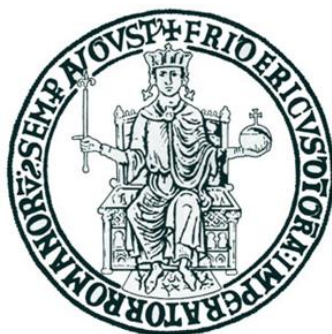


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
“FEDERICO II”



FACOLTÀ DI MEDICINA E CHIRURGIA
DIPARTIMENTO DI SANITÀ PUBBLICA

DOTTORATO DI RICERCA IN SANITÀ PUBBLICA E MEDICINA PREVENTIVA
XXXIV CICLO

TESI DI DOTTORATO

VALUTAZIONE DELL' IMPATTO AMBIENTALE DEL FIUME
VOLTURNO NEL MAR MEDITERRANEO DA POLICLOROBIFENILI E
PESTICIDI ORGANOCLORURATI

Relatore:
Prof. Paolo Montuori

Candidata:
Dott.ssa Elvira De Rosa

ANNO ACCADEMICO 2020/2021

*A Marco e Valerio,
i grandi amori della mia vita*

INDICE	3
CAPITOLO 1	4
INTRODUZIONE	4
1.1 <i>La rete idrografica del Fiume Volturno</i>	4
1.2 <i>Attività produttive del Bacino del Fiume Volturno</i>	7
1.3 <i>L'inquinamento del Fiume Volturno</i>	10
1.4 <i>Policlorobifenili (PCBs) e Pesticidi organoclorurati (OCPs): caratteristiche generali</i>	11
CAPITOLO 2	18
OBIETTIVI	
2.1 <i>Obiettivi Generali</i>	18
2.2 <i>Obiettivi Specifici</i>	18
CAPITOLO 3	20
MATERIALI E METODI	
3.1 <i>Punti di campionamento e raccolta di campioni</i>	20
3.2 <i>Estrazione ed analisi</i>	21
3.2.1 <i>Fase del Particolato sospeso</i>	21
3.2.2 <i>Fase disciolta</i>	22
3.2.3 <i>Sedimenti</i>	22
3.3 <i>Determinazione analitica di PCBs e OCPs</i>	22
3.3.1 <i>Controllo di qualità</i>	23
3.4 <i>Analisi statistica e calcolo degli inquinanti immessi</i>	24
3.5 <i>Calcolo della tossicità equivalente (TEQ) dei PCBs Diossina-simile</i>	25
CAPITOLO 4	26
RISULTATI E DISCUSSIONE	
4.1 <i>PCBs nella fase disciolta, nel particolato sospeso e nei sedimenti</i>	26
4.2 <i>OCPs nella fase disciolta, nel particolato sospeso e nei sedimenti</i>	30
4.3 <i>Variazione spaziale e stagionale di PCBs e OCPs</i>	36
4.4 <i>Analisi qualitativa dell'origine dei PCBs</i>	38
4.5 <i>TEQ PCB Diossina-simile</i>	40
4.6 <i>Valutazione del Rischio</i>	41
CONCLUSIONI	44
BIBLIOGRAFIA	45

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

1.1 La rete idrografica del Fiume Volturno

Il fiume Volturno rappresenta il principale corso d'acqua dell'Italia meridionale per la sua lunghezza e il suo abbondante flusso d'acqua; a livello nazionale è il sesto per estensione del bacino (5.550 km²) e dodicesimo per lunghezza (175 km²) (Figura 1).

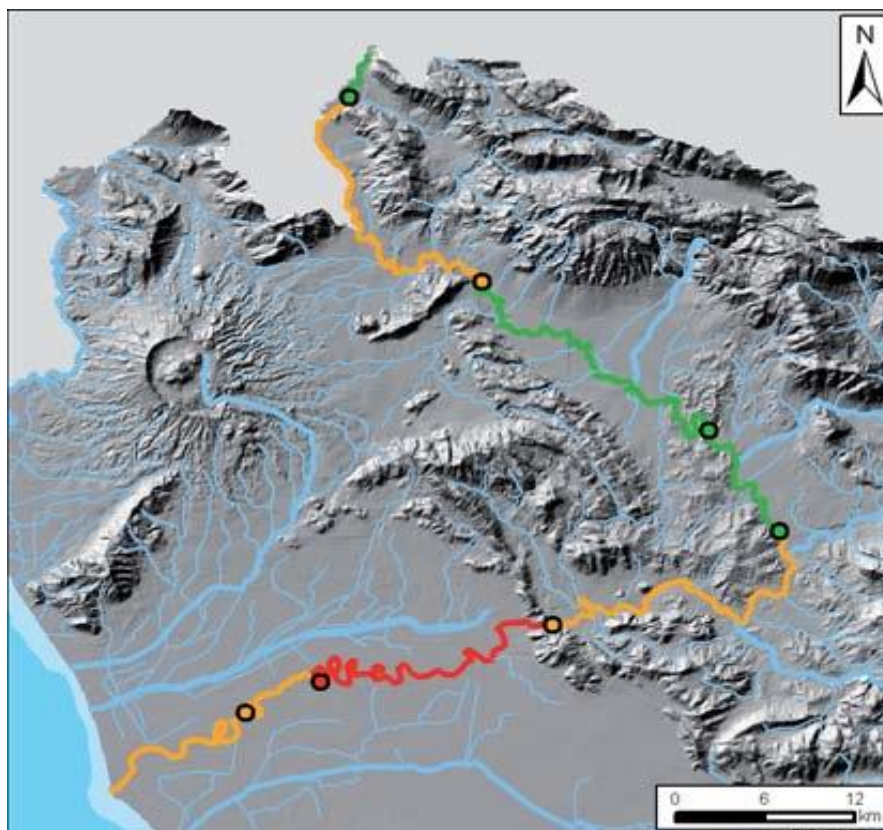


Figura 1. Rete idrografica del Fiume Volturno - Fonte: www.arpacampania.it.

Nasce sull'Appennino Abruzzese nei pressi di Alfedena e scorre verso sud-est fino all'incrocio con il fiume Calore nei pressi di Caiazzo. Si dirige poi a sud-ovest, oltre Capua, per entrare nel Mar Tirreno (Mar Mediterraneo Centrale) a Castel Volturno, a nord-ovest di Napoli. Il Bacino del Volturno si sviluppa su un'area ricadente principalmente nelle Regioni Campania (235 Comuni) e Molise (46 Comuni) ed in minima parte nelle Regioni Abruzzo (2

Comuni), Puglia (3 Comuni), Lazio (5 Comuni), e comprende 292 comuni suddivisi tra 9 Province (Tabella 1) [1].

Regioni	Superficie ricadente nel bacino [kmq]	Territorio del bacino coperto (%)	Province ricadenti nel bacino	Comuni ricadenti nel bacino
Abruzzo	1.233	10,794	1	108
Campania	5.583	13,595	4	458
Lazio	3.692	17,227	3	238
Molise	959	4,438	2	136
Puglia	17	19,375	1	64
			-	-
TOTALE	11.484	65,429	11	450

Tabella 1. Quadro sinottico delle caratteristiche del bacino del Volturno.

Il fiume Volturno trae origine da più sorgenti disposte a ventaglio alle pendici di Monte Azzone sulla Piana di Rocchetta (IS). Dopo un percorso iniziale meandriforme, il Volturno si unisce al torrente Rio, e in seguito all’apporto di questo tributario a carattere torrentizio, s’insinua nella stretta gola della cartiera di San Vincenzo. In questa fase torrentizia, il fiume scorre ad alveo unico tra macigni calcarei e lastre di travertino staccatesi dai banchi di Castel San Vincenzo e Rocchetta, alternando raschi a vasche di calma, e dopo la stretta di Colli al Volturno, riceve il Rio Chiaro.

E’ questo il punto in cui il fiume Volturno cambia radicalmente fisionomia aprendosi in Valle Porcina, dove la divagazione naturale del corso d’acqua è associata, specie nel corso inferiore della valle, ad un’estesa area boscata igrofila retrostante lo sbarramento sul Volturno del Consorzio di Bonifica della Piana di Venafro (Ripaspaccata).

Presso la porzione meridionale di Valle Porcina tra Colli al Volturno e Fornelli e Macchia d’Isernia affluiscono a raggiera il Cavaliere ed il Mandra; il primo raccoglie le acque del Sordo e del Carpino e incide nel suo ultimo tratto, presso Macchia d’Isernia. Infine, seguendo l’ultimo tratto nel Molise, il Volturno, dopo aver ricevuto i primi contributi idrici del Matese (Rava delle Copelle e Sava) ed attraversando i depositi alluvionali della Piana di

Venafro, ripiega il suo corso parallelamente alla catena appenninica (Matese), in evidente contrasto con gli altri corsi d'acqua a foce tirrenica. Il bacino del Volturno risulta costituito dall'insieme di due grandi sub- bacini: il primo è quello relativo all'asta principale del Volturno che ha una lunghezza di 175 Km, il secondo invece è quello del fiume Calore lungo ben 132 Km. Gli affluenti minori del Volturno e del Calore, se si escludono in Sabato e il Tammaro che, per lunghezza, estensione di bacino e portate smaltite, devono intendersi come altrettante aste principali, possono spesso considerarsi corsi d'acqua a carattere torrentizio con accentuate magre estive e piene invernali in alcuni tratti. Essi costituiscono nell'insieme una rete drenante particolarmente fitta, che, in continua evoluzione, offre un importante contributo nell'alimentazione, anche se, talora, soltanto stagionale.

In tutto il bacino del Volturno i terreni collinari e montani prevalgono nettamente su quelli pianeggianti, nei quali, peraltro, si sviluppa un'intensa attività agricola, industriale e commerciale. Il bacino comprende al suo interno aree nettamente distinte in relazione alla morfologia ed alla geologia [1].

Sono distinguibili tre zone [1]:

- Zone pianeggianti, caratterizzate da terreni alluvionali e depositi vulcanici piroclastici, intorno a Venafro e più a Sud fino alla confluenza con il Calore, lungo il fiume Ufita alla confluenza con il torrente Fiumarella, nella piana di Benevento e dalla confluenza con il Calore a mare. Le quote sono comprese tra i 100 e 50 m s.l.m. e le pendenze risultano inferiori al 10%.

- Zone collinari caratterizzate da una morfologia più articolata condizionata fortemente dai litotipi fliscioidi quali argille ed arenarie. In particolare le aree a maggiore componente argillosa sono presenti sopra la piana di Isernia, nella parte nord occidentale del bacino, lungo la valle del Fiume Tammaro, del fiume Ufita e nell'alta Valle del fiume Calore. Le quote sono comprese tra i 600 e 400 m s.l.m.; le pendenze sono inferiori al 20%. Le zone dove si rinvenivano litotipi a prevalenza arenacea sono molto estese e diffuse nel bacino, sopra Isernia, nel sottobacino del Tammaro, Ufita e Calore. Le quote sono comprese generalmente fra i 400 e 600 m s.l.m.; le pendenze sono fra i 20% e 40%.

- Zone montuose costituite da complessi carbonatici. Sono presenti nel Molise, ai confini del bacino (Le Mainarde e Monte Caiello), nella zona centrale (zona Matese, Taburno e Camposauro) nelle zone orientali (Sannio) ed infine nell'area del Monte Terminio e Cervialto. La quota di queste aree è tra gli 800 e 1000 m s.l.m. mentre le pendenze sono oltre il 40%.

L'asta del fiume si sviluppa quindi da monte a valle passando dalle zone a naturalità elevata, che caratterizzano il primo tratto con la presenza di boschi e foreste e con una consistente vegetazione riparia arborea, alle zone collinari utilizzate a prati pascolo e poi, via via, a suolo destinato ad un uso agricolo sempre più intensivo che, estendendosi fino ai margini dell'alveo, riduce progressivamente la fascia di vegetazione riparia, sostituita talvolta da opere di artificializzazione.

Il fiume Volturno è rapido e profondo, ma torbido; la sua portata media è di 82,70 metri cubi al secondo, anche se col tempo essa è andata via via riducendosi, a partire dagli anni del dopoguerra, per mezzo di canali sotterranei gran parte delle acque vengono utilizzate, infatti, per la creazione di energia elettrica, ma nonostante ciò ritrova la sua grandezza in prossimità di Ponte Rosso nel territorio di Colli a Volturno. Le piene non sono tanto frequenti, ma talvolta pericolose, quando i venti di scirocco sciolgono le nevi dell'alto bacino, impedendo il deflusso delle acque al mare.

Il fiume attraversa i territori delle province di Campobasso, Benevento e Caserta. In provincia di Campobasso riceve a sinistra: rio Colle Alto, torrente Lorda, torrente il Rio, rio San Vito, fiume Sava di Gallo, fiume Cavaliere, torrente Vandra; a destra: rio Acquoso, rio Chiaro, torrente La Rava, torrente Rava di Pozzilli, rio di Rocchetta. Dal punto di vista paesaggistico, è un fiume che presenta senza dubbio diversi aspetti, diversi panorami, dalla sorgente alla foce si susseguono incantevoli scenari. Alcune zone del Basso Volturno fanno ancora oggi da habitat a specie vegetali ed animali di particolare pregio.

1.2 Attività produttive del Bacino del fiume Volturno

Il fiume Volturno ha una grande importanza storica. L'imperatore Augusto fece costruire un acquedotto che trasportava l'acqua dalle sorgenti fino alla città di Venafrò. Tracce di questo acquedotto sono visibili ancora oggi nel territorio di Rocchetta al Volturno e presso la confluenza del torrente Rio Chiaro nel comune di Colli a Volturno. All'inizio del secolo le acque del fiume furono usate per alimentare le industrie del napoletano [8]. Il Volturno è il principale fiume e il più sfruttato per l'energia elettrica dell'Italia Meridionale. Le prime centrali sono sorte a Capo Volturno e lungo le falde del Matese a Prata Sannita e a Piedimonte d'Alife.

Nel dopoguerra si è provveduto non solo alla ricostruzione di queste centrali e di quelle sul Calore (S. Mango), distrutte durante la guerra, ma anche all'impianto di una centrale

sotterranea a Colli al Volturno e allo sfruttamento dei salti tra il Volturno (Venafro) e il Garigliano (Rocca d'Evandro) e tra il Rio Torto, affluente del Sangro, e il Volturno (Capovolturo).

La bonifica del basso Volturno fu iniziata già sotto i Borboni con la sistemazione dei corsi dei Regi Lagni e dell'Agnena, è stata portata avanti dall'O.N.C. dopo la prima guerra mondiale, tra il Monte di Cuma e il lago di Patria, ma solo nell'ultimo dopoguerra è stata portata avanti in modo organico da un Consorzio, il quale sta provvedendo alla costruzione di case rurali e alla trasformazione agraria e fondiaria. Ad oggi vi sono praticati una redditizia agricoltura intensiva (frutticoltura, orticoltura, tabacco, viticoltura) e l'allevamento di bovini e bufali. Caserta, Capua, Maddaloni e Mariglianese ne sono i centri maggiori [2].

In effetti, prescindendo dalla presenza della pregiata fauna ittica presente, trote, cavedani, questo eccezionale tratto fluviale, ricchissimo di vegetazione lacustre oltre a costituire rifugio stagionale di quasi tutte le specie di selvaggina di passo, vanta una ricca avifauna stanziale, fra cui il “merlo acquaiolo”, dai più ritenuto quasi estinto in Europa e la “lontra”. Né minore rilevanza può essere attribuita all'influenza di tale tratto sulle condizioni climatiche, atteso che nella zona sono presenti alcune essenze arboree e vegetali strettamente legate alle stesse come ad esempio il “leccio”, il “corbezzolo”, “l'agrifoglio”, “il tasso”, “la valeriana” e pregiate varietà fungine come il tartufo e il porcino. Parimenti influenzate dalle attuali condizioni climatiche risultano essere le colture agricole della vallata alle quali questo tratto del fiume sa ancora offrire, con le sue acque a temperatura quasi costante durante tutte le stagioni, le condizioni vegetative ideali [3].

Da un'attenta analisi fatta dall'ASTRAmbiente di Caserta, sin dal lontano anno 2010, risultava e tuttora persiste, il pessimo stato del fiume Volturno da cui si evince che la situazione di inquinamento e di sistemazione idraulica è abbastanza differenziata da zona a zona. All'ingresso del fiume Volturno nella Regione Campania a Capriati, esso scorre con modesta portata ed accentuate pendenze ed in luoghi scarsamente industrializzati e lontani dal centro abitato. In tale comune non sono stati individuati scarichi provenienti da insediamenti civili direttamente nel fiume. Proseguendo oltre il fiume scorre nel comune di Vairano Patenora in piena campagna lontano da strade di notevole comunicazione, immerso nel verde e circondato lungo le sponde in tutto questo tratto da estesi pioppeti.

Successivamente lo scorrere del fiume procede a zigzag per un breve tratto nel comune di Raviscanina dove non si notano opere particolari, entrando nel comune di S. Angelo d'Alife. Qui ci sono una di seguito all'altra nelle vicinanze del fiume delle aziende di allevamento di bufale, zone umide ed acquitrinose ideali per tali insediamenti.

Nei comuni di Vairano Patenora, Ailano, Raviscanina e S. Angelo d'Alife non vi sono scarichi fognari. Proseguendo oltre nel comune di Alife il fiume si avvicina al primo vero e grande centro abitato e si incomincia a notare già la vicinanza dell'abitato al fiume attraverso l'aumento delle quantità di rifiuti accumulati lungo le sponde.

Proseguendo oltre il fiume scorre nel comune di Vairano Patenora in piena campagna lontano da strade di notevole comunicazione, immerso nel verde e circondato lungo le sponde in tutto questo tratto da estesi pioppeti. Successivamente lo scorrere del fiume procede a zigzag per un breve tratto nel comune di Raviscanina dove non si notano opere particolari, entrando nel comune di S. Angelo d'Alife. Qui ci sono una di seguito all'altra nelle vicinanze del fiume delle aziende di allevamento di bufale, zone umide ed acquitrinose ideali per tali insediamenti.

Nei comuni di Vairano Patenora, Ailano, Raviscanina e S. Angelo d'Alife non vi sono scarichi fognari. Proseguendo oltre nel comune di Alife il fiume si avvicina al primo vero e grande centro abitato e si incomincia a notare già la vicinanza dell'abitato al fiume attraverso l'aumento delle quantità di rifiuti accumulati lungo le sponde. C'è da notare anche la infelice presenza nei pressi della località ponte Margherita (fiume Volturno) dei R.S.U. del comune di Alife. Nel comune di Ruviano incominciano a notarsi le prime cave di estrazione di sabbia dal fiume. Proprio in corrispondenza del ponte per Amorosi c'è un'azienda che ha ricavato un'insenatura che devia le acque del fiume in modo di diminuire l'altezza dell'acqua e procedere allo sconsiderato prelievo di sabbia e ciottoli rendendo impossibile il naturale paesaggio alberato delle sponde del fiume. Oltre il fiume procede con ampi risvolti entrando nel territorio di Squille, Castel Campagnano, Limatola. In questo tratto l'acqua a prima vista è molto torbida, e tale rimane sino alla foce, aumentando in concomitanze anche l'influenza di interventi umani sul fiume, i centri abitati di grandi dimensioni, le industrie a ridosso del fiume. Proseguendo il corso del fiume ci troviamo nel territorio di Piana di Monte Verna dove ha sede l'importante centro Crai di ricerca sull'alimentazione, proprio a ridosso dell'industria Fagianeria della ex Cirio di produzione e trasformazione del latte e prodotti caseari. L'azienda è situata nelle vicinanze del fiume, a poche centinaia di metri, è dotata di un impianto di trattamento delle acque di lavorazione provenienti dalle trasformazioni industriali che poi immette nel fiume Volturno.

Continuando il cammino, a Capua centro in corrispondenza delle mura sono ben visibili scarichi fognari che vanno direttamente nel fiume provenienti dalle abitazioni a ridosso delle mura del corso d'acqua. Dai centri edificati che si trovano a ridosso del fiume Volturno se non sulle sue sponde Capua, S. Maria La Fossa, Brezza, Grazzanise, Cancellò Arnese, Castel Volturno, gli scarichi fognari ed industriali sono tutti riversati nel fiume o in vicinanze del

fiume. Nell'ultimo tratto, il fiume si presenta come una fogna a cielo aperto, con alta proliferazione di alghe sulle sponde come se vi fosse in corso un fenomeno di eutrofizzazione [4].

1.3 L'inquinamento del Fiume Volturno

L'inquinamento di questo corso d'acqua ha una "evoluzione" molto complessa: il suo iniziale carattere torrenziale gli permette di avere acque limpide, qui i livelli di inquinamento sono molto contenuti e la presenza di vegetazione ai bordi del fiume e di fauna acquatica è consistente, ma già nella valle del medio Volturno iniziano a manifestarsi forme di inquinamento, fino a Capua, dove il fiume risulta fortemente inquinato. Le cause principali sono: insediamenti di industrie chimiche e zootecniche che riversano gli scarichi nel fiume, fogne di complessi edilizi sorti abusivamente, erbicidi, fertilizzanti, impianti estrattivi di ghiaia e sabbia, agricoltura intensiva, cementificazione delle rive, discariche abusive. Osservando attentamente il corso del fiume Volturno, da Castel San Vincenzo ove il Volturno viene alla luce come minuscolo torrentello, fino alla stretta di Ravindola tra il Matese e i monti di Venafrò, le analisi chimiche e biologiche rilevano una quantità ottima delle acque: infatti le presenze bio-entomatiche ed ittiche mostrano un quadro di perfetta salute del fiume, che vive in sintonia sia con l'ambiente montano che con quello umano. Quando il fiume Volturno arriva alla stretta di Triflisco iniziano i primi problemi legati all'inquinamento: agrosistemi compresi tra la media collina e la pianura riversano in esso, per percolazione, erbicidi, antiparassitari e fertilizzanti; minuscoli impianti estrattivi di ghiaia ne scombussolano il fondo; isolati scarichi di rifiuti ne imbrattano le acque; ma il tutto viene, in seguito, riassorbito per autodepurazione e la qualità delle acque, come indicano le presenze biologiche e le ricerche chimiche, risulta ancora buona. E' la caduta verso la piana alifana, dopo aver raccolto le acque del Liri, a creare seri problemi al fiume. Qui le aziende zootecniche, in particolare suinicole, riversano i loro liquami mediante occultate condotte ipogee direttamente nelle acque; discariche urbane versano i prodotti combusti negli affluenti (Torano); dighe, sbarramenti e vasche di laminazione ne denaturano il fondo; impianti estrattivi ne alterano le sponde distruggendo la fauna ittica; agrosistemi intensivi ne intossicano le acque; è qui che per certi tratti scompaiono le presenze biologiche e si creano le prime barriere chimiche, la qualità delle acque è scadente e il fiume si avvia inesorabilmente verso una condizione

patologica. Questa viene ulteriormente aggravata dalla confluenza con il fiume Calore che tributa al Volturno un carico inquinante continuo, di ogni natura, e ne rende le acque fortemente alterate. A Capua le presenze biologiche positive sono ridotte al quasi azzeramento mentre si evidenziano gli indicatori negativi: il fiume, è definitivamente annientato dall'inquinamento estremo prodotto dalle industrie chimiche dagli scarichi di rifiuti di ogni specie che da qui in poi lo renderanno un canale cloacale aperto, con acque biologicamente morte, mefitiche, e pericolose per la sanità pubblica [3].

Il Volturno, insieme con i suoi affluenti, è stato nel tempo oggetto di attenzioni da parte dell'autorità giudiziaria e delle forze dell'ordine deputate alla salvaguardia delle matrici ambientali, a causa del degrado dello stato delle acque finitimo al fiume stesso, nonché della qualità di immissione degli scarichi, spesso abusivi, che vi confluiscono.

Negli anni 1995-1996 la magistratura sammaritana svolse un'ampia indagine, durata oltre un anno (da gennaio 1995 all'aprile 1996) finalizzata all'accertamento dello "stato di salute finitimo al fiume stesso e di quello sanitario dell'acqua" [4]. L'indagine consentì di accertare attività di sversamento indiscriminato di acque reflue provenienti principalmente ma non solo da centri urbani, che producevano livelli di inquinamento biologici elevatissimi, da batteri coliformi e streptococchi fecali.

Negli anni seguenti, dal 2001 al 2006, è stata avviata un'osservazione costante del Volturno da parte dell'ARPA Campania. Nell'ottobre del 2001, infatti, l'ARPAC, secondo il D.lgs 12/1999, definì e implementò un programma di monitoraggio sistematico dei corsi d'acqua di tutta la Campania quindi dell'intero bacino del Volturno. La rete di monitoraggio era inizialmente composta da ottantaquattro siti, ma nel 2010, si è ampliata fino a raggiungere un numero complessivo di novantasette siti di monitoraggio. In corrispondenza dei siti di monitoraggio, con periodicità mensile, secondo quanto previsto dalla normativa, l'ARPAC, mediante le proprie articolazioni territoriali ha effettuato nel periodo 2001-2010 e, tuttora effettua il campionamento delle acque fluviali e l'analisi dei parametri chimico-fisici, necessari all'attribuzione della classificazione dello stato ecologico e chimico delle acque stesse [3].

1.4 Policlorobifenili (PCBs) e Pesticidi organoclorurati (OCPs): caratteristiche generali

1.4.1 *I Policlorobifenili*

Tra i numerosi inquinanti (POPs), notevole importanza è rivestita dai PoliCloroBifenili (PCBs), un gruppo di composti organici di sintesi, verso i quali la comunità internazionale ha promosso numerose azioni per ridurre o eliminare il loro rilascio nell'ambiente. I PCBs, sintetizzati negli Stati Uniti verso la fine degli anni venti dall'industria agro-chimica Monsanto, vennero brevettati e subito prodotti su larga scala, raggiungendo un grande interesse commerciale verso l'inizio degli anni cinquanta [5]. La notevole inerzia verso altri composti e l'elevata resistenza al calore sono state sfruttate in diverse applicazioni industriali, classificate in tre categorie [6]:

1. Sistemi chiusi controllabili, in cui i PCBs sono impiegati come fluidi dielettrici in accumulatori e trasformatori (77% dell'utilizzo) con scarse perdite nell'ambiente;
2. Sistemi chiusi non controllabili, in cui i PCBs sono stati usati come fluidi in sistemi idraulici e radiatori con perdite frequenti nell'ambiente;
3. Usi dissipativi, in cui i PCBs sono stati utilizzati come: lubrificanti ed oli da taglio industriali, additivi di pesticidi, carta copiatrice, adesivi, composti plastici e vernici; usi che permettono il diretto contatto di PCB con l'ambiente.

Nel 1972 è stato vietato l'impiego di PCB in sistemi aperti, ossia vernici, masse di sigillatura, stoffe e carta. Nel 1996 [7] è entrato in vigore il divieto generale di impiego dei PCBs. Dato che la loro pericolosità è stata compresa solo in tempi recenti, i PCBs sono stati smaltiti per molti anni, senza alcuna precauzione volta a contrastarne la diffusione ambientale e possono quindi continuare a giungere nell'aria-ambiente ed essere respirati; i PCBs infatti, si sono ormai diffusi in ogni parte del globo: grandi quantità di PCBs sono state introdotte nell'ambiente mediante combustione o parziale incenerimento, tramite evaporazione da vernici e plastiche, scarico diretto in fogne e corsi d'acqua, eliminazione in discarica in forma non controllata, senza una distruzione completa del materiale [6]. La maggior fonte di contaminazione umana è l'assunzione attraverso gli alimenti, anche se, in alcuni casi, non sono da sottovalutare l'inalazione e l'esposizione cutanea. I PCBs sono stati usati largamente in passato, anche, come isolanti elettrici, grazie alle loro caratteristiche di bassa conduttività, resistenza alle alte temperature e degradazione termica [8-10]. Essi potrebbero persistere

nell'ambiente, bioaccumularsi attraverso la catena alimentare e causare effetti negativi per la salute umana e l'ambiente [11,12]. Il loro destino e la loro distribuzione sono stati intensivamente studiati nell'ecosistema marino e fluviale [13-15]. I sistemi idrici scolano attraverso il bacino su tutta la superficie terrestre e i grandi fiumi sono soliti essere il recipiente finale di inquinanti, inclusi i composti organici.

Gli Estuari sono delle zone principali per la ricezione del deflusso di acque fluviali prima che queste vengano scaricate nei sistemi marini [16,17]. Il comportamento di questi inquinanti negli ecosistemi fluviali e marini dipende da parecchi fattori come: le proprietà chimico-fisiche, l'acqua e la frazione di dimensione [18-20]. I PCBs sono assorbiti nel particolato e accumulati nei sedimenti secondo la loro alta idrofobicità e massa molecolare [21-23]. I sedimenti, sono i primi serbatoi per i contaminanti idrofobici, offrono un aiuto insostituibile nella ricostruzione dell'input storico di questi inquinanti [9,24,25]. La ricerca dei PCBs nell'ambiente acquatico è la prima risorsa d'informazione riguardo l'impatto antropologico sull'ambiente e le concentrazioni servono come i indicatori di carico contaminante [26,27]. Nel bacino del Mediterraneo l'evento di questi contaminanti diventa di grande importanza dopo l'approvazione della Convention di Barcellona che ha promosso il piano d'azione del Mediterraneo (MAP) e i programmi per la sua valutazione ambientale [24].

I PCBs, strutturalmente, ($C_{12}H_{10-n}Cl_n$, con n compreso tra 1 e 10) sono una classe di idrocarburi clorurati non polari con nucleo bifenilico e sostituzione con atomi di cloro di 1 fino a 10 atomi di idrogeno. (Figura 2).

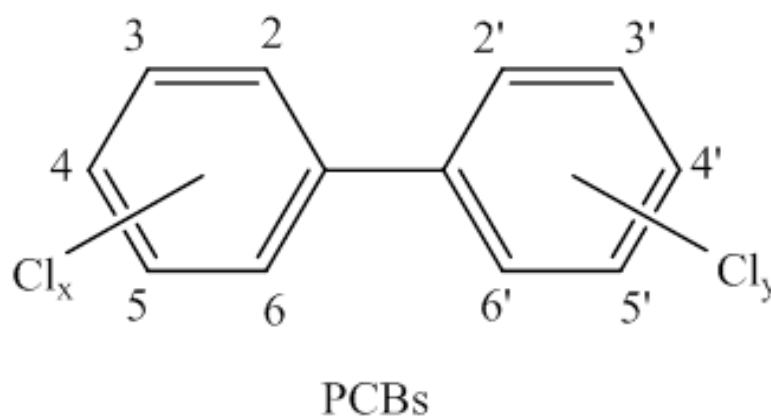


Figura 2. Struttura dei PCBs

Questa struttura fa sì che i PCBs siano una numerosissima famiglia di 209 congeneri, distinti in relazione al diverso numero di atomi di cloro (da 1 a 10) e alla disposizione degli

stessi. La maggior parte di essi si presenta in forma di solidi cristallini, insapori, inodori, incolori o tendenti al giallo, mentre le miscele di uso industriale sono liquidi viscosi, la cui viscosità è generalmente proporzionale al numero di atomi di cloro presenti. Benché le loro proprietà fisiche varino all'interno della classe, tutti i PCBs sono caratterizzati da una bassa solubilità in acqua e da una bassa volatilità. Sono inoltre tutti molto solubili nei solventi organici, negli oli e nei grassi, molto stabili e persistenti nell'ambiente [6].

Una volta giunti nell'ambiente, i PCBs, per la loro caratteristica di essere fortemente bioaccumulabili, non sono distrutti facilmente e possono persistervi per lunghi periodi di tempo. Possono facilmente circolare tra aria, acqua e suolo. Per esempio, possono entrare nell'atmosfera attraverso l'evaporazione dall'acqua o dal suolo; nell'aria, i PCBs possono essere trasportati per lunghe distanze, tanto che sono stati ritrovati nei ghiacciai e nelle acque di aree molto lontane dai siti di produzione ed utilizzo (Artico). I PCBs a più basso peso molecolare possono ritrovarsi negli strati superficiali delle acque ed essere trasportati dalle correnti o evaporare nell'aria, oppure, quelli più pesanti, si ritrovano adesi ai sedimenti più o meno profondi dove rimangono fissati, o vengono trasferiti all'acqua circostante. In base alle loro proprietà tossicologiche i PCBs possono essere suddivisi in due gruppi: uno, composto da 12 congeneri, ha atomi di Cloro in posizione meta o para, rendendo i due anelli fenilici liberi di ruotare sullo stesso piano e adottare una struttura coplanare; tale gruppo possiede proprietà tossicologiche analoghe alle diossine e viene pertanto denominato gruppo di "PCBs diossina-simili" (Dioxin-Like PCBs, DL-PCBs) andando ad agire soprattutto con effetti negativi sullo sviluppo del Sistema Nervoso Centrale e cancerogenicità; l'altro, è composto dai rimanenti congeneri denominati "PCBs non diossina-simili" (Non Dioxin-Like PCBs, NDL-PCBs) che presentano uno o più atomi di cloro in posizione orto e gli anelli fenilici non sono sullo stesso piano; questi PCBs interferiscono principalmente sul funzionamento del sistema endocrino dopo bioaccumulo nell'organismo dovuto all'esposizione a lungo termine.

In base alle loro proprietà tossicologiche i PCBs possono essere suddivisi in due gruppi: uno, composto da 12 congeneri, ha atomi di Cloro in posizione meta o para, rendendo i due anelli fenilici liberi di ruotare sullo stesso piano e adottare una struttura coplanare; tale gruppo possiede proprietà tossicologiche analoghe alle diossine e viene pertanto denominato gruppo di "PCBs diossina-simili" (Dioxin-Like PCBs, DL-PCBs) andando ad agire soprattutto con effetti negativi sullo sviluppo del Sistema Nervoso Centrale e cancerogenicità; l'altro, è composto dai rimanenti congeneri denominati "PCBs non diossina-simili" (Non Dioxin-Like PCBs, NDL-PCBs) che presentano uno o più atomi di cloro in posizione orto e gli anelli fenilici non sono sullo stesso piano; questi PCBs interferiscono principalmente sul

funzionamento del sistema endocrino dopo bioaccumulo nell'organismo dovuto all'esposizione a lungo termine. Gli effetti tossici maggiormente osservati e causati da forti esposizioni ai PCBs riguardano la cute, come l'acne o gli esantemi. D'altra parte, però, queste sostanze sono anche degli Interferenti Endocrini per cui la loro azione si esplica a livello del sistema riproduttivo ed endocrino in generale, sullo sviluppo prenatale nonché a livello immunitario. La loro struttura li rende in grado di interferire con l'azione degli estrogeni e con i livelli di ormone tiroideo nell'organismo. Studi di tossicologia sperimentale mostrano come gli effetti sullo sviluppo prenatale sono a carico degli organi riproduttivi e del sistema nervoso (soprattutto a partire dal secondo trimestre di gestazione). L' "International Agency for Research on Cancer" IARC pertanto classifica i PCBs nel gruppo 2A (probabilmente cancerogeni per l'uomo) sulla base di limitate evidenze negli esseri umani e sufficienti negli animali [28].

1.4.2 I Pesticidi organoclorurati

I pesticidi organoclorurati (OCPs) sono composti organici fortemente clorurati di origine antropogenica. A causa del loro meccanismo d'azione (prevalentemente a danno del sistema nervoso) sono stati in buona parte banditi e classificati come inquinanti organici persistenti (POP) [29, 30]. Tali pesticidi sono stati largamente impiegati in agricoltura, silvicoltura e salute pubblica. In agricoltura agiscono come insetticidi, acaricidi e fumiganti per controllare i parassiti nei frutteti, ortaggi, grano, cotone e campi di tabacco e vigneti. Nel campo della salute pubblica, hanno giocato un ruolo decisivo nello sradicamento di alcune malattie parassitarie, come la malaria e il tifo [31]. L'ampio uso commerciale di questi pesticidi in agricoltura dal 1950 al 1970, era dovuto principalmente alle loro caratteristiche quali scarsa volatilità, elevata liposolubilità, buona stabilità chimica e lenta biotrasformazione e biodegradazione; caratteristiche responsabili soprattutto della loro persistenza nell'ambiente. L'utilizzo dei pesticidi organoclorurati è andato diminuendo dagli anni 70', a causa dell'allarme ambientale creatosi attorno al loro utilizzo che li ha portati al bando della produzione in numerose nazioni: negli Stati Uniti nel 1972 [32] e in Italia nel 1978 (D.M. 11 ottobre 1978).

Al giorno d'oggi i pesticidi organoclorurati sono considerati, per la loro tossicità, nei confronti dell'uomo e dell'ambiente, tra gli inquinanti più pericolosi per la loro grande stabilità ai diversi attacchi chimici, che li rende difficilmente degradabili favorendo l'effetto di bioaccumulazione negli organismi viventi. Per questo motivo la IARC (International

Agency for Research on Cancer), classifica i pesticidi organoclorurati come probabili cancerogeni per l'uomo. Negli ultimi anni, sono stati numerosi gli studi che si sono concentrati sui potenziali effetti negativi dei pesticidi organoclorurati sia sulla salute umana che sull'ambiente. In particolare, tali studi hanno rilevato che le principali vie di assorbimento di tali pesticidi sono quella cutanea e quella inalatoria, anche se quest'ultima è considerata trascurabile in quanto si tratta di composti a bassa volatilità [33]. Recentemente, vi è stata la preoccupazione per gli effetti simili agli ormoni sul sistema endocrino. Infatti, i pesticidi organoclorurati rientrano nella categoria degli Endocrine Disruptors Compounds (EDCs) che rappresentano una vasta gamma di contaminanti esogeni che alterano le funzioni del sistema endocrino degli esseri umani o degli animali causando danni alla salute dell'individuo (o di una popolazione) oppure sulla sua progenie [29, 34]. Le preoccupazioni sull'esposizione agli EDCs sono suffragate da: un incremento dell'incidenza di alcune malattie correlate al sistema endocrino negli esseri umani come l'aumento del tumore alla mammella o la diminuzione del numero degli spermatozoi [35], pubertà precoce, endometriosi; danni osservati su mammiferi, pesci, uccelli, rettili, anfibi; risultati di test di esposizione a tali composti condotti su animali [36].

I pesticidi organoclorurati vengono classificati in tre gruppi distinti sulla base della loro struttura chimica:

- ESACLOROCICLOESANI: α -BHC, β -BHC, δ -BHC, γ -BHC.
- DICLORODIFENILETANI: DDT, DDD, DDE, Metossicloro.
- CICLODIENI: Aldrin, Dieldrin, Endrin, Endrin aldeide, Eptacloro, Eptacloro epossido, Endosulfan I, Endosulfan II, Endosulfan solfato.

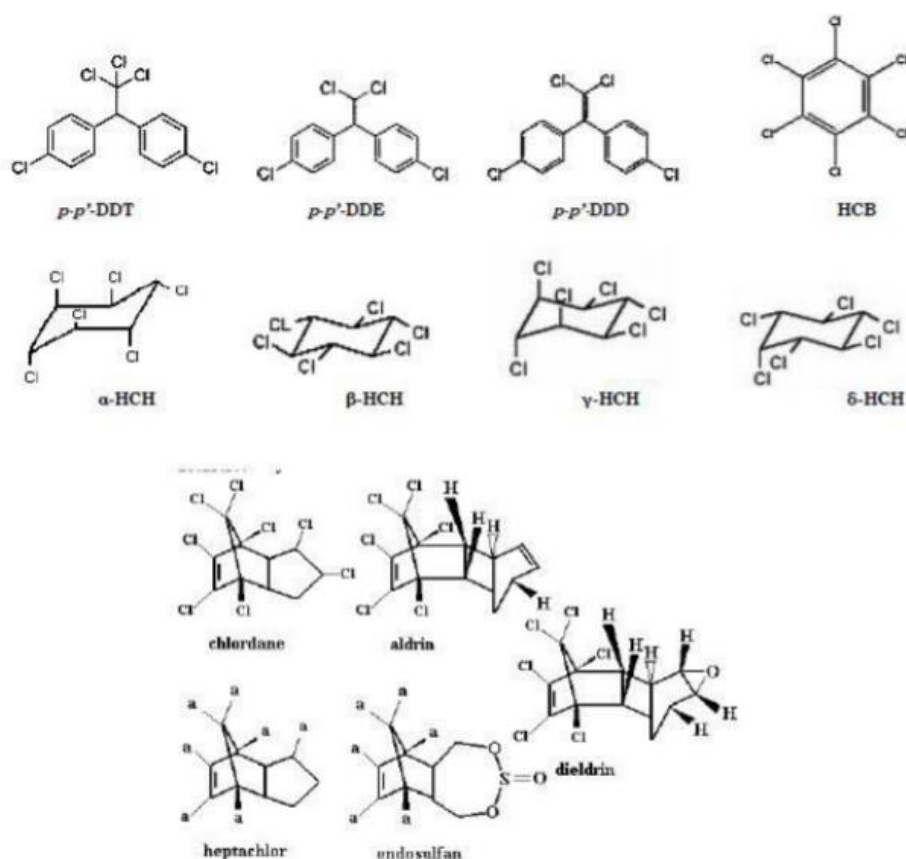


Figura 3. Strutture chimiche dei principali pesticidi organoclorurati

Diversi trattati e/o iniziative sono stati negoziati per lo sviluppo di misure di gestione dei rischi per ridurre l'esposizione delle persone e l'ecosistema di queste sostanze tossiche [29; 34]. Tra questi trattati, la Convenzione di Stoccolma sui POP, che è entrata in vigore il 17 maggio 2004, è il traguardo più importante. In esso, tra i pesticidi organoclorurati da eliminare o da limitarne l'utilizzo sono stati indicati (citati alcuni): aldrin, endosulfan, DDT, dieldrin, endrin, eptacloro, lindano, metossicloro. A causa della loro stabilità chimica e della scarsa biodegradazione, questi composti sono diventati ubiquitari, soprattutto in ambiente marino [37].

Numerosi studi condotti hanno evidenziato come l'ambiente marino sia ottimale per l'accumulo di OCPs; le vie di ingresso di OCPs nelle acque fluviali sono rappresentate dallo scarico di acque reflue domestiche e industriali, dal deflusso da fonti diffuse o dallo scarico diretto di rifiuti nel fiume [38-40]. L'analisi delle acque, dunque, rappresenta un ottimo indicatore diretto del grado di inquinamento marino, mentre i sedimenti sono i serbatoi ambientali per gli OCPs in ambiente acquatico. In particolare, i sedimenti, offrono un valido aiuto per la ricostruzione storica dell'ingresso di OCPs nell'ambiente; grazie al loro alto grado di persistenza ed alla loro scarsa mobilità, gli OCPs possono accumularsi e permanere per

lunghi periodi di tempo nei sedimenti diventando così una possibile fonte di contaminazione del biota acquatico. Pertanto lo studio dello stato di inquinamento da OCPs nell'ambiente marino è di notevole interesse [41-43].

CAPITOLO 2

OBIETTIVI

2.1 Obiettivi generali

L'importanza dei fiumi come risorsa di alto valore ecologico e paesaggistico rende valida l'attenzione alla valutazione e riduzione dell'inquinamento di tale ecosistema naturale. Considerando inoltre che il Volturno sfocia nel Mar Tirreno, e quindi nel Mar Mediterraneo, risulta necessaria una corretta valutazione che evidenzi i possibili e dannosi effetti dei suoi numerosi inquinanti sulle risorse biologiche e sull'intero ecosistema marino. Il presente progetto di dottorato analizza e valuta il livello di inquinamento del Fiume Volturno e del suo impatto ambientale nel Mar Mediterraneo, considerando due rilevanti gruppi di inquinanti organici, quali Policlorobifenili e Pesticidi organoclorurati. La contaminazione dell'ambiente marino da PCBs ed OCPs costituisce oggi uno dei maggiori problemi di tossicologia ambientale, per questo motivo alla luce di quanto sopracitato, obiettivo principale del presente progetto di dottorato è stata la valutazione dell'impatto ambientale di queste classi di inquinanti nel Fiume Volturno e nel Mar Tirreno (Mar Mediterraneo) mediante la loro qualificazione e quantificazione in acqua e nel sedimento del Fiume.

2.2 Obiettivi specifici

Nell'ambito dell'obiettivo principale del presente lavoro, la valutazione dell'inquinamento del Mar Tirreno da PCBs e OCPs derivanti dal Fiume Volturno, è stata effettuata secondo i seguenti obiettivi specifici:

- a) Valutazione dell'impatto ambientale e del carico totale dei Policlorobifenili e Pesticidi organoclorurati del Fiume Volturno nel Mar Tirreno e quindi nel Mar Mediterraneo, attraverso la quantificazione dei PCBs ed OCPs totali in diversi punti di campionamento effettuati nei pressi dell'estuario del Fiume Volturno;
- b) Messa a punto di una nuova tecnica analitica multiresiduale veloce, sensibile, poco dispendiosa per tempo e costi di laboratorio che sostituisce tecniche complesse già in uso;
- c) Studio della dispersione geografica nel Mar Tirreno e quindi nel Mar Mediterraneo dell'input di PCBs e OCPs del Fiume Volturno attraverso le variazioni delle concentrazioni rilevate in punti di campionamento scelti nella zona antistante la foce del Volturno;

- d) Studio delle variazioni stagionali dell'inquinamento da PCBs e OCPs del Fiume Volturno nel Mar Tirreno e quindi nel Mar Mediterraneo, attraverso le concentrazioni rilevate nei diversi siti di campionamento scelti, in quattro campagne di campionamento effettuate nelle diverse stagioni dell'anno;
- e) Stima delle eventuali conseguenze eco-tossicologiche ambientali legate ai livelli di inquinamento da PCBs e OCPs del Fiume Volturno attraverso il calcolo del potenziale di tossicità con il metodo TEQ_{PCB} e attraverso il calcolo di diversi indici: Ecological Risk Index (ERI), Risk Quotient (RQ), con il confronto dei dati con gli Standard di Qualità per gli ambienti acquatici.

CAPITOLO 3

MATERIALI E METODI

3.1 Punti di campionamento e raccolta dei campioni

Per valutare le variazioni stagionali di portata del Fiume Volturno, sono state effettuate quattro campagne intensive di campionamento in estate, autunno, inverno e primavera 2017-2018. In ciascuna campagna è stato campionato un punto (presso la foce del fiume) e nove punti nell'area circostante la foce del fiume, al fine di avere una corretta idea dell'evoluzione della contaminazione e per valutare l'impatto ambientale del Volturno sul Mar Mediterraneo. I punti sono stati campionati a 500 mt, 1000 mt ed, infine, a 1500 mt di distanza dalla foce del Fiume (Figura 4).



Figura 4. Mappa delle aree di studio e dei siti di campionamento nel Fiume Volturno, sud Italia.

In ciascun punto di campionamento sono stati raccolti 5 Lt di acqua in bottiglie di vetro pulite (analisi composti organici) ed un'adequata quantità di sedimento superficiale. Per il prelievo dei campioni di acqua le bottiglie sono state portate a 0,5 metri di profondità con un dispositivo costruito in laboratorio come descritto in letteratura [44,45]. Il dispositivo, costituito da una gabbia di acciaio inossidabile, tiene immersa la bottiglia, dotata di un tappo di PTFE apribile a distanza, alla profondità desiderata per il campionamento.

Per il prelievo dei campioni di sedimento superficiale (0-5 cm) è stato usato un campionatore a raschiamento (Van Veen bodemhappe 2 L) posto in un contenitore di alluminio. I sedimenti raccolti sono stati trasportati in laboratorio refrigerati e conservati ad una temperatura di -20°C fino al momento delle analisi. Tutti i campioni raccolti, trasferiti refrigerati in laboratorio, sono stati filtrati, a temperatura ambiente, utilizzando dei filtri GF/F in fibra di vetro (47mm x 0.7 µm; Whatman, Maidstone, UK), precedentemente condizionati in forno alla temperatura di 400°C per l'intera notte. Questi filtri, utilizzati per il particolato sospeso sono stati conservati a -20°C fino al momento delle analisi. Le determinazioni eseguite sulla fase disciolta si riferiscono alla frazione di contaminanti che passano attraverso il filtro che includono sia i composti realmente disciolti che quelli associati alla materia colloidale organica. I composti filtrati vengono tenuti al buio a 4°C ed estratti nello stesso giorno del campionamento a distanza di 3-6 h dal momento del prelievo.

3.2 Estrazione ed analisi

3.2.1 Fase del Particolato Sospeso

Il particolato sospeso (SPM) è stato determinato per via gravimetrica, previa essiccazione dei filtri in stufa termoventilata (55°C fino al raggiungimento di un peso costante) ed equilibratura degli stessi a temperatura ambiente in un essiccatore. Ai filtri sono state aggiunte delle soluzioni standard a concentrazione nota, per il calcolo del recupero della fase di estrazione; sono stati utilizzati il PCB IUPAC #65 (2, 3, 5, 6- tetraclorobifenile) e PCB IUPAC #166 (2, 3, 4, 4', 5, 6- esaclorobifenile) aggiungendone 2 ng per ogni PCB. I filtri ottenuti sono stati eluiti con 10 mL di una soluzione diclorometano-metanolo (1:1) (Carlo Erba, Milano, Italia) e sottoposti a sonicazione per tre volte per 15 minuti; l'eluato ottenuto è stato raccolto in un pallone da 100 mL e disidratato con solfato di sodio anidro (Carlo Erba) per eliminare eventuali tracce di acqua residua. Successivamente i palloni sono stati concentrati in un evaporatore rotante (rotavapor) fino a completo essiccamento e ripreso con 0.5 mL e n-esano (Carlo Erba, Milano, Italia). La separazione dell'estratto è stata effettuata impiegando la tecnica della cromatografia a colonna aperta (3 g di allumina neutra Carlo Erba, deattivata con 3% w/w di acqua Milli-Q), mentre gli OCPs sono stati eluiti impiegando come soluzione eluente 5,5 mL di n-esano (Merk) per la I frazione (PCBs e p,p'-DDE), 6 mL di esano: etilacetato (9:1) per la frazione II (p,p'-DDT e p,p'-DDD) ed infine per ottenere la III frazione (composti più polari) sono stati utilizzati 12 mL di acetato di etile [46].

3.2.2 Fase Disciolta

Anche per la fase disciolta sono stati impiegati degli Standard a concentrazione nota da aggiungere alla soluzione da analizzare (PCB IUPAC #65 e PCB IUPAC #166); la concentrazione finale raggiunta in acqua è stata di 5 ng L⁻¹. Due litri dell'acqua precedentemente filtrata (DP, fase disciolta) sono stati preconcentrati mediante estrazione in fase solida (SPE) utilizzando delle cartucce Phenomenex Strata XTM formate da 100 mg di fase (Torrance, CA, USA). Successivamente, per l'eluizione sono stati impiegati 10 mL di etilacetato/esano (1:1), l'estratto ottenuto è stato posto in evaporatore rotante (rotavapor), ed infine ripreso con 0,5 mL di n-esano. Anche in questo caso il campione, come per la fase particellare, viene frazionato mediante la tecnica della cromatografia su colonna con allumina neutra [46].

3.2.3 Sedimento

I campioni di sedimento sono stati essiccati lentamente in stufa a 60° C con successivo frazionamento mediante setaccio da 250 µm. Successivamente, i 5 g del sedimento ottenuto, sono stati addizionati agli Standard surrogati di PCB IUPAC #65 e PCB IUPAC #166 (2 ng), sono stati eluiti con 15 ml di una soluzione di Metanolo-Diclorometano (1:1) ed estratti mediante sonicazione 3 volte per 15 minuti. Dopo centrifugazione, l'estratto organico ottenuto è stato concentrato e frazionato come già descritto per la fase disciolta [46].

3.3 Determinazione analitica di PCBs ed OCPs

Gli estratti purificati delle frazioni I e II sono stati analizzati con un GC-ECD, utilizzando un GC 17A Shimadzu (Kyoto, Giappone) dotato di un auto campionatore Shimadzu AOC-20i. I campioni sono iniettati in modalità split, con una temperatura di iniezione di 230° C, mentre la temperatura del rilevatore è stata impostata a 310°C. L'Azoto è stato impiegato come gas carrier (5,0 mL min⁻¹), mentre l'Elio è stato utilizzato come gas di Make-up (1,93 mL min⁻¹ a 150°C). Per la separazione cromatografica è stata utilizzata una colonna CP-Sil8 specifica (Varian, CA, 92630 USA) di 50m x 0,25 ID mm x 0,25 micron, impiegando un programma che prevedeva una temperatura iniziale di 150°C per 1 minuto, un

successivo aumento della temperatura fino a 200°C, (30° C min⁻¹), per 2 minuti, un ulteriore aumento fino a 270°C (2°C min⁻¹), per 1 minuto, per arrivare infine ad una temperatura finale di 310° C (20° C min⁻¹), per 10 minuti. La presenza dei PCBs e degli OCPs è stata confermata mediante l'utilizzo di un GC-MS 2010 Plus Shimadzu lavorando in modalità impatto elettronico e operando a 70 eV. La temperatura del transfer line GC-MS e della sorgente di ioni è stata impostata tra i 200- 240°C. L'identificazione degli analiti scelti è stata condotta comparando i loro tempi di ritenzione con quelli degli standard ed usando per ogni analita selezionato due ioni caratteristici ed il loro rapporto. Per i campioni con concentrazioni più elevate, l'identificazione è stata confermata in modalità full-scan (ampiezza m/z da 60 a 350). La quantificazione degli analiti invece, è stata effettuata creando due curve di calibrazione specifiche per i PCBs (C-SCA-06 PCB Mix #6; AccuStandard, CT 06513, USA) e per gli OCPs (M-8080 AccuStandard, CT 06513, USA) ($r^2 > 0.97$). Per compensare le possibili variazioni di sensibilità, sono stati utilizzati PCB IUPAC #30 (2, 4, 6-triclorobifenile) e PCB IUPAC #204 (2, 2', 3, 4, 4', 5, 6, 6'-ottaclorobifenile) come standard interni del rivelatore ECD e la trifenilammina per il rivelatore MS.

3.3.1 *Controllo qualità*

La qualità dei dati ottenuti per i PCBs e gli OCPs è stata garantita attraverso l'analisi di solventi puri, standard interni e limiti di rilevabilità, nonché di materiali di riferimento certificati. Tutti i reagenti utilizzati durante l'analisi sono stati trattati con le stesse procedure di estrazione e sottoposti a controllo per verificare la presenza di sostanze interferenti. I materiali di riferimento certificati e i bianchi sono stati analizzati ogni dieci campioni per valutare i possibili interferenti.

Gli standard surrogati aggiunti a tutti i campioni prima dell'estrazione per quantificare i recuperi procedurali utilizzati sono stati il PCB #65 e PCB #166. Il Method Detection Limit (MDL) e l'Instrument Detection Limit (IDL) sono stati calcolati come segue: gli MDL sono stati calcolati come valori medi del bianco più tre volte la deviazione standard e variano da 0,005 a 0,050 ng L⁻¹ per i singoli PCBs ed OCPs nella fase del particolato. Nella fase disciolta, i valori variano da 0,005 a 0,100 ng L⁻¹ e da 0,0002 a 0,0050 ng g⁻¹ nel sedimento; l'IDL invece è stato calcolato come rapporto segnale-rumore, dato che il livello di taratura più basso ha prodotto un segnale distinguibile da un bianco con un rapporto S/N di 3. Quando la concentrazione di un analita in un campione è stata inferiore al suo rapporto MDL/IDL,

questo inquinante è stato considerato non rilevato nel campione (al di sotto del limite di rivelazione, LOD).

Nella fase disciolta, la media dei recuperi surrogati è stata del $95,8 \pm 7,0\%$ per il PCB 65 e $95,7 \pm 5,2\%$ per il PCB 166. Nei campioni del particolato sospeso, i recuperi sono stati del $95,4 \pm 4,3\%$ per il PCB 65 e $95,2 \pm 5,8\%$ per il PCB 166. Infine, nei campioni di sedimento, i recuperi medi sono stati i seguenti: $96,8 \pm 7,2\%$ per il PCB 65 e $93,1 \pm 4,1\%$ per il PCB 166. I dati ottenuti per i PCBs e gli OCPs sono stati corretti per i recuperi ottenuti dai surrogati.

3.4 Analisi statistica e calcolo degli inquinanti immessi

L'analisi dei dati è stata fatta con un software statistico SPSS, versione 22.0 per Windows (IBM-SPSS Inc., Chicago, IL, USA). Tutti i dati sono stati presentati come media $\pm$ deviazione standard (SD) e il livello di significatività è stato pari a $p < 0.05$. Il metodo utilizzato per stimare il carico annuale di inquinanti sversati (F annuale) è basato sulle linee guida dell'UNEP [38,39,47]. La portata media del fiume (C_{aw}) è stata calcolata utilizzando i dati disponibili in letteratura e corretta in base al totale del flusso nel periodo di campionamento.

L'equazione utilizzata è stata:

$$C_{aw} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \times Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} \quad (1)$$

$$F_{\text{annual}} = C_{aw} Q_T \quad (2)$$

dove C_i e Q_i rappresentano rispettivamente le concentrazioni istantanee e il flusso di acqua sversata, calcolata per mezzo della media giornaliera di flusso di acqua, rispettivamente per ogni campionatura. Q_T rappresenta, invece, lo scarico totale del fiume nel periodo (Novembre 2017-Luglio 2018) calcolato aggiungendo il flusso di acqua medio mensile. I dati raccolti sono in accordo con il registro dell'Autorità di Bacino Nazionale dei Fiumi Liri-Garigliano e Volturno [48]. L'analisi delle componenti principali (PCA) è stata applicata alla matrice di correlazione con la rotazione Varimax e la Normalizzazione di Kaiser per

determinare le concentrazioni di PCBs nei campioni di acqua e sedimento ed identificare le possibili fonti di inquinamento.

3.5 Calcolo della tossicità equivalente (TEQ) dei PCBs Diossina-Simile

Alcuni PCBs sono chiamati PCBs Diossina-Simile perchè hanno una struttura spaziale simile a quella di diossine e furani e sembrano presentare gli stessi rischi sia a livello animale che umano. Infatti, 12 PCBs congeneri (PCB 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 167, e 189) possono essere definiti come PCBs diossina-simile (DL-PCBs) e sono generalmente considerati come potenzialmente negativi per l'ambiente e per la salute umana [49,50]. Quindi la tossicità equivalente (TEQ), stabilita dalla World Health Organization [51], è stata calcolata come stima della tossicità dei PCBs diossina-simile (DL-PCBs), dove ogni DL-PCBs congenere ha un fattore di tossicità equivalente (TEF). La procedura evolve assegnando il TEFs individuale ai PCBs diossina-simile congeneri in termini della loro relativa tossicità a 2,3,7,8- TCDD. I valori del TEF sono 0.0001 per PCB 77; 0.0003 per PCB 81; 0.00003 per PCB 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 e 189; 0.03 per PCB 169 e 0.1 per PCB 126. Il totale della tossicità equivalente per i PCBs ($\sum TEQ_{PCB}$) è stato calcolato usando le concentrazioni di DL-PCB misurate nei campioni di sedimento e il valore TEF WHO 2005 per l'umano e il mammifero [51]. Il valore TEQ massimo tollerabile secondo le linee guida US EPA è pari allo 0,7 WHO/TEQ kg per peso corporeo. Il calcolo è stato effettuato utilizzando la seguente equazione:

$$\sum TEQ_{PCB} = \sum C_i \times TEF_i \quad (3)$$

dove C_i è la concentrazione (nanogrammi per grammo) di DL-PCBs. Il TEQ_{PCB} in questo studio è stato usato per determinare se i livelli di PCBs nei sedimenti studiati potessero costituire una minaccia significativa per l'uomo e per l'ambiente.

CAPITOLO 4

RISULTATI E DISCUSSIONI

4.1 PCBs in fase disciolta, nel particolato sospeso e nei sedimenti

Le concentrazioni totali di PCBs ottenute nella fase disciolta, come indicato nella Tabella 2, variano da 2,28 ng L⁻¹ (sito 9) a 10,0 ng L⁻¹ (sito 1) con un valore medio di 6,07 ±1,67 ng L⁻¹. In Fig. 5a, sono riportati i profili di composizione dei PCBs nel DP; i dati hanno mostrato che i gruppi tetra, penta ed esa-CB sono risultati abbondanti in tutti i siti di campionamento, indicando in media oltre l'84% di ΣPCB. Il gruppo degli epta-CB è presente in basse concentrazioni, rappresentando solo il 7% del totale dei composti totali. La predominanza di gruppi di PCBs con più atomi di cloro (tetra, penta ed hexa) nell'acqua potrebbe essere spiegata dal momento che i PCBs sono contaminanti persistenti semi-volatili e la loro solubilità e volatilità diminuisce con l'aumentare del numero di atomi di cloro [52,21].

Nella fase SPM, le concentrazioni di PCBs sul peso secco (dw) variano da 0,71 ng L⁻¹ (42,5 ng g⁻¹) nel sito 8 a 42,8 ng L⁻¹ (2170,8 ng g⁻¹) nel sito 1 (valore medio di 8,82±9,6 ng L⁻¹) (Tabella 2). I PCBs più abbondanti in quasi tutti i siti di campionamento sono stati quelli appartenenti al gruppo dei tetra, penta ed esa-CB, rappresentando rispettivamente il 33, 31 e 19% di ΣPCB nella fase SPM, probabilmente perché i PCBs con un maggior numero di atomi di cloro sono principalmente assorbiti dal particolato sospeso a causa delle loro basse proprietà idrofile, infatti anche la proporzione di epta-CB è aumentata dell'8,02% rispetto al DP (Fig. 5a).

In Tabella 2 sono riportati anche i valori delle concentrazioni totali di PCBs nei sedimenti; in particolare, i dati raccolti variano da 4,3 ng g⁻¹ (sito 9) a 64,4 ng g⁻¹ (sito 1) (valore medio di 26,5±18,8 ng g⁻¹). I gruppi Tetra e penta-CB sono risultati abbondanti nei sedimenti in tutti i siti, rappresentando, rispettivamente, il 26 e il 35% dei ΣPCB (Fig. 5a). La proporzione di epta-PCB è aumentata del 12% (4% in più rispetto ai campioni della fase SPM). Inoltre, la proporzione dei gruppi di-tri-PCB è diminuita nei campioni di sedimento (2,8%) rispetto ai campioni SPM (7,6%) e DP (8,1%). Questi risultati potrebbero indicare che

i PCBs meno clorurati siano stati progressivamente trasportati dal sedimento a causa della loro solubilità in acqua, relativamente elevata, e della loro facile degradazione. Infatti, concentrazioni più elevate di PCBs clorurati si sono avute nei sedimenti a causa dei loro bassi tassi di degradazione e vaporizzazione, elevata liposolubilità e facile ripartizione in particelle ricche di carbonio organico. I sedimenti tendono ad essere definiti “pozzi” di questi inquinanti organici in quanto essi rappresentano una misura delle loro concentrazioni nel tempo, quindi i PCBs maggiormente clorurati sono molto probabilmente associati alla fase di adsorbimento del sedimento o del particolato sospeso rispetto ai PCBs meno clorurati [10].

Tabella 2. Descrizione dei siti di campionamento e delle concentrazioni di PCB nella fase disciolta in acqua (DP), nel particolato sospeso (SPM) e nei sedimenti del fiume Volturno, Sud Italia.

Sito di campionamento			ΣPCBs								Sedimenti (ng g ⁻¹ peso secco) Apr
Numero identificativo del sito	Caratteristiche del Sito	Posizione del Sito	Fase Disciolta (ng L ⁻¹)				Fase Particolato (ng L ⁻¹) (ng g ⁻¹ peso secco)				
			Apr	Lug	Nov	Feb	Apr	Lug	Nov	Feb	
1 (Acqua di Fiume)	Foce del Fiume Volturno	40°48'54.03"N 14°36'45.36"E	7.48	10.2	8.04	5.23	17.0 (2091.6)	11.3 (1157.1)	32.2 (2843.7)	42.8 (2170.8)	64.4
2 (Acqua di Mare)	Estuario Nord a 500mt	40°46'42.73"N 14°34'00.48"E	6.71	7.70	6.56	4.68	2.71 (293.5)	2.94 (1567.0)	9.47 (305.2)	22.2 (190.0)	29.2
3 (Acqua di Mare)	Estuario Centrale a 500mt	40°46'00.34"N 14°33'10.68"E	6.80	6.29	6.84	4.76	5.2 (1269.8)	7.74 (2735.9)	10.8 (3481.2)	6.85 (2300.7)	18.4
4 (Acqua di Mare)	Estuario Sud a 500mt	40°43'42.62"N 14°28'07.89"E	7.72	9.37	7.77	5.02	8.76 (858.1)	5.34 (4995.5)	26.9 (780.7)	30.6 (286.7)	51.2
5 (Acqua di Mare)	Estuario Nord a 1000mt	40°43'40.11"N 14°28'06.45"E	6.21	6.86	5.81	3.94	1.74 (235.0)	2.31 (160.8)	6.55 (495.8)	8.08 (79.8)	22.1
6 (Acqua di Mare)	Estuario Centrale a 1000mt	40°43'42.46"N 14°28'05.03"E	6.35	5.85	6.71	3.74	3.87 (1356.3)	4.79 (1593.9)	4.27 (1479.6)	2.66 (870.5)	10.3
7 (Acqua di Mare)	Estuario Sud a 1000mt	40°43'45.09"N 14°28'05.17"E	6.90	8.88	6.74	4.73	5.75 (660.5)	4.28 (291.4)	17.4 (864.7)	11.5 (96.6)	30.7
8 (Acqua di Mare)	Estuario Nord a 1500mt	40°43'35.68"N 14°28'02.94"E	5.07	5.55	4.84	2.41	1.49 (148.8)	0.71 (42.5)	2.71 (946.1)	3.76 (1185.2)	9.2
9 (Acqua di Mare)	Estuario Centrale a 1500mt	40°43'42.25"N 14°27'59.97"E	4.92	5.89	5.00	2.28	2.71 (877.2)	2.75 (922.3)	1.82 (652.9)	1.78 (609.0)	4.3
10 (Acqua di Mare)	Estuario Sud a 1500mt	40°43'49.26"N 14°27'59.82"E	5.93	7.48	5.62	3.96	3.32 (1178.5)	2.94 (245.1)	5.06 (131.0)	7.54 (2654.9)	25.9

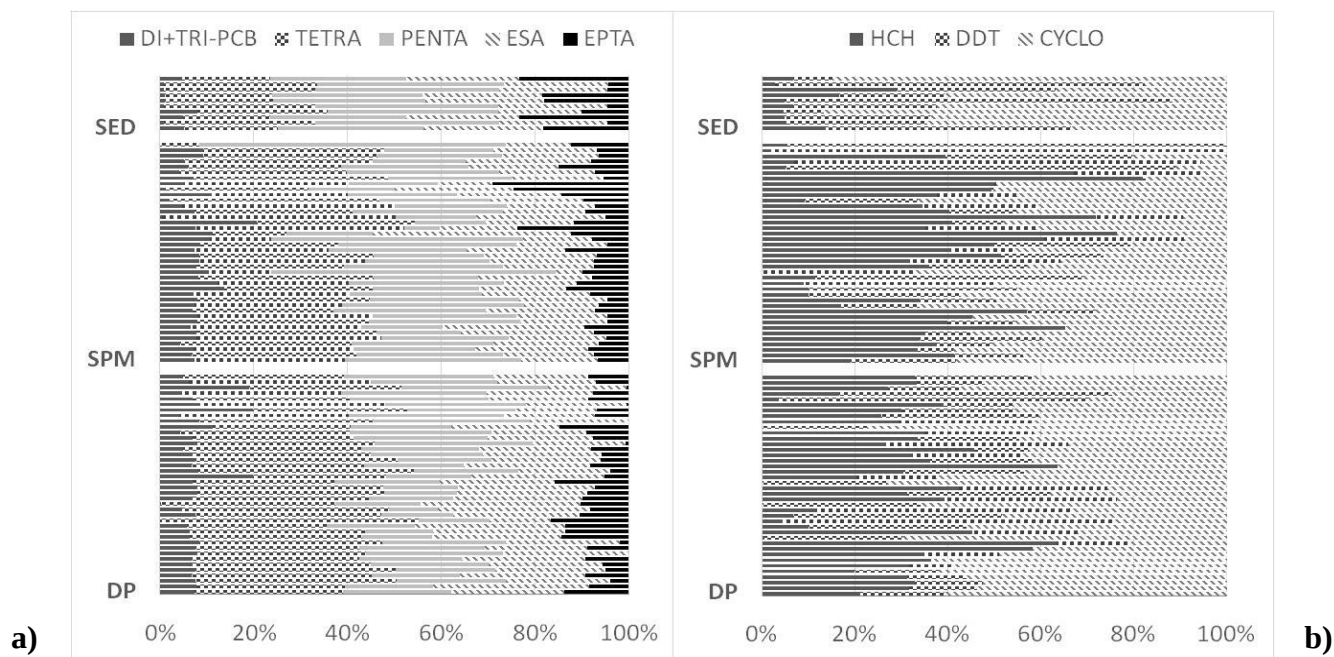


Figura 5a e 5b. Concentrazione di PCBs ed OCPs in fase disciolta (DP), nel particolato sospeso e nei sedimenti del Fiume Volturno e del suo Estuario, Sud Italia.

Le concentrazioni di PCBs nel fiume Volturno sono state analizzate e confrontate con le concentrazioni riscontrate in altri fiumi ed estuari nel mondo, per comprendere il grado di contaminazione dovuto da questi inquinanti. Come mostrato nella Tabella 3, le concentrazioni dei PCB nei campioni del fiume Volturno sono state simili a quelle trovate nella baia di Hangzhou, in Cina [53], nel fiume Chenab, in Pakistan [54], nella costa portoghese, in Portogallo [55] e nel fiume Chenab, in Pakistan, da [56]. Le concentrazioni sono state superiori a quelle presentate nella baia di Tokyo, Giappone [57], nel fiume Chao, Cina [58], nella baia di Haizhou, Cina [49], nell'estuario del fiume Daliao, Cina [59], nell'estuario di Shuangtzaizi, Cina [9], nel Lago Chaohu, Cina [50], nel Fiume Giallo, Cina [59], nel Mar Cinese, Cina [60], nel bacino del fiume Congo, [14, 19], nella Baia di Izmir, Turchia [61], nella Laguna di Nador, Marocco [62], nel fiume Morava, Repubblica Ceca [63], nel Lago di Plitvice, Croazia [64], e nel Mare Adriatico, Italia [65]; ma sono state inferiori a quelle trovate nel fiume Mosca, Russia [66], nell'estuario dello Yangtze, Cina [67], nel fiume Ravi, Pakistan [68], nel fiume Umgeni, Sud Africa [69], nel fiume Msunduzi, Sud Africa [70], nei Sea Lots, Trinidad e Tobago [71], nel Canale di Panama e nella costa della California, USA [16], nel porto di Bedford, USA [72], nel Chiacago Ship Canal, USA [73], nell'atollo di Midway, Hawaii [74], nell'area costiera portoghese, Portogallo [75], nel fiume Rodano, Francia [22], nel fiume Huveaune, Francia [22], nel fiume Durance e nella laguna di Berre, Francia [76], nel fiume Someșu Mic, Romania [77], nel porto di Tripoli, Libano [15], nel fiume Po, Italia [78], e nella costa del Mar Piccolo, Italia [79].

Tabella 3. Range di concentrazione e valori medi dei PCBs in campioni di fase disciolta (DP), particolato sospeso (SPM) e sedimento da studi recenti di differenti fiumi, estuari e coste nel mondo.

Area	Bibliografia	N. di PCBs	DP (ng L ⁻¹)		SPM (ng L ⁻¹)		Sedimenti (ng g ⁻¹)		DP+SPM (ng L ⁻¹)	
			Intervallo	Media	Intervallo	Media	Intervallo	Media	Intervallo	Media
PCBs										
Asia										
Tokyo Bay, Japan	Kobayashi et al. (2010)	209	0.04 - 0.64	0.096	0.05 - 0.58	0.15	2.7 - 110	39.0		
Bengal Bay, India	Chakraborty et al., (2016)	19							39-233	115.2
Yangtze Estuary, China	Gao et al., (2013)	28					1.86-148.22	24.85		
Chao River, China	Yu et al., (2014)	12					0.004-0.036			
Haizhou Bay, China	Zhang et al. (2014)	22					1.33-6.27	4.0		
Daliao River Estuary, China	Men et al., (2014)	41	5.51-40.28	16.91	6.78-66.55	21.81	0.83-7.29	1.77		
Shuangtzaizi Estuary, China	Yuan et al., (2015)	28					1.83-36.68	10.53		
Chaoahu Lake, China	He et al., (2016)	34					0.07-3.99	0.67		
Yellow River, China	Gao et al., (2015)	12					0.001-0.010	0.002		
Hangzhou Bay, China	Adeleye et al., (2016)	9					0.60-63.00			
China Sea, China	Kaiser et al.; (2018)	24					ND-0.12			
Chenab River, Pakistan	Mahmood et al., (2014)	32	0.21-27.5	5.72			0.83-59.4	13.9		
Ravi River, Pakistan	Syed et al., (2014)	31					4.6-424.3	49.0		
Chenab River, Pakistan	Eqani et al., (2015)	7	1.1-8.5	2.8						
Africa										
Congo River Basin, Congo	Verhaert et al., (2013)	33					ND-1.4			
Congo River Basin, Congo	Mwanamoki et al.,(2014)	12					0.07-0.99			
Umgeni River, South Africa	Gakuba et al., (2015)	8	6.91-21.69				102.60-427.80			
Msunduzi River, South Africa	Adeyinka (2018)	8					361.7-5041.6	2163	6.49-141.68	36.7
America										
Sea Lots, Trinidad and Tobago	Mohammed et al., (2011)	136					62 – 601			
Panama Canal and California Coast, USA	Menzies et al., (2013)	19	ND-18.450	1164			62 - 601			
Bedford Harbor, USA	Subedi et al., (2014)	136					2800.0-109,000			
Chiacago Ship Canal, USA	Peverly et al., (2015)	209					69.0-5000			
Midway Atoll, Hawaii	Ge et al. (2013)	28					2.6-148.8	50.7		
Europa										
Portuguese coast, Portugal	Ferreira et al., (2003)	17			4.2-30.1					
Portuguese Coastal area, Portugal	Carvalho et al., (2009)	7					0.3 - 466.8			
Moscow River, Russia	Eremina et al., (2016)	9	ND-180.7							
Someșu Mic River, Romania	Barhoumi et al., (2019)	20					2.74–252.72			
Mar Mediterraneo										
Rhone River, France	Mourier et al., (2014)	7					11.5-417.1			
Huveaune River, France	Kanzari et al., (2014)	7					2.8-435.0	148.0		
Durance River and Berre Lagoon, France	Kanzari et al., (2015)	7					0.03-514.4			
Izmir Bay, Turkey	Pazi et al. (2011)	20					0.21 - 31.95			
Egyptian Coast, Egypt	Barakat et al., (2013)	96					2.29-377.0	32.2		
Nador Lagoon, Marocco	Giuliani et al., (2015)	127					2.50-20.7	9.17		
Tripoli Harbor, Lebanon	Merhaby et al., (2015)	28					17.81-301.95			
Morava River, Czech Republic	Kukucka et al., (2015)	12					0.17-0.98			
Plitvice Lakes, Croatia	Dvorscak et al.; (2019)	17					0.07-1.78			
River Po, Italy	Viganò et al., (2015)	14					48.6-335.0			
Adriatic Sea, Italy	Combi et al., (2016)	28					ND-9.0			
Mar Piccolo coast, Italy	Bellucci et al., (2016)	32					82.9-1045.0			
In questo lavoro		32	2.28-10.0	6.07	0.71-42.8	8.82	4.37-64.4	26.5	4.07-48.04	14.9

4.2 OCPs in fase disciolta, nel particolato sospeso e nei sedimenti

Le concentrazioni totali ottenute per gli OCPs nei campioni in fase disciolta, variano da 0,45 ng L⁻¹ (sito 9) a 6,98 ng L⁻¹ (sito 1) (valore medio di 1,51±1,20 ng L⁻¹) Tabella 4. In particolare, come mostrato in Fig. 5b, queste variano da ND a 0,89 ng L⁻¹ (valore medio di 0,36 ng L⁻¹) per gli esaclorocicloesani (α -BHC, β -BHC, δ -BHC, γ -BHC), da ND a 1,34 ng L⁻¹ (valore medio di 0,38 ng L⁻¹) per diclorodifeniltricloroetano e i suoi prodotti di degradazione (4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT e metossicloro) e da 0,10 a 4,65 ng L⁻¹ (valore medio di 0,77 ng L⁻¹) per i ciclodieni (aldrin, dieldrin, endosulfan I, endosulfan II, endosulfan solfato, endrin, eptacloro ed eptacloro epossido). Nei campioni in fase disciolta, il rapporto calcolato tra HCH/DDT è stato >1 nella maggior parte dei siti campionati (media 1,20±1,07; range ND-3,91) e il rapporto tra DDT/ciclodiene è stato <1 nella maggior parte dei punti (media 0,69±0,65; range ND-2,95). Il rapporto tra HCH/ciclodiene, infine, varia tra i valori ND-3,07 (valore medio di 0,71±0,58). Le concentrazioni di OCPs nei campioni di SPM, variano tra 0,08 ng L⁻¹ (29,1 ng g⁻¹ dw) nel sito 9 e 5,67 ng L⁻¹ (287,6 ng g⁻¹ dw) nel sito 1 (valore medio di 1,01 ± 1,05 ng L⁻¹) Tabella 4. Le concentrazioni del gruppo degli HCH variano da ND a 0,96 ng L⁻¹ (media 0,33 ng L⁻¹), per i DDT da ND a 0,95 ng L⁻¹ (media 0,20 ng L⁻¹), e per i ciclodieni da ND a 3,75 ng L⁻¹ (media 0,47 ng L⁻¹), come mostrato in Fig. 5b. Il rapporto tra HCH/DDT è stato >1 nella maggior parte dei siti con una media di 17,8, mentre i rapporti tra HCH/ciclodieni e DDT/ciclodieni sono stati <1 nella maggior parte dei punti (media 1,88 e 2,27, rispettivamente). Nei sedimenti, le concentrazioni totali di OCPs variano da 0,52 ng g⁻¹ (sito 8) a 9,89 ng g⁻¹ (sito 1) (valore medio di 2,69 ± 2,78 ng g⁻¹). Per gli HCH le concentrazioni variano da 0,05 a 1,34 ng g⁻¹ (media 0,32 ng g⁻¹), per i DDT da 0,10 a 5,22 (media 1,16 ng g⁻¹) e per i ciclodieni da 0,13 a 3,32 ng g⁻¹ (media 1,20 ng g⁻¹) (Fig. 5b). Le concentrazioni tra i gruppi di ciclodieni e DDT sono state simili tra loro, ma sono state superiori a quelle del gruppo degli HCH. Infatti, il rapporto tra DDT/ciclodieni è stato <1 nella maggior parte dei siti (media 0,63), come i rapporti tra HCH/DDT e HCH/ciclodieni (0,37 e 0,24, rispettivamente). Pertanto, le concentrazioni di ciclodieni nei campioni di sedimento, SPM e DP del fiume Volturno e dell'estuario sono state superiori a quelle degli HCH, mentre il valore di DDT è stato simile nei campioni di DP rispetto alle concentrazioni del gruppo HCH, ma è stato inferiore a quelle degli HCH in fase SPM ed è stato superiore nei campioni di sedimento.

Pertanto, concentrazioni elevate di DDT e HCH riscontrate, potrebbero essere dovute all'utilizzo estensivo di questi pesticidi in agricoltura e di una elevata quantità di rifiuti urbani

[68, 52]. In dettaglio, le percentuali medie delle concentrazioni degli HCH sono state le seguenti: in DP, α -HCH= 11%, γ -HCH=66%, δ -HCH=39% e ϵ -HCH=4%; in SPM, α -HCH=9%, γ -HCH=51%, δ -HCH=36% e ϵ -HCH=2%; e nei sedimenti, α -HCH=10%, γ -HCH=29%, δ -HCH=49% e ϵ -HCH=9%. Tra gli isomeri HCH analizzati, il β -HCH è stato il più alto in tutti i siti, il che è stato attribuito all'elevata stabilità ambientale di questo composto e alla sua bassa volatilità [80]. Esiste anche la possibilità che gli isomeri α -HCH e γ -HCH si trasformino in isomero β -HCH, rendendolo quindi il contaminante predominante [81]. Una tendenza simile per l'isomero β -HCH è stata riportata anche da altri autori [82] e [83]. I bassi livelli di lindano (γ -HCH) sono stati attribuiti all'utilizzo limitato di questo pesticida e alla sua trasformazione nell'isomero β -HCH, che con la sua presenza conferma anche un impiego remoto del composto. L'isomero che tra tutti ha riportato la concentrazione più bassa è stato l' α -HCH, probabilmente a causa della sua alta pressione di vapore [84].

Tabella 4. Descrizione dei siti di campionamento e delle concentrazioni di OCP nella fase disciolta in acqua (DP), nel particolato sospeso (SPM) e nei sedimenti del fiume Volturno, Sud Italia.

Sito di campionamento			ΣOCPs								
Numero identificativo del sito	Caratteristiche del Sito	Posizione del Sito	Fase Disciolta (ng L ⁻¹)				Fase Particolato (ng L ⁻¹) (ng g ⁻¹ peso secco)				Sedimenti (ng g ⁻¹ peso secco)
			Apr	Lug	Nov	Feb	Apr	Lug	Nov	Feb	Apr
1 (Acqua di Fiume)	Foce del Fiume Volturno	40°48'54.03"N 14°36'45.36"E	4.25	6.98	3.75	1.95	2.11 (259.7)	1.68 (172.6)	4.05 (357.3)	5.67 (287.6)	9.89
2 (Acqua di Mare)	Estuario Nord a 500mt	40°46'42.73"N 14°34'00.48"E	1.57	1.98	2.12	1.10	0.55 (60.2)	0.57 (307.7)	1.53 (49.5)	1.80 (15.3)	3.50
3 (Acqua di Mare)	Estuario Centrale a 500mt	40°46'00.34"N 14°33'10.68"E	0.95	1.55	1.96	0.88	0.93 (236.4)	0.41 (144.9)	0.85 (273.8)	0.65 (219.8)	1.35
4 (Acqua di Mare)	Estuario Sud a 500mt	40°43'42.62"N 14°28'07.89"E	1.64	2.47	2.25	1.90	1.51 (148.7)	0.73 (686.6)	1.67 (48.4)	2.35 (22.0)	4.32
5 (Acqua di Mare)	Estuario Nord a 1000mt	40°43'40.11"N 14°28'06.45"E	0.97	1.08	1.96	0.99	0.48 (64.5)	0.55 (38.5)	0.98 (74.6)	0.99 (9.82)	1.41
6 (Acqua di Mare)	Estuario Centrale a 1000mt	40°43'42.46"N 14°28'05.03"E	0.87	1.22	1.23	0.51	0.68 (238.0)	0.10 (34.3)	0.77 (268.5)	0.50 (165.2)	1.15
7 (Acqua di Mare)	Estuario Sud a 1000mt	40°43'45.09"N 14°28'05.17"E	1.02	1.99	0.66	1.16	1.00 (115.2)	0.29 (20.3)	0.75 (37.5)	0.98 (8.21)	2.13
8 (Acqua di Mare)	Estuario Nord a 1500mt	40°43'35.68"N 14°28'02.94"E	0.60	0.95	0.91	0.73	0.43 (43.3)	0.35 (21.3)	0.73 (255.5)	0.57 (181.9)	1.26
9 (Acqua di Mare)	Estuario Centrale a 1500mt	40°43'42.25"N 14°27'59.97"E	0.61	0.93	0.88	0.45	0.40 (131.5)	0.08 (29.1)	0.44 (159.7)	0.48 (165.5)	0.52
10 (Acqua di Mare)	Estuario Sud a 1500mt	40°43'49.26"N 14°27'59.82"E	0.92	1.10	0.52	0.80	0.58 (207.0)	0.10 (8.95)	0.57 (14.9)	0.66 (233.2)	1.37

Punto di fondamentale approfondimento è stato valutare la biodegradazione del composto DDT nei suoi metaboliti presenti nell'ecosistema fluviale. Il DDT si degrada in DDE in condizioni aerobiche tramite deidroclorurazione e processi di ossidazione, mentre quando si degrada in DDD questo processo comporta la declorurazione riduttiva in condizioni anaerobiche [68]. In base ai dati ottenuti, per accertare se i livelli di DDT riportati nel presente studio fossero dovuti ad un'applicazione più recente o remota del prodotto, è stato utilizzato il rapporto tra p,p'-DDT e i suoi metaboliti p,p'-DDE e p,p'-DDD. Un valore di rapporto >0,5 suggerisce un utilizzo remoto di questi pesticidi, mentre un valore di rapporto <0,5 indica un utilizzo recente che conduce ad un inquinamento recente, definito anche fresh input [85]. I valori medi del rapporto tra (DDD + DDE)/DDT in DP, SPM e campioni di sedimento del fiume Volturno e del suo estuario sono stati 13,8, 14,8 e 16,8 rispettivamente. Questi risultati suggeriscono che la maggior parte dei valori per il DDT nel fiume Volturno sono derivati da deflussi remoti (Fig. 6), per la sua capacità di rimanere a lungo nel suolo

agricolo e di mobilizzarsi per evaporazione e ruscellamento [25]. Il DDT, ad oggi, è stato bandito e non può essere più utilizzato per scopi agricoli, il suo utilizzo inoltre, ai sensi della Convenzione di Stoccolma, è stato limitato soprattutto per salvaguardare la salute pubblica.

Per quanto riguarda il gruppo dei ciclodieni e i loro metaboliti, l'endosulfan solfato è stato il pesticida con le concentrazioni più elevate nei campioni di acqua (somma di DP e SPM), rappresentando l'11,3% di ΣOCP , e ad oggi è un composto ancora utilizzato nelle attività agricole in Italia. Analizzando e studiando il comportamento dell'eptacloro, è stato accertato che questo pesticida venga metabolizzato ad eptacloro epossido. Il valore medio del rapporto tra eptacloro/eptacloro epossido nel fiume Volturno per questo studio è stato 0,17. I dati ottenuti evidenziano una tendenza comune tra questi composti, in cui il prodotto di degradazione è superiore al composto parentale, dunque questi risultati ci forniscono un'indicazione di no fresh input di questo pesticida nel corpo idrico studiato [86].

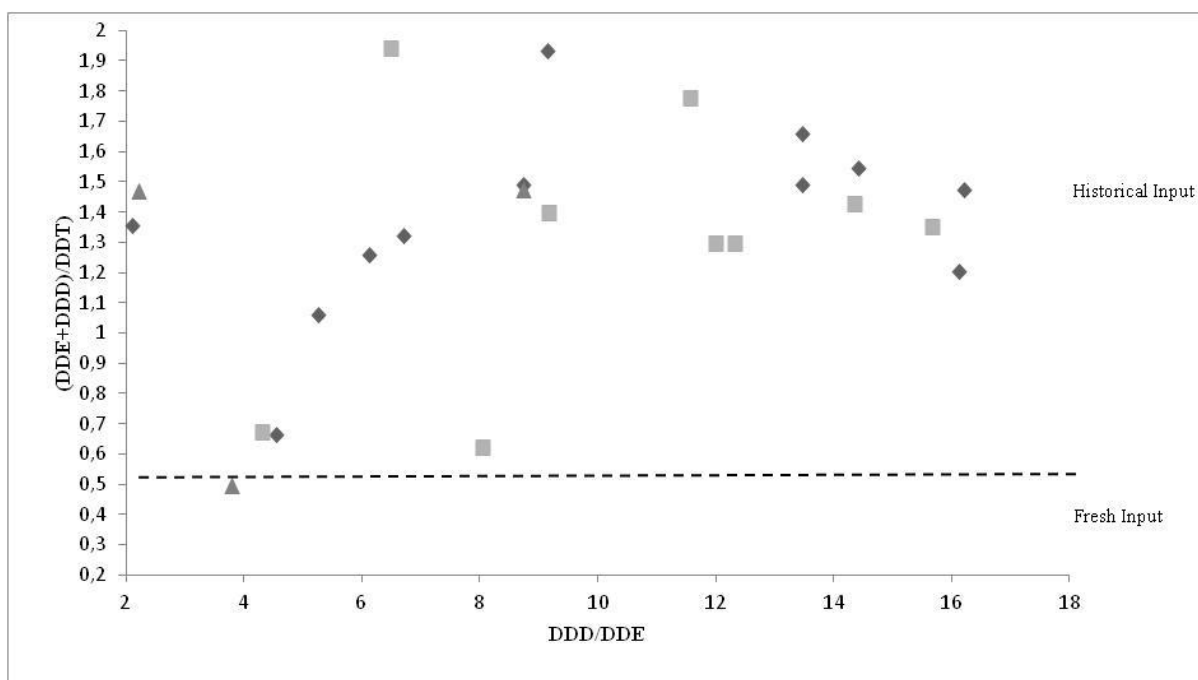


Figura 6. Cross plots effettuato per i rapporti isomerici di: DDD/DDE vs. (DDE + DDD)/DDTs nei differenti campioni prelevati presso il Fiume Volturno.

- ◆ Campioni per fase disciolta
- Campioni per particolato sospeso
- ▲ Campioni per sedimento

Confrontando i dati ottenuti con quelli di altri fiumi inquinati nel mondo (Tabella 5), le concentrazioni di OCPs nei campioni del fiume Volturno sono state simili a quelle trovate nel lago di Plitvice, in Croazia [64], nel fiume Arc, in Francia [42] e nella baia di Izmir, in Turchia da [61]. Le concentrazioni sono state molto più elevate di quelle studiate nel fiume Yangtze, Cina [20], nel fiume Yangtze, Cina [87], nel Mar Cinese, Cina [60], nel bacino del fiume Congo[19], nel Golfo di Batabanò, Cuba [26], nel fiume Durance e nella laguna di Berre, Francia [76]; ma sono state inferiori a quelle trovate nella Baia del Bengala, India [88], nel fiume Delta, Cina [89], nel Lago Poyang, Cina [90], nella Baia di Hangzhou, Cina [53], nella Baia di Hangzhou, Cina [23], nel bacino del fiume Awash, Etiopia [91], nel fiume Nairobi, Kenya [84], nei fiumi Trinidad e Tobago [71], nel fiume Jaguaribe, Brasile [27], nell'area costiera portoghese, Portogallo [75], nel fiume Moscova, Russia [66], nel Golfo di Candarli, Turchia [61], lungo la costa egiziana, Egitto [13], nel fiume Po, Italia [78], nella costa settentrionale di Cipro [93] e nel fiume Someşu Mic, Romania [77].

Tabella 5. Range di concentrazione e valori medi degli OCPs in campioni di fase disciolta (DP), particolato sospeso (SPM) e sedimento da studi recenti di differenti fiumi, estuari e coste nel mondo.

Sedimento da studi recenti di differenti fiumi, estuari e coste nel mondo.											
Area	Bibliografia		N. di OCPs	DP (ng L ⁻¹)		SPM (ng L ⁻¹)		Sedimenti (ng g ⁻¹)		DP+SPM (ng L ⁻¹)	
				Intervallo	Media	Intervallo	Media	Intervallo	Media	Intervallo	Media
OCPs											
Asia											
Bengal Bay, India		Chakraborty et al.,(2016)		2-245	47						
Pearl River Delta, China		Huang et al., (2015)	8	14.8-87.8							
Yangtze River, China		Zhou et al., (2014)	12					0.17-5.0	2.09		
Yangtze River, China		Li et al., (2014)	19					0.4-82.1			
Chao River, China		Yu et al., (2014)	24					0.81-16.85			
Huaihe River, China		Meng et al., (2014)	6					1.48-32.65			
Shuangtaizi Estuary, China		Yuan et al., (2015)	18					0.02-14.57	5.65		
Yangtze River, China		Lin et al., (2015)	8	0.31-1.63	0.92						
Poyang Lake, China		Zhi et al., (2015)	20	20.65-115							
Hangzhou Bay, China		Adeleye et al., (2016)	8					0.60-24.50			
Hangzhou Bay, China		Li et al., (2016)	10	1.35-26.36	9.39	2.52-27.99					
China Sea, China		Kaiser et al., (2018)	4					ND-0.82			
Africa											
Congo River Basin, Congo		Mwanamoki et al.,(2014)	5					0.61-3.33			
Awash River Basin, Ethiopia		Dirbaba et al., (2018)	16					6.63-206.13	6.43		
Nairobi River, Kenya		Ndunda et al., (2018)	17	ND-39.7				0.01-41.9			
America											
Sea Lots, Trinidad and Tobago		Mohammed et al., (2011)	29					44.5 - 145			
Gulf of Batabanò, Cuba		Alonso-Hernandez et al., (2015)	5					0.029-0.374			
Jaguaribe River, Brazil		Oliveira et al.,(2016)	8					5.09-154.43			
Europa											
Arc River, France		Kanzari et al., (2012)	15					0.02 - 7.15			
Portuguese Coastal Area, Portugal		Carvalho et al., (2009)	12					0.08 - 26			
Moscow River, Russia		Eremina et al., (2016)	11	ND-51.1							
Someşu Mic River, Romania		Barhoumi et al., (2019)	11					1.00-39.24			
Mar Mediterraneo											
Candarli Gulf, Turkey		Pazi et al., (2012)	9					10.2-57.3			
Izmir Bay, Turkey		Pazi et al., (2011)	9					0.12 - 11.35			
Calanque National Park coastlines, France		Syakti et al., (2013)	18					1.2-190.6			
Durance River and Berre Lagoon, France		Kanzari et al., (2015)	11					0.07-2.11			
Egyptian Coast, Egypt		Barakat et al., (2013)	14					0.27-83.4			
River Po, Italy		Viganò et al., (2015)	6					7.5-68.2			
Northern coast of Cyprus		Kucuksezgin et al. (2016)	9					2.78-306.4	50.8		
Plitvice Lakes, Croatia		Dvorscak et al.; (2019)	11					0.30-5.86			
In questo studio			16	0.45-6.9	1.5	0.08-5.7	1.0	0.52-9.8	2.7	0.9-8.6	2.5

4.3 Variazione spaziale e stagionale di PCBs ed OCPs

La distribuzione degli inquinanti analizzati nella fase disciolta, nel particolato e nel sedimento riscontrata nei campioni prelevati lungo l'asta fluviale del Volturno e nei pressi del suo estuario nelle diverse stagioni, ha evidenziato sostanziali differenze tra i diversi siti campionati. Le concentrazioni di PCBs totali nei campioni di DP, SPM e sedimento del fiume Volturno (Tabella 2, Fig. 5) hanno dimostrato che la quantità totale di PCBs nei campioni di sedimento è più elevata rispetto ai corrispondenti corpi idrici (campioni DP e SPM). Infatti, il rapporto tra la concentrazione di Σ PCB nei campioni di sedimento e quella nei corrispondenti corpi idrici (campioni DP e SPM) è stato >1 nella maggior parte dei siti di campionamento. Inoltre, le alte concentrazioni di gruppi clorurati (epta-CB) sono diminuite partendo dai campioni di sedimento fino ai campioni di SPM e ancor di più a quelli del DP (Fig. 7), mentre i PCBs con meno atomi di cloro (di-+tri-CB) hanno mostrato un trend inverso con un aumento delle concentrazioni da campioni di sedimento a SPM e DP.

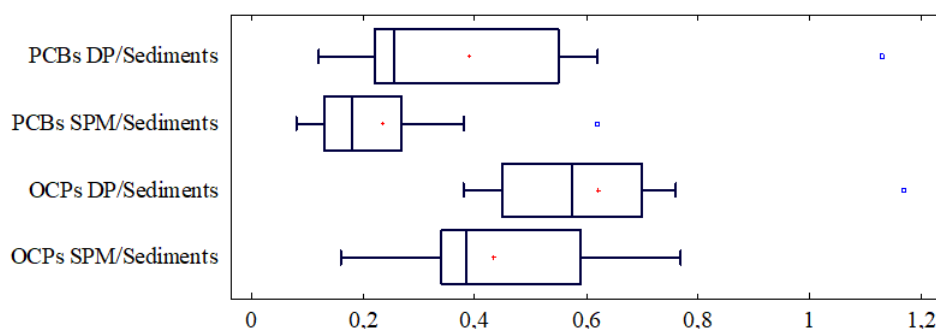


Figura 7. Box Plot dei rapporti di concentrazione di PCBs e OCPs in campioni DP, SPM e Sedimento del Fiume Volturno.

I coefficienti di ripartizione calcolati, $KP = C_{SPM}/C_{DP}$, hanno mostrato un andamento decrescente nella suddivisione del gruppo degli HCH dai sedimenti all'SPM ($HCH_{SPM}/HCH_{Sedimento}$ valore medio 3,12) e dall'SPM al DP ($HCH_{DP}/HCH_{Sedimento}$ valore medio 3,47). Per il gruppo dei DDT, i coefficienti di ripartizione hanno mostrato un andamento decrescente delle concentrazioni di DDT dai sedimenti all'SPM ($DDT_{SPM}/DDT_{Sedimento}$ valore medio 0,4; range 0,05-0,64) e dall'SPM al DP (DDT_{SPM}/DDT_{DP} valore medio 2,47). Inoltre, le concentrazioni di ciclodieni in DP, SPM e campioni di sedimento hanno evidenziato un andamento decrescente dal sedimento all'SPM fino al DP ($ciclodieni_{SPM}/ciclodieni_{Sedimento}$ e $ciclodieni_{DP}/ciclodieni_{Sedimento}$ valore medio dei

rapporti 0,55 e 3,48). I risultati ottenuti hanno mostrato che concentrazioni più elevate di OCPs sono state trovate in campioni di sedimento rispetto ai campioni di DP ed SPM (Fig. 7), questo ci permette di presupporre che nessun evento di fresh input si è verificato ultimamente e che la maggior parte dell'inquinamento derivi principalmente da fonti di contaminazione remote. Inoltre, possiamo dire che concentrazioni elevate di OCPs riscontrate nel sedimento piuttosto che nelle altre fasi, indicano che in quest'area di studio si sono verificati principalmente processi di sedimentazione e sospensione gravitazionale degli OCPs, in particolar modo si nota che soprattutto i pesticidi più polari si spostano dal sedimento ai corpi idrici.

In questo studio è stato possibile studiare la distribuzione spaziale e temporale in campioni di DP, SPM e sedimento degli inquinanti presenti nel fiume Volturno confrontando le concentrazioni di Σ PCBs e Σ OCPs nei diversi siti di campionamento durante le stagioni secche e piovose. I risultati, riassunti nelle Figure 8a e 8b, hanno mostrato un andamento simile. Infatti, i livelli di contaminazione da PCBs e OCPs nel Volturno diminuiscono nettamente dal sito 1 al sito 4. Le concentrazioni totali di PCBs diminuiscono da 33,2 ng L⁻¹ (valori medi DP+SPM di quattro stagioni) al sito 1 (Foce del fiume) a 13,1 ng L⁻¹ (valori medi DP+SPM di quattro stagioni) al sito 2 (500mt dalla Foce) a 10,9 ng L⁻¹ (valori medi DP+SPM di quattro stagioni) al sito 3 (1000mt dalla Foce) e 9,2 ng L⁻¹ (valori medi DP+SPM di quattro stagioni) al sito 4 (1500mt dalla Foce); mentre le concentrazioni di OCPs diminuiscono da 7,61 ng L⁻¹ (valori medi DP+SPM di quattro stagioni) al sito 1 (Foce del fiume) a 2,83 ng L⁻¹ (valori medi DP+SPM di quattro stagioni) al sito 2 (500mt dalla Foce) a 1,81 ng L⁻¹ (valori medi DP+SPM di quattro stagioni) al sito 3 (1000mt dalla Foce) e 1,24 ng L⁻¹ (valori medi DP+SPM di quattro stagioni) al sito 4 (1500mt dalla Foce). Nel Mar Tirreno, intorno alla foce del Volturno, le concentrazioni di PCBs e OCPs riscontrate sono generalmente elevate in prossimità dei deflussi fluviali e più basse nelle aree lontane dalla costa (Fig. 8a e 8b). Dai dati ottenuti possiamo affermare che gli inquinanti in fase acquosa subiscono l'effetto diluizione delle acque marine dal momento che vengono scaricati in mare attraverso l'estuario, in particolare si è potuto notare che il carico di contaminanti nel Mar Tirreno si sposta verso sud.

Lo scarico di PCBs e OCPs nel Mar Mediterraneo Centrale avviene attraverso varie vie di trasporto tra cui: deflusso delle acque piovane, contributo di affluenti, impianti di trattamento di acque reflue, scarico di effluenti industriali, deposizione atmosferica e smaltimento di materiale dragato. Il contributo di carico totale di PCBs ed OCPs dal fiume

Volturino al Mar Mediterraneo è stato calcolato in circa 106,89 kg anno di inquinanti tra cui 87,1 kg anno di PCBs e 19,7 kg anno di OCPs.

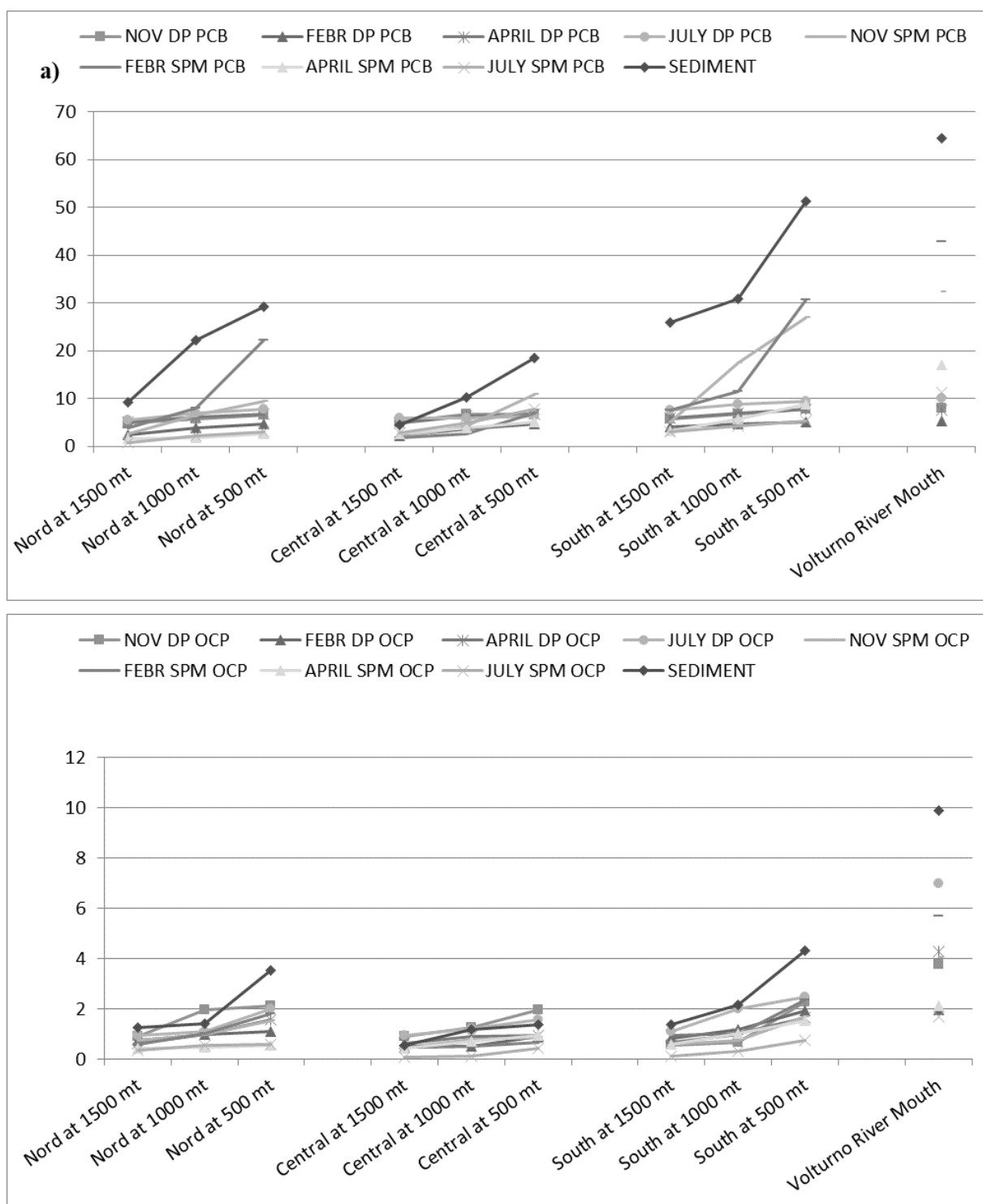


Figure 8a e 8b. Distribuzione spaziale e temporale di PCBs e OCPs in campioni di fase disciolta (DP, ng L⁻¹), particolato sospeso (SPM, ng L⁻¹) e sedimento (ng g⁻¹) del Fiume Volturino e del suo Estuario, Sud Italia.

4.4 Analisi qualitativa dell'origine dei PCBs

La concentrazione di PCBs nei pressi della foce del fiume Volturno (33,2 ng L⁻¹, DP+SPM valori medi di quattro stagioni) è stata superiore alle concentrazioni provenienti da altri siti, suggerendo l'ingresso in mare di questi composti direttamente dal fiume. Ad oggi le potenziali fonti di PCBs scaricate nel fiume Volturno sono dovute in parte alle apparecchiature/utenze in uso (ad esempio, trasformatori e condensatori), all'incenerimento dei rifiuti, agli incendi accidentali e alla deposizione atmosferica [26]. Non bisogna dimenticare che il fiume Volturno attraversa un'area intensamente inquinata della Regione Campania, ribattezzata "Terra dei Fuochi". Dal 1980, la gestione dei rifiuti in questo settore è stata caratterizzata da una forte crisi che ha portato ad uno sviluppo sempre più emergente di smaltimenti illegali, ampiamente documentati da rifiuti urbani, tossici e industriali. L'impatto ambientale di questi numerosi smaltimenti illegali ha portato al deterioramento dei terreni, nonché delle acque sotterranee e superficiali, incidendo anche notevolmente sulla qualità dell'aria.

Per valutare l'inquinamento, provocato da PCBs, che incide notevolmente sul fiume Volturno e il suo estuario, è stata condotta l'analisi delle componenti principali (PCA) [94, 95] su diverse serie di dati ottenuti dalle analisi sui sedimenti. Per questo tipo di analisi sono stati presi in considerazione tutti e sei gruppi di PCBs (Di-PCB, Tri-PCB, Tetra-PCB, Penta-PCB, Hexa-PCB e Hepta-PCB), e da una valutazione complessiva dei dati, possiamo affermare che tutti i composti dei PCBs hanno più probabilità di provenire dal deflusso superficiale che dalla deposizione atmosferica.

La maggior parte delle variabili ha correlazione positiva, potremmo considerare la prima componente come una media di PCBs, e guardando il risultato della PCA, possiamo osservare che le prime tre componenti principali spiegano rispettivamente il 52,1% (PC1), il 17% (PC2) e il 13% (PC3) della varianza totale (Fig. 9a e 9b). Tutte le variabili contribuiscono alla definizione della prima componente principale con intensità molto diversa, essa è composta per lo più da congeneri ad alto contenuto di cloro, tra cui Tetra-PCB, Penta-PCB ed Hexa-PCB, che possono essere convogliati nel fiume mediante deflusso superficiale dopo eventi piovosi, ed accumularsi nell'estuario. La seconda componente, invece, è composta da congeneri clorurati, come Di-PCB e Tri-PCB, suggerendo un inquinamento da deposizione atmosferica e degradazione microbica [96]. Al contrario, la terza componente (PC3) rappresenta il 22,59% ed è composta da congeneri ad alto contenuto

di cloro, come l'Hepta-PCB, indicando una sorgente di deposizione puntiforme da scarichi industriali lungo il corso del fiume Volturno. Pertanto, possiamo sostenere che le conclusioni della PCA hanno rafforzato l'opinione secondo cui i congeneri clorurati leggeri con pochi atomi di cloro derivino dalla deposizione atmosferica e dalla degradazione microbica, invece per quanto riguarda i congeneri altamente clorurati, l'esistenza di un'unica fonte principale nel fiume Volturno è probabilmente correlata ad una sorgente puntiforme (rappresentata ad esempio dall'uso intenso di fluidi a trasferimento di calore e fluidi idraulici o estensori di solventi nella verniciatura delle navi) ma soprattutto derivante dall'erosione di terreni contaminati trasportati al fiume dal deflusso superficiale, dopo eventi piovosi [96, 67].

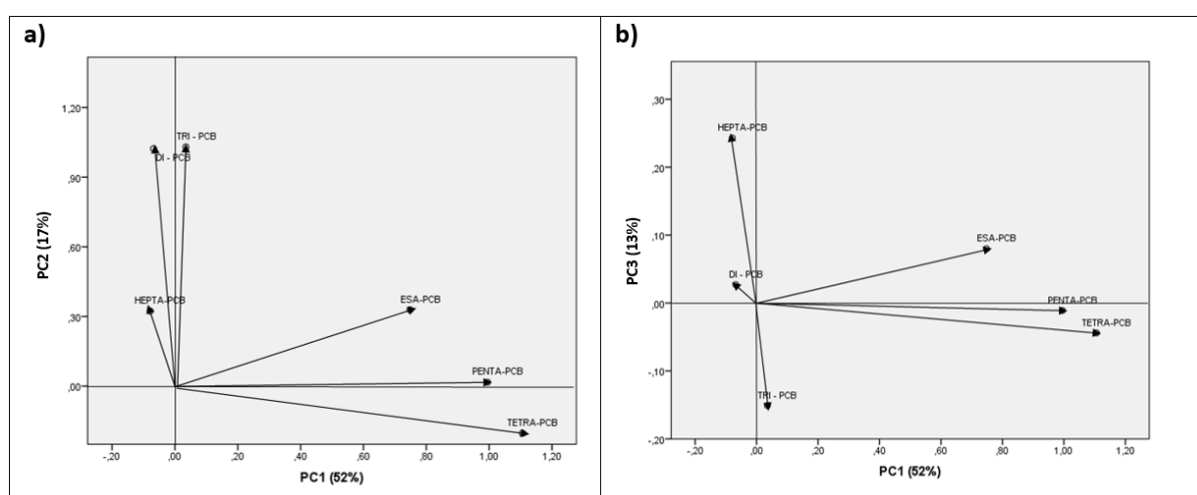


Figura 9. a) Analisi delle componenti principali dei sedimenti. Dati dei PCBs del fiume Volturno. Score plot della prima e della seconda componente. **b)** Loading plot della prima e della terza componente.

4.5 TEQ PCBs diossina-simile

In questo studio, otto DL-PCBs (PCB 77,105, 114, 118, 126, 156, 169, e 189) sono stati identificati in tutti i campioni di sedimento. Per quantificare il potenziale di tossicità dei DL-PCBs nei campioni di sedimento del Fiume Volturno e il suo Estuario, è stato utilizzato il metodo TEQ_{PCB} , per stimare l'esposizione umana e il rischio per la salute attraverso l'assunzione per via orale di congeneri diossina simile, che rappresentano in media il 24,3% della concentrazione totale di PCBs. I valori TEQ dei campioni di sedimento variano da 0,002 a 0,33 ng/g con un livello medio di 0,07 ng/g. Sebbene i risultati ottenuti abbiano mostrato che il valore di TEQ_{PCB} del Fiume Volturno e del suo Estuario sia molto basso, la tossicità dei PCBs nell'ecosistema idrico del fiume potrebbe comunque pregiudicare l'ambiente ecologico

e la salute umana attraverso la biomagnificazione, monitoraggi costanti, quindi, sono di fondamentale importanza.

4.6 Valutazione del Rischio

Per effettuare una valutazione del rischio ambientale dei PCBs e degli OCPs nei campioni di acqua provenienti dal fiume Volturno e dall'estuario, tutti i dati sono stati confrontati con gli standard di qualità ambientale (EQS) per gli inquinanti presenti nelle acque di superficie interne e nelle acque costiere [97]. Sebbene i PCBs siano stati vietati dal regolamento (CE) n. 850/2004 (Parlamento europeo e Consiglio 2004), molti EQS sono stati menzionati per questi composti. In particolare, le concentrazioni di Σ PCB riscontrate nei campioni di acqua del fiume Volturno, in quanto somma del DP e dell'SPM è al limite del criterio di concentrazione continua (CCC) per la qualità dell'acqua raccomandato dall'USEPA (14,0 e 30,0 ng L⁻¹ per le acque dolci e salate, rispettivamente). Per quanto riguarda gli OCPs, sebbene la conformità agli EQS Europei nelle acque superficiali sia stata verificata utilizzando una media annuale delle concentrazioni mensili di acqua (DP + SPM) [98], i nostri dati dimostrano che le concentrazioni medie di HCH (0,79 ng L⁻¹) DDT (0,55 ng L⁻¹) e Σ aldrin, dieldrin, endrin (0,50 ng L⁻¹) nel fiume Volturno sono inferiori al valore EQS di 20,0, 25,0 e 10,0 ng L⁻¹, rispettivamente.

In questo lavoro per valutare il rischio ambientale dovuto a PCBs e OCPs contenuti nei sedimenti del fiume Volturno, sono state utilizzate le Linee guida sulla qualità del sedimento (SQG) per gli ambienti acquatici [99, 100]. In particolare, sono stati usati due riferimenti di SQGs: Gamma di effetti bassi (ERL)/ Gamma di effetti medi (ERM) e il Livello effetto soglia (TEL)/ Livello di effetto probabile (PEL). I riferimenti ERL e TEL rappresentano concentrazioni chimiche al di sotto delle quali la probabilità di tossicità e di altri effetti è rara. Diversamente, ERM e PEL rappresentano una fascia media al di sopra della quale si verificano frequentemente effetti negativi. Come riportato nella Tabella 6, gli SQG si riferiscono solo a Σ PCB, γ -HCH (lindano), dieldrin, 4,4 - DDD, 4,4 - DDE, 4,4 - DDT e Σ DDT.

Tabella 6. Confronto tra i valori di riferimento di TEL, PEL, ERL ed ERM ($\mu\text{g Kg}^{-1}$) per i PCBs e gli OCPs e i dati riscontrati nel Fiume Volturno, Sud Italia.

	TEL	Percentuale dei campioni rispetto al TEL	PEL	Percentuale dei campioni rispetto al PEL	ERL	Percentuale dei campioni rispetto all' ERL	ERM	Percentuale dei campioni rispetto all' ERM
PCBs								
PCBs totali	21.6	60	189	0	22.7	50	180	0
OCPs								
γ -HCH (lindane)	0.32	0	0.99	0	-		-	
Dieldrin	0.72	0	4.3	0	0.02	70	8	0
4,4 - DDD	1.22	10	7.81	0	2	0	20	0
4,4 - DDE	2.07	0	374	0	2.2	0	27	0
4,4 - DDT	1.19	0	4.77	0	1	10	7	0
DDT Totale	3.89	0	51.7	0	1.58	10	46.1	0

Nel fiume Volturno, le concentrazioni totali di PCBs nei campioni di sedimento sono state significativamente inferiori ai valori PEL ed ERM, mentre il 60% e il 50% dei campioni ha mostrato livelli superiori ai valori TEL ed ERL. Per quanto riguarda gli OCPs, tutti i campioni analizzati hanno mostrato concentrazioni inferiori ai valori PEL ed ERM; mentre solo il 10% dei campioni ha mostrato livelli rilevati di DDD al di sopra dei valori di riferimento TEL. Per quanto riguarda il valore ERL, un'elevata percentuale di campioni (70%) ha mostrato livelli superiori per il dieldrin e il 10% dei campioni per il DDT.

La valutazione del Rischio ecologico associato ai PCBs e agli OCPs in ambiente acquatico è stata effettuata calcolando due indici di rischio: l'indice di rischio ecologico (ERI), proposto da Hakanson [101], per stimare il grado di inquinamento dovuto ai PCBs nell'ambiente fluviale; e il quoziente di rischio (RQ) metodo WHO [102] per l'inquinamento degli OCPs. Secondo la tossicità dei PCBs:

$$RI = \sum E_r^i \quad (4)$$

$$E_r^i = T_r^i C_f^i \quad (5)$$

$$C_f^i = C_0^i / C_n^i \quad (6)$$

dove RI è stato determinato come la somma di tutti i fattori di rischio per i PCBs totali ed è uguale a E_r^i , il quale è il fattore di rischio ecologico potenziale monomiale e T_r^i è il fattore di risposta tossica per i PCBs che per queste sostanze è pari a 40, secondo la standardizzazione sviluppata da Hakanson [101]. C_f^i è il fattore di contaminazione, C_0^i è la concentrazione di PCBs nei sedimenti e C_n^i è un valore fisso pari a $10 \mu\text{g/kg}$. Lo studioso Hakanson suddivide i potenziali fattori di rischio ecologico di un particolare contaminante

nelle seguenti categorie: $E_r^i < 40$ indica un basso rischio ecologico potenziale, il range di valori 40-79 E_r^i rappresenta un rischio ecologico potenziale moderato, il range di valori 80-159 E_r^i rappresenta un rischio ecologico potenziale considerevole, il range di valori 160-319 E_r^i rappresenta un rischio ecologico potenziale elevato e infine il valore $E_r^i 320$ rappresenta un rischio ecologico potenziale molto elevato. Per quanto riguarda il rischio ecologico degli OCPs, il quoziente di rischio (RQ) è stato calcolato con la seguente formula:

$$RQ = \frac{C}{PNEC} \quad (7)$$

dove C è la concentrazione misurata e PNEC è la concentrazione senza effetto prevista per un determinato inquinante. I dati del PNEC sono stati acquisiti dalla banca dati ECOTOX (www.epa.gov/ECOTOX) e da alcuni lavori [103,104]. La classificazione dei rischi ecologici è diversa a seconda delle diverse norme di valutazione e degli scopi di gestione. In generale possiamo dire che se il valore di $RQ > 1$ si possono prevedere effetti negativi dovuti alla presenza dell'inquinante nell'acqua. D'altra parte, se $RQ < 0,1$ il rischio ambientale è basso. Se RQ varia tra 0,1 e 1, indica un rischio medio [105]. I potenziali fattori di rischio ecologico dei PCBs per ogni sito di campionamento nel sedimento del fiume Volturno risultano elevati presso la Foce del fiume e a 500 metri verso sud, mentre negli altri siti i valori di rischio variavano da considerevole a basso. Sulla base di questi risultati ottenuti dai campioni di sedimento, possiamo dire che il rischio per l'ecosistema dovuto ai PCBs è medio.

Per quanto riguarda gli OCPs, tutti i campioni analizzati hanno mostrato un $RQ < 1$ per la maggior parte degli analiti, eccetto che per il DDT e il dieldrin per i quali l' RQ è pari a 1. Questi risultati indicano che raramente si osservano effetti negativi sul biota.

Conclusioni

Questo studio è il primo a fornire informazioni utili per la valutazione delle concentrazioni di PCBs e OCPs nel fiume Volturno e del suo contributo allo scarico di questi inquinanti nel Mar Tirreno (Mediterraneo Centrale). I risultati mostrano che nei campioni di sedimento sono stati riscontrati livelli più elevati di PCBs e OCPs piuttosto che nei campioni di DP e SPM, il che indica l'assenza di nuovi ingressi di questi composti nell'ecosistema fluviale. Inoltre, livelli più elevati di PCBs e OCPs riscontrati nei campioni di sedimento rispetto ai corrispondenti corpi idrici (campioni DP e SPM) indicano che i processi di sedimentazione gravitazionale e di sospensione sono diffusi principalmente in questa zona con successivo trasferimento dei PCBs e degli OCPs, particolarmente più polari, dai sedimenti ai corpi idrici. Sulla base dei nostri risultati, i PCBs prodotti dai processi industriali (e da altri processi) sono stati considerati le principali fonti di PCBs nei sedimenti del fiume Volturno e dell'estuario. Per quanto riguarda la valutazione del rischio ambientale, le concentrazioni della maggior parte dei PCBs sono al limite della concentrazione continua (CCC) per la qualità dell'acqua raccomandata dall'USEPA per acqua dolce (14 ng L^{-1}), ma sono inferiori a (CCC) per l'acqua salata (30 ng L^{-1}). Inoltre i potenziali fattori di rischio ecologico dei PCBs per ogni sito di campionamento nei sedimenti del fiume Volturno sono elevati presso la Foce e a 500 metri verso sud, e relativamente bassi negli altri siti. Le concentrazioni di OCPs, tuttavia, nell'acqua e nei sedimenti provenienti dal fiume Volturno e dal suo estuario sono inferiori ai valori indicativi e il rapporto C-PNEC ha mostrato un $RQ < 1$ per la maggior parte degli analiti.

In conclusione, i livelli di PCBs e di OCPs osservati non sembrano causare effetti biologici immediati sull'ambiente sedimentario del fiume Volturno e del suo estuario, ma devono essere monitorati al fine di valutare potenziali impatti negativi sugli ecosistemi acquatici. I risultati ottenuti da questo studio migliorano sicuramente le nostre conoscenze sulla qualità delle acque e dei sedimenti del fiume Volturno e sul suo impatto ambientale sul Mediterraneo centrale, questo studio dunque può diventare un utile strumento di valutazione per le amministrazioni e creare un punto di partenza per futuri studi sull'inquinamento di quest'area.

Bibliografia

1. Caratteristiche del bacino. Autorità di Bacino Distrettuale dell'Appennino Meridionale. [online]. [accessed 30 agosto 2021].
2. Ruocco, D., 1956. L'alta valle del Volturno. Studio antropogeografico, Consiglio Naz. delle Ricerche, Memorie di Geografia antropica, vol. XII fasc. II.
3. ARPA Campania (2003-2009) - Relazione sullo Stato dell'Ambiente della Campania.
4. Indagine sul fiume Volturno - Prefazione di C. Alemi e Note introduttive di C. Ceglie e del Generale Fuschetti.
5. Ruzzenenti, M., 2003. La storia dei PolichloroBifenili. Miracoli e disastri della tecnica del novecento. Altronovecento N.6 Febbraio.
6. Pavan, I., Baroffio, C., Passini, V., Bilei, T., Pira, E., Minolia, C., 2003. PCBs: valori di riferimento G ItalMedLav Erg 25.
7. Direttiva 96/59/CE del Consiglio del 16 settembre 1996 concernente lo smaltimento dei policlorodifenili e dei policlorotrifenili (PCB/PCT). (Gazzetta Ufficiale 24 settembre 1996 n. L 243).
8. Bigus, P., Tobiszewski, M., Namiesnik, J., 2014. Historical records of organic pollutants in sediment cores. Mar. Pollut. Bull 78(1-2).
9. Yuan, X., Yang, X., Na, G., Zhang, A., Mao, Y., Liu, G., Wang, L., Li, X., 2015. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surface sediments from the sand flats of Shuangtaizi Estuary, China; levels, distribution, and possible sources. Environ. Sci. Pollut. Res. 22 (18).
10. Omar, W.A., Mahmoud, H.M., 2016. Risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) and trace metals in River Nile up-and downstream of a densely populated area. Environ .Geochem. Hlth.

11. Miglioranza, K.S., Gonzalez, M., Ondarza, P.M., Shimabukuro, V.M., Isla, F.I., Fillmann, G., Aizpún, J.E., Moreno, V.J., 2013. Assessment of Argentinean Patagonia pollution: PBDEs, OCPs and PCBs in different matrices from the Río Negro basin. *Sci. Total Environ.* 452-453, 275-285.
12. Bettinetti, R., Quadroni, S., Boggio, E., Galassi, S., 2016. Recent DDT and PCB contamination in the sediment and biota of the Como Bay (Lake Como, Italy). *Sci. Total Environ.* 542 (A), 404–410
13. Barakat, A.O., Mostafa, A., Wade, T.L., Sweet, S.T., El Sayed, N.B., 2013. Distribution and ecological risk of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sedi-ments from the Mediterranean coastal environment of Egypt. *Chemosphere* 93 (3), 545–554.
14. Verhaert, V., Covaci, A., Bouillon, S., Abrantes, K., Musibono, D., Bervoets, L., Verheyen, E., Blust, R., 2013. Baseline levels and trophic transfer of persistent organic pollutants in sediments and biota from the Congo River Basin (DR Congo). *Environ. Int.* 59, 290-302.
15. Merhaby, D., Net, S., Halwani, J., Ouddane, B., 2015. Organic pollution in surficial sedi-ments of Tripoli harbour, Lebanon. *Mar. Pollut. Bull.* 93 (1-2), 284-293.
16. Menzies, R., SoaresQuinete, N., Gardinali, P., Seba, D., 2013. Baseline occurrence of organ-ochlorine pesticides and other xenobiotics in the marine environment: Caribbean and Pacific collections. *Mar. Pollut. Bull.* 70 (1-2), 289-295.
17. Couderc, M., Poirier, L., Zalouk-Vernoux, A., Kamari, A., Blanchet-Letrouvé, I., Marchand, P., Vénisseau, A., Veyrand, B., Mouneyrac, C., Le Bizec, B., 2015. Occurrence of POPs and other persistent organic contaminants in the European eel (*Anguilla anguilla*) from the Loire estuary, France. *Sci. Total Environ.* 505, 199-215.

18. Bigus, P., Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2014. Historical records of organic pollutants in sediment cores. *Mar. Pollut. Bull.* 78 (1-2), 26–42
19. Mwanamoki, P.M., Devarajan, N., Thevenon, F., Birane, N., de Alencastro, L.F., Grandjean, D., Mpiana, P.T., Prabakar, K., Mubedi, J.I., Kabele, C.G., Wildi, W., Poté, J., 2014. Trace metals and persistent organic pollutants in sediments from river-reservoir systems in Democratic Republic of Congo (DRC): spatial distribution and potential eco-toxicological effects. *Chemosphere* 111, 485-492.
20. Lin, T., Guo, Z., Li, Y., Nizzetto, L., Ma, C., Chen, Y., 2015. Air-seawater exchange of organ-ochlorine pesticides along the sediment plume of a large contaminated river. *Environ. Sci. Technol.* 49 (9), 5354-5362.
21. Čonka, K., Chovancová, J., StachováSejáková, Z., Dömötöröová, M., Fabišíková, A., Drobná,B., Kočan, A., 2014. PCDDs, PCDFs, PCBs and OCPs in sediments from selected areas in the Slovak Republic. *Chemosphere* 98, 37-43.
22. Mourier, B., Desmet, M., Van Metre, P.C., Mahler, B.J., Perrodin, Y., Roux, G., Bedell, J.P., Lefèvre, I., Babut, M., 2014. Historical records, sources, and spatial trends of PCBs along the Rhône River (France). *Sci. Total Environ.* 476-477, 568–576
23. Li, W., Yang, H., Jiang, X., Liu, Q., Sun, Y., Zhou, J., 2016. Residues and distribution of organ-ochlorine pesticides in water and suspended particulate matter from Hangzhou Bay, East China Sea. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 96 (3), 295-302.
24. Kanzari, F., Syakti, A.D., Asia, L., Malleret, L., Piram, A., Mille, G., Doumenq, P., 2014. Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France. *Sci. Total Environ.* 478, 141–151.
25. Wu, Y., Wang, X., Li, Y., Ya, M., Luo, H., Hong, H., 2015. Polybrominateddiphenyl ethers, organochlorine pesticides, and polycyclic aromatic hydrocarbons in water from

- the Jiulong River Estuary, China: levels, distributions, influencing factors, and risk assessment. *Environ. Sci. Pollut. Res.*
26. Alonso-Hernández, C.M., Tolosa, I., Mesa-Albernas, M., Díaz-Asencio, M., Corcho-Alvarado, J.A., Sánchez-Cabeza, J.A., 2015. Historical trends of organochlorine pesticides in a sediment core from the Gulf of Batabanó, Cuba. *Chemosphere* 137, 95-100.
 27. Oliveira, A.H., Cavalcante, R.M., Duaví, W.C., Fernandes, G.M., Nascimento, R.F., Queiroz, M.E., Mendonça, K.V., 2016. The legacy of organochlorine pesticide usage in a tropical semi-arid region (Jaguaribe River, Ceará, Brazil): implications of the influence of sediment parameters on occurrence, distribution and fate. *Sci. Total Environ.* 542, 254-263.
 28. IARC 1987. International Agency for Research on Cancer.
 29. Buccini, J., 2003. - Handbook of environmental chemistry-persistent organic pollutants, vol 3. Fiedler H (ed). Springer, Berlin, pp. 13-30.
 30. El-Shahawi, M.S., Hamza, A., Bashammakh, A.S., Al-Saggaf, W.T., 2010. An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. *Talanta* 80:1587-1597.
 31. Dujaković, N., Grujić, S., Radisić, M., Vasiljević, T., Lausević, M., 2010. Determination of pesticides in surface and ground waters by liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 678(1), 63-72.
 32. Plumlee, K.H., 2004. Organochlorine insecticides. In: *Clinical Veterinary Toxicology*. St. Louis: Mosby. 186-188.
 33. Amaral Mendes, J.J., 2002. The endocrine disruptors: a major medical challenge. *Food Chem Toxicol* 40:781-788.

34. Zhang, H., Lu, Y., Shi, Y., Wang, T., Xing, Y., Dawson, R.W., 2005. Legal framework related to persistent organic pollutants (POPs) management in China. *Environ Sci Policy* 8:153-160
35. Basheer, C., Jayaraman, A., Kee, M.K., Valiyaveetil, S., Lee, H.K., 2005. Polymer-coated hollow-fiber microextraction of estrogens in water samples with analysis by gas chromatography – mass spectrometry *J. Chromatogr. A*, 1100 pp 137-143.
36. WHO, ILO, UNEP 2002. Global Assessment Of The State Of The Science Of Endocrine Disruptors.
37. Aguilar, A., e Borrell, A., 2005. DDT and PCB reduction in the western Mediterranean from 1987 to 2002, as shown by levels in striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) *Marine Environmental Research* 59 pp391-404.
38. Walling, D.E., Webb, B.W., 1985. Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers: some cautionary comments. *Mar Pollut Bull* 16:488-492.
39. Steen, R., Van Der Baart, M., Hiep, B., Van Hattum, W.P., Cono, W.P., Brinkman, U., 2001 Gross fluxes and estuarine behaviour of pesticides in the Scheldt estuary (1995–1997). *Environ Pollut* 115:65-79.
40. Wang, T., Lu, Y., Zhang, H., Shi, Y., 2005. Contamination of persistent organic pollutants (POPs) and relevant management in China. *Environ Int* 31:813-821.
41. Guan, Y.F., Wang, J.Z., Ni, H.G., Zeng, E.Y., 2009. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in riverine runoff of the Pearl River Delta, China: assessment of mass loading input source and environmental fate. *Environ Pollut* 157:618-624.
42. Kanzari, F., Syakti, A.D., Asia, L., Malleret, L., Mille, G., Jamoussi, B., Abderrabba, M., Doumenq, P., 2012. Aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, organochlorine, and organophosphorous pesticides in

- surface sediments from the Arc river and the Berre lagoon, France. *Environ Sci Pollut R* 19:559-576.
43. Syakti, A.D., Asia, L., Kanzari, F., Umasangadji, H., Malleret, L., Ternois, Y., Mille, G., Doumenq, P., 2011. Distribution of organochlorine pesticides (OCs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in marine sediments directly exposed to wastewater from Cortiou, Marseille. *Environ Sci Pollut R* 19:1524-1535.
 44. Zhang, H., Lu, Y., Shi, Y., Wang, T., Xing, Y., Dawson, R.W., 2005. Legal framework related to persistent organic pollutants (POPs) management in China. *Environ Sci Policy* 8:153-160.
 45. Basheer, C., Jayaraman, A., Kee, M.K., Valiyaveetil, S., Lee, H.K., 2005. Polymer-coated hollow-fiber microextraction of estrogens in water samples with analysis by gas chromatography–mass spectrometry *J. Chromatogr. A*, 1100 pp 137-143.
 46. Montuori, P., De Rosa, E., Sarnacchiaro, P., Di Duca, F., Provisiero, D. P., Nardone, A., & Triassi, M., 2020. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in water and sediment from Volturno River, Southern Italy: occurrence, distribution and risk assessment. *Environmental Sciences Europe*, 32(1), 1-22.
 47. HELCOM., 1993. Second Baltic Sea Pollution Load Compilation Balt Sea Environ Proc No 45 Baltic Marine Environment Protection Commission, Helsinki, Finland.
 48. Piano di gestione acque, ciclo 2015-2021, d. Distretto Idrografico dell'Appennino Meridionale Autorità di Bacino Nazionale dei Fiumi Liri-Garigliano e Volturno, Regione Abruzzo, Regione Basilicata, Regione Calabria, Regione Campania, Regione Lazio, Regione Molise, Regione Puglia.
<http://www.ildistrettoidrograficodellappenninomeridionale.it/>, Accessed date: 30 August 2021.

49. Zhang, R., Zhang, F., Zhang, T., Yan, H., Shao, W., Zhou, L., Tong, H., 2014. Historical sediment record and distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from tidal flats of Haizhou Bay, China. *Mar. Pollut. Bull.* 89, 487-493.
50. He, W., Bai, Z.L., Liu, W.X., Kong, X.Z., Yang, B., Yang, C., Jørgensen, S.E., Xu, F.L., 2016. Occurrence, spatial distribution, sources, and risks of polychlorinated biphenyls and heavy metals in surface sediments from a large eutrophic Chinese lake (Lake Chaohu). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 10335-10348.
51. Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R.E., 2006. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol. Sci.* 93, 223-241.
52. Lin, T., Nizzetto, L., Guo, Z., Li, Y., Li, J., Zhang, G., 2016. DDTs and HCHs in sediment cores from the coastal East China Sea. *Sci. Total Environ.* 539, 388-394.
53. Adeleye, A.O., Jin, H., Di, Y., Li, D., Chen, J., Ye, Y., 2016. Distribution and ecological risk of organic pollutants in the sediments and seafood of Yangtze Estuary and Hangzhou Bay, East China Sea. *Sci. Total Environ.* 541:1540-1548.
54. Eqani, S.A., Cincinelli, A., Mehmood, A., Malik, R.N., Zhang, G., 2015. Occurrence, bioaccumulation and risk assessment of dioxin-like PCBs along the Chenab River, Pakistan. *Environ. Pollut.* 206: 688-695.
55. Ferreira, A.M., Martins, M., Vale, C., 2003. Influence of diffuse sources on levels and distribution of polychlorinated biphenyls in the Guadiana River estuary, Portugal. *Mar. Chem.* 83:175-184.

56. Mahmood, A., Malik, R.N., Li, J., Zhang, G., 2014. Levels, distribution profile, and risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water and sediment from two tributaries of the River Chenab, Pakistan. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21:7847-7855.
57. Kobayashi, J., Serizawa, S., Sakurai, T., Imaizumi, Y., Suzuki, N., Horiguchi, T., 2010. Spatial distribution and partitioning of polychlorinated biphenyls in Tokyo Bay, Japan. *J. Environ. Monit.* 12:838-845.
58. Yu, Y., Li, Y., Shen, Z., Yang, Z., Mo, L., Kong, Y., Lou, I., 2014. Occurrence and possible sources of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) along the Chao River, China. *Chemosphere* 114:136-143.
59. Men, B., He, M., Tan, L., Lin, C., 2014. Distributions of polychlorinated biphenyls in the Daliao River estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China). *Mar. Pollut. Bull.* 78:77-84.
60. Gao, L., Huang, H., Liu, L., Li, C., Zhou, X., Xia, D., 2015. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in sediments from the Yellow and Yangtze Rivers, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22:19804-19813.
61. Kaiser, D., Schulz-Bull, D.E., Waniek, J.J., 2018. Polycyclic and organochlorine hydrocarbons in sediments of the northern South China Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 137:668-676.
62. Pazi, I., Kucuksezgin, F., Gonul, L.T., 2011. Distribution and sources of organochlorinated contaminants in sediments from Izmir Bay (Eastern Aegean Sea). *Mar. Pollut. Bull.* 62:1115-1119.
63. Giuliani, S., Piazza, R., El Moumni, B., Polo, F.P., Vecchiato, M., Romano, S., Zambon, S., Frignani, M., Bellucci, L.G., 2015. Recognizing different impacts of human and natural sources on the spatial distribution and temporal trends of PAHs and

- PCBs (including PCB-11) in sediments of the Nador Lagoon (Morocco). *Sci. Total Environ.* 526:346-57.
64. Kukučka, P., Audy, O., Kohoutek, J., Holt, E., Kalábová, T., Holoubek, I., Klánová, J., 2015 Source identification, spatio-temporal distribution and ecological risk of persistent organic pollutants in sediments from the upper Danube catchment. *Chemosphere* 138:777-783.
 65. Dvorscak, M., Fingler, S., Mendaš, G., Stipičević, S., Vasilić, Ž., Drevenkar, V., 2019. Distribution of Organochlorine Pesticide and Polychlorinated Biphenyl Residues in Lake Sediment Cores from the Plitvice Lakes National Park (Croatia). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 77:537-548.
 66. Combi, T., Miserocchi, S., Langone, L., Guerra, R. 2016. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the western Adriatic Sea: Sources, historical trends and inventories. *Sci. Total Environ.* 562:580-587.
 67. Eremina, N., Paschke, A., Mazlova, E.A., Schüürmann, G., 2016. Distribution of polychlorinated biphenyls, phthalic acid esters, polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine substances in the Moscow River, Russia. *Environ. Pollut.* 210:409-418.
 68. Gao, S., Chen, J., Shen, Z., Liu, H., Che, Y., 2013. Seasonal and spatial distributions and possible sources of polychlorinated biphenyls in surface sediments of Yangtze Estuary, China. *Chemosphere* 91:809-816.
 69. Syed, J.H., Malik, R.N., Li, J., Chaemfa, C., Zhang, G., Jones, K.C., 2014. Status, distribution and ecological risk of organochlorines (OCs) in the surface sediments from the Ravi River, Pakistan. *Sci. Total Environ.* 472:204-211.

70. Gakuba, E., Moodley, B., Ndungu, P., Birungi, G., 2015. Occurrence and significance of polychlorinated biphenyls in water, sediment pore water and surface sediments of Umgeni River, KwaZulu-Natal, South Africa. *Environ. Monit. Assess.* 187-568.
71. Adeyinka, G.C., Moodley, B., Birungi, G., Ndungu, P., 2018. Quantitative analyses of selected polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in water, soil, and sediment during winter and spring seasons from Msunduzi River, South Africa. *Environ. Monit. Assess.* 190-621.
72. Mohammed, A., Peterman, P., Echols, K., Feltz, K., Tegerdine, G., Manoo, A., Maraj, D., Agard, J., Orazio, C., 2011. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in harbor sediments from Sea Lots, Port-of-Spain, Trinidad and Tobago. *Mar. Pollut. Bull.* 62: 1324-1332.
73. Subedi, B., Yun, S., Jayaraman, S., Bergen, B.J., Kannan, K., 2014. Retrospective monitoring of persistent organic pollutants, including PCBs, PBDEs, and polycyclic musks in blue mussels (*Mytilus edulis*) and sediments from New Bedford Harbor, Massachusetts, USA: 1991-2005. *Environ. Monit. Assess.* 186:5273-5284.
74. Peverly, A.A., O'Sullivan, C., Liu, L.Y., Venier, M., Martinez, A., Hornbuckle, K.C., Hites, R.A., 2015. Chicago's Sanitary and Ship Canal sediment: Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, brominated flame retardants, and organophosphate esters. *Chemosphere* 134:380-386.
75. Ge, J., Woodward, L.A., Li, Q.X., Wang, J., 2013. Distribution, sources and risk assessment of polychlorinated biphenyls in soils from the Midway Atoll, North Pacific Ocean. *Plos One* 8-71521.
76. Carvalho, P.N., Rodrigues, P.N., Basto, M.C., Vasconcelos, M.T., 2009. Organochlorine pesticides levels in Portuguese coastal areas. *Chemosphere* 75:595-600.

77. Kanzari, F., Asia, L., Syakti, A.D., Piram, A., Malleret, L., Mille, G., Doumenq, P., 2015. Distribution and risk assessment of hydrocarbons (aliphatic and PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pesticides in surface sediments from an agricultural river (Durance) and an industrialized urban lagoon (Berre lagoon), France. *Environ. Monit. Ass.* 187-591.
78. Barhoumi, B., Beldean-Galea, M.S., Al-Rawabdeh, A.M., Roba, C., Martonos, I.M., Balc, R., Kahlaoui, M., Touil, S., Tedetti, M., Driss, M.R., Baciuc, C., 2019. Occurrence, distribution and ecological risk of trace metals and organic pollutants in surface sediments from a Southeastern European river (Someșu Mic River, Romania). *Sci. Total Environ.* 660:660-676.
79. Viganò, L., Mascolo, G., Roscioli, C., 2015. Emerging and priority contaminants with endocrine active potentials in sediments and fish from the River Po (Italy). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22: 14050-14066.
80. Bellucci, L.G., Cassin, D., Giuliani, S., Botter, M., Zonta, R., 2016. Sediment pollution and dynamic in the Mar Piccolo of Taranto (southern Italy): insights from bottom sediment traps and surficial sediments. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 23:12554-12565.
81. Kinyamu, J.K., Kanja, L.W., Skaare, J.U., Maitho, T.E., 1998. Organochlorine pesticides residues in milk of urban mothers in Kenya. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 60:732-738.
82. Willet, K.L., Ulrich, R.A., 1998. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers. *Environ. Sci. Technol.* 32:2197-2207.
83. Doong, R., Lee, S., Lee, C., Sun, Y., Wu, S., 2008. Characterization and composition of heavy metals and persistent organic pollutants in water and estuarine sediments from Gao-ping River, Taiwan. *Mar. Pollut. Bull.* 57:846-857.

84. Salem, M.S., Khaled, A., Nemr, A.E., 2013. Assessment of pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments of the Egyptian Mediterranean coast. *Egypt. J. Aquat. Res.* 39:141-152.
85. Nunda, E.N., Madadi, V.O., Wandiga, S.O., 2018. Organochlorine pesticide residues in sediment and water from Nairobi River, Kenya: levels, distribution, and ecological risk assessment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25:34510-34518.
86. Wasswa, J., Kiremire, B.T., Nkedi-Kizza, T., Mbabazi, J., Ssebugere, P., 2011. Organochlorine pesticides residues in sediments from the Uganda side of Lake Victoria. *Chemosphere* 82:130-136.
87. Kuranchie-Mensah, H., Atiemo, S.M., Palm, L.M., Blankson-Arthur, S., Tutu, A.O., Fosu, P., 2011. Determination of organochlorine pesticide residue in sediment and water from the Densu river basin, Ghana. *Chemosphere* 86:286-292.
88. Zhou, S., Yang, H., Zhang, A., Li, Y.F., Liu, W., 2014. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Yangtze River Estuary and the adjacent East China Sea: implication of transport, sources and trends. *Chemosphere* 114:26-34.
89. Chakraborty, P., Khuman, S.N., Selvaraj, S., Sampath, S., Devi, N.L., Bang, J.J., Katsoyiannis, A., 2016. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in River Brahmaputra from the outer Himalayan Range and River Hooghly emptying into the Bay of Bengal: Occurrence, sources and ecotoxicological risk assessment. *Environ. Pollut.* 219:998-1006.
90. Huang, S., He, S., Xu, H., Wu, P., Jiang, R., Zhu, F., Luan, T., Ouyang, G., 2015. Monitoring of persistent organic pollutants in seawater of the Pearl River Estuary with rapid on-site active SPME sampling technique. *Environ. Pollut.* 200:149-158

91. Zhi, H., Zhao, Z., Zhang, L., 2015. The fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in water from Poyang Lake, the largest freshwater lake in China. *Chemosphere* 119:1134-1140.
92. Dirbaba, N.B., Li, S., Wu, H., Yan, X., Wang, J., 2018 Organochlorine pesticides, polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in surficial sediments of the Awash River Basin, Ethiopia. *Plos One* 13 (10), e0205026.
93. Barakat, A.O., Mostafa, A., Wade, T.L., Sweet, S.T., El Sayed, N.B., 2013. Distribution and ecological risk of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments from the Mediterranean coastal environment of Egypt. *Chemosphere* 93:545-554.
94. Kucuksezgin, F., Pazi, I., Gonul, L.T., Duman, M., 2016. Organochlorine compounds in surface sediments from the northern coast of Cyprus, Eastern Mediterranean: Levels, possible sources and potential risk. *Mar. Pollut. Bull.* 109:591-596.
95. Pearson, K., 1901. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *Philosophical Magazine, Series 6*, vol. 2, no. 11, pp 559-572.
96. Hotelling, H., 1933. Analysis of a Complex of Statistical Variables Into Principal Components, *Journal of Educational Psychology*, volume 24, p 417-441 and 498-520
97. Zhong, T., Niu, X., Li, X., Zhang, D., Zou, L., Yao, S., 2020. Distribution, composition profiles, source identification and potential risk assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Dechlorane Plus (DP) in sediments from Liaohe Estuary. *Reg Stud Mar Sci* 36:101291.
98. USEPA(2010) National Recommended Water Quality Criteria, United States Environmental Protection Agency. Available at 13/05/2020 to:
<http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/current/index.cfm>.

99. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. Off J Eur Union 348, 84-97.
100. Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, E.D., 1995 Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manage.* 19:81-97.
101. MacDonald, D.D., Carr, R.S., Calder, F.D., Long, E.R., 1996. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology* 5:253-278.
102. Hakanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control-A sedimentological approach. *Water Res.* 14:975-1001.
103. WHO., 2001. *Water quality: Guidelines, standards and health*. London: IWA.
104. Di Lorenzo, T., Cifoni, M., Fiasca, B., Di Cioccio, A., Galassi, D.M.P., 2018. Ecological risk assessment of pesticide mixtures in the alluvial aquifers of central Italy: Toward more realistic scenarios for risk mitigation. *Sci. Total. Environ.* 644:161-172.
105. Cui, S., Fu, Q., Guo, L., Li, Y.F., Li, T.X., Ma, W.L., Wan, M., Li, W.L., 2016. Spatial-temporal variation, possible source and ecological risk of PCBs in sediments from Songhua River, China: Effects of PCB elimination policy and reverse management framework. *Mar. Pollut. Bull.* 106:109-118.
106. Peng, X., Ou, W., Wang, C., Wang, Z., Huang, Q., Jin, J., Tan, J., 2014. Occurrence and ecological potential of pharmaceuticals and personal care products in groundwater

and reservoirs in the vicinity of municipal landfills in China. *Sci. Total. Environ.* 490:889-898.