

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”



FACOLTÀ DI MEDICINA E CHIRURGIA

DIPARTIMENTO DI MEDICINA PUBBLICA E DELLA SICUREZZA SOCIALE

**DOTTORATO DI RICERCA
AMBIENTE, PREVENZIONE E MEDICINA PUBBLICA
XXIV CICLO**

TESI DI DOTTORATO

***INQUINAMENTO DEL MAR MEDITERRANEO DA IDROCARBURI
POLICICLICI AROMATICI: STIMA DEL FIUME SARNO -
INPUTS E VALUTAZIONI D'IMPATTO AMBIENTALE***

**COORDINATORE:
PROF. CLAUDIO BUCCELLI**

**CANDIDATA:
DOTT.SSA MARIALAURA GIORDANO**

**RELATORE:
DOTT. PAOLO MONTUORI**

ANNO ACCADEMICO 2010-2011

INDICE

CAPITOLO 1	3
INTRODUZIONE	3
1.1 <i>La rete idrografica e la Piana del Fiume Sarno</i>	4
1.2 <i>Attività industriale della Piana del Sarno</i>	7
1.3 <i>Inquinamento del Fiume Sarno</i>	10
1.4 <i>Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA): caratteristiche generali</i>	16
1.5 <i>Proprietà chimico-fisiche degli IPA</i>	20
1.6 <i>Fonti di contaminazione degli IPA</i>	21
1.7 <i>Contaminazione ambientale di IPA</i>	24
CAPITOLO 2	29
OBIETTIVI	29
2.1 <i>Obiettivi generali</i>	30
2.2 <i>Obiettivi specifici</i>	31
CAPITOLO 3	33
MATERIALI E METODI	33
3.1 <i>Punti di campionamento e raccolta dei campioni</i>	34
3.2 <i>Estrazione ed analisi degli IPA nella fase particolato sospeso (SPM)</i>	36
3.3 <i>Estrazione ed analisi degli IPA nella fase disciolta (DP)</i>	36
3.4 <i>Estrazione ed analisi degli IPA nel sedimento</i>	37
3.5 <i>Analisi strumentale</i>	38
3.6 <i>Controllo di qualità</i>	39
3.7 <i>Analisi statistica e calcolo degli IPA immessi</i>	40
CAPITOLO 4	43
RISULTATI E DISCUSSIONE	43
4.1 <i>Concentrazione totale degli IPA</i>	44
<i>Concentrazione totale degli IPA nella fase disciolta</i>	46
<i>Concentrazione degli IPA nel particolato sospeso</i>	48
<i>Concentrazione totale degli IPA nel sedimento</i>	49
4.2 <i>Variazioni stagionali dell'inquinamento da IPA</i>	51
4.3 <i>Variazioni spaziali dell'inquinamento da IPA</i>	55
4.4 <i>Impatto di IPA del Fiume Sarno nel Golfo di Napoli e nel Mar Mediterraneo</i>	56
4.5 <i>Origine degli IPA nel fiume Sarno e nell'estuario</i>	57
4.6 <i>Valutazione dell'eco-tossicità degli IPA nei sedimenti</i>	61
CAPITOLO 5	63
CONCLUSIONI	63
BIBLIOGRAFIA	66

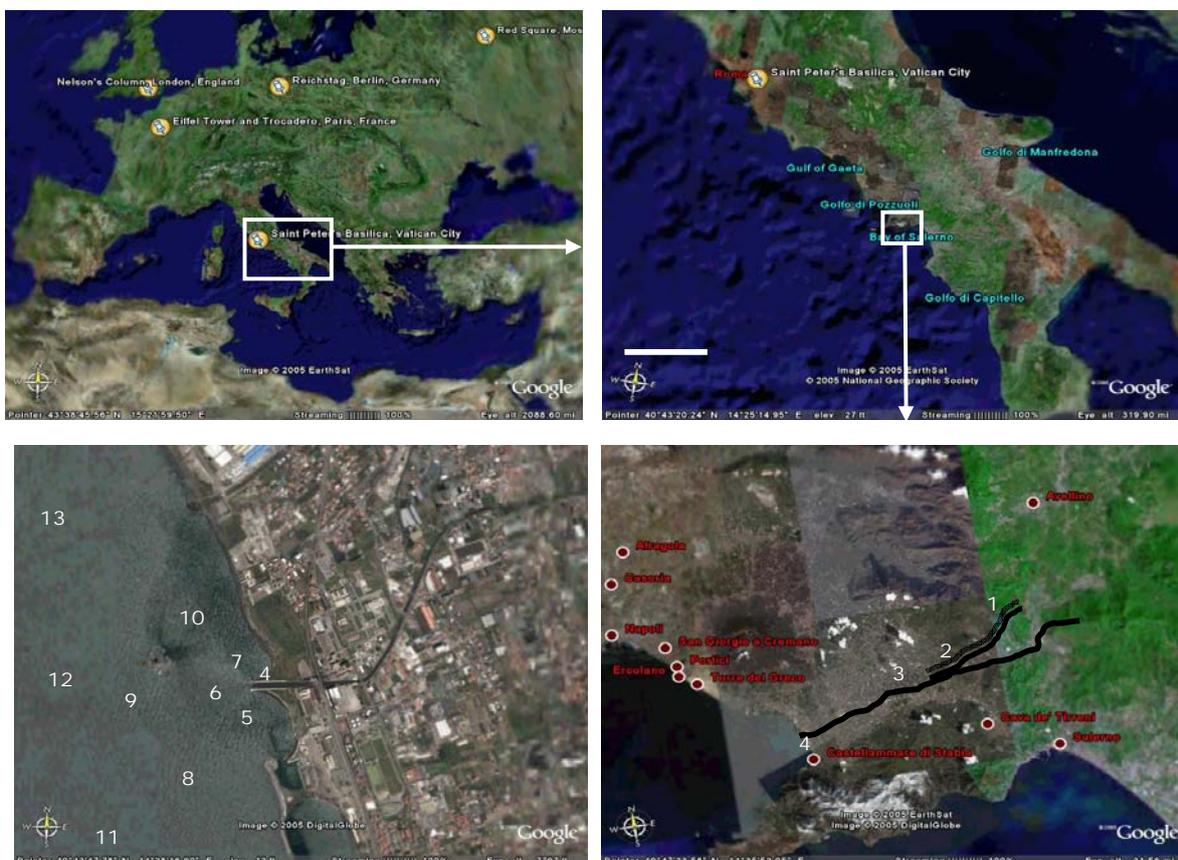
Capitolo 1

Introduzione

1.1 La rete idrografica e la Piana del Fiume Sarno

Detentore del primato di “fiume più inquinato d’Europa”, il Sarno nasce sul versante occidentale dell’Italia Meridionale ed è costituito da un’asta fluviale della lunghezza di circa 28 Km. Con un’estensione del bacino di 715,42 Km², il Sarno sorge ai piedi dei monti Picentini della Regione Campania; percorre la Piana del Sarno, delimitata ad Ovest dal Vesuvio ed ad Est dai Monti Lattari, fino ad arrivare nel Golfo di Napoli, dove sfocia a Nord di Castellammare di Stabia nel Mar Tirreno (Mar Mediterraneo). (Figura 1.1)

Figura 1.1: Rete idrografica del Fiume Sarno e punti di prelievo campioni.



Il fiume attraversa 36 comuni delle province di Napoli, Avellino e Salerno ed interessa una popolazione di circa 1.300.000 unità con densità abitativa di 1.818 ab/Km² e punte di oltre 2000 ab/km² nelle zone costiere (ISTAT 2000).

La rete idrografica del bacino del fiume Sarno può essere divisa in tre parti principali: Fiume Sarno a monte della confluenza con l'Alveo Comune Nocerinò; Alveo Comune Nocerinò e torrenti Solofrana e Cavaiola; Fiume Sarno a valle della confluenza con l'Alveo Comune Nocerinò.

Il fiume raccoglie le acque di un vasto bacino imbrifero esteso per circa 600 km² e a metà del suo corso riceve il contributo dell'Alveo Comune Nocerinò, collettore artificiale delle acque dei torrenti Cavaiola e Solofrana, suoi affluenti, attraverso il quale pervengono gli apporti della parte più interna ed estesa del Bacino. I torrenti Cavaiola e Solofrana interessano i territori dei comuni di Pagani (SA), Nocera Superiore (SA), Nocera Inferiore (SA), Cava dei Tirreni (SA), Castel S. Giorgio (SA), Solofra (AV), Montoro Inferiore (AV), Montoro Superiore (AV), Roccapiemonte (SA), Mercato S. Severino (SA). Proprio a causa del loro percorso, attualmente essi sono alimentati, durante le stagioni calde, quasi esclusivamente dagli scarichi del polo conciario di Solofra, dai reflui provenienti dai molteplici agglomerati industriali disseminati lungo il loro percorso e dai reflui urbani di tutti i comuni che attraversano. Questo fa dell'Alveo Comune un punto di forte criticità per quanto riguarda lo stato di degrado in cui versa oggi il fiume Sarno.

Il terreno della Piana del Sarno rappresenta uno dei suoli più fertili grazie alla natura del terreno, costituito da strati d'origine vulcanica ed alluvionale.

È possibile infatti ottenere tre, quattro raccolti ogni anno grazie alla estrema lavorabilità del terreno, senza grandi investimenti in energia e macchine. L'elevata permeabilità dei terreni delle aree montuose del bacino, la permeabilità medio-bassa dei terreni dei complessi vulcanici, piroclastici ed alluvionali della Piana, favoriscono per di più l'infiltrazione delle acque meteoriche provenienti dalle pendici che raggiungono il Sarno senza scorrere in superficie, attraverso il deflusso della falda subalvea (Di Lernia et al., 2002).

Nel corso degli anni, i diversi interessi politici hanno favorito alternativamente lo sviluppo agricolo oppure lo sviluppo industriale ed urbano dell'area, generando un'antropizzazione incontrollata. In tale scenario il reticolo idrografico si è sempre adeguato alle esigenze del momento subendo le più svariate modifiche e destinazioni d'uso: il risultato finale è una fitta maglia di canalizzazioni artificiali caratterizzata da un preoccupante degrado ambientale, incapace di assolvere con efficacia alla sua funzione originaria di drenaggio delle acque meteoriche e quindi fortemente esposto ad un gravissimo rischio alluvioni.

I canali cementificati ed i tratti del corso del fiume artificialmente ristretti contribuiscono infatti a rendere sempre più frequenti e più violente le ondate di piena.

Per l'eccezionale inquinamento delle acque, tali inondazioni sono particolarmente pericolose per l'igiene e la salute pubblica, oltre che per l'agricoltura della zona in

quanto i metalli pesanti, presenti nelle acque, distruggono le colture agricole, mentre le acque provenienti dagli scarichi delle abitazioni e delle industrie inondano le campagne e le strade.

1.2 Attività industriale della Piana del Sarno.

Le principali attività produttive della piana del Sarno riguardano l'industria agro-alimentare, conciaria, metalmeccanica e farmaceutica e si concentrano lungo le principali vie d'acqua; le aree di pianura sono, invece, a vocazione agricola.

La piana dell'Agro Nocerino Sarnese, particolarmente fertile, ha fatto dell'agricoltura una delle principali fonti reddituali dell'area.

Il grande incremento delle attività rurali, ed in particolare della coltivazione del pomodoro, del tabacco e delle fibre tessili, ha favorito la nascita già dal secolo scorso di un importante polo di imprese manifatturiere collegate alla produzione agricola ed integrate con il territorio a livello intersettoriale.

Il "cuore" del sistema, motore dell'intero ciclo, è ancora oggi rappresentato dall'industria delle conserve vegetali che si sviluppa a monte con la presenza di imprese meccaniche e metalmeccaniche per la costruzione di macchine industriali e di scatolame, a valle con imprese di imballaggi per il trasporto della materia prima e del prodotto confezionato e numerose aziende di trasporto e di servizi.

Il prodotto tipico dell'area è il pomodoro San Marzano, oggi riconosciuto dell'Unione Europea come D.O.P ed esportato in tutto il mondo.

L'industria agro-alimentare sarnese per la preparazione di cibi vegetali conservati ha una produzione legata ad un breve periodo stagionale; ciò comporta delle notevoli fluttuazioni nel volume e nella natura degli effluenti. Le caratteristiche delle acque di scarico provenienti dalla lavorazione di alcune qualità di frutta e verdura sono riportate nella Tabella 1.1, secondo W. Weckenfelder (Berbenni et al., 1965).

Tabella 1.1. caratteristiche delle acque di scarico provenienti dalla lavorazione di alcune qualità di frutta e verdura.

Prodotto	Portata lt/cassa di merce	B.O.D. ppm	Solidi sospesi ppm
Pomodori	15-295	616-1870	550-925
Grano	115-440	885-2936	530-2325
Fave	395	93	291
Fave e Grano	375	270	264
Vegetali misti	45	750	593
Pere	125-160	238-468	340-637
Pesche	140	1070	250
Mele	100	1600	300
Ciliegie	60	800	185

Relativamente all'industria conciaria, attualmente il distretto campano rappresentato dai comuni di Solofra, Montoro Superiore, Montoro Inferiore e Serino, conta circa 400 unità produttive.

Solofra, una città sul fiume Solofrana, vanta un' antica tradizione nell'industria della pelle, ritagliandosi il 50% della produzione nazionale totale, con un'esportazione del 90%. La concia delle pelli è storicamente un'attività inquinante. Le acque di scolo che si sversano nel fiume Sarno, solo dopo un'insufficiente trattamento di depurazione, hanno origine da un processo di lavorazione molto complesso: il materiale grezzo,

facilmente degradabile e maleodoranti, richiede un processo di trasformazione che prevede l'impiego di molta acqua e l'utilizzo di diverse sostanze chimiche come proteine, solfuri, carboidrati, sali di cromo, tinture, solventi che, individualmente e/o in combinazione, sono in grado di produrre un forte impatto sul suolo, sull'acqua e sull'aria.

L'industria farmaceutica nella piana del Sarno è rappresentata principalmente dall'azienda Novartis Farma, situata sul fiume Sarno, esattamente a 200 mt dalla foce, e ricoprente un'area di circa 201.000 m². La produzione farmaceutica dello stabilimento si sviluppa in due settori: specialità farmaceutica come confetti, compresse laccate e granulati pronti per essere consumati, e l'attività biotecnologica con la produzione di principi attivi farmaceutici, attraverso processi tradizionali di fermentazione, estrazione chimica e trasformazione. L'aumentata produzione farmaceutica registrata nel 2001 ha anche significato un aumento nella complessità di produzione. Gli sviluppi nel progetto EUROTRANSFER, promosso dalla Novartis a livello europeo, assegnano all'industria del Sarno un importante ruolo sia in termini di mercati asserviti e sia in termini di diversificazioni di prodotto. Tra il 1997 e il 2001 il numero di nuovi prodotti farmaceutici immessi sul mercato è aumentato da 98 a 508. Nel 2001 la Novartis ha prodotto 108 diversi tipi di bulk.

Oltre che al mercato italiano, la produzione nel 2001 è stata destinata a tutti i mercati mondiali, ad eccezione di quello degli Stati Uniti ed i prodotti sono stati distribuiti in 83 paesi (solo 6 nel 1997). L'industria della Novartis di Sarno sebbene

abbia ecceduto i limiti di recupero degli scarti fissati in Italia dalla Legge denominata “Decreto Ronchi”, rappresenta la più grande azienda della Novartis Farma ed una delle più grandi aziende farmaceutiche nel mondo.

1.3 Inquinamento del Fiume Sarno.

L'inquinamento ha una “evoluzione” lungo il corso del fiume molto complessa: presso le sorgenti, vicino al Monte Sarno, i livelli di inquinamento sono molto contenuti e la presenza di vegetazione ai bordi del fiume e di fauna acquatica è consistente. La situazione cambia notevolmente alla confluenza del fiume con i torrenti Cavaiola e Solofrana e lungo l'attraversamento dei centri abitati fino al Comune di Scafati: è evidente sulle acque del Sarno, all'interno dello stesso comune, una elevata quantità di schiuma, segno di un altissimo livello di inquinamento chimico. Si osserva inoltre la presenza lungo le sue sponde di carogne di animali in avanzato stato di putrefazione, carcasse di automobili, detriti di varia natura; canali artificiali in cemento per la regimentazione delle acque che restringono in maniera irrazionale l'alveo e vari tratti del fiume. La forte antropizzazione, lo sviluppo di industrie agro-alimentari, l'uso massiccio di fertilizzanti e pesticidi nella pratica agricola, se da un lato rappresentano il vero motore economico dello sviluppo dell'area (Arienzo et al., 2001), dall'altro sono anche le principali cause dell'inquinamento del fiume.

Dai numerosi studi effettuati sulla qualità delle acque si evince che le principali sorgenti di inquinanti, dirette ed indirette, per le acque del comprensorio del Sarno, sono riferibili ad elementi quali: liquami provenienti da agglomerati urbani, reflui industriali, rifiuti solidi di natura organica ed inorganica.

In base ad uno studio della Polizia riguardante il sistema fognario di 39 città dell'area del bacino del Sarno (i dati ISTAT del 2000 riportano un popolazione di circa 1.300.635 con densità di 1.818 abitanti/m², con punte di più di 2.000 abitanti/m² sulle zone costiere), 19 città sono incluse in una cintura di sistemi fognari che coprono tra lo 0% e il 33%, 7 città tra il 34% ed il 66% e solo 13 presentano una rete fognaria che copre tra il 67% ed il 100%.

A questo si deve poi aggiungere l'irrazionale sfruttamento delle risorse e quindi il progressivo degrado ambientale del sistema fluviale che ha alterato le proprietà chimico-fisiche, microbiologiche, biologiche ed ecologiche, così come viene evidenziato da molteplici studi succedutisi nel tempo.

Già nel 1968 uno studio condotto dall'Istituto di Biologia Generale dell'Università degli Studi di Napoli ha evidenziato i primi problemi e le cause determinanti. Per quest'indagine furono scelti 20 punti di campionamento lungo il Fiume Sarno e i suoi due principali affluenti, il Solofrana e il Cavaiola, per effettuare analisi chimico-fisiche delle acque; in base ai risultati ottenuti il reticolo idrografico venne suddiviso in quattro zone (Tabella 1.2). Le fonti principali d'inquinamento

rilevate derivavano, già allora, da scarichi fognari civili, scarichi industriali e residui di sostanze chimiche usate in agricoltura.

Tabella 1.2. Inquinamento fiume Sarno – dati del 1968.

Zona:	Inquinamento:
Sorgenti di Sarno fino a qualche chilometro a valle	Non Inquinata
Confluenza con l'Alveo comune (Solofrana e Cavatola riuniti)	Inquinamento Moderato
Alveo comune, Solofrana e Cavaiola	Forte Inquinamento
Ultimo tratto fino alla foce	Elevatissimo Inquinamento

Un altro studio interessante è stato condotto a partire dal 1988 dall'Università degli Studi di Napoli e dall'Istituto Nazionale Tumori di Napoli sulle concentrazioni di alcuni agenti tossici (metalli pesanti e pesticidi) e di alcuni indicatori di inquinamento urbano (batteri fecali, azoto e fabbisogno di ossigeno) in campioni d'acqua e sedimento di diverse località dei bacini campani (Guida et al., 1993). Tutto ciò al fine di identificare con maggior certezza i contaminanti presenti nel fiume e definirne i rischi per la salute umana e ambientale. I dati ottenuti per l'Agro Nocerino Sarnese suggerivano una mancanza di rischi significativi di tossicità per i campioni di acqua, mentre manifestavano una forte contaminazione e tossicità nei campioni dei sedimenti prelevati nel Sarno e nel Solofrana, in particolare nei siti di Mercato San Severino, San Marzano e Castellammare.

Gli studi realizzati negli anni successivi hanno mostrato il progressivo peggioramento dello “stato di salute” del fiume ed evidenziato in maniera puntuale l'origine dell'inquinamento, in particolare un'elevata concentrazione di Cromo a

dimostrazione del notevole contributo allo stato di inquinamento apportato dai reflui provenienti dal polo conciario di Solfora (Melluso et al., 1994).

Dal 1991 al 1993 una serie di prelievi effettuati nell'avellinese a valle del depuratore centralizzato (CIO.Di.SO) dell'area di Solofra hanno dimostrato l'inefficienza dello stabilimento di depurazione.

Nel 2001, dopo alcuni anni di interruzione, la campagna di Polizia Italiana (Operazione Fiumi) ha monitorato i fiumi italiani e tra i 16 fiumi più importanti controllati, il Sarno ha confermato la qualifica di "fiume più inquinato d'Europa". In questo studio, sono stati prelevati campioni in sei zone per fornire una caratterizzazione dello stato ecologico del Sarno, iniziando dalla sorgente fino ad arrivare alla foce e per separare i contributi dei torrenti Cavaiola e Solofra.

Il primo dei punti di campionamento è stato stabilito alla sorgente del fiume; il secondo ed il terzo sul fiume rispettivamente prima e dopo l'immissione nell'alveo comune; il quarto punto di campionamento era sul fiume a livello della città di Pompei; il quinto ed il sesto sui torrenti Cavaiola e Solofra prima dell'immissione nell'Alveo Comune.

L'inquinamento del Sarno da attività umana è stato riferito ai parametri previsti dalla legge nazionale (n°152/99, u.m. 152/06) che prescrive disposizioni circa la difesa delle acque dall'inquinamento. In particolare sono stati presi in considerazione molteplici parametri :

1) la quantità di ossigeno disciolto (% O₂ saturo);

2) la richiesta di ossigeno biologico a 5 giorni (BOD_5) che esprime la quantità di ossigeno necessaria per l'ossidazione biochimica delle sostanze contenute in un'acqua, in particolare: composti organici, i cui atomi di carbonio vengono utilizzati dai microrganismi come alimento per accrescimento, respirazione, riproduzione; composti ossidabili dell'azoto, utilizzati come fonte energetica da batteri specifici come ad esempio il Nitrosomonas e il Nitrobacter; sostanze inorganiche, come ad esempio ferro (II), solfuri e solfiti, che vengono facilmente ossidate dall'ossigeno presente nelle acque;

3) la richiesta chimica di ossigeno (COD) che rappresenta la misura dell'ossigeno necessario ad ossidare chimicamente le sostanze presenti in un'acqua, consigliato nei casi in cui si sospettano sversamenti tossici per i consorzi microbici che deprimono, totalmente o in parte, il valore del BOD;

4) la quantità di azoto (N) in forma di ione ammonio (NH_4^+), tossico per la vita acquatica, legato alla presenza di materia organica in acque deficienti di ossigeno (la presenza di ossigeno lo ossiderebbe a nitrato) o alla presenza di una discarica nelle vicinanze;

5) ione nitrato (NO_3^-) poichè i suoi elevati livelli sono indice di un potenziale inquinamento organico passato e associato normalmente all'uso di fertilizzanti in agricoltura;

6) il fosforo totale (P), che valuta il livello trofico dei corsi d'acqua, poichè in quantità elevate indica inquinamento agricolo e civile attraverso detersivi, fertilizzanti e simili;

7) la conta di *Escherichia coli*, batterio intestinale che fornisce delle valide indicazioni sull'inquinamento di origine fecale;

8) la qualità biologica del corso d'acqua stabilita dall'Indice Biotico Esteso (IBE) che valuta il livello della qualità in base al grado di agitazione delle comunità degli organismi acquatici.

Dai dati ottenuti, risulta confermata una situazione di forte stress e di danno ambientale già in prossimità del primo tratto del Sarno. Gli alti valori di conduttività, simili a quelli misurabili in acqua di mare, mostrano un'eccessiva presenza di soluzione salina, anomala rispetto a valori di riferimento di corsi d'acqua pura che sono generalmente inferiori ai 500 microS/cm. I bassi valori rilevati della concentrazione di ossigeno in soluzione, minore di 5 mg/L, provocati dal contenuto organico eccessivo, non consentono vita acquatica, in quanto determinano fenomeni di tossicità e di anossia nel sistema. Il contenuto microbiologico di *E. Coli* assume una proporzione simile a quello caratterizzante le acque reflue: infatti in condizioni normali un corso d'acqua dovrebbe presentare valori minore di 100 C.U.F./100mL. La presenza di azoto sotto forma di ione ammonio è indice di un inquinamento organico delle acque vicine (in termini di spazio e tempo) in quanto è facilmente ossidato a nitrato; i valori normali per un corso d'acqua dovrebbero essere inferiori a 0,05 mg/L. La classe V di qualità della IBE nelle zone considerate segna la presenza di condizione di "ambiente eccezionalmente inquinato o alterato".

Negli ultimi anni le amministrazioni stanno cercando di valutare quest'area gravemente compromessa, attraverso una politica di investimenti per il miglioramento del sistema di trattamento delle acque reflue (De Pippo et al., 2006; Legambiente 2001; Novartis Pharma, 2008; Stour et al., 2001).

1.4 Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA): caratteristiche generali

Tra i principali inquinanti del fiume Sarno particolare rilevanza assumono gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA).

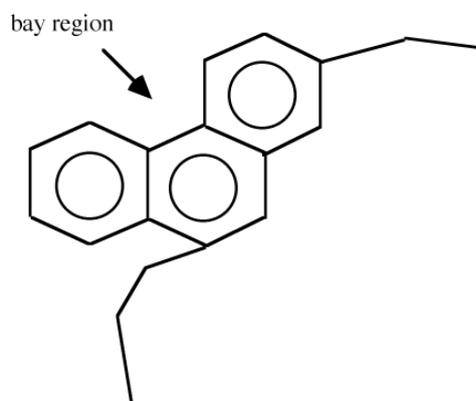
Gli IPA rappresentano una vasta classe di composti idrocarburici costituiti dalla fusione di due o più anelli benzenici e contenente esclusivamente atomi di carbonio e di idrogeno.

Tali composti sono generalmente introdotti nell'ambiente attraverso percorsi diversi e si ritrovano sia sotto forma di particolato, sia di vapore, libero od adsorbito su particolato atmosferico.

Gli IPA sono anche presenti nel carbon-fossile e negli oli minerali crudi e raffinati. Considerando anche i cosiddetti idrocarburi ramificati, cioè quelli che oltre agli anelli aromatici condensati contengono anche catene alifatiche laterali, la famiglia degli IPA annovera varie centinaia di composti. Più di 100 idrocarburi sono stati identificati nel particolato atmosferico (Lao et al., 1973) e più di 200 nel fumo di tabacco (Lee et al., 1981).

L’Agenzia per la Ricerca sul Cancro ha classificato gli IPA in base alla loro cancerogenicità (IARC, 2009) correlata alla presenza di quattro o più anelli aromatici da cui prendono origine metaboliti quali i diidrodiolepossidi, nei quali il gruppo tossicologicamente attivo è collocato nella cosiddetta “bay region”, cioè l’ansa che si forma dalla fusione angolare di tre anelli aromatici (Figura 1.2). Tali metaboliti rappresentano composti instabili facilmente idrolizzabili a tetrololi in grado di legarsi alla catena del DNA.

Figura 1.2 -Bay region tipica di molti idrocarburi policiclici aromatici: a questa struttura, associata alla presenza di radicali diidrodiolepossidici, è attribuita la capacità di generare mutazioni cellulari.



Fin dagli anni ‘90, solo alcuni IPA sono stati definiti dall’EPA (Environmental Protection Agency) “priority pollutants”, sostanze meritevoli di valutazione e monitoraggio specifici, soprattutto in riferimento alla tossicità cronica ed alla cancerogenicità, probabile o possibile (Phillips DH, 1999). In particolare oggi sono stati

indicati 16 IPA come sicuramente carcinogeni per l'uomo (Tabella 1.3 e Figura 1.3). Sebbene siano state ampiamente dimostrate le proprietà cancerogene degli IPA non è stato ancora possibile fissare dei veri e propri limiti oltre i quali essi costituiscano un rischio per la salute; ciò è dovuto alla difficoltà di riferire all'uomo i dati tossicologici sugli animali (Moret et al., 1996).

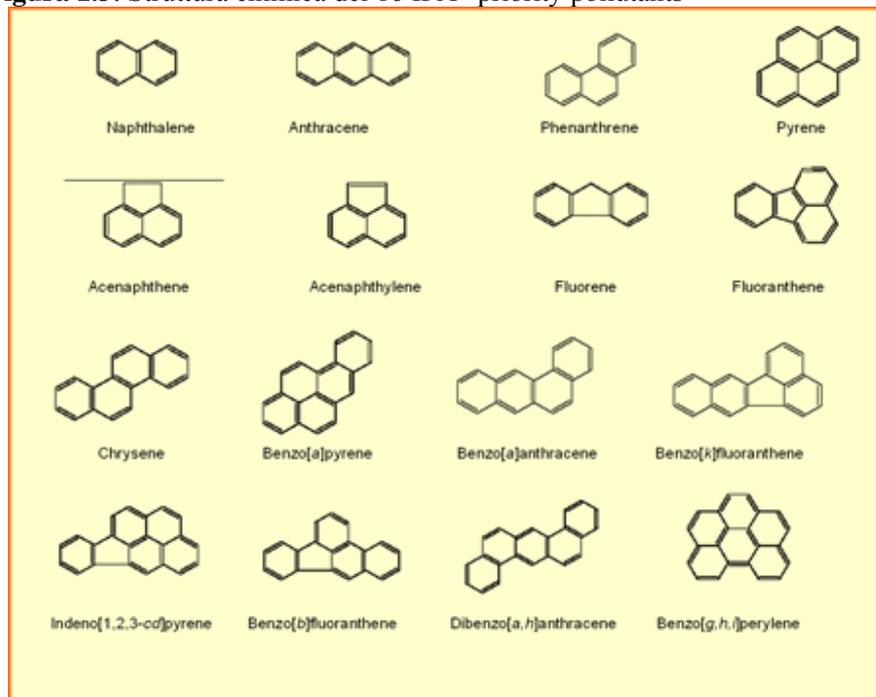
In Italia per le acque destinate al consumo umano è stato stabilito un valore limite di 0.10 µg/L per la somma di benzo(b)fluoranthene, di benzo(k)fluoranthene, di benzo(g,h,i)perylene e di indeno(1,2,3-c,d)pyrene ed un valore massimo di 0.010 µg/L per il benzo(a)pyrene (D. Lg. n.31/2001); relativamente alla presenza di benzo(a)pyrene legato all'impiego degli aromi di affumicatura, il D.L. n. 107 del 25.01.1992 stabilisce un limite pari a 0.03 µg/L. In un'ordinanza del 2001, relativa agli oli di sansa di oliva ed agli oli di sansa di oliva raffinati, si fissa un tenore massimo tollerabile, per il benzo(a)pyrene, benzo(e)pyrene, benzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene ed indeno(1,2,3-c,d)pyrene, non superiore a 2.0 µg/L, fermo restando che la somma dei tenori tollerabili degli IPA sopraindicati non può superare il valore di 5.0 µg/L.

Tabella 1.3: I 16 IPA definiti “priority pollutants” dall’US-EPA classificati in base alla cancerogenicità per l’uomo (IARC, 2009)

IPA "Priority Pollutants " (US-EPA)	CANCEROGENO PER L'UOMO (IARC, 2008)
Benzo[a]pirene	1
Dibenzo[ah]antracene	2A
Benzo[a]antracene	2B
Benzo[b]fluorantene	2B
Benzo[k]fluorantene	2B
Crisene	2B
Indeno[123-cd]pirene	2B
Benzo[ghi]perilene	
Antracene	
Acenaftene	
Acenaftilene	
Fluorantene	
Fluorene	
Naftalene	
Fenantrene	
Pirene	

1 = cancerogeno dimostrato per l’uomo, 2A = cancerogeno probabile per l’uomo, 2B = cancerogeno possibile per l’uomo.

Figura 1.3: Struttura chimica dei 16 IPA “priority pollutants”



La loro diffusione e le caratteristiche tossicologiche hanno fatto assumere agli IPA grande rilevanza dal punto di vista ambientale e sanitario. Si è quindi assistito a uno sviluppo di tecniche di monitoraggio e di indagine mirate a identificare *markers* sempre più affidabili. Ciò ha interessato sia lo studio degli IPA nell'ambiente in generale, sia la valutazione dell'esposizione della popolazione generale oltre che professionalmente esposta.

1.5 Proprietà chimico-fisiche degli IPA

Le proprietà chimico-fisiche degli IPA sono legate ai sistemi coniugati degli elettroni π e variano piuttosto regolarmente con il numero degli anelli ed il peso molecolare. A temperatura ambiente tutti gli IPA sono allo stato solido, presentano un alto punto di fusione e d'ebollizione, una bassa pressione di vapore e una scarsissima solubilità in acqua che diminuisce con l'aumentare del peso molecolare.

Gli IPA sono solubili nella maggioranza dei solventi organici e sono molto lipofili. La pressione di vapore generalmente tende a diminuire con l'aumentare del peso molecolare e questa circostanza influenza le differenti percentuali con cui i singoli IPA sono assorbiti sul particolato atmosferico. Composti a basso peso molecolare sono quasi totalmente presenti nella fase gassosa, mentre composti con 5 o più anelli sono per lo più assorbiti sul particolato atmosferico.

Gli IPA sono chimicamente piuttosto stabili, sebbene in seguito a fotodecomposizione in presenza d'aria e luce danno luogo a molti prodotti d'ossidazione, soprattutto chinoni ed endoperossidi. Studi sperimentali hanno evidenziato la capacità degli IPA di reagire anche con ossidi d'azoto e acido nitrico per formare nitroderivati, nonché con ossidi di zolfo e acido solforico per formare i relativi acidi solfinici e solfonici. (Proprietà chimico fisiche degli Idrocarburi Policiclici Aromatici)

1.6 Fonti di contaminazione degli IPA

Gli IPA vengono introdotti nell'ambiente attraverso un vasto numero di processi, riconducibili a tre principali tipologie di sorgenti: petrogeniche, pirogeniche e biogeniche (Stout et al.; 2001).

Gli IPA di origine petrogenica (petrogenic PAHs, petroleum-PAHs) rappresentano una frazione variabile della composizione chimica dei combustibili fossili. Questo tipo di origine implica una formazione diagenetica caratterizzata da temperature relativamente basse (100-150°C) e tempi di formazione su scala geologica (milioni di anni). Carbone, petrolio grezzo e scisti bituminosi contengono elevate concentrazioni di questi composti (WHO, 1998): basti pensare che lo sversamento accidentale di petrolio rappresenta la principale fonte di IPA nel comparto acquatico su scala globale (Eisler, 1987).

Gli IPA di origine pirogenica sono, invece, generati dalla combustione incompleta o dalla pirolisi di sostanza organica in genere. Il meccanismo di formazione degli IPA durante il processo di combustione è dovuto principalmente alla ripolimerizzazione di frammenti di idrocarburo che si formano durante il processo noto come cracking (Mc. Cready, 2000), vale a dire la frammentazione in numerose parti delle molecole ad alto peso molecolare del combustibile.

Le principali sorgenti fisse in cui possono avvenire simili reazioni sono:

- riscaldamento domestico a carbone, olio minerale o legna;
- impianti termoelettrici;
- fuochi all'aperto quali incendi boschivi o la bruciatura di stoppie;
- incenerimento di rifiuti solidi urbani;
- impianti di gassificazione e cokefazione del carbone;
- produzione di alluminio mediante il processo Soederberg;
- altri processi termici dell'industria metallurgica, quali la produzione di ferro e acciaio.

Le sorgenti mobili sono invece rappresentate dal traffico veicolare. L'emissione di IPA da veicoli a motore è considerata una delle maggiori sorgenti di questi contaminanti nelle aree urbane e dipende da fattori quali il tipo e la composizione di carburante usato, la temperatura di utilizzo e la presenza di dispositivi di trattamento degli scarichi.

Per IPA di origine biogenica si intendono, infine, quei composti formati in tempi recenti tramite biosintesi *de novo* o tramite diagenesi a partire da precursori di origine biologica.

La biosintesi *de novo* di IPA da parte di batteri aerobi o anaerobi, funghi o piante è controversa (Brooks, 2000; Neff, 1979; Parlati 1990). In molti casi in cui essa viene riportata, l'accumulo di IPA negli organismi che si presumono averli sintetizzati può essere attribuito a sorgenti esterne (Brooks, 2000).

La diagenesi rapida di alcuni IPA si ha quando composti come terpeni, chinoni e altri policiclici, per lo più pigmenti vegetali, sono esposti a condizioni di tipo riducente. Un chiaro esempio di questo tipo di origine è rappresentato dal perilene, per cui la formazione in situ all'interno di sedimenti anossici è considerata essere la maggiore sorgente, soprattutto in strati sub-superficiali, non influenzati da apporti di tipo pirogenico (Silliman, 2001).

Sebbene sia possibile un'origine naturale degli IPA, dovuta a incendi naturali, eruzioni vulcaniche, diagenesi, è largamente accettata l'idea che l'origine antropica sia la più importante. Tale tesi trova conferma nell'aumento dei flussi di sedimentazione annuali di tali composti rilevati nei sedimenti di laghi di alta quota europei.

1.7 Contaminazione ambientale di IPA

Il destino di una molecola nell'ambiente dipende, oltre che dalle proprie caratteristiche chimico-fisiche, anche dalle caratteristiche dei comparti in cui si viene a trovare e dai processi di trasporto e trasformazione che in questi comparti può subire. L'atmosfera rappresenta il comparto ambientale in cui la maggior parte degli IPA fa il suo ingresso nell'ambiente, a seguito dei processi di combustione e pirolisi precedentemente elencati. Nel comparto atmosferico gli IPA possono essere trasportati in fase gassosa o adsorbiti al particolato; la ripartizione nelle due fasi dipende dalla temperatura e umidità relativa dell'aria, dalla concentrazione e composizione chimica delle particelle dell'aerosol e dalle caratteristiche chimico-fisiche dei diversi composti, in particolare dalla loro pressione di vapore e dalla affinità per il particolato atmosferico. Genericamente si può affermare che gli IPA a basso peso molecolare (2-3 anelli, P.M.=128-178 Dalton) si muovono prevalentemente nella fase gassosa, quelli con 4 anelli (P.M.=202-228 Dalton) si trovano in entrambe le fasi, mentre gli IPA a più alto peso molecolare sono adsorbiti pressoché completamente al particolato atmosferico (Baek et al., 1991).

L'elevata affinità per gli aerosol influenza in modo determinante i fenomeni di trasporto e deposizione. A partire da una fonte pirogenica puntuale, il tempo di residenza in atmosfera del particolato prodotto è inversamente proporzionale al diametro delle particelle e delle condizioni meteorologiche. Infatti il particolato più fine può persistere in atmosfera più tempo, anche giorni, con la possibilità di subire un

trasporto anche a lunga distanza, mentre il particolato più doppio ha tempi di residenza dell'ordine di alcune ore con un trasporto in scala locale.

L'ubiquitarietà degli IPA è quindi dovuta principalmente al trasporto atmosferico a lunga distanza della frazione in fase gassosa e di quella adsorbita alle particelle più piccole.

Dal comparto atmosferico gli IPA possono spostarsi nell'ambiente terrestre o acquatico attraverso fenomeni di deposizione secca e umida oppure attraverso processi diffusivi dalla fase gassosa. Un ruolo importante, soprattutto alle elevate latitudini e altitudini, è svolto dalle precipitazioni nevose, ritenute molto efficienti nella rimozione del particolato atmosferico e nell'assorbimento dei contaminanti in fase gassosa per la loro elevata porosità e area superficiale specifica (Franz e Eisenreich, 1998).

Una volta depositatisi al suolo, gli IPA sono soggetti a vari processi di ripartizione, degradazione e trasporto che controllano la loro persistenza e distribuzione verticale. Essendo gli IPA fortemente adsorbiti alla frazione organica, solo una loro piccola frazione meno idrofobica è in grado di ripartirsi nella fase acquosa e di essere così trasportata per convezione o diffusione, sebbene il trasporto in fase disciolta possa comunque essere favorito dal legame con la sostanza organica disciolta o con i colloidi organici presenti nel fluido percolante.

Più importante risulta essere il trasporto in associazione con le particelle solide, mobilizzate dall'acqua circolante e da animali edafici (bioturbazione). Dal comparto suolo gli IPA possono raggiungere l'ambiente acquatico attraverso fenomeni di

dilavamento del suolo superficiale. Altre sorgenti significative per il comparto idrico sono rappresentate dalla deposizione diretta dei contaminanti dispersi in atmosfera e da fonti puntuali come gli scarichi urbani, le immissioni di acque industriali e gli sversamenti accidentali di idrocarburi. Una fonte importante può, inoltre, consistere nei fenomeni di dilavamento delle strade con il conseguente trasporto delle particelle derivanti dall'abrasione del manto bituminoso e dall'usura dei battistrada degli autoveicoli.

A causa della loro bassa solubilità e dell'elevata affinità per la sostanza organica, la maggior parte degli IPA è associata al particolato sospeso e viene, quindi, trasportata in sospensione oppure è soggetta ad accumulo nei sedimenti.

La rivolatilizzazione in atmosfera può essere un fenomeno rilevante per gli IPA a basso peso molecolare, soprattutto in particolari condizioni quali alte temperature, basse profondità del corpo idrico e forte vento. Per quanto riguarda gli IPA ad alto peso molecolare, essa è fortemente limitata dall'adsorbimento sulla frazione solida.

Nei diversi comparti ambientali gli IPA possono subire processi di trasformazione, la cui entità dipende sia dal comparto in esame e dai processi degradativi che in essi hanno luogo, sia dalla resistenza dei singoli IPA alle particolari trasformazioni.

Molto importanti sono invece i fenomeni di fotodegradazione, in particolare nel comparto atmosferico e in prossimità della superficie dei corpi idrici. Gli IPA possono essere fotodegradati attraverso due processi: la fotolisi diretta, ad opera delle radiazioni

luminose con lunghezza d'onda <290 nm e la fotolisi indiretta (fotoossidazione) in presenza di almeno un'agente ossidante come i radicali OH, O₃, NO₃. Le reazioni di fotodegradazione degli IPA, sebbene portino alla scomparsa dei composti parentali, possono comportare la produzione di molecole altrettanto pericolose dal punto di vista ambientale; ad esempio la reazione con NO_x produce nitro-derivati aromatici, dimostrati essere composti mutageni (IARC, 1984; IARC, 1989).

Nei comparti suolo e sedimento, il metabolismo microbiologico rappresenta il principale processo per la degradazione degli IPA (Sims & Overcash, 1983). La velocità e l'entità della biodegradazione varia notevolmente all'interno della classe di contaminanti, tendenzialmente diminuendo all'aumentare del numero di anelli aromatici presenti.

La degradazione microbiologica è fortemente influenzata dalla biodisponibilità dei composti nei confronti dei microrganismi. La bassa solubilità ostacola la loro utilizzazione da parte dei microrganismi e promuove il loro accumulo nella fase solida degli ambienti terrestri e acquatici.

Altri fattori che possono influire sulla biodegradazione sono, ad esempio: le caratteristiche della popolazione microbica, la temperatura, il pH, il contenuto di ossigeno, le caratteristiche granulometriche del suolo, la presenza di nutrienti o co-metaboliti, la presenza di sostanze tossiche per i microrganismi.

Per alcuni IPA, le vie degradative in ambiente aerobico sono ben conosciute; le reazioni procedono normalmente a partire dalla introduzione di due gruppi -OH

nell'anello aromatico tramite mono o diossigenasi, formando un diolo intermedio (Cerniglia, 1984). L'anello contenente il diolo può a questo punto essere attaccato da enzimi specifici che determinano la rottura dell'anello aromatico.

Capitolo 2

Obiettivi

2.1 Obiettivi generali

Il fiume Sarno da tempo desta notevole interesse da parte delle autorità per il suo elevato livello di inquinamento.

Nonostante il rilevante impegno, mostrato anche dal cospicuo numero di lavori disponibili sul fiume che tenti di descriverne lo stato attuale, ad oggi non si dispone di una valutazione univoca e soddisfacente che dichiari il reale stato di dissesto ambientale del fiume stesso e di tutta l'area interessata dal suo decorso.

Del resto, secondo le recenti tendenze, l'inquinamento non viene considerato solo a livello locale ma globalmente. Considerando infatti che il Sarno sfocia nel Golfo di Napoli, 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.

Oltre ad un inquinamento di origine microbiologico, il fiume Sarno è inoltre oggetto di studi per il suo forte impatto chimico nel Mar Mediterraneo. Tra i numerosi inquinanti organici presenti nel fiume particolare interesse ha suscitato la ricerca degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) nelle sue acque. Gli IPA rappresentano un gruppo di contaminanti liposolubili ampiamente diffusi nell'ambiente. Per le loro proprietà cancerogene e mutagene (Lehr & Jerima, 1977; Yan, 1985; White, 1986), questa classe di composti è stata oggetto di numerosi studi (Neff, 1979; McElory et al., 1989; Tolosa et al., 1992).

Gli IPA sono generalmente prodotti da processi naturali ed antropici e possono essere introdotti nell'ambiente attraverso percorsi diversi. Il contributo antropico, che comprende processi di combustione incompleta, perdite di petrolio, scarichi di acque reflue domestiche e industriali, così come la ricaduta atmosferica dei gas di scarico dei veicoli e le emissioni industriali, ha provocato un significativo accumulo di IPA in ambiente acquatico. Negli ambienti fluviali e marini tali composti possono degradarsi in superficie attraverso processi di fotossidazione (Guitart et al., 2007), ed in acque profonde e sedimenti, attraverso il metabolismo microbico (Cerniglia and Heitkamp, 1989). Lo studio degli IPA in ambienti costieri riveste grande importanza in quanto tali aree sono biologicamente attive e ricevono notevoli immissioni di inquinanti attraverso scarichi costieri che minacciano, tra gli altri effetti negativi, le risorse biologiche.

Alla luce di quanto sopracitato, obiettivo principale del presente progetto di dottorato è stata la valutazione dell'impatto ambientale degli IPA nel Fiume Sarno nel Golfo di Napoli e la loro distribuzione nel Mar Tirreno (Mar Mediterraneo) mediante la loro caratterizzazione e quantificazione nell'acqua e nel sedimento del fiume.

2.2 Obiettivi specifici

Nell'ambito dell'obiettivo principale del presente lavoro, la valutazione dell'inquinamento del Mar Mediterraneo da IPA derivanti dal Fiume Sarno è stata effettuata, secondo i seguenti obiettivi specifici:

- a) valutazione dell'impatto degli IPA del Fiume Sarno nel Golfo di Napoli e quindi nel Mar Mediterraneo, attraverso la quantificazione degli IPA totali in diversi punti di campionamento effettuati lungo il corso del fiume Sarno e nei pressi del suo estuario;
- b) studio della dispersione geografica nel Golfo di Napoli e quindi nel Mar Mediterraneo dell'input di IPA del Fiume Sarno, attraverso le variazioni delle concentrazioni di IPA rilevate in tre punti di campionamento scelti nella zona antistante la foce, secondo la direzione sud-est, sud, sud-ovest rispetto all'estuario del Sarno;
- c) studio delle variazioni stagionali dell'inquinamento di IPA del Fiume Sarno nel Golfo di Napoli e quindi nel Mar Mediterraneo, attraverso le concentrazioni degli IPA rilevate nei diversi siti di campionamento scelti, in quattro campagne di campionamento effettuate nelle diverse stagioni dell'anno ;
- d) valutazione della fonte principale di contaminazione da IPA attraverso uno studio sui rapporti tra gli idrocarburi policiclici aromatici rinvenuti nella fase disciolta, nel particolato e nei sedimenti del fiume Sarno e del suo estuario;
- e) stima delle eventuali conseguenze eco-tossicologiche ambientali legate ai livelli di inquinamento da IPA del fiume Sarno, attraverso il confronto delle concentrazioni rilevate di IPA totali nei sedimenti del fiume con i livelli di tossicità riportati nelle linee guida sviluppate dalla US Natural Oceanic and Atmospheric Administration.

Capitolo 3

Materiali e Metodi

3.1 Punti di campionamento e raccolta dei campioni

Per valutare le variazioni stagionali di portata del Sarno, sono state effettuate 4 campagne intensive di campionamento in autunno, inverno, primavera ed estate.

Ciascuna campagna ha interessato siti mirati di campionamento sia lungo il decorso del fiume Sarno sia del mare antistante la foce.

Per avere un'idea esatta dell'evoluzione dei livelli di contaminazione lungo l'intero decorso del fiume, i siti di campionamento sono stati quattro (Figura 1.2):

- Presso la sorgente del fiume Sarno (punto 1);
- Poco prima dell'Alveo Comune (punto 2);
- Poco dopo la giunzione con l'Alveo Comune (punto 3);
- 100 metri prima della foce del fiume (punto 4);

Relativamente ai punti di campionamento alla foce del Sarno, in ciascuna campagna sono stati campionati 3 punti (a 50, 150 e 500 metri) secondo le direzioni sud-est, sud e sud-ovest rispetto all'estuario del Sarno.

In ciascun punto di campionamento sono stati raccolti 5 L di acqua in bottiglie di vetro pulite (analisi composti organici) ed un'adeguata 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 (IOC, 1984; Gómez-Guitierrez et al, 2006). 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 (0-20 cm) è stato usato un campionatore a raschiamento (Van Veen bodemhappe 2 L) posto in un contenitore di alluminio.

Tutti i campioni raccolti, trasferiti refrigerati in laboratorio, sono stati filtrati attraverso filtri GF/F in fibra di vetro (47 mm x 0.7 microm; Whatman, Maidstone, UK) previamente condizionati a 400 °C per tutta la notte. I filtri, prima dell'analisi, sono stati lasciati al buio a -20 °C. Il filtrato o fase disciolta, costituito da composti disciolti e da composti legati al materiale organico colloidale, lasciato al buio a 4°C, è stato estratto a 3-6 h dal prelievo.

Su ciascun campione di acqua e sedimento sono stati determinati i 16 IPA identificati come inquinanti prioritari dall'US Environmental Protection Agency (USEPA).

Gli IPA sono stati quantificati utilizzando un GC-MS QP2010-Plus Shimadzu (Kyoto, Japan). L'analisi statistica dei dati è stata realizzata utilizzando il programma SPSS, version 14.01 per Windows (SPSS Inc., Chicago, IL, USA).

3.2 Estrazione ed analisi degli IPA nella fase particolato sospeso (SPM)

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.

I filtri, addizionati con uno standard surrogato (10 ng G⁻¹ come concentrazione finale per la quantificazione degli IPA), sono stati posti in sonicatore tre volte per 15 minuti ed estratti con 10 ml di una soluzione diclorometano-metanolo (1:1) (CarloErba, Milano, Italy). Gli estratti raccolti sono stati combinati e disidratati con solfato di sodio anidro (CarloErba). Successivamente sono stati concentrati in un evaporatore rotante (rotavapor) fino a 0.5 mL e ripresi con esano (CarloErba, Milano, Italy).

Gli IPA sono stati eluiti con 6 mL di esano:etilacetato (9:1) attraverso cromatografia a colonna aperta (3 g di allumina neutra CarloErba, deattivata con 3% w/w di acqua Milli-Q).

3.3 Estrazione ed analisi degli IPA nella fase disciolta (DP)

Due litri di acqua precedentemente filtrata (DP, fase disciolta) sono stati preconcentrati attraverso estrazione in fase solida (SPE) su una colonna 100 mG polymeric phase cartridge Strata XTM della Phenomenex (Torrance, CA, USA).

L'estratto, eluito con 10 mL di etilacetato:esano (1:1), è stato trattato in rotavapor fino a raggiungere il volume di circa 0.5 mL e quindi disidratato con solfato di sodio anidro

(Carlo Erba). Il campione è stato eluito con 6 mL di esano-etilacetato (9:1) e fatto passare su colonna cromatografica aperta come già descritto per il particolato.

Prima dell'analisi chimica, tre aliquote del campione filtrato sono state acidificate (pH=2) con HCl ed analizzate per la determinazione del Carbonio Organico Disciolto (DOC), ossia la frazione organica di carbonio che passa attraverso una membrana filtrata da circa 1 μm . Il DOC è stato misurato sul filtrato attraverso un TOC-5050 Shimadzu, come previsto dal metodo EPA 9060 A.

La fase disciolta è stata addizionata con un surrogato. Per la quantificazione degli IPA, è stata raggiunta una concentrazione in acqua di 10 ng L⁻¹.

3.4 Estrazione ed analisi degli IPA nel sedimento

I campioni di sedimento sono stati essiccati lentamente in stufa e portati a 250 μm . Successivamente 5 grammi di sedimento sono stati addizionati con surrogato (10 ng G⁻¹ come concentrazione finale per la quantificazione degli IPA) ed estratti per sonicazione 3 volte per 15 minuti usando 15 ml di diclorometano:metanolo (1:1).

Dopo centrifugazione, l'estratto è stato concentrato e trattato come già descritto per la fase disciolta.

La quantità di Carbonio Organico Totale (TOC), somma del carbonio organico disciolto (DOC) e del carbonio organico sospeso o particolato (POC, frazione organica di carbonio trattenuta su una membrana filtrata da circa 1 μm) nei campioni di

sedimento, è stata misurata attraverso un analizzatore di TOC (TOC-VCPH, Shimadzu Corp., Japan).

3.5 Analisi strumentale

Gli estratti sono stati analizzati con un GC-MS singolo quadrupolo QP2010-Plus Shimadzu (Kyoto, Japan) (software GC MS solution 2.53 per l'acquisizione dei dati), lavorando in modalità ad impatto di elettroni a 70 eV. È stata usata una colonna SPB 20 (20% difenil- 80% dimetilpolisilossano) (60 m, 0.25 mm ID) di 0.25 μm di spessore.

La temperatura iniziale del forno è stata impostata a 50°C per 2 min, quindi programmata da 50°C a 250°C con un rate di 10°C min⁻¹, mantenendo la temperatura finale per 30 minuti. La temperatura del transfer line GC-MS e della sorgente di ioni è stata impostata a 250°C. L'acquisizione è stata condotta in modalità di monitoraggio di singolo ione (SIM) usando due ioni caratteristici per ogni analita selezionato.

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 attraverso un metodo di calibrazione esterna per 16 famiglie di IPA (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Germany) con un coefficiente di correlazione lineare $R^2 > 0.98$ per tutti gli analiti stimati.

3.6 Controllo di qualità

Tre IPA deuterati (antracene-d10, pirene-d10 e perilene-d12) (Dr. Ehrenstorfer GmbH-Augsburg, Germany) sono stati aggiunti come standard surrogati ad ogni campione prima dell'estrazione in modo da valutare l'efficienza della metodica utilizzata.

La resa rispetto ad ogni standard surrogato aggiunto, è stata calcolata per tutti i campioni in fase disciolta, per il particolato e per i sedimenti prelevati.

I valori stimati sono stati circa dell'88.2 + 4.9% per l'antracene-d10, 94.6 + 8.2% per il pirene-d10 e 97.1 + 9.6% per il perilene-d12 per i campioni in fase disciolta; dell'82.8 + 6.9% per l'antracene-d10, 93.1 + 9.7% per il pirene-d10 e 98.8 + 10.1% per il perilene-d12 per i campioni di particolato e dell'84.8 + 7.8% per l'antracene-d10, 91.1 + 8.5% per il pirene-d10 e 102 + 11.8% per il perilene-d12 per i campioni di sedimento. Sono stati processati anche alcuni campioni come bianco per il calcolo dei limiti di determinazione (LOD). Così nella fase disciolta (campioni da 2 L), sono stati calcolati valori che vanno da 0.01 ng L⁻¹ per il pirene a 0.1 ng L⁻¹ per l'indeno(1,2,3-cd)pirene, mentre nei campioni di particolato (SPM) da 1 L e di sedimenti (5 G), rispettivamente da 0.03 ng L⁻¹ a 0.2 ng L⁻¹ e da 0.01 ng G⁻¹ a 0.15 ng G⁻¹.

Per il limite di quantificazione (LOQ) sono stati calcolati valori da 0.02 ng L⁻¹ per il pirene a 0.15 ng L⁻¹ per l'indeno(1,2,3-cd)pirene nella fase disciolta, da 0.06 ng L⁻¹ a 0.3 ng L⁻¹ nei campioni SPM e da 0.03 ng G⁻¹ a 0.2 ng G⁻¹ nei campioni di sedimento.

Per compensare le variazioni di sensibilità del rivelatore MS e gli errori derivanti dalle fluttuazioni di volume subiti dalla soluzione iniettata è stato utilizzato come standard interno la trifenilammina.

Così i risultati riportati per gli IPA sono stati corretti sia rispetto allo standard interno sia rispetto al recupero calcolato per i surrogati.

Per ogni campione di acqua e sedimento sono state valutate le concentrazioni dei sedici composti IPA identificati come inquinanti prioritari dall'Agenzia per la protezione ambientale statunitense (USEPA): naftalene (Nap), acenaftilene (Acy), acenaftalene (Ace), fluorene (Flu), fenantrene (Phe), antracene (An), fluorantene (Fl), pirene (Pyr), benzo(a)antracene (BaA), chrisene (Chr), benzo(b)fluorantene (BbF), benzo(k)fluorantene (BkF), benzo(a)pirene (BaP), dibenzo(a,h)antracene (DahA), benzo(ghi)perilene (BghiP) e indeno(1,2,3-cd)pirene (InD). La concentrazione totale di IPA è stata calcolata come la somma delle concentrazioni dei sedici composti IPA. Inoltre anche il perilene è stato quantificato in ogni campione.

3.7 Analisi statistica e calcolo degli IPA immessi

L'analisi dei dati è stata fatta con un software SPSS, versione 14.01 per Windows (SPSS Inc., Chicago, IL, USA). Tutti i dati sono stati presentati come media \pm deviazione standard (SD). Il livello di significatività è stato pari a $P < 0.05$. Il metodo usato per stimare il carico annuale di inquinanti sversati (F_{annual}) è basato sulle linee

guida dell'UNEP (UNEP/MAP,-2007), ampiamente riconosciute (Walling and Webb, 1985; HELCOM, 1993; Steen et al., 2001). 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:

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

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

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 lo scarico totale del fiume nel periodo considerato, calcolato aggiungendo il flusso di acqua medio mensile. I dati raccolti sono in accordo con il registro dell'Autorità di Bacino del Sarno (Autorità Campana per l'Ambiente). Inoltre, per studiare la variazione temporale dello scarico dei contaminanti, C_i e Q_i sono stati considerati ed espressi come $G \text{ day}^{-1}$ per ogni campagna. Al fine di identificare il contributo della fonte degli IPA è stata condotta un'analisi dei componenti principali (PCA), una tecnica analitica per esplorare i dati che consente di esaminare i fattori che contribuiscono alla loro variabilità. I dati immessi per l'analisi sono stati organizzati in forma matriciale, dove ad ogni colonna corrisponde un componente IPA ed ogni riga rappresenta un sito di campionamento.

Le matrici di dati sono state valutate con PCA consentendo ai dati sintetizzati di essere ulteriormente analizzati e graficati.

Capitolo 4

Risultati e Discussione

4.1 Concentrazione totale degli IPA

La concentrazione totale degli IPA riscontrata nella fase disciolta, sedimento e particolato per i differenti siti di campionamento lungo il decorso del fiume Sarno e del suo estuario è riportata nella Tabella 4.1, mentre il profilo di composizione degli IPA nella fase disciolta, sedimento e particolato per ogni sito di campionamento è illustrata in Figura 4.1. Nella Tabella 4.2 sono riportati per confronto le concentrazioni totali di IPA di altri fiumi ed estuari inquinati nel mondo (Tabella 4.2) mentre i siti di campionamento sono indicati in Figura 1.1 nel Capitolo 1.

Tabella 4.1: Descrizione dei siti di campionamento e della concentrazione totale degli IPA nella fase disciolta (DP); nel particolato sospeso (SPM) e nei campioni di sedimento del fiume Sarno e dell'estuario.

Numero identificativo del sito	Sito di campionamento		ΣPAHs								Sedimenti (ng G ⁻¹ peso secco)
	Caratteristiche del sito	Posizione del sito	Fase disciolta (ng L ⁻¹)				Fase particolato (ng L ⁻¹)				
			Mag gio	Agos to	Nov embre	Febb raio	Mag gio	Ago sto	Nov embre	Feb braio	
1 (acqua del fiume)	Fonte del fiume Sarno	40°48'54.03"N 14°36'45.36"E	21	27	12	23	10	6	11	9	5
2 (acqua del fiume)	Prima dell' Alveo Comune	40°46'42.73"N 14°34'00.48"E	433	461	242	378	116	82	170	75	100
3 (acqua del fiume)	Dopo l' Alveo Comune	40°46'00.34"N 14°33'10.68"E	893	905	396	751	223	106	234	208	205
4 (acqua del fiume)	Estuario del fiume Sarno	40°43'42.62"N 14°28'07.89"E	945	1105	530	916	372	253	454	360	352
5 (acqua del mare)	Estuario Sud a 50mt	40°43'40.11"N 14°28'06.45"E	1159	1851	599	1126	526	247	635	493	446
6 (acqua del mare)	Estuario centrale at 50mt	40°43'42.46"N 14°28'05.03"E	1591	2321	871	1336	549	229	580	543	500
7 (acqua del mare)	Estuario nord a 50mt	40°43'45.09"N 14°28'05.17"E	482	527	327	378	185	88	223	171	180
8 (acqua del mare)	Estuario sud a 150mt	40°43'35.68"N 14°28'02.94"E	1815	2096	809	1477	668	257	735	667	651
9 (acqua del mare)	Estuario centrale a 150mt	40°43'42.25"N 14°27'59.97"E	1977	2165	820	1528	694	357	779	691	679
10 (acqua del mare)	Estuario nord a 150mt	40°43'49.26"N 14°27'59.82"E	616	819	438	503	173	43	180	148	160
11 (acqua del mare)	Estuario sud a 500mt	40°43'30.31"N 14°27'58.93"E	319	366	188	275	75	37	87	68	66

12 (acqua del mare)	Estuario centrale a 500mt	40°43'42.29"N 14°27'46.41"E	241	333	178	231	69	46	82	61	87
13 (acqua del mare)	Estuario nord a 500mt	40°43'57.85"N 14°27'48.68"E	220	211	77	147	49	25	59	35	40

Figura 4.1: Concentrazione di IPA con 2-, 3-, 4-, 5-, 6-anelli nei campioni di sedimento, particolato sospeso (SPM) e fase disciolta (DP) per il fiume Sarno e per l'estuario.

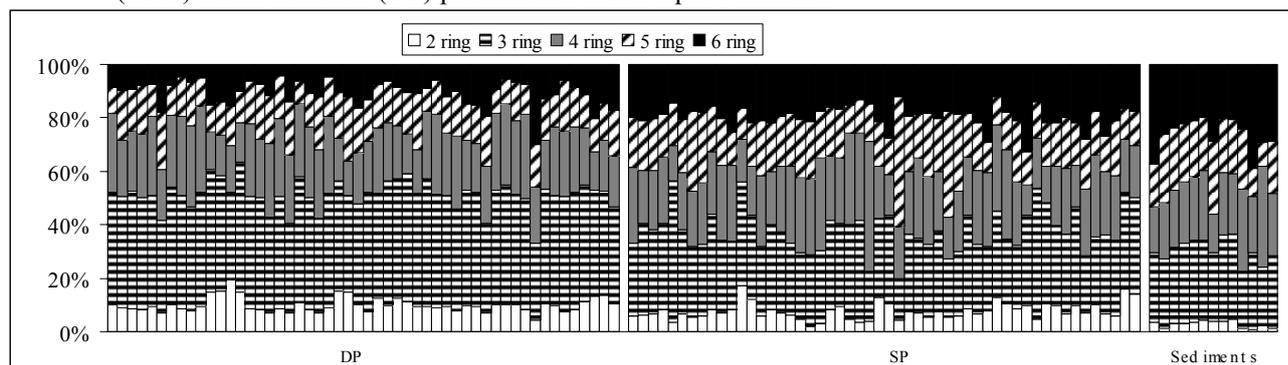


Tabella 4.2. Intervallo di concentrazione e valori medi degli IPA nella fase disciolta (DP), nel particolato (SPM) e nei sedimenti di diversi fiumi, estuari e coste nel mondo.

Area	Bibliografia	N. di IPA	DP (ng L-1)		SPM (ng L-1)		Sediments (ng G-1)	
			Intervallo	Media	Intervallo	Media	Intervallo	Media
Asia								
Henan Reach of Yellow River, China	Sun et al. (2008)	16	144 - 2361	662	507 - 10510	4101	16 - 1358	182
Tianjing Rivers, China	Shi et al. (2005)	16	46 - 1272	174	938 - 64200	8900	787 - 1943000	10980
Gaoping River, Taiwan	Doong et al. (2004)	16	10 - 940	430			8 - 356	81
Dalao River watershed, China	Guo et al. (2007)	18	946 - 13449	6471	318 - 238519	21725	62 - 841	287
Middle and lower Yellow River, China	Li et al. (2006)	13	179 - 369	248	54 - 155	84	31 - 133	77
Qiantang River, China	Chen et al. (2007)	15	70 - 1844	283			91 - 614	313
Xijiang River, China	Deng et al. (2006)	15	22 - 138		41 - 665	353		
Lanzhou Reach, Yellow River, China	Xu et al. (2007)	16					464 - 2621	1414
Hai River, China	Shai et al. (2005)	16		115				56600
Tonghui River, China	Zhang et al. (2004)	16	192 - 2651	762			127 - 928	540
Pearl River Estuary, China	Xiao et al. (2007)	15	12 - 182					
Kyeonggi Bay, Korea	Kim et al. (1999)	24					9 - 1400	120
Ulsan Bay, Korea	Khim et al. (2001)	16	0.06 - 0.92	0.33			10 - 3100	339
Xiamen Harbour, China	Zhou et al. (2000)	16	0.11 - 0.95	0.36			247 - 480	367
South China Sea	Yang (2000)	11					24 - 275	146
Western Xiamen Sea, China	Zhou et al. (2000)	16	106 - 945	355			247 - 480	367
Yellow River, China	Li et al. (2006)	13	185 - 2182				31 - 133	76
Kishon River, Israel	Oren et al. (2006)	22					59 - 298	153
Wuhan Section of Yangtze	Feng et al. (2007)	16	321 - 6234	2095				
Victoria Harbour, Hong Kong	Hong et al. (1995)	8					700 - 26100	5277
Hsin-ta Harbour, Taiwan	Fang et al. (2003)	30					98.1 - 2048	
Pearl River Estuary, China	Luo et al. (2006)	17			422 - 1850		189 - 637	
Xijiang River, China	Deng et al. (2006)	15	21 - 138		0.2 - 58.2			
Masan Bay, Korea	Khim et al. (1999)	16					41 - 1100	353
Bohai Sea and the Yellow Sea	Ma et al. (2001)	10					20 - 5534	877
Yalujiang River Estuary, China	Wu et al. (2003)	10					68 - 1500	290
Deep Bay, China	Zhang et al. (2004)	16					237 - 726	409
Lingding Bay, China	Mai et al. (2002)	16						560
Zhujiang River, China	Mai et al. (2002)	16						2432
Meiliang Bay, Taihu Lake, China	Qiao et al. (2005)	16					1207 - 4754	2563
Australia/Oceania								
Lower Brisbane River, Australia	Shaw et al. (2004)	15	5 - 12	8				
Sydney Harbour, Australia	McCready (2000)	16					<0.1 - 380.2	
North America								
Susquehanna River, USA	Ko et al. (2007)	36	17 - 150	67				3000
York River and VA Estuary, USA	Countway (2003)	20			2 - 123	20		
Mississippi River and Mexico Gulf	Mitra et al. (2003)	18			1300 - 7000			
Mississippi River, USA	Mitra et al. (2003)	18	12 - 430		27 - 166			
Gulf of Mexico	Mitra et al. (2003)	18	0.1 - 85		2.1 - 5.0			

Athabasca River, Canada	Headley et al. (2001)	16				10 - 34700	
Lower Mississippi River, USA	Mitra et al. (2003)	13	6 - 68	40			
San Francisco Bay, USA	Pereira et al. (1996)	21				2944 - 29590	8195
Chesapeake Bay, USA	Gustafson (1997)	17	20 - 65	33			
Casco Bay, USA	Kennicutt (1994)	23				16 - 21000	2900
Washington Coast, USA	Prahl et al. (1983)	13				29 - 460	200
Narragansett Bay, USA	Hartmann (2003)	44				596 - 216000	
Penobscot Bay, USA	Johnson et al. (1985)	12				286 - 8794	
Raritan Bay, USA	Gigliotti et al. (2002)	12		4.7			4.7
New York Harbour, USA	Gigliotti et al. (2002)	12		38			37
Todos Santos Bay, Mexico	Macias et al. (2002)	16				7 - 813	96
San Diego Bay, USA	Pereira et al. (1996)	17				2653 - 27680	7475
Europe							
Elbe River, Hamburg, Germany	Götz et al. (1998)	16	107 - 124	116			
Baltic Sea	Maldonado (1999)	14	0.30 - 0.59	0.52	0.05 - 0.25		
Guba Pechenga, Russia	Savinov et al. (2003)	27				428 - 3257	1481
Danube Estuary	Maldonado (1999)	14	0.18 - 0.21	0.19	0.13 - 1.25		
Seawater around England and Wales	Law et al. (1997)	15	< 1 - 24821	1002			
White Sea, Russia	Savinov et al. (2003)	27				13 - 208	
Bay of Biscay, Spain	Cortazar et al. (2008)	16				0.7 - 140.2	
Seine River Estuary, France	Fernandes (1997)	11	4 - 36	20	2 - 687		
Mediterranean sea							
Aegean Sea (Eastern Mediterranean)	Maldonado (1999)	14	0.11 - 0.48	0.21	0.08 - 0.30		
Western Mediterranean Sea	Lipiatou et al. (1991)	31				180 - 3200	1300
Adriatic Sea	Guzzella et al. (1994)	9				27 - 530	130
Adriatic Sea	Caricchia (1993)	12				18 - 580	200
Gulf of Rijeka, Croatia	Bihari et al. (2006)	10	195 - 305			213 - 695	
Coastal Area, France	Baumard (1988)	26				38.6 - 1086	
Coastal Area, Spain	Baumard (1988)	26				1 - 8646	
Gulf of Trieste, Italy	Notar et al. (2001)	22				34 - 682	
Lazaret Bay, France	Benlahcen (1997)	14				1630 - 48090	15565
Northern Greece	Manoli et al. (2000)	16	184 - 856	465			
Gulf of Naples, Southern Italy	Romano et al. (2004)	15				92 - 12561	3115
Egyptian Mediterranean Coast	El Nemr et al. (2007)	16				88 - 6338	154
Alexandria, Egypt	El Nemr et al. (2003)	7	13 - 120				
Izmir Bay, Turkey	Darilmaz (2007)	16				2 - 113	24
Adriatic Sea (Chioggia), Italy	Magi et al. (2002)	16				24 - 501	333
Adriatic Sea (Ancona), Italy	Magi et al. (2002)	16				33 - 306	184
Gulf of Trieste, Italy	Notar et al. (2001)	22				30 - 600	
Ligurian Riviera, Italy	Bertolotto (2006)	16				2875 - 26247	10467
Barcelona Harbour, Spain	Martinez (2006)	16				2000 - 4000	3476
Sfax, Tunisia	Zaghden et al. (2006)	17				113 - 10720	1845
Gulf of Fos, France	Mille et al. (2007)	13				13780 - 34	2423
Porto Torres Harbour, Italy	De Luca et al. (2003)	16				7 - 1210	650
Gulf of Taranto, Italy	Cardellicchio (2006)	17				464 - 72275	
Venice Lagoon, Italy	Manodori (2006)	17	7 - 397	13	32 - 104	44	
Augusta and Palermo Coast, Italy	Di Leonardo (2007)	6				100 - 29300	700
Tiber River, Italy	Minissi et al. (1998)	13				4 - 625	
Mar Piccolo, Italy	Storelli et al. (2000)	8				355 - 5193	2014
Venice Lagoon, Italy	Miniero et al. (2007)					3 - 2360	431
Antarctica							
Terra Nova Bay	Fuoco et al. (2005)	14		0.32			

Concentrazione totale degli IPA nella fase disciolta

La concentrazione totale degli IPA (Σ PAHs) nella fase disciolta (Tabella 4.1) varia tra 12.4 (sito 1) a 2321.1 (sito 8) ng L⁻¹ con un valore medio di 739 ng L⁻¹.

Nel dettaglio, per gli IPA a 2 anelli (Nap) la concentrazione ottenuta varia tra 0.9 e 175.2 ng L⁻¹ con un valore medio di 65.2 ng L⁻¹; tra 0.6 e 149.1 ng L⁻¹ per gli IPA a 3 anelli (Acy, Ace, Flu, Phe, An); tra 0.5 e 181.8 ng L⁻¹ per gli IPA a 4 anelli (Fl, Pyr,

BaA, Chr); tra 0.4 e 156.1 ng L⁻¹ per gli IPA a 5 anelli (BbF, BkF, BaP, DahA); tra 0.5 e 127.2 ng L⁻¹ per gli IPA a 6 anelli (BghiP, InD).

Nella fase disciolta gli IPA con 2 e 3 anelli sono abbondanti in tutti i siti di campionamento, rappresentando così una percentuale superiore al 58% rispetto agli IPA totali (Figura 4.1). Gli IPA con 5 e 6 anelli, sospetti cancerogeni, sono invece presenti in bassa concentrazione nei diversi siti di campionamento e rappresentano solo l'11% degli Σ PAHs.

La predominanza di IPA a basso peso molecolare (2 e 3 anelli) nella fase disciolta può essere spiegata grazie alla tensione di vapore relativamente alta ed all'elevata solubilità di tali IPA in acqua (Mackay et al., 1992).

Da un confronto con altri fiumi ed estuari inquinati nel mondo (Tabella 4.2), le concentrazioni di IPA totali riscontrate nella fase disciolta del fiume Sarno e dell'estuario (12.4 - 2321.1 ng L⁻¹) risultano superiori rispetto a quelle riscontrate nel Mar Mediterraneo (Maldonado et al., 1999; Bihari et al., 2006; Manoli et al., 2000; El Nemr et al., 2003; Manodori et al., 2006) ed inferiori rispetto a quelle riscontrate presso lo spartiacque del fiume Dalaio in Cina (Guo et al., 2008) e nelle acque del mare presso l'Inghilterra e il Galles (Law et al., 1997). I risultati mostrano inoltre che il livello di concentrazione degli IPA riscontrato nella fase disciolta del fiume Sarno e del suo estuario è paragonabile a quello rilevato nei fiumi Tonghui e Yellow in Cina (Zhang et al., 2004; Sun et al., 2008).

Concentrazione degli IPA nel particolato sospeso

La concentrazione di Σ PAHs nel particolato sospeso (SPM) varia da 6.1 ng L⁻¹ pari a 833.1 ng G⁻¹ di peso secco presso la sorgente del fiume Sarno (sito 1) a 778.9 ng L⁻¹, pari a 12938.9 ng G⁻¹ in peso secco nei punti a 150 metri dalla foce (sito 9) con un valore medio pari a 254.9 ng L⁻¹ (Tabella 4.1).

Andando a valutare in dettaglio, la concentrazione ottenuta varia da 0.4 a 69.2 ng L⁻¹ con un valore medio di 18.2 ng L⁻¹ per gli IPA con 2 anelli (Nap); da 0.3 a 200.4 ng L⁻¹ per gli IPA a 3 anelli (Acy, Ace, Flu, Phe, An); da 0.4 a 71.8 ng L⁻¹ per gli IPA a 4 anelli (Fl, Pyr, BaA, Chr); da 0.4 a 128.2 ng L⁻¹ per gli IPA a 5 anelli (BbF, BkF, BaP, DahA); da 0.4 a 72.9 ng L⁻¹ per gli IPA a 6 anelli (BghiP, InD).

Il profilo di composizione degli IPA in SPM per ogni sito campionato mostra che gli IPA a 2, 3, 4 anelli risultano essere abbondanti nella maggior parte dei siti campionati e rappresentano rispettivamente l' 8%, 31%, e 25% degli Σ PAHs (Figura 4.1). Del resto anche se gli IPA a basso peso molecolare sono ugualmente abbondanti in SPM, la concentrazione degli IPA ad alto peso molecolare aumenta fino al 36%, molto più elevata rispetto al valore riscontrato nella fase disciolta (19%).

Alla luce di tali risultati si può ritenere che gli IPA ad alto peso molecolare sono adsorbiti preferenzialmente dal materiale particolato per via del loro alto coefficiente di ripartizione ($\log K_{ow}$).

Facendo un paragone con gli altri fiumi ed estuari inquinati del mondo, (Tabella 4.2), la presenza di IPA nel SPM del fiume Sarno e del suo estuario si posiziona ad un

livello intermedio. Infatti i valori riscontrati sono paragonabili a quelli del fiume Xijiang in Cina, molto più elevati di quelli del Mar Egeo (Maldonato et al., 1999) e della laguna di Venezia (Manodori et al., 2006) ed inferiori a quelli riscontrati per il fiume Yellow (Sun et al., 2008), il fiume Tianjing (Shi et al., 2005) e lo spartiacque del fiume Dalaio (Guo et al., 2008) in Cina.

Concentrazione totale degli IPA nel sedimento

Si osserva che la concentrazione di \sum PAHs nei sedimenti varia da 5.2 ng G⁻¹ presso la sorgente del Sarno (sito 1) a 678.6 ng G⁻¹ nei punti a 150 metri dalla foce (sito 9) con un valore medio di 266.9 ng G⁻¹ (Tabella 4.1). Le concentrazioni di IPA misurate variano da 0.2 a 31.6 ng G⁻¹ con una media di 9.7 ng G⁻¹ per gli IPA a 2 anelli (Nap); da 0.2 a 46.3 ng G⁻¹ per gli IPA a 3 anelli (Acy, Ace, Flu, Phe, An); da 0.3 a 47.2 ng G⁻¹ per gli IPA a 4 anelli (Fl, Pyr, BaA, Chr); da 0.2 a 46.6 ng G⁻¹ per gli IPA a 5 anelli (BbF, BkF, BaP, DahA); da 0.5 a 46.7 ng G⁻¹ per gli IPA a 6 anelli (BghiP, InD).

Gli IPA a 3 e 4 anelli sono abbondanti nella maggior parte dei siti in esame, raggiungendo il 27% e il 23% rispettivamente degli \sum PAHs nei sedimenti. La percentuale calcolata per gli IPA ad alto peso molecolare si porta al 47% nei sedimenti, il 12% in più rispetto al valore riscontrato nel caso del particolato (Figura 4.1). Quanto evidenziato può derivare dal fatto che gli IPA a basso peso molecolare sono composti altamente solubili in acqua e facilmente degradabili e ciò serve a spiegare la loro facile

riduzione per diluizione; inoltre, maggiore è il peso molecolare e minore la solubilità e più bassa risulta la capacità di trasporto in acqua.

Per tali motivi gli IPA ad alto peso molecolare possono facilmente raggiungere i sedimenti per la loro bassa tensione di vapore, bassa solubilità in acqua e maggiore resistenza alla degradazione.

Facendo un confronto con altri fiumi ed estuari inquinati nel mondo (Tabella 2), la concentrazione di Σ PAHs nei campioni di sedimento del fiume Sarno e dell'estuario si approssima a quella riscontrata per lo spartiacque del fiume Dalaio, ma risulta di molto inferiore a quella riscontrata per i campioni relativi a DP e SPM (Guo et al., 2008). Di nuovo le concentrazioni di Σ PAHs nei campioni di sedimenti e SPM per il fiume Sarno e per l'estuario sono inferiori rispetto a quelle trovate per il fiume Tianjing (Shi et al., 2005), ma più alte di quelle trovate nei campioni DP.

Similarmente, la concentrazione Σ PAHs nei campioni di sedimento del fiume Sarno e dell'estuario risulta inferiore a quella riscontrata per il fiume Yellow (Sun et al., 2008). Tale valore ancora una volta è molto più elevato rispetto a quello rilevato nei campioni di SPM e paragonabile a quello nei campioni di DP.

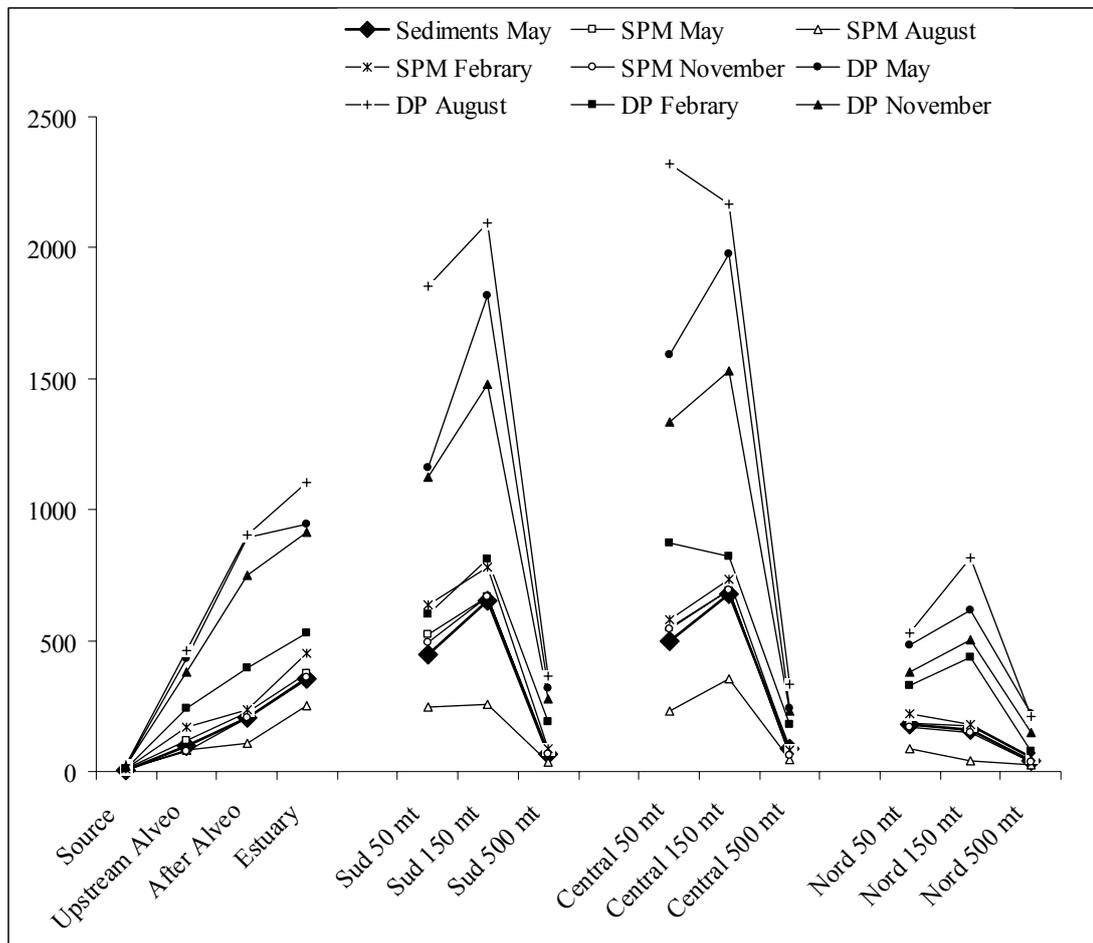
Da quanto fino ad ora esposto, è possibile concludere che i risultati del presente studio evidenziano un livello significativo di inquinamento da IPA del fiume Sarno ed in particolare del suo estuario. Anche se ciò è in accordo con lo stress ambientale legato alle diverse ed intense attività della presente area, per alcuni punti campionati si è rilevato un carico inquinante particolarmente elevato.

Per poter stimare eventuali conseguenze eco tossicologiche legate a tali livelli di inquinamento, bisogna poi incrociare tali dati con quelli di seguito descritti, relativamente alle fonti, alle proprietà chimico-fisiche dei campioni, alle caratteristiche dei siti di campionamento in particolare in termini di trasferimento di IPA tra diverse matrici, nelle diverse stagioni e nei diversi siti.

4.2 Variazioni stagionali dell'inquinamento da IPA

La distribuzione degli IPA nella fase disciolta, nel particolato e nel sedimento riscontrata nei campioni prelevati lungo l'asta fluviale del Sarno e nei pressi del suo estuario nelle diverse stagioni ha evidenziato sostanziali differenze tra i diversi siti campionati (Tabella 4.1 e Figura 4.2).

Figura 4.2: Distribuzione spaziale e temporale della concentrazione di IPA totali presente nei campioni di fase disciolta (DP, ng L⁻¹), di particolato sospeso (SPM, ng L⁻¹) e sedimento (ng G⁻¹ in peso secco) del fiume Sarno e dell'estuario, Sud Italia



Si osserva che le concentrazioni di Σ PAHs rilevate nei campioni della fase disciolta risultano costantemente più elevate rispetto a quelle nei campioni di SPM e di sedimenti per ogni sito di campionamento e durante tutte le stagioni. Fatta eccezione per il mese di Agosto, anche la concentrazione di Σ PAHs nei campioni di SPM è persistentemente più elevata rispetto ai campioni di sedimento per ogni sito e stagione.

Inoltre i risultati mostrano che nei campioni, relativamente alla fase disciolta, si sono riscontrate basse concentrazioni di IPA durante le stagioni di pioggia (Febbraio) mentre le concentrazioni di IPA più elevate si sono registrate durante la stagione calda (Agosto).

La variazione stagionale delle concentrazioni di IPA è da attribuirsi alle diverse condizioni idrogeologiche che comportano il cambiamento dei rapporti di diluizione. Infatti, un alto livello del flusso del fiume e quindi un buon rapporto di diluizione nelle stagioni di pioggia comporta di fatto la diminuzione della concentrazione di IPA nel fiume Sarno e nell'estuario.

In Agosto, invece, la concentrazione di Σ PAHs nei campioni di SPM è più bassa in tutti i siti di campionamento. Una possibile ragione delle evidenze raccolte può essere dovuta alla diminuzione del flusso durante la stagione calda che induce una ridotta mobilitazione del particolato sospeso e degli IPA. Inoltre, un maggiore ristagno del particolato dovuto alla riduzione del flusso durante la stagione secca può presumibilmente determinare il passaggio degli IPA più polari dal particolato alla fase disciolta.

Dai risultati fin qui esposti si può concludere che la concentrazione e il passaggio degli IPA tra le diverse fasi, in ogni sito di campionamento del fiume Sarno e dell'estuario, sono legati alla variazione del flusso durante le stagioni piovose e calde.

Per quanto riguarda la concentrazione degli Σ PAHs nei sedimenti del fiume Sarno e del suo estuario, nella maggior parte dei siti campionati è stato trovato un valore

minore di 180 ng G⁻¹. Se confrontato con i valori relativi degli altri fiumi ed estuari presi in considerazione nel presente lavoro, tale risultato appare inferiore.

Una bassa concentrazione di IPA nei sedimenti può essere spiegata dall'alta concentrazione di sabbia e dal basso contenuto di TOC rilevato (0.68-12.59 mg G⁻¹, media 4.61). Si ritiene infatti che il destino ambientale e il comportamento dei composti organici idrofobici sia determinato dalle proprietà chimico fisiche di ogni composto e del sedimento. Molti studi evidenziano l'esistenza di una relazione lineare positiva tra le concentrazioni di IPA ed i valori del Carbonio Organico Totale (TOC).

Tale relazione lineare positiva ($r = 0.89$, $p < 0.01$) è stata evidenziata anche tra la concentrazione di Σ PAHs ed il contenuto di TOC nel sedimento. Il valore del TOC, infatti, è molto utilizzato per la verifica del livello di completezza dei processi di combustione. Così nel caso di combustione incompleta, vi sarà una rilevante presenza di idrocarburi tale da poter aumentare il livello di nocività.

Inoltre, gli IPA che si trovano nella fase disciolta, si associano rapidamente con il particolato e si aggregano successivamente nei sedimenti. Quindi, una concentrazione relativamente elevata di IPA in acqua e in SPM e bassa nei sedimenti indica che la contaminazione da IPA nel fiume Sarno e nell'estuario può essere causata da immissioni recenti di IPA (Sun et al., 2008).

4.3 Variazioni spaziali dell'inquinamento da IPA

La distribuzione spaziale degli IPA nei campioni di DP, SPM e sedimento del fiume Sarno e dell'estuario (Figura 4.2) è stata studiata attraverso il confronto delle concentrazioni degli Σ PAHs riscontrate nei rispettivi siti di campionamento nelle diverse stagioni piovose e calde.

In generale, una minore contaminazione da IPA è stata registrata in corrispondenza della sorgente del fiume Sarno. Attraversando la piana ed i diversi centri urbani dislocati lungo il percorso, la concentrazione di IPA totali del Sarno risulta progressivamente in crescita, raggiungendo valori fino a 489 ng L⁻¹ (valore medio sulle quattro stagioni di DP+SPM) nel sito a monte della giunzione dell'Alveo Comune (sito 2), e valori pari a 929 ng L⁻¹ (DP+SPM valore medio per le quattro stagioni) nel sito a valle della giunzione dell'Alveo Comune (sito 3) che trascina infatti gli scarichi degli altri distretti industriali.

All'estuario (sito 4), la concentrazione di IPA totali raggiunge il suo valore più alto pari a 1234 ng L⁻¹ (Figura 4.2, e Tabella 4.1).

Dai risultati descritti è possibile notare come il maggior apporto di IPA nel Mar Tirreno, e quindi nel Mar Mediterraneo, deriva proprio dal fiume Sarno ed in particolare dal passaggio del fiume attraverso le aree urbane. L'accumulo di IPA in ambiente acquoso, infatti, deriva essenzialmente da acque meteoriche di prima pioggia o "storm water runoff", impianti di trattamento delle acque reflue e di scarico degli effluenti industriali, ricaduta atmosferica e smaltimento dei materiali dragati.

4.4 Impatto di IPA del Fiume Sarno nel Golfo di Napoli e nel Mar Mediterraneo

Il valore massimo di IPA del fiume Sarno nel Mar Tirreno è risultato pari a 3,114 Kg/anno (flusso medio annuo di $80 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). Il carico di IPA derivante da altre fonti, come ad esempio perdite occasionali di olio, incide solo marginalmente sul valore stimato in quanto rappresentano eventi raramente visibili durante il monitoraggio effettuato.

Lo “storm water runoff” è invece una modalità di trasporto degli IPA nella baia che avviene specialmente durante le stagioni piovose, quando cioè il flusso del fiume è maggiore. Nel mese di Febbraio infatti è stata rilevata una minore concentrazione per tutti i composti polari dovuta ad un intenso flusso del fiume tipico di queste stagioni.

Per quanto riguarda l'inquinamento da IPA del fiume, al meglio delle nostre conoscenze attuali, non esistono dati di riferimento. Comunque, i risultati del presente studio mostrano che le concentrazioni di IPA totali aumentano lungo l'asta fluviale fino alla foce, dove si riscontra il massimo valore. Per i siti campionati a 150 metri dalla foce del fiume sono state rilevate concentrazioni relativamente basse di IPA totali, mentre per i siti campionati a 50 metri dalla foce la concentrazione di IPA totali è risultata paragonabile a quella riscontrata all'estuario del Sarno. La concentrazione quindi cresce a 150 metri e decresce a 500 metri dalla foce del fiume. Inoltre la concentrazione degli IPA totali nella parte centrale dell'estuario è risultata paragonabile a quella a sud dell'estuario mentre decresce nella parte nord.

I risultati dello studio mostrano che la direzione predominante di dispersione dell'impatto chimico da IPA del fiume Sarno nel Golfo di Napoli e quindi nel Mar Mediterraneo è da nord verso sud (direzione Sorrento) anche se una minore dispersione preferisce come obiettivo la direzione nord (direzione Napoli).

4.5 Origine degli IPA nel fiume Sarno e nell'estuario

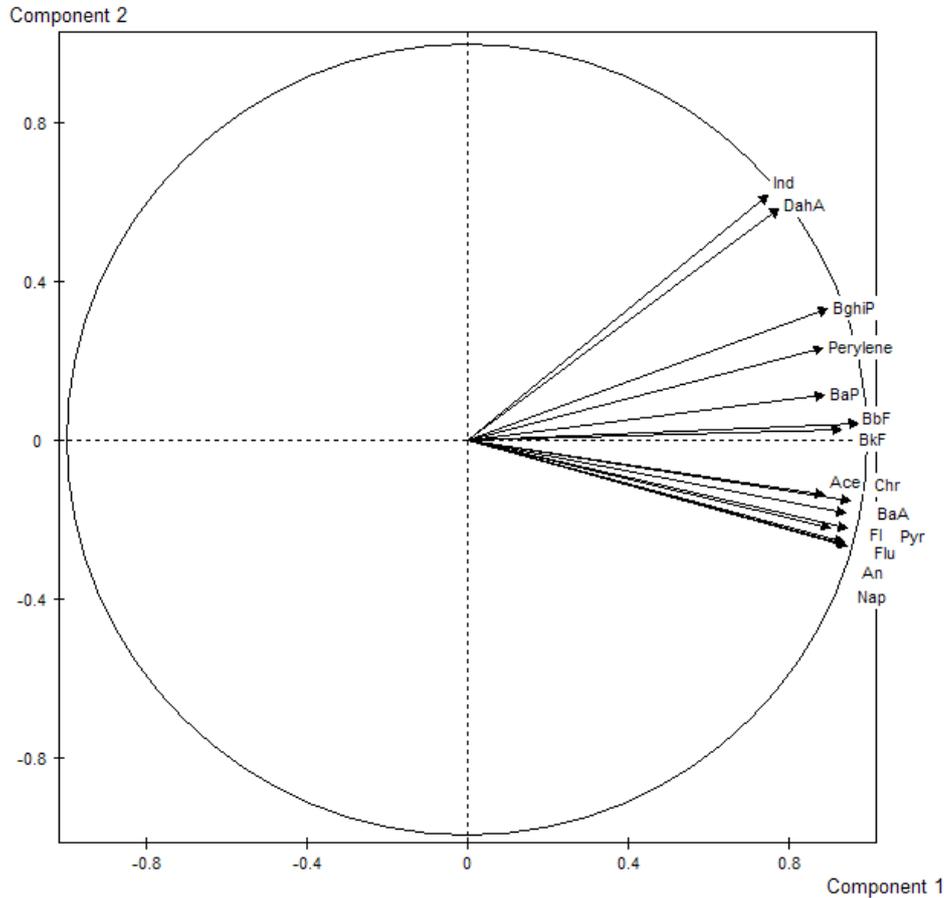
Usando i profili chimici e gli opportuni rapporti fra gli IPA, è possibile risalire al processo che ha generato tali composti (Budzinski et al., 1997; Yunker et al., 2002; De Luca et al., 2004). I rapporti fra fenantrene e antracene (Phe/An) e fra fluorantene e pirene (Fl/Pyr) sono stati utilizzati anche per valutare il contributo degli IPA derivanti da petrolio o da processi di combustione lungo la fascia costiera.

Nella maggior parte dei casi studiati si è ottenuto un rapporto Phe/An inferiore a 10 ed un rapporto Fl/Pyr maggiore di 1, ciò ha suggerito l'ipotesi di un'origine pirogenica degli IPA (Baumard et al., 1998). Il rapporto fra crisene e benzo(a)antracene (Chr/BaA) minore di 0.1 ha avvalorato inoltre l'ipotesi di un'origine pirolitica, mentre un rapporto fluorene su fluorene+pirene (Flu/Flu + Pyr) minore di 0.5 ha indicato una fonte petrogenica.

Considerando la possibile coesistenza di diverse fonti è facile notare le difficoltà esistenti nell'identificare con certezza l'origine dell'inquinamento da IPA.

L'accumulo di componenti principali (PC) di IPA nei campioni di DP, SPM e sedimenti del fiume Sarno e dell'estuario sono riportati in Figura 4.3.

Figura 4.3: Analisi dei principali componenti (PCA): accumulo di IPA nei campioni della fase disciolta, del particolato (SPM, ng L⁻¹) e dei sedimenti (ng G⁻¹ peso secco) del fiume Sarno ed estuario.



L'analisi dei principali componenti (PCA) degli IPA mostra i primi due componenti (81.71% e 12.49%) che rappresentano il 94.2% della variazione dei dati relativi a DP, SPM e sedimenti.

La componente principale 1 (PC1) è costituito essenzialmente da IPA ad alto peso molecolare (InD, BghiP, BbF, BkF, BaP, DahA) che generalmente derivano da combustioni ad elevate temperature (processi pirolitici), riconducibile agli effetti del traffico.

La componente principale 2 (PC2) è rappresentata invece da IPA a 2 e 4 anelli (Acy, Flu, An, Fl, Pyr, BaA, Chr, BkF), e può derivare da una combinazione a bassa temperatura di una fonte petrogenica e una fonte pirogenica.

Inoltre, mentre lo studio della PCA ci permette di dedurre che l'origine della contaminazione di IPA è il risultato di diverse fonti quali quelle pirolitiche e quelle petrogeniche, lo studio dei rapporti evidenzia prevalentemente un'origine pirogenica per gli IPA presenti nel fiume Sarno e nell'estuario. Infatti i risultati mostrano che il rapporto Phe/An è inferiore a 10 in tutti i siti (media 1.19; intervallo 0.43-3.62), mentre in molti altri il rapporto Flu/Pyr risulta maggiore di 1 (media 1.33; intervallo 0.74-4.01).

I rapporti relativi a Chr/BaA e Flu/Flu + Pyr risultano variabili negli intervalli pari rispettivamente a 0.12 - 2.07 (media 0.88) e 0.34 - 1.44 (media 0.88).

Quindi per tutti i siti considerati i valori dei rapporti tra i più bassi e i più alti pesi molecolari LMW/HMW sono risultati relativamente bassi, cioè minori di 1, il che ha avvalorato l'ipotesi di un'origine pirolitica (media 0.90; intervallo 0.24-3.99) dell'inquinamento da IPA.

Questo studio, basato su i diversi rapporti molecolari, è correlato alle specifiche condizioni di inquinamento in cui versa la piana del Sarno.

L'elevato numero di complessi industriali presenti nella piana rappresenta, infatti, la principale fonte di inquinamento delle diverse matrici ambientali: gli scarichi industriali, compresi di IPA derivanti dai vari processi di combustione, vengono sversati infatti direttamente nel fiume Sarno e le emissioni di particelle nell'atmosfera, da parte

delle aziende stesse, permettono agli IPA associati al particolato di trasferirsi e depositarsi nelle acque del fiume.

A tali fonti, vanno associate anche quelle derivanti dalla presenza di strade su entrambe le rive del fiume e lungo la costa, il “runoff” che trascina con sé gli inquinanti presenti lungo le strade e le acque di scarico municipali che insieme danno origine ad un pattern di IPA di origine pirolitica, principale fonte di inquinamento della suddetta area.

Oltre alle fonti di origine pirolitica e petrogenica, un altro IPA, il perilene, è prodotto anche da degradazione *in situ* di precursori biogenici (Venkatesan, 1988; Baumard et al., 1998). Il perilene rappresenta probabilmente il più importante IPA incontrato nell’ambiente sedimentario e, a causa della sua massiccia presenza rispetto agli altri IPA, può indicare una rilevante origine naturale del composto. La più alta concentrazione di perilene è stata osservata nel sito a valle dell’Alveo Comune (sito 3) e nel punto centrale tra il fiume e l’estuario. L’andamento decrescente della concentrazione di perilene in direzione del mare suggerisce chiaramente una sua origine naturale. Tale composto è stato frequentemente associato, in numerosi lavori, alle immissioni da parte di fiumi ed estuari (La Flamme and Hites, 1978; Baumard et al., 1998b): tali studi hanno suggerito infatti che concentrazioni di perilene superiore al 10% rispetto al totale degli isomeri penta aromatici è indice di una probabile origine diagenica, mentre concentrazioni inferiori al 10% di una probabile origine pirolitica di tale composto. Nel presente lavoro, il perilene è stato studiato in tutti i campioni di sedimenti e le sue concentrazioni sono rientrate nell’intervallo 0.12-30.3 ng G⁻¹.

In definitiva, le concentrazioni di perilene, se confrontate rispetto al totale degli isomeri penta-aromatici, mostrano solo alcuni valori inferiori al 10%, il che indica l'origine pirolitica dei composti analizzati lungo il fiume Sarno e nei pressi del suo estuario.

4.6 Valutazione dell'eco-tossicità degli IPA nei sedimenti

Al fine di valutare gli eventuali effetti tossici derivanti dalla presenza di IPA nei sedimenti del fiume Sarno e della sua foce, sono state confrontate le concentrazioni riscontrate nei campioni con i relativi livelli di effetto ecologico riportati nelle linee guida sviluppate dalla US Natural Oceanic and Atmospheric Administration (Long et al., 1995; Witt, 1995), in particolare con il limite relativo a effetti poco rilevati (ER-L), ad effetti medi (ER-M) e valori di soglia per effetti apparenti. I valori di ER-L e ER-M sono utili per un'analisi qualitativa dei sedimenti, in quanto forniscono indicazioni circa il loro stato di contaminazione in relazione ad eventuali effetti ecologici. Ciò permette quindi un'analisi precoce delle eventuali misure di sicurezza da intraprendere al fine di proteggere in modo efficace l'ambiente acquatico (Kim et al., 1999; Mai et al., 2002).

Lungo il fiume Sarno e alla sua foce, la concentrazione totale di IPA nei campioni di sedimenti è risultata inferiore ai valori di ER-L (4,000 ng G⁻¹) e significativamente più bassa dei valori di ER-M (44,792 ng G⁻¹). Andando a considerare i singoli composti, anche le concentrazioni medie di Acy, Ace, Fle, An and DahA sono risultate inferiori ai

rispettivi valori ER-L (44, 16, 19, 85.3 and 63.4 ng G⁻¹) e ER-M (640, 500, 540, 1,100 and 2,600 ng G⁻¹). Anche le concentrazioni rilevate per altri IPA presenti in questi campioni di sedimenti sono risultate inferiori ai rispettivi valori ER-L. Nel caso però di alcuni IPA, come BbF e BkF, ritrovati lungo il fiume e nei pressi del suo estuario, non sono stati trovati valori soglia che ne limitino la presenza e quindi per essi non è possibile stimare un eventuale danno ambientale.

Alla luce di quanto finora detto, si può concludere che gli IPA presenti nel fiume Sarno e nell'estuario non possono causare effetti biologici tossici nell'ambiente sedimentario, ma potrebbero essere causa solo di effetti tossici di media intensità.

Capitolo 5

Conclusioni

Il presente lavoro riporta un'analisi esaustiva degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) lungo il fiume Sarno e nei pressi del suo estuario e fornisce utili informazioni per una valutazione circa la presenza di IPA, la probabile origine della contaminazione da IPA nel fiume, nel Mar Tirreno, dove sfocia, e nel Mar Mediterraneo.

I risultati ottenuti mostrano che la concentrazione degli IPA nelle fasi disciolta (DP), nel particolato (SPM) e nel sedimento variano significativamente in relazione ai diversi siti campionati.

La concentrazione degli IPA riscontrata nel SPM è inoltre superiore a quella nei sedimenti, suggerendo così una contaminazione recente di IPA lungo il fiume Sarno e nei pressi del suo estuario.

Si è osservata un'abbondante presenza di IPA a 2 e 3 anelli nei campioni acquosi (DP), mentre strutture di IPA con numero di anelli superiori nei campioni di sedimento e diverse tipologie di IPA con bassi ed alti numeri di anelli sono state individuate nei campioni di particolato (SPM).

L'analisi delle fonti ha evidenziato che gli IPA derivano essenzialmente da processi di combustione.

I risultati mostrano quindi che le aree interessate dal fiume Sarno costituiscono le maggiori fonti di inquinamento di IPA nel Mar Tirreno. Infatti, anche se una piccola parte della dispersione di inquinanti segue la direzione verso nord (direzione Napoli), la maggior parte degli inquinanti si dirige verso sud (direzione Sorrento).

Relativamente alla valutazione eco-tossicologica, la concentrazione della maggior parte degli IPA nei sedimenti del fiume Sarno e dell'estuario risultano inferiori ai valori riportati nelle linee guida sviluppate dalla US Natural Oceanic and Atmospheric Administration (ER-L ed ER-M) che mettono in relazioni le concentrazioni dei contaminanti presenti nei sedimenti con i possibili effetti tossici ambientali. E' possibile quindi concludere che le concentrazioni di IPA attualmente presenti, secondo le stime del presente lavoro, non dovrebbero causare effetti biologici negativi immediati sia nell'ambiente sedimentario del fiume Sarno, nel suo estuario, sia, di conseguenza, nel Golfo di Napoli e nel Mar Mediterraneo.

Bibliografia

Arienzo, M., Adamo, P., Bianco, M.R., Violante, P., 2001. Impact of land use and urban runoff on the contamination of the Sarno river basin in southwestern Italy. *Water, Air, and Soil Pollution* 131, 349–366.

Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J. N. & Perry, R. 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air and Soil Pollution*, 60, 279.

Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T., and Bellocq, J., 1998. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean sea from mussel and sediment records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 47, 77-90.

Berbenni, P., Bianucci, G. - I Trattamenti delle acque di scarico – ET/AS *Kompass*, Aprile 1965.

Bihari, N., Fafandel, M., Hamer, B., Kralj-Bilen, B., 2006. PAH content, toxicity and genotoxicity of coastal marine sediments from the Rovinj area, Northern Adriatic, Croatia. *Sci Total Environ.* 366, 602-11.

Brooks, S. & M. Kenneth 2000. Assessment of the environmental effects associated with wooden bridges preserved with creosote, pentachlorophenol, or chromated copper arsenate. Res. Pap. FPL–RP–587. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory.

Budzinski, H., Jones, I., Bellock, J., Piérard, C., Garrigues, P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 58, 85-97.

Cerniglia C.E., 1984. Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Adv Appl Microbiol*, 30: 31-55.

Cerniglia, C.E., & Heitkamp, M.A., 1989. In : *Microbial Degradation of PAH in the aquatic Environment*, ed. U. Varanasi, pp. 41-68. CRC press, Boca Raton, FL.

Dati ISTAT- Sistemi delle indagini sulle acque- Giugno 2000.

De Luca, G., Furesi, A., Leardi, R., Micer, G., Panzanelli, A., Piu, P.C., Sanna, G., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in the sediments of the Porto Torres Harbor (Northern Sardinia, Italy). *Marine chemistry*, 86, 15- 32.

De Pippo, T., Donadio, C., Guida, M., Petrosino, C., 2006. The case of Sarno River (Southern Italy): effects of geomorphology on the environmental impacts. *Environ Sci Pollut Res Int.* 13, 184-91.

Di Lernia, L. (2002) "Inquadramento storico dei bacini dei Regi Lagni e del Sarno", in Ausiello G., Calvino C (a cura di) "La risorsa acqua in Campania: strategie di uso fra tradizione e recupero", Università degli Studi di Napoli Federico II, Polo delle Scienze e delle Tecnologie, Centro Interdipartimentale di ricerca per lo studio delle tecniche tradizionali dell'area mediterranea", Luciano editore, Napoli.

Eisler, R. 1987. Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic rReview. U.S. Fish and Wildlife Service Biological Report, 85: 1-11.

El Nemr, A., Abd-Allah, A.M., 2003. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in microlayer and subsurface waters along Alexandria coast, Egypt. *Chemosphere* 52, 1711-6.

Franz T.P. and Eisenreich S.J. (1998) Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota. *Environmental Science & Technology*, 32: 1771-1778.

Gómez-Gutiérrez, A.I., Jover, E., Bodineau, L., Albaigés, J., Bayona, J.M., 2006. Organic contaminant loads into the Western Mediterranean Sea: estimate of Ebro River inputs. *Chemosphere* 65, 224-36.

Guida, M., Pagano, G., Melluso, G.. L' inquinamento chimico e microbiologico di due fiumi della regione Campania: Sarno e Volturno. Dipartimento di Fisiologia Generale. ed Ambientale Sezione di Igiene e Microbiologia Università degli studi di Napoli "Federico II", Napoli. Istituto Nazionale Tumori, Fondazione «G. Pascale», Napoli Anno 1993.

Guitart, C., García-Flor, N., Bayona J.M., Albaigés J., 2007. Occurrence and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal surface microlayer. *Marine Pollution Bulletin* 54, 186-194.

Guo, W., He, M., Yang, Z., Lin, C., Quan, X., Men, B., 2008. Distribution, partitioning and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Daliao River water system in dry season, China. *J Hazard Mater.* Sep 30. [Epub ahead of print].

IARC, 2008 Air Pollution, Part 1, Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Industrial Exposures.

International Agency for Cancer Research, 2009. Disponibile su (<http://www.iarc.fr/ENG/Databases/index.php>).

IOC, 1984. Manual for monitoring oil and dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in marine waters and on beaches. Manuals and Guides No. 13. UNESCO, Paris.

ISTAT. Bilancio demografico Anno 2007 e popolazione residente al 31 Dicembre. Disponibile su 12/09/2008 (<http://demo.istat.it/>)

Kim, G. B., Maruya, K. A., Lee, K. A., Lee, R. F., Lee, J. H., Koh, C. H., et al. 1999. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 38, 7-15.

LaFlamme, R.E., Hites, R.A., 1978. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 289–303.

Lao, R.C. Thomas, R.S., Oja, H, Dubois, L.(1973), Application of a gas chromatograph-mass spectrometer-data processor combination to analysis of the polycyclic aromatic hydrocarbon content of airborne pollutants. *Anal. Chem.* 45(6), 908-915.

Law, R.J., Dawes, V.J., Woodhead, R.J., Matthiessen, P., 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbons (pah) in seawater around England and Wales. *Marine Pollution Bulletin* 34, 306-322.

Lee, M.L., Novotny, M.V., Bartle, K.D. (1981), *Analytical Chemistry of polycyclic aromatic compounds*. New York, Academic Press.

Lehr, R.E. & Jerima, D.M., 1977. Metabolic activations of polycyclic hydrocarbons. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39, 1–6.

Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within range of chemical concentrations in marine and estuary sediment. *Environmental Management*, 19, 81–97.

Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C., 1992. *Illustrated handbook of physical–chemical properties and environmental fate for organic chemicals*, vol. II. Lewis Publishers, Chelsea, MI.

Mai, B. X., Fu, J. M., Sheng, G. Y., Kang, Y. H., Lin, Z., Zhang, G., et al. 2002. Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China. *Environmental Pollution*, 117, 457-474.

Maldonado, C., Bayona, J.M., Bodineau, L., 1999. Sources, distribution, and water column processes of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Northwestern Black Sea water. *Environmental Science and Technology* 33, 2693–2702.

Manodori, L., Gambaro, A., Piazza, R., Ferrari, S., Stortini, A.M., Moret, I., Capodaglio, G., 2005. PCBs and PAHs in sea-surface microlayer and sub-surface water samples of the Venice Lagoon (Italy). *Mar Pollut Bull.* 52, 184-92.

Manoli, E., Samara, C., Konstantinou, I., Albanis, T., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece. *Chemosphere* 41, 1845-55.

McCready, S., Slee, G. F., Birch, G.F., Taylor, S.E., 2000. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney Harbor, Australia. *Marine Pollution Bulletin* 40, 999-1006.

McElory, A.E., Farrington, J.W. & Teal, J.M., 1989. Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environment. In U.Varanasi (Ed.), *Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment* (pp. 1 - 40). Boca Raton, FL: CRC press.

Melluso, G., Esposito, A., Guida, M., Maurano, F., Trieff, Norman M. e Pagano Giovanni. Distribution of Inorganic and Organic Pollutants in River Sediments in Campania, Italy. Dipartimento di Fisiologia Generale. ed Ambientale Sezione di Igiene e Microbiologia Università degli studi di Napoli“Federico II”, Napoli Anno 1994.

Moret S, Bortolomeazzi R, Rebecca S, Conte LS. Determinazione HPLC degli idrocarburi policiclici aromatici negli oli di oliva: comparazione di alcuni metodi di estrazione e purificazione. *La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse* 1996; 73:141-146.

Neff, J.M., 1979. In : Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Sources, fates and biological effects (pp. 1 - 262). Barking UK; Applied Science Publishers.

Novartis Pharma. Salute, Sicurezza e Ambiente. Disponibile su 12/09/2008 (<http://www.novartis.it/downloads/media/salute2002.pdf>)

Parlanti, E., (1990) Utilisation des hydrocarbures comme traceurs d'origine de la matière organique sédimentaire en milieu marin. Etude du Golfe de Lyon et du Golfe de Gascogne (Programme Ecomerge) PhD thesis Nr 495, University Bordeaux I, Bordeaux, France: 289 pp.

Phillips DH. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. Mutation Research 1999; 443:139-147.

Proprietà chimico fisiche degli Idrocarburi Policiclici Aromatici. Disponibile su (www.iss.it/binary/rcca/cont/Idrocarburi_policiclici_aromatici1.pdf).

Shi, Z., Tao, S., Pan, B., Fan, W., He, X.C., Zuo, Q., Wu, S.P., Li, B.G., Cao, J., Liu, W.X., Xu, F.L., Wang, X.J., Shen, W.R., Wong, P.K., 2005. Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons. Environ Pollut. 134, 97-111.

Silliman, J.E., P.A. Meyers, Eadie B.J. & J. Val Klump 2001. A hypothesis for the origin of perylene based on its low abundance in sediments of Green Bay, Wisconsin. Chemical Geology, 177: 309–322.

Sims R.C., and M.R. Overcash (1983). Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. Residue Reviews, 88, 1-68.

Sondaggio di Legambiente sul disinquinamento del fiume:

“Sarno, l’inquinamento preoccupa”. Disponibile su 12/09/2008 (<http://www.legambienteonline.it/news2001/sarno3.htm>).

Stout, S., V. Magar, R. Uhler, J. Ickes, J. Abbott & R. Brenner 2001. Characterization of naturally occurring and anthropogenic PAHs in urban sediments – Wycoff/Eagle Harbor Superfund site. *Environmental Forensics*, 2: 287-300.

Sun, J.H., Wang, G.L., Chai, Y., Zhang, G., Li, J., Feng, J., 2008. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Henan Reach of the Yellow River, Middle China. *Ecotoxicol Environ Saf.* Jun 30. [Epub ahead of print].

Tolosa, I., Bayona J.M., & Albaigés J., 1996. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in northwestern Mediterranean sediments: spatial and temporal variability, fluxes and budgets. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2495 - 2503.

UNEP/MAP, 2007. Guidelines for river (including estuaries) pollution monitoring programme for the Mediterranean Region. MAP Technical Reports Series No. 151. UNEP/MAP, Athens.

Venkatesan, M.I., 1988. Occurrence possible sources of perylene in marine sediments- a review. *Marine chemistry*, 25, 1–27.

Walling, D.E., Webb, B.W., 1985. Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers: some cautionary comments. *Mar. Poll. Bull.* 16, 488–492.

White, K.L., 1986. An overview of immunotoxicology and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environment Carcinogenesis Reviews*, 2, 163–202.

WHO/IPCS. 1998. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Health Criteria* 202, Geneva.

Witt, G., 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea (Alaska). *Marine Pollution Bulletin*, 31, 237–248.

Yan, L.S., 1985. Study of carcinogenic mechanisms for aromatic hydrocarbons – extended bay region theory and its quantitative model. *Carcinogenesis*, 6, 1–6.

Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33, 489–515.

Zhang, Z., Huang, J., Yu, G., Hong, H., 2004. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. *Environ Pollut.* 130, 249-61.