso di Ponente alla Rada, in direzione di Portovenere.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0347	Stazione ubicata in località Portovenere.	Prelievo di mitili.
T0001	Transetto ubicato in località Punta Bianca (Isola del Tino).	Indagini ROV.
T0002	Transetto ubicato in località Isola Tinetto.	Indagini ROV.
T0003	Transetto ubicato tra l'isola della Palmaria e Porto Venere.	Indagini ROV.

In sintesi sono state identificate:

- n.10 stazioni per il prelievo dei campioni di colonna d'acqua: le stazioni P0044, P0046 e P0065 sono state aggiunte a partire dall'8 luglio 2008, al fine di monitorare anche le attività di escavo avviate in corrispondenza del Molo Mirabello; la stazione P0020 è stata eseguita solo il 22 novembre 2007 (data di inizio delle attività di escavo) e successivamente eliminata, in quanto interna alle panne di contenimento.
- n.4 stazioni di prelievo mitili: la stazione P0347, risultante dal miscelamento degli esemplari prelevati in diversi impianti ubicati lungo il canale di Portovenere, è stata scelta al fine di garantire un controllo anche esternamente alla rada.
- n.2 stazioni di prelievo pesci: il prelievo degli organismi dalla stazione di bianco è stato effettuato presso l'impianto ubicato al largo del comune di Lavagna.
- n.3 transetti per l'esecuzione di indagini qualitative sugli ecosistemi sensibili mediante R.O.V.

In Figura 3 è riportata l'ubicazione delle stazioni e dei transetti eseguiti nelle campagne di monitoraggio in corso d'opera.

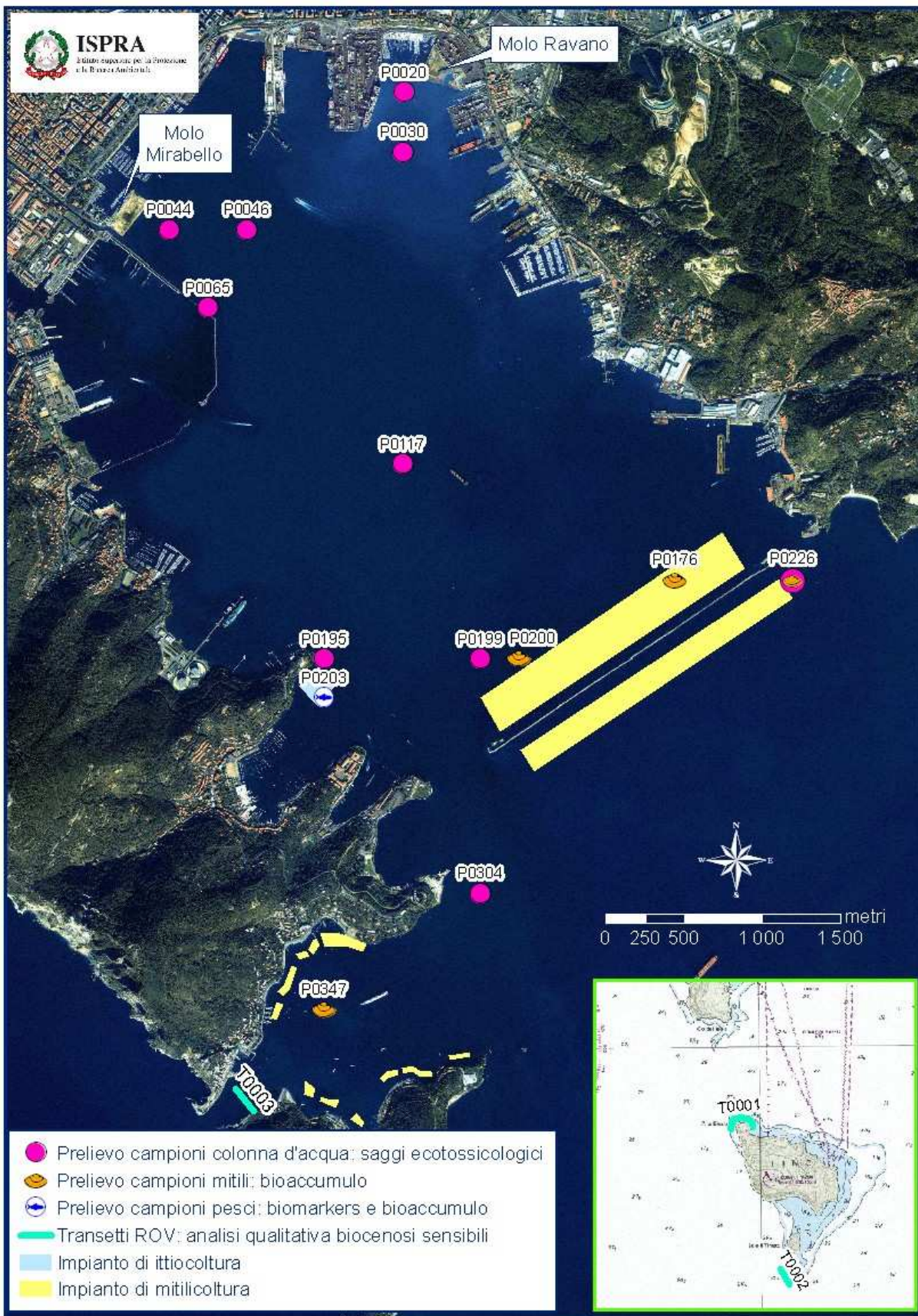


Figura 3 - Schema complessivo delle stazioni e dei transetti effettuati durante le campagne in corso d'opera

3 METODICHE DI CAMPIONAMENTO ED ANALISI

3.1 Bioaccumulo mitili

Determinazione di metalli ed elementi in traccia

Per la determinazione sono stati impiegati circa 0.3 g di campione secco, messi in Vessel di teflon da 250 ml e bagnati con 500 µl di acqua deionizzata, per evitare che il campione migrasse lungo le pareti; successivamente sono stati aggiunti 5 ml di acido nitrico (HNO₃) del tipo Suprapure e sono stati lasciati a digerire per una notte, prima di essere sottoposti all'azione delle microonde.

Dopo aver chiuso i contenitori in teflon, i campioni sono stati sistemati nell'apposito rotore e messi in forno a microonde. Il programma di mineralizzazione prevede 6 fasi di trattamento.

Eseguito il programma di mineralizzazione il sistema è stato fatto raffreddare per un tempo adeguato; successivamente i contenitori sono stati aperti ed è stato prelevato il mineralizzato, posto in tubi Falcon da 50 ml e portato ad un volume finale di 25 ml, con acqua demineralizzata.

Ad ogni ciclo di mineralizzazione è stato interposto un ciclo di pulizia dei Vessel ed un ciclo di bianchi di controllo.

Le prove sul campione sono state condotte in triplo.

La determinazione strumentale degli analiti investigati (Arsenico, Cadmio, Cobalto, Mercurio, Piombo, Stagno, Vanadio e Zinco) è stata effettuata tramite spettroscopia atomica, sia in emissione a plasma (ICP-AES), che in assorbimento (AAS-ETA) con fornace di grafite e modificatori di matrice idonei. La scelta della strumentazione usata per la determinazione della concentrazione degli elementi è stata eseguita in base alla sensibilità della strumentazione stessa rispetto alla concentrazione dell'analita presente nel campione.

Le apparecchiature utilizzate per l'analisi sono state:

- Spettrofotometro ad emissione atomica a plasma ottico (ICP-AES) con torcia assiale e monocromatore sequenziale del tipo VARIAN Liberty Series II;
- Spettrofotometro ad assorbimento atomico (AAS- ETA) SpectrAA 600 VARIAN con - correttore di fondo Zeeman e fornace di grafite serie GTA 100, equipaggiato con autocampionatore;
- Spettrofotometro ad assorbimento atomico del tipo AMA 254 solido/liquido con lampada a vapori di Hg a bassa pressione.

Determinazione di Policlorobifenili

I tessuti dei campioni, successivamente allo sgusciamento, sono stati disidratati allo scopo di incrementare la stabilità del campione e di ottenere una efficiente estrazione dei policlorobifenili. Al fine di preservare gli analiti più termolabili e volatili la disidratazione è stata effettuata per liofilizzazione dei campioni congelati (sublimazione dell'acqua). Dopo la

liofilizzazione i campioni sono stati finemente sminuzzati ed omogeneizzati tramite macinazione.

Un'aliquota di campione di circa 1.5 g è stata quindi sottoposta ad estrazione a fluido pressurizzato, mediante una miscela di etere di petrolio e diclorometano, tramite uno strumento automatico programmabile (marca Dionex modello ASE 200). Ogni campione, prima dell'estrazione, è stato fortificato con una miscela di standard surrogati, allo scopo di verificare il recupero in ogni campione. Al fine di verificare recuperi e precisione e di controllare l'assenza di contaminazioni apportate dal procedimento, per ogni sequenza analitica, sono stati sottoposti ad analisi, insieme ai campioni, bianchi di procedimento, repliche di campioni e campioni di controllo fortificati.

Contestualmente all'estrazione è stata realizzata una purificazione da interferenti polari, inserendo, nella cella di estrazione, uno strato di 8 g di florisil.

L'estratto, addizionato di isoottano con funzioni di keeper, è stato quindi concentrato a volume noto determinato gravimetricamente e quindi ulteriormente purificato da sostanze organiche coestratte per dibattimento con acido solforico concentrato.

La determinazione quali-quantitativa è stata effettuata per gascromatografia con rivelazione a cattura di elettroni nelle microcelle (GC- μ ECD, Agilent 6890N). Ai fini della massima sicurezza di identificazione e quantificazione, l'analisi è stata effettuata in modalità *dual column*, impiegando due colonne capillari di diversa polarità (in back una colonna DB-XLB ed in front una colonna RTX-CLP). Il gas di trasporto utilizzato è stato l'idrogeno, mentre è stato impiegato azoto come gas di make-up per il rivelatore.

L'identificazione positiva degli analiti è avvenuta tramite l'individuazione, in entrambe le colonne, del picco all'interno della finestra dei tempi di ritenzione.

La quantificazione è avvenuta mediante standard esterno con retta di taratura a 9 punti. Il risultato espresso è il più basso fra i due risultati derivanti dalle due colonne.

I risultati sono stati espressi in ng/g sul campione secco o in unità di misura equivalenti (μ g/kg, ppb, etc). Il limite di quantificazione è di 0.1 ng/g.

Il controllo di qualità sui risultati è stato effettuato mediante l'impiego di standard surrogati per ogni campione e mediante l'esecuzione, ad ogni batch analitico, di repliche, bianchi di procedimento, campioni di controllo del laboratorio fortificati, bianchi strumentali, verifica continua della taratura e, periodicamente, tramite l'analisi di materiali di riferimento certificati e tramite la partecipazione a circuiti di interconfronto tra laboratori.

Determinazione di Idrocarburi Policiclici Aromatici

I tessuti dei campioni, in seguito allo sgusciamento, sono stati disidratati, allo scopo di incrementare la stabilità del campione e di ottenere una efficiente estrazione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA). Al fine di preservare gli analiti più termolabili e volatili la disidratazione è stata effettuata per liofilizzazione dei campioni congelati (sublimazione dell'acqua). Dopo la liofilizzazione i campioni sono stati finemente sminuzzati ed omogeneizzati tramite macinazione.

Un'aliquota di campione è stata quindi sottoposta ad estrazione a fluido pressurizzato, mediante una miscela di esano e diclorometano, tramite uno strumento automatico programmabile (marca Dionex modello ASE 200). Ogni campione, prima dell'estrazione, è stato fortificato con una miscela di standard surrogati allo scopo di verificare il recupero in ogni campione. Al fine di verificare recuperi e precisione e di controllare l'assenza di

contaminazioni apportate dal procedimento, in occasione di ogni sequenza analitica sono stati sottoposti ad analisi, insieme ai campioni, bianchi di procedimento, repliche di campioni e campioni di controllo fortificati.

Contestualmente all'estrazione è stata realizzata una purificazione da lipidi coestratti inserendo nella cella di estrazione uno strato di 8 g di florisil parzialmente disattivato con acqua.

L'estratto risultante è stato quindi disidratato mediante l'impiego di sodio solfato anidro, addizionato di isopropanolo con funzioni di keeper, concentrato a volume noto determinato gravimetricamente, filtrato in siringa su filtro a membrana inorganica da 0.2 µm, trasferito in vial ambrato da autocampionatore ed iniettato in HPLC.

La determinazione quali-quantitativa è stata effettuata per cromatografia liquida ad alte prestazioni con rivelazione fluorimetrica (HPLC-FLD). L'eluizione è stata effettuata mediante un gradiente di fase mobile acetonitrile/acqua e la rivelazione dei 15 analiti è avvenuta mediante l'acquisizione programmata dei segnali di lunghezze d'onda di emissione multiple.

L'identificazione degli analiti avviene tramite l'individuazione, sul segnale specifico dell'analita, del picco all'interno della finestra dei tempi di ritenzione.

La quantificazione avviene mediante standard esterno con retta di taratura a 7 punti.

I risultati vengono espressi in ng/g sul campione liofilizzato o in unità di misura equivalenti (µg/kg, ppb, etc). Il limite di quantificazione è di 0.5 ng/g.

Il controllo di qualità sui risultati è stato effettuato mediante l'impiego di standard surrogati per ogni campione e mediante l'esecuzione, ad ogni batch analitico, di repliche, bianchi di procedimento, campioni di controllo del laboratorio fortificati, bianchi strumentali, verifica continua della taratura e, periodicamente, tramite l'analisi di materiali di riferimento certificati e tramite la partecipazione a circuiti di interconfronto tra laboratori.

Determinazione di Tributilstagno (TBT), Dibutilstagno (DBT), Monobutilstagno (MBT) in campioni di biota

La determinazione di composti organostannici (Tributilstagno, Dibutilstagno e Monobutilstagno) nei campioni di biota è stata effettuata basandosi sulle metodiche adottate da Binato *et al.* (1998) e Morabito *et al.* (1995, 2001). La procedura analitica consiste in una serie di fasi sequenziali: estrazione, derivatizzazione, purificazione e determinazione analitica mediante analisi gascromatografica accoppiata a un rivelatore a spettrometria di massa a trappola ionica (GC/MS/MS).

Il campione liofilizzato e omogeneizzato è stato addizionato con uno standard interno (Tetrabutilstagno - TTBT) ed estratto in bagno a ultrasuoni con una soluzione di tropolone in metanolo, previa acidificazione. Il surnatante è stato recuperato e sottoposto a ripartizione liquido/liquido con diclorometano, previa aggiunta di una soluzione acquosa di cloruro di sodio. L'estratto risultante è stato concentrato, ripreso in n-esano e derivatizzato con reattivo di Grignard. Dopo eliminazione del reattivo in eccesso, la fase organica è stata recuperata e purificata su colonnine riempite con Florisil. La determinazione analitica è stata effettuata mediante un gascromatografo, modello TRACE GC (ThermoQuest), accoppiato ad uno spettrometro di massa a trappola ionica, modello PolarisQ (ThermoFinnigan), operante in modalità MS2.

Per la quantificazione sono state utilizzate curve di calibrazione preparate con soluzioni standard di TBT, di DBT e di MBT, con TTBT come standard interno. L'accuratezza della metodica è stata valutata da analisi ripetute di materiale certificato di riferimento. Le prestazioni della metodica sono state valutate da analisi ripetute di materiale di riferimento certificato. Sono stati analizzati regolarmente bianchi di procedura. All'interno delle tabelle dei dati seguenti, i composti organostannici determinati quali somma di TBT, DBT e MDB sono indicati semplicemente con TBT.

3.2 Biomarkers e bioaccumulo pesci

DETERMINAZIONE DEI BIOMARKERS

Sistema MFO: attività etossiresorufina-o-deetilasi (EROD)

Gli enzimi del sistema delle monoossigenasi a funzione mista (MFO) sono localizzati principalmente a livello del reticolo endoplasmatico liscio del tessuto epatico (frazione microsomiale epatica).

Il primo step per la valutazione delle attività enzimatiche MFO è stato l'isolamento della frazione definita S9, contenente il citosol e la frazione microsomiale. Per ogni campione di fegato è stata pesata un'aliquota di 300-500 mg di tessuto a cui è stata aggiunta una soluzione di saccarosio 0.25 M (pH 7.5) in rapporto di 1:4.

Ciascun campione, mantenuto in ghiaccio, è stato omogenato e successivamente centrifugato (20 min. a 9000xg a 4°C, centrifuga Sorvall RC-28S) al fine di separare la frazione S9 dal pellet (frazione mitocondriale e nucleare) che viene eliminato.

L'attività della 7-etossiresorufina-O-deetilasi (EROD) è stata valutata nella frazione epatica S9 in accordo con la metodica elaborata da Lubet *et al.*, (1985) che quantifica, tramite lettura fluorimetrica (eccitazione 522 nm, emissione 586 nm), la trasformazione dell'etossiresorufina (substrato specifico) in resorufina.

Ogni campione è analizzato in doppio. La miscela di incubazione contiene:

- Tampone Tris/HCl, MgCl₂ 25 mM, pH 7.5
- Etossiresorufina 0.1 mg/ml
- Frazione S9
- NADPH 125 µM

L'attività enzimatica è stata espressa in relazione ad una curva di resorufina come: pmol substrato/min/mg proteine.

Lo strumento utilizzato è uno Spettrofluorimetro Perkin Elmer LS 50B equipaggiato con cella termostata e fotomoltiplicatore Perkin Elmer R928.

Dosaggio delle proteine

Le concentrazioni proteiche sono state misurate spettrofotometricamente utilizzando come detector il Bio-rad protein assay in accordo con il metodo di Bradford (1976). Campioni di S9 epatico sono stati diluiti in una soluzione di triton 0.02%. Quindi 20 µl di soluzione sono stati aggiunti ad 1 ml di colorante Bio-rad diluito 1:5 in H₂O e letti alla spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 525 nm. La concentrazione proteica (mg ml⁻¹) è stata quindi

calcolata in rapporto alla curva standard di albumina di siero bovino (ASB) precedentemente preparata e moltiplicando per il coefficiente di diluizione utilizzato. Lo strumento utilizzato è uno Spettrofotometro uv-vis Perkin Elmer Lambda EZ201 equipaggiato con cella termostata.

Porfirine

Per l'analisi fluorimetrica della porfirine nel fegato è stato utilizzato il metodo di Grandchamp *et al.* (1980), che consente di misurare la percentuale e le concentrazioni singole di uroporfirina, coproporfirina e protoporfirina. All'interno di provette di plastica sono stati pesati circa 200 mg di tessuto epatico e poi aggiunta acqua distillata in rapporto 1:10 (p/v).

I campioni così diluiti sono stati omogeneizzati con Ultra-Turrax T25 (Janke e Kunkel, IKA Labortechnik) per un minuto ciascuno, mantenendoli in ghiaccio. Dopo tale operazione, 200 µl di campione sono stati trasferiti in provette da centrifuga insieme con 1.6 ml della soluzione Metanolo/Acido Perclorico 1 N 50:50 ed adagiati in vortex per 4 passaggi di 10 secondi ciascuno.

I campioni così trattati sono stati lasciati al buio per 10 minuti, quindi centrifugati ad un basso numero di giri. Il sovrinatante ottenuto dalla centrifugazione è stato quindi sottoposto alla lettura fluorimetrica.

Il metodo di lettura di Grandchamp è basato sull'utilizzo delle tre diverse coppie di lunghezza d'onda di eccitazione e di emissione specifiche per ogni porfirina (uroporfirina 405-595, coproporfirina 400-595, protoporfirina 410-605).

Misurando l'emissione di fluorescenza del sovrinatante e tramite elaborazione con un software specifico che contiene le curve di calibrazione delle tre porfirine, alle tre coppie di valori è stato possibile calcolare le concentrazioni di ogni porfirina nella miscela.

Il sovrinatante è stato posto in una microcuvetta e misurato fluorimetricamente (Perkin-Elmer LS 50B). Prima dell'inizio di questa operazione, è stato letto il bianco e gli standard delle porfirine. Le concentrazioni sono state espresse in pmol/g tessuto.

Lo strumento utilizzato è uno Spettrofluorimetro Perkin Elmer LS 50B equipaggiato con cella termostata e fotomoltiplicatore Perkin Elmer R928.

Metaboliti IPA nella bile

Per la determinazione dei metaboliti IPA (Naftalene, Pirene, Crisene e Benzo(a)pirene) nei campioni di bile è stata utilizzata la tecnica di Spettrofluorimetria a Scansione Sincrona (SFS) secondo il metodo di Lin *et al.*, (1994).

Per la lettura dei campioni è stata effettuata una scansione fluorimetrica del campione, mantenendo una differenza costante di lunghezza d'onda di 42 nm (37 nm per il Crisene) tra la λ di eccitazione e di emissione, rispettivamente da 230 a 500 nm e da 272 a 542 nm, leggendo prima la linea di base del bianco (48% etanolo in acqua) e di seguito i campioni diluiti 1:2000 in 48% etanolo/acqua.

Viene quindi misurata l'altezza dei picchi alle coppie specifiche di lunghezza d'onda a 290 - 332 nm, a 340-382 nm, 380-422 nm e 272-299 nm caratteristiche rispettivamente dei metaboliti del Naftalene, Pirene, Benzo(a)pirene e Crisene. Il dato di fluorescenza ottenuto viene quindi normalizzato rispetto al contenuto totale di proteine biliari presenti: UAF/mg prot.

Gli strumenti utilizzati sono lo Spettrofotometro UV-Vis Perkin Elmer Lambda EZ201 equipaggiato con cella termostata e lo Spettrofluorimetro Perkin Elmer LS 50B equipaggiato con cella termostata e fotomoltiplicatore Perkin Elmer R928.

DETERMINAZIONE DEL BIOACCUMULO

Idrocarburi Policiclici Aromatici

Le metodiche analitiche utilizzate per la determinazione degli IPA sono le seguenti:

Estrazione EPA 3540C

Lettura EPA 8310

Gli strumenti utilizzati sono:

HPLC

Controller Waters 600tm

UV detector: Waters 2487 dual λ absorbance detector

Fluorescence Detector: Waters 474 scanning fluorescence detector UV

Colonna: Supelcosil LC-18, 25 cm x 4.6 mm i.d., \varnothing 0.5 μ m

Cadmio, Mercurio e Piombo

Le metodiche analitiche utilizzate per la determinazione metalli sono di seguito riportate.

Mercurio: APAT CNR IRSA 3020 - Man 29 2003 + EPA METHOD 6010B+ APAT CNR IRSA 3200 Man 29 2003 (limite di rilevabilità 0.1 μ g/l)

Piombo: APAT CNR IRSA 3020 - Man 29 2003 (limite di rilevabilità 3 μ g/l)

Cadmio: APAT CNR IRSA 3020 - Man 29 2003 (limite di rilevabilità 0.3 μ g/l)

Mineralizzazione: EPA 3052

Lo strumento utilizzato è:

ICP-AES Varian Vista AX CCD accessorato con generatore di vapore freddo

3.3 Saggi ecotossicologici su colonna d'acqua

Le acque marine, una volta giunte presso il laboratorio di ecotossicologia ISPRA, sono state analizzate entro 24 ore dall'arrivo presso il laboratorio.

previa filtrazione a 0,45 μ m, al fine di eliminare eventuali particelle in sospensione potenzialmente causa di interferenza ottiche. I saggi biologici sono stati avviati.

Vibrio fischeri

Vibrio fischeri è un batterio marino Gram-negativo ed eterotrofo, appartenente alla famiglia delle Vibrionaceae.

E' una specie cosmopolita, ma con maggior diffusione nelle fasce temperate e subtropicali. Il sistema Microtox[®] è un test biologico di tossicità acuta basato sull'utilizzo della bioluminescenza naturale di *Vibrio fischeri*. Poiché in presenza di contaminanti l'emissione di luce diminuisce, la misura dell'eventuale inibizione della bioluminescenza, a seguito dell'esposizione del batterio a una sostanza nota o a un campione ambientale di acqua o sedimento, consente di valutare il grado di tossicità acuta della sostanza o della matrice testata.

Il sistema di misura risulta piuttosto versatile in quanto è applicabile a matrici naturali, sia continentali che marine, acquose (acqua potabile, acqua interstiziale, elutriato, ecc.) e solide (fanghi, suoli, sedimenti), nonché a soluzioni acquose di sostanze tossiche pure, sia organiche che inorganiche.

L'emissione della bioluminescenza è stata misurata all'interno del luminometro termostato M500 (Figura 4) dotato di pozzetti termostatati a 15°C per i controlli e i campioni e a 4°C per il reagente.

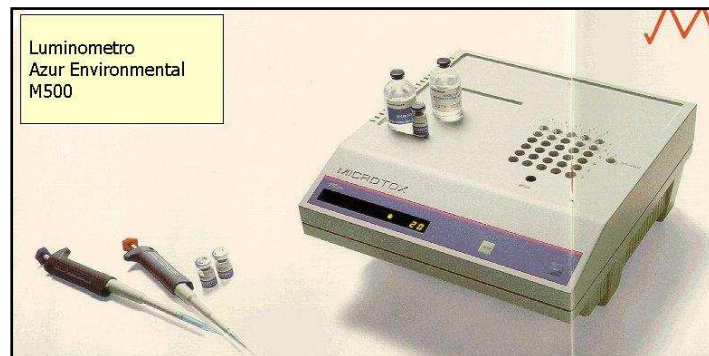


Figura 4 - Luminometro M500 (sistema Microtox®)

Per i campioni di acqua marina è stato applicato il test per l'individuazione di una curva dose-effetto (Basic test, Azur Environmental, 1995a), organizzato con 3 repliche del controllo e 7 diluizioni del campione a partire dal 90%, effettuando le letture dopo esposizione di 5, 15 e 30 minuti. Tale procedura è riconducibile al protocollo ISO (2006), specifico per batteri liofilizzati.

La relazione dose-risposta, ovvero concentrazione del campione-inibizione della bioluminescenza, è stata elaborata mediante un software dedicato (Microtox OmniTM v. 1.16), che consente di individuare l'EC50 (o qualunque altra EC), ossia la concentrazione del campione cui corrisponde una riduzione della bioluminescenza pari al 50% o, in alternativa, la semplice variazione percentuale di emissione di luce rispetto al controllo.

Nei campioni il risultato è stato espresso come EC50 nel caso questa sia risultata inferiore al 90%, come EC20 se questa è risultata calcolabile (< 90%) o come semplice effetto massimo quando anche la EC20 è risultata maggiore del 90%.

I campioni sono stati considerati tossici quando è stata individuata almeno una EC20 inferiore o uguale al 90%. La scala di tossicità di riferimento è presentata nella tabella seguente (APAT-ICRAM, 2007).

Tabella 5 - Scala di tossicità acuta utilizzata nel saggio biologico mediante *Vibrio fischeri*

<i>Vibrio fischeri</i> elutriato	Tossicità
EC20 ≥ 90%	Assente
EC20 < 90% e EC50 ≥ 90%	Presente
20% ≤ EC50 < 90%	Elevata
EC50 < 20%	Molto elevata

Prima dell'avvio dei saggi biologici i campioni di acqua sono stati filtrati con filtri in nitrato di cellulosa con porosità pari a 0,45 µm, al fine di eliminare eventuali particelle in sospensione potenzialmente causa di interferenza ottiche.

Dunaliella tertiolecta

Dunaliella tertiolecta Butcher è un'alga monocellulare appartenente al gruppo delle Cloroficee (alghe verdi), ordine Volvocales (Figura 5). La specie è eurialina e cosmopolita.



Figura 5 - *Dunaliella tertiolecta*

Il principio del test consiste nell'esporre una coltura algale pura in fase di crescita esponenziale per diverse generazioni a concentrazioni note di campione, in condizioni fisico-chimiche standardizzate e con un definito e omogeneo apporto di nutrienti.

Al termine del periodo d'incubazione, viene confrontata la crescita algale nel campione con quella del controllo.

I saggi biologici sono stati eseguiti seguendo i protocolli ISO (2006) e ARPAT (1998; Draft, 2003), con alcune modifiche specifiche.

Ogni litro di acqua marina artificiale (32 PSU \pm 1) è stato arricchito con una quantità predefinita di nutrienti (ISO, 2006) e sterilizzato, tramite filtrazione, su membrana da 0.45 µm. Il terreno così ottenuto è stato utilizzato nei saggi biologici come controllo e come diluente per la preparazione degli elutriati.

Un'aliquota di sospensione algale in fase di crescita esponenziale è stata conteggiata automaticamente tramite Coulter Counter (Beckman serie Z1) e diluita in acqua marina artificiale, fino a ottenere una densità di 200×10^3 cell/ml (ARPAT, 1998).

Per questioni di praticità è stato applicato il metodo miniaturizzato all'interno di piastre monouso sterili a 6 pozzetti (Environment Canada, 1992; Hall, 1998; ARPAT, 2003).

Le diluizioni dei campioni ed i rispettivi controlli sono stati divisi in aliquote di 10 ml e in ciascuna di esse è stato inoculato un volume di 0.1 ml di sospensione algale, determinando così una densità iniziale di 2000 cell/ml.

Infine, 2 ml di campione e di controllo sono stati distribuiti in triplice replica nelle piastre multipozzetto e poste a incubare per 72h in camera termostatica a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, con regime di illuminazione continua del tipo cool white e con una intensità compresa tra 7000 e 8000 lux.

Al termine del prefissato periodo è stata determinata la densità algale di ogni pozzetto. Per quanto concerne l'analisi dei risultati sugli elutriati è stata determinata la percentuale di inibizione o stimolazione dello sviluppo algale rispetto al controllo (ARPAT, 2003) ed espressa come media (\pm deviazione standard) di 3 repliche. La significatività della differenza tra campione e controllo è stata infine calcolata tramite applicazione del test-t di Student, preceduto dal test F per l'omogeneità della varianza (Fowler e Cohen, 1993). Per esprimere il giudizio di tossicità sono stati seguiti i criteri di valutazione proposti nel "Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini" di APAT-ICRAM (2007):

- il campione è stato considerato tossico quando la differenza tra campione e controllo è risultata statisticamente significativa ($p < 0,05$) e maggiore o uguale al 20%;
- il campione è stato considerato biostimolante quando l'incremento della crescita dell'elutriato al 100% rispetto al controllo è risultato statisticamente significativo ($p < 0,05$) e maggiore o uguale al 20%.

Occorre precisare che per i campioni relativi alle campagne del 2003 è stata utilizzata la tecnica della stima della densità algale tramite camera di sedimentazione di Bauer (ARPAT, 1998), mentre successivamente è stato utilizzato un contaparticelle elettronico, riducendo in tal modo i margini di errore dati dalla inevitabile soggettività della conta al microscopio.

3.4 Analisi qualitativa biocenosi sensibili

L'analisi qualitativa sulle biocenosi sensibili è stata condotta mediante l'impiego di un ROV modello Pollux II della Gei Italia (Figura 6). Il Pollux, equipaggiato di telecamera digitale e macchina fotografica reflex, è collegato tramite un cavo ombelicale all'unità di superficie, sia per l'alimentazione elettrica, che per la continua trasmissione video delle immagini del fondale. A bordo dell'unità di superficie, oltre alla consolle di controllo del ROV, vengono collegati uno schermo ausiliario ed una unità di videoregistrazione digitale, utilizzata per vedere in tempo reale le riprese delle telecamere (e di eventuali foto) ed effettuarne una copia di backup per ulteriori valutazioni. Durante l'esecuzione del transetto video, grazie al filmato in presa diretta, è possibile decidere di soffermarsi in corrispondenza di elementi di interesse e scattare foto digitali ad alta risoluzione.

Per ogni transetto viene acquisito e salvato il filmato di navigazione, nel quale sono riportati tutti i dati dell'immersione (data, ora, profondità e direzione di navigazione del roV), e le eventuali foto scattate in Jpg e Raw.

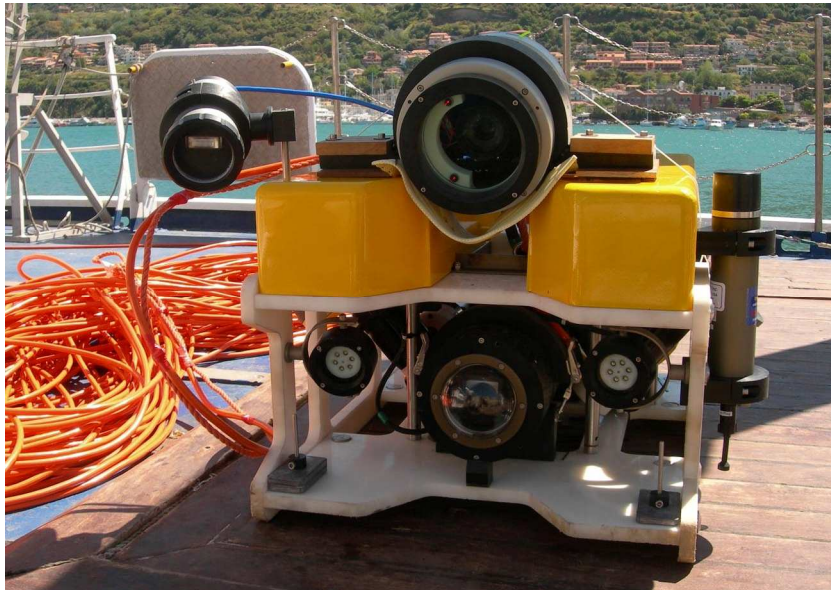


Figura 6 – ROV "Pollux II"

Di seguito si riportano le caratteristiche del ROV e degli accessori a corredo:

- Max profondità operativa 500 m
- Macchina fotografica reflex digitale modello Nikon D90 con preview a bordo delle foto o telecamera Full HD con preview a bordo delle riprese
- Telecamera digitale di navigazione
- Sistema di posizionamento subacqueo TrackLink MA1500
- Grabber Seabotix single function
- Sonar Triteck
- Sistema di registrazione digitale dei filmati

La definizione dei siti dove eseguire i transetti è stata fatta sulla base delle informazioni esistenti sull'area, con l'obiettivo di individuare potenziali bersagli da monitorare durante il dragaggio e controllare eventuali effetti legati ad una possibile fuoriuscita di sedimenti dalla rada della Spezia. Per ciascun sito individuato, è stato condotto un transetto, della durata di circa 30 minuti, finalizzato alla descrizione qualitativa dell'ambiente indagato. Lungo l'intero transetto sono state identificate le principali specie animali e vegetali incontrate ed è stata valutata la qualità dell'ambiente marino, con particolare attenzione all'eventuale presenza lungo la colonna d'acqua di materiale in sospensione di origine organica o inorganica.

Per ciascun filmato è stata effettuata una breve descrizione relativa alle specie incontrate ed alla qualità ambientale e sono state estratte alcune fotografie rappresentative del transetto eseguito. Durante ciascuna campagna di monitoraggio sono stati effettuati i medesimi transetti, ritornando sempre negli stessi siti, per poter valutare eventuali alterazioni intervenute durante le attività di dragaggio.

4 RISULTATI DEL MONITORAGGIO ANTE OPERAM

A partire dal 2003, sono state effettuate 7 campagne di monitoraggio ante operam: 3 campagne nel 2003, nei mesi di giugno, luglio e dicembre, 1 campagna nel dicembre 2006, 3 campagne nel 2007, nei mesi di marzo, giugno e luglio. L'esecuzione di diverse campagne di bianco è stata determinata dalle continue proroghe dell'inizio delle attività di escavo. Pertanto, al fine di avere dati aggiornati e soprattutto il quadro ambientale al "tempo zero", ovvero immediatamente prima dell'inizio delle attività, è stato necessario ripetere le campagne di bianco fino all'effettivo inizio del dragaggio.

4.1 Campagne di monitoraggio del 2003

Nelle campagne di monitoraggio del 2003 sono state eseguite 6 stazioni puntuali dalle quali sono stati prelevati, in relazione alla specifica matrice da monitorare, pesci, mitili ed acqua e 3 transetti per l'esecuzione dei rilievi con il R.O.V. Le campagne sono state condotte nei mesi di giugno, luglio e dicembre.

In Figura 7 si riportano le stazioni previste per le tre campagne di monitoraggio e le relative analisi effettuate. Si precisa che per le campagne del 2003, per il comparto biotico, non è stata prevista alcuna stazione in prossimità dell'area di escavo, né tantomeno al centro della rada. Le stazioni, come indicato nella figura, sono invece state posizionate esclusivamente in corrispondenza dei possibili bersagli della contaminazione, ovvero l'impianto di itticoltura del Seno delle Grazie e gli impianti di mitilicoltura interni ed esterni alla diga. La stazione ubicata lungo il canale di Portovenere è stata scelta al fine di avere un controllo anche esternamente alla rada.



Figura 7 - Schema delle stazioni e dei transetti effettuati durante le campagne del 2003

In Tabella 6 sono riportati il codice delle stazioni e dei transetti di monitoraggio previsti nel 2003, con le relative ubicazioni e la tipologia di analisi da effettuare. Per ciascuna stazione, al fine di avere un'esatta corrispondenza con le successive campagne di monitoraggio, è riportato, accanto al codice originario, quello effettivamente adottato.

Tabella 6 – Stazioni e transetti di monitoraggio effettuati nelle campagne del 2003

Codice stazione	Ubicazione stazioni e transetti	Descrizione attività
P0001	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di ittiocoltura di Lavagna.	Prelievo di pesci.
P0002 (P0226)	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di miticoltura esterno all'imboccatura est della diga foranea.	Prelievo di mitili e di campioni d'acqua
P0003 (P0203)	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di ittiocoltura sito in località Le Grazie.	Prelievo di pesci e di campioni d'acqua.
P0004 (P0200)	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di miticoltura di ponente interno alla diga foranea.	Prelievo di mitili e di campioni d'acqua.
P0005 (P0176)	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di miticoltura di levante interno alla diga.	Prelievo di mitili.
P0006 (P0347)	Stazione ubicata in località Porto Venere.	Prelievo di mitili (campione composto dagli impianti di Porto Venere, Palmaria e Seno del Terrizzo) e di campioni d'acqua.
T0001	Transetto ubicato in località Punta Bianca (Isola del Tino).	Indagini ROV.
T0002	Transetto ubicato in località Isola Tinetto.	Indagini ROV.
T0003	Transetto ubicato tra l'isola della Palmaria e Porto Venere.	Indagini ROV.

4.1.1 Bioaccumulo mitili

In Tabella 7 si riportano i risultati delle prove di bioaccumulo eseguite sui campioni di mitili.

Tabella 7 - Risultati analitici delle prove di bioaccumulo eseguite sui campioni di mitili nelle campagne del 2003

Stazione P0002	As*	Cd*	Hg*	Pb*	Zn*	V*	PCB**	IPA**	TBT**	Sn*	Co*	IC>12*
17-06-2003	14.6	0.45	0.09	2.39	109	<0.3	59	38	210	<0.4	0.42	120
22-07-2003	17.8	0.42	0.06	2.60	133	<0.3	88	103	5	<0.4	0.55	30
02-12-2003	17.0	0.76	0.15	6.17	133	<0.3	48	98	94	<0.4	1.35	70

Stazione P0004	As*	Cd*	Hg*	Pb*	Zn*	V*	PCB**	IPA**	TBT**	Sn*	Co*	IC>12*
17-06-2003	9.5	0.26	0.07	1.79	83	<0.3	177	92	25	<0.4	0.26	190
22-07-2003	16.8	0.43	0.09	2.28	150	<0.3	140	57	16	1.11	0.55	150
02-12-2003	19.1	0.66	0.18	5.37	130	<0.3	42	131	16	<0.4	0.69	150

Stazione P0005	As*	Cd*	Hg*	Pb*	Zn*	V*	PCB**	IPA**	TBT**	Sn*	Co*	IC>12*
17-06-2003	9.6	0.40	0.09	2.70	111	<0.3	162	60	58	<0.4	0.27	170
22-07-2003	14.0	0.40	0.09	3.00	127	<0.3	108	58	25	<0.4	0.34	160
02-12-2003	16.0	0.64	0.19	7.66	148	<0.3	101	143	25	<0.4	0.78	160

Stazione P0006	As*	Cd*	Hg*	Pb*	Zn*	V*	PCB**	IPA**	TBT**	Sn*	Co*	IC>12*
17-06-2003	15.9	0.45	0.10	2.79	117	<0.3	136	23	9	<0.4	0.33	110
22-07-2003	17.2	0.65	0.10	3.60	168	<0.3	91	63	31	<0.4	0.55	110
02-12-2003	20.3	0.64	0.13	8.33	117	<0.3	49	132	31	<0.4	0.85	110

*mg/kg p.s. – **ng/g p.s.

Dall'analisi dei dati, si può osservare che, in generale, le concentrazioni dei composti inorganici hanno un comportamento simile in tutte le stazioni. In dettaglio si può evidenziare che per Arsenico, Cadmio, Mercurio, Piombo e Cobalto, i valori massimi di concentrazione misurati si riscontrano, per tutte le stazioni, nella campagna di dicembre; fa eccezione lo Zinco per il quale il massimo valore è stato rilevato nella campagna di luglio.

Lo Stagno è risultato, ad eccezione della campagna di luglio nella stazione P0004, sempre inferiore al limite di rilevabilità, mentre il Vanadio è sempre risultato non quantificabile.

I livelli riscontrati sono tutti in genere nella norma, ad eccezione del Piombo che presenta concentrazioni abbastanza elevate nelle stazioni P0005 e P0006.

Tra i composti organici, gli IPA hanno un comportamento simile a quello dei metalli; infatti, il valore massimo è stato riscontrato, per tutte le stazioni, nella campagna invernale.

Sia per i PCB che per gli Idrocarburi pesanti i valori massimi sono stati rilevati nella campagna di giugno. In particolare per i PCB si evidenzia, ad eccezione della stazione P0002, per cui non si osservano particolari variazioni, una diminuzione delle concentrazioni da giugno a dicembre. Gli Idrocarburi pesanti invece si mantengono sempre su concentrazioni confrontabili, con la sola eccezione della stazione P0002 per cui nelle campagne di luglio e dicembre le concentrazioni rilevate sono pari ad 1/4 di quella riscontrata nella campagna di giugno.

Infine, si può notare un valore particolarmente elevato di TBT, in corrispondenza della stazione P0002, nella campagna di giugno, mentre generalmente i valori si mantengono piuttosto bassi.

4.1.2 Biomarkers e bioaccumulo pesci

In Tabella 8 sono riportati i risultati relativi alle analisi dei biomarkers eseguite sugli esemplari di spigola nelle tre campagne del 2003.

Tabella 8 – Biomarkers in esemplari di *D.labrax* nelle campagne del 2003

Codice campione	COPROPORF*		UROPORF*		PROTOPORF*		PORF TOT*	
	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.
P0001-18/06/2003-10.0-PB-1	79.87	19.04	49.50	23.86	267.93	73.77	397.30	99.14
P0003-18/06/2003-05.0-PB-1	62.82	27.98	46.39	64.73	232.75	97.18	341.96	161.58
P0001-21/07/2003-10.0-PB-1	61.90	18.67	46.10	48.20	276.65	129.27	384.55	168.67
P0003-21/07/2003-05.0-PB-1	35.10	14.30	25.65	12.18	200.43	66.13	261.31	69.94
P0001-03/12/2003-10.0-PB-1	45.30	30.80	15.10	6.80	304.00	105.10	365.10	131.30
P0003-03/12/2003-05.0-PB-1	34.80	19.90	20.70	21.20	263.60	72.30	319.20	93.50

*pmol/g p.f.

Codice campione	EROD**		SLI		Metaboliti Naftalene (UF290/mg prot)		Metaboliti BaP 380 (UF380/mg prot)	
	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.
P0001-18/06/2003-10.0-PB-1	12.48	2.40	1.07	0.29				
P0003-18/06/2003-05.0-PB-1	18.28	4.53	1.40	0.31				
P0001-21/07/2003-10.0-PB-1	6.90	3.51	1.33	0.33	181.97	120.22	102.72	50.65
P0003-21/07/2003-05.0-PB-1	11.59	4.32	1.13	0.22	289.24	150.45	225.72	199.64
P0001-03/12/2003-10.0-PB-1	12.6	9.20	2.70	0.69	102.72	80.33	49.18	42.40
P0003-03/12/2003-05.0-PB-1	18.20	12.00	2.59	0.83	225.72	130.34	41.46	40.47

**pmol/mg prot/min

In tutte le campagne del 2003 è stata riscontrata una induzione dell'attività EROD negli organismi prelevati a La Spezia rispetto a quelli della stazione di controllo. In dettaglio, tale induzione è risultata pari al 46.5% ($p < 0.05$) nella campagna di giugno, 68% ($p < 0.02$) nella campagna di luglio e 44.4 % nella campagna di dicembre. I valori rilevati possono comunque essere considerati significativi solo nel caso della campagna di luglio e generalmente indicativi di una maggior esposizione ai contaminanti liposolubili da parte degli organismi di La spezia rispetto a quelli prelevati nell'impianto di Lavagna.

I valori del *Somatic Liver Index* aumentano da giugno a dicembre, con valori più alti nella stazione della Spezia rispetto a quella di controllo. Fa eccezione la campagna di luglio per cui l'indice è di poco più alto nella stazione di controllo.

I valori delle porfirine, pur non mostrando evidenti differenze, presentano valori medi più elevati nei campioni di Lavagna rispetto a La Spezia. Fanno eccezione le uroporfirine, nella campagna di dicembre per cui il valore più alto è riscontrato nella stazione della Spezia.

I livelli dei metaboliti IPA nella bile non sono stati analizzati nella prima campagna. Nelle altre due, sebbene i valori siano più alti negli esemplari di La Spezia rispetto a quelli di Lavagna, non sono da considerarsi significativi.

In Tabella 9 ed in Tabella 10 sono riportati, rispettivamente per il fegato e per il muscolo, i risultati relativi agli IPA totali ed agli IPA con conosciute capacità cancerogene.

Gli IPA totali sono dati dalla somma di 15 composti rilevati nei due tessuti in esame [Naftalene, Acenaftene, Fluorene, Fenantrene, Antracene, Fluorantene, Pirene, Benzo(a)antracene, Crisene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(a)pirene, Dibenzo(a,h)antracene, Benzo(g,h,i)perilene, Indeno(1,2,3-c,d)pirene]; mentre gli IPA

cancerogeni sono dati dalla somma dei livelli di Benzo(a)antracene, Crisene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(a)pirene, Dibenzo(a,h)antracene e Indeno(1,2,3-c,d)pirene.

Tabella 9 - Livelli di Idrocarburi Policiclici Aromatici nel fegato di *D.labrax* nelle campagne del 2003

Codice campione	Porzione analizzata	IPA totali*		IPA cancerogeni*	
		Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.
P0001-18/06/2003-10.0-PA-1	Fegato	653	73	79	7
P0003-18/06/2003-05.0-PA-1	Fegato	506	167	37	28
P0001-21/07/2003-10.0-PA-1	Fegato	799	69	131	45
P0003-21/07/2003-05.0-PA-1	Fegato	988	373	72	0.65
P0001-03/12//2003-10.0-PA-1	Fegato	834	379	93	11
P0003-03/12/2003-05.0-PA-1	Fegato	1010	589	88	18

*ng/g p.s.

Tabella 10 - Livelli di Idrocarburi Policiclici Aromatici nel muscolo di *D.labrax* nelle campagne del 2003

Codice campione	Porzione analizzata	IPA totali*		IPA cancerogeni*	
		Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.
P0001-18/06/2003-10.0-PA-1	Muscolo	220	115	47	41
P0003-18/06/2003-05.0-PA-1	Muscolo	263	158	52	14
P0001-21/07/2003-10.0-PA-1	Muscolo	222	44	27	6
P0003-21/07/2003-05.0-PA-1	Muscolo	422	113	20	11
P0001-03/12//2003-10.0-PA-1	Muscolo	373	66	38	15
P0003-03/12/2003-05.0-PA-1	Muscolo	400	194	52	10

*ng/g p.s.

I valori di IPA riscontrati nel fegato e nel muscolo sono comunque in linea con i livelli di questi composti ritrovati in specie ittiche presenti in aree mediterranee ad elevato stress antropico, quali l'alto Adriatico.

In generale, per tutte le campagne, si può osservare che i valori di IPA, sia totali che cancerogeni (ad eccezione degli organismi prelevati a La Spezia nella campagna di giugno), sono più alti nel fegato rispetto al muscolo.

Nella campagna di luglio, gli IPA totali risultano più elevati nelle spigole campionate a La Spezia rispetto a quelle campionate a Lavagna (sia nel fegato che nel muscolo), anche se tali differenze non risultano significative. Nelle spigole campionate a La Spezia, come per la campagna di giugno, i valori di IPA cancerogeni, analizzati nel fegato, sono circa la metà di quelli degli esemplari di Lavagna; mentre nel muscolo i dati sono confrontabili per entrambe le stazioni.

Per i campioni prelevati nella campagna di dicembre 2003, sia per gli IPA totali che per quelli cancerogeni, non si rilevano differenze significative né nell'organo epatico né nel muscolo.

In Tabella 11 ed in Tabella 12 sono riportati, rispettivamente per il fegato e per il muscolo, i risultati degli composti organoclorurati (OCs) analizzati. Il DDT totale è dato dalla somma degli isomeri p,p'-DDT e o,p'-DDT e di tutti i suoi metaboliti (o,p'-DDD e p,p'-DDD, o,p'-DDE e p,p'-DDE); i PCBs sono dati dalla somma di 33 congeneri da tetraclorobifenili a ottaclorobifenili.

Tabella 11 - Livelli di materia organica estratta (MOE %) e organoclorurati nel fegato di *D.labrax* nelle campagne del 2003

Codice campione	Porzione analizzata	MOE%		HCB*		DDTs*		PCBs*	
		X	DS	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.
P0001-18/06/2003-10.0-PA-1	Fegato	59	14	2.7	1.1	67	65	117	110
P0003-18/06/2003-05.0-PA-1	Fegato	75	8	2.6	1.7	80	42	75	30
P0001-21/07/2003-10.0-PA-1	Fegato	92.5	7.8	3.3	2.6	64	55	114	99
P0003-21/07/2003-05.0-PA-1	Fegato	77.5	0.71	4.6	0.22	136	6	168	15
P0001-03/12/2003-10.0-PA-1	Fegato	67.5	7.8	9.5	5.7	74	44	86	53
P0003-03/12/2003-05.0-PA-1	Fegato	75.0	2.8	11.4	1.9	123	75	91	2

*ng/g p.s.

Tabella 12 - Livelli di materia organica estratta (MOE %) e organoclorurati nel muscolo di *D.labrax* nelle campagne del 2003

Codice campione	Porzione analizzata	MOE%		HCB*		DDTs*		PCBs*	
		X	DS	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.
P0001-18/06/2003-10.0-PA-1	Muscolo	42	9	1.4	0.9	70	48	176	110
P0003-18/06/2003-05.0-PA-1	Muscolo	47	12	1	0.5	48	37	53	40
P0001-21/07/2003-10.0-PA-1	Muscolo	25.	0.00	1.4	0.8	81	89	146	145
P0003-21/07/2003-05.0-PA-1	Muscolo	30.5	0.71	2.4	1.1	86	40	210	40
P0001-03/12/2003-10.0-PA-1	Muscolo	27.5	4.9	5.0	1.0	35	7	42	5
P0003-03/12/2003-05.0-PA-1	Muscolo	30.0	0.0	2.6	1.1	16	3	21	6

*ng/g p.s.

L'HCB è il composto organoclorurato presente in minor quantità sia nel fegato che nel muscolo, con valori confrontabili nelle due stazioni. Si può comunque notare un lieve aumento delle concentrazioni dalle campagne estive a quella invernale.

I valori minimi dei DDT si riscontrano nel muscolo nei campioni prelevati a dicembre.

Sia per i DDT sia per i PCBs, si osserva una diminuzione delle concentrazioni determinate sugli organismi prelevati in entrambe le stazioni, passando dalle campagne estive a quella invernale, con i valori più bassi riscontrati nel muscolo.

Per quanto concerne gli organismi prelevati nella stazione di La Spezia, si osservano i valori massimi, su entrambe gli organi, nei campioni di luglio.

Considerando comunque che il limite di tolleranza riportato in letteratura (Suzuki, 1978) per i PCBs (in ppm) nel pesce di costa, nella parte grassa del prodotto, è di 3.0 ppm; i livelli di PCBs nel fegato e nel muscolo delle spigole di Lavagna e La Spezia non risultano particolarmente significativi per il commercio alimentare.

In Tabella 13 sono riportati i risultati delle analisi relative ai livelli di metalli ed elementi in tracce rilevati nel muscolo di spigole.

Tabella 13 - Concentrazioni dei metalli ed elementi in tracce rilevate nel muscolo di *D.labrax* nelle campagne del 2003

Codice campione	Porzione analizzata	Pb*	Hg*	Cd*
P0001-18/06/2003-10.0-PA-1	Muscolo	128	121	0.008
P0003-18/06/2003-05.0-PA-1	Muscolo	144	94	0.008
P0001-21/07/2003-10.0-PA-1	Muscolo	49	143	0.008
P0003-21/07/2003-05.0-PA-1	Muscolo	208	119	0.5
P0001-03/12/2003-10.0-PA-1	Muscolo	11	139	0.4
P0203-03/12/2003-0.05-PA-1	Muscolo	23	118	0.15

*ng/g p.s.

Dall'osservazione dei risultati non emergono differenze significative tra la stazione interna alla rada e la stazione di controllo, sebbene i valori del Piombo rilevati nei campioni di La Spezia siano un po' più alti di quelli riscontrati a Lavagna.

Considerando il tenore massimo consentito nel muscolo di spigole secondo quanto riportato nel Regolamento CE 1881/2006 della commissione del 19 dicembre 2006 che prevede per il Piombo 0.3 mg/kg p.u., per il Mercurio 1 mg/kg p.u. e per il Cadmio 0.05 mg/kg p.u., risulta evidente che tutti i dati riscontrati (espressi come peso secco) risultano ampiamente al di sotto dei limiti.

In Tabella 14 sono riportati i risultati delle analisi relative ai livelli di elementi in tracce rilevati nel fegato di spigole. Le analisi sul fegato sono state effettuate sugli organismi prelevati nella sola campagna di dicembre.

Tabella 14 - Concentrazioni dei metalli ed elementi in tracce rilevate nel fegato di *D.labrax* nelle campagne del 2003

Codice campione	Porzione analizzata	Pb*	Hg*	Cd*
P0001-03/12/2003-10.0-PA-1	Fegato	17	184	1.7
P0203-03/12/2003-0.05-PA-1	Fegato	17	31	1.3

*ng/g p.s.

Poiché non si dispongono dei dati relativi al fegato degli organismi prelevati nelle prime due campagne non è possibile effettuare un confronto completo dei risultati ottenuti, tuttavia si può osservare che, relativamente alla campagna di dicembre, le concentrazioni riscontrate nei due organi sono tra loro confrontabili.

4.1.3 Saggi ecotossicologici sulla colonna d'acqua

In Tabella 15 ed in Tabella 16 si riportano, rispettivamente, i risultati dei test eseguiti sull'alga e sul batterio

Tabella 15 - Risultati analitici della tossicità algale nei campioni del 2003

Campagne di monitoraggio	Risultati	Stazioni di monitoraggio			
		P0002	P0003	P0004	P0006
19-06-2003	Profondità campione (m)	5	5	5	5
	Tipo saggio	Almeno 4 diluizioni	Almeno 4 diluizioni	Saggio al 100 % 1 diluizione	Almeno 4 diluizioni
	Effetto	-	EC50 (%): 34	% effetto campione vs controllo: 40	EC20 (%): 50
	Giudizio	Assente	Tossico	Tossico	Tossico
23-07-2003	Profondità campione (m)	5	5	5	5
	Tipo saggio	Almeno 4 diluizioni	Almeno 4 diluizioni	Almeno 4 diluizioni	Almeno 4 diluizioni
	Effetto	-	EC50 (%): 27	EC20 (%): 50	EC50 (%): 86

	Giudizio	Biostimolante	Tossico	Tossico	Tossico
02-12-2003	Profondità campione (m)	5	5	5	9
	Tipo saggio	Saggio al 100 – 1 diluizione	Almeno 4 diluizioni	Saggio al 100 – 1 diluizione	Almeno 4 diluizioni
	Effetto	% effetto campione vs controllo: 40	EC50 (%): 74	% effetto campione vs controllo: 30	EC50 (%): 46
	Giudizio	Tossico	Tossico	Tossico	Tossico

In generale, i saggi algali hanno evidenziato effetti inibenti la crescita di *D. tertiolecta* piuttosto importanti, con individuazione anche di EC50. Tuttavia, è ragionevole ipotizzare che il metodo di conteggio utilizzato, basato sulla camera di Bauer ed il microscopio, abbia indotto una generale sottostima, presumibilmente dell'ordine del 10-15%. Tale tendenza alla produzione di falsi positivi è verosimile anche in ragione del fatto che nelle successive campagne (per le quali è stato utilizzato il contaparticelle elettronico) non sono stati più riscontrati effetti inibenti così diffusi, anche in concomitanza delle attività di dragaggio.

Tabella 16 - Risultati analitici del microtox nei campioni del 2003

Campagne di monitoraggio	Stazioni di monitoraggio 2003				
	Risultati	P0002	P0003	P0004	P0006
19-06-2003	Massimo effetto %	8,03	-10,53	8,83	5,067
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente
23-07-2003	Massimo effetto %	7.871	8.683	5.334	6.197
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente
02-12-2003	Massimo effetto %	-7.871	-4.144	-1.488	-6.413
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente

Per quanto concerne le risultanze delle prove effettuate con il batterio *Vibrio fischeri* non hanno prodotto variazioni significative della bioluminescenza in nessuno dei campioni testati. Pertanto si può affermare che tutti i campioni possono essere considerati privi i tossicità acuta.

4.1.4 Indagini ROV

Nel presente paragrafo si riportano le descrizioni dei tre transetti eseguiti con il ROV nelle diverse campagne di bianco. Gli stessi transetti verranno ripetuti in tutte le campagne previste, al fine di poter monitorare lo stato di salute delle biocenosi sensibili ed evidenziare eventuali alterazioni dell'ecosistema.

Nello specifico: i transetti T0001 e T0002 sono ubicati, rispettivamente, lungo le pareti rocciose dell'isola del Tino e dello scoglio del Tinetto, mentre il transetto T0003 è posizionato lungo il canale di Portovenere, in corrispondenza di una ridotta prateria di *Posidonia oceanica*.

Campagna ROV di giugno

Il transetto **T0001** (Isola del Tino) è stato condotto lungo una parete rocciosa, con pendenza variabile dai 30 ai 45 gradi, con una media complessità del substrato, dovuta alla presenza di grandi massi e blocchi. La prima fascia batimetrica dell'infralitorale è caratterizzata da una ricopertura pressoché totale della biocenosi ad alghe fotofile, con tallo lungo dai 0 a 10 cm e predominanza di alghe verdi (*Halimeda tuna*). Nella fascia più

profonda, oltre i 24 m, si osserva un popolamento più simile al precoralligeno, con la presenza di specie come *Eunicella* spp., alghe coralline, alga incrostante *Peyssonellia squamaria* (24 m) e si notano alcuni rami di *Paramuricea clavata* (24 m) ed ascidie (*Halocynthia papillosa*). Si riscontra una sedimentazione diffusa di particellato. I pochi rami di gorgonia sono ricoperti parzialmente di sedimenti e residui organici.

La fauna ittica è molto scarsa (*Serranus cabrilla* e *Chromis chromis* uniche specie rinvenute) probabilmente a causa del disturbo creato dal ROV.

Il fondo, a circa 28 m, è caratterizzato da sabbia fangosa con affioramenti rocciosi.

Il transetto **T0002** (Scoglio del Tinetto) è stato condotto lungo una parete rocciosa, ripida, ricoperta di alghe fotofile nei primi metri e di alghe sciafile a maggiori profondità. Si nota la presenza di sedimenti in sospensione lungo la colonna d'acqua. Il popolamento incontrato è tipico della biocenosi del coralligeno.

Il transetto **T0003** (Posidonieto tra l'Isola della Palmaria e Portovenere) è stato realizzato in corrispondenza di una prateria di *Posidonia oceanica*, su un fondale tra i 10 ed i 15 m di profondità. Le caratteristiche della prateria sono piuttosto variabili, con zone a ricoprimento più fitto, alternate ad aree a fondo sabbioso. Si rileva anche la presenza di massi sparsi.

In Tabella 17 vengono riassunte le principali osservazioni e specie individuate lungo i transetti eseguiti.

Tabella 17 – Dettaglio dei transetti R.O.V. effettuati nel giugno 2003

Codice campione	Osservazioni	Principali specie individuate
T0001-19/06/2003-99.9-RO	Alghe sciafile Precoralligeno Fondo fangoso	<i>Eunicella singularis</i> <i>Diplodus vulgaris</i> <i>Dictyota dichotoma</i> <i>Halimeda tuna</i> <i>Pentapora fascialis</i> (colonie) <i>Leptosammia pruvoti</i> <i>Parazoanthus axinellae</i> <i>Sertella beaniana</i> <i>Antedon mediterranea</i> <i>Serranus scriba</i> <i>Astroides calycularis</i> <i>Paramuricea clavata</i> <i>Halocynthia papillosa</i> <i>Bonellia viridis</i> <i>Udotea petiolata</i>
T0002-19/06/2003-99.9-RO	Parete verticale Alghe sciafile Coralligeno Spugne incrostanti Presenza di sospensione	<i>Udotea petiolata</i> <i>Halimeda tuna</i> <i>Paramuricea clavata</i> <i>Petrosia ficiformis</i> <i>Astroides calycularis</i>
T0003-19/06/2003-99.9-RO	Prateria di <i>Posidonia oceanica</i>	<i>Posidonia oceanica</i> <i>Udotea petiolata</i> <i>Halimeda tuna</i>

Campagna ROV di luglio

Transetto **T0001** (Isola del Tino): la parete rocciosa è interamente ricoperta di alghe fotofile. Le specie individuate sono tipiche del precoralligeno e del coralligeno. Si rileva la presenza di alghe sui rami delle gorgonie. Le condizioni riscontrate lungo il transetto fanno presumere che l'ambiente sia soggetto a condizioni di degrado.

Transetto **T0002** (Scoglio del Tinetto): la parete rocciosa verticale arriva sul fondo ad una profondità di circa 32 m. I popolamenti dei primi 20 metri sono costituiti da alghe fotofile con tallo di lunghezza da 0 a 10 cm ed una copertura del 100%. La visibilità lungo il transetto è buona ed è stata riscontrata una totale assenza di sospensione. A profondità superiori ai 20-24 m si incontrano popolamenti tipici del precoralligeno: intorno ai 30 metri si individuano rami di *Paramuricea clavata* molto fitti e rigogliosi. I rami non sono interessati da alcuna presenza di sedimento e sono ben visibili i polipi bianchi; l'orientamento dei rami è verticale, ciò fa presupporre l'azione di correnti deboli e parallele al fondo. L'unica specie ittica rilevata è il *Serranus cabrilla*. Il fondo a 32 m è di natura sabbioso-fangosa.

Transetto **T0003** (Tra l'Isola della Palmaria e Portovenere): il posidonieto monitorato ha una pendenza molto lieve e si trova su un fondo di 14 m di profondità. La densità delle foglie in alcuni punti è abbastanza alta, mentre in altri si notano diradamenti e segni di sofferenza, probabilmente dovuti ad ancoraggi di imbarcazioni da diporto. Le foglie presentano un'abbondante ricopertura epifitica. Si notano anche spazi *intermatte* caratterizzati da fondo sabbioso. Il limite inferiore del posidonieto sembra netto e terminante in un fondo di sabbia grossolana.

In Tabella 18 vengono riassunte le principali osservazioni e specie individuate lungo i singoli transetti eseguiti.

Tabella 18 – Dettaglio dei transetti R.O.V. effettuati nel luglio 2003

Codice campione	Osservazioni	Principali specie individuate
T0001-23/07/2003-99.9-RO	Roccia Alghe fotofile: copertura 100% Buona visibilità Precoralligeno e coralligeno Gorgonie ricoperte da alghe Ambiente degradato	<i>Pentapora fascialis</i> <i>Eunicella singularis</i> <i>Serranus cabrilla</i>
T0002-23/07/2003-99.9-RO	Roccia Alghe fotofile e sciafile: copertura 100% Assenza di sospensione Gorgonie, spugne	<i>Paramuricea clavata</i> <i>Parazoanthus axinellae</i> <i>Udotea petiolata</i>
T0003-23/07/2003-99.9-RO	<i>Posidonia oceanica</i> su sabbia ricoperta di epifiti Zone sabbiose con detrito organico Presenza di materia organica in sospensione Zona con rocce e sassi sparsi	<i>Posidonia oceanica</i>

Campagna ROV di dicembre

Transetto **T0001** (Isola del Tino): lungo la parete rocciosa si incontrano alghe sciafile e spugne incrostanti. È presente un po' di sospensione lungo la colonna d'acqua che riduce la visibilità. Tra le specie rilevate si sottolinea la presenza di gorgonie rosse.

Il transetto **T0002** non è stato eseguito a causa di problemi con la strumentazione ROV.

Transetto **T0003** (Tra l'Isola della Palmaria e Portovenere): tra le *matte* di *Posidonia* si rileva la presenza di ampie aree di fondo sabbioso, intervallate da sassi e blocchi rocciosi.

Le foglie di Posidonia sono ricoperte da epifiti. Lungo la colonna d'acqua è stata rilevata una discreta sospensione.

In Tabella 19 vengono riassunte le principali osservazioni e specie individuate lungo i due transetti eseguiti.

Tabella 19 – Dettaglio dei transetti R.O.V. effettuati nel dicembre 2003

Codice campione	Osservazioni	Principali specie individuate
T0001-01/12/2003-99.9-RO	Roccia Alghe sciafile Spugne incrostanti Presenza di sostanza organica in sospensione Gorgonie rosse	<i>Pentapora fascialis</i> <i>Halocynthia papillosa</i>
T0003-01/12/2003-99.9-RO	<i>Posidonia oceanica</i> su sabbia Ampie zone sabbiose Sassi Foglie ricoperte di epifiti Presenza di sostanza organica in sospensione	<i>Posidonia oceanica</i> <i>Pinna nobilis</i> <i>Spirographis spallanzani</i>

4.2 Campagne di monitoraggio del 2006 e 2007

Poiché la data di inizio del dragaggio è stata più volte posticipata, è stato necessario effettuare ulteriori campagne di bianco, al fine di acquisire nuovi dati, rappresentativi delle reali condizioni ambientali. Dal dicembre 2006, alla data effettiva di avvio delle operazioni di escavo (22 novembre 2007), sono state effettuate 4 campagne di monitoraggio (dicembre 2006, marzo, giugno e luglio 2007). L'ultima campagna di bianco è stata condotta nel mese di luglio, data fissata come inizio delle operazioni di escavo. Nonostante il dragaggio fosse stato nuovamente posticipato, non si è ritenuto necessario effettuare ulteriori analisi, avendo già comunque acquisito dati sufficienti ad identificare le condizioni ambientali al "tempo zero".

Per tali campagne di monitoraggio è stato rivisto e perfezionato lo schema di campionamento delle stazioni identificate per il prelievo dei campioni d'acqua per l'esecuzione delle analisi ecotossicologiche. Infatti, mentre sono rimaste invariate le stazioni destinate al prelievo dei pesci e dei mitili ed i transetti ROV, sono state aggiunte nuove stazioni per il prelievo dei campioni acqua.

Come già anticipato, l'intera codifica delle stazioni è stata aggiornata, sulla base del nuovo reticolo di monitoraggio. I codici iniziali sono stati sostituiti dai nuovi ed alle vecchie stazioni ne sono state aggiunte ulteriori, prossime all'area di escavo, al centro della rada ed esternamente all'imboccatura di ponente. In totale, per il monitoraggio del comparto biotico, nelle nuove campagne di bianco, sono state effettuate 12 stazioni puntuali (compresa la stazione di controllo dei pesci di Lavagna) e 3 transetti.

Un primo aggiornamento delle stazioni è stato fatto nella campagna di dicembre 2006 (Figura 8).

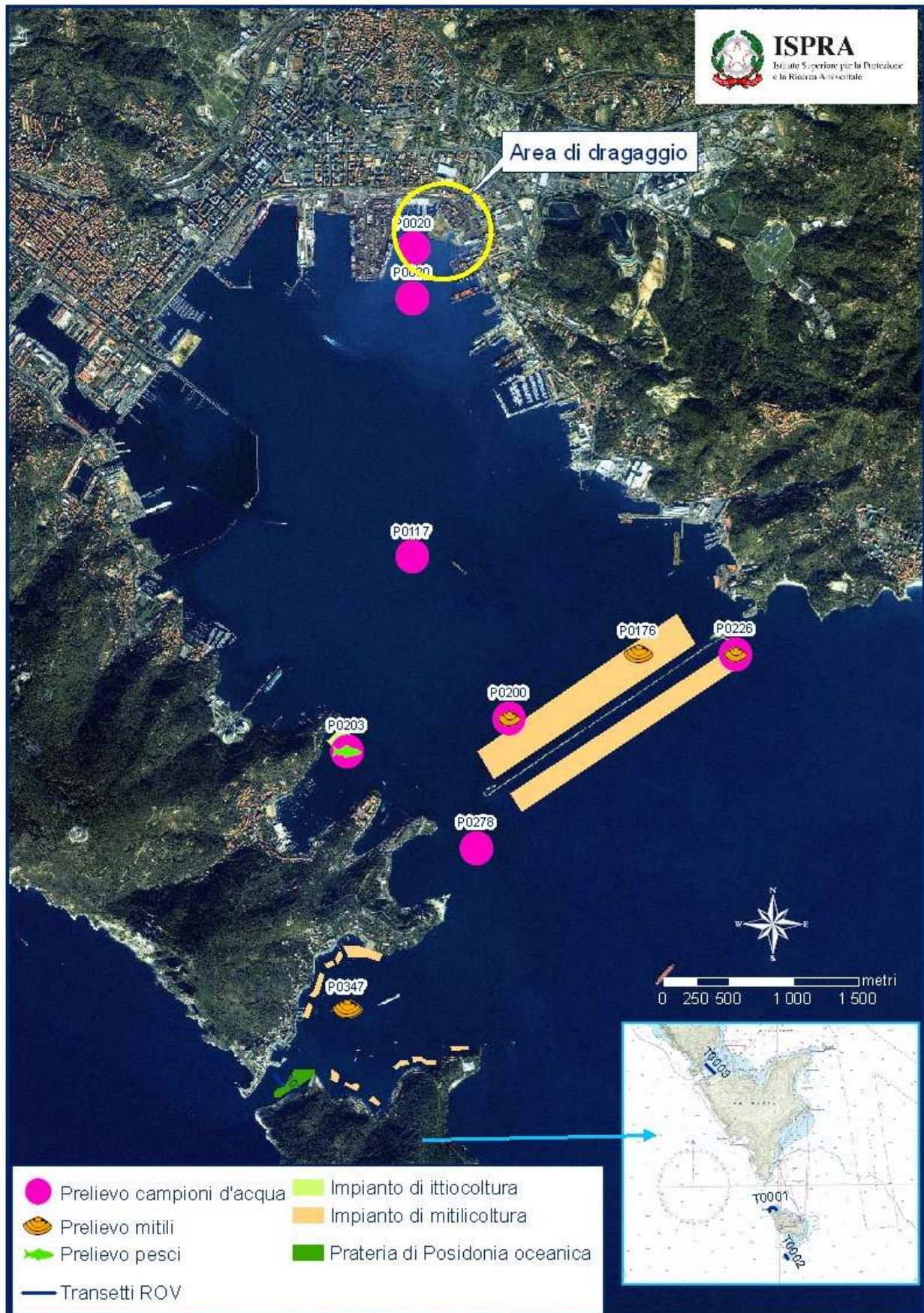


Figura 8 – Schema delle stazioni e dei transetti effettuati nella campagna del dicembre 2006

In Tabella 20 sono riportati il codice delle stazioni e dei transetti di monitoraggio previsti nella campagna del dicembre 2006, con le relative ubicazioni e la tipologia di analisi da effettuare. Per ciascuna stazione, al fine di avere un'esatta corrispondenza con tutte le campagne di monitoraggio, è riportato, accanto al codice effettivamente adottato, anche il codice originario.

Tabella 20 – Stazioni e transetti di monitoraggio effettuati nella campagna del dicembre 2006

Codice stazione	Ubicazione stazioni e transetti	Descrizione attività
P0001	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di ittiocoltura di Lavagna.	Prelievo di pesci.
P0020	Stazione ubicata all'interno dell'area di sicurezza, delimitata dal secondo sistema di panne, dell'area di dragaggio del Molo Ravano.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0030	Stazione ubicata in prossimità dell'area soggetta a dragaggio presso il Molo Ravano.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0117	Stazione ubicata al centro della Rada della Spezia in prossimità del canale di accesso.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0176 (ex P0005)	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di mitilicoltura di levante sito all'interno della diga.	Prelievo di mitili.
P0200 (ex P0004)	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di mitilicoltura di ponente sito all'interno della diga.	Prelievo di mitili e di campioni d'acqua.
P0203 (ex P0003)	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di ittiocoltura sito in località Le Grazie.	Prelievo di pesci e di campioni d'acqua.
P0226 (ex P0002)	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di mitilicoltura sito al di fuori della diga, in prossimità dell'accesso di levante alla Rada della Spezia..	Prelievo di mitili e di campioni d'acqua
P0278	Stazione ubicata al di fuori della diga in prossimità dell'accesso di Ponente alla Rada, in direzione di Portovenere.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0347 (ex P0006)	Stazione ubicata in località Porto Venere.	Prelievo di mitili (campione composito dagli impianti di Porto Venere, Palmaria e Seno del Terrizzo).

In totale sono state aggiunte 4 stazioni puntuali (P0020, P0030, in prossimità dell'area di escavo; P0117, al centro della rada; P0278, all'uscita della bocca di ponente) e sono state rinominate con i nuovi codici le stazioni esistenti (la stazione P0002 è stata rinominata in P0226; la stazione P0003 in P203, la stazione P0004 in P0200 e la stazione P0005 in P0176).

Per le campagne del 2007, lo schema di campionamento è stato ulteriormente perfezionato, modificando le stazioni esistenti ed aggiungendone delle nuove (Figura 9).

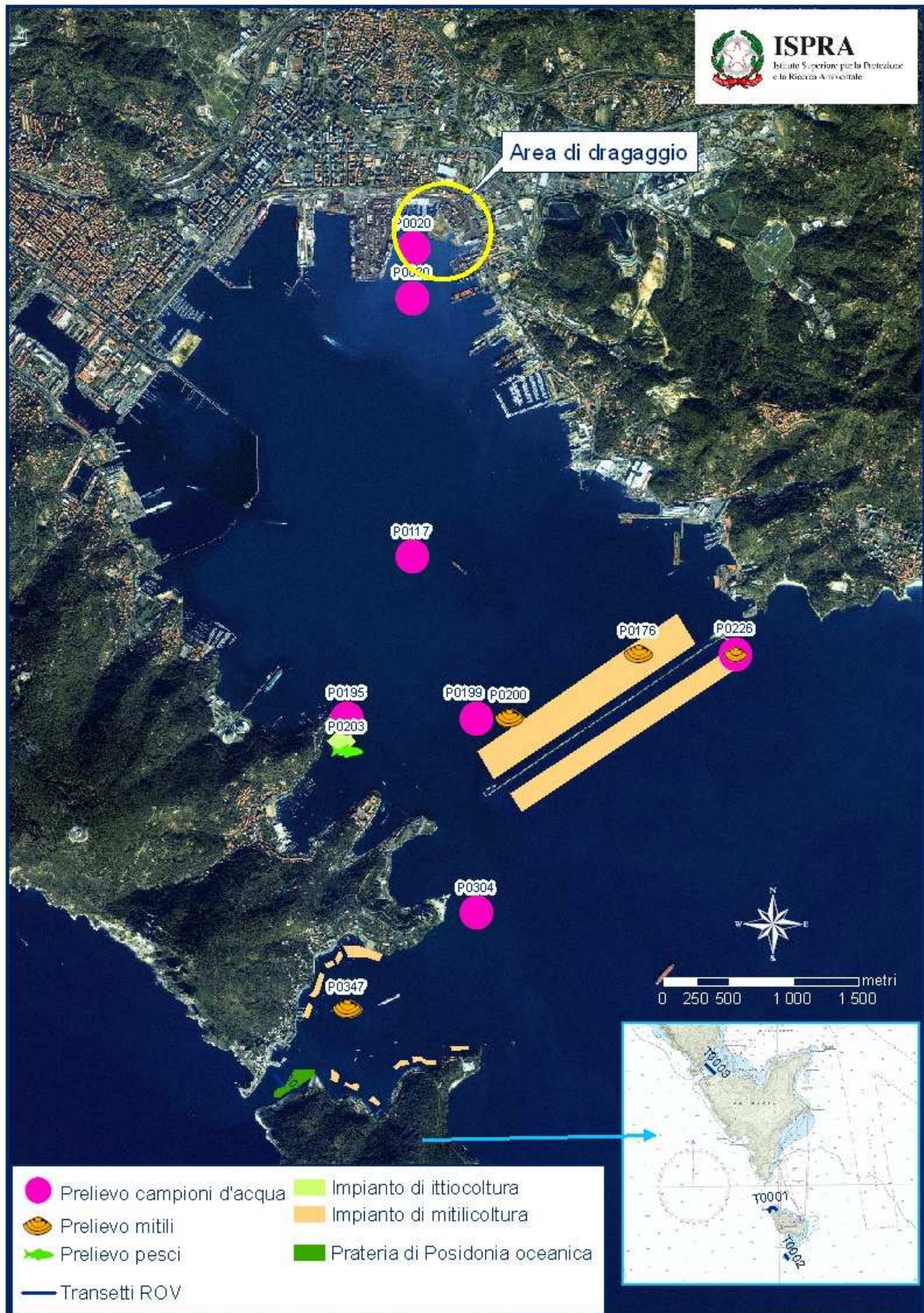


Figura 9 - Schema delle stazioni e dei transetti effettuati nelle campagne del 2007

In Tabella 21 sono riportati il codice di tutte le stazioni e dei tre transetti di monitoraggio previsti per le campagne del 2007, con le relative ubicazioni e la tipologia di analisi da effettuare. Per ciascuna stazione, al fine di avere un'esatta corrispondenza con tutte le campagne di monitoraggio, è riportato, accanto al codice effettivamente adottato, anche il codice originario.

Tabella 21 – Stazioni e transetti di monitoraggio effettuati nelle campagne del 2007

Codice stazione	Ubicazione stazioni e transetti	Descrizione attività
P0020	Stazione ubicata all'interno dell'area di sicurezza, delimitata dal secondo sistema di panne, della futura area di dragaggio del Molo Ravano.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0030	Stazione ubicata in prossimità dell'area soggetta a dragaggio presso il Molo Ravano.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0117	Stazione ubicata al centro della Rada della Spezia in prossimità del canale di accesso.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0176 (ex P0005)	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di mitilicoltura di levante sito all'interno della diga.	Prelievo di mitili.
P0195	Stazione ubicata a nord dell'impianto di ittiocoltura sito in località Le Grazie.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0199	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di mitilicoltura di ponente sito all'interno della diga.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0200 (ex P0004)	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di mitilicoltura di ponente sito all'interno della diga.	Prelievo di mitili.
P0203 (ex P0003)	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di ittiocoltura sito in località Le Grazie.	Prelievo di pesci.
P0226 (ex P0002)	Stazione ubicata in corrispondenza dell'impianto di mitilicoltura sito al di fuori della diga, in prossimità dell'accesso di levante alla Rada della Spezia.	Prelievo di mitili e di campioni d'acqua.
P0304	Stazione ubicata al di fuori della diga in prossimità dell'accesso di Ponente alla Rada, in direzione di Portovenere.	Prelievo di campioni d'acqua.
P0347 (ex P0006)	Stazione ubicata in località Porto Venere.	Prelievo di mitili (campione composito dagli impianti di Porto Venere, Palmaria e Seno del Terrizzo).
T0001	Transetto ubicato in località Punta Bianca (Isola del Tino).	Indagini ROV.
T0002	Transetto ubicato in località Isola Tinetto.	Indagini ROV.
T0003	Transetto ubicato tra l'isola della Palmaria e Porto Venere.	Indagini ROV.

Nelle campagne del 2007 sono state aggiunte le stazioni P0195 e P0199, rispettivamente in prossimità dell'impianto di ittiocoltura delle Grazie e dell'impianto di mitilicoltura interno alla diga prossimo all'imboccatura di ponente, dove sono state posizionate due sonde fisse per l'acquisizione in continuo di dati chimico-fisici della colonna d'acqua. Infine, la stazione P0278, definita per la campagna di dicembre 2006 è stata sostituita dalla stazione P0304, posizionata nella stessa area, ma più vicina alla costa.

4.2.1 Bioaccumulo mitili

In Tabella 7 si riportano i risultati delle prove di bioaccumulo eseguite sui campioni di mitili.

Tabella 22 - Risultati analitici delle prove di bioaccumulo eseguite sui campioni di mitili nelle campagne del 2006 e 2007

Stazione P0176	As*	Cd*	Hg*	Pb*	Zn*	V*	PCB**	IPA**	TBT**
19-12-2006	20.5	0.82	0.23	13.6	241	<0.3	96	164	568
12-03-2007	24.6	0.50	0.16	23.5	216	<0.3	108	75	532
06-06-2007	4.2	0.17	0.16	4.8	121	0.43	69	59	222
09-07-2007	3.0	1.01	0.07	10.7	125	0.61	74	143	257

Stazione P0200	As*	Cd*	Hg*	Pb*	Zn*	V*	PCB**	IPA**	TBT**
19-12-2006	19.5	0.58	0.18	8.5	180	<0.3	116	165	552
12-03-2007	27.5	0.38	0.16	11.3	203	<0.3	152	93	574
06-06-2007	3.7	0.11	0.09	5.3	127	3.45	89	55	314
09-07-2007	2.9	0.56	0.05	8.0	130	3.75	126	50	188

Stazione P0226	As*	Cd*	Hg*	Pb*	Zn*	V*	PCB**	IPA**	TBT**
19-12-2006	22.4	0.46	0.14	12.7	175	<0.3	62	123	166
12-03-2007	26.5	0.21	0.10	08.6	134	<0.3	124	44	209
06-06-2007	1.7	0.22	0.08	8.67	190	4.25	49	44	71
09-07-2007	1.8	0.68	0.07	6.8	177	3.98	67	80	792

Stazione P0347	As*	Cd*	Hg*	Pb*	Zn*	V*	PCB**	IPA**	TBT**
19-12-2006	23.8	0.74	0.16	14.0	178	<0.3	118	152	280
12-03-2007	30.1	0.58	0.14	10.2	187	<0.3	94	62	281
06-06-2007	2.6	0.24	0.06	10.4	155	<0.3	68	52	149
09-07-2007	2.1	0.58	0.05	8.3	143	0.29	73	85	212

*mg/kg p.s. – **ng/g p.s.

In generale si osserva che nel muscolo dei bivalvi il maggior accumulo di metalli si ha durante la stagione invernale. Le più alte concentrazioni di Arsenico sono state rilevate, in tutte le stazioni, nelle due campagne invernali (i valori massimi sono stati osservati nella campagna di marzo), mentre diminuiscono nettamente nella stagione estiva. Tale comportamento è particolarmente evidente nella stazione P0347, ubicata nell'area del canale di Portovenere, dove il valore massimo di concentrazione si ha nei mitili prelevati a marzo.

Per il Mercurio le concentrazioni più alte si rilevano nella campagna di dicembre in tutte le stazioni. Analogo comportamento si evidenzia sia per gli IPA che per i TBT, ad eccezione della stazione P0226, nella quale il picco di concentrazione di TBT si osserva nella campagna di luglio.

Per quanto concerne i PCB, non si evidenziano particolari criticità.

Da un confronto tra tutti i risultati ottenuti, relativi a tutte le stazioni campionate nelle diverse campagne condotte, si evidenzia una maggior tendenza al bioaccumulo negli organismi prelevati nella stazione P0176, ubicata internamente alla diga, vicino all'imboccatura di levante.

Rispetto alle precedenti campagne si registrano concentrazioni di Piombo abbastanza elevate in tutte le stazioni, nei diversi periodi dell'anno. Da evidenziare inoltre le concentrazioni dei TBT presenti in modo costante in tutte le stazioni.

Si sottolinea, infine, che nelle campagne di giugno e luglio il Vanadio è stato rilevato in concentrazioni quantificabili, a differenza delle campagne precedenti (comprese quelle del 2003) per le quali il valore dell'analisi era sempre risultato inferiore al limite di rilevanza.

4.2.2 Biomarkers e bioaccumulo pesci

In Tabella 23 sono riportati i risultati relativi alle analisi dei biomarkers eseguite sugli esemplari di spigola nelle campagne del 2006 e 2007.

Tabella 23 – Biomarkers in esemplari di *D.labrax* nelle campagne del 2006 e 2007

Codice campione	COPROPORF*		UROPORF*		PROTOPORF*		PORF TOT*	
	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.
P0001-18/12/2006-12.0-PB-1	68.88	29.90	21.00	42.83	440.04	115.90	529.98	110.44
P0203-18/12/2006-10.0-PB-1	30.36	10.87	13.89	11.63	196.32	75.22	240.61	73.89
P0203-13/03/2007-10.0-PB-1	87.07	40.35	33.72	76.22	380.86	186.60	501.78	292.38
P0001-11/06/2007-10.0-PB-1	119,82	41,32	18,39	36,08	438,69	177,01	576,96	221,49
P0203-11/06/2007-10.0-PB-1	87,06	40,35	33,72	76,23	417,03	239,30	734,70	624,41
P0203-19/07/2007-10.0-PB-1	172.44	93.31	74.22	152.9	532.70	185.54	779.34	395.23

*pmol/g p.f.

Codice campione	EROD**		Metaboliti Naftalene (UF290/mg prot)		Metaboliti BaP (UF380/mg prot)	
	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.
P0001-18/12/2006-12.0-PB-1	20.29	8.96	231.56	116.16	51.04	46.72
P0203-18/12/2006-10.0-PB-1	27.17	9.17	429.25	469.07	99.80	103.94
P0203-13/03/2007-10.0-PB-1	44.13	28.33	876.63	463.83	116.96	72.35
P0001-11/06/2007-10.0-PB-1	26,79	7,63	472.91	206.28	78.25	73.81
P0203-11/06/2007-10.0-PB-1	28,72	8,65	653.82	333.13	134.25	136.23
P0203-19/07/2007-10.0-PB-1	15.16	5.45	3350.65	1571.81	245.50	178.88

**pmol/mg prot/min

Codice campione	Metaboliti Pirene (UF340/mg prot)		Metaboliti Crisene (UF272/mg prot)		SLI	
	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.
P0001-18/12/2006-12.0-PB-1	47.01	22.39	3582.51	1836.55		
P0203-18/12/2006-10.0-PB-1	102.22	130.91	5359.29	5207.51		
P0203-13/03/2007-10.0-PB-1	336.63	215.31	8244	4572.72		
P0001-11/06/2007-10.0-PB-1	164.10	128.28	5126.84	3265.42	1.30	0.39
P0203-11/06/2007-10.0-PB-1	267.22	196.39	8243.99	4572.72	1.00	0.31
P0203-19/07/2007-10.0-PB-1	1342.56	697.97	36880.41	18083.33	1.07	0.26

Nella campagna di monitoraggio di dicembre si può osservare una induzione dell'attività EROD negli esemplari campionati a La Spezia, in confronto agli esemplari provenienti da Lavagna. Tale induzione, pari al 33.84%, comunque, non è statisticamente significativa.

La stessa differenza si può notare negli esemplari campionati nel giugno del 2007, anche se le differenze nei valori medi tra le due stazioni risultano minime; ciò è dovuto probabilmente ad un aumento dell'attività enzimatica riscontrato negli organismi di Lavagna rispetto ai campionamenti precedenti.

Nelle campagne di marzo 2007 e luglio 2007 non è stato effettuato il campionamento nella stazione di controllo per cui non è possibile effettuare dei confronti tra le stazioni. Si può comunque sottolineare che, proprio negli esemplari prelevati in quelle campagne, si rilevato i valori più alti.

I metaboliti degli Idrocarburi Policiclici Aromatici determinati nella bile mostrano tutti un trend analogo, risultando più elevati nei valori medi nella stazione di La Spezia rispetto a Lavagna; le percentuali di variazione sono 85.37% per il Naftalene (290 nm), 117.44% per il Pirene (340 nm), 117.44% per il Benzo(a)pirene (380 nm) e 117.44% per il Crisene (272 nm). Nel complesso, comunque, i valori riscontrati nelle due stazioni non possono essere considerati elevati.

Viceversa, le concentrazioni delle porfirine epatiche presentano valori medi più elevati nei campioni di Lavagna rispetto a La Spezia.

In Tabella 24 ed in Tabella 25 sono riportati, rispettivamente per il fegato e per il muscolo, i risultati relativi agli IPA totali ed agli IPA con conosciute capacità cancerogene.

Gli IPA totali sono dati dalla somma di 15 composti rilevati nei due tessuti in esame [Naftalene, Acenaftene, Fluorene, Fenantrene, Antracene, Fluorantene, Pirene, Benzo(a)antracene, Crisene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(a)pirene, Dibenzo(a,h)antracene, Benzo(g,h,i)perilene, Indeno(1,2,3-c,d)pirene]; mentre gli IPA cancerogeni sono dati dalla somma dei livelli di Benzo(a)antracene, Crisene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(a)pirene, Dibenzo(a,h)antracene e Indeno(1,2,3-c,d)pirene.

Tabella 24 - Livelli di Idrocarburi Policiclici Aromatici nel fegato di *D.labrax* nelle campagne del 2006 e 2007

Codice campione	Porzione analizzata	IPA totali*	IPA cancerogeni*
		Media	Media
P0001-18/12/2006-12.0-PA-1	Fegato	628	68
P0203-18/12/2006-10.0-PA-1	Fegato	656	47
P0203-13/03/2007-10.0-PA-1	Fegato	116	43
P0001-11/06/2007-10.0-PA-1	Fegato	211	108
P0203-11/06/2007-10.0-PA-1	Fegato	118	46

*ng/g p.s.

Tabella 25 - Livelli di Idrocarburi Policiclici Aromatici nel muscolo di *D.labrax* nelle campagne del 2006 e 2007

Codice campione	Porzione analizzata	IPA totali*	IPA cancerogeni*
		Media	Media
P0001-18/12/2006-12.0-PA-1	Muscolo	555	22
P0203-18/12/2006-10.0-PA-1	Muscolo	672	25
P0203-13/03/2007-10.0-PA-1	Muscolo	105	22
P0001-11/06/2007-10.0-PA-1	Muscolo	129	31
P0203-11/06/2007-10.0-PA-1	Muscolo	184.53	33.42

*ng/g p.s.

Dal confronto dei risultati relativi alla stazione interna alla rada con quelli relativi alla stazione di controllo, non si rilevano differenze significative né per gli IPA totali né per quelli cancerogeni, sia che si tratti dell'organo epatico sia del muscolo. Tuttavia, si evidenzia una diminuzione delle concentrazioni rilevate in entrambe le stazioni, sia nel fegato che nel muscolo, passando dalla campagna invernale a quella estiva.

In Tabella 26 sono riportati i risultati delle analisi relative ai livelli di metalli ed elementi in tracce rilevati nel muscolo di spigole.

Tabella 26 - Concentrazioni dei metalli ed elementi in tracce rilevate nel muscolo di *D.labrax* nelle campagne del 2006 e 2007

Codice campione	Porzione analizzata	Pb*	Hg*	Cd*
P0001-18/12/2006-12.0-PB-1	Muscolo	11	139	0.40
P0203-18/12/2006-10.0-PB-1	Muscolo	23	118	<0.3
P0203-13/03/2007-10.0-PA-1	Muscolo	6	53	0.40
P0001-11/06/2007-10.0-PA-1	Muscolo	6	50	0.60
P0203-11/06/2007-10.0-PA-1	Muscolo	5	80	0.60

*valore medio (ng/g p.s.)

Mettendo a confronto i dati delle diverse campagne si può osservare come i valori di Piombo e di Mercurio misurati nel muscolo nella campagna di dicembre 2006 siano quasi il doppio dei valori misurati nelle campagne di marzo e giugno, evidenziando una tendenza alla diminuzione passando dalla campagna invernale a quella estiva.

Comportamento diverso ha il Cadmio, per il quale i valori si mantengono costanti in tutte le stagioni. In particolare, il Cadmio rilevato nel muscolo delle spigole di La Spezia nella campagna di dicembre 2006, è risultato inferiore al limite di rilevabilità (< 0.30 ng/g).

Nelle campagne di dicembre e di giugno, per cui si hanno i confronti con la stazione di controllo, non si evidenziano differenze significative tra le due stazioni di campionamento.

Considerando il tenore massimo consentito nel muscolo di spigole secondo quanto riportato nel Regolamento CE 1881/2006 della commissione del 19 dicembre 2006 che prevede per il Piombo 0.3 mg/kg p.u., per il Mercurio 1 mg/kg p.u. e per il Cadmio 0.05 mg/kg p.u., risulta evidente che tutti i dati riscontrati (espressi come peso secco) risultano ampiamente al di sotto dei limiti.

In Tabella 27 sono riportati i risultati delle analisi relative ai livelli di metalli ed elementi in tracce rilevati nel fegato di spigole.

Tabella 27 - Concentrazioni dei metalli ed elementi in tracce rilevate nel fegato di *D.labrax* nelle campagne del 2006 e 2007

Codice campione	Porzione analizzata	Pb*	Hg*	Cd*
P0001-18/12/2006-12.0-PB-1	Fegato	17	184	1.70
P0203-18/12/2006-10.0-PB-1	Fegato	17	31	1.30
P0203-13/03/2007-10.0-PA-1	Fegato	7	22	0.70
P0001-11/06/2007-10.0-PA-1	Fegato	6	45	646
P0203-11/06/2007-10.0-PA-1	Fegato	6	51	815

*ng/g p.s.

Le analisi condotte sul fegato, confermano quanto evidenziato per il muscolo, con la sola differenza dei valori di Cadmio che risultano sensibilmente più alti nella campagna estiva.

Sebbene tali concentrazioni siano superiori rispetto ai precedenti prelievi (815 ppb a La Spezia contro 646 ppb a Lavagna), non sono tali da destare preoccupazione.

4.2.3 Saggi ecotossicologici sulla colonna d'acqua

In Tabella 28 ed in Tabella 29 si riportano, rispettivamente, i risultati dei test eseguiti sull'alga e sul batterio

Tabella 28 - Risultati analitici della tossicità algale nei campioni delle campagne del 2006 e 2007

		Stazioni di monitoraggio 2006					
Campagne di monitoraggio	Risultati	P0020	P0030	P0117	P0200	P0203	P0278
18-12-2006	Profondità prelievo	11,5	12,5	10,5	11,5	9,5	13,5
	Tipo saggio	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione
	% Effetto	% effetto campione vs controllo: -10	% effetto campione vs controllo: 1	% effetto campione vs controllo: -1	% effetto campione vs controllo: 0,1	% effetto campione vs controllo: 3	% effetto campione vs controllo: -7
	Dev, Std, %	3	6	10	8	2	5
	Test F	0,,3	0,,8	0,,7	1	0,,5	0,,6
	Test T	0,,08	0,,4	0,,9	0,,9	0,,3	0,,08
	Giudizio	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente

		Stazioni di monitoraggio 2007						
Campagne di monitoraggio	Risultati	P0020	P0030	P0117	P0195	P0199	P0226	P0304
13-03-2007	Profondità prelievo	10,5	11,5	10,5	9,5	11,5	9,5	12,5
	Tipo saggio	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione
	Effetto	% effetto campione vs controllo: -12	% effetto campione vs controllo: 2	% effetto campione vs controllo: 1	% effetto campione vs controllo: 9	% effetto campione vs controllo: 3	% effetto campione vs controllo: -11	% effetto campione vs controllo: -1
	Dev, Std, %	4	4	2	6	3	4	1
	Test F	0,6	0,6	0,5	0,3	0,7	0,5	0,5
	Test T	0,05	0,7	0,8	0,2	4	0,02	0,1
	Giudizio	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Bioestimol,	Assente
06-06-2007	Profondità prelievo	8,5	8	7,5	5,5	9	8	8,5
	Tipo saggio	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione

	Effetto	% effetto campione vs controllo: 16	% effetto campione vs controllo: -13	% effetto campione vs controllo: -29	% effetto campione vs controllo: -4	% effetto campione vs controllo: 1	% effetto campione vs controllo: -39	% effetto campione vs controllo: -24
	Dev, Std, %	12	6	8	7	6	7	3
	Test F	0,03	0,1	0,06	0,09	0,1	0,09	0,4
	Test T	0,1	0,04	0,02	0,5	0,8	0,006	0,004
	Giudizio	Assente	Biostimol,	Biostimol,	Assente	Assente	Biostimol,	Biostimol,
09-07-2007	Profondità prelievo	10	10	9	6	10	9	10
	Tipo saggio	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione
	Effetto	% effetto campione vs controllo: -20	% effetto campione vs controllo: -18	% effetto campione vs controllo: -31	% effetto campione vs controllo: 13	% effetto campione vs controllo: -5	% effetto campione vs controllo: 10	% effetto campione vs controllo: 12
	Dev, Std, %	0,6	0,4	2	4	1	5	1
	Test F	0,28	0,1	0,7	0,2	0,8	0,2	0,3
	Test T	0,0007	0,0005	0,0006	0,05	0,08	0,09	0,6
	Giudizio	Biostimol	Biostimol,	Biostimol,	Assente	Assente	Assente	Assente
19-07-2007	Profondità prelievo		10		6	10		
	Tipo saggio		Saggio al 100 1 diluizione		Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione		
	Effetto		% effetto campione vs controllo: -0,9		% effetto campione vs controllo: 7	% effetto campione vs controllo: -1		
	Dev, Std, %		5		1	0,7		
	Test F		1		0,7	0,7		
	Test T		0,7		0,6	0,1		
	Giudizio		Assente		Assente	Assente		

I risultati dei saggi con l'alga hanno evidenziato in alcuni casi la presenza di blandi effetti biostimolanti, seppur significativi statisticamente. Tali effetti, considerando la tipologia e l'entità sono ragionevolmente attribuibili al periodo stagionale di campionamento, e quindi ad un naturale arricchimento delle acque in nutrienti.

Tabella 29 - Risultati analitici del microtox nei campioni delle campagne del 2006 e 2007

Campagne di monitoraggio	Risultati	Stazioni di monitoraggio 2006					
		P0020	P0030	P0117	P0200	P0203	P0278
18-12-2006	Profondità prelievo	11,5	12,5	10,5	11,5	9,5	13,5
	Massimo effetto %	11,67	7,875	13,89	11,6	6,358	-5,075
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente

Campagne di monitoraggio	Risultati	Stazioni di monitoraggio 2007						
		P0020	P0030	P0117	P0195	P0199	P0226	P0304
13-03-2007	Profondità prelievo	10,5	11,5	10,5	9,5	11,5	9,5	12,5
	Massimo effetto %	-5,138	-9,098	-11,66	-14,02	-11,64	6,663	-7,897
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente
06-06-2007	Profondità prelievo	8,5	8,0	7,5	5,5	9,0	8,0	8,5
	Massimo effetto %	-5,31	-6,52	-7,35	-12,05	-15,96	-16,64	-9,49
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente
09-07-2007	Profondità prelievo	10	10	9	6	10	9	10
	Massimo effetto %	3,91	1,54	-8,42	8,4	8,1	3,39	6,62
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente
19-07-2007	Profondità prelievo		10		6	10		
	Massimo effetto %		0,48		-0,52	-8,26		
	Livello tossicità acuta		Assente		Assente	Assente		

I risultati dei saggi con il sistema Microtox hanno evidenziato l'assenza di effetti tossici in tutti i campioni d'acqua analizzati.

4.2.4 Indagini ROV

Campagna ROV di febbraio 2007

Il transetto **T0001** è stato eseguito in località Punta Bianca lungo la parete rocciosa. La durata della registrazione è di 29 minuti.

In superficie l'acqua appare limpida. Si rileva la presenza di blocchi rocciosi con copertura totale di alghe fotofile (feoficee e rodoficee). Le alghe fotofile hanno un tallo di circa 10 cm

Prof. 17 m: *Serranus cabrilla* (perchia), *Peyssonelia squamaria* e *Pseudolithophyllum* sp. (alghe rosse), *Lophogorgia Ceratophyta* (gorgonia).

Prof. 19 m: la visibilità si riduce. Sul fondo si riscontra la presenza di idroidi molto grandi. Il tasso di sedimentazione è elevato. Si evidenzia una piccola colonia di *Eunicella singularis* (gorgonia bianca).

Prof. 22 m: blocchi di roccia ricoperti da un sottile tappeto algale e da idroidi. *Agelas oroides* (spugna gialla), *Crambe crambe* e *Spirastrella cunctatrix* (spugne rosse),

Lophogorgia Ceratophyta, grande colonia di *Pentapora fascialis* (briozoo), *Bonellia viridis* (echiuride), *Eunicella verrucosa* (gorgonia), *Scorpaena scrofa* (scorfano rosso)

Il fondale è sabbioso (prof. 24 m).

Il transetto **T0002** è stato eseguito lungo la falesia rocciosa dello scoglio del Tinetto. La durata della registrazione è di 34 minuti.

La parete è verticale e presenta delle spaccature; nei primi metri è totalmente ricoperta da alghe fotofile (feoficee e rodoficee); successivamente si incontrano anche diverse specie di spugne.

Prof. 10 m: *Pseudolithophyllum expansum* (alga rossa), *Petrosia ficiformis* (spugna), *Pentapora fascialis* (briozoo), *Peyssonelia rubra* (alga rossa), *Discodoris astromaculata* (gasteropode), *Chondrosia reniformis* (spugna).

Prof. 20 m: il fondale è ricoperto di ciottoli di varie dimensioni. Si rileva un alto tasso di sedimentazione. Crinoide sp., *Crambe crambe* e *Spirastrella cunctatrix* (spugne rosse), *Geodia cydonium* (spugna), *Axinella damicornis* (spugna corna di daino), *Serranus cabrilla* (perchia). Si rileva la presenza di abbondanti colonie di *Lophogorgia Ceratophyta* (gorgonia).

Lungo il transetto si incontra una franata inclinata costituita da blocchi di diverse dimensioni. Sui blocchi più grandi è presente un feltro algale e idroidi. Tra i ciottoli più piccoli si trova detrito organogeno.

Petrosia ficiformis, *Chondrosia reniformis* e *Acanthella acuta* (spugne), *Spirastrella cunctatrix* (spugna rossa), *Agelas oroides* (spugna gialla), *Pentapora fascialis* (briozoo), *Udotea petiolata* (alga rossa), *Ircinia* sp., *Parazoanthus axinellae* (margherita di mare), *Aglaophenia* sp. (idrozo), *Chromis chromis* (castagnola).

Prof. 16 m: *Clathrina clathrus* (spugna gialla), *Halocynthia papillosa* (ascidia mediterranea) su parete a 90°.

Prof. 18 m: fondo a ciottoli. *Phorbas tenacior* (spugna incrostante blu), *Polycyathus muelleriae*, *Leptosammia pruvoti*, *Balanophyllia europea* (antozoi), *Reptadeonella violacea* (briozoo).

Il transetto **T0003** è stato eseguito in corrispondenza della prateria di *Posidonia oceanica* tra l'isola della Palmaria e Portovenere. La prateria è intervallata a tratti da blocchi rocciosi parzialmente ricoperti di alghe rosse e brune (tallo maggiore di 5 cm) e ciottoli su fondo sabbioso. *Paracentrotus lividus* (riccio femmina). *Pseudolithophyllum expansum* (alga rossa). La visibilità è inferiore a 3 m lungo l'orizzontale.

Prof. 9 m: il è fondo sabbioso. *Posidonia oceanica* a *patches* di ridotte dimensioni. Zone con sedimento infangato. *Pinna nobilis*, *Oloturia* sp.

Prof 6 m: Posidonieto. Foglie con epifiti alte circa 30 cm.

In Tabella 30 vengono riassunte le principali osservazioni e specie individuate lungo i singoli transetti eseguiti.

Tabella 30 - Specifiche transetti ROV

transetto	codice campione	Osservazioni	Principali specie individuate
T0001	T0001-22/02/2007-99.9-RO	<p>Parete rocciosa Fondo con sabbia fine In superficie acqua limpida Algae fotofile: copertura 100%</p>	<p><i>Botus podas podas</i> (rombo) <i>Corallina elongata</i> (alga rossa calcarea) <i>Halocynthia papillosa</i> (ascidia mediterranea) <i>Paracentrotus lividus</i> (riccio femmina) <i>Serranus cabrilla</i> (perchia) <i>Peyssonelia squamaria</i> <i>Pseudolithophyllum sp.</i> (alghie rosse) <i>Lophogorgia</i> <i>Ceratophyta</i> (gorgonia) <i>Eunicella singularis</i> (gorgonia bianca) <i>Agelas oroides</i> (spugna gialla) <i>Crambe crambe</i> e <i>Spirastrella cunctatrix</i> (spugne rosse) <i>Lophogorgia Ceratophyta</i> <i>Pentapora fascialis</i> (briozoo) <i>Bonellia viridis</i> (echiuride) <i>Eunicella verrucosa</i> (gorgonia) <i>Scorpaena scrofa</i> (scorfano rosso)</p>
T0002	T0002-22/02/2007-99.9-RO	<p>Parete rocciosa con pendenza 30°-60° Algae fotofile: copertura 100% Fondo a ciottoli misti Alto tasso di sedimentazione Franata con blocchi di diverse dimensioni Feltro algale su roccia Detrito organogeno tra i ciottoli più piccoli</p>	<p><i>Pseudolithophyllum expansum</i> (alga rossa) <i>Petrosia ficiformis</i> (spugna) <i>Pentapora fascialis</i> (briozoo) <i>Peyssonelia rubra</i> (alga rossa) <i>Discodoris astromaculata</i> (gasteropode) <i>Chondrosia reniformis</i> (spugna) <i>Lophogorgia</i> <i>Ceratophyta</i> (gorgonia) <i>Crinoide sp.</i> <i>Crambe crambe</i> e <i>Spirastrella cunctatrix</i> (spugne rosse) <i>Geodia cydonium</i> (spugna) <i>Axinella damicornis</i> (spugna corna di daino) <i>Serranus cabrilla</i> (perchia) <i>Lophogorgia</i> <i>Ceratophyta</i> (gorgonia) <i>Petrosia ficiformis</i> (spugna) <i>Pentapora fascialis</i> (briozoo) <i>Acanthella acuta</i> (spugna) <i>Spirastrella cunctatrix</i> (spugna rossa) <i>Agelas oroides</i> (spugna gialla) <i>Udotea petiolata</i> (alga rossa) <i>Ircinia sp.</i> <i>Parazoanthus axinellae</i> (margherita di mare) <i>Aglaophenia sp.</i> (idrozoo) <i>Chondrosia reniformis</i> (spugna) <i>Chromis chromis</i> (castagnola) <i>Clathrina clathrus</i> (spugna gialla) <i>Halocynthia papillosa</i> (ascidia mediterranea) <i>Phorbast tenacior</i> (spugna incrostante blu) <i>Polycyathus muelleriae</i> <i>Leptosammia pruvoti</i> <i>Balanophyllia europea</i> (antozoi) <i>Reptadeonella violacea</i> (briozoo)</p>
T0003	T0003-22/02/2007-99.9-RO	<p><i>Posidonia oceanica</i> su sabbia ricoperta di epifiti Zone sabbiose con detrito organico Materiale organico in sospensione Zona con rocce e sassi sparsi</p>	<p><i>Posidonia oceanica</i></p>

Campagna ROV di giugno 2007

Il transetto **T0001** è stato eseguito in località Punta Bianca lungo la parete rocciosa. Come nelle precedenti campagne, in superficie l'acqua appare limpida e la visibilità è buona. Scendendo in profondità si assiste ad una riduzione della visibilità, dovuta alla presenza di un intenso idrodinamismo (Figura 10).



Figura 10 – Transetto T0001: falesia ricoperta di alghe fotofile

Il transetto **T0002** è stato eseguito lungo la falesia rocciosa dello scoglio del Tinetto. La parete verticale è ricoperta da alghe fotofile (feoficee e rodoficee). È presente una corrente sostenuta e un abbondante particolato in sospensione (Figura 11). Lungo il transetto si incontrano blocchi rocciosi. L'acqua è ricca di particolato in sospensione che riduce nettamente la visibilità. Il fondo è ricoperto di depositi di origine organica. Il fondale roccioso è caratterizzato dalla presenza di numerose spugne.

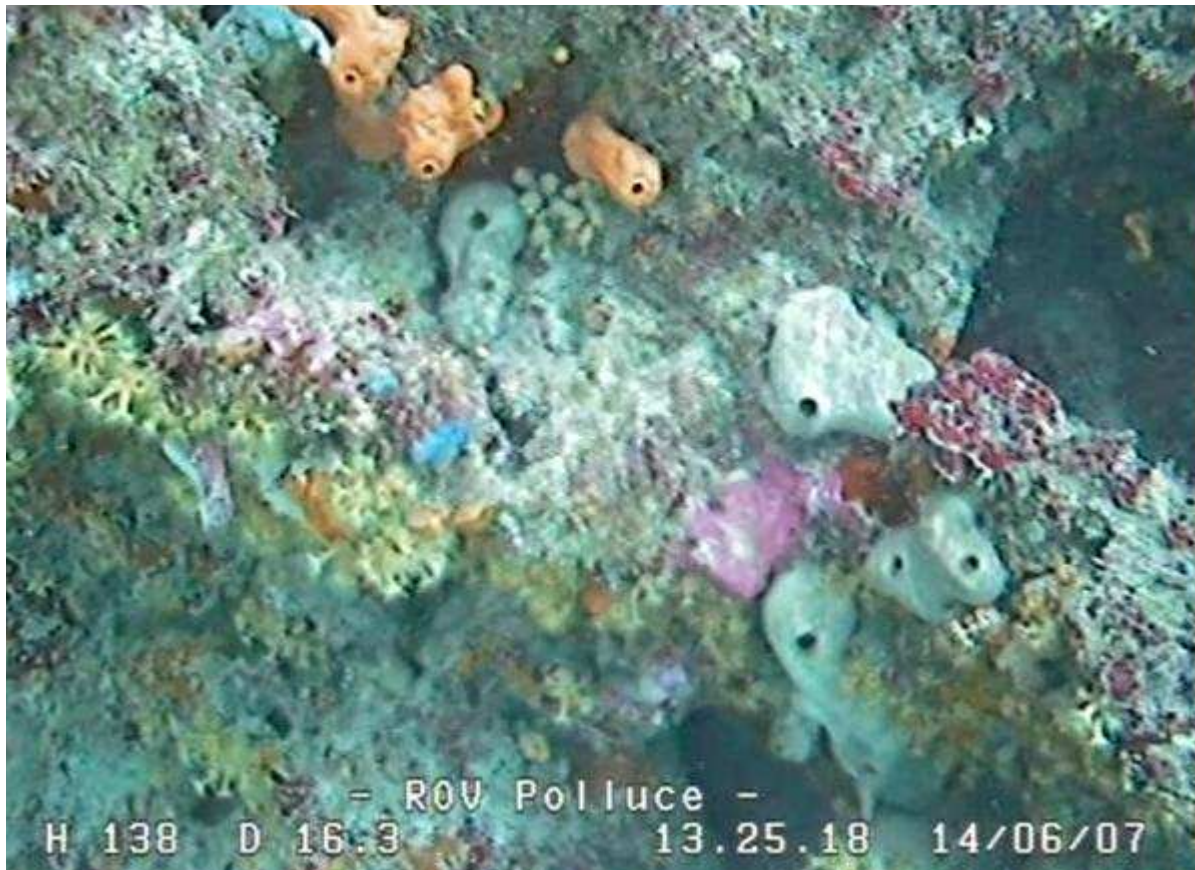


Figura 11 – Transetto T0002: substrato roccioso

Il transetto **T0003** è stato eseguito in corrispondenza della prateria di *Posidonia oceanica* tra l'isola della Palmaria e Portovenere (Figura 12). La zona di prateria indagata è piuttosto compatta e ricopre quasi interamente il fondale. Le foglie di *Posidonia* sono ricoperte di epifiti. Nelle aree più diradate il fondale è caratterizzato dalla alghe fotofile. La prateria si sviluppa ad una profondità media di circa 5 m .



Figura 12 – Transetto T0003: prateria di *Posidonia oceanica*

In Tabella 31 vengono riassunte le principali osservazioni e specie individuate lungo i singoli transetti eseguiti.

Tabella 31 – Dettaglio dei transetti R.O.V. effettuati nel giugno 2007

transetto	codice campione	Osservazioni	Principali specie individuate
T0001	T0001-14/06/2007-99.9-RO	Parete rocciosa In superficie acqua limpida Alghe fotofile: copertura 100%	<i>Serranus cabrilla</i> (perchia) <i>Eunicella singularis</i> (gorgonia bianca) <i>Lophogorgia ceratophyta</i> <i>Petrosia ficiformis</i> (spugna) <i>Coris julis</i> (donzella) <i>Eudendrium</i> sp.
T0002	T0002-14/06/2007-99.9-RO	Parete rocciosa Alghe fotofile: copertura 100% Alto tasso di sedimentazione Franata con blocchi di diverse dimensioni Feltro algale su roccia Detrito organogeno Presenza di materiale organico in sospensione	<i>Serranus cabrilla</i> <i>Paracentrotus lividus</i> <i>Agelas oroides</i> <i>Parazanthus axinellae</i> <i>Peyssonelia rubra</i> <i>Coris julis</i> <i>Aplysina aerophoba</i> <i>Lophogorgia ceratophyta</i>
T0003	T0003-14/06/2007-99.9-RO	<i>Posidonia oceanica</i> ricoperta di epifiti Zona con rocce e sassi sparsi	<i>Posidonia oceanica</i> <i>Chromis chomis</i> <i>Padina pavonia</i> (alga bruna) <i>Mullus surmuletus</i>

Campagna ROV di luglio 2007

Il transetto **T0001** è stato eseguito lungo la falesia dell'isola del Tino, in corrispondenza di Punta Bianca. In superficie l'acqua è sufficientemente limpida e la visibilità buona. La falesia, verticale, è coperta interamente di alghe fotofile (feoficee e rodoficee). In corrispondenza del fondo aumenta la torbidità e la sospensione. Le gorgonie sono ricoperte di alghe. Nelle aree di fondo roccioso si rileva la presenza di colonie di gorgonie coperte da depositi organogeni ed alghe (Figura 13). Lungo la colonna d'acqua si incontra qualche pesce di medie dimensioni. Intorno ai 25 m si incontra fondo sabbioso ricoperto di numerose colonie di gorgonie. Si rileva una discreta torbidità dell'acqua che riduce notevolmente la visibilità.



Figura 13 – Transetto T0001: Fondale ricoperto di depositi organogeni ed alghe

Il transetto **T0002** è stato condotto lungo la falesia dello scoglio del Tinetto. La parete presenta una copertura totale di alghe fotofile in superficie e sciafile scendendo verso il fondo. L'acqua è sufficientemente limpida e la sospensione è scarsa. Andando in profondità si incontrano diversi anfratti. Sul fondo si rilevano blocchi rocciosi e ciottoli ricoperti di depositi organici. La visibilità si riduce in prossimità del fondo. Lungo la parete si identificano alcune colonie di gorgonie, alghe rosse incrostanti e spugne (Figura 14).



Figura 14 – Transetto T0002: fondale ricoperto di alghe e presenza di gorgonie

Il transetto **T0003** non è stato eseguito in quanto la Capitaneria di Porto ha impedito l'ancoraggio nell'area del canale tra l'Isola della Palmaria e Portovenere. Il primo tentativo di realizzare il transetto è stato fatto alle ore 11:15 circa, quando un gommone della C.P. si è avvicinato all'imbarcazione ed ha intimato di allontanarsi dall'area. A seguito di contatti intercorsi tra l'Autorità Portuale e la Capitaneria di Porto alle ore 15:30 circa torniamo nell'area e ricontattiamo via radio la C.P. ci viene ribadito di allontanarci e veniamo informati che qualsiasi tentativo di ancoraggio è soggetto a verbale. A seguito di ciò interrompiamo le attività.

In Tabella 32 vengono riassunte le principali osservazioni e specie individuate lungo i singoli transetti eseguiti.

Tabella 32 – Dettaglio dei transetti R.O.V. effettuati nel giugno 2007

transetto	codice campione	Osservazioni	Principali specie individuate
T0001	T0001-14/07/2007-99.9-RO	Parete rocciosa In superficie acqua limpida Alghe fotofile: copertura 100% Aumento torbidità in corrispondenza del fondo	<i>Eunicella singularis</i> (gorgonia bianca) <i>Chromis chromis</i>
T0002	T0002-14/07/2007-99.9-RO	Parete rocciosa Alghe fotofile: copertura 100% In superficie acqua limpida Fondo ricoperto da depositi organici	<i>Diplodus vulgaris</i> <i>Coris julis</i>
T0003		Transetto non eseguito	

5 DISCUSSIONE DEI RISULTATI DEL MONITORAGGIO ANTE OPERAM

5.1 Bioaccumulo mitili

I valori di concentrazione degli analiti ricercati nei mitili risultano, in genere, poco elevati e mantengono un andamento simile in tutte le stazioni, mediamente variabile rispetto alle condizioni stagionali, ad eccezione del Piombo.

Dal confronto dei dati rilevati in tutti i campionamenti è comunque possibile evidenziare alcune condizioni particolari.

Nello specifico, le concentrazioni più significative sono state riscontrate per Piombo e composti organostannici, che raggiungono valori maggiori nelle campagne di dicembre 2006 e marzo 2007.

Le concentrazioni di Piombo (Figura 15) risultano superiori al limite massimo previsto dalla normativa (1.5 mg/kg peso umido - Regolamento CE 1881/2006), in particolare nella stazione P0176, ubicata nell'area interna alla diga foranea, di fronte agli ex-impianti della Pertusola, un tempo destinati alla lavorazione proprio di tale metallo. Tali dati confermano l'elevata contaminazione da Piombo determinata nei fondali prospicienti l'area della Pertusola (ICRAM, 2005).

Relativamente ai composti organostannici, sono state rilevate concentrazioni medio alte su tutte le stazioni ed in particolare, come già evidenziato, nelle campagne di dicembre 2006 e di marzo 2007. Tali valori risultano confrontabili con quanto rilevato in altri siti italiani. I composti organostannici sono infatti normalmente presenti nelle aree portuali, in quanto costituenti delle vernici antivegetative impiegate sugli scafi delle navi (Bortoli et al., 2003). Dal grafico riportato in Figura 16 risulta evidente una netta separazione fra le concentrazioni determinate nelle stazioni interne alla diga foranea da quelle ubicate esternamente ad essa.

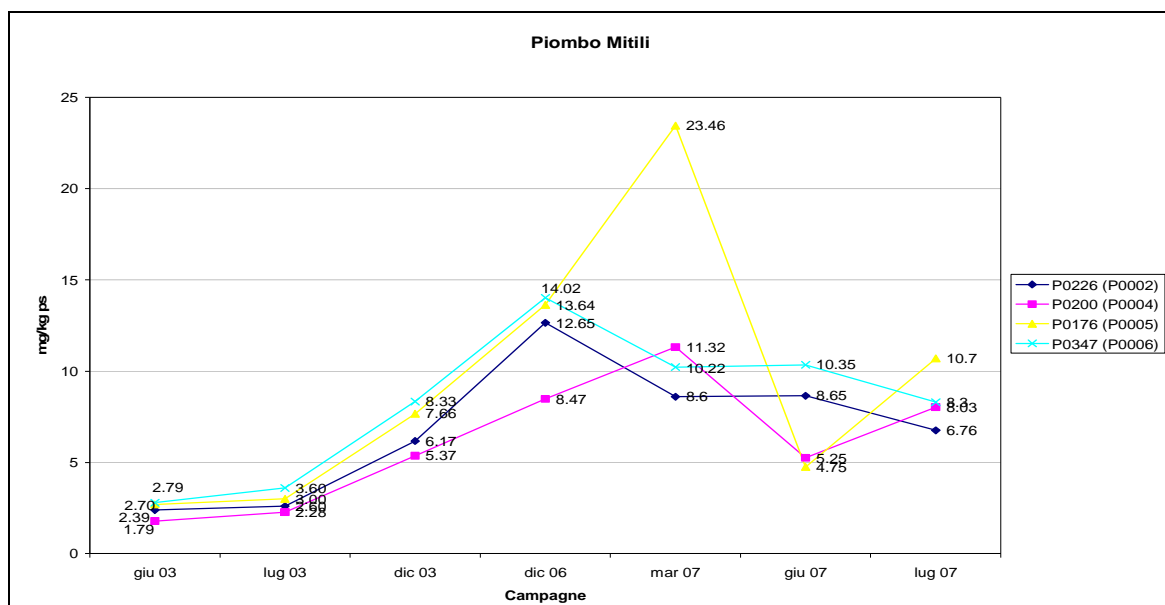


Figura 15 – Andamento delle concentrazioni di Piombo rilevate in tutte le campagne di bianco

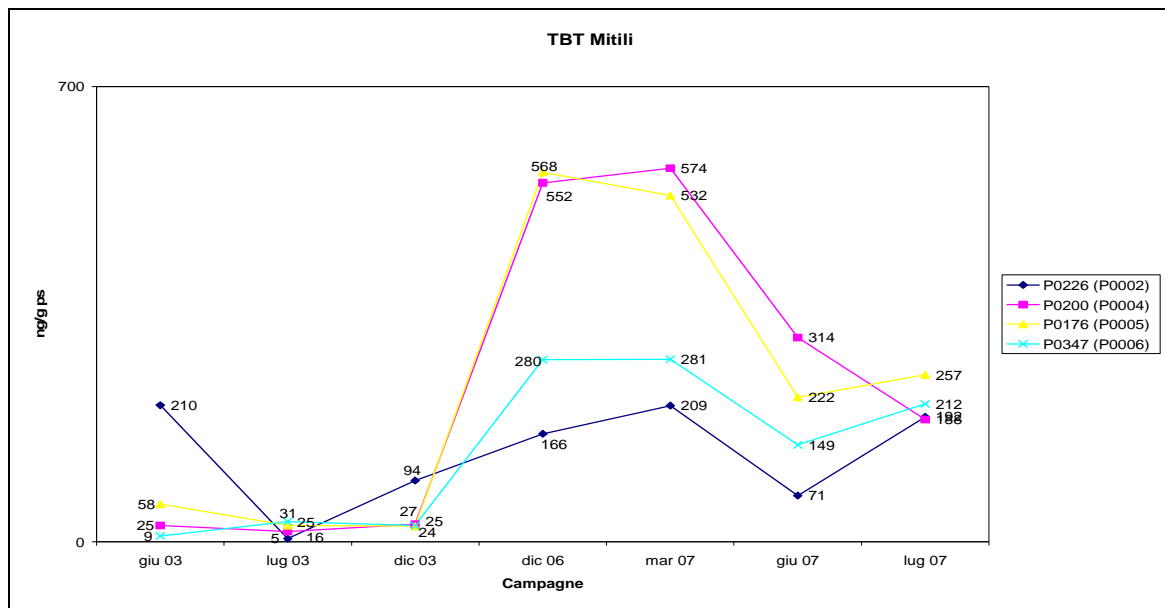


Figura 16 – Andamento delle concentrazioni di TBT rilevate in tutte le campagne di bianco

5.2 Biomarkers e bioaccumulo pesci

BIOMARKERS

Attività EROD

L'attività del sistema MFO Etossiresorufina-o-deetilasi (EROD), un biomarker di esposizione a contaminanti di tipo liposolubile, come ad esempio IPA e composti organoclorurati, ha mostrato un trend uniforme in tutte le campagne di monitoraggio (Figura 17), con valori variabili (46.5%, 68%, 44.4%, 34%, 7%, 99%) di induzione nella stazione di La Spezia rispetto a Lavagna. La percentuale di induzione è data dalla formula $[(\text{trattato-controllo})/\text{controllo}] \cdot 100$ ed esprime la variazione osservata in una stazione sperimentale rispetto al valore di controllo. Per l'anno 2003, le differenze osservate risultano statisticamente significative nei primi due campionamenti, mentre non lo sono nel terzo (dicembre), probabilmente a causa della elevata deviazione standard riscontrata in ambedue i gruppi di organismi. Nel biennio 2006-2007 sono state evidenziate differenze statisticamente significative soltanto a luglio 2007. L'aumento nella variabilità interindividuale registrata nei campionamenti invernali può essere messa in relazione alla contemporaneità del periodo riproduttivo delle spigole (dicembre-gennaio), che, come noto, interagisce con il sistema MFO. Per i campionamenti effettuati a marzo 2007 e luglio 2007 non è stato possibile reperire organismi dalla stazione di Lavagna.

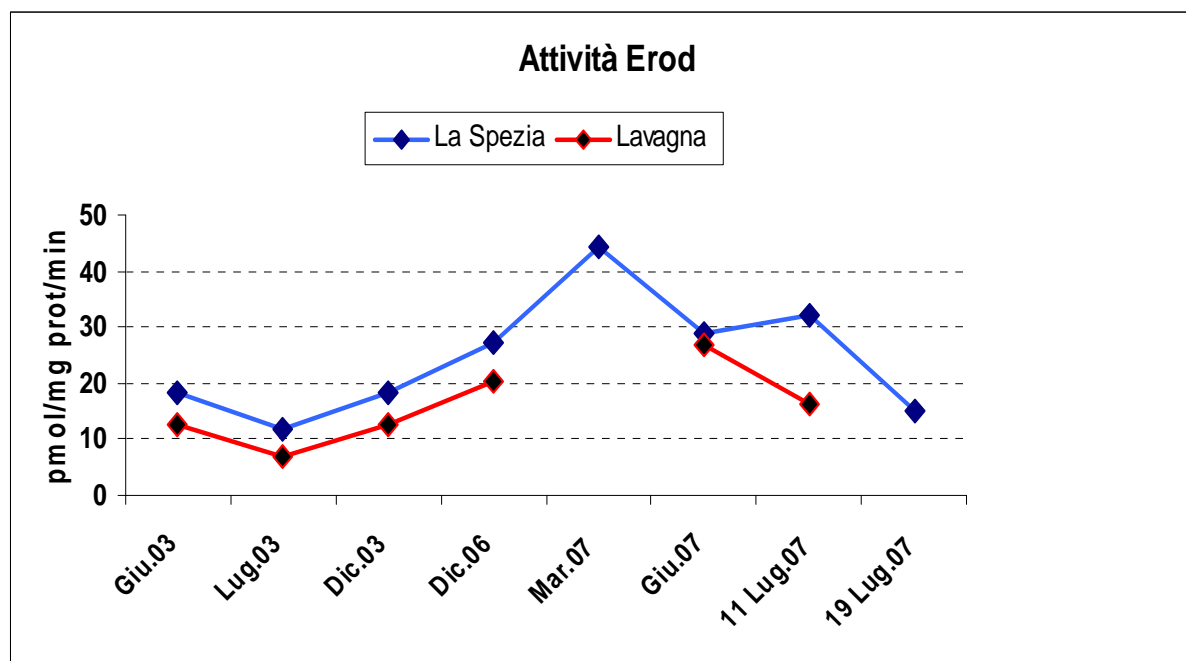


Figura 17 - Variazione temporale nei valori medi dell'attività EROD in esemplari di spigole campionati nelle stazioni di La Spezia e Lavagna durante le campagne di monitoraggio ante operam

Metaboliti IPA della bile

La misurazione dei metaboliti IPA nella bile (di tipo Naftalene, Benzo(a)pirene, Pirene, Crisene) è stata effettuata solo a partire da luglio 2003, come ulteriore test non previsto inizialmente, al fine di ottenere un maggior numero di informazioni sullo stato ecotossicologico dei bioindicatori studiati. In Figura 18 sono riportati i risultati relativi ai metaboliti del Naftalene, il più significativo tra quelli analizzati. In tutte le campagne di monitoraggio si sono registrate delle differenze nei valori medi tra i campioni di La Spezia ed i campioni di Lavagna, con i primi aventi valori più elevati. Questo dato, confermato anche dalla misurazione dei composti parentali, indica che gli esemplari di La Spezia sono sottoposti ad input maggiore di IPA, anche se è importante sottolineare come in generale i livelli dei metaboliti possano essere considerati bassi in tutti i gruppi. I livelli più elevati sono infatti comunque paragonabili a quelli riscontrati nelle sogliole campionate in mare aperto, sia nel versante tirrenico che adriatico. Per il campionamento effettuato a marzo e luglio 2007 non è stato possibile reperire organismi dalla stazione di Lavagna.

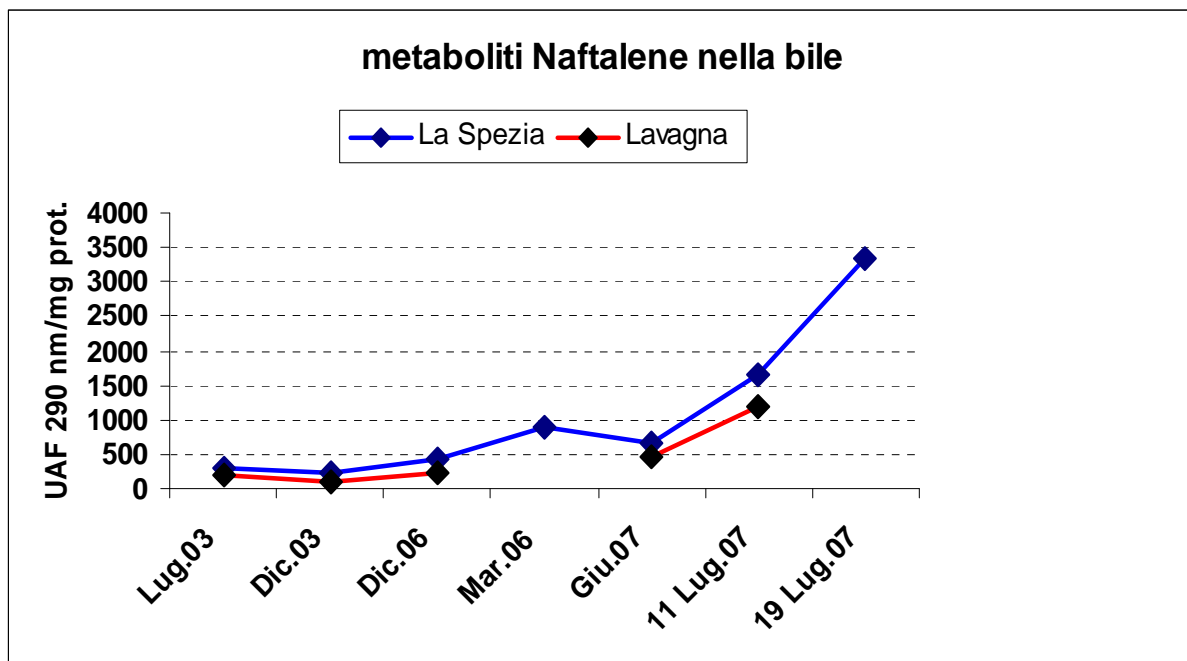


Figura 18 - Variazione temporale nei valori medi dei metaboliti del Naftalene in esemplari di spigole campionati nelle stazioni di La Spezia e Lavagna durante le campagne di monitoraggio ante operam.

Concentrazione di porfirine epatiche

In Figura 19 sono rappresentati i valori medi delle concentrazioni di porfirine totali epatiche misurate nelle due stazioni di campionamento per tutte le campagne di monitoraggio di bianco. In nessun caso si sono riscontrate differenze statisticamente significative tra le due aree, sebbene vi sia una tendenza uniforme a riscontrare livelli medi più elevati nella stazione di Lavagna rispetto a La Spezia, ad eccezione della campagna di monitoraggio di giugno 2007. Tale differenza non può essere legata alla presenza di metalli pesanti, le cui concentrazioni sono da considerare basse. Una ipotesi che può essere formulata, ma che resta comunque tale, è la possibile presenza di induttori porfirinici, come ad esempio i PCBs, che potrebbe derivare dagli oli utilizzati nella preparazione dei mangimi forniti alle spigole.

In parte questa ipotesi è avvalorata dal fatto che ad esempio nei campioni di giugno 2003 i livelli di PCBs nel fegato sono quasi il doppio nei campioni di Lavagna rispetto ai campioni di La Spezia.

Per il campionamento effettuato a marzo e luglio 2007 non è stato possibile reperire organismi dalla stazione di Lavagna.

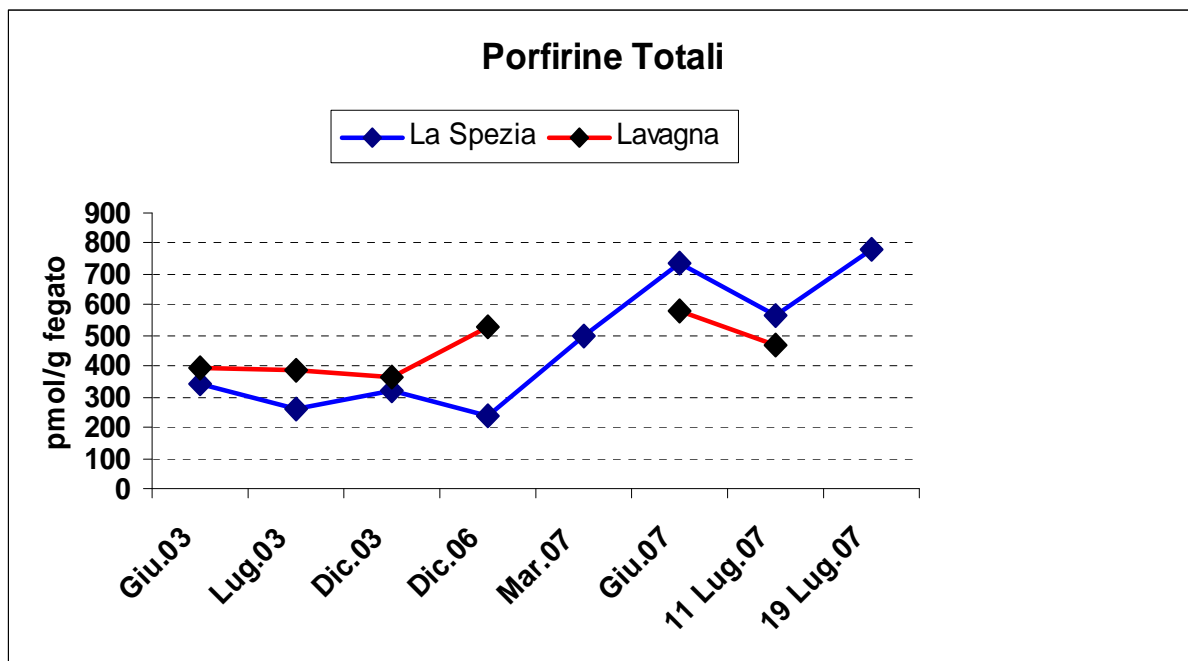


Figura 19 - Variazione temporale nei valori medi delle porfirine totali in esemplari di spigole campionati nelle stazioni di La Spezia e Lavagna durante le campagne di monitoraggio ante operam.

In generale, le analisi dei biomarkers hanno evidenziato una maggiore esposizione degli esemplari di La Spezia a contaminanti liposolubili, testimoniata sia dalla induzione della attività EROD che dai metaboliti IPA nella bile. I livelli di alterazione dei biomarkers nei campioni di La Spezia, rispetto a quelli di Lavagna, non sono però di entità molto elevata, ed in alcuni casi le due stazioni sono addirittura paragonabili. Questo lascia ipotizzare che comunque gli esemplari provenienti dal golfo di La Spezia non si trovino in condizioni molto diverse rispetto agli esemplari allevati a circa 50 km di distanza (Lavagna). Ipotesi questa, confortata anche dai dati relativi alle analisi di bioaccumulo.

Analisi dei contaminanti

Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

Le analisi di bioaccumulo hanno indicato come gli IPA siano i contaminanti con maggiore importanza tossicologica, essendo presenti, anche come cancerogeni, in entrambi gli impianti di prelievo, con livelli alti, confrontabili a quelli rilevati in specie ittiche di aree fortemente impattate da questi inquinanti. Le concentrazioni di IPA riscontrate nei campioni di fegato degli organismi prelevati negli impianti di La Spezia e di Lavagna hanno un andamento simile (Figura 20).

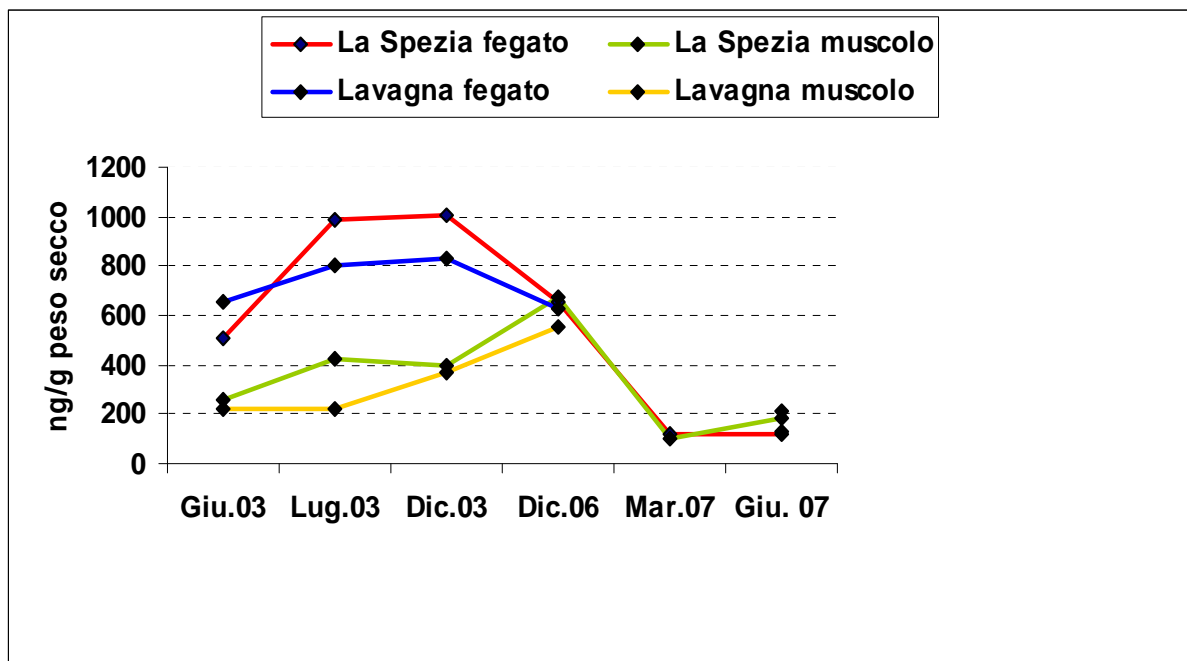


Figura 20 - Variazione temporale nei valori medi dei livelli di IPA (ng/g peso secco) in esemplari di spigole campionati nelle stazioni di La Spezia e Lavagna durante le campagne di monitoraggio ante operam.

Anche le concentrazioni di IPA riscontrate nei campioni di muscolo degli organismi prelevati negli impianti di La Spezia e di Lavagna hanno un andamento simile, sempre con valori leggermente più alti per gli organismi degli impianti di La Spezia, e presentano i valori massimi nella campagna di dicembre 2006.

In tutte le campagne di monitoraggio eseguite nel 2003, le concentrazioni di IPA riscontrate nei campioni di fegato sono sensibilmente maggiori di quelle riscontrate nei campioni di muscolo. Le differenze fra i livelli di IPA nei due tessuti analizzati, l'epatico e il muscolare, nelle diverse campagne di monitoraggio eseguite nel 2003, sembrano dovute ad una maggiore biodisponibilità di questi contaminanti nei mesi estivi, più caldi, e quindi ad una loro maggiore presenza a livello del fegato, organo di metabolizzazione. Nella campagna di monitoraggio di dicembre 2006, la più rilevante presenza a livello muscolare sembra invece legata ad un accumulo di quegli IPA che non erano stati precedentemente metabolizzati ed escreti. I bassi livelli di metaboliti degli IPA sembrano confermare tale ipotesi. Da sottolineare l'importanza tossicologica degli IPA fra i contaminanti indagati: infatti, mentre tutti gli organoclorurati rilevati, in particolare l'HCB ma anche i DDTs e i PCBs, sono presenti in quantità non preoccupanti da un punto di vista tossicologico, gli IPA, sia come totali ma soprattutto come cancerogeni (Figura 21), sono presenti, sia nel muscolo che nel fegato delle spigole campionate nelle due località, con livelli confrontabili a quelli rilevati in specie ittiche di aree fortemente impattate da questi contaminanti. I livelli rilevati nel corso delle campagne di monitoraggio eseguite sono notevolmente più elevati del limite di tolleranza considerato da alcuni autori accettabile per specie ittiche utilizzate a scopo alimentare, pari a 1 ppb (p.u.) nel muscolo (Al-Saleh e Al-Doush, 2002).

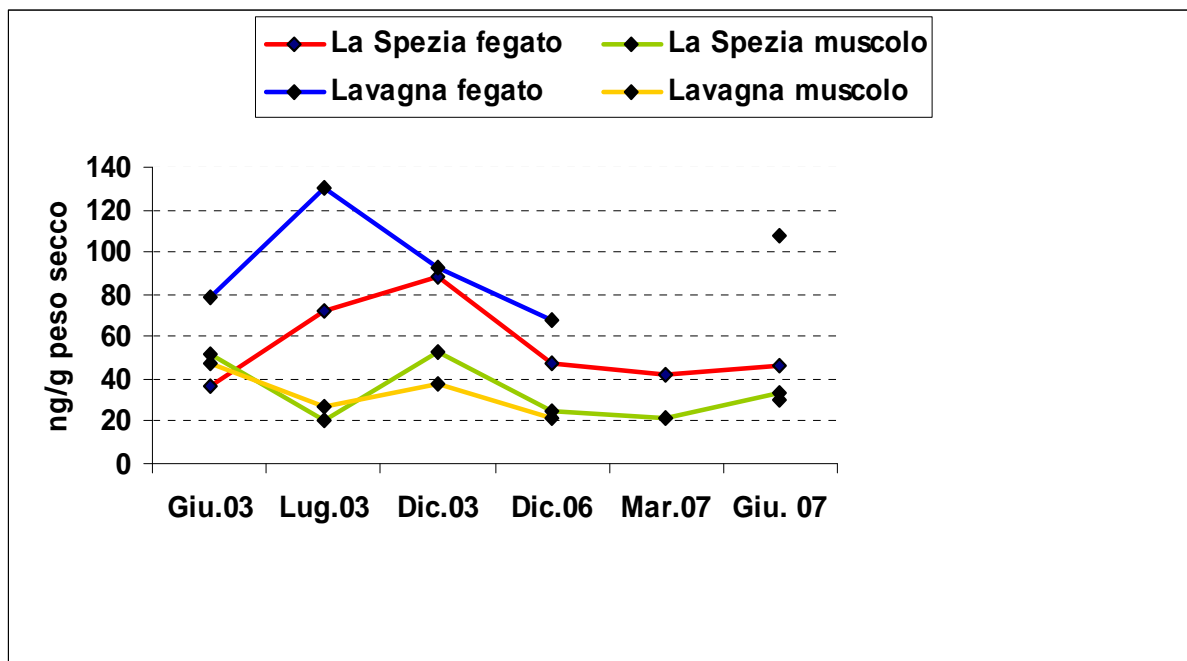


Figura 21 - Variazione temporale nei valori medi dei livelli di IPA cancerogeni (ng/g peso secco) in esemplari di spigole campionati nelle stazioni di La Spezia e Lavagna durante le campagne di monitoraggio ante operam.

Metalli (Pb, Hg, Cd)

I livelli di metalli pesanti nei tessuti analizzati (Figura 22, Figura 23, Figura 24) non sono particolarmente elevati, mantenendosi al di sotto dei valori limiti consentiti nel muscolo, secondo quanto riportato nel Regolamento CE 1881/2006 della commissione del 19 dicembre 2006, che prevede per il Piombo 0.3 mg/kg p.u., per il Mercurio 1 mg/kg p.u. e per il Cadmio 0.05 mg/kg p.u.. L'esame di individui relativamente giovani (max 1 anno di età) non ha consentito di evidenziare fenomeni marcati di bioaccumulo di questi inquinanti, la cui presenza può essere però diagnosticata con specifiche risposte di biomarker. Anche il Cadmio nel fegato a giugno 2007, sebbene presente in concentrazioni superiori rispetto ai precedenti prelievi (815 ppb a La Spezia contro 646 ppb a Lavagna) non è tale da destare preoccupazione.

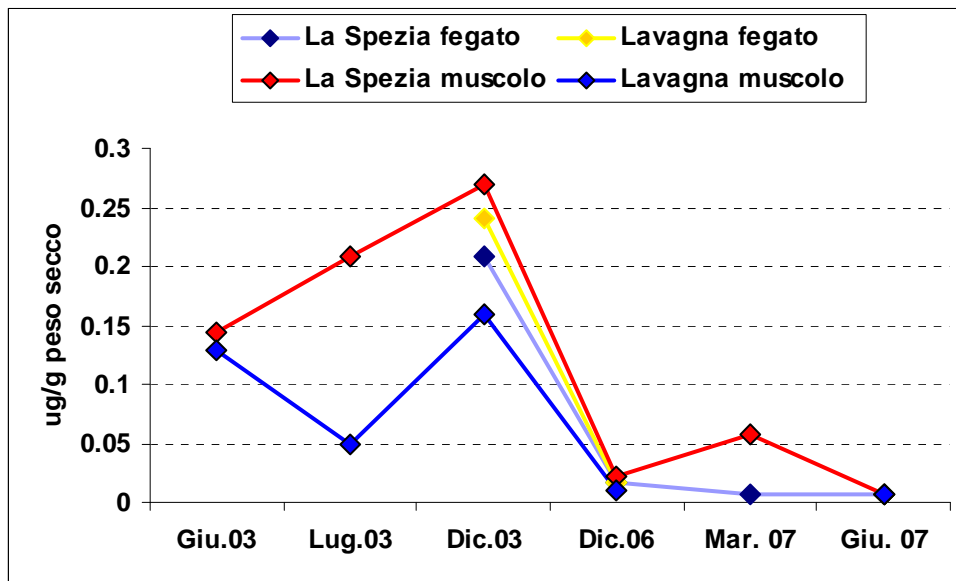


Figura 22- Livelli di Piombo ($\mu\text{g/g}$ peso secco) in fegato e muscolo di spigole campionate a La Spezia e Lavagna nel corso delle campagne di monitoraggio ante operam.

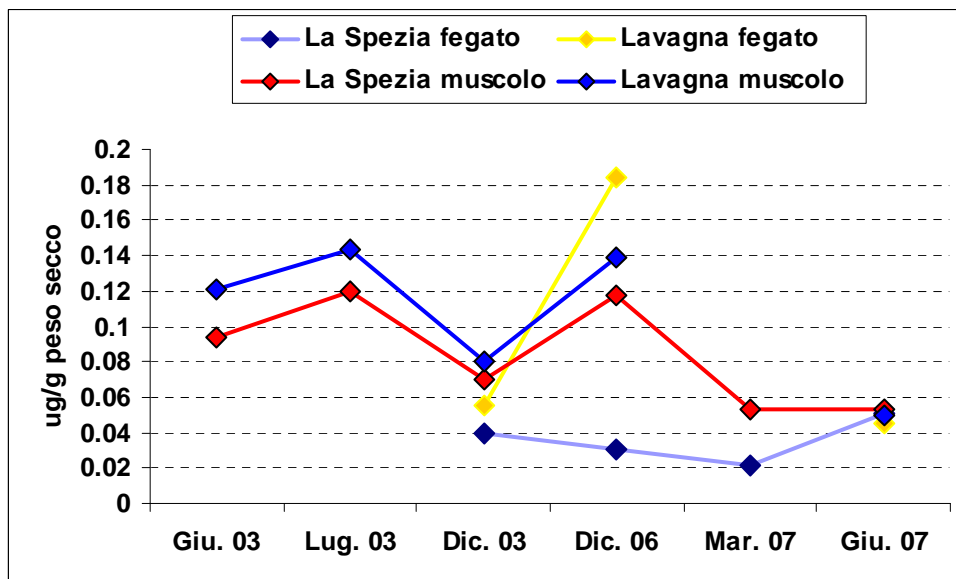


Figura 23 - Livelli di Mercurio ($\mu\text{g/g}$ peso secco) in fegato e muscolo di spigole campionate a La Spezia e Lavagna nel corso delle campagne di monitoraggio ante operam.

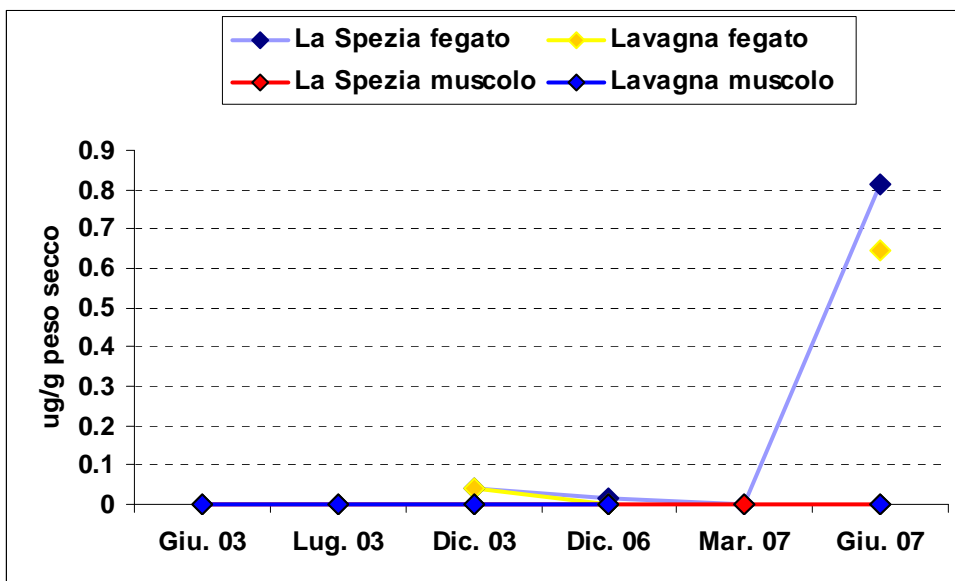


Figura 24 - Livelli di cadmio ($\mu\text{g/g}$ peso secco) in fegato e muscolo di spigole campionate a La Spezia e Lavagna nel corso delle campagne di monitoraggio ante operam.

Organoclorurati (OCs)

Le concentrazioni di HCB, DDTs e PCBs riscontrate nei campioni di muscolo e di fegato degli organismi prelevati nel corso delle diverse campagne di monitoraggio eseguite nei mesi di giugno, luglio e dicembre 2003 sono riportate a confronto nella Figura 25, Figura 26 e Figura 27.

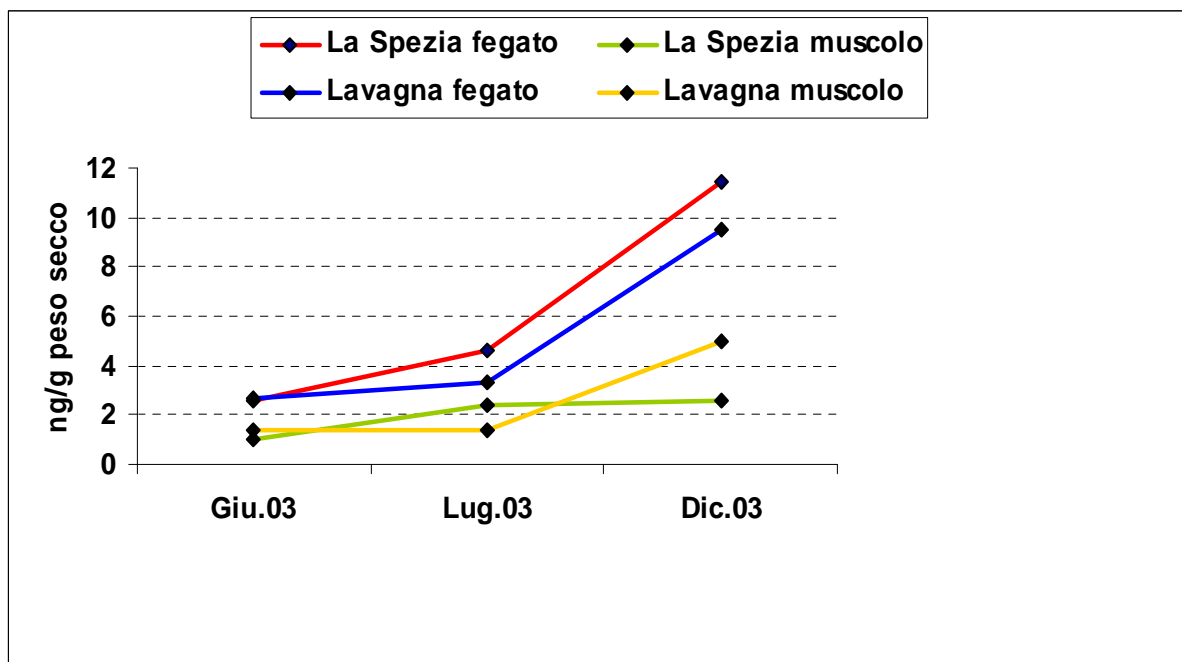


Figura 25- Livelli di HCB (ng/g peso secco) in fegato e muscolo di spigole campionate a La Spezia e Lavagna nel corso delle tre campagne di monitoraggio del 2003.

In relazione alle concentrazioni di tali composti riscontrate nel muscolo delle spigole, per DDTs e PCBs il periodo di maggiore presenza è il luglio 2003; le concentrazioni di HCB più elevate sono state determinate, nel dicembre 2003.

In relazione alle concentrazioni riscontrate nel fegato, anche qui i livelli più alti di DDTs e PCBs sono stati rilevati a La Spezia nel luglio 2003, mentre a Lavagna non vi sono differenze sostanziali tra le campagne. In generale, i livelli dei composti organoclorurati non sono tali da destare preoccupazione.

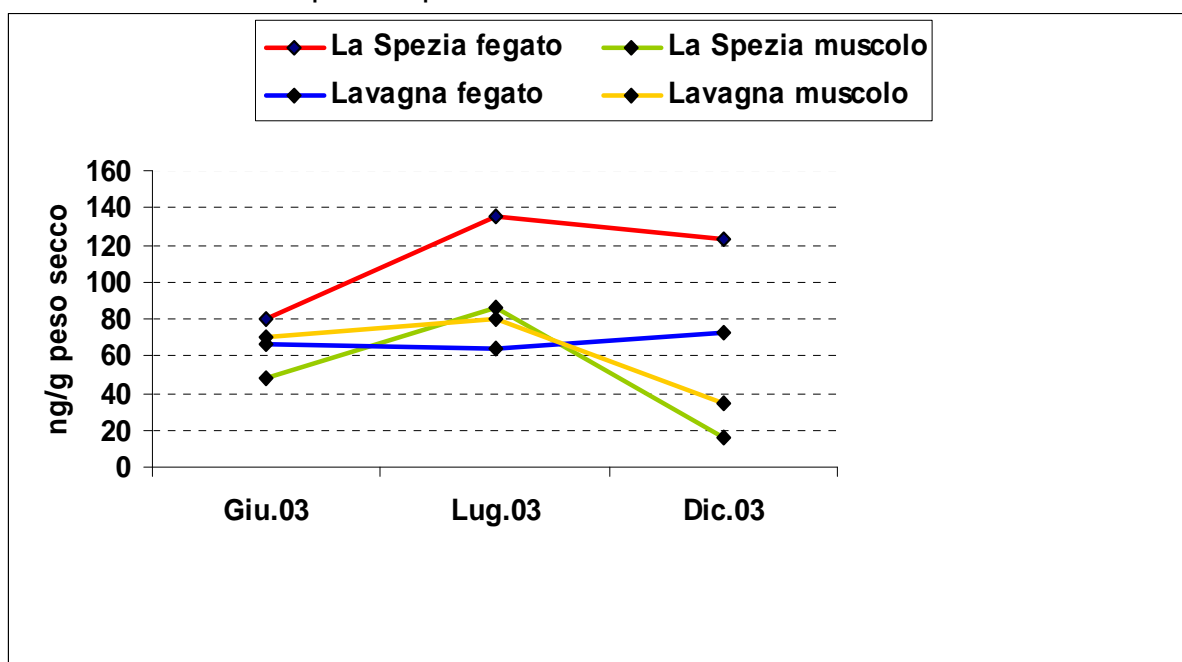


Figura 26 - Livelli di DDTs (ng/g peso secco) in fegato e muscolo di spigole campionate a La Spezia e Lavagna nel corso delle tre campagne di monitoraggio del 2003.

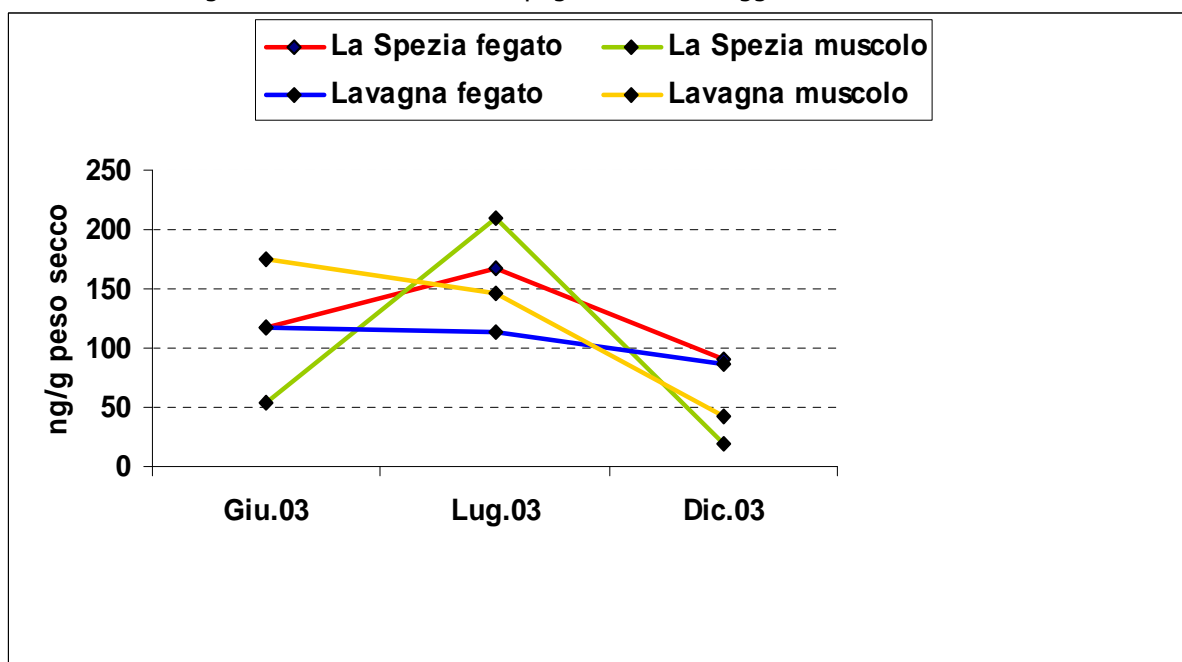


Figura 27 - Livelli di PCBs (ng/g peso secco) in fegato e muscolo di spigole campionate a La Spezia e Lavagna nel corso delle tre campagne di monitoraggio del 2003.

5.3 Saggi ecotossicologici sulla colonna d'acqua

Le analisi ecotossicologiche condotte sulla colonna d'acqua utilizzando l'alga *Dunaliella tertiolecta* e il batterio *Vibrio fischeri* (sistema Microtox®), non hanno in generale evidenziato effetti tossici di rilievo i.

Fanno eccezione per l'alga:

5.4 Indagini ROV

Le campagne di rilievo visivo eseguite mediante strumentazione R.O.V. sono state finalizzate all'acquisizione di immagini descrittive della qualità ambientale di tre aree esterne alla diga foranea. In corrispondenza dei tre transetti eseguiti è sempre stata osservata la presenza di sostanza organica in sospensione.

Il transetto **T0001**, condotto nell'area di Punta bianca, è stato eseguito lungo la parete rocciosa. Dal confronto di tutte le campagne realizzate è possibile rilevare come l'area sia quasi sempre caratterizzata da condizioni di acqua piuttosto limpida negli strati superficiali ed aumento della torbidità in corrispondenza del fondo. Il fondo, intorno ai 25 m, presenta un sedimento sabbioso piuttosto fine, facilmente rimesso in sospensione, che determina una riduzione della visibilità. Intorno ai 20 m si evidenzia la presenza di abbondanti colonie di gorgonie, sulle quali, in alcuni casi, si possono osservare dei depositi di origine organogena. Lungo la falesia si incontrano alghe fotofile nei primi metri e sciafile con l'aumentare della profondità. In generale le specie individuate lungo il transetto sono ascrivibili alla biocenosi del Precoralligeno e del Coralligeno ed appaiono mediamente in un buono stato di salute.

Il transetto **T0002** è stato realizzato lungo la falesia rocciosa dello scoglio del Tinetto. La parete verticale presenta delle spaccature ed anfratti. Nei primi metri si incontrano alghe fotofile che, scendendo in profondità, vengono sostituite da specie sciafile. Come nel transetto T0001, le specie caratteristiche dell'area sono ascrivibili alle biocenosi del Precoralligeno e del Coralligeno. In tutte le campagne eseguite è stato possibile osservare condizioni di acqua limpida negli strati superficiali ed un aumento del tasso di sedimentazione avvicinandosi al fondo. Sui blocchi rocciosi e sui ciottoli presenti sul fondale (intorno ai 25 m) si rileva la presenza di un feltro algale più o meno fitto e di depositi di origine organogena.

Il transetto **T0003** è stato eseguito lungo il canale tra l'Isola della Palmaria e Portovenere. In tale area è presente una prateria di *Posidonia oceanica*. La prateria, in corrispondenza della quale vi è il passaggio di numerose imbarcazioni, risulta ad oggi in parte compromessa e limitata ad un'area piuttosto ristretta. Le foglie sono ricoperte di epifiti. Il fondo presenta blocchi rocciosi parzialmente ricoperti di alghe rosse e brune e ciottoli su fondo sabbioso. Nell'area si rileva la presenza di alcune specie ittiche e di esemplari tipici dei Posidonieti.

6 RISULTATI DEL MONITORAGGIO IN CORSO D'OPERA

6.1 Campagne di monitoraggio del 2007, 2008, 2009

A decorrere dal novembre 2007, data di inizio ufficiale delle attività di escavo, fino a marzo 2009, sono state condotte diverse campagne di monitoraggio, più o meno contestuali alle operazioni di monitoraggio eseguite dal ARPAL. Nello specifico sono state realizzate:

- n.15 campagne di prelievo di campioni rappresentativi dell'intera colonna d'acqua per l'esecuzione dei saggi ecotossicologici;
- n.8 campagne di prelievo pesci per l'esecuzione di altrettanti saggi sui biomarkers e n.4 prove di bioaccumulo. I prelievi nella stazione di controllo, sita al largo di Lavagna sono stati in totale 4;
- n.6 campagne di prelievo mitili per le indagini di bioaccumulo;
- n.2 campagne di rilievo subacqueo mediante ROV per le indagini qualitative sulle biocenosi e sugli ecosistemi sensibili.

In Tabella 33 sono riportate le campagne di monitoraggio, le matrici indagate ed il numero di stazioni eseguite per campagna, da novembre 2007 a marzo 2009.

Tabella 33 - Campagne di monitoraggio e matrici analizzate

Campagne di monitoraggio	Matrici analizzate				
	Colonna d'acqua: Saggi ecotossicologici	Mitili: prove di bioaccumulo	Pesci: saggi sui biomarkers	Pesci: prove di bioaccumulo	Ecosistemi sensibili: analisi qualitativa
22-11-2007	5 stazioni	2 stazioni	1 stazione	1 stazione	
28-11-2007	6 stazioni	2 stazioni			
05-12-2007	2 stazioni				
09-01-2008	6 stazioni		2 stazioni	2 stazioni	
10-01-2008		4 stazioni			
23-01-2008	6 stazioni		1 stazione		
24-01-2008					3 transetti
06-02-2008	6 stazioni		2 stazioni	2 stazioni	
14-02-2008		4 stazioni			
10-04-2008			1 stazione		
08-07-2008	8 stazioni				
06-08-2008	8 stazioni				
13-08-2008			1 stazione		
09-09-2008	8 stazioni				
23-09-2008	9 stazioni				
24-09-2008			2 stazioni	2 stazioni	
08-10-2008		4 stazioni			3 transetti
14-10-2008	9 stazioni				
15-10-2008			1 stazione		
18-11-2008	8 stazioni				
17-12-2008	8 stazioni				
28-01-2009	8 stazioni				
09-03-2009	8 stazioni	4 stazioni			

6.2 Bioaccumulo mitili

In Tabella 34 sono riportati, per ciascuna stazione di monitoraggio, i valori di concentrazione di metalli e composti organici riscontrati nel tessuto dei mitili per tutte le campagne di monitoraggio in corso d'opera.

Tabella 34 - Risultati analitici delle prove di bioaccumulo eseguite sui campioni di mitili nelle campagne di monitoraggio in corso d'opera

Stazione P0176	As*	Cd*	Hg*	Pb*	Zn*	V*	PCB**	IPA**	TBT**
22-11-2007	3.6	0.52	0.09	4.8	159	<0.3	124	194	213
10-01-2008	3.6	0.81	0.07	6.0	205	<0.3	72	265	875
14-02-2008	12.9	0.72	0.28	5.4	113	2.86	43	183	227
08-10-2008	12.9	0.26	0.09	5.5	113	2.86	128	81	147
03-03-2009	11.7	0.56	0.22	7.0	108	5.4	147	132	185

Stazione P0200	As*	Cd*	Hg*	Pb*	Zn*	V*	PCB**	IPA**	TBT**
22-11-2007	3.1	0.46	0.05	6.5	122	<0.3	130	199	319
10-01-2008	2.34	0.37	0.06	7.6	130	<0.3	100	253	594
14-02-2008	12.8	0.73	0.15	3.3	119	1.6	85	233	429
08-10-2008	12.8	0.23	0.14	3.3	119	1.6	144	86	96
03-03-2009	15.1	0.6	0.19	4.9	138	4.4	116	104	160

Stazione P0226	As*	Cd*	Hg*	Pb*	Zn*	V*	PCB**	IPA**	TBT**
28-11-2007	2.0	0.29	0.08	5.8	149	<0.3	32	249	594
10-01-2008	1.6	0.38	0.05	5.2	159	<0.3	38	253	305
14-02-2008	15.8	0.57	0.18	3.8	95	2.9	28.7	154	117
08-10-2008	15.2	0.22	0.08	3.8	95	2.9	91	81	107
03-03-2009	16.2	0.52	0.15	4.0	83	3.9	89	115	107

Stazione P0347	As*	Cd*	Hg*	Pb*	Zn*	V*	PCB**	IPA**	TBT**
28-11-2007	2.7	0.52	0.06	7.9	164	<0.3	66	161	185
10-01-2008	2.1	0.46	0.07	7.2	174	<0.3	75	256	369
14-02-2008	5.2	0.74	0.2	3.6	109	2.5	46	160	195
08-10-2008	5.2	0.39	0.11	3.6	109	2.5	143	72	132
03-03-2009	12.7	0.49	0.19	11.8	81	10.1	92	121	122

* mg/kg p.s.** ng/g p.s.

Le prove di bioaccumulo effettuate sui mitili durante le attività di bonifica/dragaggio non evidenziano situazioni di particolare criticità. I valori di Arsenico e dei PCB risultano persino inferiori ai risultati ottenuti durante le campagne di bianco. Anche gli altri analiti mantengono un comportamento simile a quanto rilevato prima dell'inizio del dragaggio.

Il Piombo in generale presenta concentrazioni più basse rispetto a quanto rilevato durante le campagne di monitoraggio *ante operam* ad eccezione della stazione P0347 dell'ultima campagna.

Nel dettaglio si può evidenziare come i composti organostannici presentino concentrazioni medio-alte in tutte le stazioni di campionamento, con valori più elevati nelle campagne di novembre 2007 e gennaio 2008, con un valore massimo pari a 875 ng/g p.s. nella stazione P0176.

Oltre che per i composti organostannici, la stazione P0176, ubicata nell'area interna alla diga foranea di fronte agli ex-impianti della Pertusola, è quella che presenta, in generale, i valori più elevati: 265 ng/g p.s. di IPA (gennaio 2008) e 147 ng/g p.s. di PCB (marzo 2009). Inoltre, relativamente ai metalli ed elementi in tracce, sono state riscontrate, nella medesima stazione, in campagne differenti, le concentrazioni maggiori di Zinco (205 mg/kg p.s.), Mercurio (0.28 mg/kg p.s.) e Cadmio (0.81 mg/kg p.s.).

Si ricorda, comunque, che tali valori risultano essere confrontabili con i dati rilevati nelle campagne di bianco.

6.3 Biomarkers e bioaccumulo pesci

In Tabella 35 sono riportati i risultati relativi alle analisi dei biomarkers eseguite sugli esemplari di spigola nelle campagne di monitoraggio in corso d'opera.

Tabella 35 – Biomarkers in esemplari di *D.labrax* nelle campagne del 2003

Codice campione	COPROPORF*		UROPORF*		PROTOPORF*		PORF TOT*	
	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.
P0203-22/11/2007-05.0-PB-1	66.24	45.46	36.87	80.07	139.35	66.54	242.52	183.46
P0001-09/01/2008-10.0-PB-1	88.50	29.33	4.59	11.21	282.18	92.19	372.24	109.23
P0203-09/01/2008-05.0-PB-1	55.11	22.80	8.70	8.06	252.54	82.25	316.20	97.08
P0203-23/01/2008-05.0-PB-1	69.90	35.02	24.36	46.73	359.01	70.43	453.48	133.49
P0001-06/02/2008-10.0-PB-1	79.35	26.68	5.5	12.45	277.71	85.60	362.61	113.55
P0203-06/02/2008-05.0-PB-1	79.29	29.91	9.69	21.79	297.87	90.76	387.12	119.03
P0203-10/04/2008-05.0-PB-1	129.78	30.92	6.12	22.97	400.77	136.89	536.76	178.89
P0203-13/08/2008-05.0-PB-1	90.03	32.45	39.27	55.07	410.97	159.46	540.27	230.90
P0001-24/09/2008-10.0-PB-1	237.09	213.77	107.55	219.07	896.08	545.47	1240.55	932.57
P0203-24/09/2008-05.0-PB-1	94.80	58.57	18.48	61.53	386.04	82.54	499.38	115.40
P0203-15/10/2008-05.0-PB-1	-	-	-	-	-	-	-	-
P0203-24/02/2009-05.0-PB-1	79.28	39.53	8.16	17.20	294.34	119.28	381.78	147.84

*pmol/g p.f.

Codice campione	EROD**		SLI		Metaboliti Naftalene (UF290/mg prot)		Metaboliti BaP 380 (UF380/mg prot)	
	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.
P0203-22/11/2007-05.0-PB-1	22.7	6.97	0.29	0.46	1265	434.98	173.61	62.90
P0001-09/01/2008-10.0-PB-1	19.56	7.11	2.08	0.46	1102.91	428.64	101.17	112.37
P0203-09/01/2008-05.0-PB-1	32.8	18.81	3.00	0.89	1251.78	610.97	83.64	36.95
P0203-23/01/2008-05.0-PB-1	37.54	17.21	-	-	2070.15	1348.77	99.11	89.39

P0001-06/02/2008-10.0-PB-1	19.30	9.33	2.08	0.48	683.69	301.10	59.02	48.54
P0203-06/02/2008-05.0-PB-1	43.62	11.66	2.00	0.74	1453.71	658.14	46.54	44.41
P0203-10/04/2008-05.0-PB-1	30.63	22.33	1.37	0.34	1767.21	1371.56	165.67	108.68
P0203-13/08/2008-05.0-PB-1	15.61	12.78	1.32	0.39	1467.70	610.12	339.12	291.06
P0001-24/09/2008-10.0-PB-1	8.02	4.33	0.74	0.15	1835.43	1002.96	351.82	307.71
P0203-24/09/2008-05.0-PB-1	20.38	8.59	0.94	0.13	1298.45	381.84	293.22	183.65
P0203-15/10/2008-05.0-PB-1	19.95	6.08	0.92	0.19	1329.92	550.55	126.87	85.04
P0203-24/02/2009-05.0-PB-1	41.60	11.63	1.05	0.28	1586.60	436.24	37.24	27.48

**pmol/mg prot/min

Codice campione	Metaboliti Pirene (UF340/mg prot)		Metaboliti Crisene (UF272/mg prot)	
	Media	Dev. Std.	Media	Dev. Std.
P0203-22/11/2007-05.0-PB-1	345.12	176.98	18903.72	9564.45
P0001-09/01/2008-10.0-PB-1	364.49	204.72	9730.27	5278.36
P0203-09/01/2008-05.0-PB-1	596.24	377.62	13202.15	8611.80
P0203-23/01/2008-05.0-PB-1	1299.85	999.17	33240.79	20048.94
P0001-06/02/2008-10.0-PB-1	207.35	184.41	7419.50	6041.47
P0203-06/02/2008-05.0-PB-1	602.42	447.97	19307.41	10496.18
P0203-10/04/2008-05.0-PB-1	584.16	369.85	27613.43	18984.75
P0203-13/08/2008-05.0-PB-1	615.90	319.05	33154.98	14701.62
P0001-24/09/2008-10.0-PB-1	389.77	327.89	249113.61	13612.08
P0203-24/09/2008-05.0-PB-1	456.13	298.56	16176.72	7065.62
P0203-15/10/2008-05.0-PB-1	453.66	261.62	16700.08	6589.81
P0203-24/02/2009-05.0-PB-1	837.66	544.71	25370.45	9412.83

L'attività EROD negli esemplari campionati a La Spezia a Novembre 2007 non differisce in modo significativo rispetto a quanto ottenuto durante la campagna di bianco effettuata nel Dicembre 2006 (22,7 vs 27,12 pmol/mgprot/min). Analogamente, per i metaboliti IPA nella bile, i valori risultano bassi e non si evidenziano differenze significative rispetto alle campagne di bianco. Per questa campagna non è stato effettuato il campionamento nella stazione di controllo.

Nella campagna del 9 gennaio 2008, è stata riscontrata un'induzione dell'attività EROD negli esemplari campionati a La Spezia rispetto a quanto rilevato negli esemplari provenienti da Lavagna; tale induzione, statisticamente significativa ($p < 0,05$) è risultata pari al 68%. Questo dato indica che gli organismi di La Spezia sono esposti a livelli più elevati di contaminanti liposolubili. Anche i livelli dei metaboliti IPA nella bile sono significativamente più elevati negli esemplari di La Spezia rispetto a Lavagna, sebbene i valori in ambedue le stazioni non siano particolarmente elevati. Le porfirine che presentano valori medi più elevati nei campioni di Lavagna rispetto a La Spezia. Nel complesso, comunque, i dati ottenuti sono confrontabili con quelli provenienti dalle

campagne di bianco effettuate nello stesso periodo dell'anno; ciò permette di escludere potenziali effetti tossicologici specifici relativi alle attività di dragaggio in corso.

L'attività EROD degli esemplari campionati il 23 gennaio 2008 risulta del tutto confrontabile con quella ottenuta nel precedente campionamento (32,80 vs 37,54 pmol/mgprot/min) ed in linea con i parametri fisiologici delle Spigole durante i mesi riproduttivi. Come per le precedenti campagne, non si evidenziano differenze significative rispetto alle campagne di bianco effettuate nello stesso periodo. Le stesse porfirine non mostrano differenze rispetto al precedente campionamento. I metaboliti IPA nella bile evidenziano nel complesso valori bassi. Le variazioni nei valori medi osservate rispetto a 15 giorni prima sono del tutto fisiologiche e sono associabili a diversità nei regimi alimentari delle Spigole ed ai parametri chimico-fisici delle acque che influenzano la ritenzione della bile nella cistifellea ed il conseguente accumulo di metaboliti. Per questa campagna non è stato effettuato il campionamento nella stazione di controllo.

La campagna del 6 febbraio, analogamente alle precedenti, evidenzia una maggiore attività EROD negli esemplari campionati a La Spezia rispetto a quelli prelevati a Lavagna, con una percentuale di variazione del 126% ed una significatività statistica pari a $p < 0.05$.

L'aumento dell'attività osservata è associabile al periodo riproduttivo. E' noto infatti in letteratura che la metabolizzazione degli ormoni sessuali durante la stagione riproduttiva può indurre l'attività EROD, soprattutto nelle femmine. Il confronto con i campionamenti antecedenti l'inizio delle attività di dragaggio conferma questa ipotesi e tende ad escludere effetti tossicologici relativi alle attività stesse. I metaboliti IPA determinati nella bile mostrano tutti un trend analogo, risultando più elevati nei valori medi degli esemplari della stazione di La Spezia rispetto a quelli di Lavagna. Nel complesso, comunque, i valori riscontrati nelle due stazioni non possono essere considerati elevati. Le concentrazioni delle porfirine epatiche presentano valori medi più elevati nei campioni di Lavagna rispetto a quelli di La Spezia.

L'attività EROD degli esemplari prelevati nell'aprile 2008 risulta inferiore rispetto a quella riscontrata negli esemplari prelevati nei mesi invernali, in conseguenza dell'uscita delle Spigole dal periodo riproduttivo. I metaboliti IPA determinati nella bile mostrano tutti un trend confrontabile con i dati pregressi e non risultano nel complesso elevati. Per questa campagna non è stato effettuato il campionamento nella stazione di controllo.

Nei campioni prelevati ad agosto 2008, l'attività EROD, analogamente a quanto osservato durante la campagna di bianco effettuata nella stessa stagione, risulta bassa, in accordo con il periodo dell'anno; in particolare non si evidenziano elementi che lascino presagire effetti tossicologici legati alle attività di dragaggio in corso. I metaboliti IPA determinati nella bile risultano bassi e confrontabili con i precedenti campionamenti e con le campagne di bianco. Le concentrazioni delle porfirine epatiche presentano valori medi stabili confrontabili con i precedenti campionamenti. Per questa campagna non è stato effettuato il campionamento nella stazione di controllo.

Tutti i valori misurati nella campagna di settembre 2008 risultano nella norma e confrontabili con quelli ottenuti nella campagna di bianco effettuata nella stessa stagione. Le differenze tra le due stazioni di campionamento rientrano nella norma e non sono tali da far ipotizzare effetti tossicologici legati alle attività di dragaggio. Sebbene il valore delle porfirine nella Stazione di Lavagna risulti leggermente più elevato, concorda con quanto già osservato durante la campagna di bianco in corrispondenza dei mesi estivi e potrebbe essere correlato a variazioni nella biodisponibilità dei contaminanti associata alle temperature più alte.

Nella campagna di ottobre 2008, poiché il campione disponibile non era sufficiente, non è stato possibile svolgere le analisi delle porfirine. I dati ottenuti non si discostano da quanto evidenziato durante la campagna di bianco della stessa stagione. L'EROD tende ad aumentare con l'approssimarsi dei mesi invernali e del periodo riproduttivo. I livelli dei metaboliti IPA nella bile sono bassi. L'insieme di questi dati tende ad escludere effetti tossicologici nelle Spigole legate alle attività di dragaggio. Per questa campagna non è stato effettuato il campionamento nella stazione di controllo.

Nonostante per la campagna di monitoraggio del febbraio 2009 fosse previsto il prelievo di esemplari dalla stazione di Lavagna, a causa di problemi tecnici legati all'impianto di Itticultura, non è stato possibile reperire gli esemplari di Spigola da destinare alle analisi. I risultati riportati sono quindi riferiti alla sola stazione della Spezia. L'insieme dei dati non evidenzia la presenza di effetti tossicologici relativi alle attività di dragaggio. Tutti i Biomarkers misurati risultano confrontabili sia con la campagna del Febbraio 2008 sia con le campagne di bianco effettuate nella stessa stagione. L'elevata attività EROD misurata è da correlare alle variazioni fisiologiche delle Spigole, in corrispondenza del periodo riproduttivo. Per questa campagna non è stato effettuato il campionamento nella stazione di controllo.

In Tabella 36 ed in Tabella 37 sono riportati, rispettivamente per il fegato e per il muscolo, i risultati relativi agli IPA totali ed agli IPA con conosciute capacità cancerogene.

Gli IPA totali sono dati dalla somma di 15 composti rilevati nei due tessuti in esame [Naftalene, Acenaftene, Fluorene, Fenantrene, Antracene, Fluorantene, Pirene, Benzo(a)antracene, Crisene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(a)pirene, Dibenzo(a,h)antracene, Benzo(g,h,i)perilene, Indeno(1,2,3-c,d)pirene]; mentre gli IPA cancerogeni sono dati dalla somma dei livelli di Benzo(a)antracene, Crisene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(a)pirene, Dibenzo(a,h)antracene e Indeno(1,2,3-c,d)pirene.

Tabella 36 - Livelli di Idrocarburi Policiclici Aromatici nel fegato di *D.labrax* nelle campagne di monitoraggio in corso d'opera

Codice campione	Porzione analizzata	IPA totali*	IPA cancerogeni*
		Media	Media
P0203-22/11/2007-05.0-PA-1	Fegato	305	91
P0001-09/01/2008-10.0-PA-1	Fegato	107	17
P0203-09/01/2008-05.0-PA-1	Fegato	244	38
P0001-06/02/2008-10.0-PA-1	Fegato	160	37
P0203-06/02/2008-05.0-PA-1	Fegato	191	46

*ng/g p.s.

Tabella 37 - Livelli di Idrocarburi Policiclici Aromatici nel muscolo di *D.labrax* nelle campagne di monitoraggio in corso d'opera

Codice campione	Porzione analizzata	IPA totali*	IPA cancerogeni*
P0203-22/11/2007-05.0-PA-1	Muscolo	149	26
P0001-09/01/2008-10.0-PA-1	Muscolo	79	9
P0203-09/01/2008-05.0-PA-1	Muscolo	229	62

P0001-06/02/2008-10.0-PA-1	Muscolo	99	14
P0203-06/02/2008-05.0-PA-1	Muscolo	104	13

*valore medio (ng/g p.s.)

Gli IPA Totali non differiscono da quanto riscontrato nelle campagne di bianco, risultando più elevati nel fegato rispetto al muscolo. In assoluto i valori di IPA riscontrati nel fegato e nel muscolo sono in linea con i livelli di questi composti ritrovati in specie ittiche presenti in aree mediterranee ad elevato stress antropico quali l'alto Adriatico.

Nella campagna del 9 gennaio 2008, gli IPA totali risultano più elevati sia nel fegato che nel muscolo delle Spigole campionate a La Spezia rispetto a quelle campionate a Lavagna. Per quel che riguarda gli IPA cancerogeni, le Spigole di La Spezia hanno valori di IPA cancerogeni pari circa la metà di quelle di Lavagna. In ogni caso i livelli ottenuti sono bassi e non sono presenti differenze rispetto alle campagne precedenti, soprattutto a carico del fegato, il che permette di escludere la presenza di effetti tossicologici specifici legati alle attività di dragaggio in corso.

Negli esemplari campionati il 6 febbraio 2008, sia gli IPA totali che quelli cancerogeni risultano bassi.

In Tabella 38 sono riportati i risultati delle analisi relative ai livelli di metalli ed elementi in tracce rilevati nel fegato di spigole.

Tabella 38 - Concentrazioni dei metalli ed elementi in tracce rilevate nel fegato di *D.labrax* nelle campagne di monitoraggio in corso d'opera

Codice campione	Porzione analizzata	Pb*	Hg*	Cd*
P0203-22/11/2007-05.0-PA-1	Fegato	129	70	286
P0001-09/01/2008-10.0-PA-1	Fegato	17	0.0005	1.7
P0203-09/01/2008-05.0-PA-1	Fegato	17	31	1.3
P0001-06/02/2008-10.0-PA-1	Fegato	8	0.5	256
P0203-06/02/2008-05.0-PA-1	Fegato	6	1.5	191

*valore medio (ng/g p.s.)

In Tabella 39 sono riportati i risultati delle analisi relative ai livelli di metalli ed elementi in tracce rilevati nel muscolo di spigole.

Tabella 39 - Concentrazioni dei metalli ed elementi in tracce rilevate nel muscolo di *D. labrax* nelle campagne di monitoraggio in corso d'opera

Codice campione	Porzione analizzata	Pb*	Hg*	Cd*
P0203-22/11/2007-05.0-PA-1	Muscolo	61	233	38
P0001-09/01/2008-10.0-PA-1	Muscolo	23	118	<0.3
P0203-09/01/2008-05.0-PA-1	Muscolo	11	139	0.4
P0001-06/02/2008-10.0-PA-1	Muscolo	5	1913	3.1
P0203-06/02/2008-05.0-PA-1	Muscolo	4	185	2.0

*valore medio (ng/g p.s.)

I dati di tutte le campagne di monitoraggio indicano che i livelli dei metalli si mantengono sempre bassi e confrontabili con quanto ottenuto durante le campagne di bianco dei precedenti campionamenti.

Secondo quanto riportato nel Regolamento CE 1881/2006 della commissione del 19 dicembre 2006, che prevede per il Piombo 0.3 mg/kg p.u., per il Mercurio 1 mg/kg p.u. e per il Cadmio 0.05 mg/kg p.u. risulta evidente che tutti i dati riscontrati (espressi come peso secco) risultano ampiamente al di sotto dei limiti. L'esame di individui relativamente giovani (max 1 anno di età) non ha consentito di evidenziare fenomeni marcati di bioaccumulo di questi inquinanti, che possono altresì essere diagnosticati con specifiche risposte di Biomarkers.

6.4 Saggi ecotossicologici sulla colonna d'acqua

Dunaliella tertiolecta

Tabella 40– Risultati analitici del saggio algale nelle campagne di monitoraggio in corso d'opera.

		Stazioni di monitoraggio 2007				
Campagne di monitoraggio	Risultati	P0020	P0030	P0117	P0195	P0199
22-11-2007	Profondità prelievo	10	10	9	6	10
	Tipo saggio	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione
	Effetto	% effetto campione vs controllo: -11	% effetto campione vs controllo: 2	% effetto campione vs controllo: -28	% effetto campione vs controllo: 10	% effetto campione vs controllo: 8
	Dev, Std, %	2	2	6	3	2
	Test F	0,03	0,04	0,4	0,1	0,07
	Test T	0,3	0,8	0,09	0,3	0,4
	Giudizio	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente

		Stazioni di monitoraggio 2007					
Campagne di monitoraggio	Risultati	P0030	P0117	P0195	P0199	P0226	P0304
28-11-2007	Profondità prelievo	10	9	6	10	9	10
	Tipo saggio	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione
	% Effetto	% effetto campione vs controllo: 2	% effetto campione vs controllo: 23	% effetto campione vs controllo: -3	% effetto campione vs controllo: 26	% effetto campione vs controllo: 23	% effetto campione vs controllo: 26
	Dev, Std, %	2	2	6	3	2	2
	Test F	0,04	0,4	0,9	0,02	0,08	0,1
	Test T	0,2	0,1	0,9	0,2	0,06	0,04
	Giudizio	Assente	Assente	Assente	Tossico	Assente	Tossico

Campagne di monitoraggio	Risultati	Stazioni di monitoraggio 2007	
		P0030	P0117
05-12-2007	Profondità prelievo	10	9
	Tipo saggio	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione
	Effetto	% effetto campione vs controllo: 1	% effetto campione vs controllo: -1
	Dev, Std, %	6	10
	Test F	0,8	0,7
	Test T	0,4	0,9
	Giudizio	Assente	Assente

Campagne di monitoraggio	Risultati	Stazioni di monitoraggio 2008					
		P0030	P0117	P0195	P0199	P0226	P0304
09-01-2008	Profondità prelievo	10	9	6	10	9	10
	Tipo saggio	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione
	Effetto	% effetto campione vs controllo: -10	% effetto campione vs controllo: 8,6	% effetto campione vs controllo: 6,3	% effetto campione vs controllo: 5	% effetto campione vs controllo: -2,6	% effetto campione vs controllo: 4,2
	Dev, Std, %	3,4	3,3	3,1	2,6	3,1	3,6
	Test F	0,4	0,4	0,5	0,6	0,5	0,3
	Test T	0,06	0,2	0,09	0,2	0,8	0,4
	Giudizio	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente
23-01-2008	Profondità prelievo	10	9	6	10	9	10
	Tipo saggio	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione
	Effetto	% effetto campione vs controllo: 13	% effetto campione vs controllo: -3	% effetto campione vs controllo: 9	% effetto campione vs controllo: 9	% effetto campione vs controllo: 22	% effetto campione vs controllo: 18
	Dev, Std, %	6	9	5	12	10	13
	Test F	0,6	0,9	0,4	0,8	1	0,7
	Test T	0,05	0,8	0,3	0,4	0,06	0,3
	Giudizio	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente
06-02-2008	Profondità prelievo	10	9	6	10	9	10
	Tipo saggio	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione
	Effetto	% effetto campione vs controllo:	% effetto campione vs controllo:	% effetto campione vs controllo:	% effetto campione vs controllo:	% effetto campione vs controllo:	% effetto campione vs controllo:

		-9	-10	-18	-26	-13	-15
	Dev, Std, %	4	4	2	2	2	1
	Test F	0,2	0,22	0,6	0,7	0,5	0,9
	Test T	0,08	0,06	0,01	0,01	0,04	0,02
	Giudizio	Assente	Assente	Biostim,	Biostim,	Biostim,	Biostim,

		Stazioni di monitoraggio 2008							
Campagne di monitoraggio	Risultati	P0030	P0046	P0065	P0117	P0195	P0199	P0226	P0304
08-07-2008	Profondità prelievo	10	4	4	9	6	10	9	10
	Tipo saggio	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione
	Effetto	% effetto campione vs controllo : 12	% effetto campione vs controllo: 8	% effetto campione vs controllo: 12	% effetto campione vs controllo: -23	% effetto campione vs controllo: -26	% effetto campione vs controllo: -14	% effetto campione vs controllo: 1	% effetto campione vs controllo: 7
	Dev, Std, %	4	4	4	1	1	6	3	2
	Test F	0,97	0,7	0,3	0,1	0,12	0,0625	0,8	0,316
	Test T	0,04	0,9	0,5	0,01	0,011	0,043	0,5	0,12
	Giudizio	Tossico	Assente	Assente	Biostim,	Biostim,	Biostim,	Assente	Assente
	06-08-2008	Profondità prelievo	10	6,5	6,5	9	6	10	9
Tipo saggio	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione
Effetto	% effetto campione vs controllo : 8	% effetto campione vs controllo: 12	% effetto campione vs controllo: 5	% effetto campione vs controllo: 16	% effetto campione vs controllo: 20	% effetto campione vs controllo: 15	% effetto campione vs controllo: 13	% effetto campione vs controllo: 7	
Dev, Std, %	7	4	11	8	3	5	5		
Test F	0,3	0,9	0,2	0,3	0,08	0,2	0,1		
Test T	0,4	0,2	0,5	0,06	0,1	0,1	0,1		
Giudizio	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	

Campagne di monitoraggio	Risultati	P0030	P0044	P0046	P0065	P0117	P0195	P0199	P0226	P0304	
09-09-2008	Profondità prelievo	10	4,5	6,5	6,5	9	6	10	9	10	
	Tipo saggio	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione
	Effetto	% effetto campione vs controllo: -2	% effetto campione vs controllo: -13	% effetto campione vs controllo: -2	% effetto campione vs controllo: -2	% effetto campione vs controllo: -2	% effetto campione vs controllo: -12,7	% effetto campione vs controllo: -3	% effetto campione vs controllo: 1	% effetto campione vs controllo: 1	% effetto campione vs controllo: 1
	Dev, Std, %	4	3	5	2	1	2,6	1	3	3	3
	Test F	0,8	0,7	0,9	0,2	0,1	0,5	0,2	0,6	0,9	0,9
	Test T	0,5	0,05	0,5	0,7	0,6	0,07	0,5	0,8	0,6	0,6
	Giudizio	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente
23-09-2008	Profondità prelievo	10	4,5	6,5	6,5	9	6	10	9	10	
	Tipo saggio	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione
	Effetto	% effetto campione vs controllo: 43	% effetto campione vs controllo: 30	% effetto campione vs controllo: 25	% effetto campione vs controllo: 12	% effetto campione vs controllo: 0,7	% effetto campione vs controllo: 5	% effetto campione vs controllo: -11	% effetto campione vs controllo: 7	% effetto campione vs controllo: -29	% effetto campione vs controllo: -29
	Dev, Std, %	1	3	7	1	7	4	6	8	11	11
	Test F	0,05	0,2	0,8	0,1	0,9	0,3	0,8	1	0,7	0,7
	Test T	0,01	0,03	0,08	0,06	0,9	0,5	0,3	0,5	0,02	0,02
	Giudizio	Tossico	Tossico	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente
14-10-2008	Profondità prelievo	10	4,5	6,5	6,5	9	6	10	9	10	
	Tipo saggio	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione
	Effetto	% effetto campione vs controllo: 44	% effetto campione vs controllo: 43	% effetto campione vs controllo: 22	% effetto campione vs controllo: 33	% effetto campione vs controllo: 20	% effetto campione vs controllo: 29	% effetto campione vs controllo: 6	% effetto campione vs controllo: 16	% effetto campione vs controllo: 15,6	% effetto campione vs controllo: 15,6
	Dev, Std, %	4	3	8	2	9	3	9	4	3,7	3,7
	Test F	0,8	0,7	0,5	0,04	0,8	0,1	0,8	0,3	0,07	0,07
	Test T	0,004	0,01	0,04	0,01	0,005	0,006	0,07	0,008	0,04	0,04
	Giudizio	Tossico	Tossico	Tossico	Tossico	Tossico	Tossico	Assente	Tossico	Tossico	Tossico

		Stazioni di monitoraggio novembre 2008								
Campagne di monitoraggio	Risultati	P0030	P0046	P0065	P0117	P0195	P0199	P0226	P0304	
18-11-2008	Profondità prelievo	10	6,5	6,5	9	6	10	9	10	
	Tipo saggio	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione
	Effetto	% effetto campione vs controllo: -12,6	% effetto campione vs controllo: 9,2	% effetto campione vs controllo: 5,2	% effetto campione vs controllo: 9,6	% effetto campione vs controllo: -3,4	% effetto campione vs controllo: -1,3	% effetto campione vs controllo: 7,3	% effetto campione vs controllo: 14,9	
	Dev, Std, %	4,5	4,5	1,9	2,3	3	3,5	3,6	1,7	
	Test F	0,4	0,4	0,09	0,1	0,2	0,3	0,3	0,1	
	Test T	0,04	0,3	0,5	0,3	0,6	0,9	0,4	0,06	
	Giudizio	Biostim,	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	

		Stazioni di monitoraggio dicembre 2008								
Campagne di monitoraggio	Risultati	P0030	P0044	P0046	P0065	P0117	P0195	P0199	P0226	P0304
17-12-2008	Profondità prelievo	10	4	6,5	6,5	9	6	10	9	10
	Tipo saggio	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione
	Effetto	% effetto campione vs controllo: -21	% effetto campione vs controllo: -89	% effetto campione vs controllo: -78	% effetto campione vs controllo: 1	% effetto campione vs controllo: -48	% effetto campione vs controllo: -9	% effetto campione vs controllo: -4	% effetto campione vs controllo: 7	% effetto campione vs controllo: 12
	Dev, Std, %	4	7	6	6	4	8	3	7	5
	Test F	0,2	0,5	0,5	0,4	0,3	0,6	0,1	0,5	0,3
	Test T	0,4	0,004	0,001	0,9	0,008	0,5	0,7	0,6	0,3
	Giudizio	Biostim,	Biostim,	Biostim,	Assente	Biostim,	Assente	Assente	Assente	Assente

28-01-2009	Profondità prelievo	10	4	6,5	6,5	9	6	10	9	10
	Tipo saggio	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione
	Effetto	% effetto campione vs controllo: 35,1	% effetto campione vs controllo: 8,1	% effetto campione vs controllo: 18,7	% effetto campione vs controllo: 32,5	% effetto campione vs controllo: 24,6	% effetto campione vs controllo: 17,9	% effetto campione vs controllo: 17	% effetto campione vs controllo: 23,8	% effetto campione vs controllo: 2,8
	Dev, Std, %	4,1	4,3	5,4	1,4	2	1,5	10	4,5	1,8
	Test F	0,8	0,8	0,6	0,3	0,5	0,3	0,2	0,9	0,4
	Test T	0,01	0,2	0,08	0,002	0,05	0,05	0,05	0,03	0,07
	Giudizio	Tossico	Assente	Assente	Tossico	Tossico	Assente	Assente	Tossico	Assente

		Stazioni di monitoraggio marzo 2009							
Campagne di monitoraggio	Risultati	P0030	P0046	P0065	P0117	P0195	P0199	P0226	P0304
09-03-2009	Profondità prelievo	10	6,5	6,5	9	6	10	9	10
	Tipo saggio	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione	Saggio al 100 1 diluizione
	Effetto	% effetto campione vs controllo: 7,7	% effetto campione vs controllo: 3,1	% effetto campione vs controllo: 1,4	% effetto campione vs controllo: 3,6	% effetto campione vs controllo: -21,6	% effetto campione vs controllo: -7,1	% effetto campione vs controllo: 1,9	% effetto campione vs controllo: -4,2
	Dev, Std, %	2,7	2,4	1,4	2,4	2,5	2,4	7,6	3,3
	Test F	0,07	0,06	0,06	0,06	0,2	0,6	0,9	0,1
	Test T	0,4	0,7	0,9	0,7	0,04	0,06	0,5	0,7
	Giudizio	Assente	Assente	Assente	Assente	Biostim,	Assente	Assente	Assente

I saggi algali eseguiti hanno evidenziato, nella gran parte dei casi, l'assenza di effetti tossici. Gli effetti biostimolanti registrati sono di bassa entità, pertanto dal punto di vista ecotossicologico, l'area indagata non presenta nessun fenomeno tossico degno di nota.

Vibrio fischeri

Tabella 41 – Risultati analitici del Microtox nelle campagne di monitoraggio in corso d'opera

		Stazioni di monitoraggio 2007				
Campagne di monitoraggio	Risultati	P0020	P0030	P0117	P0195	P0199
22-11-2007	Profondità prelievo	10	10	9	6	10
	Massimo effetto	8,62	0,35	-8,09	2,87	3,99
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente

		Stazioni di monitoraggio 2007					
Campagne di monitoraggio	Risultati	P0030	P0117	P0195	P0199	P0226	P0304
28-11-2007	Profondità prelievo	10	9	6	10	9	10
	Massimo effetto	-4,03	0,69	3,86	-6,16	0,1	-4,61
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente

		Stazioni di monitoraggio 2007	
Campagne di monitoraggio	Risultati	P0030	P0117
05-12-2007	Profondità prelievo	10	9
	Massimo effetto	-8,35	-7,49
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente

		Stazioni di monitoraggio 2008					
Campagne di monitoraggio	Risultati	P0030	P0117	P0195	P0199	P0226	P0304
09-01-2008	Profondità prelievo	10	9	6	10	9	10
	Massimo effetto	-29,86	36,87	43,81	-37,28	-38,68	-24,84

	Livello tossicità acuta	Biostim,	Biostim,	Biostim,	Biostim,	Biostim,	Biostim,
23-01-2008	Profondità prelievo	10	9	6	10	9	10
	Massimo effetto	-6,18	-5,4	-3,94	-12,14	-4,81	-9,87
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente
06-02-2008	Profondità prelievo	10	9	6	10	9	10
	Massimo effetto	-8,57	1,31	-8,66	-9,54	-3,16	-4,65
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente

		Stazioni di monitoraggio 2008							
Campagne di monitoraggio	Risultati	P0030	P0046	P0065	P0117	P0195	P0199	P0226	P0304
08-07-2008	Profondità prelievo	10	4	4	9	6	10	9	10
	Massimo effetto	2,79	3,72	6,39	1,39	3,20	-5,41	7,15	-5,59
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente
06-08-2008	Profondità prelievo	10	6,5	6,5	9	6	10	9	10
	Massimo effetto	-3,04	9,33	-5,84	-5,38	-6,99	-2,67	-3,82	4,34
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente

		Stazioni di monitoraggio 2008								
Campagne di monitoraggio	Risultati	P0030	P0044	P0046	P0065	P0117	P0195	P0199	P0226	P0304
09-09-2008	Profondità prelievo	10	4,5	6,5	6,5	9	6	10	9	10
	Massimo effetto	-15,63	-7,53	-7,52	12,65	-27,8	-0,89	-3,74	3,24	-2,47
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente	Ormesi	Assente	Assente	Assente	Assente
16-09-2008	Profondità prelievo	10	4,5	6,5	6,5	9	6	10	9	10
	Massimo effetto	-14,87	-6,92	-18,06	-13,05	-5,92	-3,54	6,27	-12,47	5,87
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente
23-09-2008	Profondità prelievo	10	4,5	6,5	6,5	9	6	10	9	10
	Massimo effetto	-5,46	2,98	5,99	8,24	-0,45	4,35	7,63	-3,86	6,56
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente
14-10-2008	Profondità prelievo	10	4,5	6,5	6,5	9	6	10	9	10
	Massimo effetto	-17,26	-7,56	2,14	-3,69	7,84	6,38	11,42	-6,84	-9,21
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente

		Stazioni di monitoraggio 2008							
Campagne di monitoraggio	Risultati	P0030	P0044	P0046	P0065	P0117	P0195	P0199	P0226
18-11-2008	Profondità prelievo	10	6,5	6,5	9	6	10	9	10
	Massimo effetto	7,48	-9,32	-17,96	-8,53	-7,14	9,63	-6,39	-13,59
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente

		Stazioni di monitoraggio 2008 e 2009								
Campagne di monitoraggio	Risultati	P0030	P0044	P0046	P0065	P0117	P0195	P0199	P0226	P0304
17-12-2008	Profondità prelievo	10	4	6,5	6,5	9	6	10	9	10
	Massimo effetto	-7,12	3,69	7,26	-6,94	-5,63	1,39	-16,58	5,34	9,83
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente
28-01-2009	Profondità prelievo	10	4	6,5	6,5	9	6	10	9	10
	Massimo effetto	-6,27	-5,48	-14,53	-1,07	-7,56	-16,32	5,37	-0,39	-3,04
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente

		Stazioni di monitoraggio 2009							
Campagne di monitoraggio	Risultati	P0030	P0044	P0046	P0065	P0117	P0195	P0199	P0226
09-03-2009	Profondità prelievo	10	6,5	6,5	9	6	10	9	10
	Massimo effetto %	2,39	-12,69	9,97	5,81	-12,19	-7,15	-23,48	6,34
	Livello tossicità acuta	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente	Assente

I saggi eseguiti con il sistema Microtox hanno evidenziato inibizioni tali da determinare la stima di EC50 e/o EC20. Le variazioni di bioluminescenza misurate, infatti, possono essere considerate nei limiti della variabilità "naturale" dei controlli. Nessun campione, pertanto, è da considerarsi tossico.

6.5 Indagini ROV

Campagna ROV di gennaio 2008

Il transetto **T0001**, come per le campagne di monitoraggio ante operam, è stato condotto lungo la falesia rocciosa di Punta Bianca (isola del Tino). Le condizioni incontrate rispecchiano quanto rilevato in passato: nei primi metri l'acqua è sufficientemente limpida e la visibilità buona. Si incontrano diverse alghe fotofile che ricoprono la parete verticale. Andando a maggiori profondità la visibilità si riduce, sia a causa della minore penetrazione

della luce, sia per la presenza di un intenso idrodinamismo che riporta in sospensione il sedimento più fine. Intorno ai 20 m si rileva la presenza di gorgonie alte circa 30 cm (Figura 28). Durante il percorso si notano diversi anfratti popolati da numerose specie di spugne.



Figura 28 – Transetto T0001: gorgonie presenti sul fondo

Il transetto **T0002** è stato eseguito lungo la parete rocciosa dello scoglio del Tinetto. La falesia verticale è interamente coperta da alghe fotofile (feoficee e rodoficee) (Figura 29). L'elevato idrodinamismo e la corrente presente determinano la presenza di abbondante particolato in sospensione. Lungo il percorso si incontrano diversi blocchi rocciosi. La visibilità, scendendo a maggiori profondità, si riduce a causa della notevole materia organica e sedimentaria presente in sospensione. Sul fondo roccioso si incontrano diverse specie di spugne.



Figura 29 – Transetto T0002: falesia ricoperta da alghe fotofile

Il transetto **T0003** è stato eseguito in corrispondenza della prateria di *Posidonia oceanica* lungo il canale di Portovenere (Figura 30). La zona di prateria indagata, pur di ridotte dimensioni, appare piuttosto compatta e ricopre quasi interamente il fondale. Le foglie di *Posidonia* sono ricoperte di epifiti. Nelle aree inter *matte* il fondale è coperto da alghe fotofile. La prateria si sviluppa ad una profondità media di circa 5 m .

Lungo il transetto si incontrano alcune specie di pesce (in particolare castagnole) ed echinodermi (ricci, stelle, oloturie). Inoltre si rileva la presenza del mollusco *Pinna nobilis*, specie protetta.



Figura 30 – Transetto T0003: Prateria di *Posidonia oceanica* su fondo sabbioso

Campagna ROV di ottobre 2008

Il transetto **T0001** è stato condotto lungo la falesia rocciosa di Punta Bianca (Isola del Tino). Il transetto è stato effettuato in una giornata di mare abbastanza calmo ma con presenza di onda lunga. Tali condizioni hanno determinato un intenso idrodinamismo e di conseguenza la presenza di una notevole sospensione di materiale nella colonna d'acqua. In generale comunque, la qualità dell'habitat rispecchia quanto evidenziato in passato. Nei primi metri indagati è stata rilevata la presenza di diverse alghe fotofile a copertura della parete verticale. Andando a maggiori profondità la visibilità si riduce, sia a causa della minore penetrazione della luce, sia per la presenza dell'intenso idrodinamismo che riporta in sospensione il sedimento più fine. Intorno ai 20 m si rileva la presenza di gorgonie alte circa 30 cm (Figura 31). Durante il percorso si notano diversi anfratti popolati da numerose specie di spugne.



Figura 31 – Transetto T0001: fondale con gorgonie

Il transetto **T0002** è stato eseguito lungo la parete rocciosa dello scoglio del Tinetto. La falesia verticale è interamente coperta da alghe fotofile (feoficee e rodoficee). L'elevato idrodinamismo e la corrente presente determinano la presenza di abbondante particolato in sospensione. Lungo il percorso si incontrano diversi blocchi rocciosi. La visibilità, scendendo a maggiori profondità, si riduce a causa della notevole materia organica e sedimentaria presente in sospensione. Sul fondo roccioso si incontrano diverse specie di spugne.



Figura 32 – Transetto T0002: falesia rocciosa ricoperta da alghe e spugne

Il transetto **T0003** è stato eseguito nell'area della prateria di *Posidonia oceanica* ubicata lungo il canale di Portovenere. La prateria appare piuttosto uniforme e sostanzialmente invariata rispetto a quanto rilevato durante le campagne precedenti. Le foglie di *Posidonia* sono in gran parte ricoperte di epifiti. La profondità media in cui è stato effettuato il transetto è di circa 5 m .

Nell'area si incontrano castagnole, ricci e stelle marine. In particolare è stata rilevata la presenza della specie protetta *Pinna nobilis*, riportata in Figura 33. Anche la conchiglia del mollusco risulta ricoperta di alghe ed organismi incrostanti.



Figura 33 – Transetto T0003: *Pinna nobilis*

7 DISCUSSIONE DEI RISULTATI DEL MONITORAGGIO IN CORSO D'OPERA

7.1 Bioaccumulo mitili

Dall'osservazione dei dati relativi ai campionamenti effettuati nel corso delle attività di dragaggio e bonifica non sono emerse situazioni di particolare criticità. In generale, le concentrazioni riscontrate, se paragonate ai dati rilevati durante le campagne di bianco, risultano essere ampiamente confrontabili ed, in alcuni casi, significativamente inferiori, come nel caso dell'Arsenico e dei PCB.

In dettaglio, rispetto a quanto emerso nelle campagne di bianco, si conferma la presenza dei composti organostannici, in concentrazioni medio-alte, in tutte le stazioni di campionamento indagate, con i valori più elevati riscontrati nelle campagne di novembre 2007 e gennaio 2008 (nella stazione P0176).

Dall'analisi dei risultati si è potuto verificare come, tra tutte le stazioni, la P0176, ubicata nell'area interna alla diga foranea, di fronte agli ex-impianti della Pertusola, presenti generalmente le concentrazioni più elevate, sia in termini di composti organici che di metalli, in particolare il Piombo. Si sottolinea ancora una volta come, tuttavia, tali valori risultino essere perfettamente confrontabili con i dati riscontrati nelle campagne di bianco.

7.2 Biomarkers e bioaccumulo pesci

I dati acquisiti durante le campagne di monitoraggio effettuate durante le attività di bonifica/dragaggio sono stati messi a confronto con quelli di tutte le campagne di bianco,

ad esclusione di quelle effettuate nel 2003. Queste ultime infatti non sono state prese in considerazione poiché ritenute troppo distanti, in termini temporali, dalle campagne effettuate dal 2006 al 2009.

Di seguito vengono riportati, per ciascun tipo di indagine effettuata, i commenti ai risultati ottenuti.

BIOMARKERS

Attività EROD

L'attività del sistema MFO Etossiresorufina-o-deetilasi (EROD), è un valido *Biomarker* specifico per l'esposizione a contaminanti di tipo liposolubile, come ad esempio IPA (Jiménez-Tenorio *et al.*, 2007) e composti organoclorurati (Goksøyr *et al.*, 1991) potenzialmente presenti in ambiente portuale (Regoli *et al.*, 2002).

In Figura 34 è riportato l'andamento dei valori di EROD dal dicembre 2006 al febbraio 2009. Dall'analisi dei risultati si possono evidenziare delle differenze nei valori medi tra La Spezia e Lavagna, con la prima stazione che presenta le attività più elevate (*range* 15,61-43,62 pmol/mgprot/min) rispetto alla seconda (8,02-19,56 pmol/mgprot/min). Dall'analisi statistica è stato possibile evidenziare differenze statisticamente significative tra i due siti ($p < 0,05$).

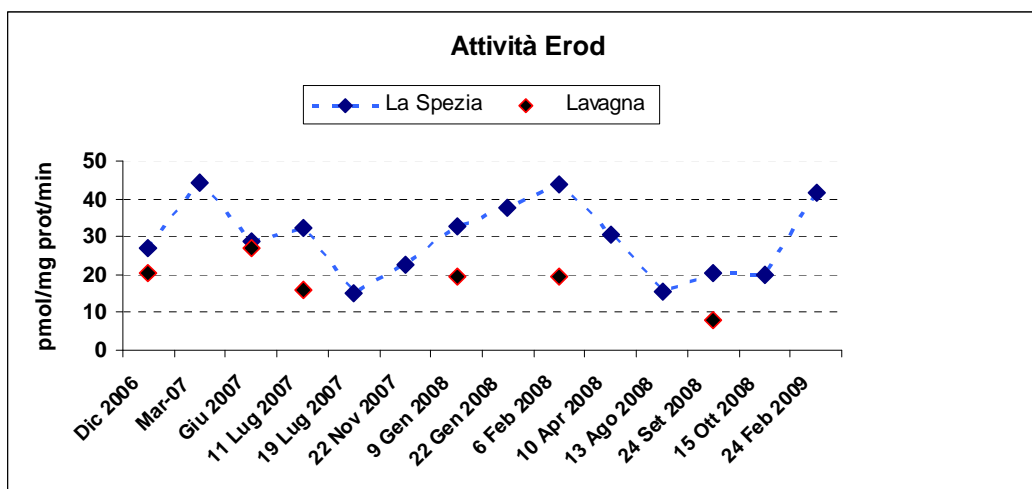


Figura 34 - Variazione temporale nei valori medi dell'attività EROD in esemplari di *D.labrax* campionati nelle stazioni di La Spezia e Lavagna.

Il confronto con i dati delle campagne di bianco non ha evidenziato particolari differenze nelle attività enzimatiche misurate; ciò permette di avvalorare l'ipotesi che non esistono significativi effetti tossicologici riferibili alle attività di dragaggio in corso, ma soltanto normali variazioni fisiologiche degli organismi. L'attività EROD, infatti, risulta normalmente indotta durante il periodo riproduttivo, in quanto il CYP1A interviene anche nella metabolizzazione di substrati endogeni, come gli ormoni sessuali. La maggiore attività EROD in primavera rispetto all'autunno risulta in accordo con quanto osservato da Stien nella baia di Cannes (Stien *et al.*, 1998) che ipotizza una corrispondenza indiretta tra temperatura dell'acqua ed attività enzimatiche. I risultati delle analisi effettuate confermano la notevole sensibilità di questo test in organismi ittici esposti a contaminanti liposolubili, quali ad esempio IPA ed OCs, ed in particolare per monitoraggi ecotossicologici in ambienti portuali.

Metaboliti IPA della bile

La misurazione dei metaboliti IPA nella bile (di tipo Naftalene, Benzo(a)pirene, Pirene, Crisene) è stata effettuata al fine di ottenere un maggior numero di informazioni sullo stato ecotossicologico dei bioindicatori studiati. In Figura 35 sono riportati i risultati relativi ai metaboliti del Naftalene, il più significativo tra quelli analizzati. I valori riscontrati risultano, nel complesso, bassi e non mostrano alcun incremento legato alle operazioni di dragaggio. In tutte le campagne di monitoraggio, ad eccezione di Ottobre 2008, si sono registrate delle differenze nei valori medi tra i campioni di La Spezia ed i campioni di Lavagna, con i primi aventi valori più elevati.

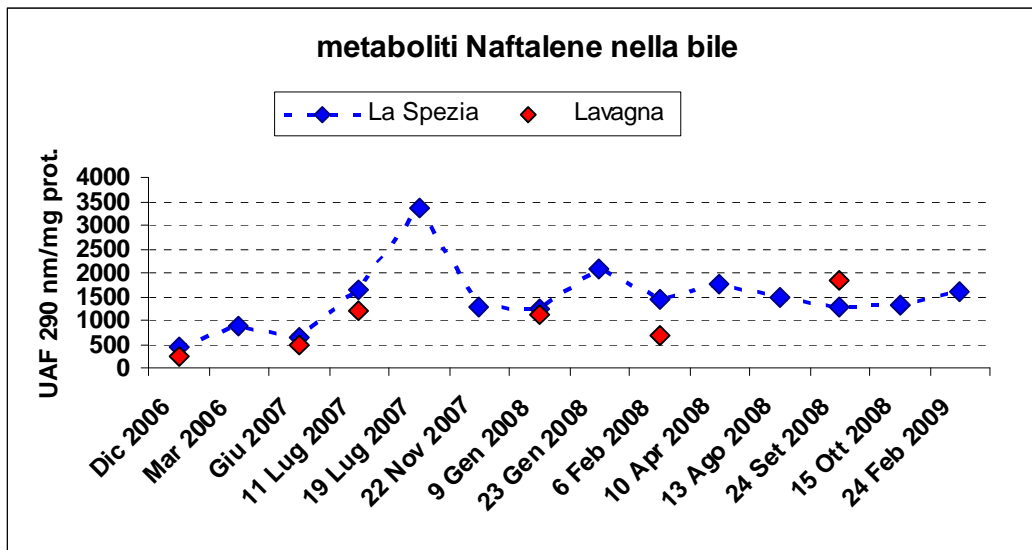


Figura 35 - Variazione temporale nei valori medi dei metaboliti del Naftalene in esemplari di *D. labrax* campionati nelle stazioni di La Spezia e Lavagna.

Questo dato, confermato anche dalla misurazione dei composti parentali, indica che gli esemplari di La Spezia sono sottoposti ad input maggiore di IPA, anche se i livelli dei metaboliti possono essere considerati bassi in tutti i gruppi. I livelli più elevati sono infatti comunque paragonabili a quelli riscontrati nelle sogliole campionate in mare aperto, sia nel versante tirrenico che adriatico.

Concentrazione di porfirine epatiche

L'induzione delle porfirine epatiche rappresenta un sensibile *Biomarker* di esposizione a composti xenobiotici liposolubili e Metalli Pesanti. Nel lavoro di Casini *et al.* (1994) è stata riscontrata una induzione delle porfirine epatiche in esemplari di *Zosterisessor ophiocephalus* campionati nelle aree portuali di Chioggia e Porto Marghera. In Figura 36 sono rappresentati i valori medi delle concentrazioni di porfirine totali epatiche misurate nelle due stazioni di campionamento.

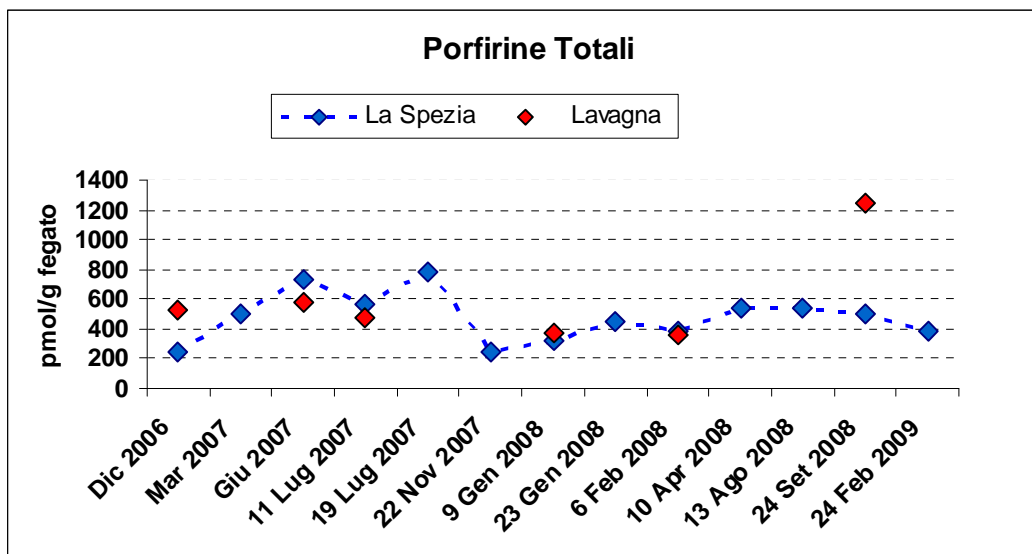


Figura 36 - Variazione temporale nei valori medi delle porfirine totali in esemplari di *D. labrax* campionati nelle stazioni di La Spezia e Lavagna.

L'analisi statistica non ha evidenziato differenze significative tra le due aree oggetto di studio; le concentrazioni medie misurate sono tra loro confrontabili, ad eccezione di quelle riscontrate nelle campagne di Dicembre 2006 e Settembre 2008, in cui risultano maggiori a Lavagna. L'accumulo di questi metaboliti non sembra essere causato da esposizione a metalli pesanti, le cui concentrazioni misurate nel fegato e nel muscolo sono basse. Come per gli altri *Biomarkers* testati, non sono state riscontrate differenze significative rispetto alle campagne precedenti l'inizio del dragaggio, il che lascia supporre come non esistano al momento effetti tossicologici marcati riferibili in toto alle attività di movimentazione del fondale in corso.

ANALISI DEI CONTAMINANTI

Idrocarburi Policiclici aromatici (IPA)

Le analisi di bioaccumulo hanno indicato come gli IPA siano i contaminanti con maggiore importanza tossicologica (Figura 37), essendo presenti, anche come cancerogeni (Figura 38), in entrambi gli impianti di prelievo, con livelli comunque confrontabili a quelli rilevati in specie ittiche di aree impattate da questi inquinanti. Le concentrazioni di IPA riscontrate nei campioni di fegato degli organismi prelevati negli impianti di La Spezia e di Lavagna mostrano un trend simile, con valori leggermente più alti per gli organismi degli impianti di La Spezia e valori massimi nelle campagne di Dicembre 2006 e Novembre 2007.

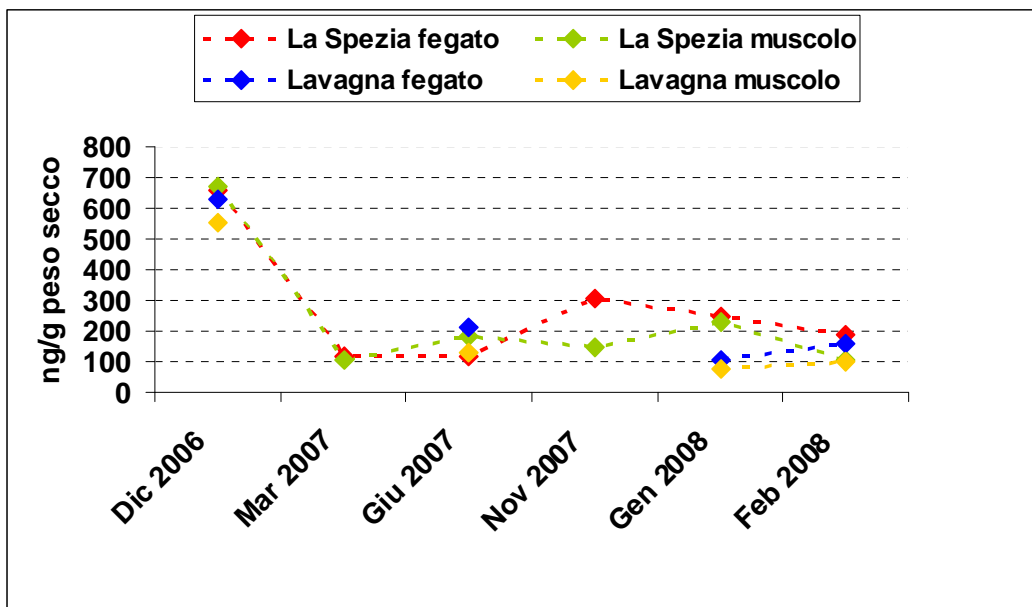


Figura 37 - Variazione temporale nei valori medi dei livelli di IPA (ng/g peso secco) in esemplari di *D. labrax* campionati nelle stazioni di La Spezia e Lavagna.

Anche le concentrazioni di IPA riscontrate nei campioni di muscolo degli organismi prelevati negli impianti di La Spezia e di Lavagna hanno un andamento simile, sempre con valori leggermente più alti per gli organismi degli impianti di La Spezia; i valori massimi si riscontrano nella campagna di Dicembre 2006. In tutte le campagne di monitoraggio le concentrazioni di IPA misurate nei campioni di fegato sono maggiori di quelle riscontrate nei campioni di muscolo. Nella campagna di monitoraggio di Dicembre 2006, la più rilevante presenza a livello muscolare, sembra invece legata ad un accumulo di quegli IPA che non erano stati precedentemente metabolizzati ed escreti. I bassi livelli di metaboliti degli IPA sembrano confermare tale ipotesi. L'inizio delle attività di dragaggio (Novembre 2007) non ha determinato un aumento delle concentrazioni di IPA nei tessuti analizzati che si mantengono costanti. Questo dato, da un lato indica la non presenza di effetti tossicologici specifici legati alle attività di movimentazione del fondale, ma dall'altro conferma l'esistenza di un background di contaminazione da idrocarburi persistente sull'area di studio ed associabile con la natura industriale del porto.

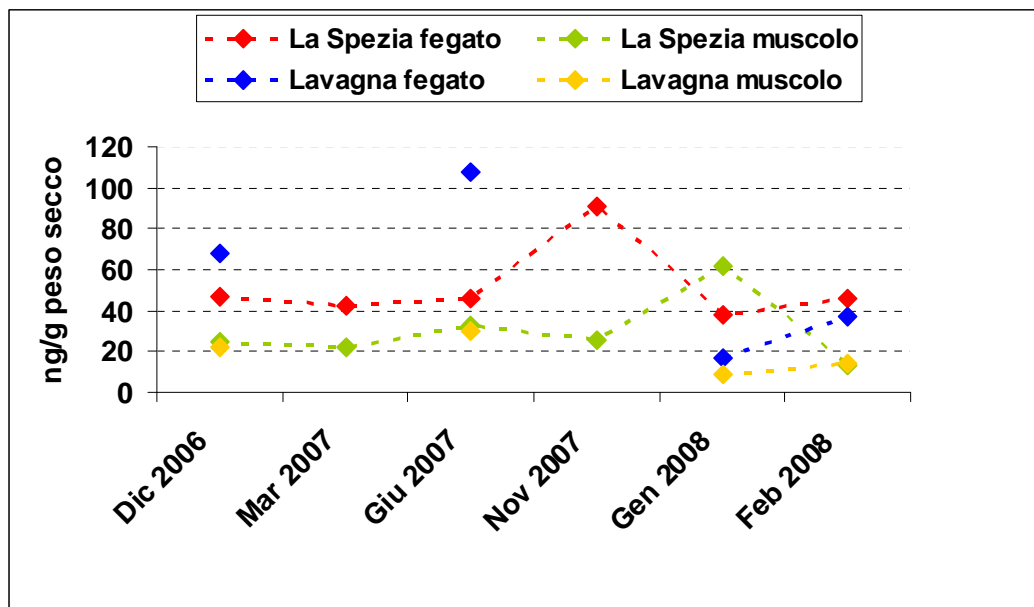


Figura 38 - Variazione temporale nei valori medi dei livelli di IPA cancerogeni (ng/g peso secco) in esemplari di *D. labrax* campionati nelle stazioni di La Spezia e Lavagna.

Metalli (Pb, Hg, Cd)

I livelli di Metalli Pesanti rilevati nei tessuti analizzati (Figura 39, Figura 40, Figura 41) non sono particolarmente elevati. Considerando il tenore massimo consentito nel muscolo di spigole secondo quanto riportato nel Regolamento CE 1881/2006 che prevede per il Piombo 0.3 mg/kg p.u., per il Mercurio 1 mg/kg p.u. e per il Cadmio 0.05 mg/kg p.u., risulta evidente che tutti i dati riscontrati (espressi come peso secco) risultano ampiamente al di sotto dei limiti.

L'esame di individui relativamente giovani (max 1 anno di età) non ha consentito di evidenziare fenomeni marcati di bioaccumulo di questi inquinanti, la cui presenza può essere però diagnosticata con specifiche risposte di *Biomarkers*. I valori anomali di Cd nel fegato a Giugno 2007 non sono tali da destare preoccupazione. Unico dato anomalo risulta essere legato alla presenza di Hg, in quantità discretamente maggiore rispetto alle precedenti campagne, nel muscolo degli organismi prelevati a Lavagna nel Febbraio 2008. Come osservato per tutti i parametri misurati, i dati in nostro possesso non sembrano evidenziare effetti tossicologici specifici legati alle attività di dragaggio.

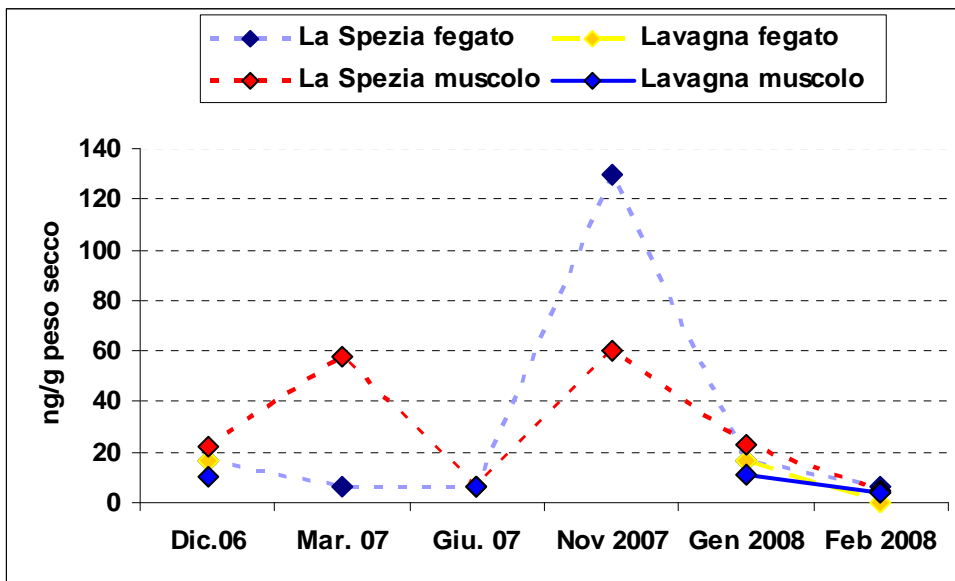


Figura 39 - Livelli di Pb (ng/g peso secco) in fegato e muscolo di D. labrax campionate a La Spezia e Lavagna nel corso delle campagne di monitoraggio.

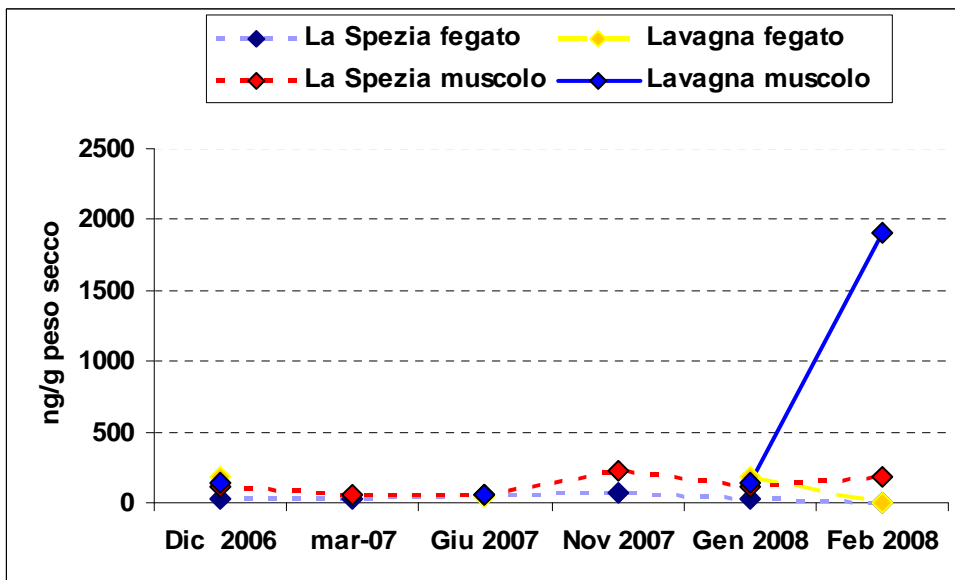


Figura 40 - Livelli di Hg (ng/g peso secco) in fegato e muscolo di D. labrax campionate a La Spezia e Lavagna nel corso delle campagne di monitoraggio.

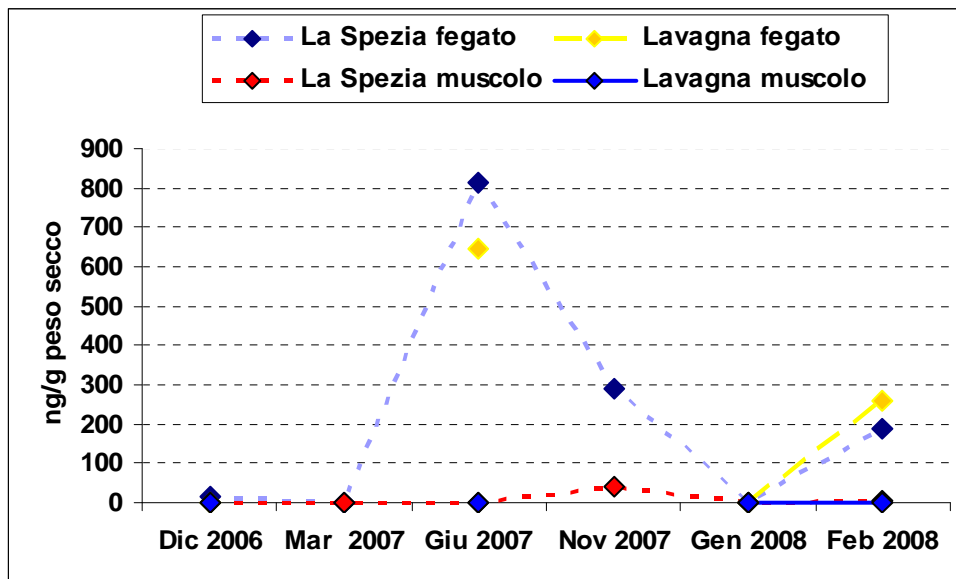


Figura 41 - Livelli di Cd (ng/g peso secco) in fegato e muscolo di *D. labrax* campionate a La Spezia e Lavagna nel corso delle campagne di monitoraggio.

Il bioindicatore utilizzato (*D. labrax*) ha mostrato ottima applicabilità in campo ambientale per il monitoraggio ecotossicologico di aree portuali. Questa specie è fortemente presente nelle aree costiere dove è facilmente reperibile da impianti di itticoltura.

La batteria di Biomarkers utilizzata ha evidenziato una maggiore esposizione a contaminanti liposolubili, principalmente IPA, degli esemplari di La Spezia rispetto a quelli di Lavagna, testimoniata sia dalla induzione della attività EROD che dai metaboliti IPA nella bile.

I risultati ottenuti non hanno evidenziato particolari effetti tossicologici riferibili alle attività di dragaggio in corso; infatti tutti i Biomarkers testati non differiscono significativamente da quanto evidenziato durante le campagne ante operam.

Le analisi dei residui hanno indicato come gli IPA siano i contaminanti con maggiore importanza tossicologica, essendo presenti, nelle due stazioni, con livelli di concentrazione significativi, anche come cancerogeni. I valori riscontrati risultano comunque confrontabili con quelli rilevati in specie ittiche di aree fortemente impattate dagli stessi inquinanti.

7.3 Saggi ecotossicologici sulla colonna d'acqua

Le analisi ecotossicologiche effettuate con due specie di organismi (batteri e microalghe) su campioni di colonna d'acqua prelevata dalle aree di dragaggio, non hanno evidenziato il manifestarsi di effetti tossici di rilievo. Nel caso specifico del saggio algale, in alcuni casi sono stati rilevati effetti biostimolanti sulla crescita dell'alga *D. tertiolecta*, ma l'entità di tali effetti, soprattutto quando collegabili a fenomeni stagionali, è ambientalmente trascurabile.

7.4 Indagini Rov

Le campagne ROV effettuate durante le attività di dragaggio lungo i tre transetti individuati come area di studio, hanno messo in evidenza come, nel corso del tempo ed in concomitanza con le attività di escavo, la qualità degli habitat e delle specie sia rimasta sostanzialmente invariata.

In particolare, i due transetti effettuati lungo le falesie rocciose delle Isole del Tino e del Tinetto (rispettivamente T0001 e T0002), sono caratterizzati da specie algali fotofile che popolano il substrato nei primi metri e che, scendendo in profondità, vengono sostituite da specie a carattere sciafilo (spugne). Sia le alghe, che le spugne monitorate hanno mantenuto invariato il loro aspetto. Inoltre, le colonie sparse di gorgonie che già si presentavano ricoperte da residui di varia natura (organica ed inorganica), non hanno evidenziato alcun effetto dovuto ad elementi di disturbo. Le due aree sono sempre state monitorate in condizioni di elevato idrodinamismo che determina la presenza in sospensione sia di sedimenti fini che di materiale di origine organica.

Il transetto T0003 è stato effettuato lungo il canale di Portovenere, in corrispondenza della piccola prateria di *Posidonia oceanica*. Anche in questo caso non è stata messa in evidenza alcuna variazione nelle condizioni ambientali monitorate. La prateria, di per sé di ridotte dimensioni, è rimasta invariata, con aree a totale ricoprimento, intervallate da aree a fondale sabbioso e/o blocchi rocciosi ricoperti da alghe fotofile. In quasi tutte le campagne è stato possibile rilevare la presenza di echinodermi (ricci, stelle, oloturie), nonché del mollusco *Pinna nobilis*, specie oggetto di tutela.

In conclusione, si può affermare come le attività di escavo non abbiano avuto alcun effetto sulle biocenosi presenti nelle aree esterne alla rada della Spezia che pertanto, nel corso delle diverse campagne di monitoraggio, sono rimaste inalterate a testimonianza di un'invariata condizione ambientale.

8 BIBLIOGRAFIA

- Al-Saleh I., Al-Doush I., 2002. Gas chromatography-mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in five species of fish from three sites in the Arabian Gulf. *Int. J. Environ. Health Res.* 12(2): 193-200.
- APAT-ICRAM, 2007. "Manuale per la movimentazione di sedimenti marini"
- Ariese F., Kok S.J., Verkaik M., Gooijer C., Velthorst N.H., Hofstraat J.W., 1993. Synchronous fluorescence spectrophotometry of fish bile: a rapid screening method for the biomonitoring of IPA exposure. *Aq. Toxicol.* 26: 273-286.
- ARPAT, 1998. Metodologia di saggio algale per il controllo dei corpi idrici e delle acque di scarico. ARPAT- CEDIF, *Serie Ricerche e Formazione, Quaderno n.8*, Firenze, 191 pp.
- ARPAT (Draft), 2003. Prova di tossicità con *Dunaliella tertiolecta*, Metodo in fase di revisione a cura della Commissione UNICHIM "Qualità dell'Acqua", sottogruppo "Acque salate/salmastre e sedimenti" del GdL "metodi biologici", 10 pp.
- Binato, G., Biancotto, G., Piro, R., Angeletti, R., 1998. Atomic adsorption spectrometric screening and gas chromatographic-mass spectrometric determination of organotin compounds in marine mussels: an application in samples from the Venetian Lagoon. *Fresenius J Anal Chem* 361: 333-337.
- Bulletin EU 10-2003, Environment (6/22).
- Cajaraville M.P., Bebianno M.J., Blasco J., Porte C., Sarasquete C., Viarengo A., 2000. The use of biomarkers to assess the impact of pollution in coastal environments of the Iberian peninsula: a practical approach. *Sci. Tot. Environ.* 247(2-3): 295-311.
- Camus L., Aas E., Borseth J.F., 1998. Ethoxyresorufin-O-deethylase activity and fixed wavelength fluorescence detection of IPA metabolites in bile turbot (*Scophthalmus maximus* L.) exposed to a dispersed topped crude oil in a continuous flow system. *Mar. Environ. Res.* 46 (1-5): 29-32.
- Conover W.J., 1980. Practical Non Parametric Statistics, 2d ed., Wiley, New York.
- Countryman P.I., Heddle J.A., 1976. The production of micronuclei from chromosome aberrations in irradiated cultures of human lymphocytes. *Mut. Res.* 41: 321-33.
- Dunnett C.W., 1955. A Multiple Comparisons Procedure for Comparing Several Treatments with a Control. *Journal of the American Statistical Association* 50: 1096-1121.
- Ellmann G.L., Courtney K.D., Andreas V., Featherston R.M., 1961. A new rapid colorimetric determination of cholinesterase activity. *Biochem. Pharmacol.* 7: 88-95.
- Environment Canada, 1992. Biological test method: growth inhibition test using the freshwater alga *Selenastrum capricornutum*, Environmental Protection Conservation and Protection Environment Canada. *Report EPS 1/RM/25*: 64 pp.
- Eufemia N.A., Collier T.K., Stein J.E., Watson D.E., Di Giulio R.T., 1997. Biochemical responses to sediment-associated contaminants brown bullhead (*Ameriurus nebulosus*) from the niagara river ecosystem. *Ecotoxicology* 6(1): 13-34.
- Fowler J., Cohen L., 1993. Statistica per ornitologi e naturalisti. *Ed, Muzzio*: 240 pp.

- Goksoyr A., 1991. A semi quantitative cytochrome p-450 1A1 ELISA: a simple method for studying the monooxygenase induction response in environmental monitoring and ecotoxicological testing of fish. *Sci. Tot. Environ.* 101: 255-262.
- Grandchamp B., Deybach J.C., Grelier M., Deverneuil H., Nordmann Y., 1980. Studies of porphyrin synthesis in fibroblasts of patients with congenital erythropoietic porphyria and one patient with homozygous coproporphyrin. *Biochem. Biophys. Acta.* 629: 77-586.
- Griest W.H., Caton J.E., 1983. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons for qualitative analysis. *Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons.* Bjørseth, A. (Ed.): 95-148.
- Hand D.J., Taylor C.C., 2002. Multivariate Analysis of Variance and Repeated Measures. *Chapman and Hall.*
- Hall J.A., Golding L.A., 1998. Standard methods for whole effluent toxicity testing: development and application. *Report no, MFE80205, NIWA report for the Ministry for the Environment, Wellington, New Zealand.*
- Houlobek I., Paasivirta J., Maatela P., Lahtiperä M., Holoubková I., Korínek P., Boháček Z., Časlavský J., 1990. Comparison of extraction methods for polycyclic aromatic hydrocarbon determination in sediments. *Toxicol. Environ. Chem.* 25: 137-154.
- Imber B.E., Spence B., Chan Z., Van Aggelen G., 1995. Temporal variation in hepatic mixed-function oxidase (MFO) induction in rainbow trout exposed to industrial effluent. *Mar. Poll. Bull.* 30(8): 558-562.
- ISO, 2006. Water quality – Marine algal growth inhibition test with *Skeletonema costatum* and *Phaeodactylum tricornutum*. *Reference number: ISO10253: 1995 (E).* 8 pp.
- Klecka W.L., 1980. Discriminant Analysis, Series: Quantitative Applications in the Social Sciences. *Sage University Paper.*
- Kurelec B., Britvic S., Rijavec M., Mueller W.E.G., Zahn R.K., 1977. Benzo(a)pyrene monooxygenase induction in marine fish-molecular response to oil pollution. *Mar. Biol.* 44: 211-216.
- Lagadic L., Caquet T., Amiard J.C., Ramade F., 2000. Use of biomarkers for environmental quality assessment. *A.A. Balkema, Rotterdam.*
- Leadly T.A., Arcand-Hoy L.D., Haffner G.D., Metcalfe C.D., 1999. Fluorescent aromatic hydrocarbons in bile as a biomarker of exposure of brown bullheads (*Ameiurus nebulosus*) to contaminated sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 18(4): 750-755.
- Lindman H.R., 1991. Analysis of Variance in Experimental Design. *Springer-Verlag, Newyork.*
- Lubet R.A., Nims R.W., Mayer R.T., Cameron J.W., Schechtman L.M., 1985. Measurement of cytochrome P450 dependent dealkylation of alkoxyphenoxazones in hepatic S9s and hepatocyte homogenates: effects of dicumarol. *Mut. Res.* 142: 127-131.
- Machala M., Petrivalsky M., Nezveda K., Ulrich R., Dusek L., Piacka V., Svobodova Z., 1997. Responses of carp hepatopancreatic 7-ethoxyresorufin-O-deethylase and glutathione-dependent enzymes to organic pollutants – a field study. *Environ. Toxicol. Chem.* 16(7): 1410-1416.

- Marsili L., Fossi M.C., Casini S., Savelli C., Jimenez B., Junin M., Castello H., 1997. Fingerprint of polycyclic aromatic hydrocarbons in two populations of southern sea lions (*Otaria flavescens*). *Chemosphere* 34(4): 759-770.
- McCarthy J.F., Shugarth L.R., 1990. Biomarkers of environmental contamination. *Lewis Publisher, Boca Raton*.
- McGarigal K., Cushman S., Stafford S., 2000. Multivariate Statistics for Wildlife and Ecology Research. Springer-Verlag, New York.
- Morabito, R., Chiavarini S., Cremisini C., 1995. Speciation of organotin compounds in environmental samples by GC-MS. In: *Quevauviller, P., Maier, E.A., Griepink, B. (Eds.), Quality Assurance for Environmental Analysis, cap. 17*, Elsevier, Amsterdam: 435-464.
- Morabito R., 2001. Metodo per la determinazione di composti organostannici in sedimenti e matrici biologiche tramite GC-MS e GC-FPD. In: *Cicero A.M., Di Girolamo I. (Eds.)*
- ICRAM. Metodologie analitiche di riferimento del programma di monitoraggio per il controllo dell'ambiente marino costiero (triennio 2001-2003). *Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio. Appendice I*.
- Peakall D.B., 1997. Biomarkers: a pragmatic basis for remediation of severe pollution in eastern europe. *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht*.
- Peakall D.B., 1993. Biomarkers. Research and application in the assessment of environmental health. *NATO Advances Science Institutes Series, vol II 68*.
- Sharma S., 1996. Applied Multivariate Techniques. *John Wiley & Sons. Inc.*
- Stentiford G.D., Longshaw M., Lyons B.P., Jones G., Green M., Feist S.W., 2003. Histopathological biomarkers in estuarine fish species for the assessment of biological effects of contaminants. *Mar. Environ. Res.* 55(2): 137-159.
- Stoeppler M., Backhaus F., 1978. Pretreatment studied with biological and environmental materials I. System of pressurized multisample decomposition. *Fresenius J. Anal. Chem.* 292: 116-200.
- Weber D.C., Skillings J.H., 2000. A first Course in the Design of Experiments, a linear Models Approach. *CRC Press, New York*.