



PROGETTO SE.D.RI.PORT

ATTIVITÀ T2.3: Raccolta ed implementazione dei dati relativi alla qualità ambientale dei sedimenti di accumulo e delle possibili aree di destinazione dei materiali dragati nei porti oggetto di studio – Caratterizzazioni

PRODOTTO T2.3.7: Report del monitoraggio degli effetti del lockdown sulla qualità delle acque portuali e cartografia GIS

Partner responsabile: ISPRA Istituto Superiore per la Protezione e Ricerca Ambientale

Partner contributori: Autorità di Sistema Portuale del Mare di Sardegna, Istituto Superiore per la Protezione e Ricerca Ambientale, ARPAL



PROGETTO GEREMIA

ATTIVITÀ T.2: Definizione e applicazione dei piani di monitoraggio dei bacini

PRODOTTO T2.2.3: Report del monitoraggio degli effetti del lockdown sulla qualità delle acque portuali e cartografia GIS

Partner responsabile: ISPRA Istituto Superiore per la Protezione e Ricerca Ambientale

Soggetto attuatore: ARPAL

Autori SE.D.RI.PORT

Nome	Partner	Progetto
Simona Macchia	ISPRA	SE.D.RI.PORT
Davide Sartori	ISPRA	SE.D.RI.PORT

Autori GEREMIA

Nome	Partner	Progetto
Maria Elena Piccione	ISPRA	GEREMIA
Margherita Secci	ISPRA	GEREMIA
Valentina Vitiello	ISPRA	GEREMIA

Coordinatori

Nome	Partner	Progetto
Simona Macchia	ISPRA	SE.D.RI.PORT
Maria Elena Piccione	ISPRA	GEREMIA

Si ringraziano per la preziosa collaborazione nelle operazioni di prelievo e invio dei mitili da Olbia presso la sede ISPRA di Livorno Dott. Roberto Bertuccelli dell'Autorità Portuale del Mare di Sardegna ed il Sig. Gianpiero Mariani della Cooperativa Olbia Mitili e la Coop Mitilicoltori Spezzini Srl per il prelievo dei mitili dagli impianti presenti internamente ed esternamente alla rada di La Spezia.

Si ringraziano inoltre la Dott.ssa Alice Scuderi, il Dott. Stefano Ferrari di ISPRA ed i colleghi di ARPAL per aver rispettato i tempi di consegna dei risultati delle analisi chimiche in un momento molto complicato per l'organizzazione del lavoro nei laboratori.

INDICE

1.	Introduzione	4
2.	Area di studio e campagne di monitoraggio.....	6
3.	Materiali e metodi.....	10
3.1	Trapianto, prelievo e preparazione dei campioni di mitili	10
3.2	Analisi di bioaccumulo	11
3.2.1	Calcolo della percentuale di umidità	11
3.2.2	Analisi dei metalli e degli elementi in traccia.....	11
3.2.3	Analisi degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA).....	12
3.2.4	Analisi dei Policlorobifenili (PCB).....	13
3.2.5	Analisi dei pesticidi organoclorurati	14
3.2.6	Analisi del tributilstagno (TBT).....	15
4.	RISULTATI	17
4.1	La Spezia.....	17
4.1.1	Umidità.....	17
4.1.2	Bioaccumulo di metalli ed elementi in traccia	17
4.1.3	Bioaccumulo di Idrocarburi Policiclici Aromatici	29
4.1.4	Bioaccumulo di PCB.....	35
4.1.5	Bioaccumulo di pesticidi organoclorurati.....	39
4.1.6	Bioaccumulo di TBT	39
4.2	Olbia	40
4.2.1	Umidità.....	40
4.2.2	Bioaccumulo di metalli ed elementi in traccia	40
4.2.3	Bioaccumulo di Idrocarburi Policiclici Aromatici	51
4.2.4	Bioaccumulo di PCB.....	53
4.2.5	Bioaccumulo di pesticidi organoclorurati.....	56
4.2.6	Bioaccumulo di TBT	56
5.	DISCUSSIONE E CONCLUSIONI.....	57
6.	BIBLIOGRAFIA	61

1. INTRODUZIONE

All'inizio di marzo 2020, per contenere il propagarsi del contagio da coronavirus Sars-COVID-19, l'Italia entra nella fase di lockdown: le attività economiche non essenziali vengono interrotte e la popolazione è invitata a rimanere in casa. Con qualche settimana di ritardo rispetto all'Italia, anche la Francia adotterà le stesse misure.

Durante il lockdown ha preso avvio un involontario esperimento unico nel suo genere e senza precedenti dal dopoguerra: la drastica riduzione dell'impatto antropico sull'ambiente, incluso il sistema marino-costiero, soprattutto nelle aree dei grandi agglomerati urbani ed industriali.

I ricercatori di tutto il mondo si sono interrogati su quali effetti questa situazione eccezionale potesse avere sulla qualità delle acque, sull'ecosistema marino e sull'inquinamento.

A livello europeo e italiano sono partiti diversi progetti finalizzati a quantificare la potenziale riduzione dell'impatto antropico conseguente al lockdown sul sistema marino-costiero in aree ad elevata densità urbana. Anche a livello istituzionale sono state intraprese campagne straordinarie di monitoraggio per fotografare gli effetti del lockdown. Su invito del MATTM, il Sistema Nazionale di Protezione dell'Ambiente (SNPA) in collaborazione con il Comando Generale del Corpo delle Capitanerie, da aprile a giugno 2020, ha effettuato un'intensa attività di indagini in mare, prelievi ed analisi, con l'obiettivo di concorrere a realizzare un monitoraggio "straordinario" rispetto a quelli condotti dalle Agenzie per rispondere agli obblighi derivanti dalle Direttive comunitarie, quali in particolare la Direttiva Quadro sulle Acque, la Direttiva Balneazione e la Direttiva Quadro per la Strategia Marina.

Il Programma Interreg Italia-Francia Marittimo, per sopperire alle difficoltà incontrate dai progetti per il completamento delle attività in corso, ha dato la possibilità di rivedere, nei contenuti e nei tempi, il piano delle attività, chiedendo ai partner dei progetti di ripensare le attività nell'ottica di dare una risposta alle criticità emerse in seguito all'emergenza sanitaria legata al COVID-19.

Il progetto SE.D.RI.PORT, finanziato sul primo avviso del Progetto Interreg Marittimo Italia-Francia 2014-2020, occupandosi di dragaggi nelle aree portuali, ha realizzato diverse attività per valutare gli impatti e i rischi all'interno dei porti. Il progetto GEREMIA è stato finanziato sul secondo avviso con l'obiettivo di individuare un indice per valutare la qualità degli ambienti portuali e definire strumenti di governance per la prevenzione ed il contenimento dell'inquinamento delle acque.

In considerazione del tema comune ai due progetti, inerente alla valutazione dei rischi e della qualità degli ambienti portuali, la domanda che i progetti si sono posti davanti a questa

situazione straordinaria è stata: *“Quali sono gli effetti della drastica riduzione delle attività antropiche sulla qualità delle acque dei siti pilota del progetto?”*. Poiché entrambi i progetti hanno attuato sistemi di monitoraggio basati sull'utilizzo di differenti bioindicatori, si è stabilito di valutare i possibili effetti della riduzione del traffico marittimo durante il lockdown, effettuando campagne di Mussel Watch nei siti pilota comuni ai due progetti (Olbia e La Spezia).

2. AREA DI STUDIO E CAMPAGNE DI MONITORAGGIO

A seguito del lockdown imposto dall'emergenza epidemiologica tuttora in atto dovuta al COVID-19, ISPRA, in accordo con gli altri partner dei progetti SE.D.RI.PORT e GEREMIA, ha effettuato tre campagne di monitoraggio aggiuntive nei siti di La Spezia e di Olbia, finalizzate a valutare, tramite prove di bioaccumulo, gli eventuali effetti dovuti alla drastica riduzione del traffico navale durante il periodo di lockdown.

Le campagne sono state eseguite, per entrambi i siti, tra la fine del mese di maggio e la fine del mese di luglio 2020 e comparate con una campagna precedente realizzata nella medesima stagione per un confronto più attendibile dei risultati.

Per La Spezia è stata scelta come campagna di riferimento quella avvenuta nel mese di aprile 2019, nel caso di Olbia invece è stata selezionata la campagna condotta nel mese di luglio 2018 (Prodotto T2.3.5. SEDRIPORT; UNICA-ISPRA-UNTLN 2020).

Sito pilota di La Spezia

L'area marina della rada di La Spezia si estende da punta Pezzino a ponente, a Punta Calandrello a levante, su una superficie di circa 1564 ettari, delimitata a sud-est da una diga foranea, di circa 2,8 Km. La profondità media della rada è di circa 10 metri, con un canale di accesso per il passaggio delle navi di profondità media di 15 m ed una profondità massima intorno ai 17 m. L'intera area marina è interessata da una importante antropizzazione legata alla presenza di diverse attività, come la presenza di un porto commerciale adibito a traffico mercantile e passeggeri, diversi porti turistici, un Arsenale Militare, aree interessate da cantieristica navale, aree interessate da attività di carico e scarico (gasdotto, etc.) ed impianti di mitilicoltura ed itticoltura. All'interno della rada confluiscono inoltre numerosi scarichi sia industriali che civili. Nell'area a terra sono presenti numerose attività di tipo commerciale e industriale, con impianti attivi (centrale termoelettrica ENEL, etc.) o dismessi (ex fonderia di Piombo Pertusola, etc.), attività di cantieristica navale, presidi militari ed impianti di gestione rifiuti, tra cui aree dismesse, che in passato sono state sede di impianti di smaltimento, ed aree utilizzate in maniera discontinua come discariche. Le attività che hanno insistito ed insistono sull'area sono responsabili di una contaminazione diffusa dei fondali marini (Prodotto T1.6.6. SEDRIPORT; ARPAL-ISPRA 2019).

Per ciascuna campagna di monitoraggio post lockdown (maggio, giugno e luglio 2020), grazie alla collaborazione con la Cooperativa Mitilicoltori Spezzini A.r.l. di Lerici, è stato effettuato il prelievo dei mitili direttamente dai filari, in tre diverse aree (MT05, MT06 e MT07). La scelta di prelevare i mitili direttamente dagli impianti è stata determinata dalla necessità di disporre subito dopo la fine del lockdown di esemplari da analizzare, senza

doverli trapiantare.

In **Errore**. L'origine riferimento non è stata trovata. è riportata l'ubicazione delle stazioni di monitoraggio pregresse (in verde) e delle stazioni eseguite nel corso delle tre campagne post lockdown (in giallo).

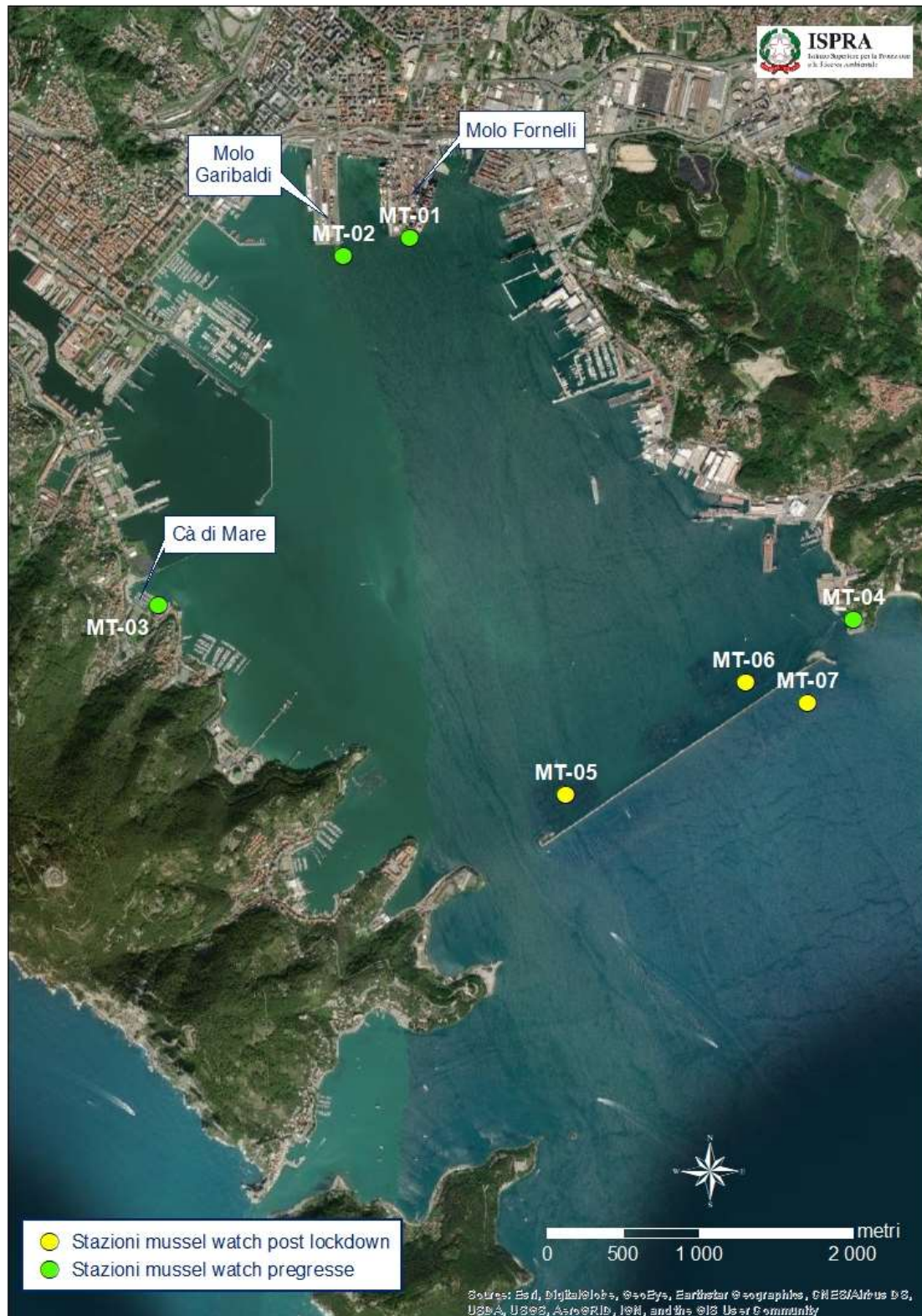


Figura 1 - Stazioni di prelievo dei mitili nella Rada di La Spezia per le campagne di monitoraggio pre (in verde) e post lockdown (in giallo)

In Tabella 1 sono riportate le coordinate delle stazioni di prelievo dei mitili.

Tabella 1 - Coordinate geografiche delle stazioni di La Spezia in cui è stato eseguito il Mussel Watch

Campagna	Codice stazione	Longitudine	Latitudine
Pre lockdown	MT-01	9.845780	44.104638
	MT-02	9.840331	44.103593
	MT-03	9.824972	44.083152
	MT-04	9.881586	44.081907
Post lockdown	MT-05	9.857999	44.071822
	MT-06	9.872758	44.078254
	MT-07	9.877725	44.077077

Sito pilota di Olbia

Il Golfo di Olbia è situato sulla costa orientale della Sardegna. Le pressioni antropiche più evidenti in questo corpo idrico sono la presenza del porto di Olbia, il potenziale apporto di contaminanti provenienti dal fiume Padrongianus (15 km) nella parte meridionale e gli impianti di acquacoltura, che rappresentano la più grande area di allevamento di cozze e vongole della Sardegna. Il porto di Olbia, primo in Sardegna per traffico passeggeri e per merci ro-ro, rappresenta uno dei più importanti scali passeggeri del Mediterraneo, con quattro milioni di presenze ogni anno ed è anche un importante scalo commerciale, con quasi sei milioni di tonnellate di merci (Prodotto 2.3.6 SEDRIPO, UNICA-UNTLN-ISPRA 2020).

Analogamente a quanto avvenuto a La Spezia, per il sito di Olbia, sono state effettuate tre campagne di monitoraggio post lockdown, durante le quali sono stati prelevati i mitili direttamente dai filari. Per questo sito sono state mantenute le stesse stazioni di campionamento utilizzate nella campagna precedente al lockdown (Figura 2).

Il prelievo dei mitili nelle stazioni MT-01, MT-02 e MT-03 (Tabella 2) e la spedizione presso i laboratori di ISPRA sono stati possibili grazie al supporto della Cooperativa Olbia Mitili e dell'Autorità Portuale del Mare di Sardegna (Olbia).

Tabella 2 - Coordinate geografiche delle stazioni di Olbia in cui è stato eseguito il Mussel Watch

Codice stazione	Longitudine	Latitudine
MT-01	9.531496	40.925851
MT-02	9.540648	40.919371
MT-03	9.561134	40.923329

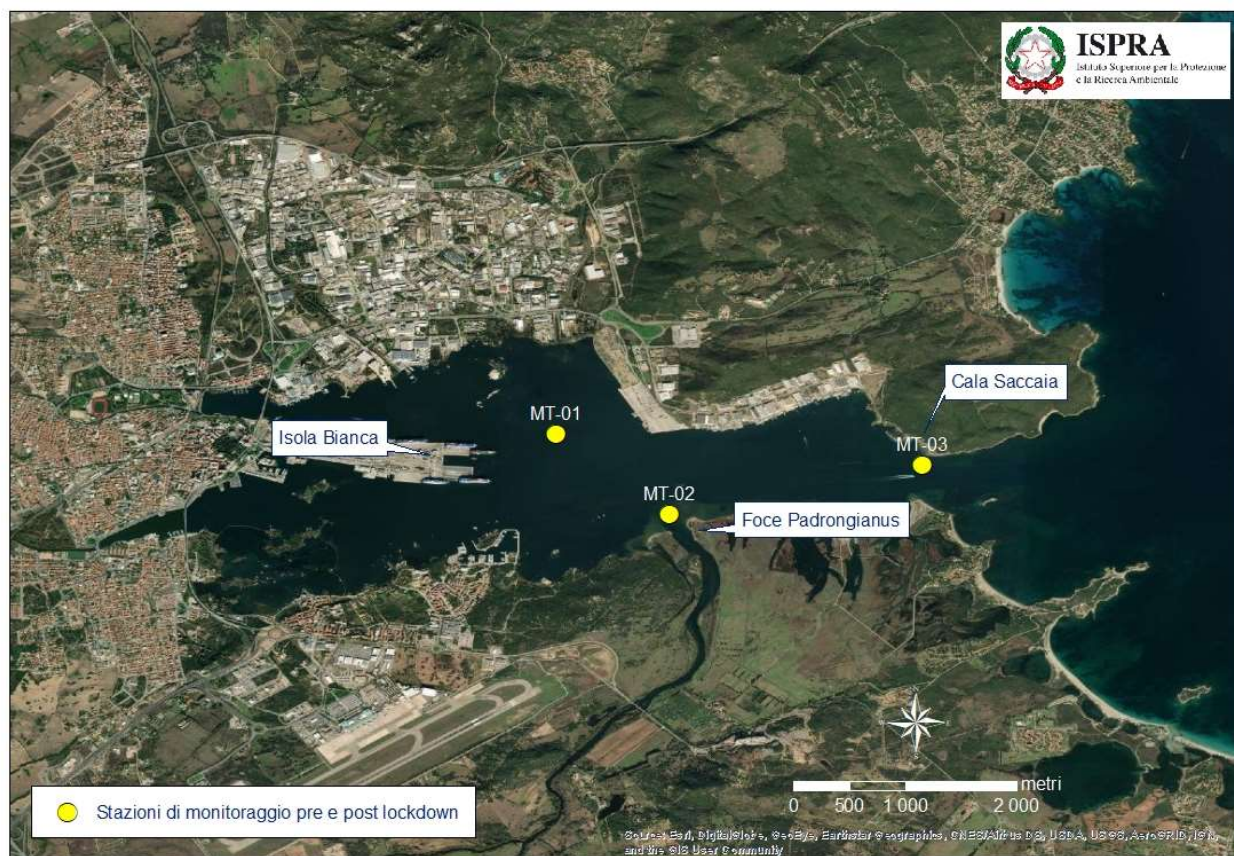


Figura 2 - Stazioni di prelievo dei mitili nel golfo di Olbia per le campagne di monitoraggio pre e post lockdown

3. MATERIALI E METODI

3.1 Trapianto, prelievo e preparazione dei campioni di mitili

Per entrambi i siti di La Spezia e di Olbia, nella campagna pre lockdown selezionata come riferimento (La Spezia campagna di aprile 2019, Olbia campagna di luglio 2018), il monitoraggio è stato effettuato trapiantando gli organismi nei siti prestabiliti. I mitili sono stati acquistati rispettivamente dalle Cooperative Mitilicoltori di La Spezia e di Olbia e traslocati, senza alcuna stabulazione, per un periodo di circa 4 settimane nelle aree da monitorare.

Sono stati trapiantati circa 200-300 individui di taglia omogenea (5-7 cm), approssimativamente compresa tra il 70 ed il 90% delle dimensioni massime della popolazione da cui sono stati raccolti. Il trapianto è stato effettuato mantenendo gli organismi in reti di nylon o strutture plastiche fissate nella stazione da monitorare, ad una profondità compresa tra 1 e 5 m e ad almeno un metro dal fondo.

Nelle campagne post lockdown i mitili sono stati prelevati direttamente dagli impianti di allevamento ad intervalli di circa 4 settimane, senza il trapianto preventivo. Questa modalità di indagine si è resa necessaria per avere immediatamente a disposizione mitili che stazionavano negli impianti da almeno 1 mese e mezzo, periodo corrispondente alla fase di lockdown.

Le campagne post lockdown nel sito di La Spezia sono state eseguite rispettivamente il 25 maggio, 22 giugno e 20 luglio 2020, mentre quelle di Olbia nei giorni 3 giugno, 24 giugno e 17 luglio 2020. Poiché tra la fine di maggio e l'inizio di giugno 2020 le attività portuali non erano ancora riprese in maniera regolare, si presuppone che la campagna del 25 maggio a La Spezia e quella del 3 giugno a Olbia siano quelle che hanno risentito in misura maggiore del blocco dei traffici.

Sia nel caso delle campagne pregresse prese come riferimento, sia per le campagne post lockdown, i mitili recuperati, sono stati mantenuti refrigerati a circa 4°C in ambiente umido (ma non immersi in acqua) e trasferiti presso i laboratori deputati alle analisi entro 24 ore dal prelievo. Presso i laboratori ISPRA sono state eseguite le analisi dei metalli e dei composti in tracce, mentre ARPAL si è occupata delle analisi di IPA, PCB, TBT e pesticidi organoclorurati.

Presso i laboratori i mitili sono stati aperti per il prelievo dei tessuti molli che, dopo essere stati lavati con acqua deionizzata (MilliQ), sono stati congelati a -20°C fino al momento dell'analisi.

Nel laboratorio di ISPRA, per ciascuna stazione di prelievo sono stati preparati 3 pool, ciascuno costituito generalmente dalle parti intere molli di circa 10 organismi, più 1 pool da

mantenere come riserva. Le quantità necessarie ad ARPAL, considerato il maggior numero di analisi da effettuare, sono state pari ad 8 pool.

3.2 Analisi di bioaccumulo

3.2.1 Calcolo della percentuale di umidità

Il metodo di determinazione dell'umidità del campione usato è quello riportato nei "Rapporti ISTISAN 96/34" (Metodo D).

Il contenuto di umidità del campione, viene espresso in percentuale, e calcolato in base alla seguente formula:

$$\text{Umidità (g / 100 g)} = (E - m) \times 100 / E$$

dove:

E = massa iniziale in grammi del campione

m = massa in grammi del campione secco.

3.2.2 Analisi dei metalli e degli elementi in traccia

Per quanto riguarda le analisi del bioaccumulo di metalli nei mitili, la mineralizzazione del campione è stata effettuata su aliquote di circa 0.3-0.4 g di sostanza preventivamente seccata in stufa a 50°C fino al raggiungimento di un peso costante. I tessuti molli dei mitili sono stati successivamente polverizzati in mortaio, pesati con bilancia (avente risoluzione al decimo di mg), direttamente nel recipiente in teflon in cui avviene la mineralizzazione.

Il metodo di analisi ha previsto l'attacco con HNO₃ ultrapuro al 65% (5 ml), H₂O₂ al 30% (1 ml) e 2 ml acqua ultrapura (Millipore – MilliQ Direct 8) e digestione mediante un sistema chiuso a microonde a bassa pressione opportunamente programmato.

I metalli in traccia determinati sui tessuti molli di *Mytilus galloprovincialis* sono stati As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn. Le analisi sono state condotte mediante l'impiego di Spettrofotometria ad Emissione Ottica (Agilent AX Sequential ICP-OES 720). Per il mercurio le analisi sono state condotte mediante l'utilizzo di Spettroscopia ad Assorbimento Atomico (metodo dei Vapori Freddi; Cetac M-7600).

L'accuratezza è stata verificata impiegando il materiale standard di riferimento SRM NIST 2976 Mussel Tissue (National Institute of Standards & Technology, USA), che è stato processato con le stesse modalità dei campioni.

In Tabella 3 si riportano le percentuali di recupero degli elementi in traccia con relativo Limite di Quantificazione (LoQ) per ciascun elemento analizzato espresso in mg/kg.

Tabella 3 - Percentuale di recupero e limite di quantificazione (mg/kg) dei metalli e degli elementi in traccia

		% REC							
		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
LA SPEZIA	PRE LD	106	105	103	99	123	96	98	106
	I POST LD	104	89	93	115	95	98	92	99
	II POST LD	112	106	114	99	89	113	114	97
	III POST LD	107	106	107	101	111	116	99	94
OLBIA	PRE LD	100	113	86	97	100	85	104	101
	I POST LD	104	93	115	89	95	98	92	99
	II POST LD	112	106	114	99	89	113	114	97
	III POST LD	107	106	107	101	111	116	121	94
LOQ		0.025	0.025	0.025	0.025	0.001	0.01	0.025	0.05

3.2.3 Analisi degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

Ai fini della determinazione nella matrice biota dei 16 Idrocarburi policiclici Aromatici (IPA) definiti Inquinanti Prioritari dall'agenzia americana EPA (Environmental Protection Agency, US-EPA), si procede secondo il metodo QuEChERS (Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe). Gli IPA misurati sono stati i seguenti: Acenaftene, Acenaftilene, Antracene, Benzo(a)antracene, Benzo(a)pirene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(g,h,i)perilene, Benzo(k)fluorantene, Crisene, Dibenzo(a,h)antracene, Fenantrene, Fluorantene, Fluorene, Indeno(1,2,3-c,d)pirene, Naftalene, Pirene, Sommatoria IPA.

Si trasferiscono 10 g di campione umido omogeneizzato in una provetta monouso da 50 ml, unendo una barretta di ceramica per rompere gli agglomerati e mantenere omogeneo il campione. Si aggiungono, quindi 12 ml di acetonitrile e si pone la provetta su un agitatore orizzontale per 15 minuti. Si aggiungono 6 g MgSO₄ e 1.5 g di NaCl, si agita per 1 minuto e si procede a centrifugare per 10 minuti a 5000 giri. Per la procedura di estrazione in fase solida dispersiva (d-SPE, dispersive solid phase extraction), si trasferiscono 4 ml del surnatante (acetonitrile) in provetta monouso da 15 ml contenente 400 mg di PSA, 400 mg di C18 end capped, 1200 mg MgSO₄, si agita per 1 minuto e si centrifuga 10 minuti per 3200 giri. Circa 1.5 ml del surnatante purificato viene filtrato su membrane in PVDF con porosità 0.45 µm e trasferito in vial di vetro. A questo punto si procede con l'analisi strumentale in cromatografia liquida ad ultra-prestazione con rivelatore a fluorescenza (UPLC/FLD Waters Acquity). La determinazione viene condotta, quindi, in HPLC/FLD con taratura a cinque punti da 0.1 ng/ml a 100 ng/ml (corrispondenti a 0.12 e 120 µg/kg p.u. nel campione di biota).

Il materiale di riferimento certificato utilizzato per la preparazione degli standard di calibrazione è stato il *Dr Ehrenstorfer DRE-L20950045AL*, 18 analiti a 10.0 µg/mL in acetonitrile. Il LOQ per i singoli IPA nel biota è 0.2 µg/Kg.

3.2.4 Analisi dei Policlorobifenili (PCB)

Il metodo di riferimento per la determinazione dei PCB è il metodo EPA 1668C 2010. I PCB misurati sono stati i seguenti: PCB 101, PCB 118, PCB 126, PCB 138, PCB 153, PCB 156, PCB 169, PCB 180, PCB 28, PCB 52, PCB 77, PCB 81, Sommatoria PCB (28+52+77+81+101+118+126+138+ 153+156+169+180).

Il metodo è basato sull'utilizzo della gas cromatografia ad alta risoluzione abbinata alla spettrometria ad alta risoluzione (HRGC/HRMS) per la separazione, l'identificazione e la quantificazione, mediante diluizione isotopica dei PCB, in particolare è applicato alla determinazione dei 12 congeneri diossina-simili (77, 81, 105, 114, 118, 123, 125, 156, 157, 167, 169, 189) e dei 6 congeneri dei PCB indicatori (28, 52, 101, 138, 153, 180) in matrici di varia natura, compreso il biota. Per diluizione isotopica si intende la tecnica di calcolo dei congeneri d'interesse nativi rispetto ai loro analoghi marcati C13.

La procedura di analisi si articola in diverse fasi: preparazione dell'aliquota e aggiunta di standard marcati, estrazione della parte lipidica, purificazione, evaporazione degli estratti e trasferimento in vial di iniezione, analisi strumentale. L'analisi dei campioni è abbinata da un bianco procedurale che deve seguire le stesse procedure a cui sono sottoposti i campioni. I risultati della determinazione del bianco vengono utilizzati per correggere le misure dei campioni o per rilevare errori dovuti all'interferenza di contaminanti presenti nei reagenti. La preparazione prevede che il campione da analizzare sia liofilizzato prima di essere estratto, per eliminare l'umidità ed aumentare l'efficienza dell'estrazione. Viene pesata un'aliquota di campione omogeneizzato alla quale viene aggiunta la quantità nota dello standard di estrazione contenente i congeneri marcati ed essa viene sottoposta alla liofilizzazione. Il campione liofilizzato viene trasferito in una cella per l'estrazione con solvente mediante l'ASE200 (accelerated solvent extractor) DIONEX. L'estratto ottenuto viene filtrato su solfato di sodio anidro in un pallone da rotavapor, il solvente concentrato a pochi millilitri e portato successivamente a secco sotto il flusso dell'azoto per cambio solvente per proseguire con la fase di purificazione.

La purificazione prevede due trattamenti: distruzione della matrice organica/lipidica mediante colonna multistrato, di cui componente principale è la celite impregnata da acido solforico concentrato che agisce da agente che "brucia" la matrice e purificazione su sistema di colonnine di silice e di allumina ai fini di eliminare/separare l'analita d'interesse da sostanze interferenti. Prima di iniziare il trattamento di purificazione all'estratto viene aggiunto lo standard marcato di cleanup, per poter valutare eventuali perdite di analiti in questa fase. Nella fase finale l'estratto purificato viene microconcentrato: dopo la purificazione il solvente del campione viene evaporato su rotavapor a pochi ml, trasferito

nella vial e portato a secco con il flusso di azoto. Prima dell'iniezione viene aggiunto lo standard di siringa e il campione viene iniettato nel sistema HRGC/HRMS.

I limiti di quantificazione sono calcolati automaticamente per ogni congenere da software di quantificazione in considerazione del peso e del volume di ciascun campione, e in considerazione dell'effetto matrice (l'algoritmo di calcolo si basa su segnale/rumore); quindi i limiti di quantificazione sono diversi per ogni campione e sono riportati nel rapporto di prova.

Per aliquota di controllo qualità viene analizzato un bianco con l'aggiunta dei congeneri nativi, prova OPR (ongoing precision&recovery), il cui risultati vengono confrontati con i requisiti del metodo EPA1668C (QC Acceptance criteria, tabella 6); nella prova sono compresi solo congeneri diossina-simili (77, 81, 118, 126, 156, 169); per quanto riguarda congeneri marker (28, 52, 101, 138, 153, 180) la loro valutazione è tenuta sotto controllo mediante partecipazione al PT europeo su alimenti, che viene eseguito 2 volte all'anno.

3.2.5 Analisi dei pesticidi organoclorurati

Il metodo di riferimento per la determinazione dei Pesticidi è il metodo UNI EN 15662:2009.

I Pesticidi misurati sono stati i seguenti: Aldrin, Dieldrin, Endrin, Eptacloro epossido A, Eptacloro epossido B, esaclorobenzene (HCB), α HCH esaclorocicloesano alfa, β HCH esaclorocicloesano beta, γ HCH esaclorocicloesano gamma, DDD, DDT, DDE.

Il principio del metodo prevede l'estrazione con solvente dei pesticidi clorurati da organismi marini, successiva purificazione e determinazione gas-cromatografica.

L'analisi è condotta a partire da 10 g di campione sgusciato tal quale, senza alcun processo di liofilizzazione e si procede secondo il metodo QuEChERS (Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe).

La metodica QuEChERS può essere suddivisa in due parti: la prima consiste nell'omogeneizzazione ed estrazione con acetonitrile; la seconda consiste nelle fasi di purificazione con SPE dispersiva (d-SPE, dispersive solid phase extraction).

Si procede quindi con l'analisi strumentale eseguita con LC-MS/MS costituito da un analizzatore a triplo quadrupolo. La gascromatografia di massa è effettuata utilizzando una colonna modello TG- 5 ms 20metri. Lo strumento è caratterizzato da un TSQ Quantum Ultra prodotto dalla ditta Thermo.

È utilizzato, inoltre, a garanzia del risultato, uno standard di processo.

Gli standard utilizzati per la curva di calibrazione, i recuperi e le verifiche delle curve sono stati i seguenti:

- G25 Ditta Lab Standard (cat. LBS3L3L651, Lotto 18LFEA299)

- Esaclorobenzene Ditta Lab Standard (cat. L14160000, Lotto 18LFEA299)
- HCH Ditta Lab Standard (cat. LBS1Y6AX909, Lotto 15LILI351)
- Endrin Ditta Lab Standard (cat. LBS1Y6AX345, Lotto 17LCDE80)
- Cus 21870 Ditta Ultra Scientific (cat. LM24-CUS-70340, Lotto 686039).

Il LOQ per i singoli pesticidi è LOQ 0,01 mg/kg.

3.2.6 Analisi del tributilstagno (TBT)

Il metodo di analisi è il Metodo C050 - Composti organostannici. La determinazione del tributilstagno in biota avviene tramite estrazione assistita in microonde e successiva determinazione mediante HPLC-ICP-MS.

L'estrazione assistita con microonde, o microwave-assisted extraction (MAE), è una tecnica di estrazione rapida ed efficiente basata sull'impiego di microonde per riscaldare la miscela campione/solvente allo scopo di facilitare e velocizzare l'estrazione dell'analita.

Il campione (2.0 g. circa), dopo essiccazione all'aria, è trasferito nei liner di estrazione. Ad ogni campione sono aggiunti 10 ml di una soluzione estraente (Acetato di Ammonio 0.5M, Acido Acetico 1M, in Metanolo). Il programma a microonde prevede una estrazione a 100°C per 5 min.

Dopo raffreddamento, ciascun campione è filtrato in vials da 10 ml. Segue una evaporazione sotto azoto ad un volume di 2 ml (un volume minore provoca intorbidimento della soluzione). I campioni sono conservati a -20°C. Prima dell'analisi strumentale ogni campione è diluito di un fattore 2 con acqua Milli-Q.

Per la separazione dei composti organostannici si utilizza un HPLC PerkinElmer Serie 200; si monta una colonna C18 ultrafast, con particelle della fase stazionaria di diametro di 1.9 µm. Le condizioni analitiche sono riportate nella Tabella 4.

Tabella 4 - Condizioni analitiche per la separazione dei composti organostannici

Colonna	Fase inversa	C-18
	Diametro interno	2.1 mm
	Lunghezza	8 cm
	Diametro particelle	1.9 µm
Eluente	Composizione	Acetonitrile:Acqua:Acido Acetico 65:23:12 con aggiunta di TEA allo 0.1%
	Flusso	0.3 ml/min
Iniezione	Volume	20 µl

Si utilizza come metodo di taratura la calibrazione esterna, con soluzioni standard aventi concentrazione di 5, 10, 20, 40 e 50 µg/l. Gli standard sono preparati direttamente in vials

di vetro di capacità 1.5 ml.

Sia i campioni che gli standard sono stati preparati in matrice 50% acquosa e 50% solvente. Una percentuale maggiore di solvente determina una notevole instabilità del plasma.

La quantificazione dell'analita avviene mediante spettrometria ICP-MS (ELAN 9000 PerkinElmer), utilizzando gli isotopi più abbondanti dello stagno: ^{118}Sn e ^{120}Sn . Si utilizza un micronebulizzatore PFA e una camera di nebulizzazione ciclonica raffreddata a 2°C , per minimizzare la quantità di solvente in torcia; l'utilizzo di ossigeno post colonna diminuisce la quantità di sostanza organica che si deposita sull'interfaccia.

Il limite di quantificazione per il tributilstagno è $5\text{ }\mu\text{g/Kg}$ sul fresco e il laboratorio di analisi di ARPAL non usa materiali certificati di riferimento durante l'analisi, ma procede nel seguente modo: dopo la taratura, si controlla il valore di 2 standard e poi dopo 10 letture di campione si rileggono i 2 standard e così per gli altri campioni.

4. RISULTATI

4.1 La Spezia

Nei seguenti paragrafi sono riportati i risultati delle analisi condotte nel sito di La Spezia. Si precisa che per valutare i possibili effetti dovuti al lockdown, si è stabilito di confrontare le concentrazioni misurate durante le campagne del 2020, con una campagna pregressa, condotta indicativamente nella stessa stagione (aprile 2019). In particolare, sono state poste a confronto le concentrazioni misurate nella stazione MT-04, posizionata in corrispondenza del molo della scuola di vela di Santa Teresa (campagna pre lockdown) e la stazione MT-06 (campagne post lockdown), ubicata nell'area degli impianti interni alla diga, in prossimità dell'imboccatura di levante.

4.1.1 Umidità

In Tabella 5 si riportano i risultati dell'umidità determinata sui campioni di mitili prelevati nelle diverse stazioni e nel campione di riferimento MT-T0 (campagna di aprile 2019) del porto di La Spezia.

Tabella 5 - Risultati dell'umidità (g/100g) misurata nei campioni di mitili – Porto di La Spezia

Parametro	Stazione	Pre Lockdown (aprile 2019)	Post Lockdown		
			I campagna 25/05/2020	II campagna 22/06/2020	III campagna 20/07/2020
Umidità %	MT-T0	87.73	-	-	-
	MT-01	83.10	-	-	-
	MT-02	85.30	-	-	-
	MT-03	87.00	-	-	-
	MT-04	85.30	-	-	-
	MT-05	-	81.80	82.48	80.76
	MT-06	-	82.31	79.40	78.75
	MT-07	-	81.71	79.85	80.06

NOTA: le stazioni utilizzate per il confronto pre e post lockdown sono colorate rispettivamente in verde e giallo

4.1.2 Bioaccumulo di metalli ed elementi in traccia

In Tabella 6 si riportano le concentrazioni dei metalli ed elementi in traccia misurate su tutti i campioni prelevati nel Porto di La Spezia (campagne pre e post lockdown), compreso il campione di mitili analizzato al tempo zero per la campagna pre lockdown, condotta nel mese di aprile 2019. Tutti i risultati sono inseriti nella tabella con la relativa deviazione standard.

Tabella 6 – Concentrazioni di metalli ed elementi in traccia (mg/kg peso secco) determinate nei mitili prelevati a La Spezia, espressi come media $\pm$ deviazione standard

Parametro	Stazione	Pre Lockdown (aprile 2019)	Post Lockdown		
			I campagna 25/05/2020	II campagna 22/06/2020	III campagna 20/07/2020
As	MT-T0	21.58 $\pm$ 0.71	-	-	-
	MT-01	16.06 $\pm$ 0.15	-	-	-
	MT-02	9.88 $\pm$ 0.30	-	-	-
	MT-03	9.62 $\pm$ 0.14	-	-	-
	MT-04	9.96 $\pm$ 0.89	-	-	-
	MT-05	-	17.76 $\pm$ 0.68	17.66 $\pm$ 0.59	12.64 $\pm$ 0.61
	MT-06	-	16.08 $\pm$ 1.09	14.95 $\pm$ 0.76	14.32 $\pm$ 0.62
Cd	MT-07	-	19.05 $\pm$ 1.39	16.78 $\pm$ 1.28	15.78 $\pm$ 1.39
	MT-T0	0.45 $\pm$ 0.06	-	-	-
	MT-01	0.27 $\pm$ 0.05	-	-	-
	MT-02	0.25 $\pm$ 0.01	-	-	-
	MT-03	0.43 $\pm$ 0.05	-	-	-
	MT-04	0.42 $\pm$ 0.03	-	-	-
	MT-05	-	0.39 $\pm$ 0.03	0.47 $\pm$ 0.02	0.76 $\pm$ 0.11
Cr	MT-06	-	0.25 $\pm$ 0.07	0.25 $\pm$ 0.01	0.39 $\pm$ 0.04
	MT-07	-	0.27 $\pm$ 0.03	0.41 $\pm$ 0.04	0.42 $\pm$ 0.07
	MT-T0	3.36 $\pm$ 0.40	-	-	-
	MT-01	1.71 $\pm$ 0.16	-	-	-
	MT-02	1.94 $\pm$ 0.48	-	-	-
	MT-03	1.50 $\pm$ 0.26	-	-	-
	MT-04	2.51 $\pm$ 0.84	-	-	-
Cu	MT-05	-	0.93 $\pm$ 0.02	0.96 $\pm$ 0.08	0.82 $\pm$ 0.05
	MT-06	-	0.79 $\pm$ 0.16	0.77 $\pm$ 0.06	0.62 $\pm$ 0.07
	MT-07	-	0.90 $\pm$ 0.09	0.92 $\pm$ 0.18	0.66 $\pm$ 0.06
	MT-T0	7.16 $\pm$ 0.16	-	-	-
	MT-01	7.39 $\pm$ 0.81	-	-	-
	MT-02	5.39 $\pm$ 1.00	-	-	-
	MT-03	9.97 $\pm$ 1.23	-	-	-
Hg	MT-04	5.58 $\pm$ 0.30	-	-	-
	MT-05	-	6.56 $\pm$ 0.17	6.93 $\pm$ 0.27	5,65 $\pm$ 0,33
	MT-06	-	5.02 $\pm$ 0.57	4.30 $\pm$ 0.13	4.87 $\pm$ 0.27
	MT-07	-	4.77 $\pm$ 0.36	5.15 $\pm$ 0,31	4.49 $\pm$ 0.61
	MT-T0	0.17 $\pm$ 0.01	-	-	-
	MT-01	0.11 $\pm$ 0.01	-	-	-
	MT-02	0.10 $\pm$ 0.00	-	-	-
Ni	MT-03	0.20 $\pm$ 0.02	-	-	-
	MT-04	0.14 $\pm$ 00	-	-	-
	MT-05	-	0.10 $\pm$ 0.01	0.08 $\pm$ 0.003	0.06 $\pm$ 0.01
	MT-06	-	0.09 $\pm$ 0.02	0.05 $\pm$ 0.01	0.08 $\pm$ 0.01
	MT-07	-	0.07 $\pm$ 0.001	0.05 $\pm$ 0.001	0.06 $\pm$ 0.01
	MT-T0	2.35 $\pm$ 0.18	-	-	-
	MT-01	1.14 $\pm$ 0.08	-	-	-
Pb	MT-02	1.55 $\pm$ 0.18	-	-	-
	MT-03	1.47 $\pm$ 0.16	-	-	-
	MT-04	2.09 $\pm$ 0.55	-	-	-
	MT-05	-	0.60 $\pm$ 0.04	1.24 $\pm$ 0.54	0,71 $\pm$ 0,05
	MT-06	-	0.46 $\pm$ 0.09	0.78 $\pm$ 0.15	0.56 $\pm$ 0.03
	MT-07	-	0.74 $\pm$ 0.05	0.52 $\pm$ 0.12	0.68 $\pm$ 0.20
	MT-T0	5.47 $\pm$ 0.70	-	-	-
Pb	MT-01	3.14 $\pm$ 0.76	-	-	-
	MT-02	2.31 $\pm$ 0.39	-	-	-
	MT-03	4.97 $\pm$ 1.44	-	-	-
	MT-04	4.27 $\pm$ 0.86	-	-	-
	MT-05	-	4.69 $\pm$ 0.7	3.55 $\pm$ 0.32	1,41 $\pm$ 0,11

Parametro	Stazione	Pre Lockdown (aprile 2019)	Post Lockdown		
			I campagna 25/05/2020	II campagna 22/06/2020	III campagna 20/07/2020
	MT-06	-	2.69 ± 0.4	2.75 ± 0.38	3.20 ± 0.29
	MT-07	-	1.95 ± 0.50	1.74 ± 0.23	1.30 ± 0.44
Zn	MT-T0	329 ± 60.05	-	-	-
	MT-01	370.53 ± 44.30	-	-	-
	MT-02	273.26 ± 47.09	-	-	-
	MT-03	294.76 ± 33.85	-	-	-
	MT-04	192.41 ± 30.87	-	-	-
	MT-05	-	376.05 ± 15.05	241.63 ± 17.10	184.42 ± 17.99
	MT-06	-	192.60 ± 18.70	168.83 ± 23.02	216.16 ± 32.58
	MT-07	-	113.32 ± 7.35	103.26 ± 7.51	106.47 ± 17.20

NOTA: le stazioni utilizzate per il confronto pre e post lockdown sono colorate rispettivamente in verde e giallo

In Figura 3 è riportato l'andamento della concentrazione del cadmio (mg/kg p.s.) nelle stazioni MT-04 (campagna di aprile 2019) e MT-06 (campagne del 2020), rapportato alla concentrazione misurata nel campione MT-T0 prelevato nel mese di aprile 2019.

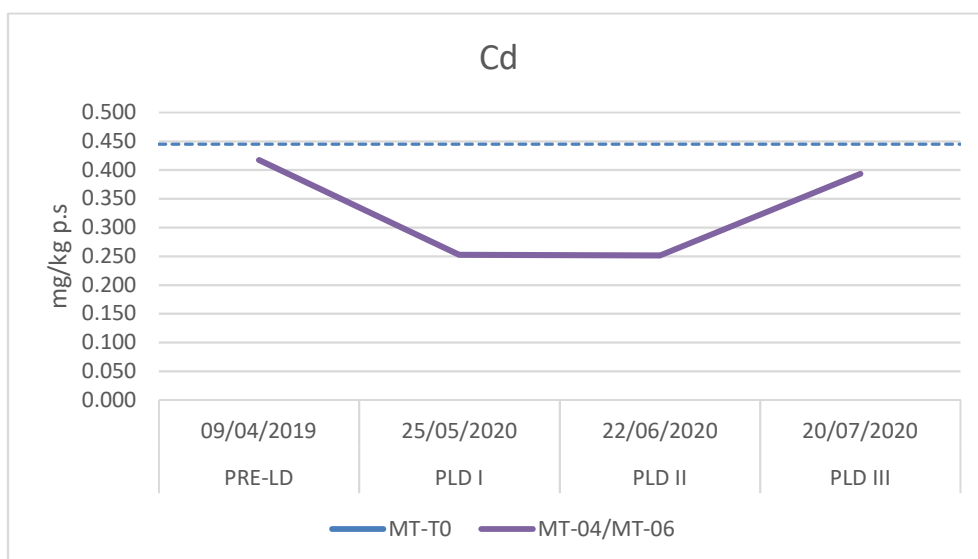


Figura 3 - Andamento della concentrazione del cadmio (mg/kg peso secco) nei mitili del Porto di La Spezia

Come si può osservare dal grafico e dalla Figura 4, la presenza di cadmio nei mitili diminuisce in maniera evidente nella campagna di maggio 2020 rispetto a quanto misurato nei mitili di MT-04 nell'aprile 2019. Un nuovo aumento si registra nella terza campagna 2020, dopo la ripresa del traffico navale.

Si evidenzia che le concentrazioni misurate sono sempre inferiori a quelle misurate nel campione MT-T0.

Confrontando tra loro le tre stazioni di monitoraggio del 2020, si osserva una situazione differente nei mitili prelevati in MT-05, dove la diminuzione della concentrazione di cadmio

è stata meno significativa rispetto a MT-06 e dove si delinea un nuovo incremento già dalla seconda campagna di monitoraggio. Nella stazione MT-07, infine, mentre la diminuzione è paragonabile a quella dei mitili prelevati in MT-06, l'incremento appare già dalla seconda campagna e rimane costante anche per la successiva.

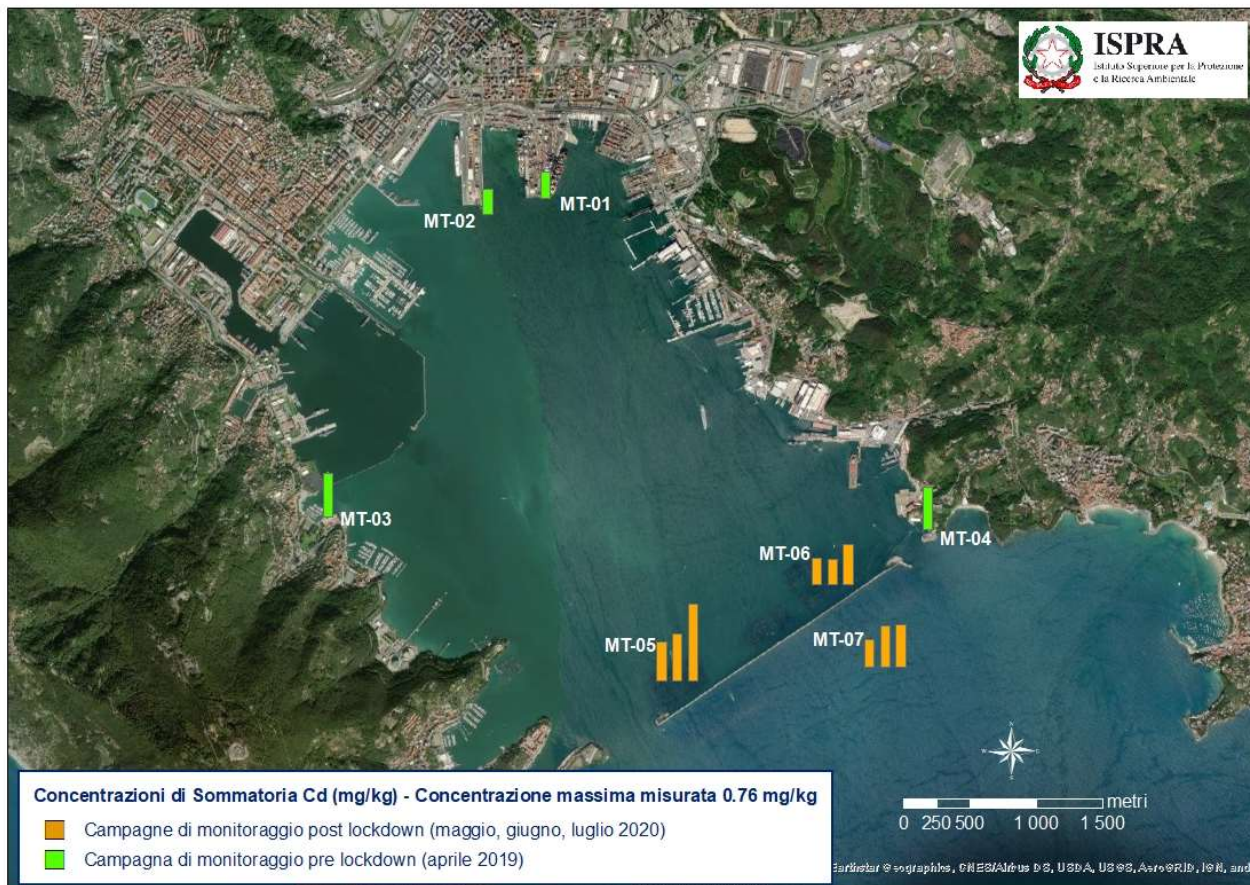


Figura 4 - Andamento delle concentrazioni del cadmio nelle campagne di monitoraggio del 2020 e nella campagna di riferimento del mese di aprile 2019

Anche le concentrazioni di cromo (Figura 5 e Figura 6) nei mitili prelevati durante la campagna del maggio 2020 sono diminuite di oltre la metà del valore misurato in MT-04 ad aprile 2019. A differenza di quanto osservato per il cadmio, non si registrano aumenti di concentrazioni nelle due successive campagne di monitoraggio. Le concentrazioni misurate sono comunque inferiori a quelle misurate nel campione MT-T0.

La riduzione consistente della concentrazione del cromo nei tessuti dei mitili non si rileva esclusivamente nella stazione MT-06, dove sono state misurate le concentrazioni più basse, ma anche nelle altre due stazioni monitorate.

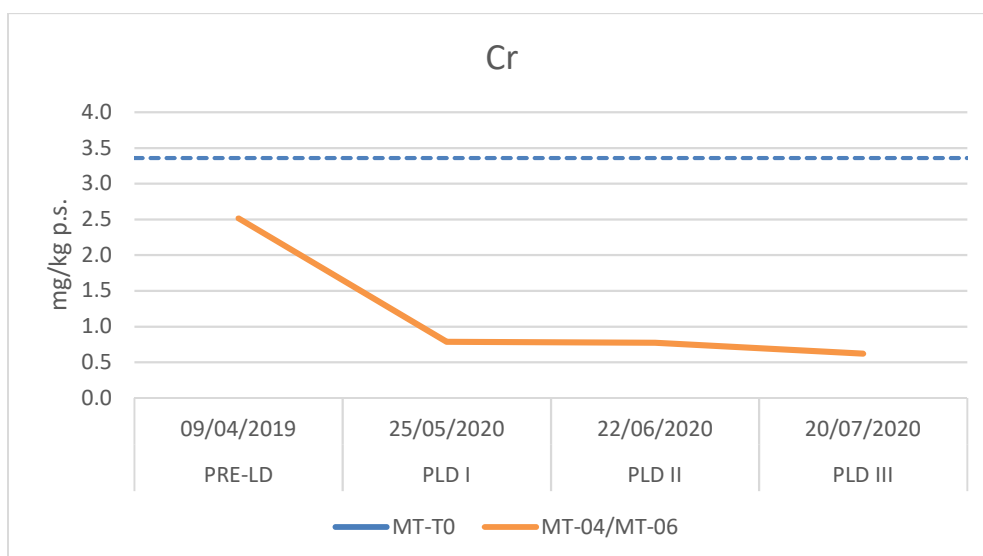


Figura 5 - Andamento della concentrazione del cromo (mg/kg peso secco) nei mitili del Porto di La Spezia

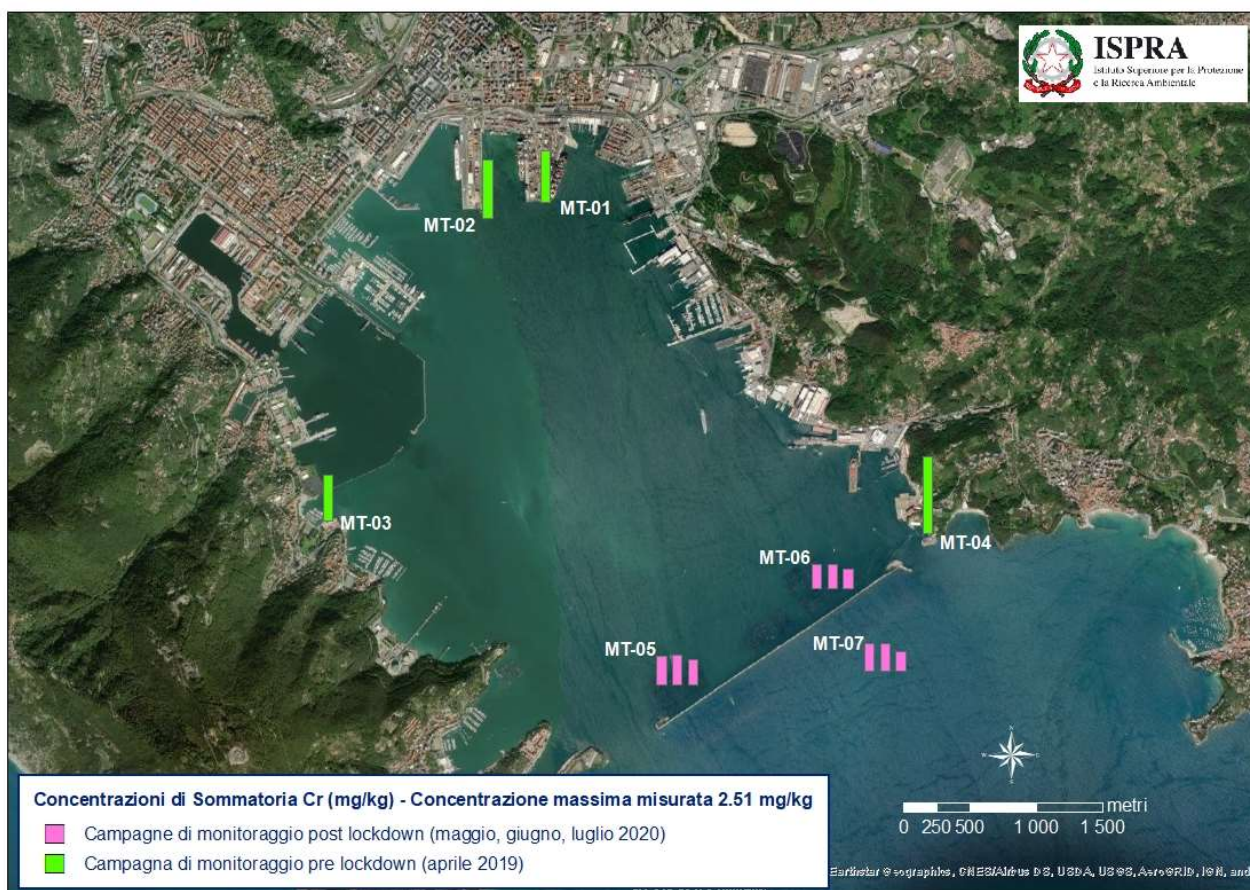


Figura 6 - Andamento delle concentrazioni del cromo nelle campagne di monitoraggio del 2020 e nella campagna di riferimento del mese di aprile 2019.

La concentrazione del rame (Figura 7 e Figura 8) determinata nei tessuti dei mitili sembra risentire solo marginalmente dagli effetti del lockdown. La concentrazione più bassa, pari a 5.85 mg/kg, è stata registrata nella campagna di giugno 2020 nella stazione MT-06. Tutte le concentrazioni misurate sono sempre inferiori a quelle del campione prelevato al T0.

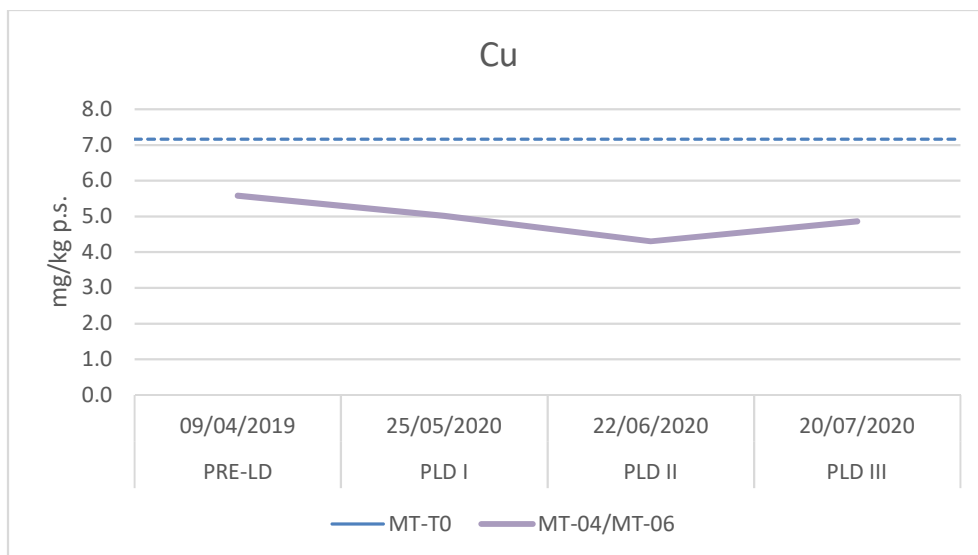


Figura 7 - Andamento della concentrazione del rame (mg/kg peso secco) nei mitili del Porto di La Spezia

Confrontando tra loro le stazioni di monitoraggio effettuate nel 2020, si può osservare come l'andamento del rame si mantenga pressoché costante nel corso delle tre campagne di monitoraggio, con valori leggermente più alti misurati in corrispondenza della stazione MT-05, ubicata in prossimità del canale di accesso.

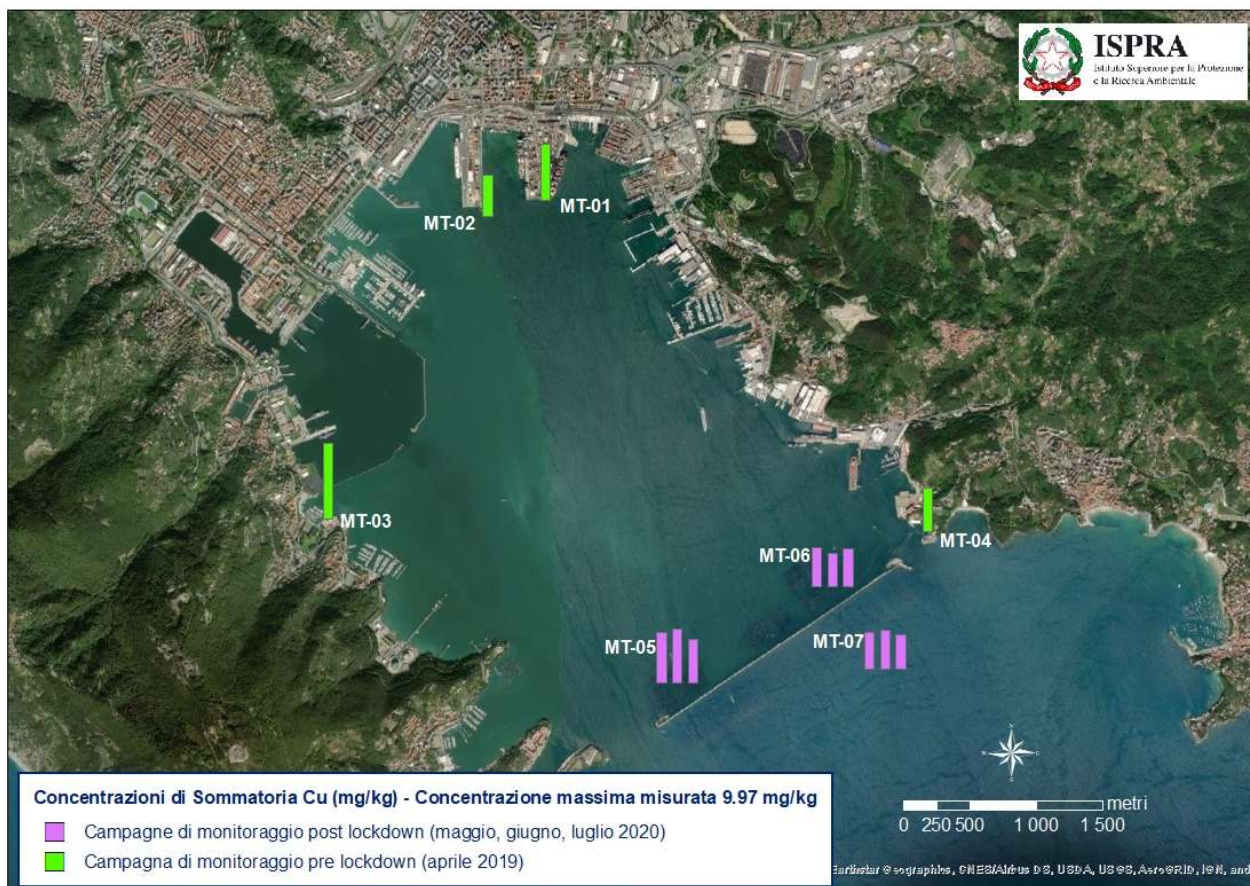


Figura 8 - Andamento delle concentrazioni del rame nelle campagne di monitoraggio del 2020 e nella campagna di riferimento del mese di aprile 2019.

Come rappresentato in Figura 9 e Figura 10, anche per il mercurio si è assistito ad un

notevole decremento delle concentrazioni misurate, che in MT-06 si sono quasi dimezzate nella campagna di maggio 2020 e sono ulteriormente diminuite nella successiva. Un lieve incremento è stato rilevato nella campagna di luglio, analogamente a quanto osservato per il rame ed il cadmio. Anche per il mercurio il campione MT-T0 ha una concentrazione più elevata rispetto a quanto misurato nel 2020.

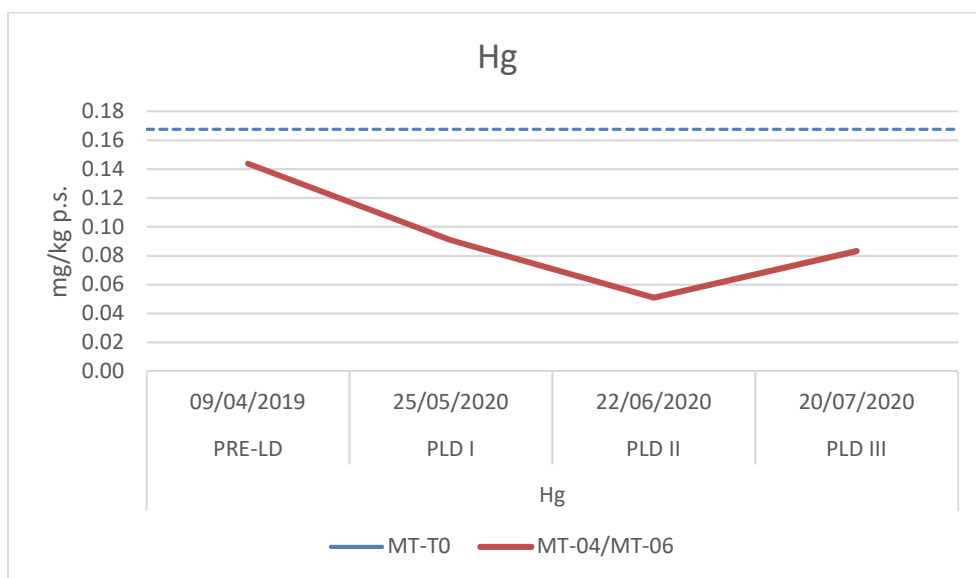


Figura 9 - Andamento della concentrazione del mercurio (mg/kg peso secco) nei mitili del Porto di La Spezia

I mitili prelevati nella stazione MT-07 mostrano un andamento delle concentrazioni paragonabile a quella dei mitili prelevati in MT-06, mentre nei mitili della stazione MT-05 le concentrazioni diminuiscono progressivamente, anche dopo la ripresa del traffico navale.

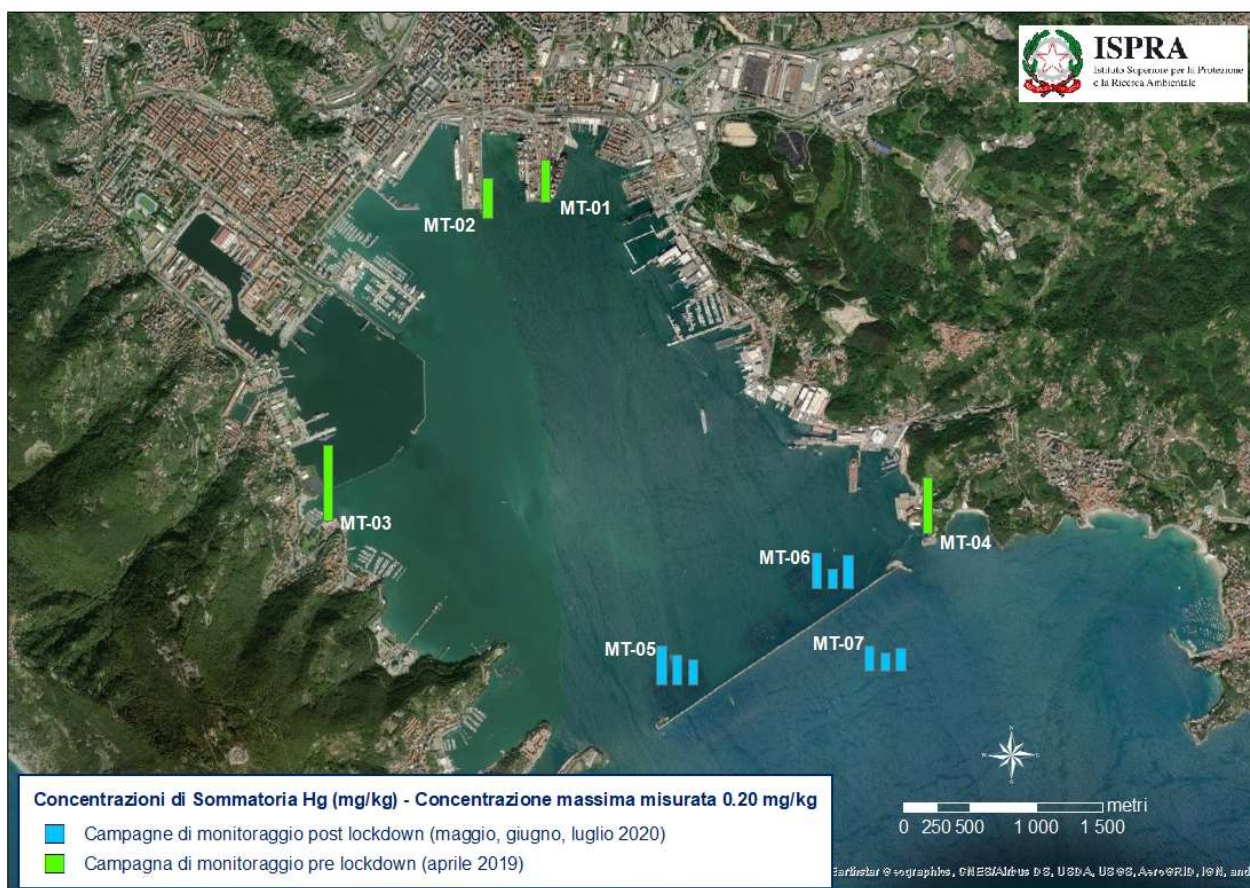


Figura 10 - Andamento delle concentrazioni del mercurio nelle campagne di monitoraggio del 2020 e nella campagna di riferimento del mese di aprile 2019

Come emerge chiaramente dal grafico di Figura 11 e dalla Figura 12, nei mitili della stazione MT-06 la concentrazione di nichel misurata a maggio è decisamente bassa (circa un quarto) rispetto a quanto misurato nella stazione MT-04 nel mese di aprile 2019. Anche se nella campagna successiva si è osservato un aumento, questo è comunque estremamente ridotto. Le concentrazioni di MT-T0 sono sempre maggiori di quanto misurato nel 2020.

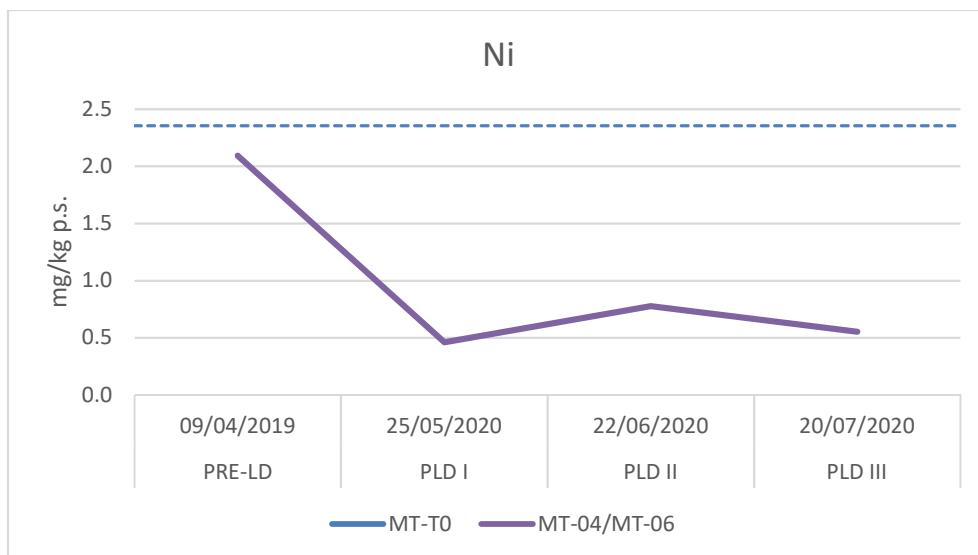


Figura 11 - Andamento della concentrazione del nichel (mg/kg peso secco) nei mitili del Porto di La Spezia

I mitili della stazione MT-05 mostrano un andamento della concentrazione simile a quello rappresentato per MT-06. Nella stazione esterna invece, il valore più basso di nichel è stato misurato nella campagna intermedia.

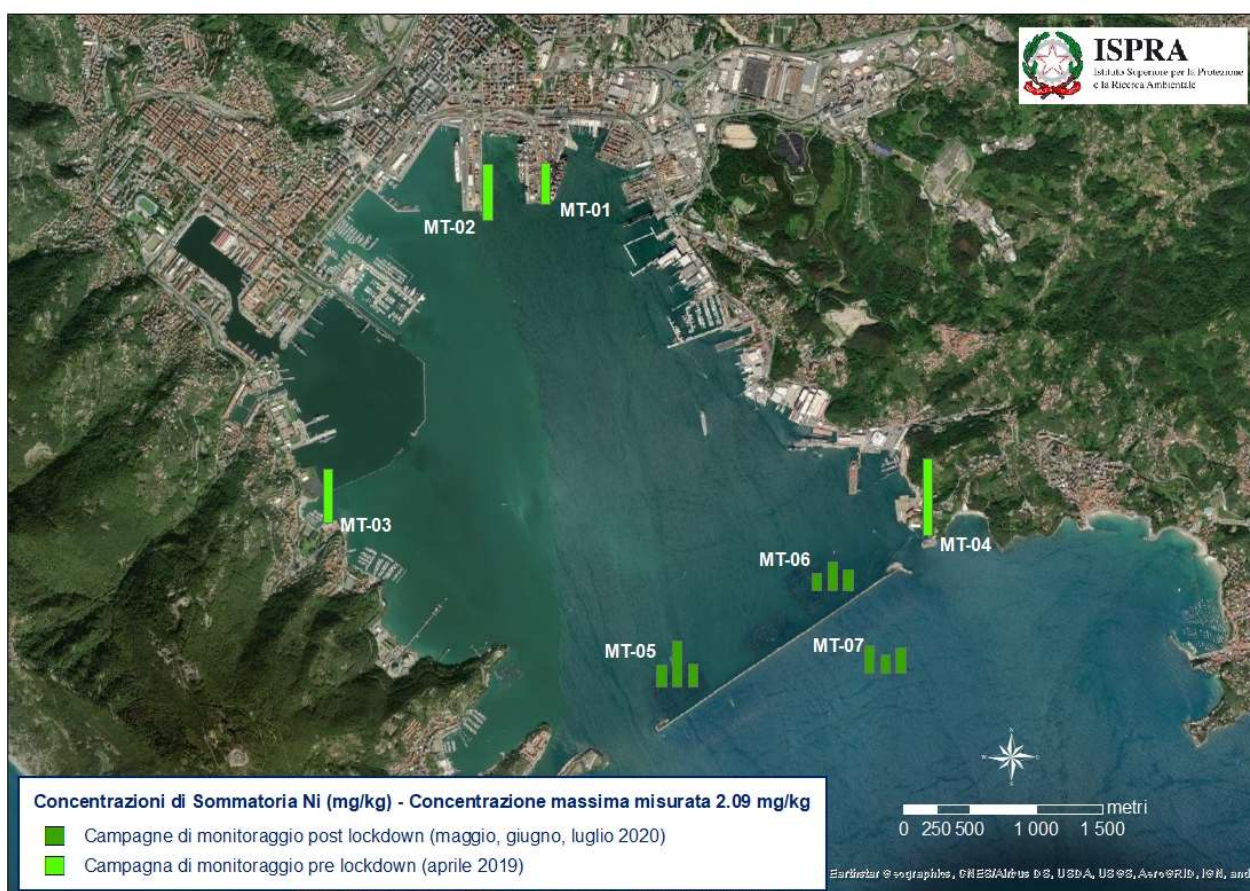


Figura 12 - Andamento delle concentrazioni del nichel nelle campagne di monitoraggio del 2020 e nella campagna di riferimento del mese di aprile 2019

Anche per quanto riguarda il piombo, le concentrazioni misurate in MT-06 sono evidentemente diminuite rispetto al 2019 (Figura 13) e rimaste in questa stazione pressoché costanti nel corso delle tre campagne del 2020. La concentrazione di MT-T0 è anche per questo parametro superiore ai valori misurati nel 2020.

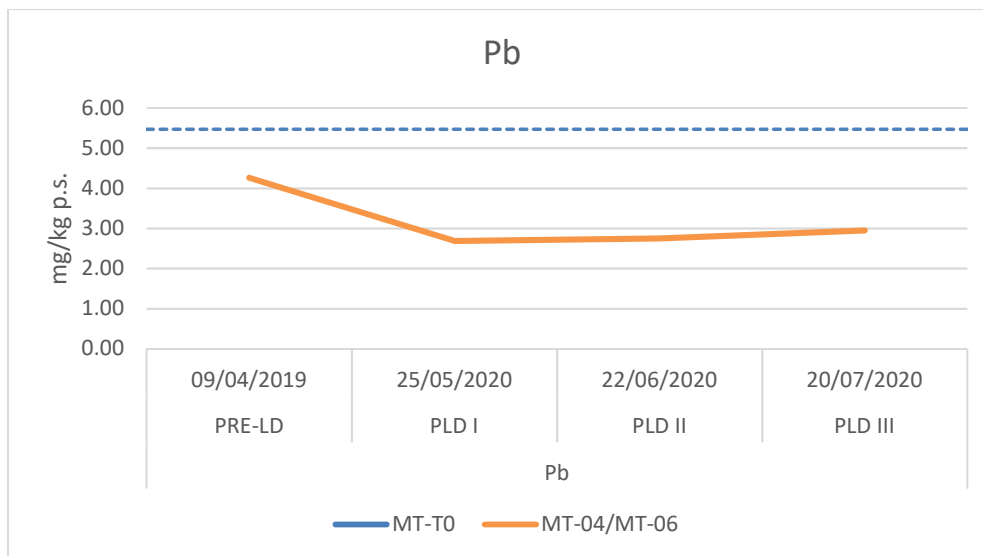


Figura 13 - Andamento della concentrazione del piombo (mg/kg peso secco) nei mitili del Porto di La Spezia

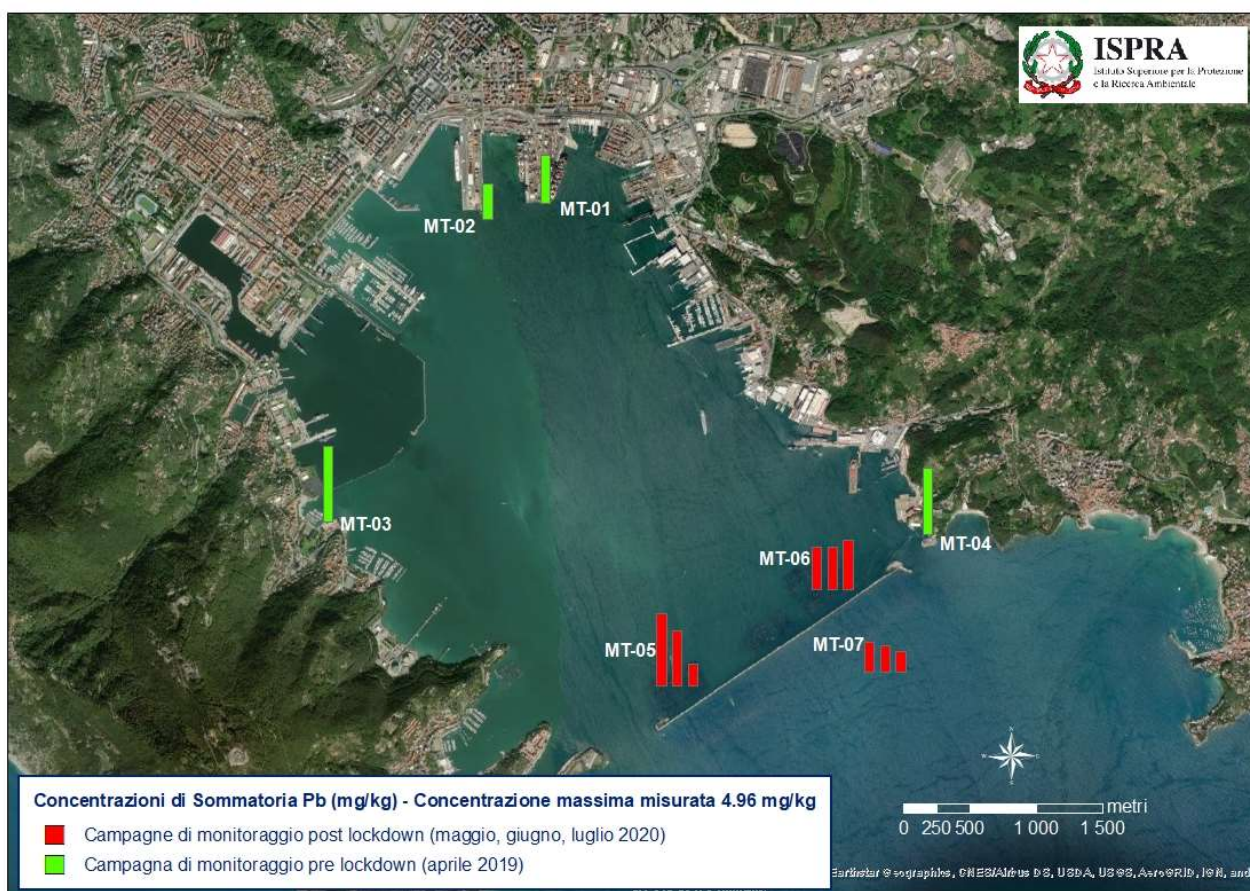


Figura 14 - Andamento delle concentrazioni del piombo nelle campagne di monitoraggio del 2020 e nella campagna di riferimento del mese di aprile 2019

Confrontando tra loro le stazioni del monitoraggio 2020 (Figura 14), si osserva nella stazione MT-05, prossima al canale di accesso, una diminuzione progressiva della concentrazione da maggio a luglio 2020, mentre nella stazione esterna (MT-07) i valori misurati sono i più bassi di tutte le campagne.

Le concentrazioni dello zinco (Figura 15), come osservato precedentemente per il rame, sembrano essere variate in maniera meno significativa e sono comunque inferiori al valore del campione MT-T0.

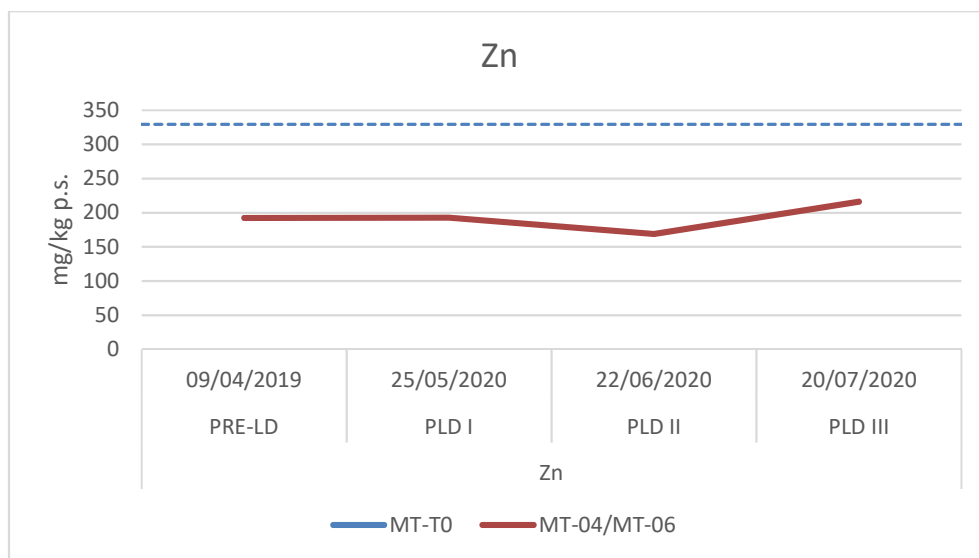


Figura 15 - Andamento della concentrazione dello zinco (mg/kg peso secco) nei mitili del Porto di La Spezia

Guardando nel dettaglio le stazioni di monitoraggio del 2020 (Figura 16) si può osservare che nella stazione MT-05 la concentrazione di zinco diminuisce nel corso delle tre campagne di monitoraggio e che nella stazione esterna le concentrazioni di zinco sono molto più basse rispetto a quanto misurato negli organismi prelevati dagli impianti interni alla diga.

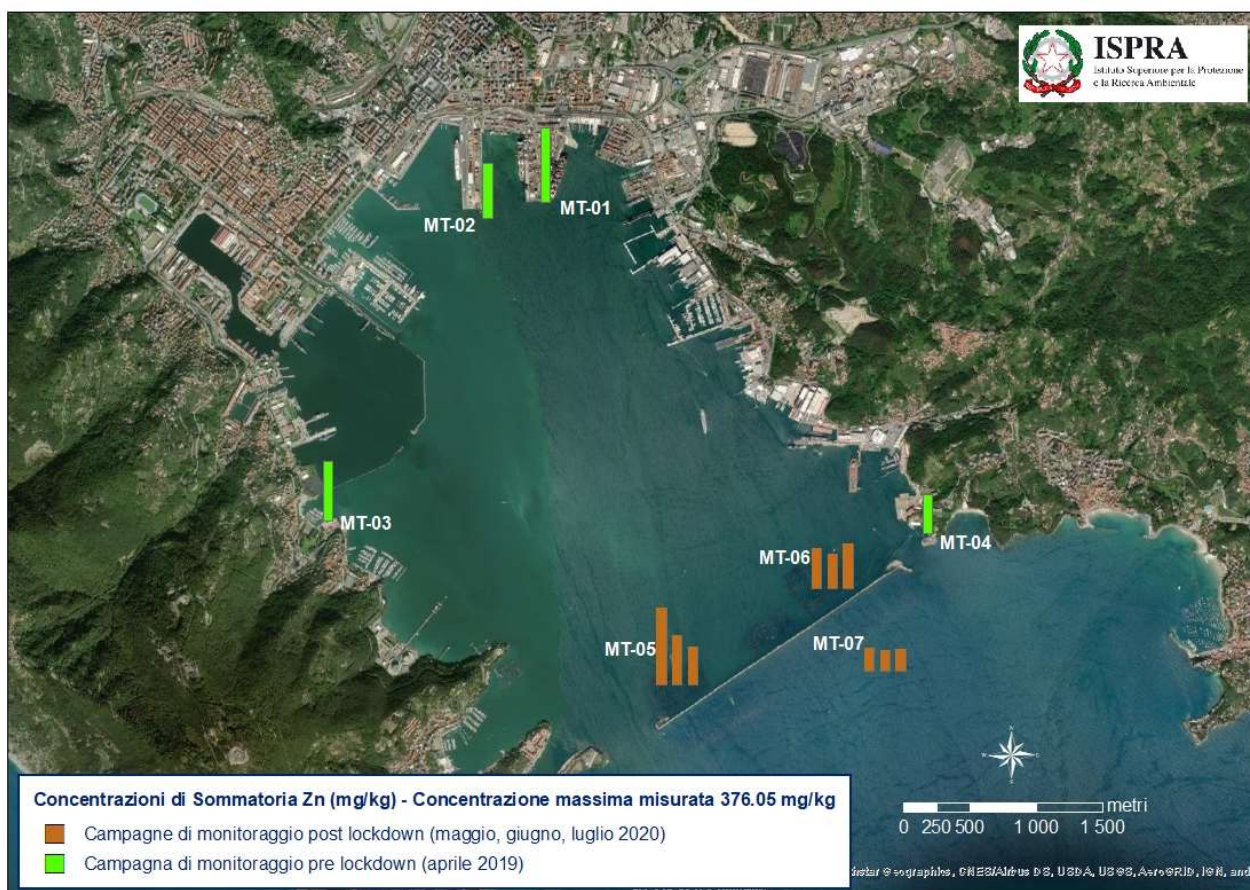


Figura 16 - Andamento delle concentrazioni dello zinco nelle campagne di monitoraggio del 2020 e nella campagna di riferimento del mese di aprile 2019

L'unico parametro per cui si evidenzia un lieve aumento della concentrazione rispetto alla campagna di aprile 2019 è l'arsenico (Figura 17). In tutte e tre le campagne del 2020, i valori misurati nelle tre stazioni di monitoraggio sono risultati sempre più alti di quelli rilevati nella stazione MT-04 utilizzata come confronto pregresso (Figura 18). Si osserva comunque una lieve diminuzione nel corso delle tre campagne, più evidente nel campione prelevato in MT-05 nel mese di luglio 2020.

Queste leggere variazioni potrebbero essere dovute al ciclo biologico del mitilo, essendo l'arsenico maggiormente presente con le sue forme organicate all'interno del tessuto gonadico.

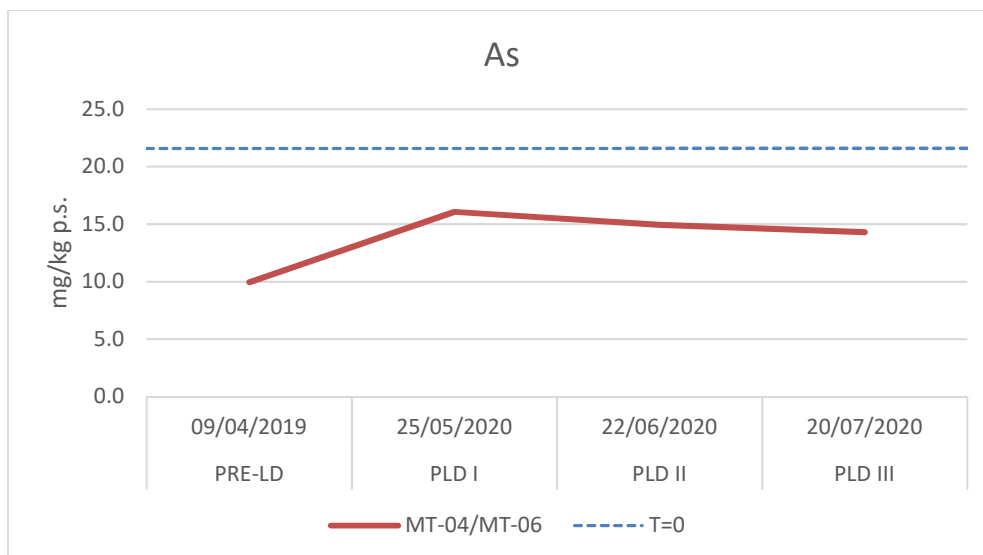


Figura 17 - Andamento della concentrazione dell'arsenico (mg/kg peso secco) nei mitili del Porto di La Spezia

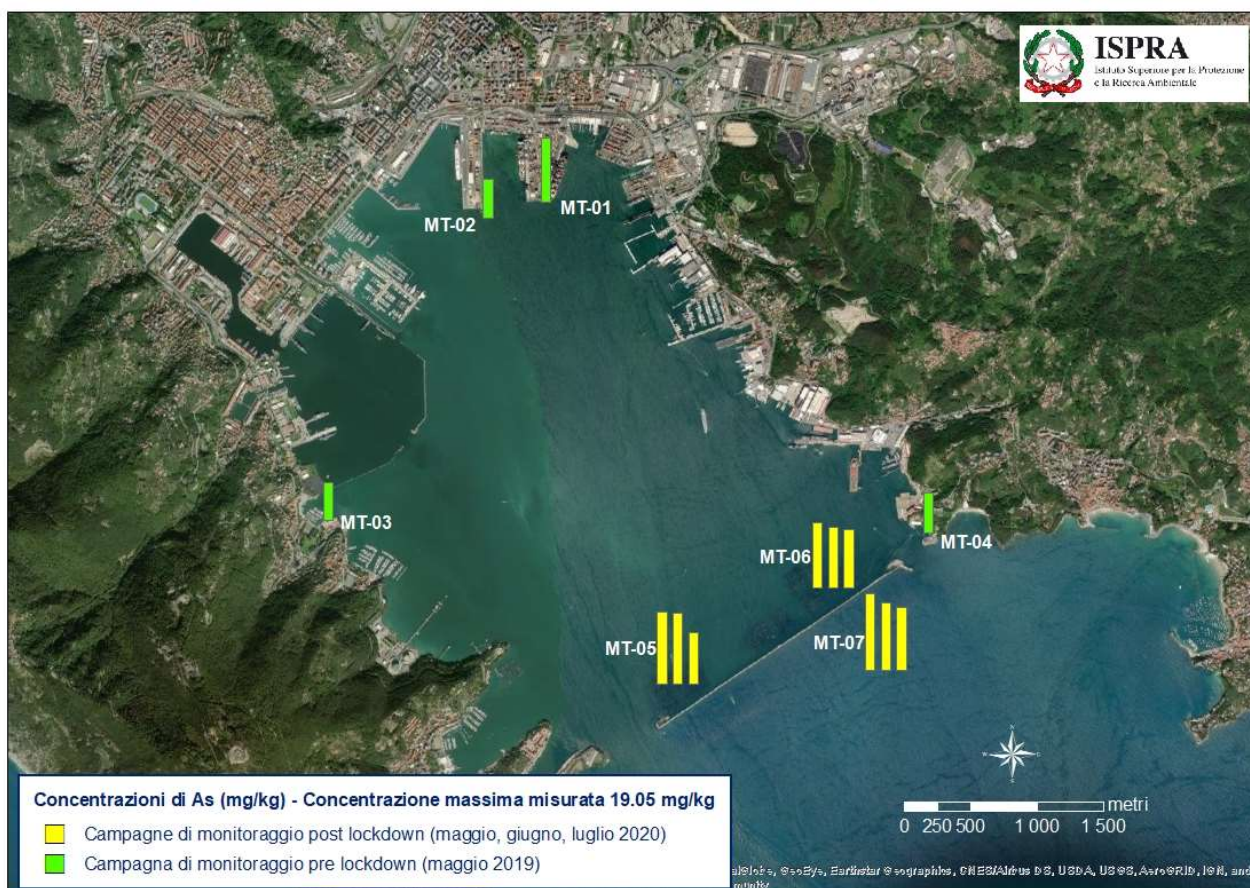


Figura 18 – Andamento delle concentrazioni dell'arsenico nelle campagne di monitoraggio del 2020 e nella campagna di riferimento del mese di aprile 2019

4.1.3 Bioaccumulo di Idrocarburi Policiclici Aromatici

In Tabella 7 si riportano le concentrazioni di Idrocarburi Policiclici Aromatici misurate su tutti i campioni prelevati nel Porto di La Spezia (campagne pre e post lockdown), compreso il

campione di mitili analizzato al tempo zero per la campagna pre lockdown, condotta nel mese di aprile 2019.

Tabella 7- Concentrazioni di IPA ($\mu\text{g/Kg}$ peso secco) determinate nei mitili prelevati nel porto di La Spezia.

Parametro	Stazione	Pre Lockdown (aprile 2019)	Post Lockdown		
			I campagna 25/05/2020	II campagna 22/06/2020	III campagna 20/07/2020
Acenaftene	MT-T0	0.40	-	-	-
	MT-01	0.30	-	-	-
	MT-02	0.30	-	-	-
	MT-03	0.20	-	-	-
	MT-04	0.30	-	-	-
	MT-05	-	1.3	0.2	0.2
	MT-06	-	1.2	<0.2	<0.2
	MT-07	-	1.7	<0.2	<0.2
Acenaftilene	MT-T0	<0.2	-	-	-
	MT-01	<0.2	-	-	-
	MT-02	<0.2	-	-	-
	MT-03	<0.2	-	-	-
	MT-04	<0.2	-	-	-
	MT-05	-	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-06	-	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-07	-	<0.2	<0.2	<0.2
Antracene	MT-T0	0.7	-	-	-
	MT-01	0.5	-	-	-
	MT-02	1.5	-	-	-
	MT-03	0.30	-	-	-
	MT-04	0.50	-	-	-
	MT-05	-	0.2	0.5	<0.2
	MT-06	-	0.2	0.4	<0.2
	MT-07	-	0.2	<0.2	<0.2
Benzo(a)antracene	MT-T0	6.40	-	-	-
	MT-01	7.40	-	-	-
	MT-02	18.40	-	-	-
	MT-03	0.90	-	-	-
	MT-04	5.70	-	-	-
	MT-05	-	<0.2	0.3	0.2
	MT-06	-	<0.2	0.4	<0.2
	MT-07	-	<0.2	<0.2	0.2
Benzo(a)pirene	MT-T0	1.80	-	-	-
	MT-01	3.40	-	-	-
	MT-02	13.10	-	-	-
	MT-03	0.80	-	-	-
	MT-04	3.70	-	-	-
	MT-05	-	0.2	0.2	<0.2
	MT-06	-	0.2	0.2	<0.2
	MT-07	-	0.2	<0.2	<0.2
Benzo(b)fluorantene	MT-T0	9.10	-	-	-
	MT-01	5.80	-	-	-
	MT-02	18.20	-	-	-
	MT-03	1.00	-	-	-
	MT-04	6.40	-	-	-
	MT-05	-	0.4	1.4	0.7
	MT-06	-	0.4	0.8	0.6
	MT-07	-	0.3	0.6	0.4
Benzo(g,h,i)perilene	MT-T0	3.90	-	-	-

Parametro	Stazione	Pre Lockdown (aprile 2019)	Post Lockdown		
			I campagna 25/05/2020	II campagna 22/06/2020	III campagna 20/07/2020
	MT-01	1.80	-	-	-
	MT-02	5.60	-	-	-
	MT-03	1.00	-	-	-
	MT-04	3.30	-	-	-
	MT-05	-	0.5	1.5	0.8
	MT-06	-	0.4	0.9	0.5
	MT-07	-	0.2	0.4	0.4
Benzo(k)fluorantene	MT-T0	6.60	-	-	-
	MT-01	3.50	-	-	-
	MT-02	9.60	-	-	-
	MT-03	0.70	-	-	-
	MT-04	3.80	-	-	-
	MT-05	-	0.3	0.6	0.4
	MT-06	-	0.2	0.5	0.3
Crisene	MT-07	-	0.2	0.3	0.3
	MT-T0	29.80	-	-	-
	MT-01	9.80	-	-	-
	MT-02	28.80	-	-	-
	MT-03	2.30	-	-	-
	MT-04	8.50	-	-	-
	MT-05	-	0.6	2.9	1.6
Dibenzo(a,h)antracene	MT-06	-	0.7	1.9	1.3
	MT-07	-	0.4	1.1	0.7
	MT-T0	<0.20	-	-	-
	MT-01	<0.20	-	-	-
	MT-02	<0.20	-	-	-
	MT-03	<0.2	-	-	-
	MT-04	<0.2	-	-	-
Fenantrene	MT-05	-	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-06	-	<0.2	0.2	<0.2
	MT-07	-	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-T0	6.20	-	-	-
	MT-01	3.10	-	-	-
	MT-02	8.30	-	-	-
	MT-03	2.20	-	-	-
Fluorantene	MT-04	3.80	-	-	-
	MT-05	-	4.6	6.6	5.3
	MT-06	-	4.9	4.8	3.2
	MT-07	-	4.7	3.6	2.1
	MT-T0	44.10	-	-	-
	MT-01	14.60	-	-	-
	MT-02	26.50	-	-	-
Fluorene	MT-03	4.30	-	-	-
	MT-04	12.90	-	-	-
	MT-05	-	1.1	4.0	2.0
	MT-06	-	1.7	3.0	1.7
	MT-07	-	1.3	1.7	1.0
	MT-T0	<0.20	-	-	-
	MT-01	0.20	-	-	-
Indeno(1,2,3,c,d)pirene	MT-02	1.00	-	-	-
	MT-03	<0.2	-	-	-
	MT-04	0.40	-	-	-
	MT-05	-	1.3	1.6	1.8
	MT-06	-	1.3	1.0	1.2
	MT-07	-	1.3	1.2	0.9
	MT-T0	3.50	-	-	-

Parametro	Stazione	Pre Lockdown (aprile 2019)	Post Lockdown		
			I campagna 25/05/2020	II campagna 22/06/2020	III campagna 20/07/2020
	MT-01	2.80	-	-	-
	MT-02	3.30	-	-	-
	MT-03	1.60	-	-	-
	MT-04	6.60	-	-	-
	MT-05	-	0.5	1.4	0.7
	MT-06	-	0.5	1.0	0.4
	MT-07	-	0.5	1.7	0.6
Naftalene	MT-T0	9.50	-	-	-
	MT-01	6.30	-	-	-
	MT-02	7.10	-	-	-
	MT-03	6.00	-	-	-
	MT-04	6.10	-	-	-
	MT-05	-	19.5	5.1	8.7
	MT-06	-	23.6	<0.2	6.9
Pirene	MT-07	-	23.1	5.9	9.1
	MT-T0	11.70	-	-	-
	MT-01	11.90	-	-	-
	MT-02	31.60	-	-	-
	MT-03	2.30	-	-	-
	MT-04	9.90	-	-	-
	MT-05	-	1.0	5.2	1.10
Sommatoria IPA	MT-06	-	1.5	4.1	1.20
	MT-07	-	0.4	1.0	0.30
	MT-T0	133.70	-	-	-
	MT-01	71.40	-	-	-
	MT-02	173.30	-	-	-
	MT-03	23.60	-	-	-
	MT-04	71.90	-	-	-
	MT-05	-	31.3	31.7	23.7
	MT-06	-	36.8	19.4	17.2
	MT-07	-	34.5	17.5	15.8

NOTA: le stazioni utilizzate per il confronto pre e post lockdown sono colorate rispettivamente in verde e giallo

In Figura 19 è rappresentato l'andamento delle concentrazioni della sommatoria degli IPA, misurate nelle stazioni MT-04 (pre lockdown) e MT-06 (post lockdown). È inoltre riportato il valore della concentrazione misurata nel campione MT-T0.

La sommatoria degli IPA subisce una consistente riduzione già a partire dalla campagna di maggio 2020 e prosegue anche nella campagna successiva. Il decremento della concentrazione degli IPA nei tessuti dei mitili non interessa solo la stazione di riferimento MT-06 ma anche le altre due stazioni di monitoraggio a dimostrazione dell'impatto che il traffico navale ha in tutta l'area (Figura 22). In particolare, si evidenzia come l'assenza di traffico navale abbia portato a una concentrazione della sommatoria degli IPA paragonabile tra l'interno e l'esterno della Rada. La concentrazione di MT-T0 è più del doppio di quanto misurato nel 2020 in tutte le stazioni.

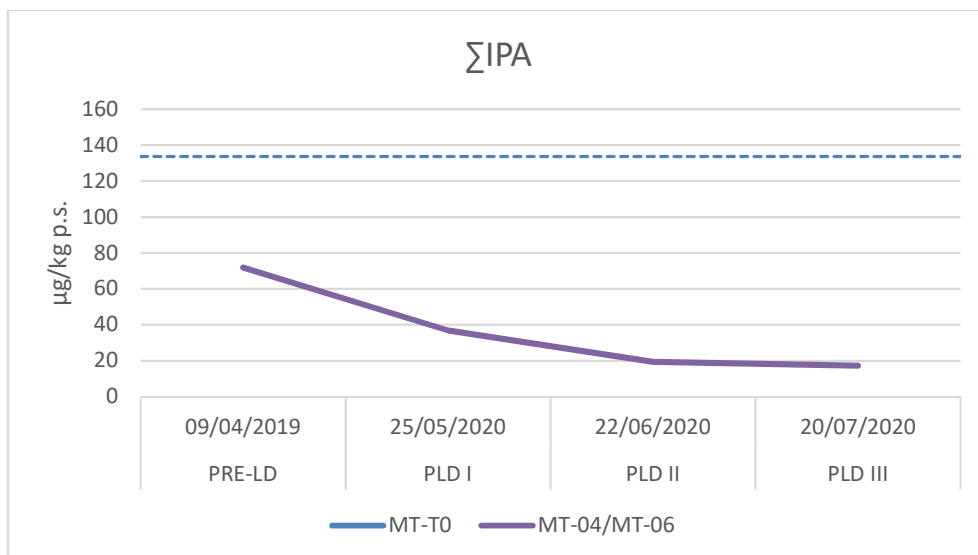


Figura 19 - Andamento delle concentrazioni della ΣIPA (μg/Kg su p.s.) nei mitili del Porto di La Spezia



Figura 20 – Andamento delle concentrazioni della ΣIPA (μg/Kg su p.s.) nelle campagne di monitoraggio del 2020 e nella campagna di riferimento del mese di aprile 2019

In analogia con quanto osservato per la sommatoria degli IPA, anche la concentrazione di benzo(a)pirene subisce una riduzione consistente già a partire dalla campagna di maggio 2020 e resta bassa fino alla campagna di luglio (Figura 21). Inoltre, come avvenuto per gli altri parametri, le concentrazioni misurate sono risultate sempre inferiori a quelle del campione MT-T0.

Questo parametro riveste un significato importante perché nel regolamento 1881/2006/CE vengono definiti i tenori massimi che devono essere rispettati per il consumo umano. Le concentrazioni del benzo(a)pirene in tutte le campagne considerate risultano inferiori al limite imposto dalla normativa (5 ppb su peso fresco), con l'eccezione del valore registrato nella stazione MT-02 ad aprile 2019 (i dati in tabella sono espressi su peso secco, ma possono essere facilmente convertiti in peso umido con la percentuale di umidità riportata in Tabella 5).

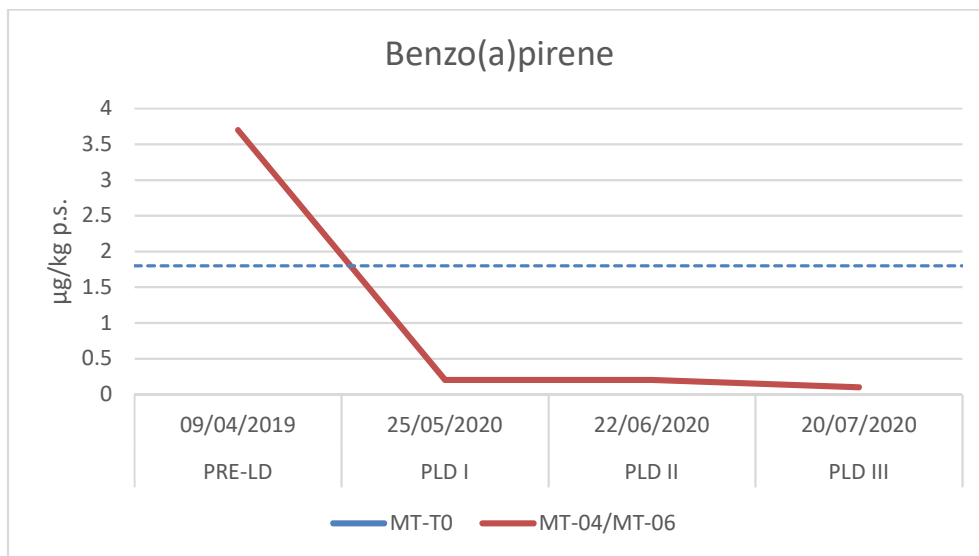


Figura 21 - Andamento delle concentrazioni del benzo(a)pirene ($\mu\text{g/Kg}$ su p.s.) nei mitili del Porto di La Spezia

4.1.4 Bioaccumulo di PCB

In Tabella 8 si riportano le concentrazioni di policlorobifenili misurate su tutti i campioni prelevati nel Porto di La Spezia (campagne pre e post lockdown), compreso il campione di mitili analizzato al tempo zero per la campagna pre lockdown, condotta nel mese di aprile 2019.

Tabella 8 – Concentrazioni di PCB (ng/kg su p.s) determinate nei mitili prelevati a La Spezia

Parametro	Stazione	Pre Lockdown (aprile 2019)	Post Lockdown		
			I campagna 25/05/2020	II campagna 22/06/2020	III campagna 20/07/2020
PCB 101	MT-T0	1533	-	-	-
	MT-01	3404	-	-	-
	MT-02	2426	-	-	-
	MT-03	1997	-	-	-
	MT-04	6194	-	-	-
	MT-05	-	3416	3737	4236
	MT-06	-	3736	5500	4681
	MT-07	-	1858	2092	1894
PCB 118	MT-T0	1103	-	-	-
	MT-01	1916	-	-	-
	MT-02	1363	-	-	-
	MT-03	1348	-	-	-
	MT-04	5251	-	-	-
	MT-05	-	2320	2566	2721
	MT-06	-	2330	3552	3159
	MT-07	-	1190	1305	1308
PCB 126	MT-T0	5.13	-	-	-
	MT-01	9.68	-	-	-
	MT-02	8.17	-	-	-
	MT-03	5.91	-	-	-
	MT-04	19.80	-	-	-
	MT-05	-	15.1	17.2	34.3
	MT-06	-	21.4	17.5	26.3
	MT-07	-	11.8	13.5	17.0
PCB 138	MT-T0	2099	-	-	-
	MT-01	3402	-	-	-
	MT-02	2396	-	-	-
	MT-03	2835	-	-	-
	MT-04	8686	-	-	-
	MT-05	-	3876	4337	3876
	MT-06	-	3771	5408	5030
	MT-07	-	2140	2371	2146
PCB 153	MT-T0	4623	-	-	-
	MT-01	6659	-	-	-
	MT-02	4530	-	-	-
	MT-03	6012	-	-	-
	MT-04	17510	-	-	-
	MT-05	-	8574	9876	8987
	MT-06	-	8632	13489	11889
	MT-07	-	4636	4356	5023
PCB 156	MT-T0	108	-	-	-
	MT-01	173	-	-	-
	MT-02	147	-	-	-
	MT-03	136	-	-	-
	MT-04	477	-	-	-
	MT-05	-	199	228	182

Parametro	Stazione	Pre Lockdown (aprile 2019)	Post Lockdown		
			I campagna 25/05/2020	II campagna 22/06/2020	III campagna 20/07/2020
	MT-06	-	205	292	237
	MT-07	-	128	129	130
PCB 169	MT-T0	<0.228	-	-	-
	MT-01	<1.38	-	-	-
	MT-02	<1.29	-	-	-
	MT-03	<1.76	-	-	-
	MT-04	<1.95	-	-	-
	MT-05	-	<0.962	2.81	3.37
	MT-06	-	<0.821	<1.28	3.34
	MT-07	-	<0.803	1.76	2.26
	MT-T0	433	-	-	-
PCB 180	MT-01	667	-	-	-
	MT-02	441	-	-	-
	MT-03	415	-	-	-
	MT-04	2027	-	-	-
	MT-05	-	562	640	445
	MT-06	-	593	810	494
	MT-07	-	298	376	286
	MT-T0	289	-	-	-
	MT-01	685	-	-	-
PCB 28	MT-02	1148	-	-	-
	MT-03	187	-	-	-
	MT-04	477	-	-	-
	MT-05	-	252	301	406
	MT-06	-	327	365	297
	MT-07	-	192	236	283
	MT-T0	844	-	-	-
	MT-01	2300	-	-	-
	MT-02	2661	-	-	-
PCB 52	MT-03	1009	-	-	-
	MT-04	2629	-	-	-
	MT-05	-	1884	2150	2320
	MT-06	-	2235	3258	2327
	MT-07	-	914	1200	1933
	MT-T0	33.90	-	-	-
	MT-01	77.20	-	-	-
	MT-02	94.90	-	-	-
	MT-03	34.60	-	-	-
PCB 77	MT-04	98.90	-	-	-
	MT-05	-	58.7	68.4	155
	MT-06	-	80.2	69.5	110
	MT-07	-	32.9	44.8	61.2
	MT-T0	<0.270	-	-	-
	MT-01	<1.40	-	-	-
	MT-02	<1.80	-	-	-
	MT-03	<1.45	-	-	-
	MT-04	<1.90	-	-	-
PCB 81	MT-05	-	<0.870	<0.782	<0.915
	MT-06	-	<0.833	<1.10	<0.797
	MT-07	-	<0.750	<0.791	<0.536
	MT-T0	11072	-	-	-
	MT-01	19295	-	-	-
	MT-02	15218	-	-	-
	MT-03	13984	-	-	-
	MT-04	43374	-	-	-
	MT-05	-	21842	24682	24093
Σ PCB	MT-T0	11072	-	-	-
	MT-01	19295	-	-	-
	MT-02	15218	-	-	-
	MT-03	13984	-	-	-
	MT-04	43374	-	-	-

Parametro	Stazione	Pre Lockdown (aprile 2019)	Post Lockdown		
			I campagna 25/05/2020	II campagna 22/06/2020	III campagna 20/07/2020
	MT-06	-	22578	33775	29116
	MT-07	-	11798	12579	13533

NOTA: le stazioni utilizzate per il confronto pre e post lockdown sono colorate rispettivamente in verde e giallo

Come rappresentato in Figura 22 l'andamento delle concentrazioni di PCB, mostra una drastica diminuzione della concentrazione negli organismi prelevati a maggio 2020 ed un successivo incremento. A differenza di quanto osservato per tutti gli altri parametri, nel caso dei PCB le concentrazioni del campione MT-T0 sono sempre inferiori a quelle misurate negli organismi campionati sia nel 2020 che nella campagna di aprile 2019 (stessa campagna del campione T0).

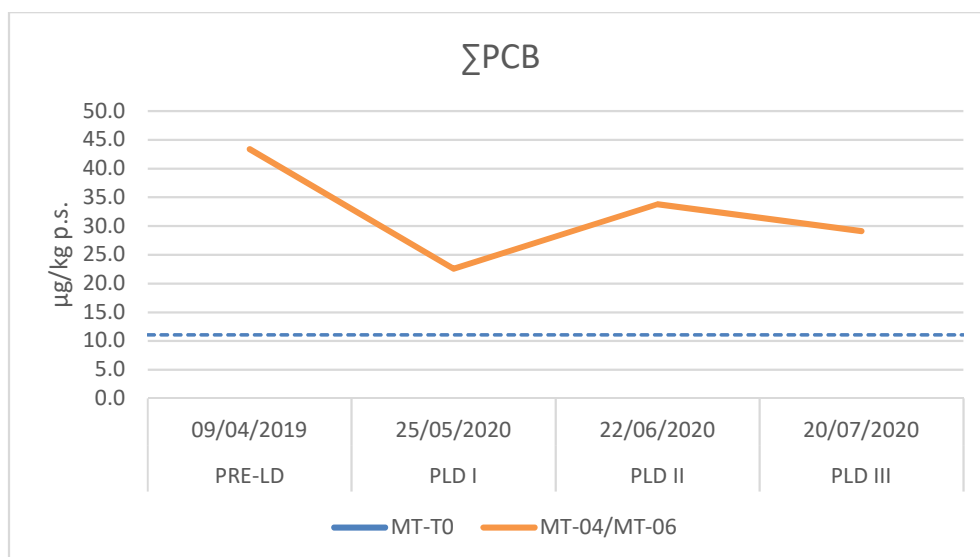


Figura 22 - Andamento della concentrazione della Σ PCB (ng/kg su p.s) nei mitili del Porto di La Spezia

Dall'immagine riportata in Figura 23 si può evidenziare una netta differenza tra gli organismi prelevati all'interno della diga foranea, per cui i valori sono più elevati, rispetto agli organismi provenienti dall'area esterna, nei cui tessuti sono stati rilevati valori molto più bassi.

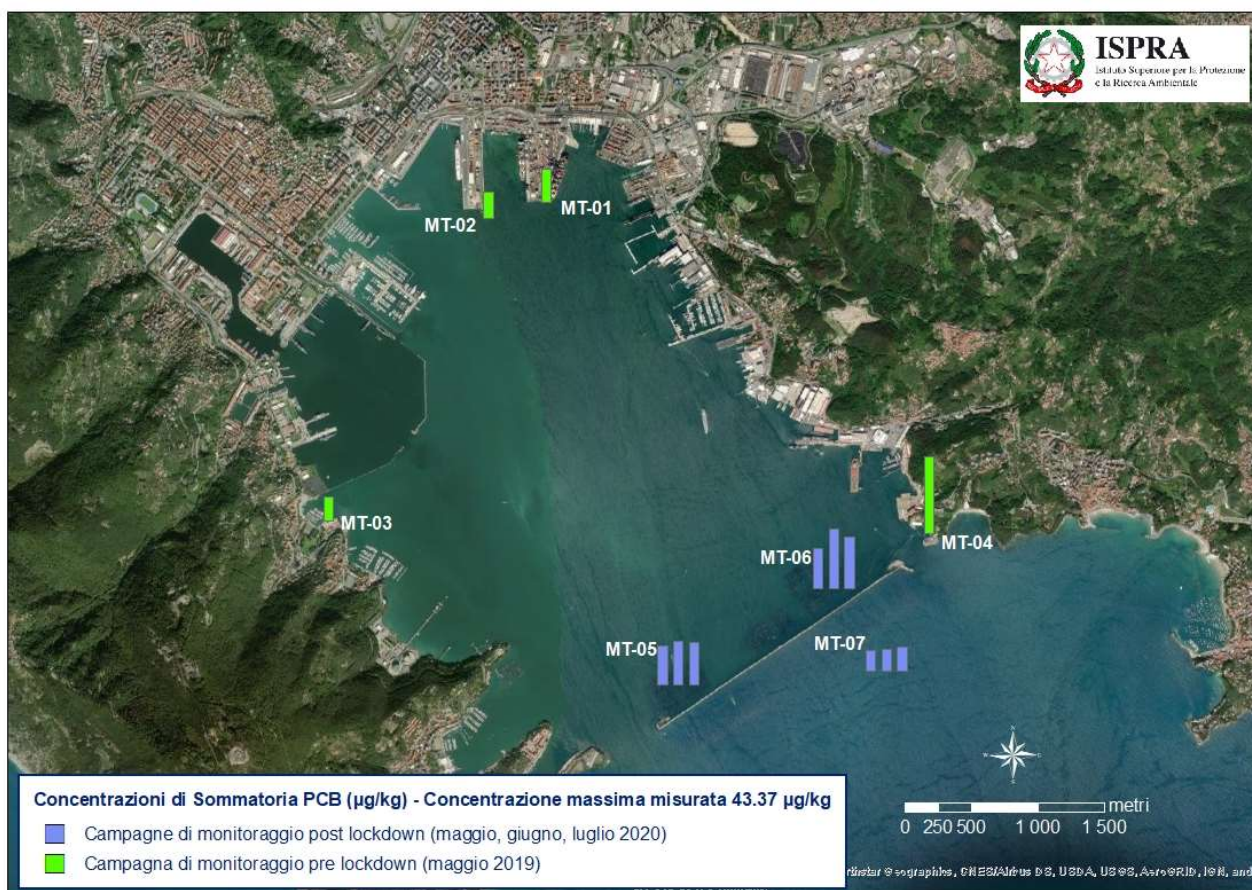


Figura 23 - Andamento delle concentrazioni di PCB ($\mu\text{g/Kg}$ su p.s.) nei mitili del Porto di La Spezia

4.1.5 Bioaccumulo di pesticidi organoclorurati

Le concentrazioni di pesticidi misurate nei tessuti dei mitili prelevati in tutte le stazioni del porto di La Spezia nelle 4 campagne di riferimento, sono risultate sempre inferiori al limite di quantificazione della metodica pari a 0.01 mg/Kg.

4.1.6 Bioaccumulo di TBT

Analogamente alle determinazioni condotte per i pesticidi, anche la concentrazione del tributilstagno è risultata inferiore al limite di quantificazione della metodica, pari a 5 µg/Kg, in tutti campioni prelevati nelle 4 campagne di riferimento.

4.2 Olbia

Nei seguenti paragrafi sono riportati i risultati delle analisi condotte nel sito di Olbia. Si precisa che per confrontare i risultati delle campagne condotte dopo il lockdown è stata selezionata come riferimento una campagna pregressa, condotta indicativamente nella stessa stagione (luglio 2018). Le stazioni eseguite nelle tre campagne post lockdown sono state posizionate in corrispondenza delle stazioni eseguite durante le precedenti campagne.

4.2.1 Umidità

In Tabella 9 si riportano i risultati dell'umidità determinata nei campioni di mitili prelevati nel Porto di Olbia.

Tabella 9 - Risultati dell'umidità (g/100g su p.s) nei mitili – Porto di Olbia

Parametro	Stazione	Pre Lockdown (luglio 2018)	Post Lockdown		
			I campagna (03/06/2020)	II campagna (24/06/2020)	III campagna (17/07/2020)
Umidità %	MT-T0	94.02	-	-	-
	MT-01	75.99	75.68	74.99	77.56
	MT-02	79.22	76.31	74.42	74.53
	MT-03	78.22	74.46	74.28	76.07

4.2.2 Bioaccumulo di metalli ed elementi in traccia

In

Tabella 10 si riportano le concentrazioni dei metalli ed elementi in traccia misurate su tutti i campioni prelevati nel Porto di Olbia (campagne pre e post lockdown), compreso il campione di mitili analizzato al tempo zero per la campagna pre lockdown, condotta nel mese di luglio 2018. Tutti i risultati sono inseriti nella tabella con la relativa deviazione standard.

Tabella 10 – Concentrazioni di metalli ed elementi in traccia (mg/kg peso secco) determinati nei mitili prelevati a Olbia

Parametro	Stazione	Pre Lockdown (luglio 2018)	Post Lockdown		
			I campagna (03/06/2020)	II campagna (24/06/2020)	III campagna (17/07/2020)
As	MT-T0	16.81±2.84	-	-	-
	MT-01	9.29±0.49	10.85±0.8	12.55±1.0	10.80±1.1
	MT-02	8.41±3.27	9.92±1.3	12.33±0.7	9.88±0.3
	MT-03	9.76±0.53	9.95±1.1	11.48±1.0	10.23±0.4
Cd	MT-T0	0.47±0.04	-	-	-
	MT-01	0.33±0.05	0.12±0.03	0.26±0.03	0.19±0.05
	MT-02	0.66±0.21	0.13±0.03	0.24±0.01	0.21±0.01
	MT-03	0.62±0.09	0.11±0.04	0.26±0.01	0.22±0.04
Cr	MT-T0	0.43±0.04	-	-	-
	MT-01	0.47±0.16	0.73±0.05	0.75±0.13	0.37±0.05
	MT-02	0.74±0.1	0.75±0.10	0.46±0.12	0.39±0.04

Parametro	Stazione	Pre Lockdown (luglio 2018)	Post Lockdown		
			I campagna (03/06/2020)	II campagna (24/06/2020)	III campagna (17/07/2020)
	MT-03	0.54±0.07	0.52±0.10	0.52±0.10	0.50±0.06
Cu	MT-T0	3.59±0.36	-	-	-
	MT-01	2.22±0.29	4.54±0.9	4.10±0.47	3.27±0.5
	MT-02	3.63±2.59	3.72±0.6	3.65±0.3	3.45±0.2
	MT-03	1.92±0.29	4.14±0.2	4.55±0.2	3.30±0.4
Hg	MT-T0	0.02±0.01	-	-	-
	MT-01	0.02±0.002	0.03±0.0	0.03±0.002	0.03±0.001
	MT-02	0.04±0.004	0.03±0.0	0.02±0.001	0.04±0.003
	MT-03	0.03±0.003	0.03±0.0	0.02±0.001	0.03±0.002
Ni	MT-T0	0.74±0.03	-	-	-
	MT-01	0.71±0.06	1.70±0.2	0.42±0.08	0.39±0.1
	MT-02	1.27±0.15	1.31±0.2	0.420±0.1	0.57±0.27
	MT-03	0.99±0.13	0.47±0.2	0.24±0.3	0.35±0.10
Pb	MT-T0	0.37±0.11	-	-	-
	MT-01	0.12±0.04	1.51±1.4	0.58±0.19	0.20±0.1
	MT-02	0.26±0.14	0.70±0.1	0.47±0.1	0.34±0.17
	MT-03	0.16±0.08	0.64±0.3	0.49±0.1	0.36±0.07
Zn	MT-T0	85.63±15.24	-	-	-
	MT-01	110.4±15.44	100±14.3	79.6±3.6	75.30±3.5
	MT-02	108.2±21.33	75.80±2.0	86.96±10.9	70.63±4.2
	MT-03	140.62±14.04	74.22±7.5	68.78±7.7	77.97±3.6

In generale, l'andamento delle concentrazioni dei metalli nel porto di Olbia sembra risentire in modo minore degli effetti del lockdown rispetto a quanto rilevato nel porto di La Spezia. Sono pochi i parametri che già dalla prima campagna post lockdown registrano un decremento nei valori della concentrazione, mentre altri subiscono un aumento, seguito nelle fasi successive (in particolare nella terza campagna) da una riduzione, raggiungendo concentrazioni paragonabili a quelle pre lockdown o addirittura inferiori.

Di seguito si riportano i grafici e il commento dell'andamento delle concentrazioni per i singoli metalli ed elementi in traccia analizzati.

La concentrazione dell'arsenico risulta in tutte le campagne di monitoraggio notevolmente più bassa rispetto a quella determinata nei mitili del campione T0 della campagna pre lockdown (Figura 24). Il lockdown sembra non avere effetto sulla concentrazione dell'arsenico, anzi nella seconda campagna del post lockdown si registra la concentrazione più alta osservata nell'arco di tutto il periodo di monitoraggio. Come si può notare dalla Figura 25, le tre stazioni di monitoraggio mostrano lo stesso comportamento, rappresentativo di una situazione piuttosto omogenea in tutto il golfo. Le variazioni osservate potrebbero essere correlate, come già osservato per La Spezia, al ciclo biologico dei mitili, in quanto nel periodo primaverile-estivo si assiste alla prevalente emissione gonadica.

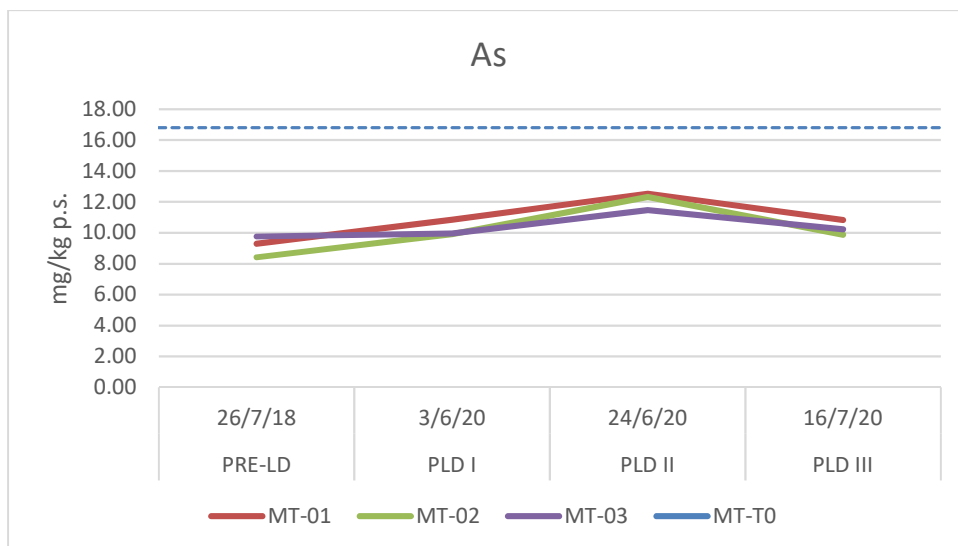


Figura 24 - Andamento della concentrazione di arsenico (mg/kg peso secco) nei mitili del Porto di Olbia

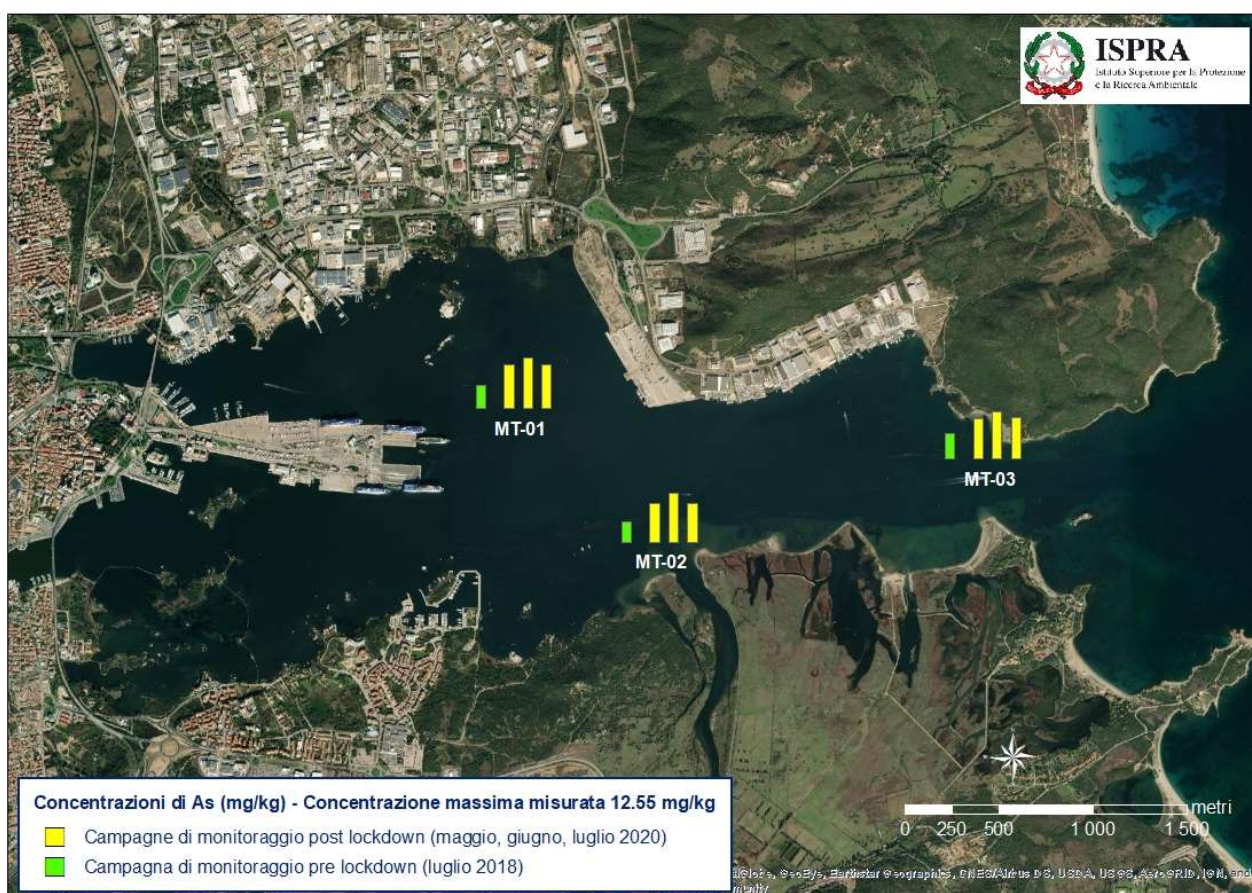


Figura 25 - Andamento delle concentrazioni dell'arsenico nelle campagne di monitoraggio del 2020 e nella campagna di riferimento del mese di luglio 2018

Il cadmio è il parametro che sembra risentire maggiormente degli effetti del blocco del traffico navale nel periodo del lockdown (Figura 26). La diminuzione maggiore della concentrazione si registra nella prima campagna di giugno 2020 (Figura 27), a cui segue un lieve aumento nelle due campagne successive, senza però tornare ai valori precedenti al lockdown. Nelle tre stazioni di prelievo questo parametro mostra lo stesso andamento per

l'intero periodo di monitoraggio. Tutte le concentrazioni misurate nel 2020 sono inferiori al valore del campione T0.

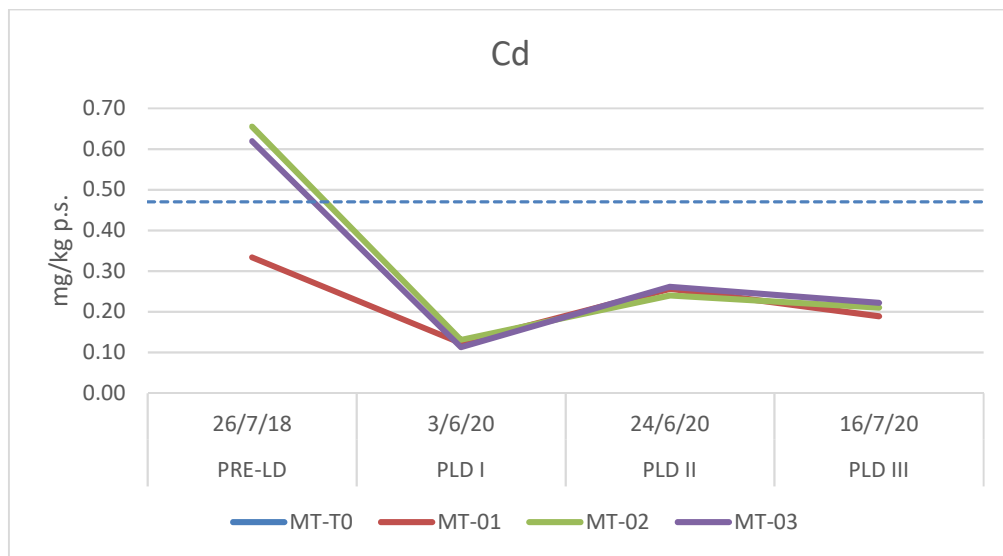


Figura 26 - Andamento delle concentrazioni del cadmio (mg/kg peso secco) nei mitili del Porto di Olbia

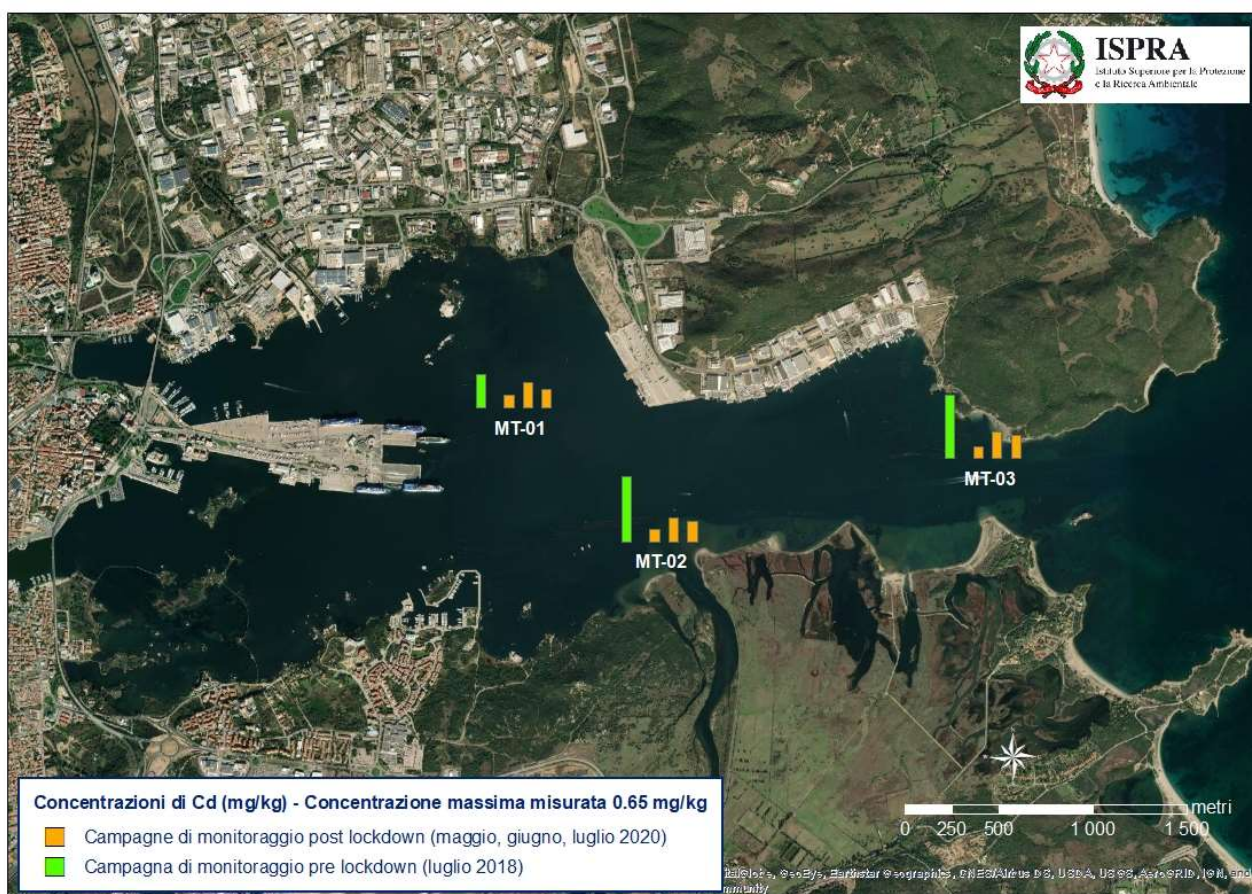


Figura 27 - Andamento delle concentrazioni del cadmio nelle campagne di monitoraggio del 2020 e nella campagna di riferimento del mese di luglio 2018

La concentrazione del cromo risulta più alta di quella registrata nei mitili prelavati al tempo

zero, in tutte le campagne, ad eccezione della terza post-lockdown, indicando una presenza di questo metallo in particolare nelle stazioni più interne al Golfo di Olbia (Figura 28). Nella stazione MT-02 la diminuzione della concentrazione si manifesta già a partire dalla prima campagna post lockdown; al contrario nella stazione MT-01 nella stessa campagna la concentrazione del cromo aumenta, mantenendosi sullo stesso valore anche nel successivo campionamento. L'andamento opposto osservato nelle stazioni MT-01 e MT-03 scompare nella ultima campagna di monitoraggio, nella quale si registra la concentrazione più bassa di cromo ritrovata nei mitili prelevati nelle due stazioni. Un andamento ancora diverso si osserva nella stazione MT-03, nella quale la concentrazione del cromo rimane pressoché invariata durante le quattro campagne di monitoraggio (Figura 29).

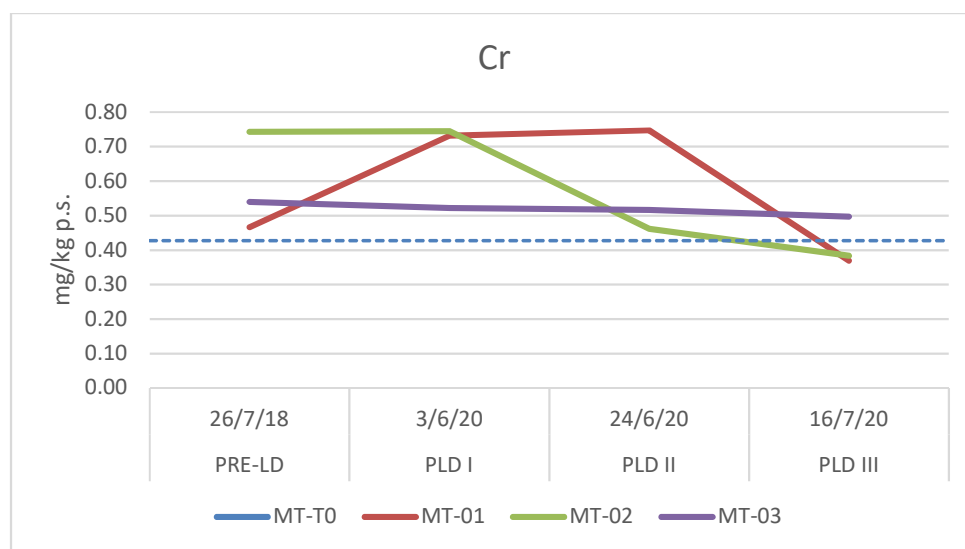


Figura 28 - Andamento delle concentrazioni del cromo (mg/kg peso secco) nei mitili del Porto di Olbia

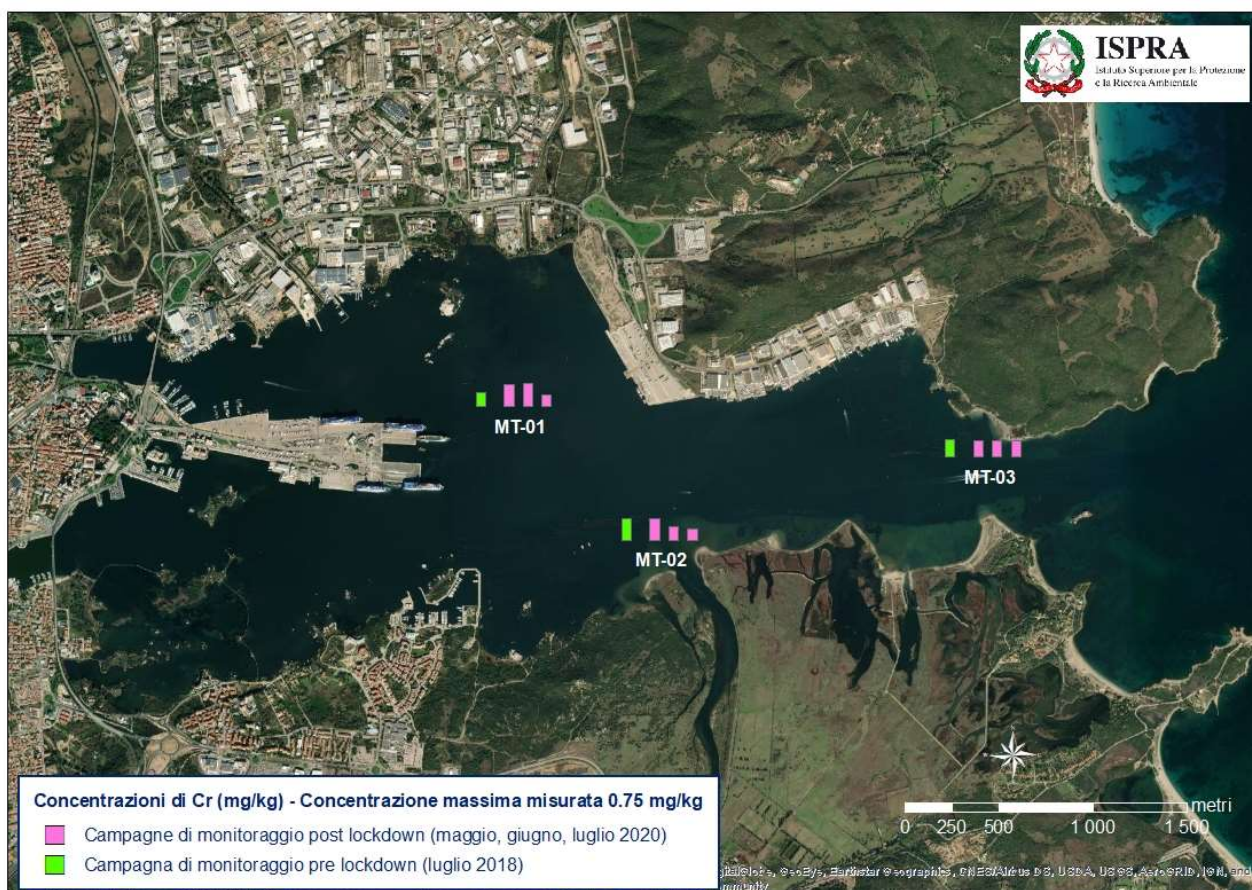


Figura 29 - Andamento delle concentrazioni del cromo nelle campagne di monitoraggio del 2020 e nella campagna di riferimento del mese di luglio 2018

Mentre la concentrazione del rame nella stazione MT-02 resta pressoché invariata in tutte le campagne di monitoraggio e paragonabile a quella registrata nei mitili al tempo zero (Figura 30), nelle altre due stazioni si assiste ad aumento delle concentrazioni nelle prime due campagne post lockdown e ad una successiva diminuzione nella terza campagna, senza però tornare ai valori registrati prima del blocco (Figura 31).

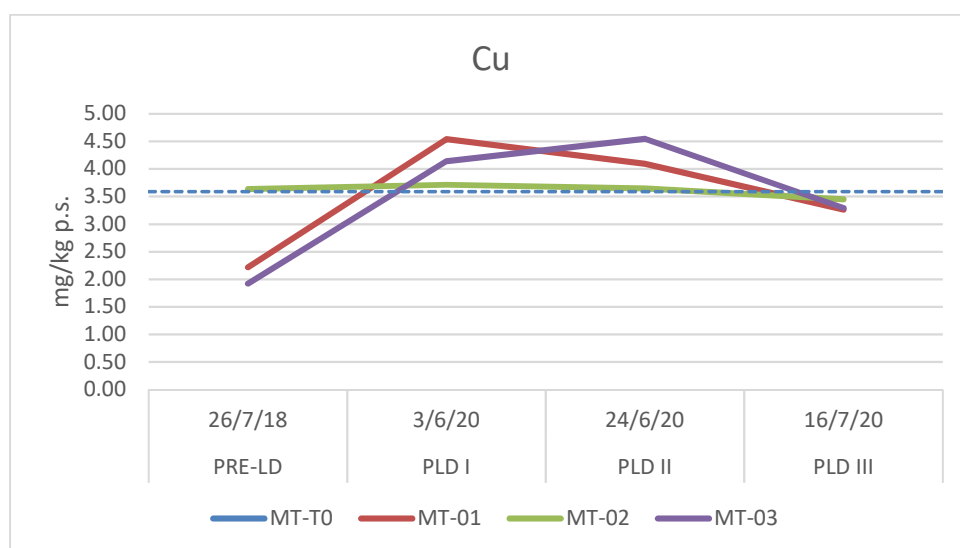


Figura 30 - Andamento delle concentrazioni del rame (mg/kg peso secco) nei mitili del Porto di Olbia

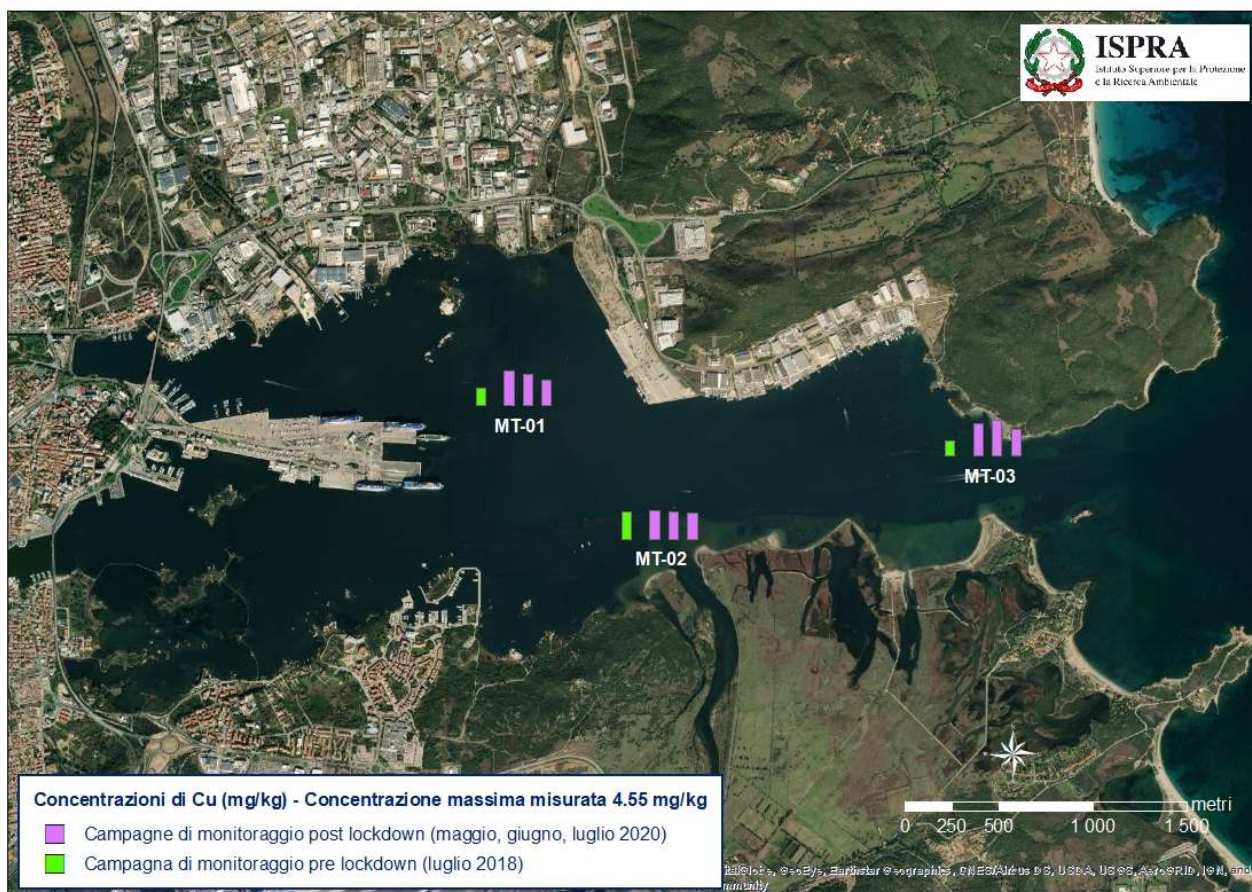


Figura 31 - Andamento delle concentrazioni del rame nelle campagne di monitoraggio del 2020 e nella campagna di riferimento del mese di luglio 2018

La concentrazione del mercurio, già piuttosto bassa nella fase precedente al lockdown (Figura 32), subisce una riduzione nella prima e seconda campagna post lockdown nelle stazioni MT-02 e MT-03, mentre nella stazione MT-01 le concentrazioni del mercurio rimangono pressoché invariate prima e dopo il lockdown (Figura 33).

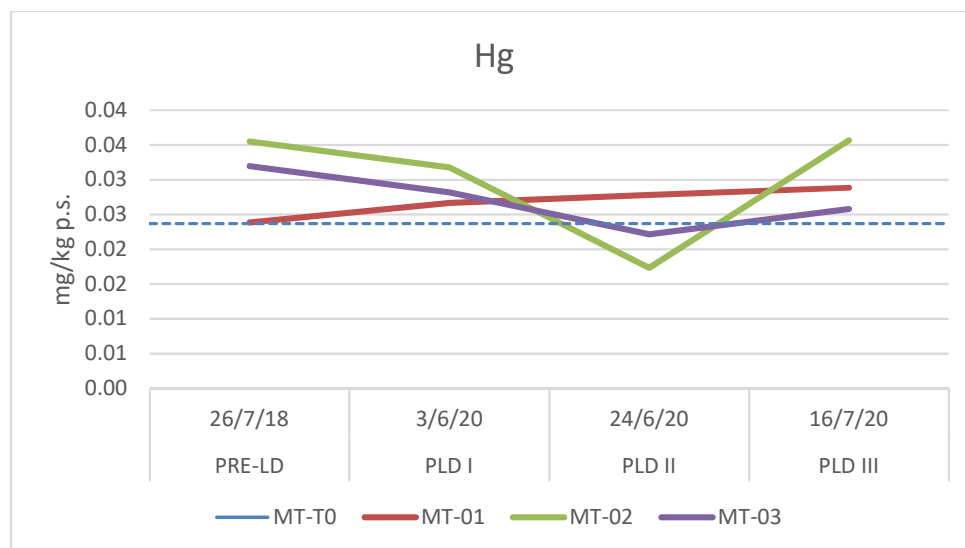


Figura 32 - Andamento delle concentrazioni del mercurio (mg/kg peso secco) nei mitili del Porto di Olbia

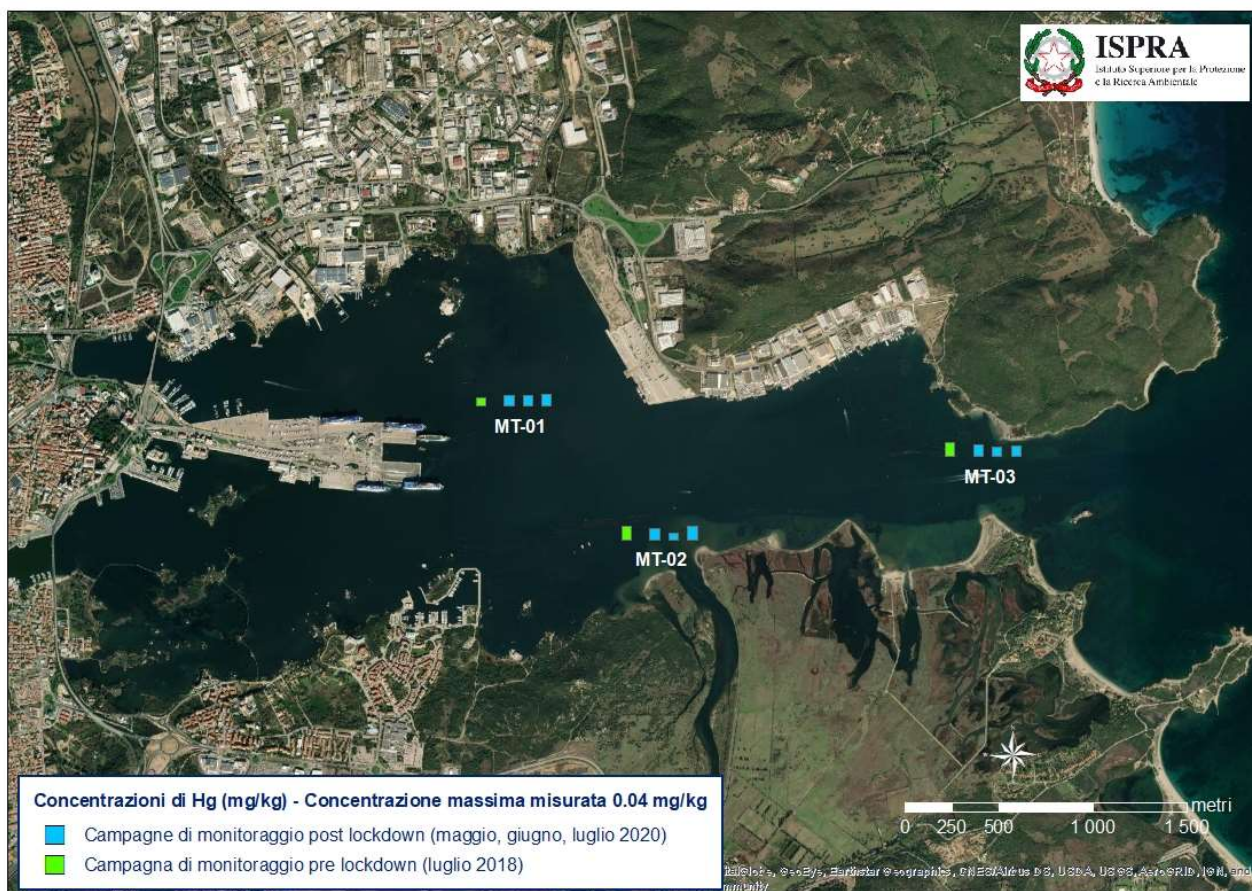


Figura 33 - Andamento delle concentrazioni del mercurio nelle campagne di monitoraggio del 2020 e nella campagna di riferimento del mese di luglio 2018

Per quanto riguarda la concentrazione del nichel, nella prima campagna post lockdown si assiste ad un comportamento diverso in tutte e tre le stazioni di monitoraggio (Figura 34 e Figura 35): mentre in MT-01 la concentrazione raddoppia rispetto alla fase precedente al blocco, in MT-02 la concentrazione resta invariata e in MT-03 diminuisce. A partire dalla seconda campagna post lockdown in tutte le stazioni si registra la diminuzione della concentrazione del nichel, anche inferiore al valore registrato nei mitili del campione T0.

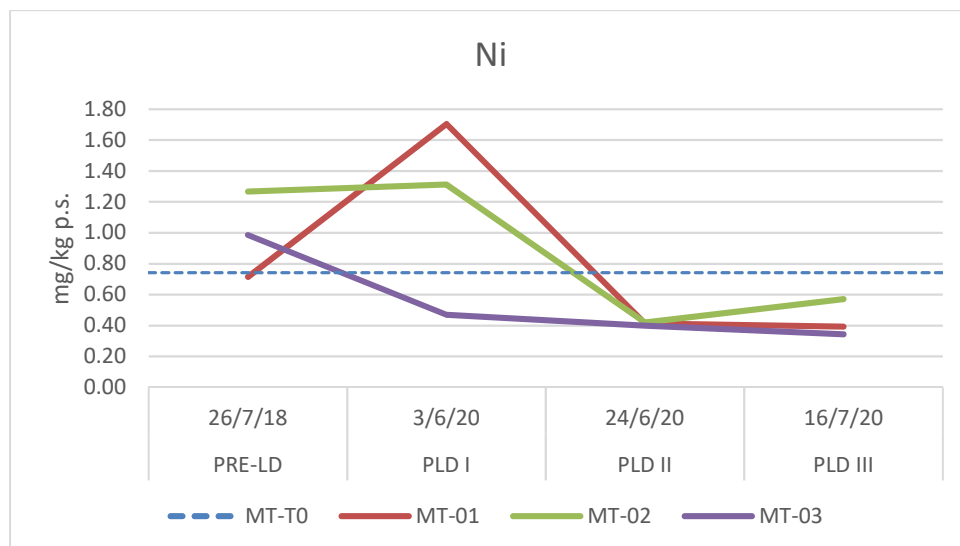


Figura 34 - Andamento delle concentrazioni del nichel (mg/kg peso secco) nei mitili del Porto di Olbia

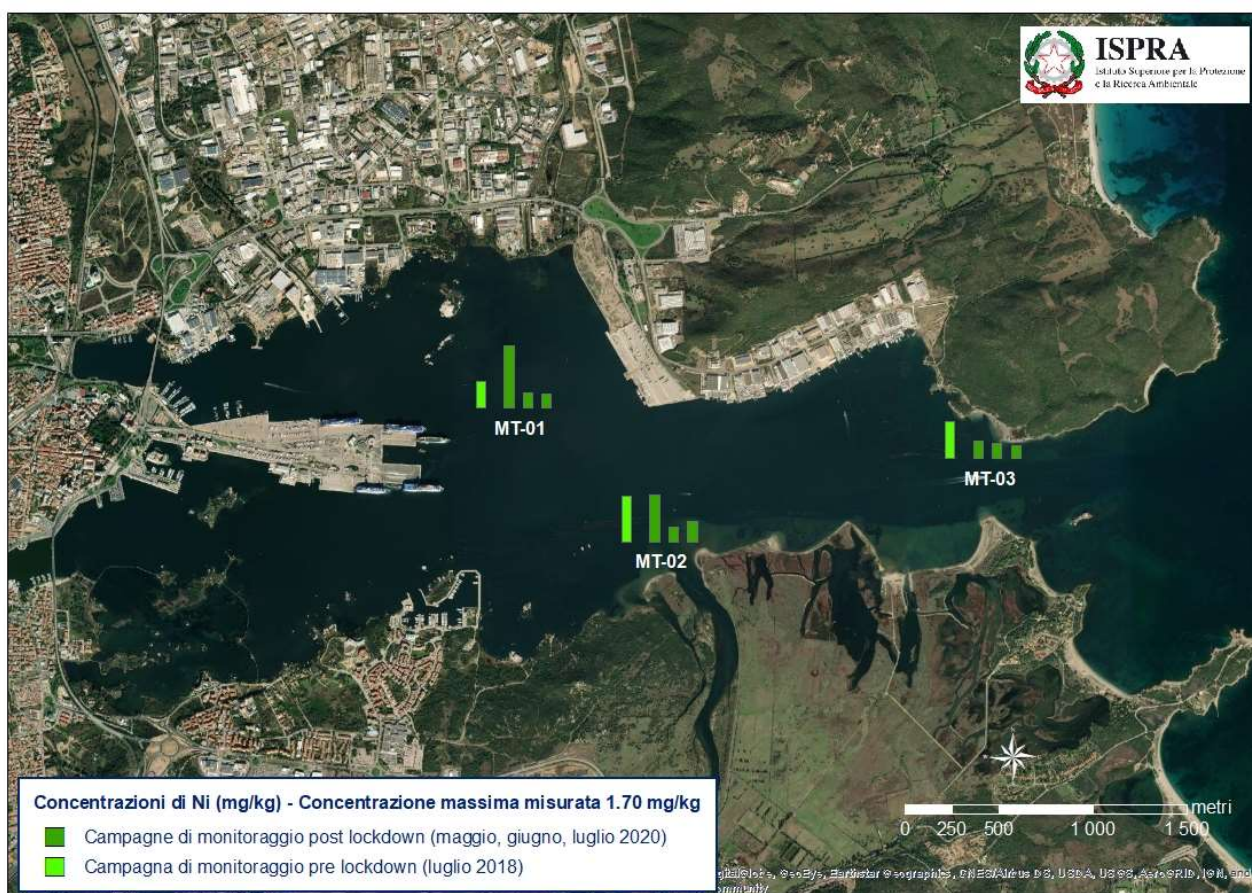


Figura 35 - Andamento delle concentrazioni del nichel nelle campagne di monitoraggio del 2020 e nella campagna di riferimento del mese di luglio 2018

Nella prima campagna post lockdown si assiste ad un aumento della concentrazione di piombo in tutte le stazioni di monitoraggio, particolarmente evidente nella stazione MT-01 (Figura 36). A partire dalla seconda campagna post lockdown la concentrazione del piombo diminuisce in tutte le stazioni, tornando nella terza campagna ai valori precedenti al

lockdown (Figura 37).

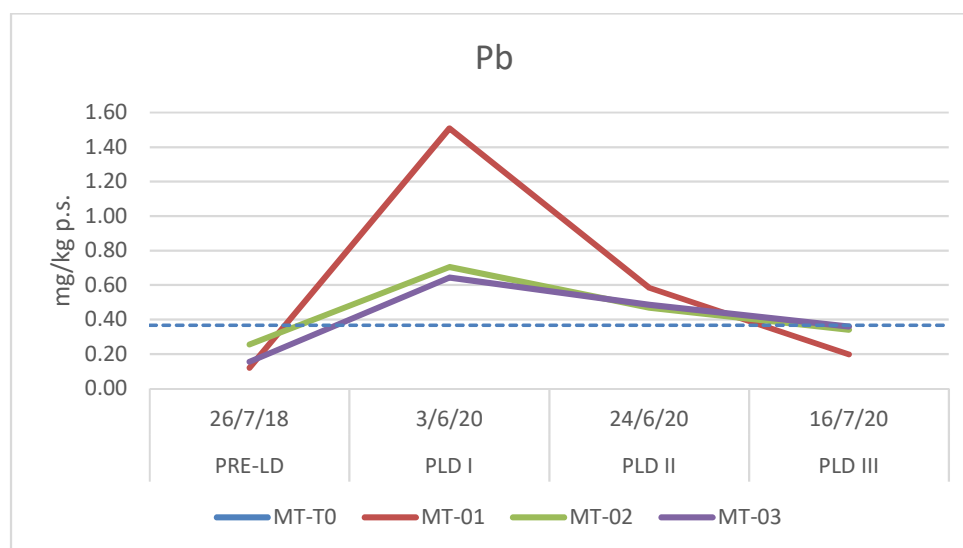


Figura 36 - Andamento delle concentrazioni del piombo (mg/kg peso secco) nei mitili del Porto di Olbia

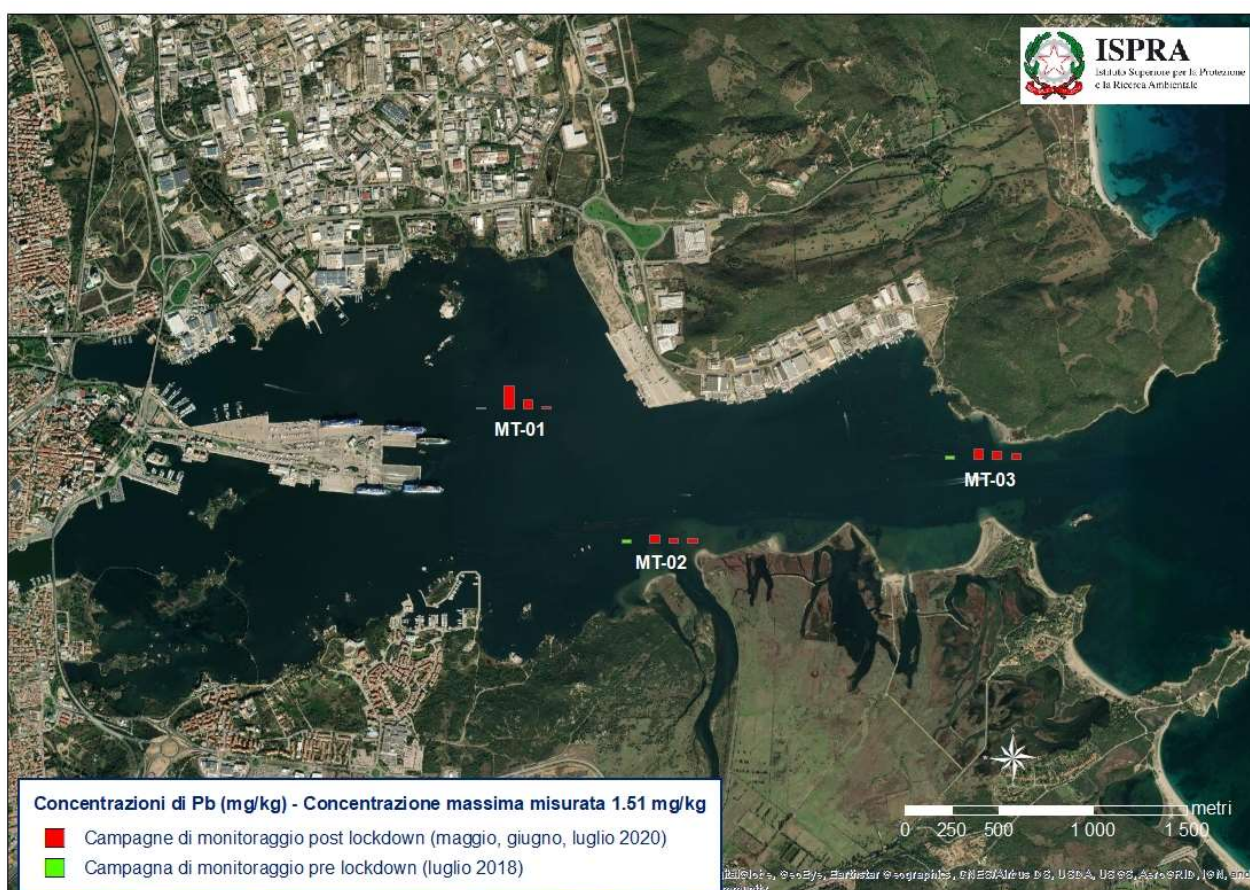


Figura 37 - Andamento delle concentrazioni del nichel nelle campagne di monitoraggio del 2020 e nella campagna di riferimento del mese di luglio 2018

La riduzione della concentrazione di zinco si registra a partire dalla prima campagna post lockdown nelle stazioni MT-02 e MT-03, mentre in MT-01 per registrare un calo bisogna attendere la seconda campagna (Figura 38). Nella terza e ultima campagna post lockdown,

in tutte e tre le stazioni, le concentrazioni sono inferiori alla fase precedente al blocco e simili tra loro, ad evidenziare una presenza uniforme di questo metallo in tutto il Golfo di Olbia (Figura 39) ed inferiore a quella registrata nei mitili del campione T0.

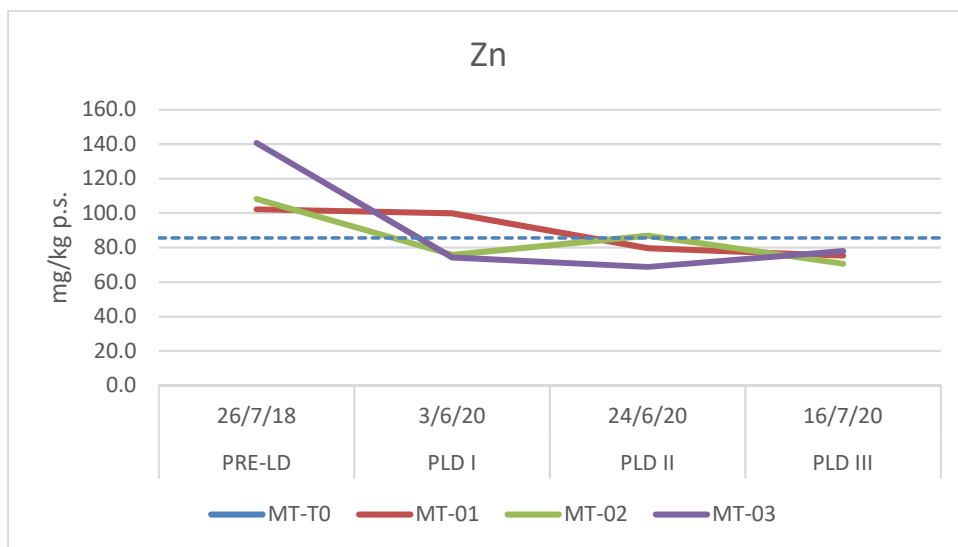


Figura 38 - Andamento delle concentrazioni dello zinco (mg/kg peso secco) nei mitili del Porto di Olbia

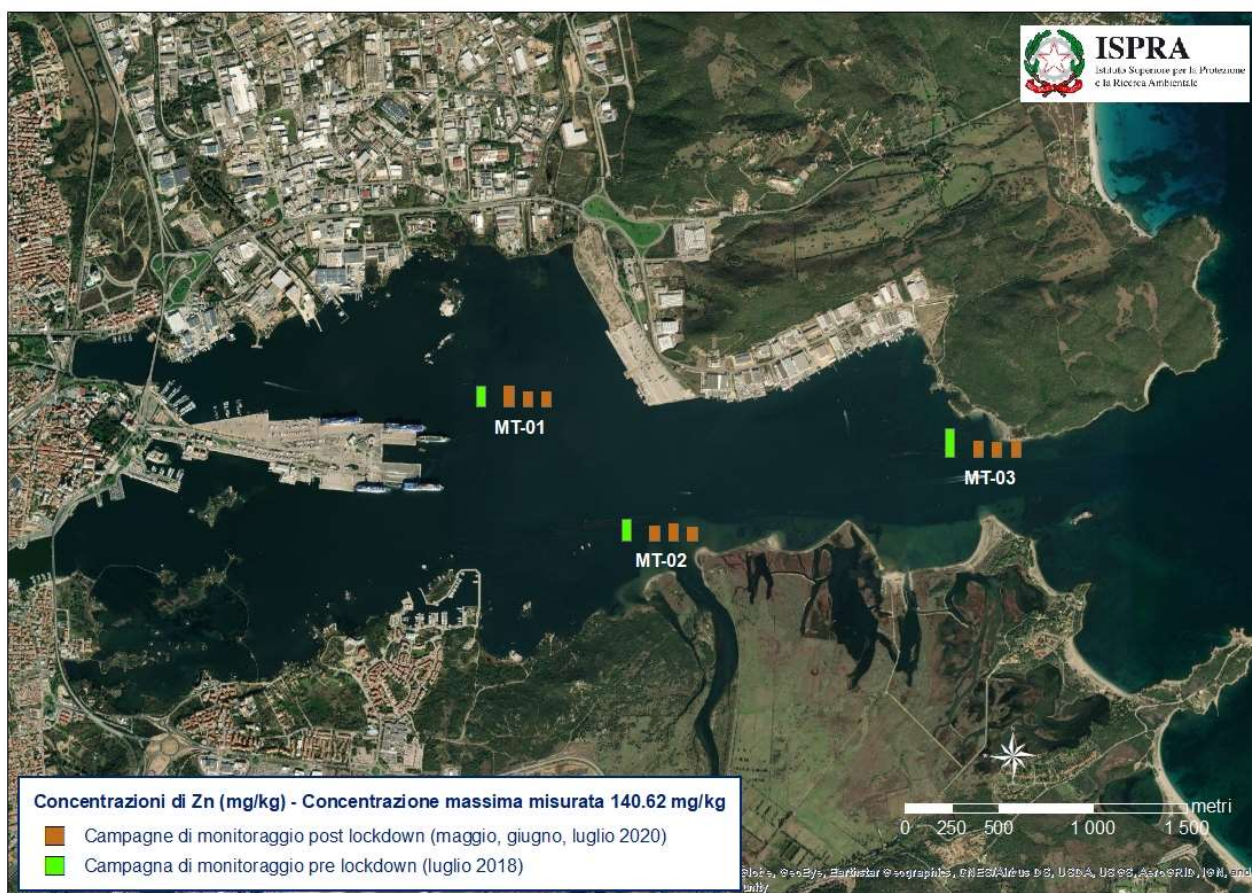


Figura 39 - Andamento delle concentrazioni dello zinco nelle campagne di monitoraggio del 2020 e nella campagna di riferimento del mese di luglio 2018

4.2.3 Bioaccumulo di Idrocarburi Policiclici Aromatici

In Tabella 11 si riportano le concentrazioni di Idrocarburi Policiclici Aromatici misurate su tutti i campioni prelevati nel Porto di Olbia (campagne pre e post lockdown), compreso il campione di mitili analizzato al tempo zero per la campagna pre lockdown, condotta nel mese di luglio 2018.

In Figura 40 è rappresentato l'andamento delle concentrazioni della sommatoria degli IPA misurate nelle tre stazioni eseguite nella campagna pre lockdown presa come riferimento e nelle tre campagne post lockdown. È inoltre riportato il valore della concentrazione misurata nel campione MT-T0.

Tabella 11 – Concentrazioni di IPA ($\mu\text{g/Kg}$ su p.s.) determinate nei mitili prelevati nel porto di Olbia

Parametro	Campione	Pre Lockdown	Post Lockdown		
			I campagna	II campagna	III campagna
Acenaftene	MT-T0	<0.2	-	-	-
	MT-01	<0.2	1.3	0.6	0.3
	MT-02	<0.2	1.4	0.6	0.3
	MT-03	<0.2	<0.2	0.5	0.3
Acenaftilene	MT-T0	<0.2	-	-	-
	MT-01	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-02	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-03	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Antracene	MT-T0	0.3	-	-	-
	MT-01	0.4	<0.2	0.4	<0.2
	MT-02	0.4	<0.2	0.7	<0.2
	MT-03	0.3	<0.2	0.3	<0.2
Benzo(a)antracene	MT-T0	0.3	-	-	-
	MT-01	0.3	<0.2	0.4	0.2
	MT-02	0.3	0.2	<0.2	<0.2
	MT-03	0.3	0.2	<0.2	<0.2
Benzo(a)pirene	MT-T0	<0.2	-	-	-
	MT-01	0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-02	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-03	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Benzo(b)fluorantene	MT-T0	0.3	-	-	-
	MT-01	0.4	<0.2	0.2	0.2
	MT-02	0.3	<0.2	0.3	0.2
	MT-03	0.3	<0.2	0.2	0.2
Benzo(g,h,i)perilene	MT-T0	0.3	-	-	-
	MT-01	0.4	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-02	0.3	<0.2	0.2	<0.2
	MT-03	0.4	0.2	<0.2	0.2
Benzo(k)fluorantene	MT-T0	0.2	-	-	-
	MT-01	0.3	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-02	0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-03	0.2	<0.2	0.2	<0.2
Crisene	MT-T0	0.5	-	-	-
	MT-01	0.7	0.2	0.4	0.3
	MT-02	0.5	0.2	0.6	0.2
	MT-03	0.5	0.3	0.4	0.3
Dibenzo(a,h)antracene	MT-T0	<0.2	-	-	-
	MT-01	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2

Parametro	Campione	Pre Lockdown	Post Lockdown		
			I campagna	II campagna	III campagna
	MT-02	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-03	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Fenantrene	MT-T0	3.0	-	-	-
	MT-01	3.2	2.3	6.5	1.9
	MT-02	3.2	1.8	8.7	1.8
	MT-03	2.8	2.2	6.9	2.0
	MT-T0	0.4	-	-	-
Fluorantene	MT-01	0.5	1.0	3.9	<0.2
	MT-02	0.3	0.8	5.2	<0.2
	MT-03	0.3	<0.2	3.3	<0.2
	MT-T0	0.4	-	-	-
Fluorene	MT-01	0.2	0.8	1.8	1.0
	MT-02	<0.2	0.9	2.1	1.0
	MT-03	<0.2	1.0	1.7	0.8
	MT-T0	<0.2	-	-	-
Indeno(1,2,3,c,d)pirene	MT-01	<0.2	<0.2	0.4	<0.2
	MT-02	<0.2	0.	0.4	<0.2
	MT-03	0.2	0.4	0.2	<0.2
	MT-T0	<0.2	-	-	-
Naftalene	MT-01	0.9	16.8	12.3	11.4
	MT-02	1.1	18.5	11.8	10.6
	MT-03	1.5	12.5	10.7	10.3
	MT-T0	1.1	-	-	-
Pirene	MT-01	1.1	0.9	0.7	0.4
	MT-02	0.8	0.5	1.1	0.6
	MT-03	0.6	0.4	0.8	0.8
	MT-T0	0.6	-	-	-
Sommatoria IPA	MT-01	8.6	23.3	27.5	15.7
	MT-02	7.4	24.5	32.0	14.8
	MT-03	7.4	17.2	24.9	14.8
	MT-T0	7.0	-	-	-

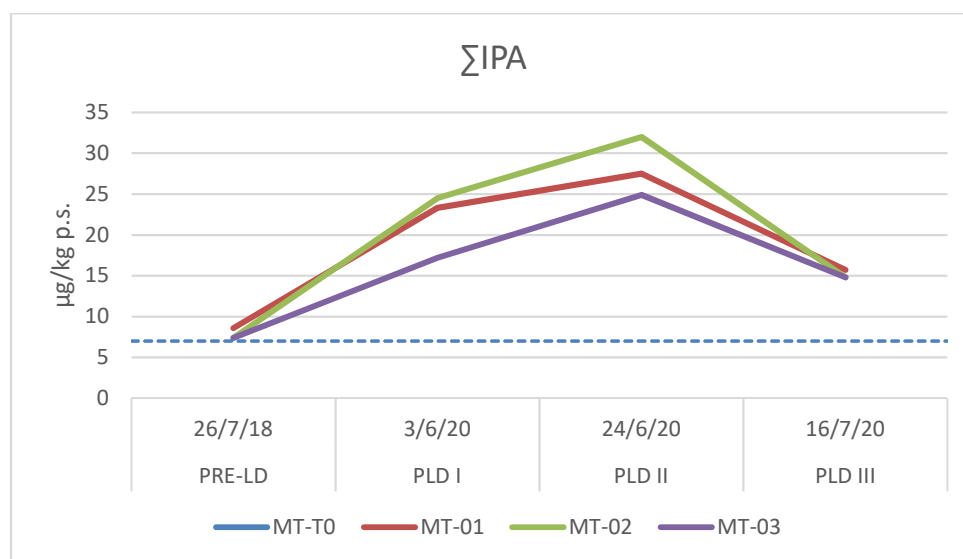


Figura 40 - Andamento delle concentrazioni degli IPA (µg/Kg su p.s.) nei mitili - Porto di Olbia

In tutte le stazioni di monitoraggio si assiste allo stesso comportamento della sommatoria degli IPA: un aumento graduale fino alla seconda campagna post lockdown, seguito da una diminuzione delle concentrazioni che però restano più alte rispetto al periodo precedente.

Se nella fase pre lockdown il bioaccumulo di IPA era pressoché nullo nelle stazioni di monitoraggio distribuite in tutto il golfo, nel periodo successivo al blocco delle attività si assiste ad un aumento dei livelli di questo parametro in tutta l'area portuale con concentrazioni sempre superiori a quelle ritrovate nei mitili del tempo zero della campagna pre lockdown (Figura 41).

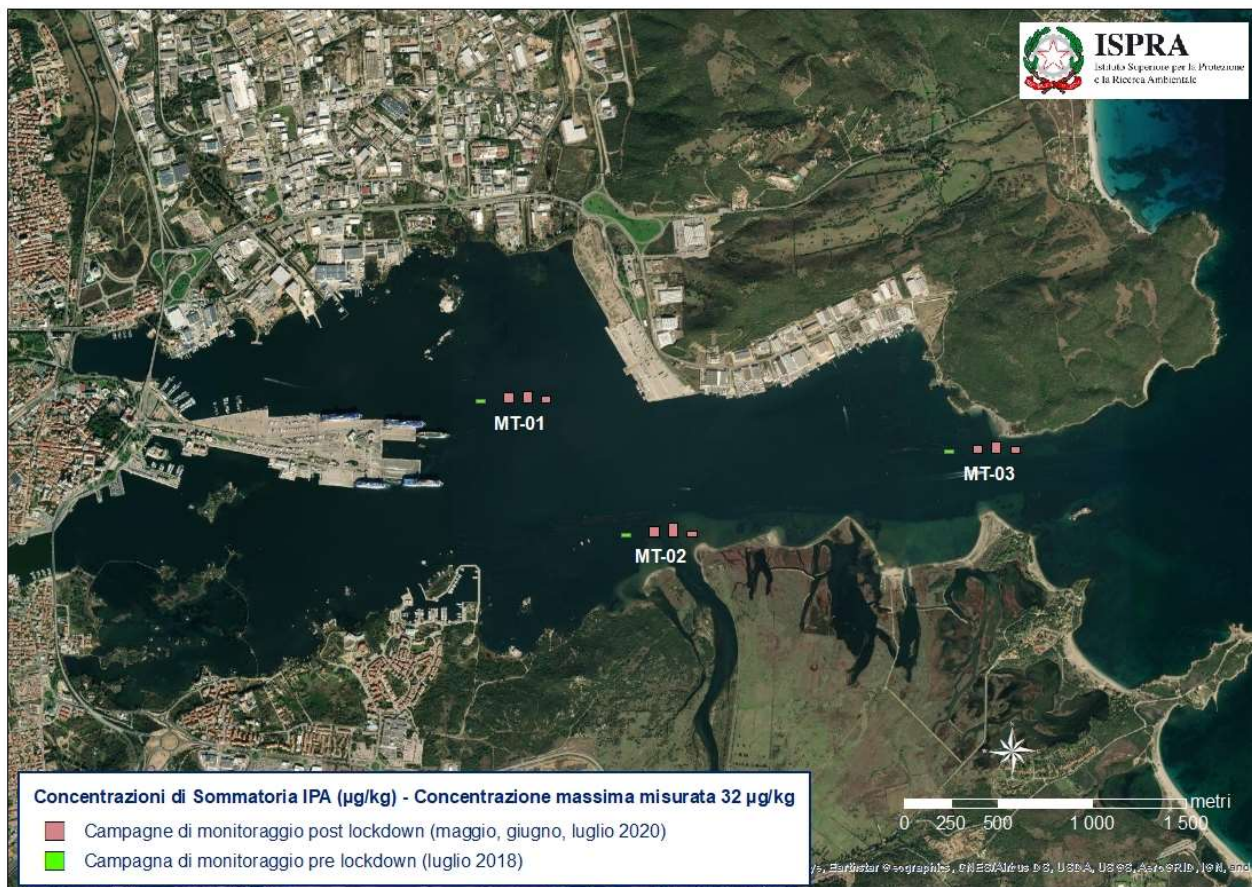


Figura 41 - Andamento delle concentrazioni degli IPA nelle campagne di monitoraggio del 2020 e nella campagna di riferimento del mese di luglio 2018

4.2.4 Bioaccumulo di PCB

In Tabella 12 si riportano le concentrazioni di Policlorobifenili misurate su tutti i campioni prelevati nel Porto di Olbia (campagne pre e post lockdown), compreso il campione di mitili analizzato al tempo zero per la campagna pre lockdown, condotta nel mese di luglio 2018.

In Figura 42 è rappresentato l'andamento delle concentrazioni della sommatoria dei PCB misurate nelle tre stazioni eseguite nella campagna pre lockdown presa come riferimento e nelle tre campagne post lockdown. È inoltre riportato il valore della concentrazione misurata nel campione MT-T0.

Tabella 12 - Risultati dei PCB (ng/kg su p.s) determinati nei mitili prelevati a Olbia

Parametro	Campione	Pre Lockdown	Post Lockdown		
			I campagna	II campagna	III campagna
PCB 101	MT-T0	848	-	-	-
	MT-01	654	661	1004	619
	MT-02	700	621	739	708
	MT-03	685	715	581	584
PCB 118	MT-T0	705	-	-	-
	MT-01	446	573	1003	643
	MT-02	596	560	633	948
	MT-03	563	637	708	584
PCB 126	MT-T0	4.16	-	-	-
	MT-01	2.70	2.81	5.76	3.44
	MT-02	3.73	3.23	3.67	4.66
	MT-03	3.13	3.49	3.53	3.14
PCB 138	MT-T0	1040	-	-	-
	MT-01	733	597	748	425
	MT-02	1052	476	720	706
	MT-03	979	538	496	638
PCB 153	MT-T0	2108	-	-	-
	MT-01	1254	1497	1856	1097
	MT-02	2106	1223	1673	1820
	MT-03	1765	1251	1067	1421
PCB 156	MT-T0	56.6	-	-	-
	MT-01	36.7	43.9	67.6	49.1
	MT-02	49.4	40.8	49.3	78.1
	MT-03	42.5	48.8	60.1	45.2
PCB 169	MT-T0	0.748	-	-	-
	MT-01	0.501	<0.528	<1.99	<0.863
	MT-02	<0.808	<1.43	<1.06	<0.836
	MT-03	0.33	<1.53	<0.934	<0.499
PCB 180	MT-T0	128	-	-	-
	MT-01	112	95.0	148	67.5
	MT-02	81.5	81.5	134	113
	MT-03	71.2	102	83.8	82.1
PCB 28	MT-T0	130	-	-	-
	MT-01	252	165	245	189
	MT-02	67.0	247	114	230
	MT-03	57.6	255	210	80.4
PCB 52	MT-T0	618	-	-	-
	MT-01	716	584	969	493
	MT-02	308	647	520	603
	MT-03	329	579	442	325
PCB 77	MT-T0	19.5	-	-	-
	MT-01	14.5	17.1	19.6	22.5
	MT-02	13.3	14.6	17.8	28.5
	MT-03	12.7	17.6	25.4	16.4
PCB 81	MT-T0	<0.150	-	-	-
	MT-01	<0.271	<0.519	<1.43	<0.902
	MT-02	<0.730	<1.16	<1.04	<0.988
	MT-03	0.340	<1.23	<0.821	<0.448
Σ PCB	MT-T0	5658	-	-	-
	MT-01	4222	4353	6208	3694
	MT-02	4979	4010	4740	5345
	MT-03	4508	4243	3760	3898

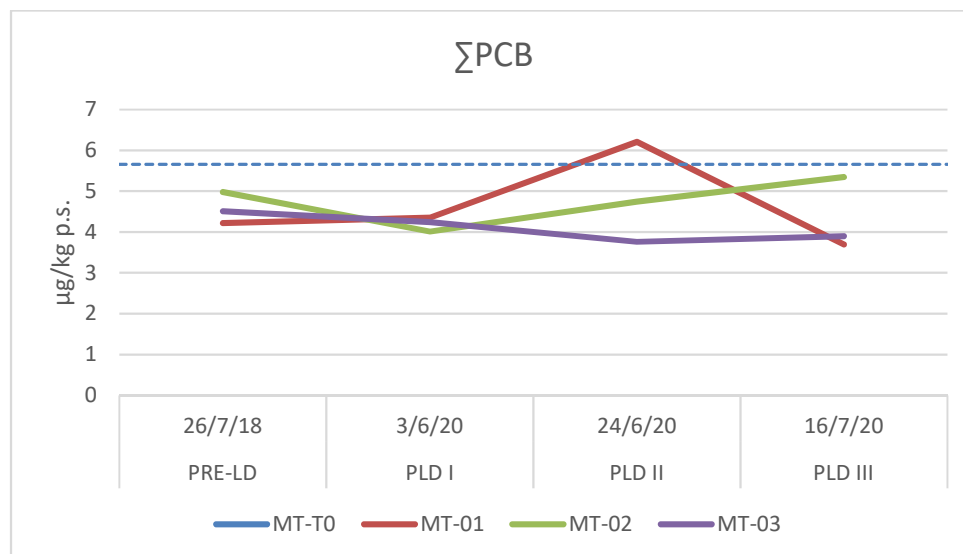


Figura 42 - Andamento delle concentrazioni dei PCB ($\mu\text{g/Kg}$ su p.s.) nei mitili del Porto di Olbia

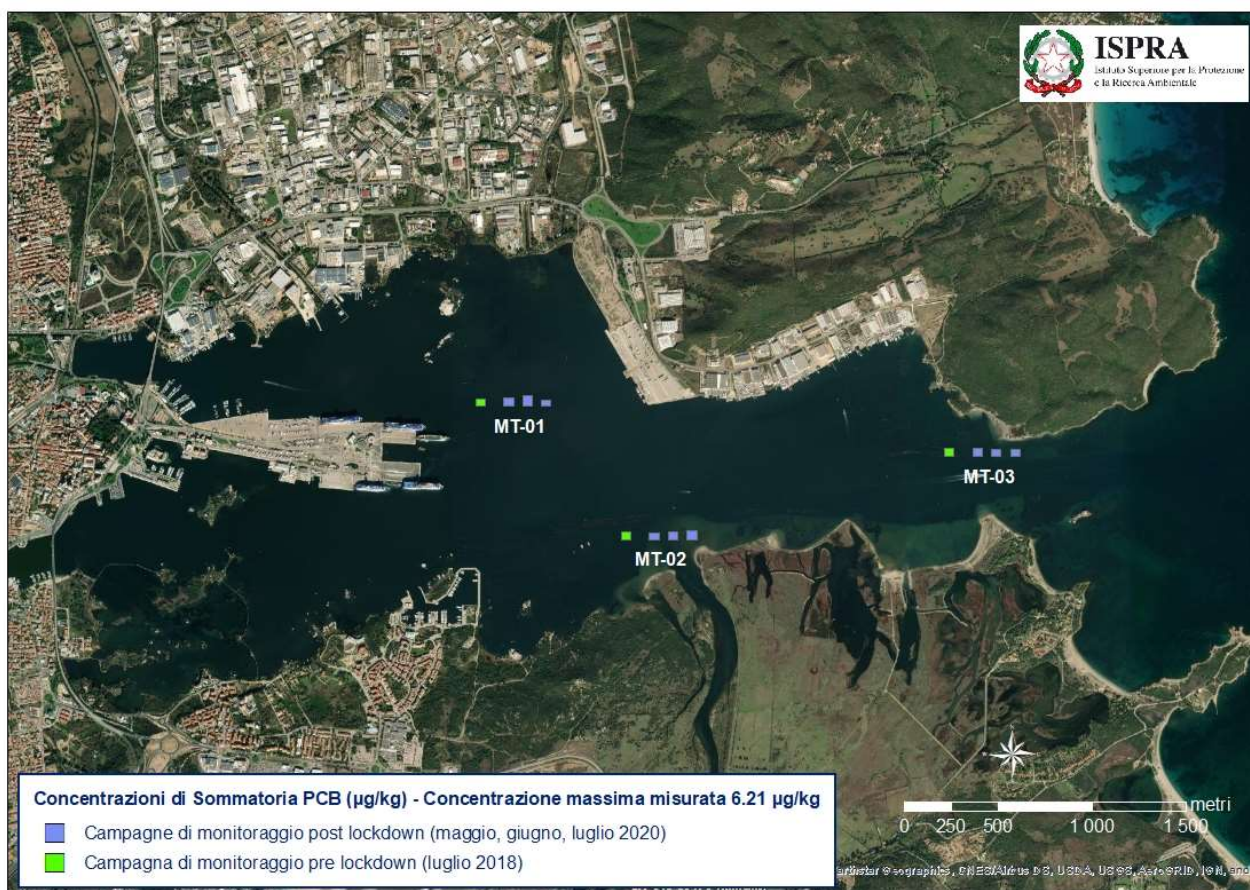


Figura 43 - Andamento delle concentrazioni di PCB nelle campagne di monitoraggio del 2020 e nella campagna di riferimento del mese di luglio 2018

La concentrazione dei PCB sembra non risentire particolarmente degli effetti del lockdown: le concentrazioni restano abbastanza simili in tutte le stazioni nel corso delle quattro campagne di monitoraggio e inferiori al valore determinato nei mitili prelevati al tempo zero

della campagna pre lockdown con l'eccezione della stazione MT-01 che nella seconda campagna post lockdown fa registrare il superamento di questo valore (Figura 43).

4.2.5 Bioaccumulo di pesticidi organoclorurati

Le concentrazioni di pesticidi misurate nei tessuti dei mitili prelevati in tutte le stazioni del porto di Olbia nelle 4 campagne di riferimento, sono risultate sempre inferiori al limite di quantificazione della metodica pari a 0.01 mg/Kg.

4.2.6 Bioaccumulo di TBT

Analogamente alle determinazioni condotte per i pesticidi, anche la concentrazione del tributilstagno è risultata inferiore al limite di quantificazione della metodica, pari a 5 µg/Kg, in tutti campioni prelevati nelle 4 campagne di riferimento.

5. DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Nel sito di La Spezia, dall'analisi dei risultati e dei grafici riportati nel capitolo 4, è emerso piuttosto chiaramente un effetto positivo sulla qualità delle acque legato al lockdown. In generale, per tutti i metalli, ad eccezione dell'arsenico, si è osservata una drastica diminuzione della concentrazione nella stazione MT-06, scelta come riferimento, rispetto ai valori misurati nella stazione MT-04 della campagna di aprile 2019.

Tale diminuzione è particolarmente evidente nei risultati della campagna di maggio 2020; successivamente è stato osservato per qualche caso un nuovo leggero incremento delle concentrazioni, che potrebbe essere associabile alla ripresa del traffico navale e delle attività portuali.

Anche per quanto concerne gli IPA, nel corso delle tre campagne del 2020 si è verificata una costante diminuzione delle concentrazioni della sommatoria totale, testimonianza di una reale diminuzione della presenza di tali contaminanti nelle acque della Rada di La Spezia.

Dall'analisi dei rapporti delle concentrazioni (Tabella 13) di alcuni IPA rilevati nei tessuti dei mitili, emerge una generale contaminazione legata a processi di combustione di biomasse legnose, erba e/o carbone ed emissioni diesel ($FLA / (FLA + PYR) > 0,5$ e $FL / (FL + PYR) > 0,5$) in tutte le campagne, ad eccezione delle stazioni MT-05 e MT-06 durante la seconda campagna di monitoraggio, dove i rapporti tra $FLA / (FLA + PYR) < 0,5$ e $FL / (FL + PYR) < 0,5$ suggeriscono un'origine della contaminazione legata a *spill* di petrolio e a processi di combustione di combustibili fossili (Ravindra *et al.*, 2008; De La Torre-Roche, *et al.*, 2009). L'origine della contaminazione in questo caso è in linea con quanto è lecito attendersi all'interno di un porto commerciale come quello di La Spezia ed è confermata dal rapporto $IcdP / (IcdP + BghiP)$ che per queste stazioni risulta compreso tra 0,4 e 0,5 (Yunker *et al.*, 2002). La componente petrogenica della contaminazione per le stazioni all'interno del porto di La Spezia è confermata anche dai rapporti $ANT / (ANT + PHE)$ e $BaA / (BaA + CHR)$, inferiori rispettivamente a 0,1 e 0,2 (Yunker *et al.*, 2002; Pies *et al.*, 2008).

Anche la stazione MT-07, stazione di controllo ubicata all'esterno della diga foranea, presenta una contaminazione simile e in taluni casi superiore sia per IPA sia per PCB rispetto alle stazioni posizionate all'interno del Porto di La Spezia.

Tabella 13 – Rapporti tra le concentrazioni dei principali IPA misurati

		FL/(FL+PYR)	FLA/(FLA+PYR)	ANT /(ANT+PHE)	BaA/(BaA+CHR)	IcdP/(IcdP + BgHiP)
I Campagna	MT-07	0.76	0.76	0.041	nd	0.711
	MT-06	0.46	0.53	0.039	nd	0.56
	MT-05	0.57	0.52	0.042	nd	0.5
II Campagna	MT-07	0.55	0.63	nd	nd	0.81
	MT-06	0.20	0.42	0.077	0.17	0.53
	MT-05	0.24	0.43	0.070	0.094	0.48
III Campagna	MT-07	0.62	0.65	nd	0.11	0.47
	MT-06	0.50	0.59	nd	nd	0.44
	MT-05	0.75	0.77	nd	0.22	0.6

Nota: Nota: FL=Fluorene; PYR=Pirene; FLA=Fluorantene; ANT=Antracene; PHE= Fenantrene; BaA=Benzo(a)Antracene; CHR=Crisene; IcdP=Indeno(1,2,3-c,d)Pirene; BgHiP=Benzo(g,h,i)Perilene. nd=non determinabile.

In analogia con quanto descritto per metalli ed elementi in traccia ed IPA, anche le concentrazioni dei PCB rilevate nei tessuti degli organismi analizzati, sono diminuite in maniera evidente nella prima campagna post lockdown rispetto alla campagna di riferimento (circa dimezzati). Nelle successive campagne la concentrazione è aumentata nuovamente, pur non tornando ai livelli misurati nella campagna di riferimento.

Si può pertanto affermare che gli organismi analizzati nel porto di La Spezia durante il lockdown hanno accumulato un quantitativo minore di contaminanti rispetto a quanto misurato in precedenza. Si è osservato anche che la ripresa delle attività portuali ha determinato, seppur in maniera moderata, un nuovo incremento dei parametri ricercati nei tessuti dei mitili, segno che il possibile miglioramento della qualità ambientale è stato effettivamente ristretto al momento di completa inattività portuale.

Dai risultati ottenuti dalle analisi condotte sugli organismi prelevati nel porto di Olbia invece non emerge un quadro chiaro degli effetti del lockdown. In generale le concentrazioni misurate negli organismi prelevati ad Olbia sono infatti più basse rispetto a quelle degli organismi degli impianti di La Spezia e le loro variazioni non sono particolarmente significative. Non si osservano pertanto effetti evidenti attribuibili al lockdown ed alla riduzione del traffico navale. Si precisa, però, che tali risultati potrebbero essere condizionati dal fatto che la prima campagna post lockdown ad Olbia è stata eseguita nei primi giorni di giugno, dopo l'iniziale ripresa delle attività. Il ritardo nell'esecuzione della prima campagna di monitoraggio ad Olbia è imputabile alle limitazioni imposte alle attività lavorative ed agli spostamenti tra regioni, che hanno ostacolato l'organizzazione delle attività di prelievo e trasferimento dei mitili presso la sede di Livorno.

Volendo comunque procedere ad una analisi di maggiore dettaglio, per quanto riguarda i

metalli, soltanto il cadmio e lo zinco sembrano diminuire, sebbene in maniera moderata, negli organismi prelevati nel corso delle campagne effettuate nel 2020. È interessante notare, rispetto alla fase pre lockdown, l'incremento significativo nella prima data di campionamento di nichel, piombo e cromo, inquinanti tipici della cantieristica navale (saldature, verniciature, riparazioni ecc.) e del rame, metallo contenuto negli antivegetativi. Questo incremento nei tessuti può essere attribuibile alla ripresa delle attività di cantiere al termine del lockdown.

Per quanto riguarda i composti organici, sia IPA che PCB, si evidenzia un generale incremento delle concentrazioni rinvenute nei tessuti dei mitili tra la prima e la seconda campagna di monitoraggio. Questo risultato è compatibile con l'intensificarsi di traffici commerciali nel Golfo di Olbia al termine del lockdown (a partire da giugno 2020) ed è essenzialmente legato all'incremento delle concentrazioni di due molecole a tre anelli di condensazione: Fenantrene e Fluorantene.

Nella terza campagna di monitoraggio le concentrazioni totali di PCB ed IPA tornano nuovamente a scendere e in generale, per gli IPA, le concentrazioni più elevate sono state rilevate nella stazione ubicata all'interno del Porto (MT-01). Per quanto riguarda i PCB, le concentrazioni più alte sono associate alla stazione ubicata all'interno del Porto (MT-01), per la prima e seconda campagna di monitoraggio e nella stazione collocata in prossimità del fiume Padrongianus (MT-02), in riferimento alla terza campagna di monitoraggio. Questo dato suggerisce, per il monitoraggio effettuato nel mese di giugno, un possibile dilavamento dai terreni di questa classe di inquinanti e il conseguente trasporto, per mezzo del corso d'acqua, nel golfo di Olbia.

L'analisi dei rapporti delle concentrazioni di alcuni IPA riscontrati nei tessuti dei mitili analizzati quali $FL/(FL+PYR)>0,5$ e $BaA/(BaA+CHR)>0,35$ suggeriscono un'origine degli IPA sostanzialmente legata ai processi di combustione ed emissione veicolare (Ravindra *et al.*, 2008; Akyüz and Çabuk, 2010) sebbene i rapporti tra $IcdP/(IcdP + BghiP)$ e $FLA/(FLA+PYR)$, in riferimento alla prima e seconda campagna di monitoraggio, suggeriscano un contributo alla contaminazione da IPA nei mitili causata da processi di combustione di biomasse come erba, legno e carbone (Younker *et al.* 2002; De La Torre-Roche, *et al.*, 2009).

Tabella 14 – Rapporti tra le concentrazioni dei principali IPA misurati

		FL/ (FL+PYR)	FLA/ (FLA+PYR)	ANT/ (ANT+PHE)	BaA/ (BaA+CHR)	IcdP/ (IcdP + BghiP)
I Campagna	MT-01	0.47	0.53	nd	nd	nd
	MT-02	0.64	0.62	nd	0.5	nd
	MT-03	0.71	nd	nd	0.4	0.68
II Campagna	MT-01	0.72	0.85	0.058	0.5	nd
	MT-02	0.66	0.83	0.074	nd	0.67
	MT-03	0.68	0.80	0.042	nd	nd
III Campagna	MT-01	0.71	nd	nd	0.4	nd
	MT-02	0.63	nd	nd	nd	nd
	MT-03	0.5	nd	nd	nd	nd

Nota: Nota: FL=Fluorene; PYR=Pirene; FLA=Fluorantene; ANT=Antracene; PHE= Fenantrene; BaA=Benzo(a)Antracene; CHR=Crisene; IcdP=Indeno(1,2,3-c,d)Pirene; BghiP=Benzo(g,h,i)Perilene. nd=non determinabile.

In conclusione, si può affermare che per il sito di La Spezia è risultato evidente un effetto positivo del lockdown che ha determinato la riduzione dell'accumulo di contaminanti da parte di organismi come i mitili, indicatori della qualità della colonna d'acqua. Tale evidenza non è stata riscontrata negli organismi prelevati ad Olbia, per i quali comunque le concentrazioni misurate dei diversi contaminanti sono sempre state mediamente più basse rispetto a quanto osservato nei mitili spezzini, segno di una situazione generale ordinariamente meno compromessa, per cui eventuali effetti positivi sono rilevabili con più difficoltà.

6. BIBLIOGRAFIA

CETAC M-7600 Mercury Analyzer Manual, https://www.environmental-expert.com/files/7782/download/456685/38-M7600_Op_Manual.pdf

Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. Chemosphere 72, 1594e1601.

C050 Dibutilstagno C050 - Composti organostannici ACQUE (Superficiali, Sotterranee) - MARE - SEDIMENTI - BIOTA - MITILI - ACQ TRANS BA.01.002 + BA.02.054

De La Torre-Roche, R.J., Lee, W.-Y., Campos-Díaz, S.I., 2009. Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. Journal of Hazardous Materials 163, 946e958.

Pies, C., Hoffmann, B., Petrowsky, J., Yang, Y., Ternes, T.A., Hofmann, T., 2008.

Ravindra, K., Wauters, E., Van Grieken, R., 2008. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. Science of the Total Environment 396, 100e110.

Rapporti ISTISAN 96/34 (1996). Metodi di analisi utilizzati per il controllo chimico degli alimenti. Raccolta a cura di Massimo Baldini, Fabio Fabietti, Stefania Giammarioli, Roberta Onori, Leucio Orefice e Angelo Stacchini. Istituto Superiore di Sanità, 265 p.

SEDRIPORT, 2019. Prodotto T1.6.6 “Documento di sintesi della sperimentazione dell'applicazione modellistica all'interno di un bacino portuale pilota” - ARPAL-ISPRA.

SEDRIPORT, 2020. Prodotto 2.3.6 “Applicazioni pratiche” UNICA-UNTLN-ISPRA

Tobiszewski, M., Tsakovski, S., Simeonov, V., Namieśnik, J., 2010. Surface water quality assessment by the use of combination of multivariate statistical classification and expert information. Chemosphere 80, 740e746.

UNI EN 15662 (2009) Alimenti di origine vegetale - Determinazione dei residui di pesticidi utilizzando GC-MS e/o LC-MS/MS dopo estrazione/separazione con acetonitrile e purificazione mediante SPE dispersiva - Metodo QuEChERS.

US EPA 1668C (2010) Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS. EPA-820-R-10-005. Washington, DC

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 e 515.



PROJET SE.D.RI.PORT

ACTIVITÉ T2.3 : Collecte et mise en œuvre des données relatives à la qualité environnementale de l'accumulation des sédiments et des zones possibles de destination des matériaux de dragage dans les ports étudiés - Caractérisations

PRODUIT T2.3.7 : Rapport de suivi des effets du lockdown sur la qualité des eaux portuaires et cartographie SIG

Partenaire responsable : ISPRA Istituto Superiore per la Protezione e Ricerca Ambientale (Institut supérieur pour la protection et la recherche environnementale)

Partenaires impliqués : Autorité du système portuaire de la mer de Sardaigne, Institut pour la protection et la recherche environnementales, ARPAL.



PROJET GEREMIA

ACTIVITÉ T.2 : Définition et mise en œuvre des plans de surveillance du bassin

PRODUIT T2.2.3 : Rapport sur le suivi des effets du confinement sur la qualité des eaux portuaires et cartographie SIG

Partenaire responsable : ISPRA Istituto Superiore per la Protezione e Ricerca Ambientale (Institut supérieur pour la protection et la recherche environnementale)

Partie chargée de la mise en œuvre : ARPAL

Auteurs SE.D.RI.PORT

Nom	Partenaire	Projet
Simona Macchia	ISPRA	SE.D.RI.PORT
Davide Sartori	ISPRA	SE.D.RI.PORT

Auteurs GEREMIA

Nom	Partenaire	Projet
Maria Elena Piccione	ISPRA	GEREMIA
Margherita Secci	ISPRA	GEREMIA
Valentina Vitiello	ISPRA	GEREMIA
Sara Dastoli	ISPRA	GEREMIA

Coordinateurs

Nom	Partenaire	Projet
Simona Macchia	ISPRA	SE.D.RI.PORT
Maria Elena Piccione	ISPRA	GEREMIA

Nous remercions le Dr. Roberto Bertuccelli de l'Autorité Portuaire de la Mer de Sardaigne et M. Gianpiero Mariani de la Coopérative des Moules d'Olbia et de la Coop Mitilicoltori Spezzini Srl pour leur précieuse collaboration dans les opérations de collecte et d'envoi des moules d'Olbia au bureau ISPRA de Livourne.

Nous tenons également à remercier le Dr. Alice Scuderi, le Dr. Stefano Ferrari de l'ISPRA et les collègues de l'ARPAL pour avoir respecté le délai de livraison des résultats de l'analyse chimique à un moment très compliqué pour l'organisation du travail dans les laboratoires.

INDICE

1. INTRODUCTION	1
2. ZONE D'ÉTUDE ET CAMPAGNES DE SURVEILLANCE	3
3. MATÉRIAUX ET MÉTHODES.....	8
3.1 Transplantation, échantillonnage et préparation des échantillons de moules	8
3.2 Analyse de la bioaccumulation	9
3.2.1 Calcul du pourcentage d'humidité.....	9
3.2.2 Analyse des métaux et des oligo-éléments	9
3.2.3 Analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	11
3.2.4 Analyse des biphényles polychlorés (PCB).....	11
3.2.5 Analyse des pesticides organochlorés.....	13
3.2.6 Analyse du tributylétain (TBT).....	14
4. RÉSULTATS	17
4.1 La Spezia	17
4.1.1 Humidité	17
4.1.2 Bioaccumulation des métaux et des éléments traces.....	17
4.1.3 Bioaccumulation des hydrocarbures aromatiques polycycliques	33
4.1.4 Bioaccumulation des PCB	39
4.1.5 Bioaccumulation des pesticides organochlorés.....	44
4.1.6 Bioaccumulation du TBT	44
4.2 Olbia	45
4.2.1 Humidité	45
4.2.2 Bioaccumulation des métaux et des éléments traces.....	45
4.2.3 Bioaccumulation des hydrocarbures aromatiques polycycliques	58
4.2.4 Bioaccumulation des PCBs	61
4.2.5 Bioaccumulation des pesticides organochlorés.....	64
4.2.6 Bioaccumulation du TBT	65
5. DISCUSSION ET CONCLUSIONS	66
6. BIBLIOGRAPHIE.....	71

1. INTRODUCTION

Au début du mois de mars 2020, afin de contenir la propagation de l'infection par le coronavirus Sars-COVID-19, l'Italie entrera en phase de confinement: les activités économiques non essentielles seront interrompues et la population sera invitée à rester à l'intérieur. Quelques semaines plus tard que l'Italie, la France adoptera également les mêmes mesures.

Pendant le lockdown, une expérience involontaire, unique en son genre et sans précédent depuis l'après-guerre, a commencé: la réduction drastique de l'impact anthropique sur l'environnement, y compris le système marin-côtier, en particulier dans les zones de grandes agglomérations urbaines et industrielles.

Les chercheurs du monde entier se sont interrogés sur les effets que cette situation exceptionnelle pourrait avoir sur la qualité de l'eau, l'écosystème marin et la pollution. Aux niveaux européen et italien, plusieurs projets ont été lancés pour quantifier la réduction potentielle des impacts anthropiques résultant de l'éclusage sur le système marin-côtier dans les zones à forte densité urbaine. Des campagnes de surveillance extraordinaires ont également été entreprises au niveau institutionnel pour photographier les effets du lockdown. À l'invitation du MATTM, le système national de protection de l'environnement (SNPA), en collaboration avec le commandement général des capitaineries italiennes, a mené d'avril à juin 2020 une intense activité de relevés en mer, d'échantillonnage et d'analyse, dans le but de contribuer à la réalisation d'une surveillance " extraordinaire " par rapport à celles menées par les agences pour répondre aux obligations découlant des directives européennes, telles que la directive-cadre sur l'eau, la directive sur les baignades et la directive-cadre sur la stratégie marine.

Le programme Interreg maritime Italie-France, afin de pallier les difficultés rencontrées par les projets pour mener à bien les activités en cours, leur a donné l'opportunité de revoir, en termes de contenu et de calendrier, le plan d'activités, en demandant aux

partenaires du projet de repenser les activités en vue de répondre aux questions critiques apparues à la suite de l'urgence sanitaire liée à COVID-19.

Le projet SE.D.RI.PORT, financé sur le premier avis du projet Interreg maritime Italie-France 2014-2020, traitant du dragage dans les zones portuaires, a réalisé plusieurs activités pour évaluer les impacts et les risques au sein des ports. Le projet GEREMIA a été financé sur le deuxième avis dans le but d'identifier un indice pour évaluer la qualité des environnements portuaires et de définir des outils de gouvernance pour la prévention et la maîtrise de la pollution de l'eau.

Compte tenu du thème commun aux deux projets, inhérent à l'évaluation des risques et de la qualité des environnements portuaires, la question que les projets se sont posée face à cette situation extraordinaire a été: "Quels sont les effets de la réduction drastique des activités anthropiques sur la qualité des eaux des sites pilotes du projet?". Comme les deux projets ont mis en place des systèmes de surveillance basés sur l'utilisation de différents bio-indicateurs, il a été décidé d'évaluer les effets possibles de la réduction du trafic maritime pendant le lockdown en réalisant des campagnes de Mussel Watch dans les sites pilotes communs aux deux projets (La Spezia et Olbia).

2. ZONE D'ÉTUDE ET CAMPAGNES DE SURVEILLANCE

Après le lockdown imposé par l'urgence épidémiologique toujours en cours due à COVID-19, ISPRA, en accord avec les autres partenaires des projets SE.D.RI.PORT et GEREMIA, a réalisé trois campagnes de surveillance supplémentaires sur les sites de La Spezia et d'Olbia, visant à évaluer, par le biais de tests de bioaccumulation, les éventuels effets dus à la réduction drastique du trafic maritime pendant la période de lockdown. Les campagnes ont été réalisées, pour les deux sites, entre fin mai et fin juillet 2020 et comparées à une campagne précédente réalisée à la même saison pour une comparaison plus fiable des résultats.

Pour La Spezia, la campagne réalisée en avril 2019 a été choisie comme campagne de référence, tandis que dans le cas d'Olbia, c'est la campagne réalisée en juillet 2018 qui a été sélectionnée (Produit T2.3.5. SEDRIPORT ; UNICA-ISPRA-UNTLN 2020).

Site pilote de La Spezia

La zone maritime de la rade de La Spezia s'étend de Punta Pezzino à l'ouest, à Punta Calandrello à l'est, sur une superficie d'environ 1564 hectares, délimitée au sud-est par un brise-lames d'environ 2,8 km de long. La profondeur moyenne de la rade est d'environ 10 mètres, avec un chenal d'accès pour le passage des navires d'une profondeur moyenne de 15 mètres et d'une profondeur maximale d'environ 17 mètres. Toute la zone marine est affectée par une anthropisation importante liée à la présence de différentes activités, telles que la présence d'un port commercial utilisé pour le trafic marchand et de passagers, plusieurs marinas, un Arsenal militaire, des zones affectées par la construction navale, des zones affectées par des activités de chargement et de déchargement (gazoduc, etc..) et des usines de mytiliculture et de pisciculture. De nombreux rejets industriels et civils se déversent dans la baie. Dans la zone à terre, on trouve de nombreuses activités commerciales et industrielles, avec des usines en activité (centrale thermoélectrique ENEL, etc.) ou désaffectées (ancienne fonderie de plomb de Pertusola, etc.), des activités de construction navale, des garnisons militaires et des installations de gestion des déchets, y compris des zones désaffectées, qui

accueillaient autrefois des installations d'élimination, et des zones utilisées de manière discontinue comme décharges. Les activités qui ont insisté et insistent sur la zone sont responsables de la contamination généralisée des fonds marins (Produit T1.6.6. SEDRIPOORT ; ARPAL-ISPRA 2019).

Pour chaque campagne de suivi post-fermeture (mai, juin et juillet 2020), grâce à la collaboration avec la Cooperativa Mitilicoltori Spezzini A.r.l. de Lerici, des moules ont été échantillonnées directement dans les rangées, dans trois zones différentes (MT05, MT06 et MT07). La décision de prélever les moules directement sur les plantes a été déterminée par la nécessité de disposer de spécimens à analyser immédiatement après la fin du confinement, sans avoir à les transplanter.

La figure 1 montre l'emplacement des stations de surveillance précédentes (en vert) et des stations réalisées au cours des trois campagnes de post-enfermement (en jaune).

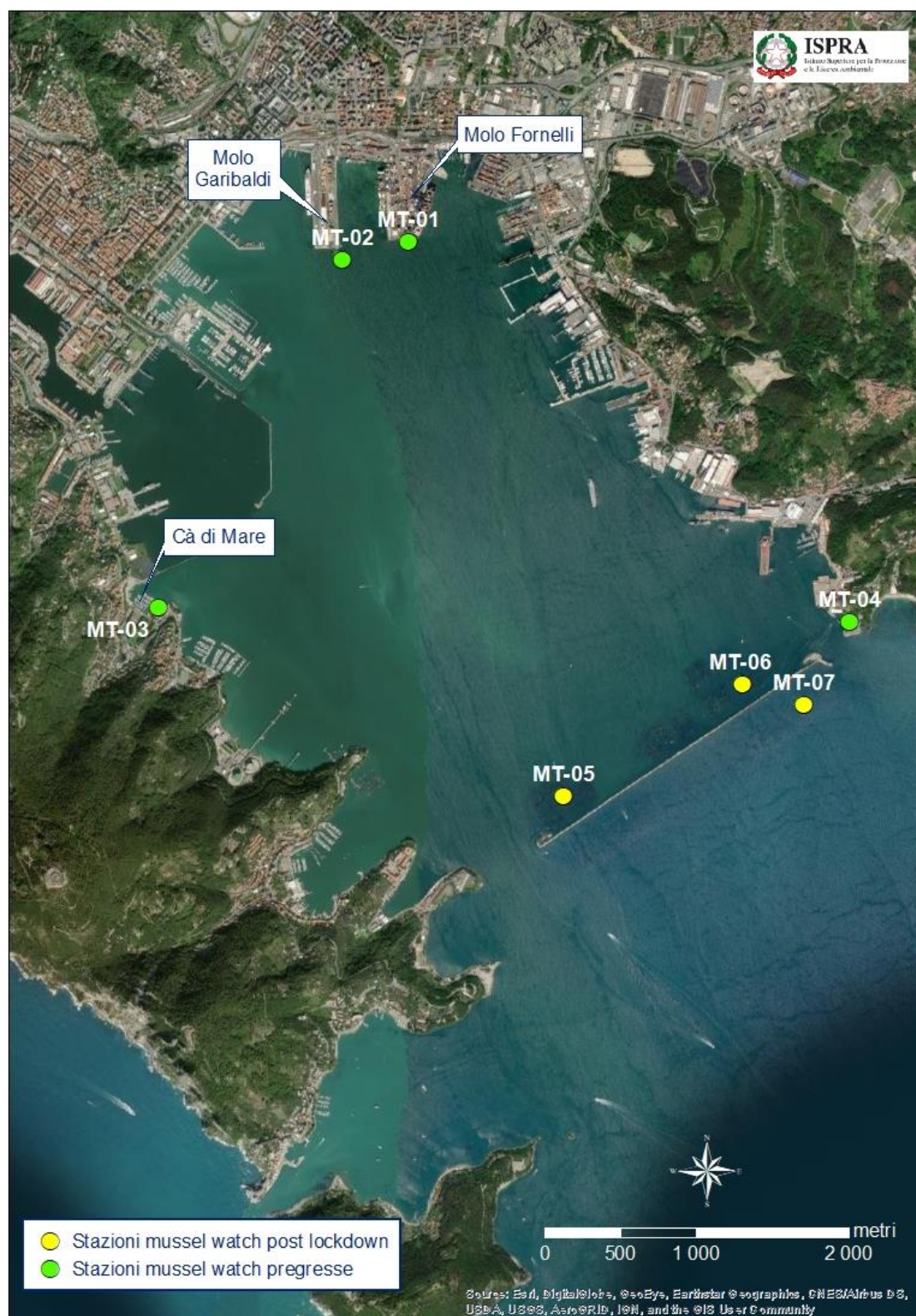


Figure 1 - Stazioni d'échantillonnage de moules dans l'estuaire de La Spezia pour les campagnes de surveillance avant (vert) et après (jaune) l'éclusage.

Le tableau 1 indique les coordonnées des stations d'échantillonnage des moules.

Tableau 1 - Coordonnées géographiques des stations de La Spezia où l'observation des moules a été effectuée

Campagne	Code de la station	Longi-tude	Latitude
Avant le lockdown	MT-01	9.845780	44.104638
	MT-02	9.840331	44.103593
	MT-03	9.824972	44.083152
	MT-04	9.881586	44.081907
Après le lockdown	MT-05	9.857999	44.071822
	MT-06	9.872758	44.078254
	MT-07	9.877725	44.077077

Site pilote d'Olbia

Le golfe d'Olbia est situé sur la côte est de la Sardaigne. Les pressions anthropiques les plus évidentes dans cette masse d'eau sont la présence du port d'Olbia, l'apport potentiel de contaminants de la rivière Padrongianus (15 km) dans la partie sud, et les installations d'aquaculture, qui représentent la plus grande zone d'élevage de moules et de palourdes en Sardaigne. Le port d'Olbia, premier de Sardaigne pour le trafic de passagers et le fret ro-ro, représente l'un des plus importants ports de passagers de la Méditerranée, avec quatre millions de présences par an, et est également un important port commercial, avec près de six millions de tonnes de fret (produit 2.3.6 SEDRIPORT, UNICA-UNTLN-ISPRA 2020).

De manière similaire à ce qui s'est passé à La Spezia, pour le site d'Olbia, trois campagnes de suivi post-fermeture ont été réalisées, au cours desquelles des moules ont été prélevées directement dans les rangées. Pour ce site, les mêmes stations d'échantillonnage utilisées lors de la campagne de pré-fermeture ont été conservées (Figure 2).

L'échantillonnage des moules aux stations MT-01, MT-02 et MT-03 (Tableau 2) et l'envoi aux laboratoires de l'ISPRA ont été possibles grâce au soutien de la Cooperativa Olbia Mitili et de l'Autorité portuaire de la mer de Sardaigne (Olbia).

Tableau 2 - Coordonnées géographiques des stations d'Olbia où l'observation des moules a été effectuée

Code de la station	Longitude	Latitude
MT-01	9.531496	40.925851
MT-02	9.540648	40.919371
MT-03	9.561134	40.923329



Figure 2 - Stations d'échantillonnage de moules dans le golfe d'Olbia pour les campagnes de suivi avant et après l'éclusage.

3. MATÉRIAUX ET MÉTHODES

3.1 Transplantation, échantillonnage et préparation des échantillons de moules

Pour les deux sites de La Spezia et Olbia, lors de la campagne de pré-fermeture choisie comme référence (campagne de La Spezia d'avril 2019, campagne d'Olbia de juillet 2018), le suivi a été réalisé en transplantant les organismes sur les sites prédéterminés. Les moules ont été achetées auprès des coopératives mytilicoles de La Spezia et d'Olbia, respectivement, et transplantées, sans hébergement, pendant une période d'environ 4 semaines dans les zones à surveiller.

Environ 200-300 individus de taille homogène (5-7 cm), représentant approximativement entre 70 et 90% de la taille maximale de la population dont ils sont issus, ont été transplantés. La transplantation a été effectuée en maintenant les organismes dans des filets en nylon ou des structures en plastique fixés à la station à surveiller, à une profondeur comprise entre 1 et 5 m et à au moins un mètre du fond.

Lors des campagnes post-enfermement, les moules ont été prélevées directement dans les installations d'élevage à des intervalles d'environ 4 semaines, sans transplantation préalable. Cette méthode d'enquête était nécessaire afin de disposer immédiatement de moules ayant séjourné dans les usines pendant au moins 1,5 mois, période correspondant à la phase d'enfermement.

Les campagnes de post-enfermement sur le site de La Spezia ont été réalisées les 25 mai, 22 juin et 20 juillet 2020, tandis que celles d'Olbia ont été réalisées respectivement les 3 juin, 24 juin et 17 juillet 2020. Les activités portuaires n'ayant pas encore repris de manière régulière entre fin mai et début juin 2020, on suppose que la campagne du 25 mai à La Spezia et celle du 3 juin à Olbia sont celles qui ont été les plus touchées par le lockdown.

Tant pour les campagnes précédentes prises comme référence que pour les campagnes post-immersion, les moules récupérées ont été conservées réfrigérées à environ 4°C dans un environnement humide (mais non immergées dans l'eau) et

transférées aux laboratoires chargés des analyses dans les 24 heures suivant l'échantillonnage. L'analyse des métaux et des composés à l'état de traces a été réalisée dans les laboratoires de l'ISPRA, tandis que l'ARPAL était responsable de l'analyse des HAP, des PCB, des TBT et des pesticides organochlorés.

Aux laboratoires, les moules ont été ouvertes pour la collecte des tissus mous qui, après avoir été lavés avec de l'eau désionisée (MilliQ), ont été congelés à -20°C jusqu'à leur analyse.

Dans le laboratoire d'ISPRA, 3 pools ont été préparés pour chaque station d'échantillonnage, chacun étant généralement composé des parties molles entières d'environ 10 organismes, plus 1 pool à garder en réserve. Les quantités nécessaires à ARPAL, compte tenu du nombre plus élevé d'analyses à effectuer, étaient de 8 pools.

3.2 Analyse de la bioaccumulation

3.2.1 Calcul du pourcentage d'humidité

La méthode pour déterminer la teneur en humidité de l'échantillon utilisé est celle rapportée dans le "Rapporti ISTISAN 96/34" (Méthode D).

La teneur en humidité de l'échantillon est exprimée en pourcentage et calculée selon la formule suivante

$$\text{Humidité (g / 100 g)} = (E - m) \times 100 / E$$

où :

E = masse initiale en grammes de l'échantillon

m = la masse en grammes du spécimen sec.

3.2.2 Analyse des métaux et des oligo-éléments

En ce qui concerne l'analyse de la bioaccumulation des métaux dans les moules, la minéralisation des échantillons a été effectuée sur des aliquotes d'environ 0,3-0,4 g de substance préalablement séchée dans un four à 50°C jusqu'à l'obtention d'un poids

constant. Les tissus mous des moules ont ensuite été pulvérisés dans un mortier et pesés à l'aide d'une balance (avec une résolution d'un dixième de milligramme), directement dans le récipient en téflon dans lequel la minéralisation a eu lieu.

La méthode d'analyse a consisté en une attaque avec 65% de HNO₃ ultrapur (5 ml), 30% de H₂O₂ (1 ml) et 2 ml d'eau ultrapure (Millipore - MilliQ Direct 8) et une digestion à l'aide d'un système fermé de micro-ondes à basse pression programmé de manière appropriée.

Les métaux-traces déterminés sur les tissus mous de *Mytilus galloprovincialis* étaient As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn. Les analyses ont été réalisées par spectrophotométrie d'émission optique (Agilent AX Sequential ICP-OES 720). Pour le mercure, les analyses ont été réalisées par spectroscopie d'absorption atomique (méthode de la vapeur froide; Cetac M-7600).

La précision a été vérifiée en utilisant le matériau de référence standard SRM NIST 2976 Mussel Tissue (National Institute of Standards & Technology, USA), qui a été traité de la même manière que les échantillons.

Le tableau 3 montre les pourcentages de récupération des éléments traces avec la limite de quantification (LQ) relative pour chaque élément analysé exprimé en mg/kg.

Tableau 3 - Taux de récupération (% REC) et limite de quantification (LQ, mg/kg) pour les métaux et les éléments traces

		% REC							
		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
LA SPEZIA	Avant LD	106	105	103	99	123	96	98	106
	Après LD I	104	89	93	115	95	98	92	99
	Après LD II	112	106	114	99	89	113	114	97
	Après LD III	107	106	107	101	111	116	99	94
OLBIA	Avant LD	100	113	86	97	100	85	104	101
	Après LD I	104	93	115	89	95	98	92	99
	Après LD II	112	106	114	99	89	113	114	97
	Après LD III	107	106	107	101	111	116	121	94
	LQ	0.025	0.025	0.025	0.025	0.001	0.01	0.025	0.05

3.2.3 Analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Afin de déterminer les 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans la matrice du biote, définis comme polluants prioritaires par l'agence américaine EPA (Environmental Protection Agency, US-EPA), nous avons procédé selon la méthode QuEChERS (Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe). Les HAP mesurés étaient les suivants: Acénaphène, Acénaphthylène, Anthracène, Benzo(a)anthracène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(g,h,i)pérylène, Benzo(k)fluoranthène, Chrysène, Dibenzo(a,h)anthracène, Phénanthrène, Fluoranthène, Fluorène, Indéno(1,2,3-c,d)pyrène, Naphtalène, Pyrène, Somme des HAP.

Transférer 10 g d'échantillon humide homogénéisé dans un tube à essai jetable de 50 ml, en ajoutant une tige de céramique pour briser les agglomérats et garder l'échantillon homogène. Ajouter ensuite 12 ml d'acétonitrile et placer le tube sur un agitateur horizontal pendant 15 minutes. Ajouter 6 g de MgSO₄ et 1,5 g de NaCl, agiter pendant 1 minute et centrifuger pendant 10 minutes à 5000 rpm. Pour la procédure d'extraction en phase solide dispersive (d-SPE), transférer 4 ml du surnageant (acétonitrile) dans un tube jetable de 15 ml contenant 400 mg de PSA, 400 mg de C18 bouché, 1200 mg de MgSO₄, agiter pendant 1 minute et centrifuger pendant 10 minutes à 3200 rpm. Environ 1,5 ml du surnageant purifié est filtré à travers des membranes PVDF d'une porosité de 0,45 µm et transféré dans des flacons en verre. A ce stade, nous procédons à l'analyse instrumentale par chromatographie liquide à ultra-performance avec détecteur de fluorescence (UPLC/FLD Waters Acquity). Le dosage est ensuite effectué en HPLC/FLD avec un étalonnage en cinq points de 0,1 ng/ml à 100 ng/ml (correspondant à 0,12 et 120 µg/kg pc dans l'échantillon de biote).

Le matériau de référence certifié utilisé pour la préparation des normes d'étalonnage était le DRE-L20950045AL de Dr Ehrenstorfer, 18 analytes à 10,0 µg/mL dans de l'acétonitrile. La LQ pour les HAP individuels dans le biote est de 0,2 µg/Kg.

3.2.4 Analyse des biphényles polychlorés (PCB)

La méthode de référence pour la détermination des PCBs est la méthode EPA 1668C

2010. Les PCB mesurés étaient les suivants: PCB 101, PCB 118, PCB 126, PCB 138, PCB 153, PCB 156, PCB 169, PCB 180, PCB 28, PCB 52, PCB 77, PCB 81, PCB Summation (28+52+77+81+101+118+126+138+ 153+156+169+180).

La méthode est basée sur l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse à haute résolution combinée à la spectrométrie à haute résolution (HRGC/HRMS) pour la séparation, l'identification et la quantification par dilution isotopique des PCB, elle est notamment appliquée à la détermination des 12 congénères de type dioxine (77, 81, 105, 114, 118, 123, 125, 156, 157, 167, 169, 189) et des 6 congénères indicateurs de PCB (28, 52, 101, 138, 153, 180) dans des matrices de nature diverse, y compris le biote. La dilution isotopique est une technique qui consiste à calculer les congénères natifs d'intérêt par rapport à leurs analogues marqués au C13.

La procédure d'analyse comprend plusieurs étapes: préparation de l'aliquote et ajout de standards marqués, extraction de la partie lipidique, purification, évaporation des extraits et transfert dans des flacons d'injection, analyse instrumentale. L'analyse des échantillons est assortie d'un blanc de procédure qui doit suivre les mêmes procédures que celles auxquelles les échantillons sont soumis. Les résultats de la détermination du blanc sont utilisés pour corriger les mesures de l'échantillon ou pour détecter les erreurs dues à l'interférence des contaminants dans les réactifs. La préparation consiste à lyophiliser l'échantillon avant l'extraction pour éliminer l'humidité et augmenter l'efficacité de l'extraction. Une partie aliquote de l'échantillon homogénéisé est pesée, à laquelle est ajoutée une quantité connue de standard d'extraction contenant les congénères marqués et soumise à une lyophilisation. L'échantillon lyophilisé est transféré dans une cellule pour l'extraction par solvant à l'aide de l'ASE200 de DIONEX (extracteur de solvant accéléré). L'extrait obtenu est filtré sur sulfate de sodium anhydre dans un ballon rotatif, le solvant est concentré à quelques millilitres puis porté à sec sous flux d'azote pour changement de solvant afin de poursuivre l'étape de purification.

La purification implique deux traitements: la destruction de la matrice organique/lipidique par une colonne multicouche, dont le composant principal est la

célite imprégnée d'acide sulfurique concentré qui agit comme un agent qui "brûle" la matrice et la purification sur un système de colonnes de silice et d'alumine afin d'éliminer/séparer l'analyte d'intérêt des substances interférentes. Avant de commencer le traitement de purification, l'étalon de nettoyage marqué est ajouté à l'extrait, afin d'évaluer les pertes éventuelles d'analyte dans cette phase. Dans la dernière étape, l'extrait purifié est microconcentré : après la purification, le solvant de l'échantillon est évaporé sur rotavapor jusqu'à quelques ml, transféré dans le flacon et porté à sec avec un flux d'azote. Avant l'injection, le standard de la seringue est ajouté et l'échantillon est injecté dans le système HRGC/HRMS.

Les limites de quantification sont calculées automatiquement pour chaque congénère par un logiciel de quantification en tenant compte du poids et du volume de chaque échantillon, ainsi que de l'effet de matrice (l'algorithme de calcul est basé sur le rapport signal/bruit) ; les limites de quantification sont donc différentes pour chaque échantillon et sont indiquées dans le rapport d'essai.

Pour le taux de contrôle de qualité, un blanc avec ajout de congénères natifs est analysé, test OPR (ongoing precision&recovery), dont les résultats sont comparés aux exigences de la méthode EPA1668C (QC Acceptance criteria, table 6); Seuls les congénères de type dioxine (77, 81, 118, 126, 156, 169) sont inclus dans le test ; pour les congénères marqueurs (28, 52, 101, 138, 153, 180), leur évaluation est contrôlée par la participation à l'European Food PT, qui a lieu deux fois par an.

3.2.5 Analyse des pesticides organochlorés

La méthode de référence pour la détermination des Pesticides est la méthode UNI EN 15662:2009.

Les pesticides mesurés étaient les suivants: Aldrine, Dieldrine, Endrine, Heptachlore époxyde A, Heptachlore époxyde B, hexachlorobenzène (HCB), α HCH hexachlorocyclohexane alpha, β HCH hexachlorocyclohexane beta, γ HCH hexachlorocyclohexane gamma, DDD, DDT, DDE.

Le principe de la méthode repose sur l'extraction par solvant des pesticides chlorés des organismes marins, la purification ultérieure et la détermination par chromatographie

en phase gazeuse.

L'analyse est réalisée à partir de 10 g d'échantillon décortiqué tel quel, sans aucun processus de lyophilisation et selon la méthode QuEChERS (Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe).

La méthode QuEChERS peut être divisée en deux parties: la première consiste en une homogénéisation et une extraction avec de l'acétonitrile ; la seconde consiste en des étapes de purification avec une extraction en phase solide dispersive (d-SPE).

Nous procédons ensuite à l'analyse instrumentale réalisée avec le LC-MS/MS composé d'un analyseur triple quadripôle. La chromatographie en phase gazeuse de masse est réalisée à l'aide d'une co-colonne modèle TG-5 ms de 20 mètres. L'instrument est caractérisé par un TSQ Quantum Ultra fabriqué par Thermo.

Une norme de processus est également utilisée pour garantir le résultat.

Les standards utilisés pour la courbe d'étalonnage, les récupérations et les vérifications des courbes ont été les suivants:

- Standard de laboratoire G25 (cat. LBS3L3L651, Lot 18LFEA299)
- Hexachlorobenzène standard de laboratoire (cat. L14160000, Lot 18LFEA299)
- Standard de laboratoire HCH (cat. LBS1Y6AX909, Lot 15LILI351)
- Endrin Lab Standard Company (cat. LBS1Y6AX345, Lot 17LCDE80)
- Cus 21870 Ultra Scientific (cat. LM24-CUS-70340, Lot 686039).

La LQ pour les pesticides individuels est de 0,01 mg/kg.

3.2.6 Analyse du tributylétain (TBT)

La méthode d'analyse est la méthode C050 - Composés organostanniques. La détermination du tributylétain dans le biote se fait par extraction assistée par micro-ondes et détermination ultérieure par HPLC-ICP-MS.

L'extraction assistée par micro-ondes (MAE) est une technique d'extraction rapide et efficace basée sur l'utilisation de micro-ondes pour chauffer le mélange échantillon/solvant afin de faciliter et d'accélérer l'extraction de l'analyte.

L'échantillon (environ 2,0 g.), après séchage à l'air, est transféré dans la doublure

d'extraction. A chaque échantillon sont ajoutés 10 ml d'une solution d'extraction (Acétate d'ammonium 0,5M, Acide acétique 1M, dans du Méthanol). Le programme micro-ondes implique une extraction à 100°C pendant 5 minutes.

Après refroidissement, chaque échantillon est filtré dans des flacons de 10 ml. Cette opération est suivie d'une évaporation sous azote jusqu'à l'obtention d'un volume de 2 ml (un volume inférieur entraîne une turbidité de la solution). Les échantillons sont stockés à -20°C. Avant l'analyse instrumentale, chaque échantillon est dilué par un facteur 2 avec de l'eau Milli-Q.

Pour la séparation des composés organostanniques, un HPLC PerkinElmer série 200 est utilisé; une colonne C18 ultra-rapide est montée, avec des particules de phase stationnaire de 1,9 µm de diamètre. Les conditions d'analyse sont indiquées dans le tableau 4.

Tableau 4 - Conditions analytiques pour la séparation des composés organostanniques

Colonne	Phase inverse	C-18
	Diamètre interne	2.1 mm
	Longueur	8 cm
	Diamètre des particules	1.9 µm
Éluant	Composition	Acétonitrile: Eau: Acide acétique 65:23:12 avec l'addition de 0,1% de triéthylamine
	Flux	0.3 ml/min
Injection	Volume	20 µl

L'étalonnage externe est utilisé comme méthode d'étalonnage, avec des solutions étalons ayant des concentrations de 5, 10, 20, 40 et 50 µg/l. Les étalons sont préparés directement dans des flacons en verre de 1,5 ml de capacité.

Les échantillons et les standards ont été préparés dans une matrice de 50% d'eau et 50% de solvant. Un pourcentage plus élevé de solvant entraîne une instabilité importante du plasma.

La quantification de l'analyte est réalisée par spectrométrie ICP-MS (ELAN 9000 PerkinElmer), en utilisant les isotopes les plus abondants de l'étain: ¹¹⁸Sn et ¹²⁰Sn. Un micronébuliseur PFA et une chambre de pulvérisation cyclonique refroidie à 2°C sont

utilisés pour minimiser la quantité de solvant dans la torche; l'utilisation d'oxygène post-colonne diminue la quantité de matière organique déposée à l'interface.

La limite de quantification du tributylétain est de 5 µg/Kg sur le frais et le laboratoire d'analyse ARPAL n'utilise pas de matériaux de référence certifiés lors de l'analyse, mais procède de la manière suivante: après étalonnage, la valeur de 2 standards est vérifiée puis après 10 lectures d'échantillons, les 2 standards sont relus et ainsi de suite pour les autres échantillons.

4. RÉSULTATS

4.1 La Spezia

Les paragraphes suivants présentent les résultats de l'analyse effectuée sur le site de La Spezia. A noter qu'afin d'évaluer les éventuels effets dus à l'enfermement, il a été décidé de comparer les concentrations mesurées lors des campagnes 2020, avec une campagne précédente, réalisée à titre indicatif à la même saison (avril 2019). En particulier, on a comparé les concentrations mesurées à la station MT-04, située près du quai de l'école de voile de Santa Teresa (campagne de pré-fermeture) et à la station MT-06 (campagne de post-fermeture), située dans la zone des installations à l'intérieur du barrage, près de l'entrée Est.

4.1.1 Humidité

Le tableau 5 présente les résultats de l'humidité déterminée sur les échantillons de moules prélevés dans les différentes stations et dans l'échantillon de référence MT-T0 (campagne avril 2019) du port de La Spezia.

Tableau 5 - Résultats de l'humidité (g/100g) mesurée dans les échantillons de moules - Port de La Spezia

Paramètre	Station	Avant Lockdown (avril 2019)	Après Lockdown		
			I campagne 25/05/2020	II campagne 22/06/2020	III campagne 20/07/2020
Humidité %	MT-T0	87.73	-	-	-
	MT-01	83.10	-	-	-
	MT-02	85.30	-	-	-
	MT-03	87.00	-	-	-
	MT-04	85.30	-	-	-
	MT-05	-	81.80	82.48	80.76
	MT-06	-	82.31	79.40	78.75
	MT-07	-	81.71	79.85	80.06

NOTE : Les stations utilisées pour la comparaison avant et après l'abattage sont colorées en vert et jaune, respectivement.

4.1.2 Bioaccumulation des métaux et des éléments traces

Le tableau 6 présente les concentrations de métaux et d'oligo-éléments mesurées sur l'ensemble des échantillons prélevés dans le port de La Spezia (campagnes avant et après fermeture), y compris l'échantillon de moules analysé au temps zéro pour la

campagne avant fermeture, réalisée en avril 2019. Tous les résultats sont inclus dans le tableau avec l'écart-type relatif.

Tableau 6 - Concentrations de métaux et d'oligo-éléments (mg/kg de poids sec) déterminées dans les moules échantillonnées à La Spezia, exprimées en moyenne $\pm$ écart type

Paramètre	Station	Avant Lockdown (avril 2019)	Après Lockdown		
			I campagne 25/05/2020	II campagne 22/06/2020	III campagne 20/07/2020
As	MT-T0	21.58 $\pm$ 0.71	-	-	-
	MT-01	16.06 $\pm$ 0.15	-	-	-
	MT-02	9.88 $\pm$ 0.30	-	-	-
	MT-03	9.62 $\pm$ 0.14	-	-	-
	MT-04	9.96 $\pm$ 0.89	-	-	-
	MT-05	-	17.76 $\pm$ 0.68	17.66 $\pm$ 0.59	12.64 $\pm$ 0.61
	MT-06	-	16.08 $\pm$ 1.09	14.95 $\pm$ 0.76	14.32 $\pm$ 0.62
	MT-07	-	19.05 $\pm$ 1.39	16.78 $\pm$ 1.28	15.78 $\pm$ 1.39
Cd	MT-T0	0.45 $\pm$ 0.06	-	-	-
	MT-01	0.27 $\pm$ 0.05	-	-	-
	MT-02	0.25 $\pm$ 0.01	-	-	-
	MT-03	0.43 $\pm$ 0.05	-	-	-
	MT-04	0.42 $\pm$ 0.03	-	-	-
	MT-05	-	0.39 $\pm$ 0.03	0.47 $\pm$ 0.02	0.76 $\pm$ 0.11
	MT-06	-	0.25 $\pm$ 0.07	0.25 $\pm$ 0.01	0.39 $\pm$ 0.04
	MT-07	-	0.27 $\pm$ 0.03	0.41 $\pm$ 0.04	0.42 $\pm$ 0.07
Cr	MT-T0	3.36 $\pm$ 0.40	-	-	-
	MT-01	1.71 $\pm$ 0.16	-	-	-
	MT-02	1.94 $\pm$ 0.48	-	-	-
	MT-03	1.50 $\pm$ 0.26	-	-	-
	MT-04	2.51 $\pm$ 0.84	-	-	-
	MT-05	-	0.93 $\pm$ 0.02	0.96 $\pm$ 0.08	0.82 $\pm$ 0.05
	MT-06	-	0.79 $\pm$ 0.16	0.77 $\pm$ 0.06	0.62 $\pm$ 0.07
	MT-07	-	0.90 $\pm$ 0.09	0.92 $\pm$ 0.18	0.66 $\pm$ 0.06
Cu	MT-T0	7.16 $\pm$ 0.16	-	-	-
	MT-01	7.39 $\pm$ 0.81	-	-	-
	MT-02	5.39 $\pm$ 1.00	-	-	-
	MT-03	9.97 $\pm$ 1.23	-	-	-
	MT-04	5.58 $\pm$ 0.30	-	-	-
	MT-05	-	6.56 $\pm$ 0.17	6.93 $\pm$ 0.27	5,65 $\pm$ 0,33
	MT-06	-	5.02 $\pm$ 0.57	4.30 $\pm$ 0.13	4.87 $\pm$ 0.27
	MT-07	-	4.77 $\pm$ 0.36	5.15 $\pm$ 0,31	4.49 $\pm$ 0.61
Hg	MT-T0	0.17 $\pm$ 0.01	-	-	-
	MT-01	0.11 $\pm$ 0.01	-	-	-
	MT-02	0.10 $\pm$ 0.00	-	-	-
	MT-03	0.20 $\pm$ 0.02	-	-	-
	MT-04	0.14 $\pm$ 0.00	-	-	-
	MT-05	-	0.10 $\pm$ 0.01	0.08 $\pm$ 0.003	0.06 $\pm$ 0.01

Paramètre	Station	Avant Lockdown (avril 2019)	Après Lockdown		
			I campagne 25/05/2020	II campagne 22/06/2020	III campagne 20/07/2020
	MT-06	-	0.09 ± 0.02	0.05 ± 0.01	0.08 ± 0.01
	MT-07	-	0.07 ± 0.001	0.05 ± 0.001	0.06 ± 0.01
Ni	MT-T0	2.35 ± 0.18	-	-	-
	MT-01	1.14 ± 0.08	-	-	-
	MT-02	1.55 ± 0.18	-	-	-
	MT-03	1.47 ± 0.16	-	-	-
	MT-04	2.09 ± 0.55	-	-	-
	MT-05	-	0.60 ± 0.04	1.24 ± 0.54	0,71 ± 0,05
	MT-06	-	0.46 ± 0.09	0.78 ± 0.15	0.56 ± 0.03
	MT-07	-	0.74 ± 0.05	0.52 ± 0.12	0.68 ± 0.20
Pb	MT-T0	5.47 ± 0.70	-	-	-
	MT-01	3.14 ± 0.76	-	-	-
	MT-02	2.31 ± 0.39	-	-	-
	MT-03	4.97 ± 1.44	-	-	-
	MT-04	4.27 ± 0.86	-	-	-
	MT-05	-	4.69 ± 0.7	3.55 ± 0.32	1,41 ± 0,11
	MT-06	-	2.69 ± 0.4	2.75 ± 0.38	3.20 ± 0.29
	MT-07	-	1.95 ± 0.50	1.74 ± 0.23	1.30 ± 0.44
Zn	MT-T0	329 ± 60.05	-	-	-
	MT-01	370.53 ± 44.30	-	-	-
	MT-02	273.26 ± 47.09	-	-	-
	MT-03	294.76 ± 33.85	-	-	-
	MT-04	192.41 ± 30.87	-	-	-
	MT-05	-	376.05 ± 15.05	241.63 ± 17.10	184.42 ± 17.99
	MT-06	-	192.60 ± 18.70	168.83 ± 23.02	216.16 ± 32.58
	MT-07	-	113.32 ± 7.35	103.26 ± 7.51	106.47 ± 17.20

NOTE : Les stations utilisées pour la comparaison avant et après l'abattage sont colorées en vert et jaune, respectivement.

La figure 3 montre l'évolution de la concentration en cadmium (mg/kg pc) aux stations MT-04 (campagne d'avril 2019) et MT-06 (campagnes 2020), par rapport à la concentration mesurée dans l'échantillon MT-T0 prélevé en avril 2019.

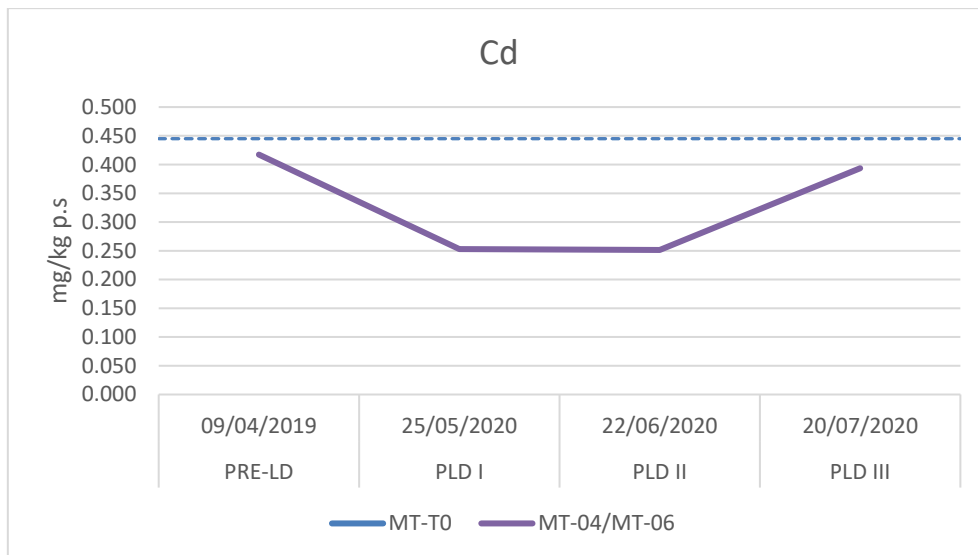


Figure 3 - Tendence de la concentration de cadmium (mg/kg de poids sec) dans les moules du port de La Spezia

Comme on peut le voir sur le graphique et la figure 4, la présence de cadmium dans les moules diminue nettement lors de la campagne de mai 2020 par rapport à ce qui a été mesuré dans les moules MT-04 en avril 2019. Une nouvelle augmentation est enregistrée lors de la troisième campagne 2020 après la reprise du trafic maritime. Il est montré que les concentrations mesurées sont toujours inférieures à celles mesurées dans l'échantillon MT-T0.

En comparant les trois stations de surveillance de 2020 entre elles, une situation différente est observée pour les moules échantillonnées à MT-05, où la diminution de la concentration de cadmium a été moins significative qu'à MT-06 et où une nouvelle augmentation est soulignée dès la deuxième campagne de surveillance. Enfin, dans la station MT-07, alors que la diminution est comparable à celle des moules prélevées dans la station MT-06, l'augmentation apparaît dès la deuxième campagne et reste constante également pour la suivante.

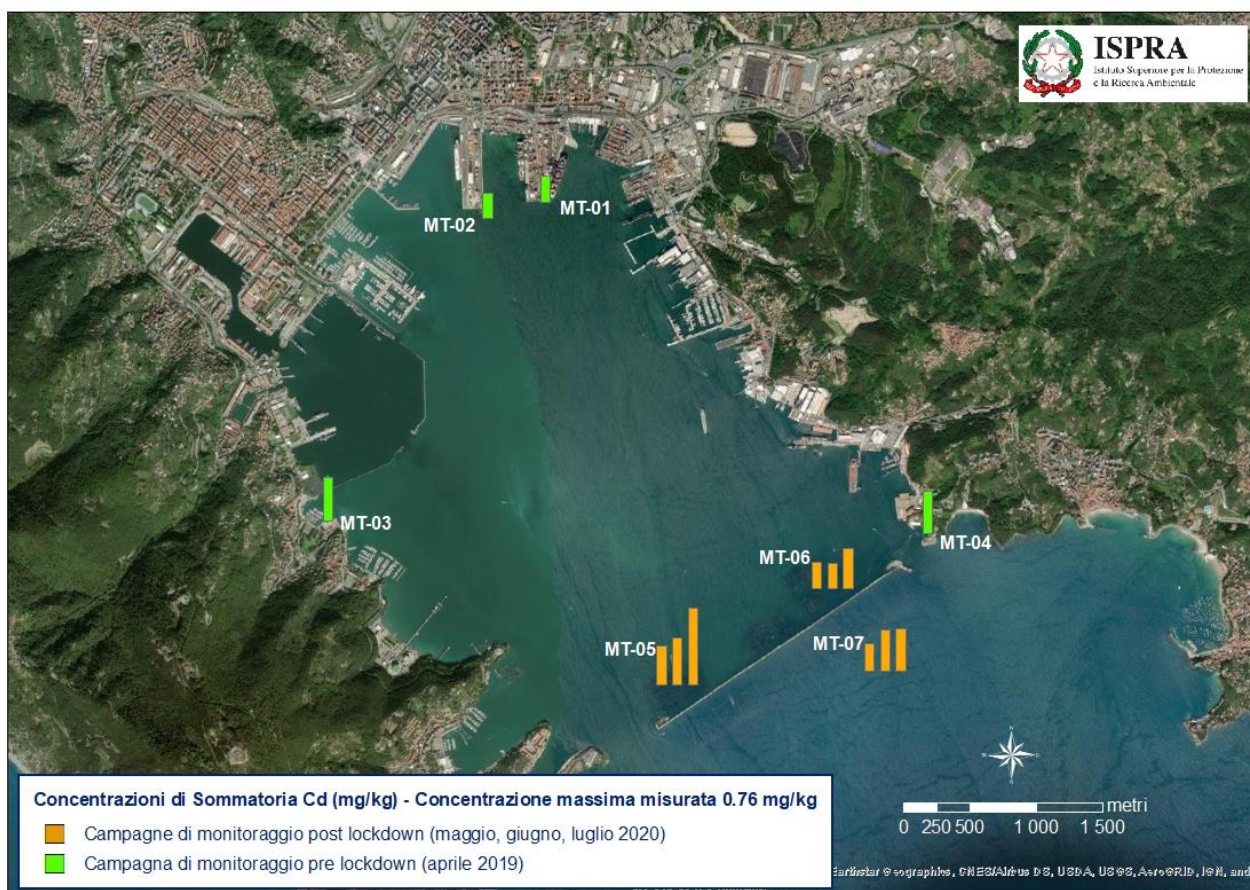


Figure 4 - Évolution des concentrations en cadmium lors des campagnes de surveillance de 2020 et de la campagne de référence d'avril 2019.

Les concentrations en chrome (Figure 5 et Figure 6) dans les moules échantillonnées lors de la campagne de mai 2020 ont également diminué de plus de la moitié de la valeur mesurée dans la MT-04 en avril 2019. Contrairement à ce qui a été observé pour le cadmium, on ne constate aucune augmentation des concentrations lors des deux campagnes de surveillance suivantes. Cependant, les concentrations mesurées sont inférieures à celles mesurées dans l'échantillon MT-T0.

La réduction constante de la concentration de chrome dans les tissus des moules n'est pas seulement observée à la station MT-06, où les concentrations les plus faibles ont été mesurées, mais aussi aux deux autres stations surveillées.

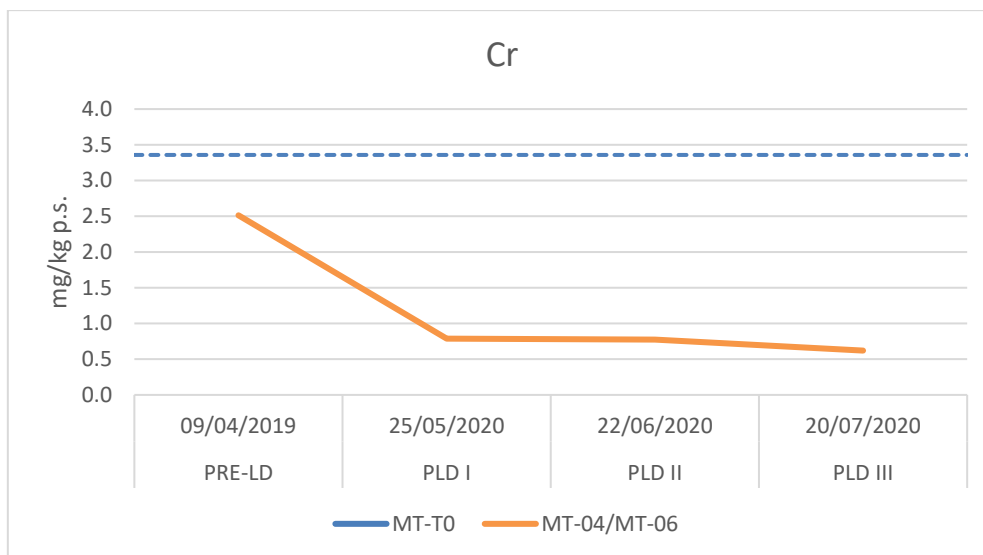


Figure 5 - Tendence de la concentration de chrome (mg/kg de poids sec) dans les moules du port de La Spezia

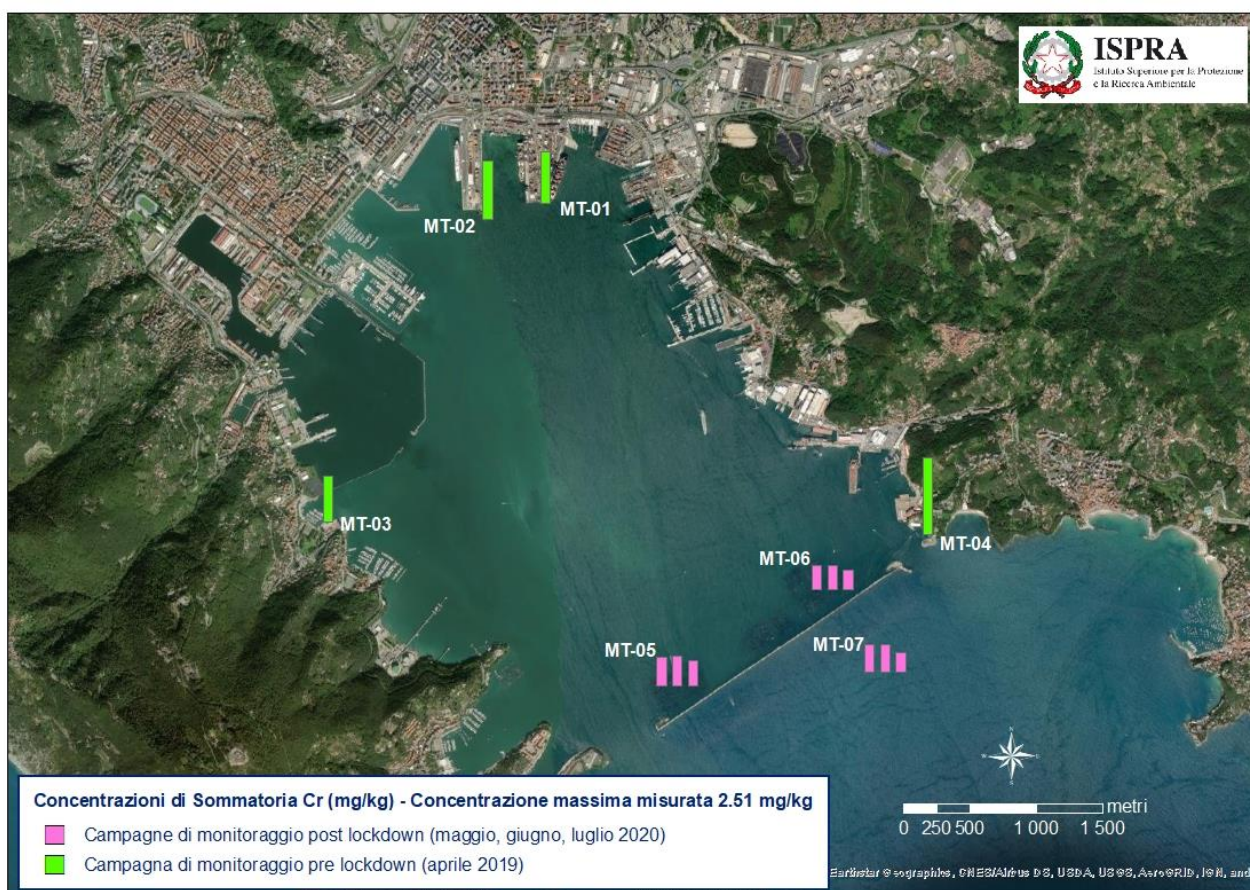


Figure 6 - Évolution des concentrations en chrome lors des campagnes de surveillance de 2020 et de la campagne de référence d'avril 2019.

La concentration de cuivre (Figure 7 et Figure 8) déterminée dans les tissus des moules ne semble être que marginalement affectée par les effets de l'enfermement. La plus faible concentration de 5,85 mg/kg a été enregistrée lors de la campagne de juin 2020

à la station MT-06. Toutes les concentrations mesurées sont toujours inférieures à celles de l'échantillon prélevé à T0.

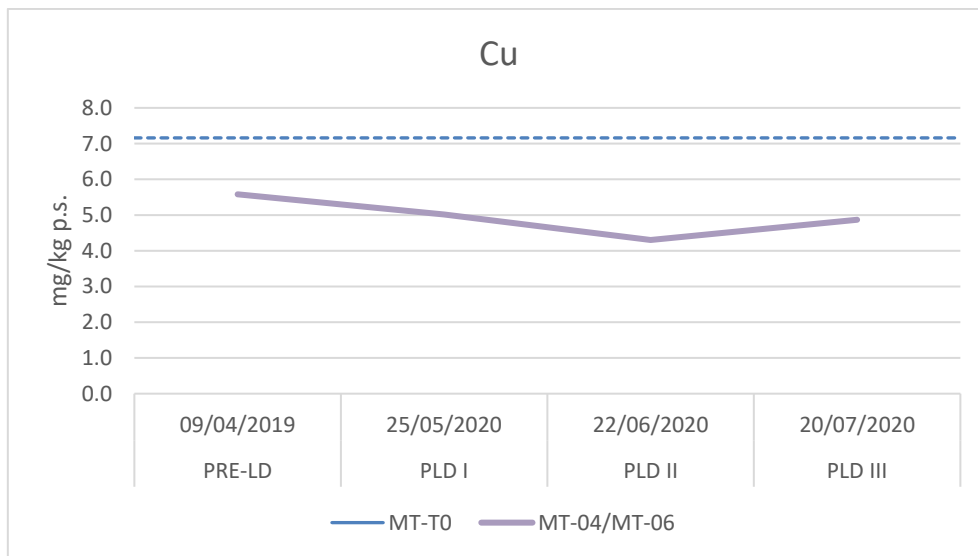


Figure 7 - Tendence de la concentration en cuivre (mg/kg de poids sec) dans les moules du port de La Spezia

En comparant les stations de surveillance réalisées en 2020, on constate que la tendance du cuivre reste quasiment constante au cours des trois campagnes de surveillance, avec des valeurs légèrement plus élevées mesurées à la station MT-05, située à proximité du canal d'accès.

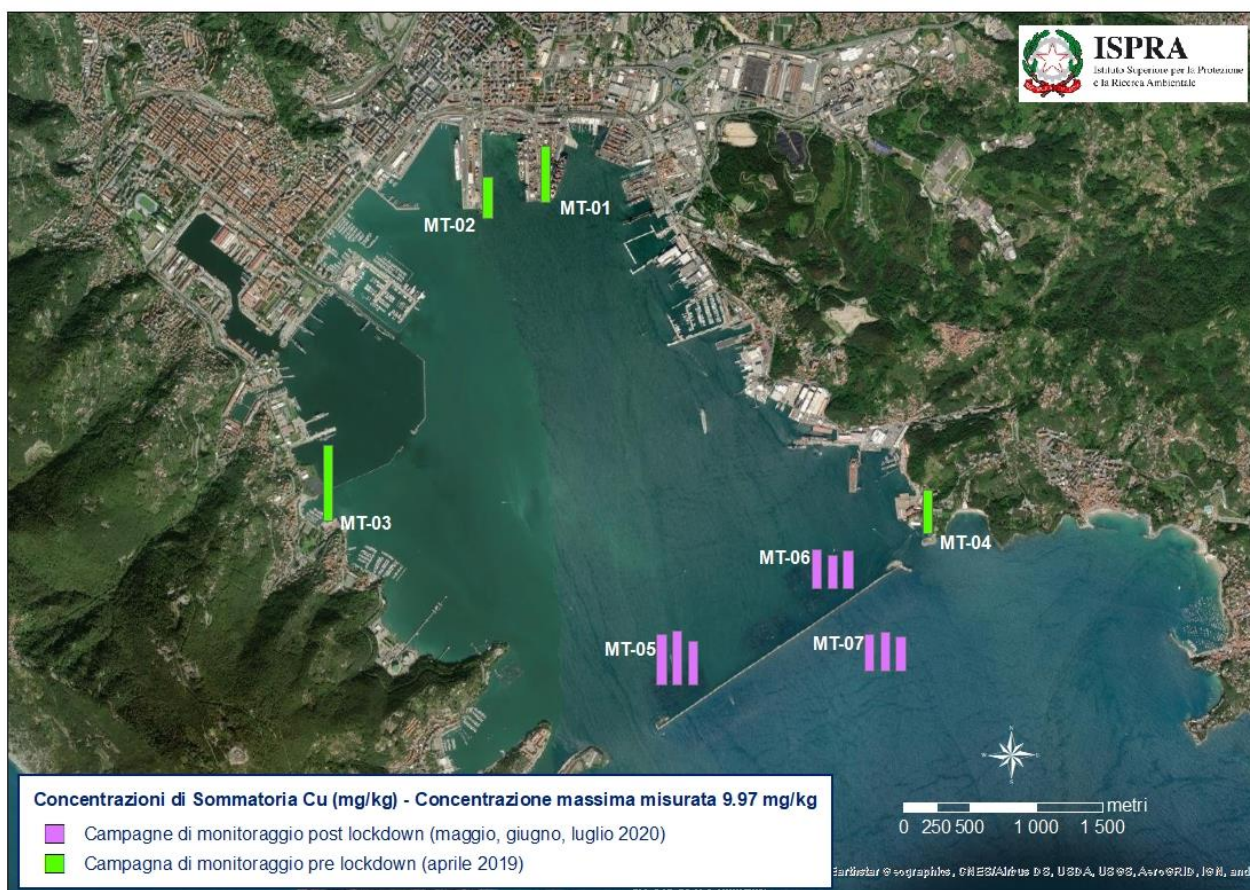


Figure 8 - Évolution des concentrations en cuivre lors des campagnes de surveillance de 2020 et de la campagne de référence d'avril 2019.

Comme le montrent les figures 9 et 10, on observe également une diminution significative des concentrations mesurées pour le mercure, qui, dans le MT-06, a presque diminué de moitié lors de la campagne de mai 2020 et a continué à diminuer lors de la campagne suivante. Une légère augmentation a été détectée lors de la campagne de juillet, similaire à ce qui a été observé pour le cuivre et le cadmium. Pour le mercure également, l'échantillon MT-T0 présente une concentration supérieure à celle mesurée en 2020.

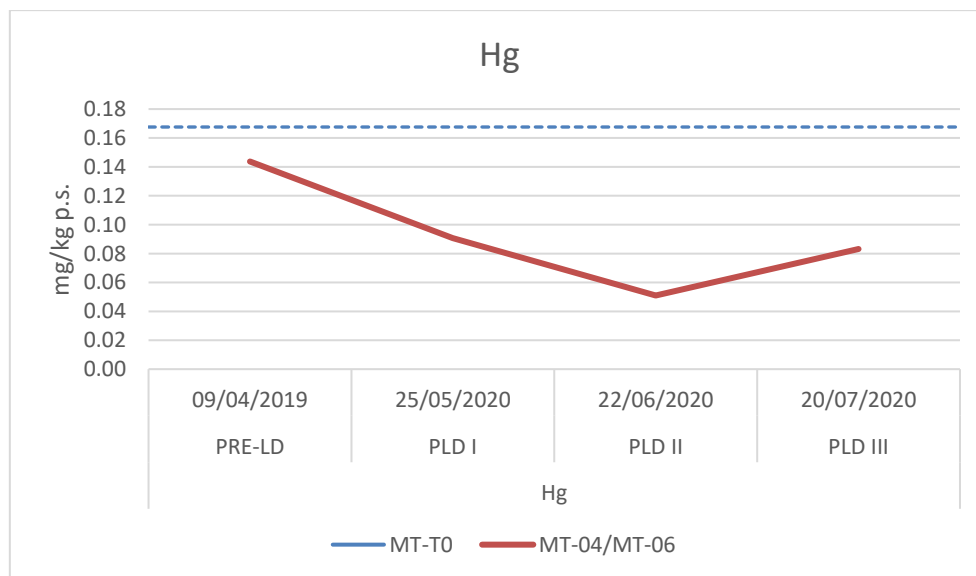


Figure 9 - Tendence de la concentration de mercure (mg/kg de poids sec) dans les moules du port de La Spezia

Les moules échantillonnées à la station MT-07 présentent un profil de concentration comparable à celui des moules échantillonnées à la station MT-06, tandis que dans les moules de la station MT-05, les concentrations diminuent progressivement, même après la reprise du trafic maritime.

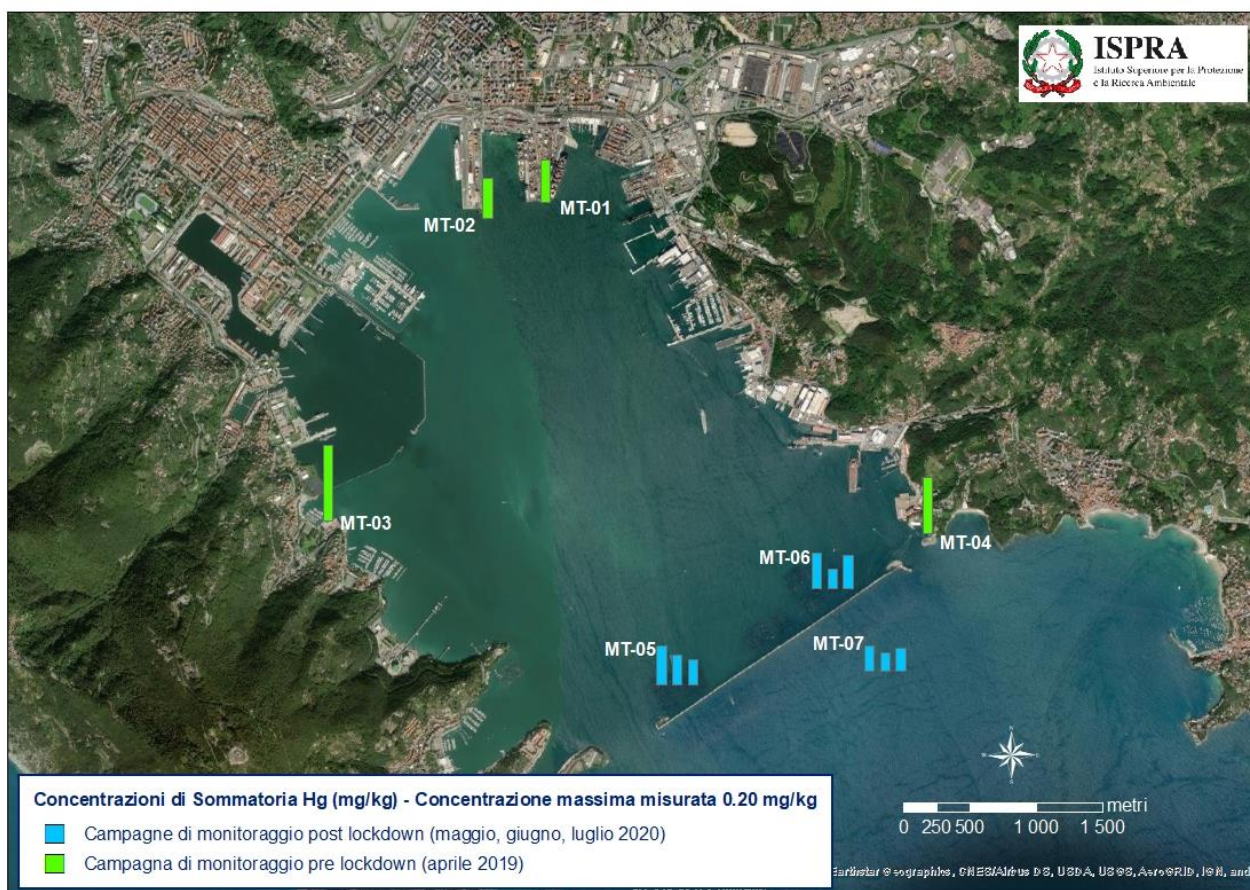


Figure 10 - Évolution des concentrations de mercure lors des campagnes de surveillance de 2020 et de la campagne de référence d'avril 2019.

Comme le montre clairement le graphique de la Figure 11 et de la Figure 12, dans les moules de la station MT-06, la concentration de nickel mesurée en mai est nettement inférieure (environ un quart) à celle mesurée à la station MT-04 en avril 2019. Bien qu'une augmentation ait été observée lors de la campagne suivante, celle-ci reste extrêmement faible. Les concentrations de MT-T0 sont toujours supérieures à ce qui a été mesuré en 2020.

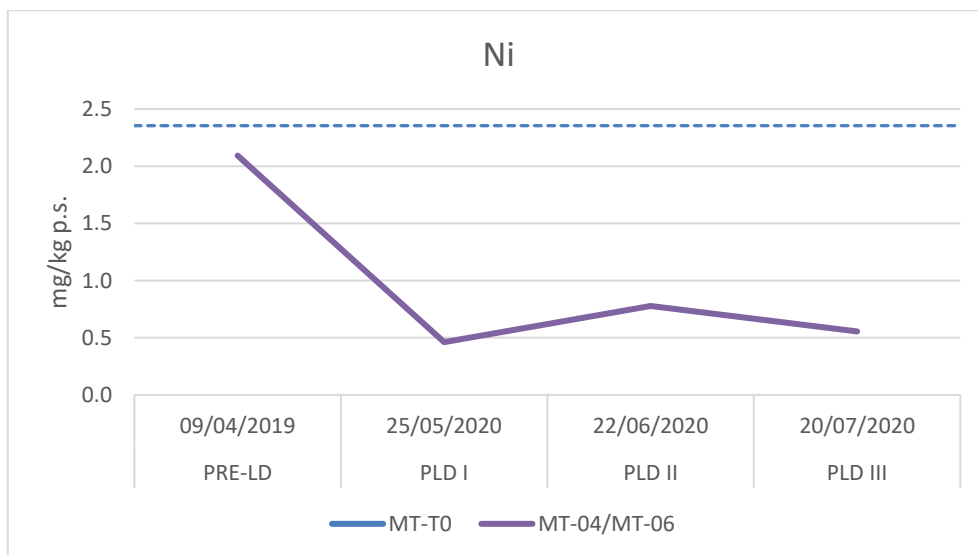


Figure 11 - Tendence de la concentration en nickel (mg/kg de poids sec) dans les moules du port de La Spezia

Les moules de la station MT-05 présentent une tendance de concentration similaire à celle représentée pour la station MT-06. En revanche, dans la station externe, la plus faible valeur de nickel a été mesurée dans la campagne intermédiaire.

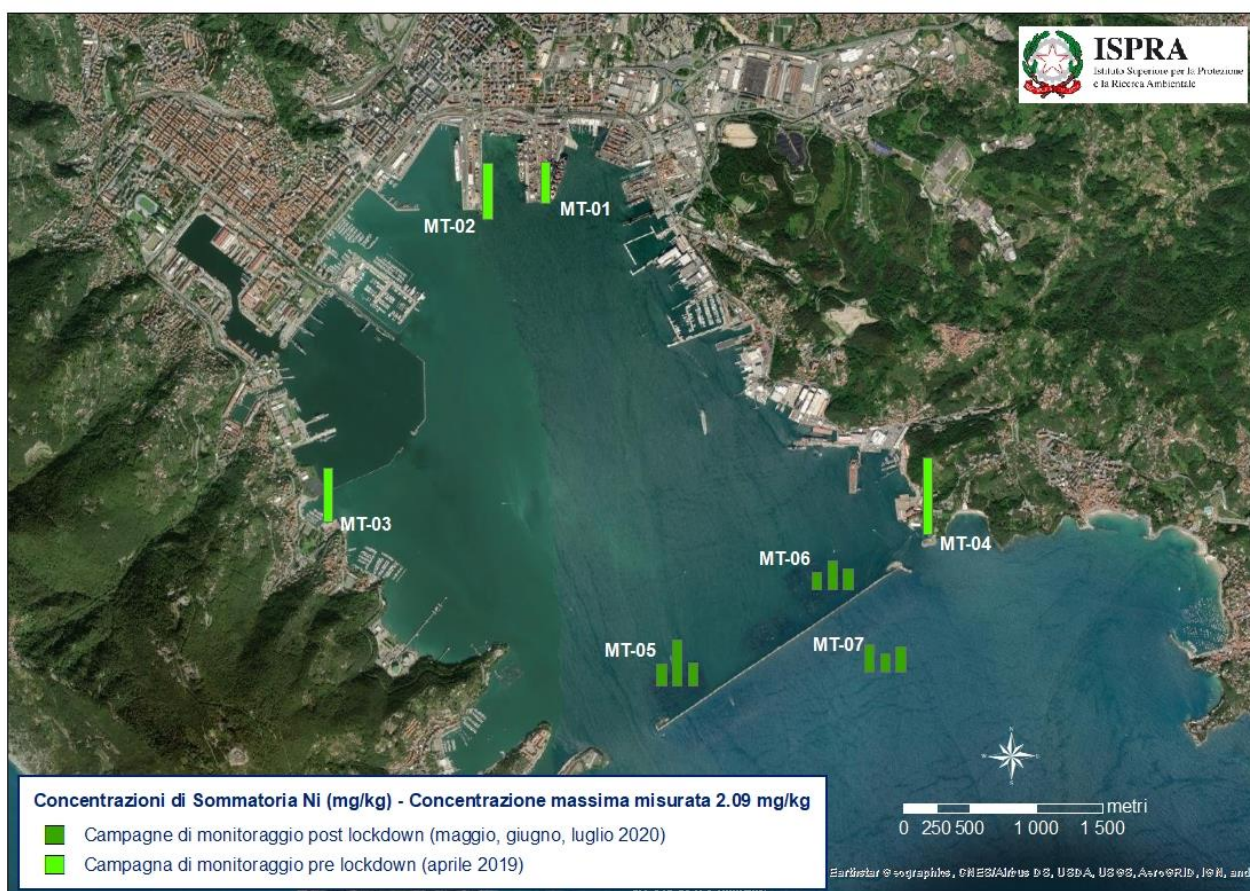


Figure 12 - Évolution des concentrations en nickel lors des campagnes de surveillance de 2020 et de la campagne de référence d'avril 2019.

Toujours pour le plomb, les concentrations mesurées en MT-06 ont manifestement diminué par rapport à 2019 (Figure 13) et sont restées à cette station presque constantes pendant les trois campagnes de 2020. La concentration MT-T0 est également plus élevée pour ce paramètre que les valeurs mesurées en 2020.

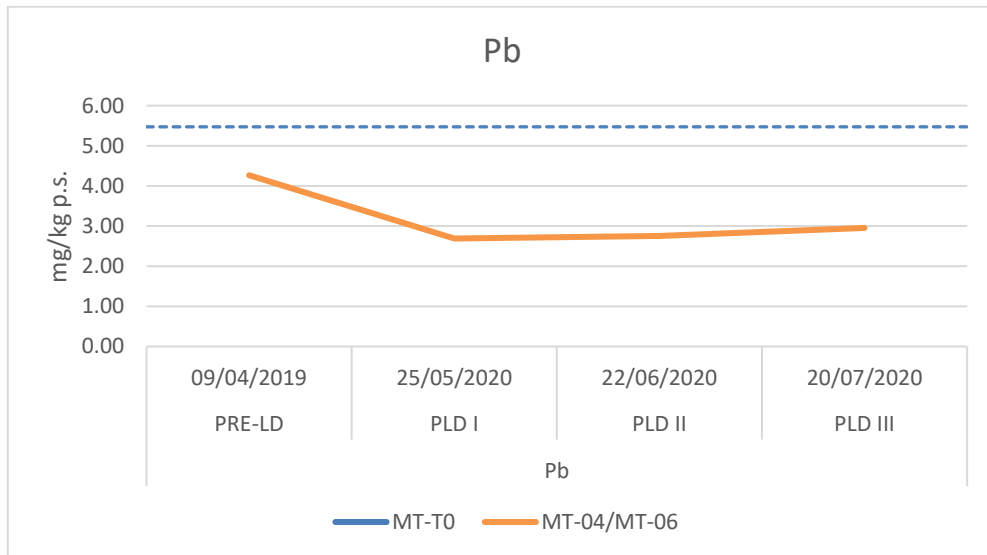


Figure 13 - Tendence de la concentration en plomb (mg/kg de poids sec) dans les moules du port de La Spezia

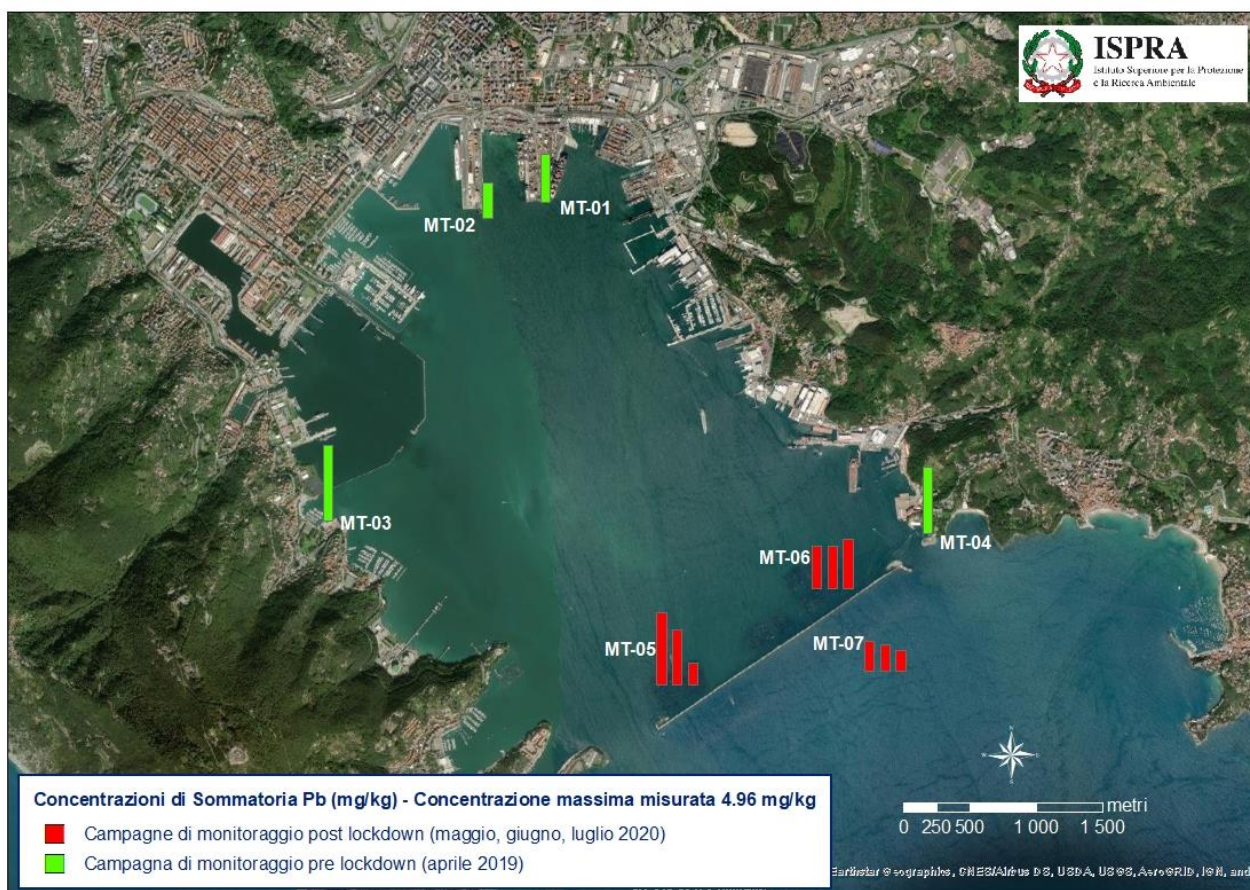


Figure 14 - Évolution de la concentration en plomb lors des campagnes de surveillance de 2020 et de la campagne de référence d'avril 2019.

En comparant les stations de surveillance de 2020 entre elles (Figure 14), une diminution progressive de la concentration est observée à la station MT-05, proche du canal d'accès, de mai à juillet 2020, tandis qu'à la station externe (MT-07), les valeurs mesurées sont les plus faibles de toutes les campagnes.

Les concentrations en zinc (Figure 15), comme observé précédemment pour le cuivre, semblent avoir varié de manière moins significative et sont toujours inférieures à la valeur de l'échantillon MT-T0.

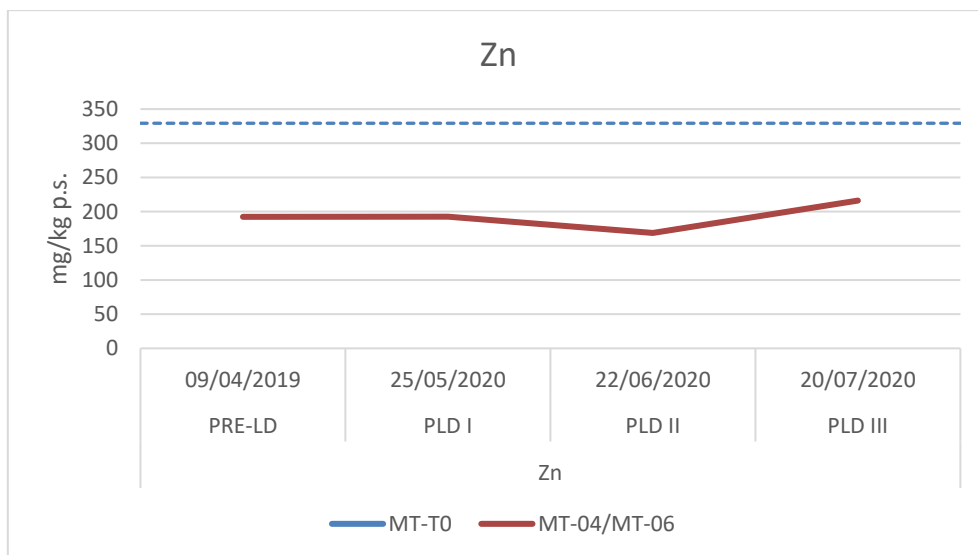


Figure 15 - Tendence de la concentration en zinc (mg/kg de poids sec) dans les moules du port de La Spezia

Si l'on examine en détail les stations de surveillance 2020 (figure 16), on constate qu'à la station MT-05, la concentration de zinc diminue au cours des trois campagnes de surveillance et qu'à la station extérieure, les concentrations de zinc sont beaucoup plus faibles que celles mesurées dans les organismes prélevés dans les installations internes du barrage.

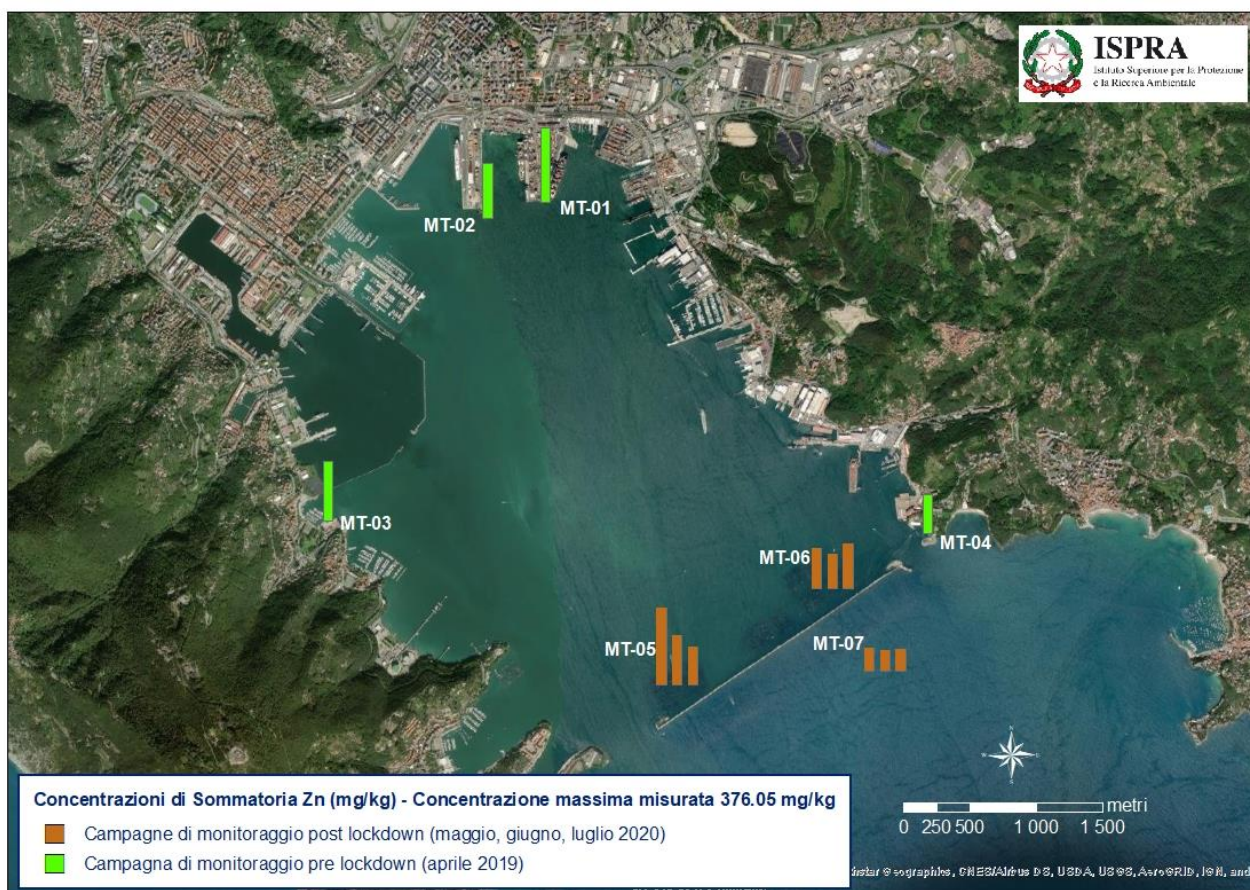


Figure 16 - Évolution des concentrations en zinc lors des campagnes de surveillance 2020 et de la campagne de référence d'avril 2019.

Le seul paramètre pour lequel on observe une légère augmentation de la concentration par rapport à la campagne d'avril 2019 est l'arsenic (Figure 17). Lors des trois campagnes 2020, les valeurs mesurées aux trois stations de surveillance étaient systématiquement supérieures à celles mesurées à la station MT-04 utilisée comme comparaison précédente (Figure 18). Cependant, une légère diminution est observée au cours des trois campagnes, la plus évidente dans l'échantillon prélevé à MT-05 en juillet 2020.

Ces légères variations pourraient être dues au cycle biologique de la moule, l'arsenic étant plus présent avec ses formes organiques dans le tissu gonadique.

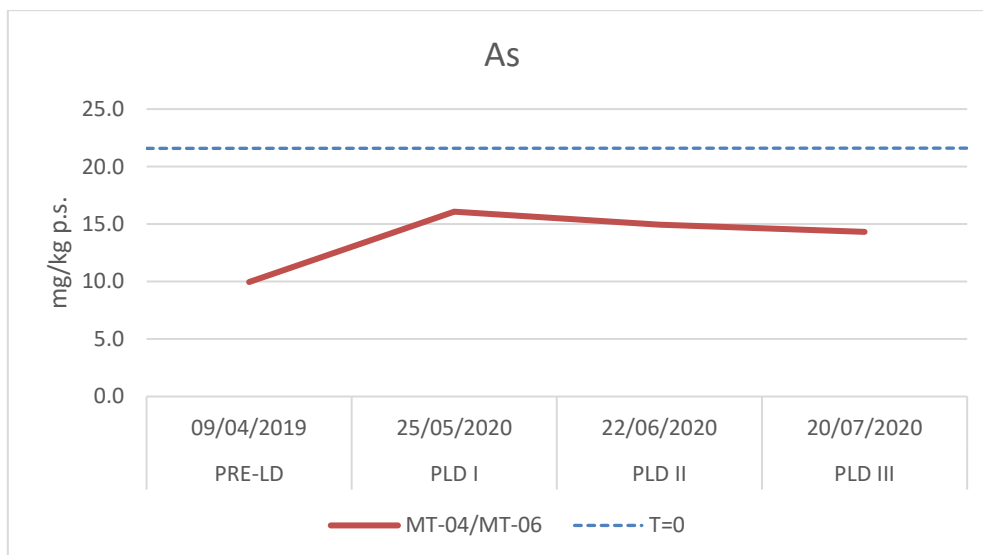


Figure 17 - Tendence de la concentration d'arsenic (mg/kg de poids sec) dans les moules du port de La Spezia

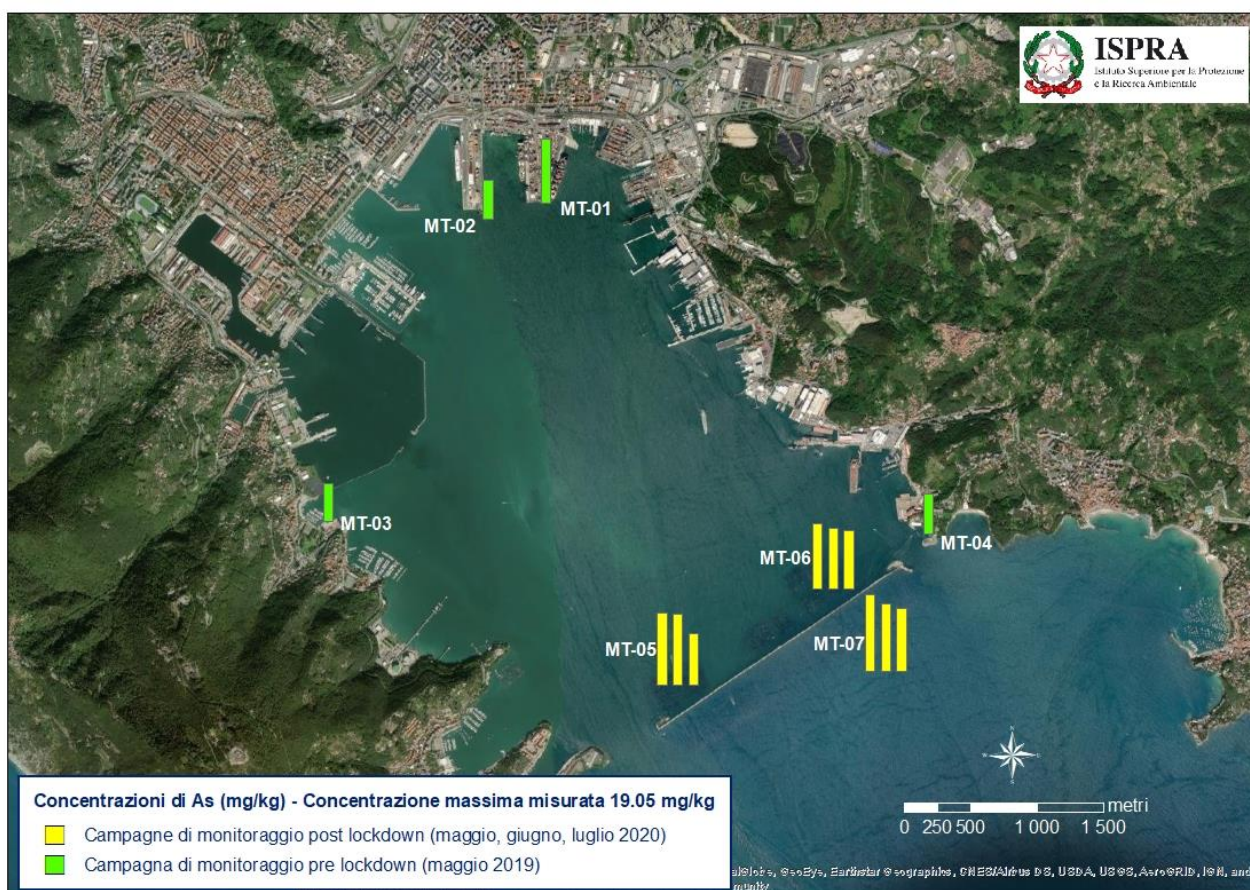


Figure 18 - Évolution des concentrations en arsenic lors des campagnes de surveillance de 2020 et de la campagne de référence d'avril 2019.

4.1.3 Bioaccumulation des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Le tableau 7 présente les concentrations d'hydrocarbures aromatiques polycycliques mesurées sur tous les échantillons prélevés dans le port de La Spezia (avant et après les campagnes de confinement), y compris l'échantillon de moules analysé au temps zéro pour la campagne de confinement préalable, réalisée en avril 2019.

Tableau 7 - Concentrations de HAP ($\mu\text{g/Kg}$ poids sec) déterminées dans les moules échantillonnées dans le port de La Spezia.

Paramètre	Station	Avant Lockdown (avril 2019)	Après Lockdown		
			I campagne 25/05/2020	II campagne 22/06/2020	III campagne 20/07/2020
Acénaphène	MT-T0	0.40	-	-	-
	MT-01	0.30	-	-	-
	MT-02	0.30	-	-	-
	MT-03	0.20	-	-	-
	MT-04	0.30	-	-	-
	MT-05	-	1.3	0.2	0.2
	MT-06	-	1.2	<0.2	<0.2
	MT-07	-	1.7	<0.2	<0.2
Acénaphthylène	MT-T0	<0.2	-	-	-
	MT-01	<0.2	-	-	-
	MT-02	<0.2	-	-	-
	MT-03	<0.2	-	-	-
	MT-04	<0.2	-	-	-
	MT-05	-	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-06	-	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-07	-	<0.2	<0.2	<0.2
Anthracène	MT-T0	0.7	-	-	-
	MT-01	0.5	-	-	-
	MT-02	1.5	-	-	-
	MT-03	0.30	-	-	-
	MT-04	0.50	-	-	-
	MT-05	-	0.2	0.5	<0.2
	MT-06	-	0.2	0.4	<0.2
	MT-07	-	0.2	<0.2	<0.2
Benzo (a) anthracène	MT-T0	6.40	-	-	-
	MT-01	7.40	-	-	-
	MT-02	18.40	-	-	-
	MT-03	0.90	-	-	-
	MT-04	5.70	-	-	-
	MT-05	-	<0.2	0.3	0.2
	MT-06	-	<0.2	0.4	<0.2
	MT-07	-	<0.2	<0.2	0.2
Benzo (a) pyrène	MT-T0	1.80	-	-	-

Paramètre	Station	Avant Lockdown (avril 2019)	Après Lockdown		
			I campagne 25/05/2020	II campagne 22/06/2020	III campagne 20/07/2020
	MT-01	3.40	-	-	-
	MT-02	13.10	-	-	-
	MT-03	0.80	-	-	-
	MT-04	3.70	-	-	-
	MT-05	-	0.2	0.2	<0.2
	MT-06	-	0.2	0.2	<0.2
	MT-07	-	0.2	<0.2	<0.2
Benzo (b) fluoranthène	MT-T0	9.10	-	-	-
	MT-01	5.80	-	-	-
	MT-02	18.20	-	-	-
	MT-03	1.00	-	-	-
	MT-04	6.40	-	-	-
	MT-05	-	0.4	1.4	0.7
	MT-06	-	0.4	0.8	0.6
	MT-07	-	0.3	0.6	0.4
Benzo (g, h, i) pérylène	MT-T0	3.90	-	-	-
	MT-01	1.80	-	-	-
	MT-02	5.60	-	-	-
	MT-03	1.00	-	-	-
	MT-04	3.30	-	-	-
	MT-05	-	0.5	1.5	0.8
	MT-06	-	0.4	0.9	0.5
	MT-07	-	0.2	0.4	0.4
Benzo (k) fluoranthène	MT-T0	6.60	-	-	-
	MT-01	3.50	-	-	-
	MT-02	9.60	-	-	-
	MT-03	0.70	-	-	-
	MT-04	3.80	-	-	-
	MT-05	-	0.3	0.6	0.4
	MT-06	-	0.2	0.5	0.3
	MT-07	-	0.2	0.3	0.3
Chrysène	MT-T0	29.80	-	-	-
	MT-01	9.80	-	-	-
	MT-02	28.80	-	-	-
	MT-03	2.30	-	-	-
	MT-04	8.50	-	-	-
	MT-05	-	0.6	2.9	1.6
	MT-06	-	0.7	1.9	1.3
	MT-07	-	0.4	1.1	0.7
Dibenzo (a, h) anthracène	MT-T0	<0.20	-	-	-
	MT-01	<0.20	-	-	-
	MT-02	<0.20	-	-	-
	MT-03	<0.2	-	-	-
	MT-04	<0.2	-	-	-
	MT-05	-	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-06	-	<0.2	0.2	<0.2

Paramètre	Station	Avant Lockdown (avril 2019)	Après Lockdown		
			I campagne 25/05/2020	II campagne 22/06/2020	III campagne 20/07/2020
	MT-07	-	<0.2	<0.2	<0.2
Phénanthrène	MT-T0	6.20	-	-	-
	MT-01	3.10	-	-	-
	MT-02	8.30	-	-	-
	MT-03	2.20	-	-	-
	MT-04	3.80	-	-	-
	MT-05	-	4.6	6.6	5.3
	MT-06	-	4.9	4.8	3.2
	MT-07	-	4.7	3.6	2.1
Fluorantène	MT-T0	44.10	-	-	-
	MT-01	14.60	-	-	-
	MT-02	26.50	-	-	-
	MT-03	4.30	-	-	-
	MT-04	12.90	-	-	-
	MT-05	-	1.1	4.0	2.0
	MT-06	-	1.7	3.0	1.7
	MT-07	-	1.3	1.7	1.0
Fluorène	MT-T0	<0.20	-	-	-
	MT-01	0.20	-	-	-
	MT-02	1.00	-	-	-
	MT-03	<0.2	-	-	-
	MT-04	0.40	-	-	-
	MT-05	-	1.3	1.6	1.8
	MT-06	-	1.3	1.0	1.2
	MT-07	-	1.3	1.2	0.9
Indéno (1,2,3, c, d) pyrène	MT-T0	3.50	-	-	-
	MT-01	2.80	-	-	-
	MT-02	3.30	-	-	-
	MT-03	1.60	-	-	-
	MT-04	6.60	-	-	-
	MT-05	-	0.5	1.4	0.7
	MT-06	-	0.5	1.0	0.4
	MT-07	-	0.5	1.7	0.6
Naphtaline	MT-T0	9.50	-	-	-
	MT-01	6.30	-	-	-
	MT-02	7.10	-	-	-
	MT-03	6.00	-	-	-
	MT-04	6.10	-	-	-
	MT-05	-	19.5	5.1	8.7
	MT-06	-	23.6	<0.2	6.9
	MT-07	-	23.1	5.9	9.1
Pyrène	MT-T0	11.70	-	-	-
	MT-01	11.90	-	-	-
	MT-02	31.60	-	-	-
	MT-03	2.30	-	-	-
	MT-04	9.90	-	-	-

Paramètre	Station	Avant Lockdown (avril 2019)	Après Lockdown		
			I campagne 25/05/2020	II campagne 22/06/2020	III campagne 20/07/2020
	MT-05	-	1.0	5.2	1.10
	MT-06	-	1.5	4.1	1.20
	MT-07	-	0.4	1.0	0.30
Somme de HAP	MT-T0	133.70	-	-	-
	MT-01	71.40	-	-	-
	MT-02	173.30	-	-	-
	MT-03	23.60	-	-	-
	MT-04	71.90	-	-	-
	MT-05	-	31.3	31.7	23.7
	MT-06	-	36.8	19.4	17.2
	MT-07	-	34.5	17.5	15.8

NOTE : Les stations utilisées pour la comparaison avant et après l'abattage sont colorées en vert et jaune, respectivement.

La figure 19 montre la tendance de la concentration de la somme des HAP, mesurée aux stations MT-04 (avant le confinement) et MT-06 (après le confinement). La valeur de la concentration mesurée dans l'échantillon MT-T0 est également indiquée.

La somme des HAP subit une diminution constante dès la campagne de mai 2020 et se poursuit également lors de la campagne suivante. La diminution de la concentration des HAP dans les tissus des moules ne concerne pas seulement la station de référence MT-06 mais aussi les deux autres stations de surveillance, ce qui démontre l'impact du trafic naval sur l'ensemble de la zone (Figure 20). En particulier, il est montré que l'absence de trafic maritime a conduit à une concentration comparable de la somme des HAP entre l'intérieur et l'extérieur de la Rada. La concentration de MT-T0 est plus de deux fois supérieure à celle mesurée en 2020 dans toutes les stations.

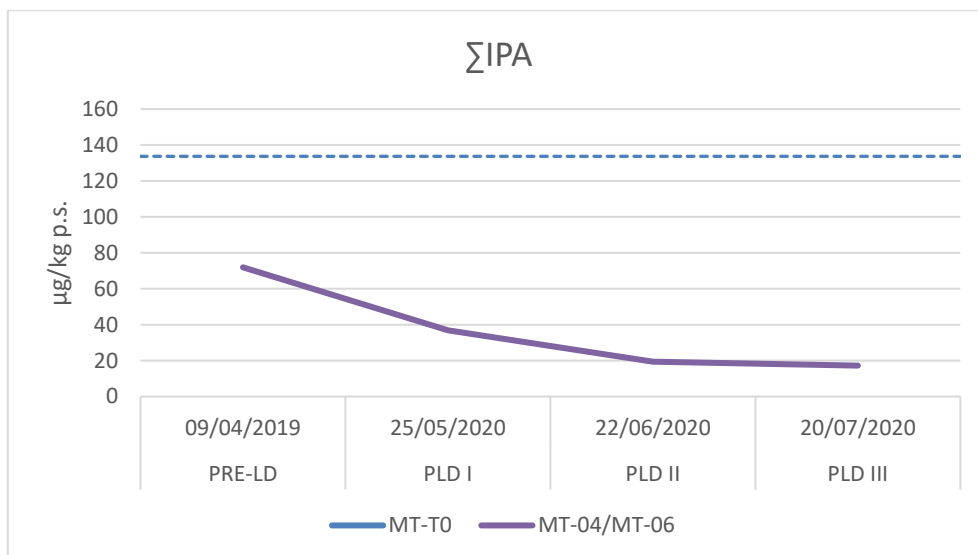


Figure 19 - Tendence des concentrations de Σ IPA ($\mu\text{g/Kg}$ sur p.s.) dans les moules du port de La Spezia



Figure 20 - Évolution des concentrations en Σ IPA ($\mu\text{g/Kg}$ sur p.s.) lors des campagnes de surveillance de 2020 et lors de la campagne de référence d'avril 2019.

De la même manière que ce qui a été observé pour la somme des HAP, la concentration de benzo(a)pyrène a également subi une réduction cohérente dès la campagne de mai 2020 et est restée faible jusqu'à la campagne de juillet (Figure 21). De plus, comme pour

les autres paramètres, les concentrations mesurées étaient toujours inférieures à celles de l'échantillon MT-T0.

Ce paramètre est important car le règlement 1881/2006/CE définit les niveaux maximums qui doivent être respectés pour la consommation humaine. Les concentrations en benzo(a)pyrène de toutes les campagnes considérées sont inférieures à la limite imposée par la réglementation (5 ppb sur pêcheur frais), à l'exception de la valeur enregistrée à la station MT-02 en avril 2019 (les données du tableau sont exprimées en poids sec, mais peuvent facilement être converties en poids humide avec le pourcentage d'humidité reporté dans le tableau 5).

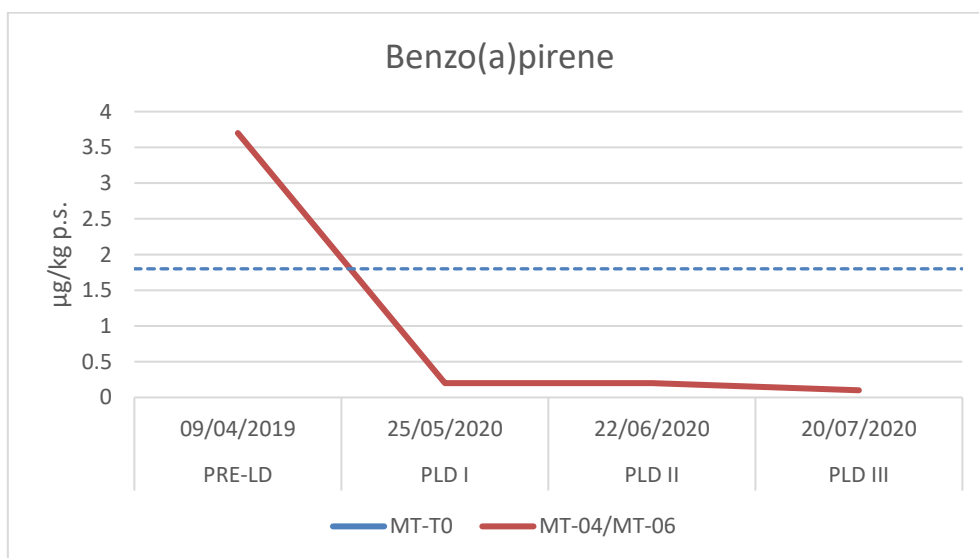


Figure 21 - Tendence des concentrations de benzo(a)pyrène (µg/Kg sur la base du poids sec) dans les moules du port de La Spezia

4.1.4 Bioaccumulation des PCB

Le tableau 8 présente les concentrations de polychlorobiphényles mesurées sur tous les échantillons prélevés dans le port de La Spezia (avant et après les campagnes de confinement), y compris l'échantillon de moules analysé au temps zéro pour la campagne de confinement préalable menée en avril 2019.

Tableau 8 - Concentrations de PCB (ng/kg sur p.s.) déterminées dans les moules échantillonnées à La Spezia

Paramètre	Station	Avant Lockdown (avril 2019)	Après Lockdown		
			I campagne 25/05/2020	II campagne 22/06/2020	III campagne 20/07/2020
PCB 101	MT-T0	1533	-	-	-
	MT-01	3404	-	-	-
	MT-02	2426	-	-	-
	MT-03	1997	-	-	-
	MT-04	6194	-	-	-
	MT-05	-	3416	3737	4236
	MT-06	-	3736	5500	4681
	MT-07	-	1858	2092	1894
PCB 118	MT-T0	1103	-	-	-
	MT-01	1916	-	-	-
	MT-02	1363	-	-	-
	MT-03	1348	-	-	-
	MT-04	5251	-	-	-
	MT-05	-	2320	2566	2721
	MT-06	-	2330	3552	3159
	MT-07	-	1190	1305	1308
PCB 126	MT-T0	5.13	-	-	-
	MT-01	9.68	-	-	-
	MT-02	8.17	-	-	-
	MT-03	5.91	-	-	-
	MT-04	19.80	-	-	-
	MT-05	-	15.1	17.2	34.3
	MT-06	-	21.4	17.5	26.3
	MT-07	-	11.8	13.5	17.0
PCB 138	MT-T0	2099	-	-	-
	MT-01	3402	-	-	-
	MT-02	2396	-	-	-
	MT-03	2835	-	-	-
	MT-04	8686	-	-	-
	MT-05		3876	4337	3876
	MT-06		3771	5408	5030
	MT-07		2140	2371	2146
PCB 153	MT-T0	4623	-	-	-
	MT-01	6659	-	-	-
	MT-02	4530	-	-	-
	MT-03	6012	-	-	-

Paramètre	Station	Avant Lockdown (avril 2019)	Après Lockdown		
			I campagne 25/05/2020	II campagne 22/06/2020	III campagne 20/07/2020
	MT-04	17510	-	-	-
	MT-05	-	8574	9876	8987
	MT-06	-	8632	13489	11889
	MT-07	-	4636	4356	5023
PCB 156	MT-T0	108	-	-	-
	MT-01	173	-	-	-
	MT-02	147	-	-	-
	MT-03	136	-	-	-
	MT-04	477	-	-	-
	MT-05	-	199	228	182
	MT-06	-	205	292	237
	MT-07	-	128	129	130
PCB 169	MT-T0	<0.228	-	-	-
	MT-01	<1.38	-	-	-
	MT-02	<1.29	-	-	-
	MT-03	<1.76	-	-	-
	MT-04	<1.95	-	-	-
	MT-05	-	<0.962	2.81	3.37
	MT-06	-	<0.821	<1.28	3.34
	MT-07	-	<0.803	1.76	2.26
PCB 180	MT-T0	433	-	-	-
	MT-01	667	-	-	-
	MT-02	441	-	-	-
	MT-03	415	-	-	-
	MT-04	2027	-	-	-
	MT-05	-	562	640	445
	MT-06	-	593	810	494
	MT-07	-	298	376	286
PCB 28	MT-T0	289	-	-	-
	MT-01	685	-	-	-
	MT-02	1148	-	-	-
	MT-03	187	-	-	-
	MT-04	477	-	-	-
	MT-05	-	252	301	406
	MT-06	-	327	365	297
	MT-07	-	192	236	283
PCB 52	MT-T0	844	-	-	-
	MT-01	2300	-	-	-
	MT-02	2661	-	-	-
	MT-03	1009	-	-	-
	MT-04	2629	-	-	-
	MT-05	-	1884	2150	2320
	MT-06	-	2235	3258	2327
	MT-07	-	914	1200	1933
PCB 77	MT-T0	33.90	-	-	-
	MT-01	77.20	-	-	-

Paramètre	Station	Avant Lockdown (avril 2019)	Après Lockdown		
			I campagne 25/05/2020	II campagne 22/06/2020	III campagne 20/07/2020
	MT-02	94.90	-	-	-
	MT-03	34.60	-	-	-
	MT-04	98.90	-	-	-
	MT-05	-	58.7	68.4	155
	MT-06	-	80.2	69.5	110
	MT-07	-	32.9	44.8	61.2
PCB 81	MT-T0	<0.270	-	-	-
	MT-01	<1.40	-	-	-
	MT-02	<1.80	-	-	-
	MT-03	<1.45	-	-	-
	MT-04	<1.90	-	-	-
	MT-05	-	<0.870	<0.782	<0.915
	MT-06	-	<0.833	<1.10	<0.797
	MT-07	-	<0.750	<0.791	<0.536
Somme de PCB	MT-T0	11072	-	-	-
	MT-01	19295	-	-	-
	MT-02	15218	-	-	-
	MT-03	13984	-	-	-
	MT-04	43374	-	-	-
	MT-05	-	21842	24682	24093
	MT-06	-	22578	33775	29116
	MT-07	-	11798	12579	13533

REMARQUE : Les stations utilisées pour les comparaisons avant et après l'abattage sont colorées en vert et en rouge, respectivement.

Comme représenté dans la Figure 22, la tendance des concentrations de PCB, montre une diminution drastique de la concentration dans les organismes échantillonnés en mai 2020 et une augmentation ultérieure. Contrairement à ce qui a été observé pour tous les autres paramètres, dans le cas des PCB, les concentrations dans l'échantillon MT-T0 sont toujours inférieures à celles mesurées dans les organismes échantillonnés tant en 2020 que lors de la campagne d'avril 2019 (même campagne que l'échantillon T0).

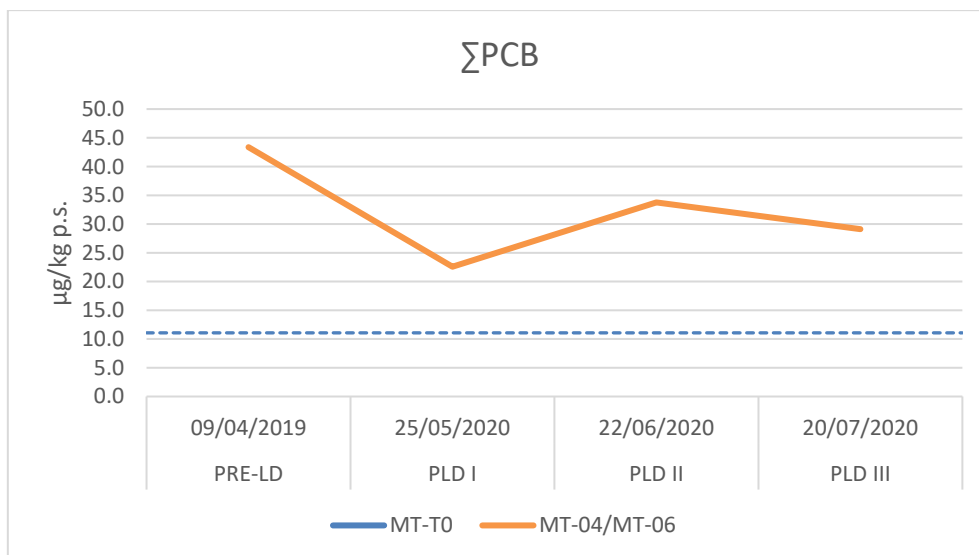


Figure 22 - Tendence de la concentration de PCB Σ (ng/kg sur p.s.) dans les moules du port de La Spezia.

Sur l'image de la figure 23, on peut voir une nette différence entre les organismes prélevés à l'intérieur du brise-lames, pour lesquels les valeurs sont plus élevées, et les organismes de la zone extérieure, dans les tissus desquels on a trouvé des valeurs beaucoup plus faibles.

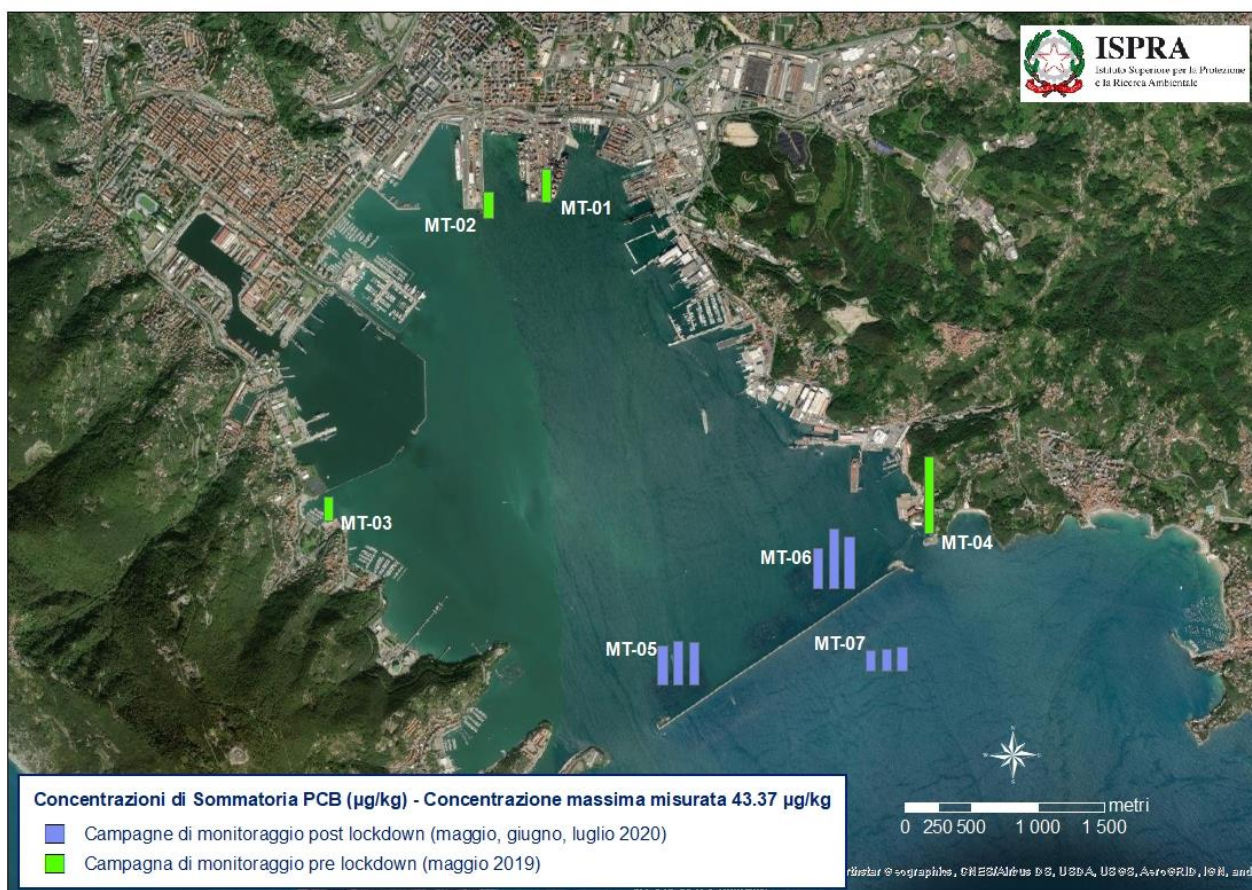


Figure 23 - Tendence des concentrations de PCB ($\mu\text{g/Kg}$ sur p.s.) dans les moules du port de La Spezia

4.1.5 Bioaccumulation des pesticides organochlorés

Les concentrations de pesticides mesurées dans les tissus des moules prélevées dans toutes les stations du port de La Spezia au cours des 4 campagnes de référence ont toujours été inférieures à la limite de quantification de la méthode, c'est-à-dire 0,01 mg/Kg.

4.1.6 Bioaccumulation du TBT

De même que pour les déterminations effectuées pour les pesticides, la concentration en tributylétain était également inférieure à la limite de quantification de la méthode, soit 5 µg/Kg, dans tous les échantillons prélevés lors des 4 campagnes de référence.

4.2 Olbia

Les paragraphes suivants présentent les résultats des analyses effectuées sur le site d'Olbia. Il convient de noter qu'afin de comparer les résultats des campagnes menées après le verrouillage, une campagne précédente, menée à titre indicatif au cours de la même saison (juillet 2018), a été sélectionnée comme référence. Les stations réalisées lors des trois campagnes de post-fermeture ont été positionnées en correspondance avec les stations réalisées lors des campagnes précédentes.

4.2.1 Humidité

In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** si riportano i risultati dell'umidità determinata nei campioni di mitili prelevati nel Porto di Olbia.

Le tableau 9 montre les résultats de l'humidité déterminée dans les échantillons de moules prélevés dans le port d'Olbia.

Tableau 9 - Résultats d'humidité (g/100g sur p.s.) dans les moules - Port d'Olbia

Paramètre	Station	Avant Lockdown (avril 2019)	Après Lockdown		
			I campagne 25/05/2020	II campagne 22/06/2020	III campagne 20/07/2020
Umidità %	MT-T0	94.02	-	-	-
	MT-01	75.99	75.68	74.99	77.56
	MT-02	79.22	76.31	74.42	74.53
	MT-03	78.22	74.46	74.28	76.07

4.2.2 Bioaccumulation des métaux et des éléments traces

Le tableau 10 présente les concentrations de métaux et d'oligo-éléments mesurées sur l'ensemble des échantillons prélevés dans le port d'Olbia (campagnes avant et après fermeture), y compris l'échantillon de moules analysé au temps zéro pour la campagne avant fermeture, réalisée en juillet 2018. Tous les résultats sont inclus dans le tableau avec l'écart-type relatif.

Tableau 10 - Concentrations de métaux et d'oligo-éléments (mg/kg de poids sec) déterminées dans les moules échantillonnées à Olbia

Paramètre	Station	Avant Lockdown (avril 2019)	Après Lockdown		
			I campagne 25/05/2020	II campagne 22/06/2020	III campagne 20/07/2020
As	MT-T0	16.81±2.84	-	-	-
	MT-01	9.29±0.49	10.85±0.8	12.55±1.0	10.80±1.1
	MT-02	8.41±3.27	9.92±1.3	12.33±0.7	9.88±0.3
	MT-03	9.76±0.53	9.95±1.1	11.48±1.0	10.23±0.4
Cd	MT-T0	0.47±0.04	-	-	-
	MT-01	0.33±0.05	0.12±0.03	0.26±0.03	0.19±0.05
	MT-02	0.66±0.21	0.13±0.03	0.24±0.01	0.21±0.01
	MT-03	0.62±0.09	0.11±0.04	0.26±0.01	0.22±0.04
Cr	MT-T0	0.43±0.04	-	-	-
	MT-01	0.47±0.16	0.73±0.05	0.75±0.13	0.37±0.05
	MT-02	0.74±0.1	0.75±0.10	0.46±0.12	0.39±0.04
	MT-03	0.54±0.07	0.52±0.10	0.52±0.10	0.50±0.06
Cu	MT-T0	3.59±0.36	-	-	-
	MT-01	2.22±0.29	4.54±0.9	4.10±0.47	3.27±0.5
	MT-02	3.63±2.59	3.72±0.6	3.65±0.3	3.45±0.2
	MT-03	1.92±0.29	4.14±0.2	4.55±0.2	3.30±0.4
Hg	MT-T0	0.02±0.01	-	-	-
	MT-01	0.02±0.002	0.03±0.0	0.03±0.002	0.03±0.001
	MT-02	0.04±0.004	0.03±0.0	0.02±0.001	0.04±0.003
	MT-03	0.03±0.003	0.03±0.0	0.02±0.001	0.03±0.002
Ni	MT-T0	0.74±0.03	-	-	-
	MT-01	0.71±0.06	1.70±0.2	0.42±0.08	0.39±0.1
	MT-02	1.27±0.15	1.31±0.2	0.420±0.1	0.57±0.27
	MT-03	0.99±0.13	0.47±0.2	0.24±0.3	0.35±0.10
Pb	MT-T0	0.37±0.11	-	-	-
	MT-01	0.12±0.04	1.51±1.4	0.58±0.19	0.20±0.1
	MT-02	0.26±0.14	0.70±0.1	0.47±0.1	0.34±0.17
	MT-03	0.16±0.08	0.64±0.3	0.49±0.1	0.36±0.07
Zn	MT-T0	85.63±15.24	-	-	-
	MT-01	110.4±15.44	100±14.3	79.6±3.6	75.30±3.5
	MT-02	108.2±21.33	75.80±2.0	86.96±10.9	70.63±4.2
	MT-03	140.62±14.04	74.22±7.5	68.78±7.7	77.97±3.6

En général, la tendance des concentrations de métaux dans le port d'Olbia semble être moins affectée par les effets du lockdown que ce qui a été constaté dans le port de La Spezia. Il y a quelques paramètres qui, dès la première campagne post-enfermement, enregistrent une diminution des valeurs de concentration, tandis que d'autres subissent une augmentation, suivie dans les phases suivantes (surtout dans la troisième campagne) d'une réduction, pour atteindre des concentrations comparables

à celles d'avant l'enfermement ou même inférieures.

Vous trouverez ci-dessous les graphiques et les commentaires sur l'évolution des concentrations des différents métaux et éléments traces analysés.

La concentration d'arsenic dans toutes les campagnes de surveillance est nettement inférieure à celle déterminée dans les moules de l'échantillon T0 de la campagne de pré-fermeture (Figure 24). Le confinement semble n'avoir aucun effet sur la concentration d'arsenic, en effet, lors de la deuxième campagne post-confinement, la plus forte concentration observée sur toute la période de surveillance est enregistrée. Comme on peut le voir sur la figure 25, les trois stations de surveillance présentent le même comportement, représentatif d'une situation plutôt homogène dans tout le golfe. Les variations observées pourraient être corrélées, comme déjà observé pour La Spezia, au cycle biologique des moules, puisque dans la période printemps-été il y a une émission gonadique prévalente.

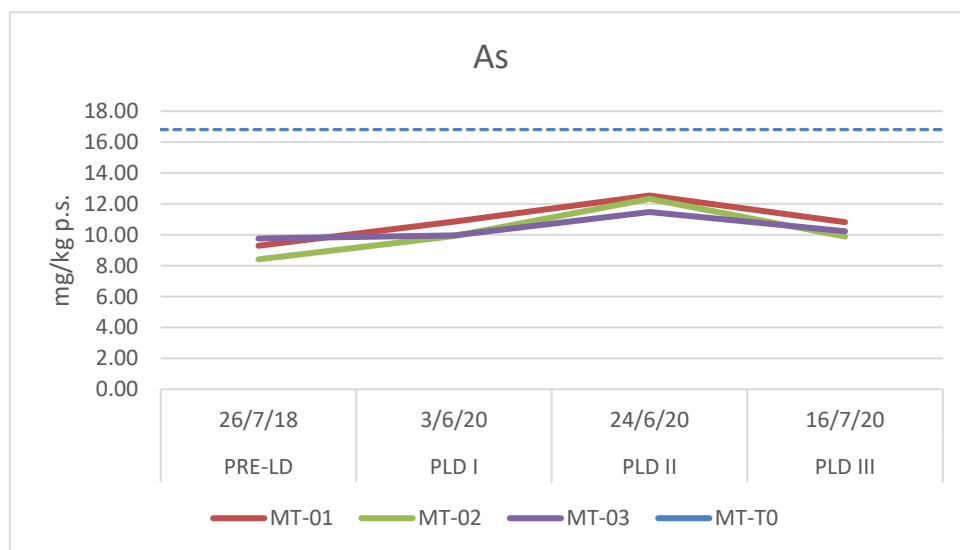


Figure 24 - Tendance de la concentration d'arsenic (mg/kg de poids sec) dans les moules du port d'Olbia

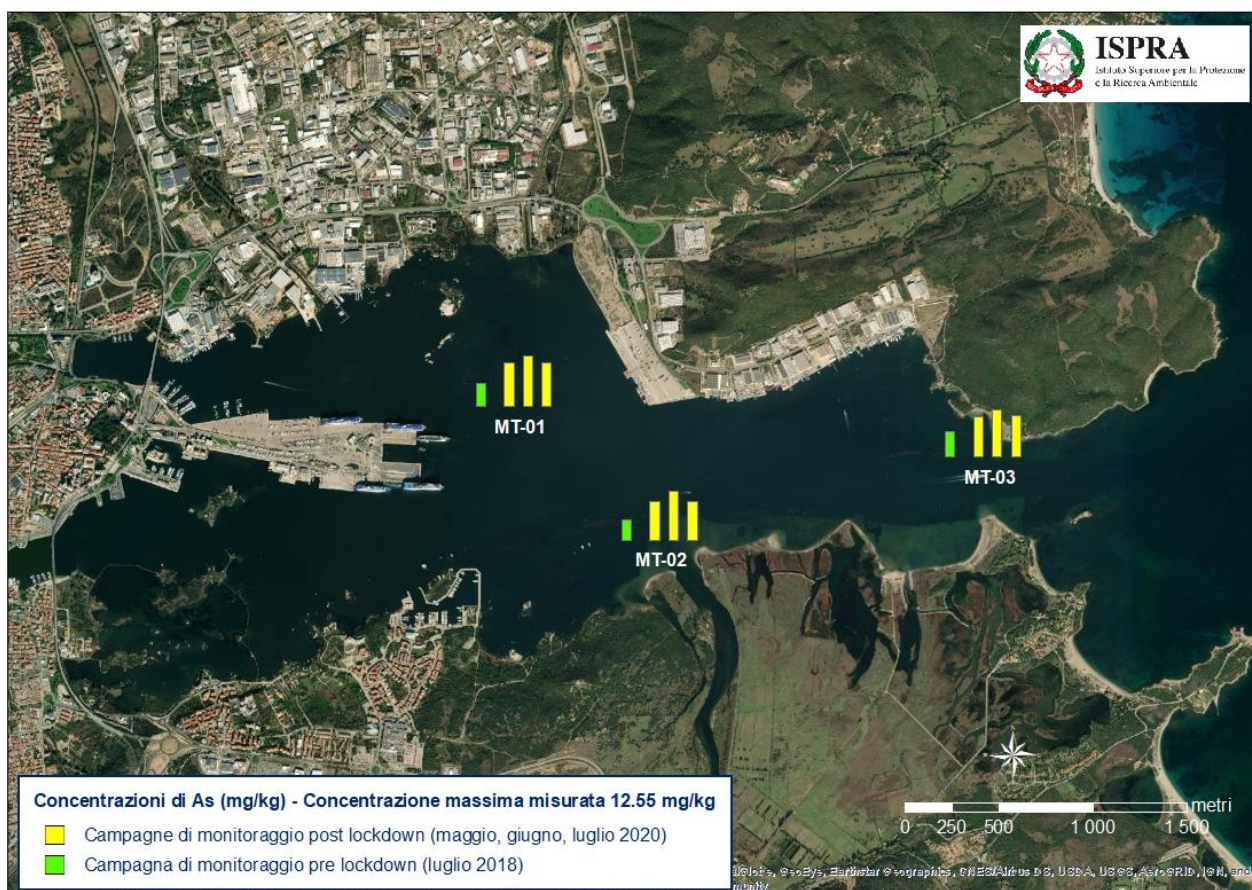


Figure 25 - Évolution des concentrations en arsenic lors des campagnes de surveillance de 2020 et de la campagne de référence de juillet 2018.

Le cadmium est le paramètre qui semble être le plus affecté par la période de blocage (Figure 26). La plus forte diminution de la concentration est enregistrée lors de la première campagne de juin 2020 (Figure 27), suivie d'une légère augmentation lors des deux campagnes suivantes, mais sans retrouver les valeurs d'avant le blocage. Dans les trois stations d'échantillonnage, ce paramètre montre la même tendance pour toute la période de surveillance. Toutes les concentrations mesurées en 2020 sont inférieures à la valeur de l'échantillon T0.

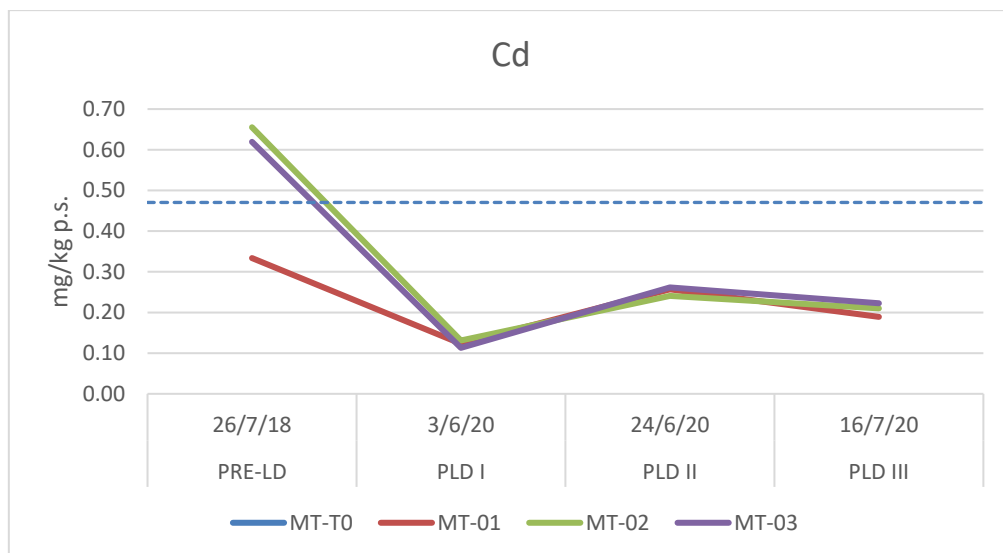


Figure 26 - Tendance des concentrations de cadmium (mg/kg de poids sec) dans les moules du port d'Olbia

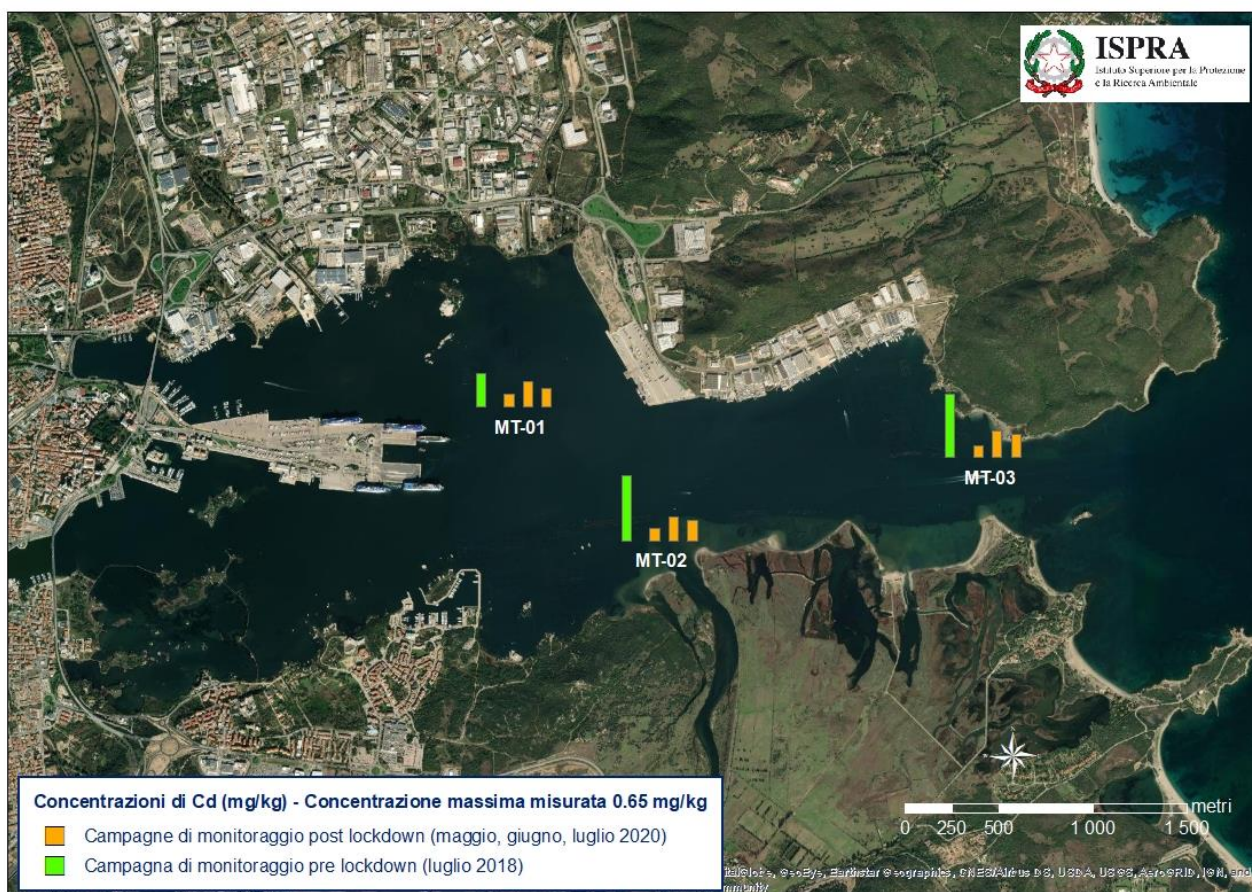


Figure 27 - Évolution des concentrations en cadmium lors des campagnes de surveillance 2020 et de la campagne de référence de juillet 2018.

La concentration de chrome est supérieure à celle enregistrée dans les moules prélevées au temps zéro, dans toutes les campagnes, à l'exception de la troisième post-

fermeture, indiquant une présence de ce métal en particulier dans les stations les plus éloignées du Golfe d'Olbia (Figure 28). Dans la station MT-02, la diminution de la concentration est déjà évidente dès la première campagne post-blocage; au contraire, dans la station MT-01, la concentration de chrome augmente dans la même campagne, et reste à la même valeur également dans l'échantillonnage suivant. La tendance inverse observée dans les stations MT-01 et MT-03 disparaît lors de la dernière campagne de surveillance, au cours de laquelle est enregistrée la plus faible concentration de chrome trouvée dans les moules échantillonnées dans les deux stations. Une tendance encore différente est observée à la station MT-03, où la concentration de chrome reste quasiment inchangée au cours des quatre campagnes de surveillance (Figure 29).

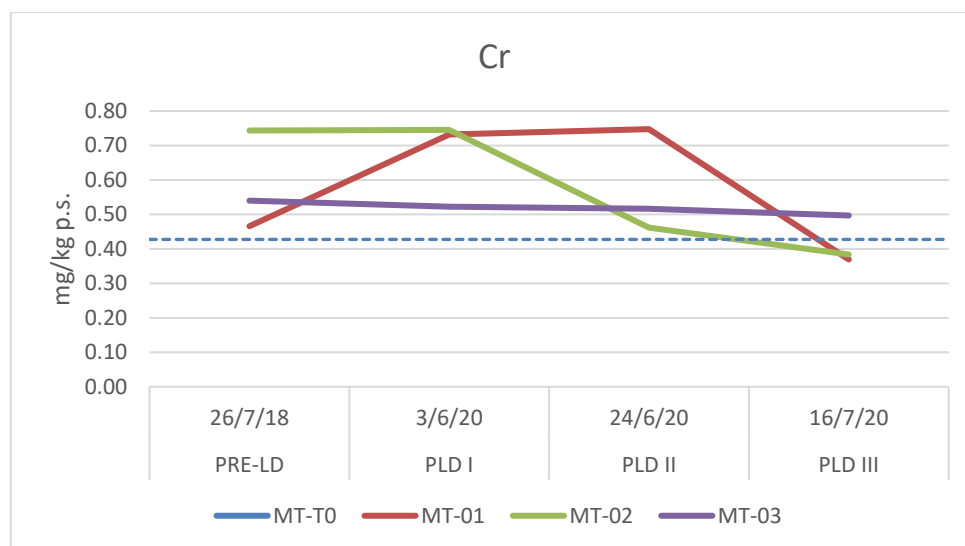


Figure 28 - Tendance des concentrations de chrome (mg/kg de poids sec) dans les moules du port d'Olbia

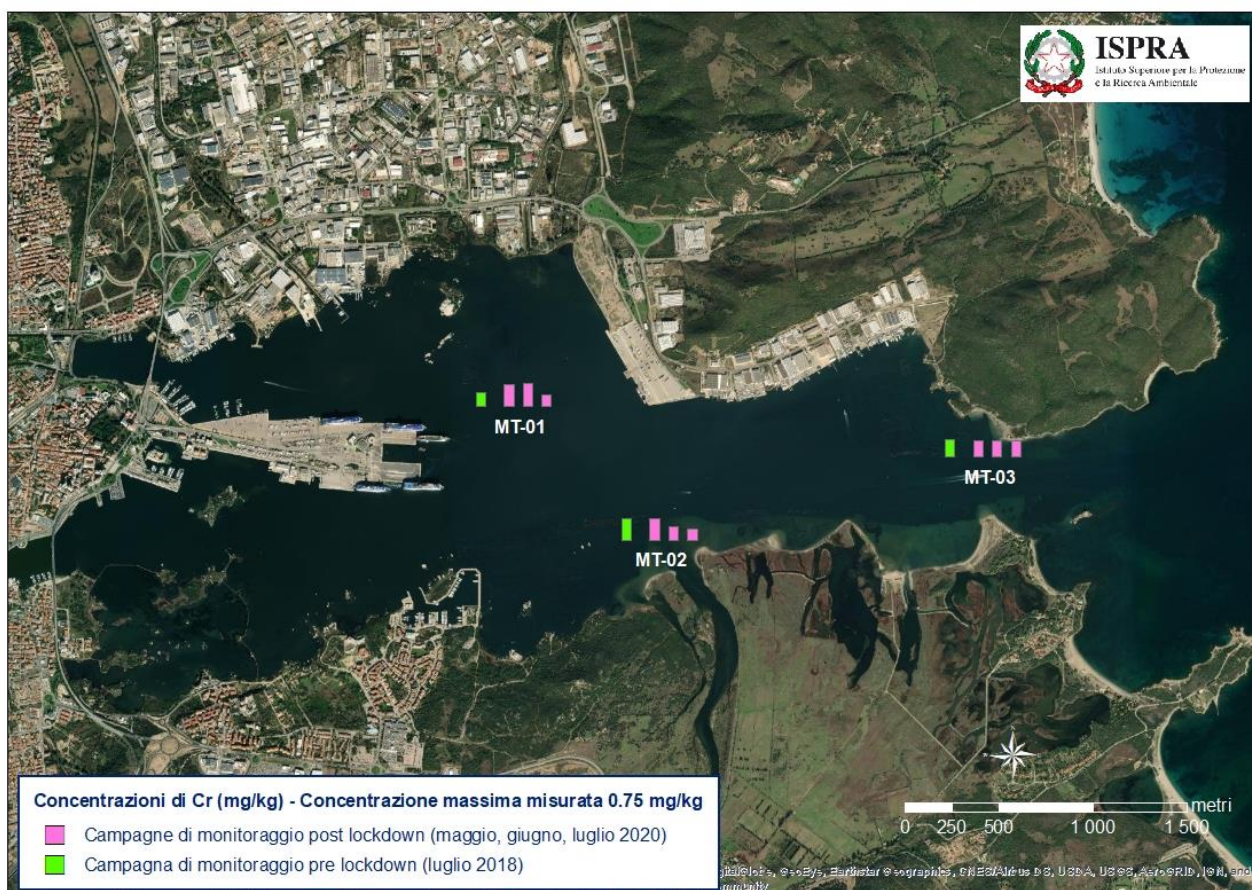


Figure 29 - Évolution des concentrations de chrome lors des campagnes de surveillance de 2020 et de la campagne de référence de juillet 2018.

Alors que la concentration de cuivre à la station MT-02 reste presque inchangée dans toutes les campagnes de suivi et est comparable à celle enregistrée dans les moules au temps zéro (Figure 30), aux deux autres stations, on observe une augmentation des concentrations dans les deux premières campagnes post-enfermement et une diminution ultérieure dans la troisième campagne, sans toutefois revenir aux valeurs enregistrées avant l'enfermement (Figure 31).

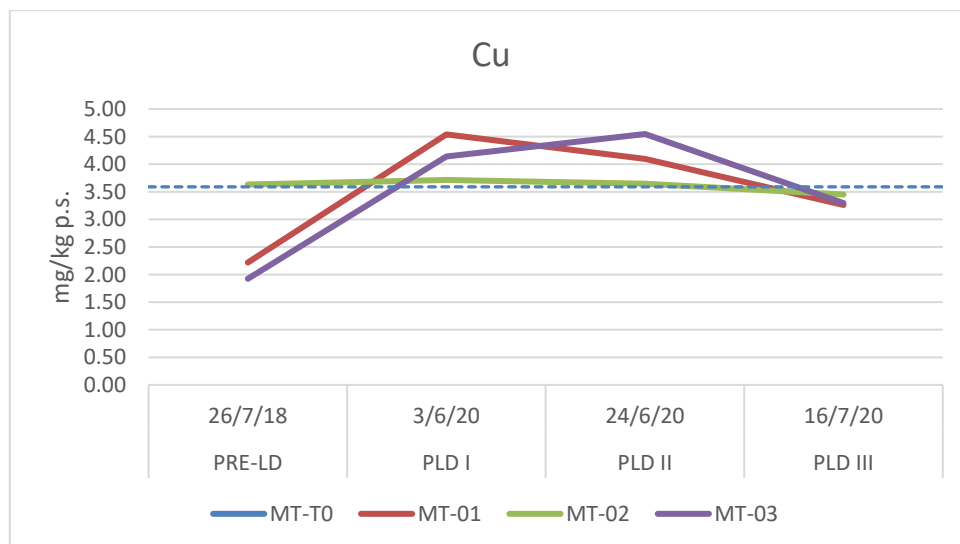


Figure 30 - Tendence de la concentration en cuivre (mg/kg de poids sec) dans les moules du port d'Olbia

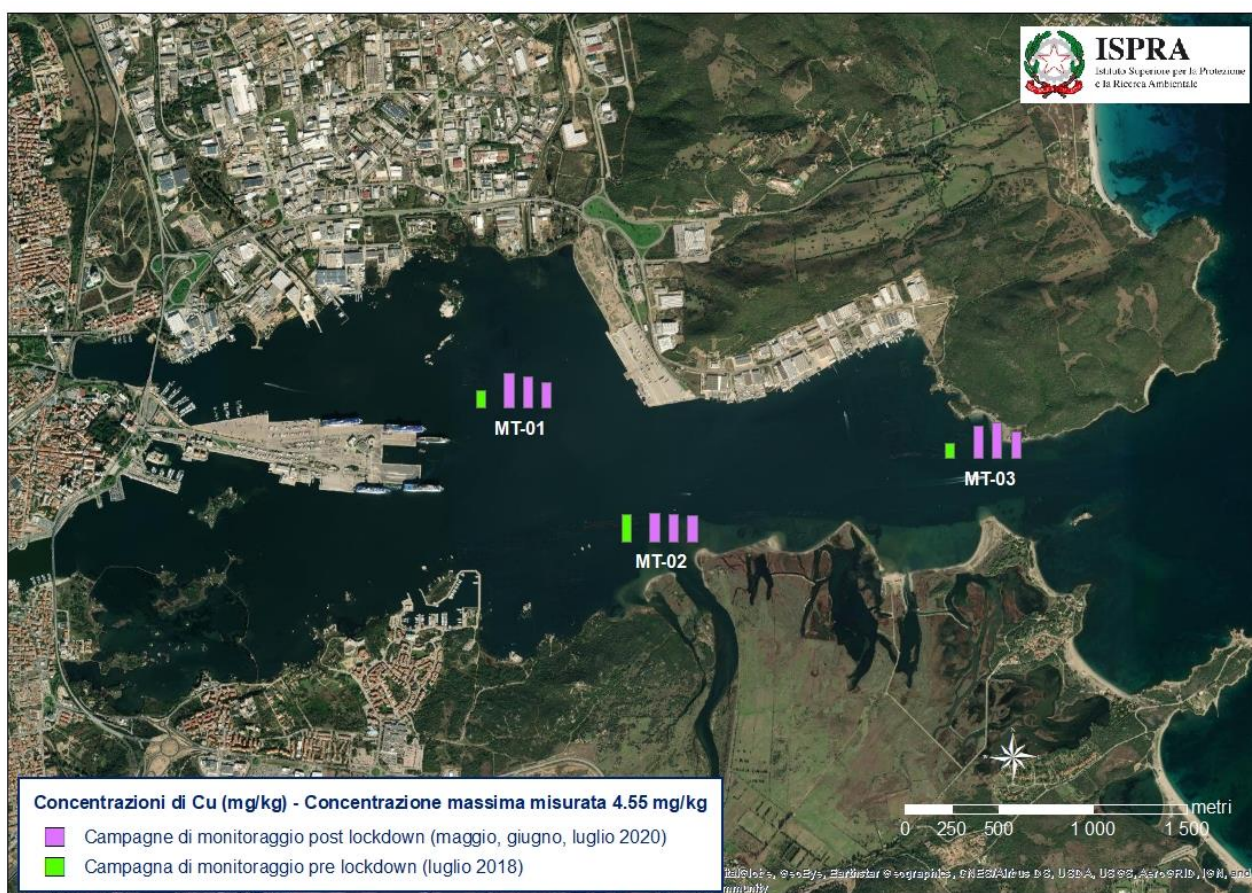


Figure 31 - Évolution des concentrations en cuivre lors des campagnes de surveillance 2020 et de la campagne de référence de juillet 2018.

La concentration de mercure, déjà assez faible dans la phase de pré-fermeture (Figure 32), subit une réduction dans la première et la deuxième campagne de post-fermeture aux stations MT-02 et MT-03, tandis qu'à la station MT-01 les concentrations de mercure

restent presque inchangées avant et après la fermeture (Figure 33).

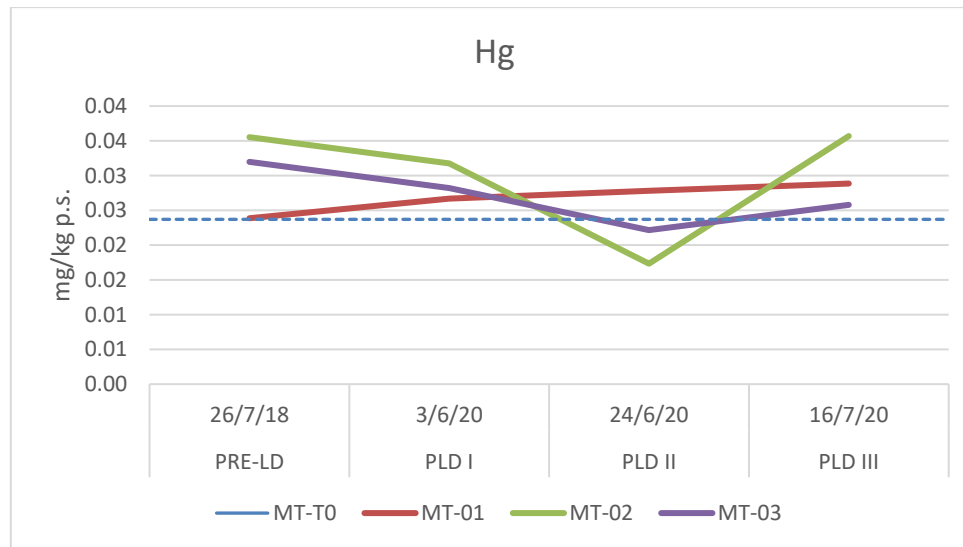


Figure 32 - Tendence des concentrations de mercure (mg/kg de poids sec) dans les moules du port d'Olbia

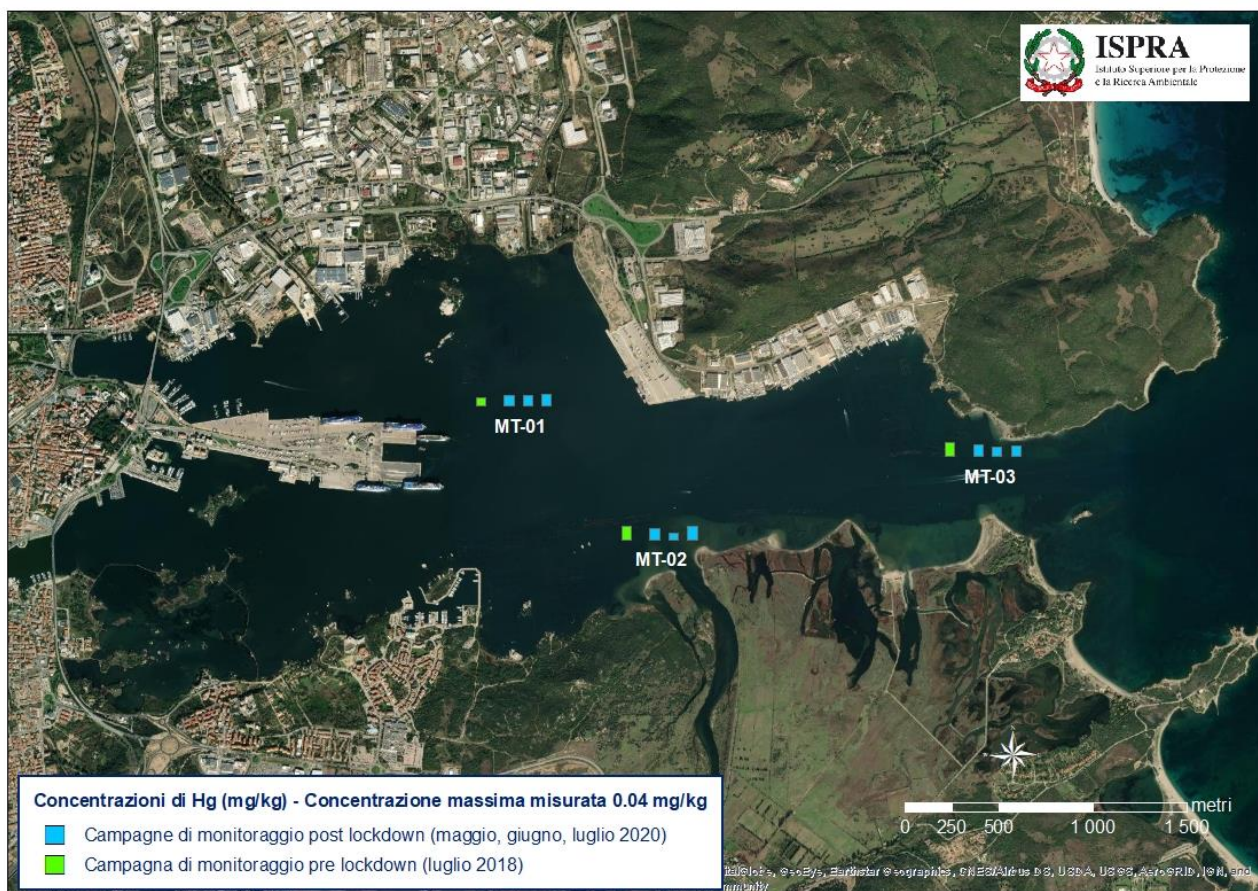


Figure 33 - Évolution des concentrations de mercure lors des campagnes de surveillance de 2020 et de la campagne de référence de juillet 2018.

En ce qui concerne la concentration de nickel, lors de la première campagne post-fermeture, on observe un comportement différent dans les trois stations de surveillance (Figure 34 et Figure 35): alors qu'à MT-01 la concentration double par rapport à la phase de pré-fermeture, à MT-02 la concentration reste inchangée et à MT-03 elle diminue. A partir de la deuxième campagne post-enfermement, on observe dans toutes les stations une diminution de la concentration en nickel, même inférieure à la valeur enregistrée dans les moules de l'échantillon T0.

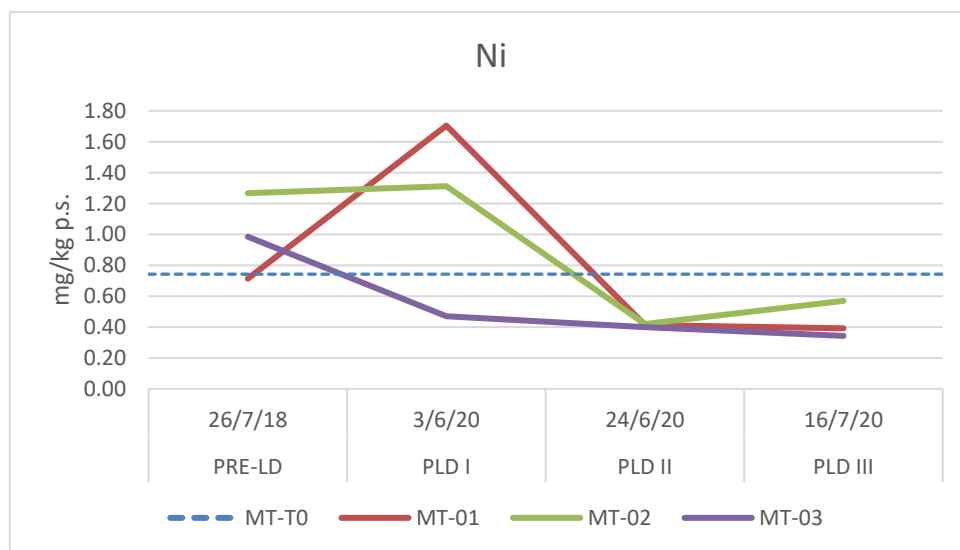


Figure 34 - Tendence des concentrations de nickel (mg/kg de poids sec) dans les moules du port d'Olbia

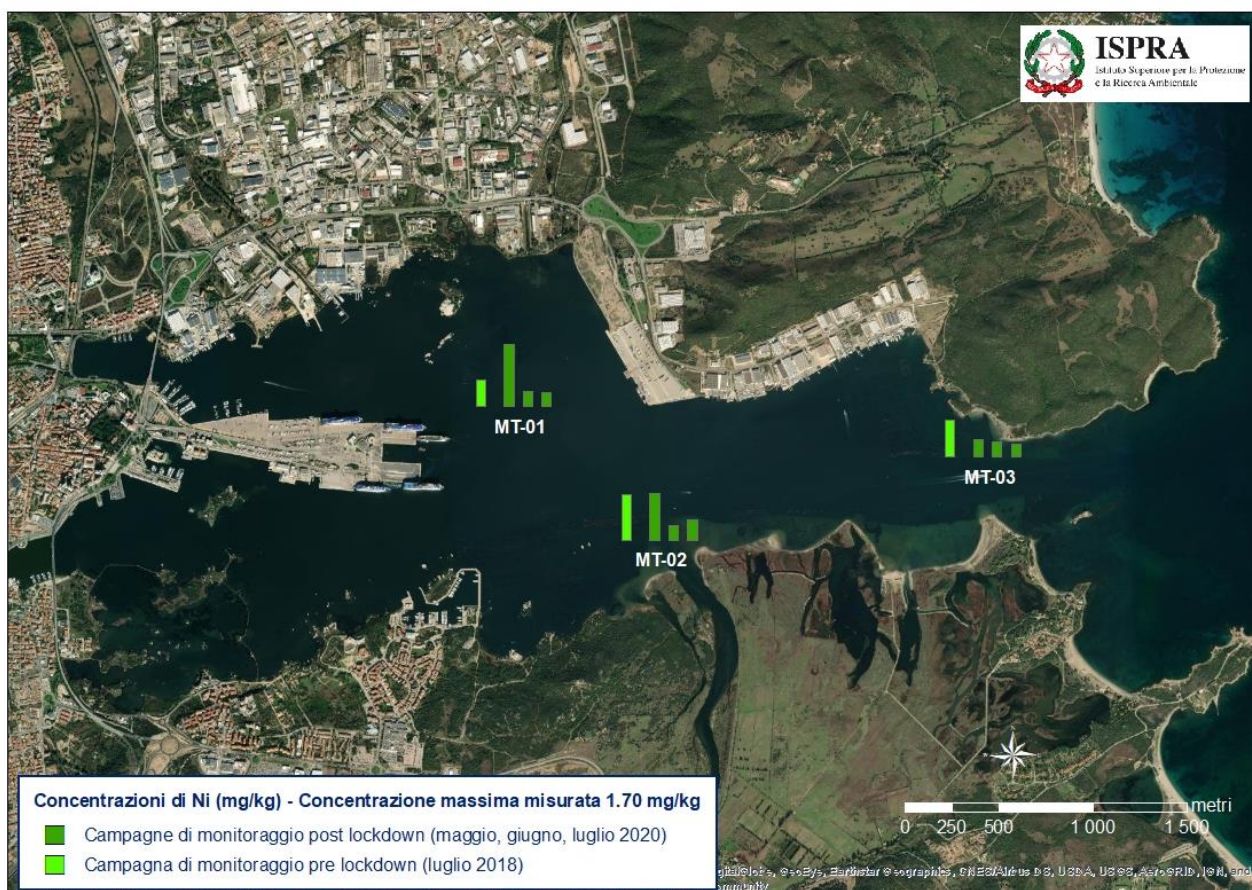


Figure 35 - Évolution des concentrations en nickel lors des campagnes de surveillance 2020 et de la campagne de référence de juillet 2018.

Lors de la première campagne post-blocage, on observe une augmentation de la concentration en plomb dans toutes les stations de surveillance, particulièrement évidente à la station MT-01 (Figure 36). A partir de la deuxième campagne post-blocage, la concentration en plomb diminue sur toutes les stations, pour revenir lors de la troisième campagne aux valeurs pré-blocage (Figure 37).

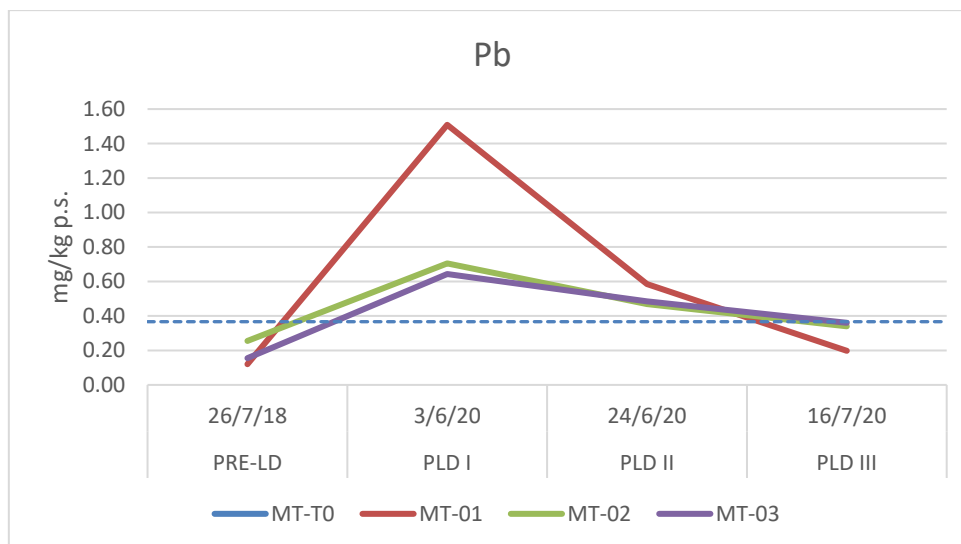


Figure 36 - Tendence des concentrations de plomb (mg/kg de poids sec) dans les moules du port d'Olbia

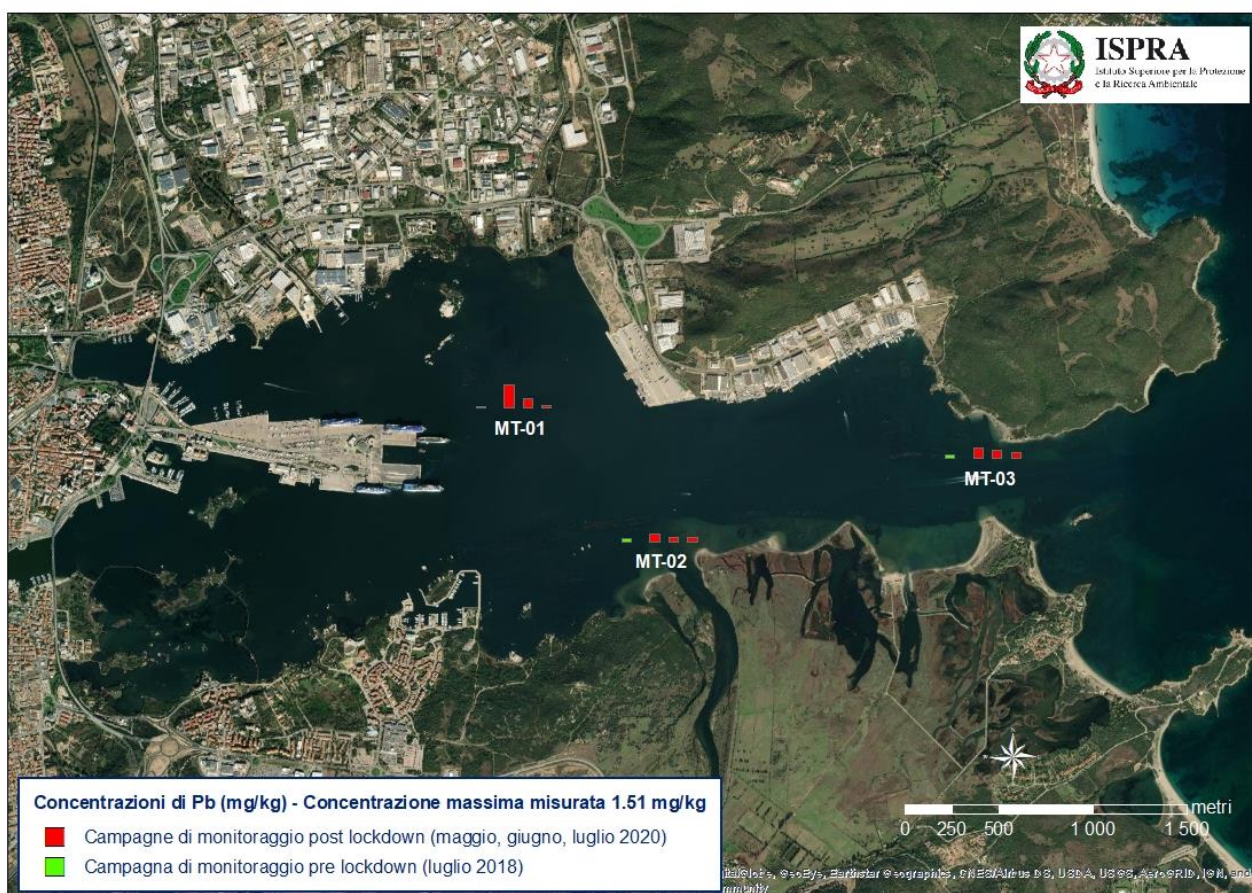


Figure 37 - Évolution des concentrations en nickel lors des campagnes de surveillance 2020 et de la campagne de référence de juillet 2018.

La réduction de la concentration en zinc est enregistrée à partir de la première campagne post-fermeture dans les stations MT-02 et MT-03, tandis que dans la station MT-01, une diminution n'est enregistrée que lors de la deuxième campagne (Figure 38).

Lors de la troisième et dernière campagne de post-blocage, dans les trois stations, les concentrations sont inférieures à celles de la phase de pré-blocage et similaires entre elles, ce qui met en évidence une présence uniforme de ce métal dans tout le Golfe d'Olbia (Figure 39) et inférieure à celle enregistrée dans les moules de l'échantillon T0.

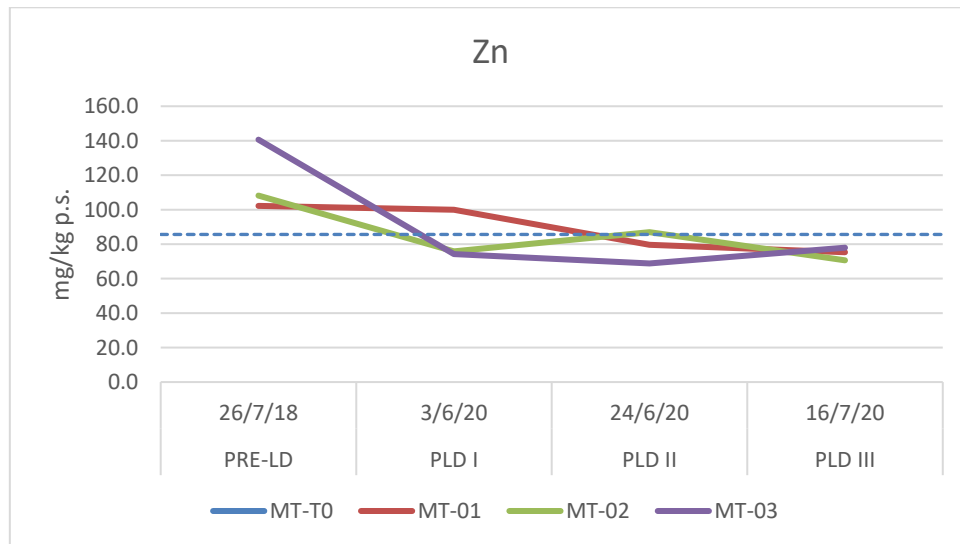


Figure 38 - Tendence des concentrations de zinc (mg/kg de poids sec) dans les moules du port d'Olbia

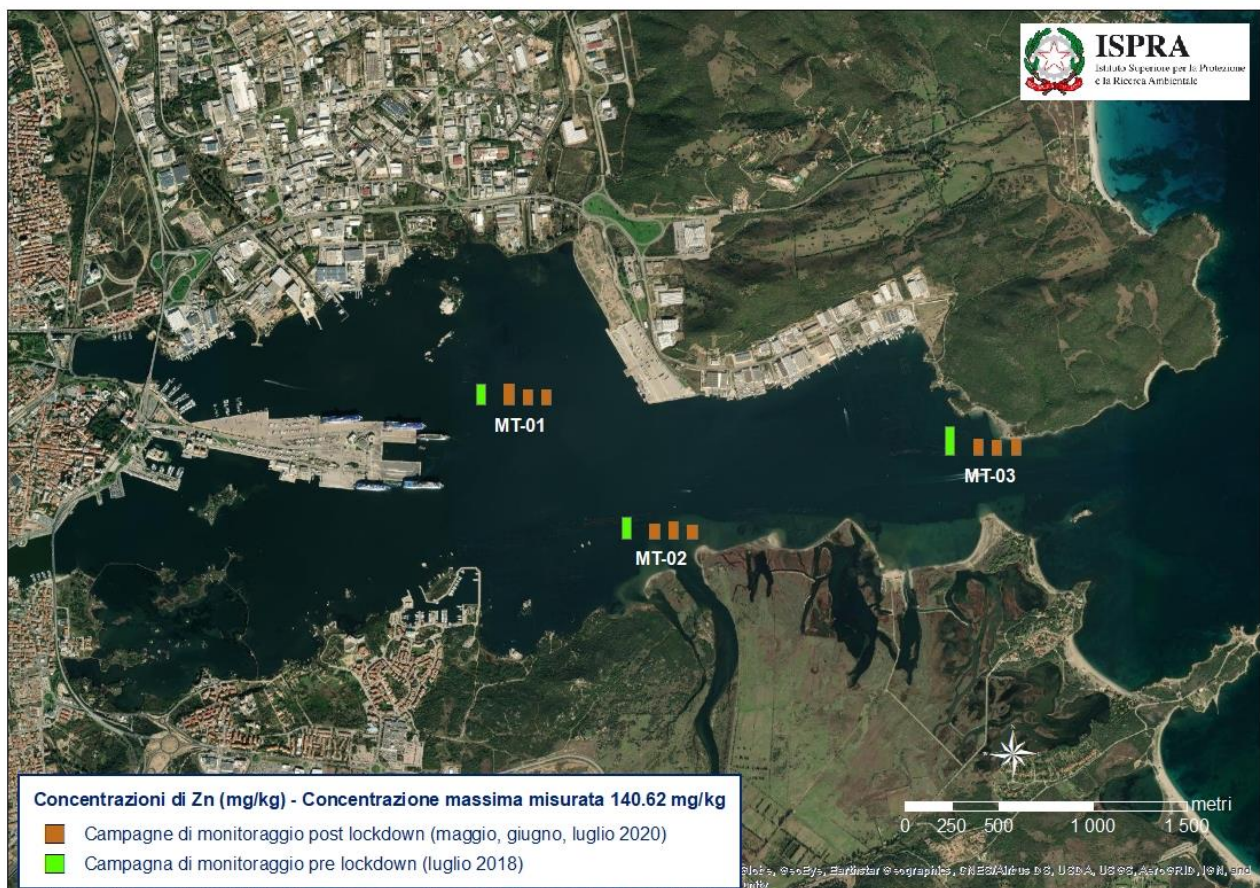


Figure 39 - Évolution des concentrations en zinc lors des campagnes de surveillance 2020 et de la campagne de référence de juillet 2018.

4.2.3 Bioaccumulation des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Le tableau 11 présente les concentrations d'hydrocarbures aromatiques polycycliques mesurées sur l'ensemble des échantillons prélevés dans le port d'Olbia (campagnes de pré et post verrouillage), y compris l'échantillon de moules analysé à temps zéro pour la campagne de pré verrouillage, réalisée en juillet 2018.

La figure 40 montre l'évolution des concentrations de la somme des HAP mesurées aux trois stations réalisées lors de la campagne de pré-fermeture prise comme référence et lors des trois campagnes de post-fermeture. La valeur de la concentration mesurée dans l'échantillon MT-T0 est également indiquée.

Tableau 11 - Concentrations de HAP ($\mu\text{g/Kg}$ sur poids sec) déterminées dans les moules prélevées dans le port d'Olbia

Paramètre	Station	Avant Lockdown	Après Lockdown		
			I campagne	II campagne	III campagne
Acénaphène	MT-T0	<0.2	-	-	-
	MT-01	<0.2	1.3	0.6	0.3
	MT-02	<0.2	1.4	0.6	0.3
	MT-03	<0.2	<0.2	0.5	0.3
Acénaphthylène	MT-T0	<0.2	-	-	-
	MT-01	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-02	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-03	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Anthracène	MT-T0	0.3	-	-	-
	MT-01	0.4	<0.2	0.4	<0.2
	MT-02	0.4	<0.2	0.7	<0.2
	MT-03	0.3	<0.2	0.3	<0.2
Benzo (a) anthracène	MT-T0	0.3	-	-	-
	MT-01	0.3	<0.2	0.4	0.2
	MT-02	0.3	0.2	<0.2	<0.2
	MT-03	0.3	0.2	<0.2	<0.2
Benzo (a) pyrène	MT-T0	<0.2	-	-	-
	MT-01	0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-02	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-03	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Benzo (b) fluoranthène	MT-T0	0.3	-	-	-
	MT-01	0.4	<0.2	0.2	0.2
	MT-02	0.3	<0.2	0.3	0.2
	MT-03	0.3	<0.2	0.2	0.2
Benzo (g, h, i) pérylène	MT-T0	0.3	-	-	-
	MT-01	0.4	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-02	0.3	<0.2	0.2	<0.2
	MT-03	0.4	0.2	<0.2	0.2

Paramètre	Station	Avant Lockdown	Après Lockdown		
			I campagne	II campagne	III campagne
Benzo (k) fluoranthène	MT-T0	0.2	-	-	-
	MT-01	0.3	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-02	0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-03	0.2	<0.2	0.2	<0.2
Chrysène	MT-T0	0.5	-	-	-
	MT-01	0.7	0.2	0.4	0.3
	MT-02	0.5	0.2	0.6	0.2
	MT-03	0.5	0.3	0.4	0.3
Dibenzo (a, h) anthracène	MT-T0	<0.2	-	-	-
	MT-01	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-02	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	MT-03	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Phénanthrène	MT-T0	3.0	-	-	-
	MT-01	3.2	2.3	6.5	1.9
	MT-02	3.2	1.8	8.7	1.8
	MT-03	2.8	2.2	6.9	2.0
Fluoranthène	MT-T0	0.4	-	-	-
	MT-01	0.5	1.0	3.9	<0.2
	MT-02	0.3	0.8	5.2	<0.2
	MT-03	0.3	<0.2	3.3	<0.2
Fluorène	MT-T0	<0.2	-	-	-
	MT-01	0.2	0.8	1.8	1.0
	MT-02	<0.2	0.9	2.1	1.0
	MT-03	<0.2	1.0	1.7	0.8
Indéno (1,2,3, c, d) pyrène	MT-T0	<0.2	-	-	-
	MT-01	<0.2	<0.2	0.4	<0.2
	MT-02	<0.2	0.	0.4	<0.2
	MT-03	0.2	0.4	0.2	<0.2
Naphtaline	MT-T0	1.1	-	-	-
	MT-01	0.9	16.8	12.3	11.4
	MT-02	1.1	18.5	11.8	10.6
	MT-03	1.5	12.5	10.7	10.3
Pyrène	MT-T0	0.6	-	-	-
	MT-01	1.1	0.9	0.7	0.4
	MT-02	0.8	0.5	1.1	0.6
	MT-03	0.6	0.4	0.8	0.8
Somme de HAP	MT-T0	7.0	-	-	-
	MT-01	8.6	23.3	27.5	15.7
	MT-02	7.4	24.5	32.0	14.8
	MT-03	7.4	17.2	24.9	14.8

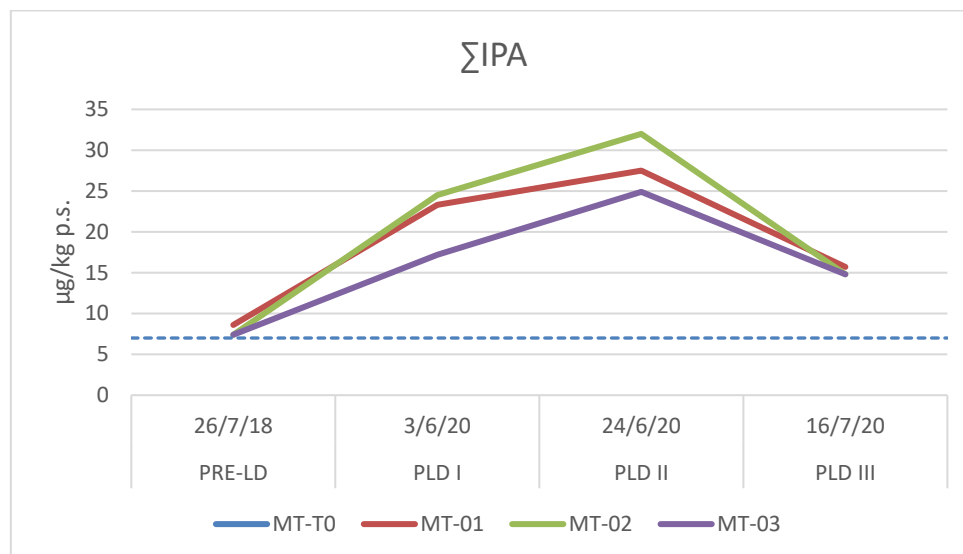


Figure 40 - Tendence des concentrations de HAP (µg/Kg sur p.s.) dans les moules - Port d'Olbia

Dans toutes les stations de surveillance, on observe le même comportement de la somme des HAP: une augmentation progressive jusqu'à la deuxième campagne de post-enfermement, suivie d'une diminution des concentrations qui restent toutefois supérieures à celles de la période précédente. Si dans la phase de pré-fermeture, la bioaccumulation des HAP était pratiquement nulle dans les stations de surveillance réparties dans le golfe, dans la période qui a suivi la fermeture, on a constaté une augmentation des niveaux de ce paramètre dans toute la zone portuaire, avec des concentrations toujours supérieures à celles trouvées dans les moules au temps zéro de la campagne de pré-fermeture (Figure 41).

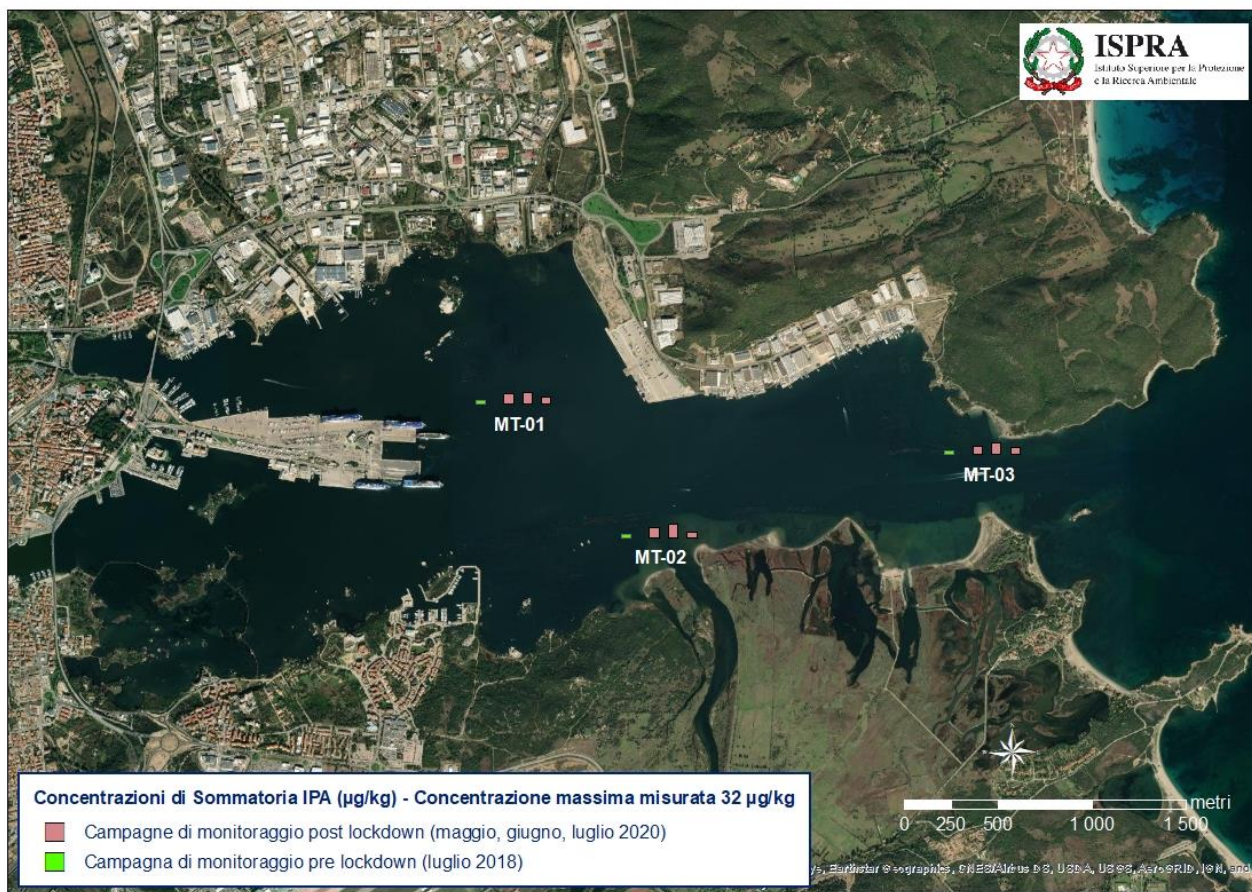


Figure 41 - Évolution des concentrations en HAP lors des campagnes de surveillance 2020 et de la campagne de référence de juillet 2018.

4.2.4 Bioaccumulation des PCBs

Le tableau 12 présente les concentrations de Polychlorobiphényles mesurées sur l'ensemble des échantillons prélevés dans le port d'Olbia (campagnes de pré et post verrouillage), y compris l'échantillon de moules analysé au temps zéro pour la campagne de pré verrouillage, réalisée en juillet 2018.

La figure 42 montre la tendance des concentrations de la somme des PCB mesurées aux trois stations réalisées lors de la campagne de préfermeture prise comme référence et lors des trois campagnes de postfermeture. La valeur de la concentration mesurée dans l'échantillon MT-T0 est également indiquée.

Tableau 12 - Résultats de la détermination des PCB (ng/kg sur p.s.) dans les moules échantillonnées à Olbia

Paramètre	Station	Avant Lockdown	Après Lockdown		
			I campagne	II campagne	III campagne
PCB 101	MT-T0	848	-	-	-
	MT-01	654	661	1004	619
	MT-02	700	621	739	708
	MT-03	685	715	581	584
PCB 118	MT-T0	705	-	-	-
	MT-01	446	573	1003	643
	MT-02	596	560	633	948
	MT-03	563	637	708	584
PCB 126	MT-T0	4.16	-	-	-
	MT-01	2.70	2.81	5.76	3.44
	MT-02	3.73	3.23	3.67	4.66
	MT-03	3.13	3.49	3.53	3.14
PCB 138	MT-T0	1040	-	-	-
	MT-01	733	597	748	425
	MT-02	1052	476	720	706
	MT-03	979	538	496	638
PCB 153	MT-T0	2108	-	-	-
	MT-01	1254	1497	1856	1097
	MT-02	2106	1223	1673	1820
	MT-03	1765	1251	1067	1421
PCB 156	MT-T0	56.6	-	-	-
	MT-01	36.7	43.9	67.6	49.1
	MT-02	49.4	40.8	49.3	78.1
	MT-03	42.5	48.8	60.1	45.2
PCB 169	MT-T0	0.748	-	-	-
	MT-01	0.501	<0.528	<1.99	<0.863
	MT-02	<0.808	<1.43	<1.06	<0.836
	MT-03	0.33	<1.53	<0.934	<0.499
PCB 180	MT-T0	128	-	-	-
	MT-01	112	95.0	148	67.5
	MT-02	81.5	81.5	134	113
	MT-03	71.2	102	83.8	82.1
PCB 28	MT-T0	130	-	-	-
	MT-01	252	165	245	189
	MT-02	67.0	247	114	230
	MT-03	57.6	255	210	80.4
PCB 52	MT-T0	618	-	-	-
	MT-01	716	584	969	493
	MT-02	308	647	520	603
	MT-03	329	579	442	325
PCB 77	MT-T0	19.5	-	-	-
	MT-01	14.5	17.1	19.6	22.5
	MT-02	13.3	14.6	17.8	28.5
	MT-03	12.7	17.6	25.4	16.4
PCB 81	MT-T0	<0.150	-	-	-
	MT-01	<0.271	<0.519	<1.43	<0.902

Paramètre	Station	Avant Lockdown	Après Lockdown		
			I campagne	II campagne	III campagne
Somme de PCB	MT-02	<0.730	<1.16	<1.04	<0.988
	MT-03	0.340	<1.23	<0.821	<0.448
	MT-T0	5658	-	-	-
	MT-01	4222	4353	6208	3694
	MT-02	4979	4010	4740	5345
	MT-03	4508	4243	3760	3898

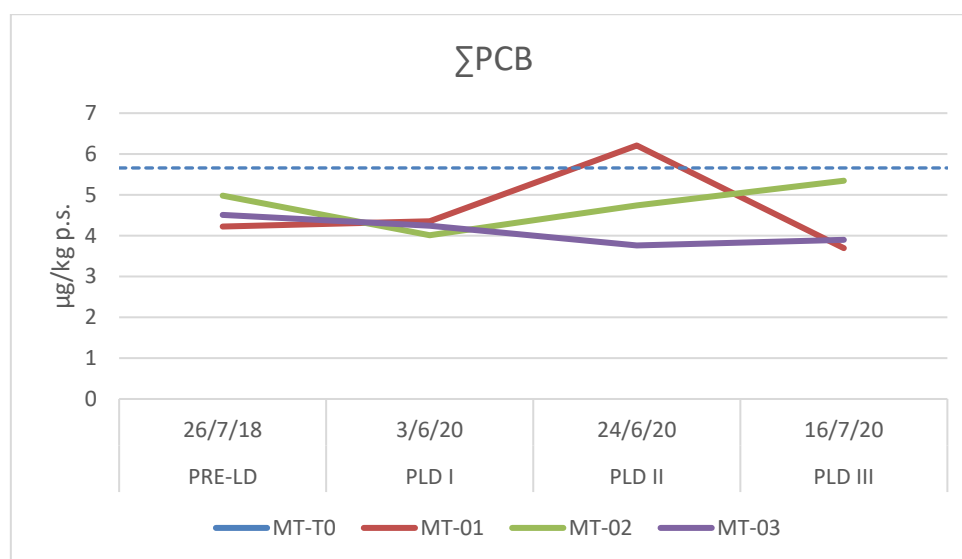


Figure 42 - Tendence des concentrations de PCB ($\mu\text{g/Kg}$ sur p.s.) dans les moules du port d'Olbia

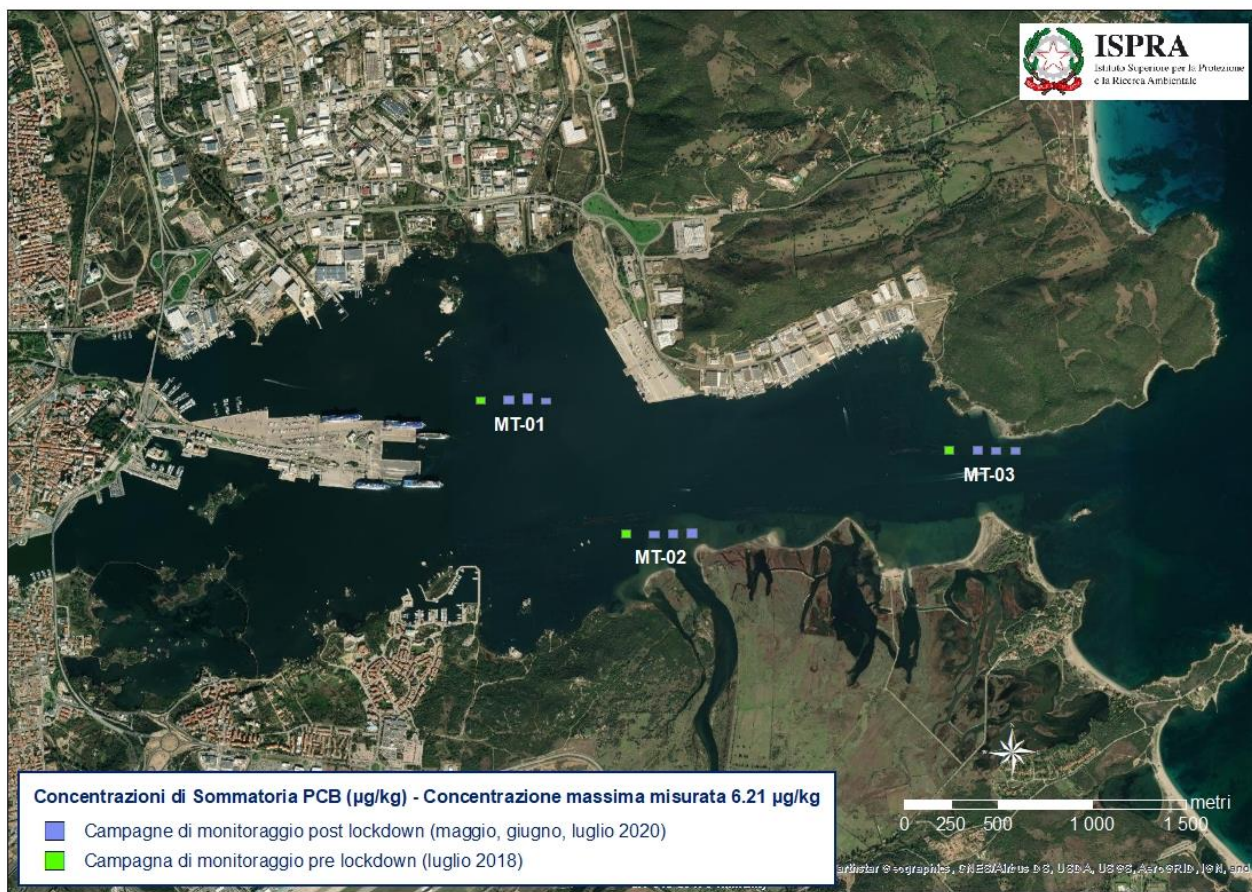


Figure 43 - Évolution des concentrations en PCB lors des campagnes de surveillance de 2020 et de la campagne de référence de juillet 2018.

La concentration en PCB ne semble pas particulièrement affectée par les effets de l'éclusage: les concentrations restent assez similaires dans toutes les stations au cours des quatre campagnes de suivi et inférieures à la valeur déterminée dans les moules échantillonnées au temps zéro de la campagne de pré-éclusage, à l'exception de la station MT-01 qui a dépassé cette valeur lors de la deuxième campagne de post-éclusage (Figure 43).

4.2.5 Bioaccumulation des pesticides organochlorés

Les concentrations de pesticides mesurées dans les tissus des moules prélevées dans toutes les stations du port d'Olbia lors des 4 campagnes de référence ont toujours été inférieures à la limite de quantification de la méthode égale à 0,01 mg/ kg.

4.2.6 Bioaccumulation du TBT

De même que pour les déterminations effectuées pour les pesticides, la concentration en tributylétain était également inférieure à la limite de quantification de la méthode, soit 5 µg/Kg, dans tous les échantillons prélevés lors des 4 campagnes de référence.

5. DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Sur le site de La Spezia, d'après l'analyse des résultats et des graphiques rapportés au chapitre 4, un effet positif sur la qualité de l'eau lié à l'éclusement était assez clair. De manière générale, pour tous les métaux, à l'exception de l'arsenic, une diminution drastique de la concentration a été observée à la station MT-06, choisie comme référence, par rapport aux valeurs mesurées à la station MT-04 lors de la campagne d'avril 2019.

Cette diminution est particulièrement évidente dans les résultats de la campagne de mai 2020; par la suite, une nouvelle légère augmentation des concentrations a été observée pour quelques cas, qui pourrait être associée à la reprise du trafic maritime et des activités portuaires.

Toujours en ce qui concerne les HAP, au cours des trois campagnes 2020, on a constaté une diminution constante des concentrations de la somme totale, preuve d'une réelle diminution de la présence de ces contaminants dans les eaux de l'estuaire de La Spezia. L'analyse des rapports de concentration (Tableau 13) de certains HAP détectés dans les tissus des moules fait apparaître une contamination générale liée aux processus de combustion de la biomasse ligneuse, de l'herbe et/ou du charbon et aux émissions de diesel ($FLA / (FLA + PYR) > 0,5$ et $FL / (FL + PYR) > 0,5$) dans toutes les campagnes, à l'exception des stations MT-05 et MT-06 pendant la deuxième campagne de surveillance, où les rapports $FLA / (FLA + PYR) < 0,5$ et $FL / (FL + PYR) < 0,5$ suggèrent une origine de contamination liée aux processus de déversement d'hydrocarbures et de combustion de combustibles fossiles (Ravindra et al., 2008 ; De La Torre-Roche, et al., 2009). L'origine de la contamination dans ce cas est conforme à ce que l'on peut attendre à l'intérieur d'un port commercial tel que La Spezia et est confirmée par le rapport $IcdP / (IcdP + BghiP)$, qui pour ces stations se situe entre 0,4 et 0,5 (Yunker et al., 2002). La composante pétrogénique de la contamination pour les stations situées dans le port de La Spezia est également confirmée par les rapports $ANT / (ANT + PHE)$ et $BaA / (BaA + CHR)$, qui sont inférieurs à 0,1 et 0,2, respectivement (Yunker et al., 2002;

Pies et al., 2008).

De même, la station MT-07, une station de contrôle située à l'extérieur du brise-lames, présente une contamination similaire et dans certains cas plus élevée pour les HAP et les PCB que les stations situées à l'intérieur du port de La Spezia.

Tableau 13 - Relations entre les concentrations des principaux HAP mesurés

		FL/(FL+PYR)	FLA/(FLA+PYR)	ANT /(ANT+PHE)	BaA/(BaA+CHR)	IcdP/(IcdP + BgHiP)
I Campagne	MT-07	0.76	0.76	0.041	nd	0.711
	MT-06	0.46	0.53	0.039	nd	0.56
	MT-05	0.57	0.52	0.042	nd	0.5
II Campagne	MT-07	0.55	0.63	nd	nd	0.81
	MT-06	0.20	0.42	0.077	0.17	0.53
	MT-05	0.24	0.43	0.070	0.094	0.48
III Campagne	MT-07	0.62	0.65	nd	0.11	0.47
	MT-06	0.50	0.59	nd	nd	0.44
	MT-05	0.75	0.77	nd	0.22	0.6

Note: FL=Fluorène PYR=Pyrène FLA=Fluoranthène ; ANT=Anthracène ; PHE=Phénanthrène ; BaA=Benzo(a)Anthracène ; CHR=Chrysène ; IcdP=Indeno(1,2,3-c,d)Pyrène ; BgHiP=Benzo(g,h,i)Perylène. nd=non déterminable

De la même façon que ce qui a été décrit pour les métaux et oligo-éléments et les HAP, les concentrations de PCB détectées dans les tissus des organismes analysés ont également diminué de façon marquée lors de la première campagne post-enfermement par rapport à la campagne de référence (diminution de moitié environ). Lors des campagnes suivantes, la concentration a de nouveau augmenté, sans toutefois revenir aux niveaux mesurés lors de la campagne de référence.

On peut donc affirmer que les organismes analysés dans le port de La Spezia pendant le lockdown ont accumulé moins de contaminants que les mesures précédentes. On a également observé que la reprise des activités portuaires a déterminé, bien que modérément, une nouvelle augmentation des paramètres recherchés dans les tissus des moules, signe que l'éventuelle amélioration de la qualité de l'environnement s'est

effectivement limitée au moment de l'inactivité complète du port.

En revanche, les résultats obtenus à partir des analyses effectuées sur les organismes prélevés dans le port d'Olbia

une image claire des effets du confinement n'émerge pas. En général, les concentrations mesurées dans les organismes prélevés à Olbia sont en fait inférieures à celles des organismes de l'usine de La Spezia et leurs variations ne sont pas particulièrement significatives. Il n'y a donc pas d'effets évidents attribuables au verrouillage et à la réduction du trafic maritime. Il convient toutefois de noter que ces résultats pourraient être influencés par le fait que la première campagne post-blocage à Olbia a été réalisée dans les premiers jours de juin, après la reprise initiale des activités. Le retard dans l'exécution de la première campagne de surveillance à Olbia est dû aux limitations imposées au travail et aux déplacements entre les régions, qui ont entravé l'organisation de l'échantillonnage et du transfert des moules sur le site de Livourne.

Cependant, pour les métaux, seuls le cadmium et le zinc ont semblé diminuer, quoique modérément, dans les organismes échantillonnés lors des campagnes 2020. Il est intéressant de noter, par rapport à la phase de pré-fermeture, l'augmentation significative à la première date d'échantillonnage du nickel, du plomb et du chrome, polluants typiques de l'industrie de la construction navale (soudure, peinture, réparations, etc.) et du cuivre, un métal contenu dans les antifoulants. Cette augmentation des tissus peut être attribuée à la reprise des activités du chantier naval à la fin du confinement.

En ce qui concerne les composés organiques, tant les HAP que les PCB, on a constaté une augmentation générale des concentrations trouvées dans les tissus des moules entre la première et la deuxième campagne de surveillance. Ce résultat est compatible avec l'intensification du trafic commercial dans le golfe d'Olbia à la fin du lockdown (à partir de juin 2020) et est essentiellement lié à l'augmentation des concentrations de deux molécules à trois cycles de condensation: le Phénanthrène et le Fluoranthène.

Lors de la troisième campagne de surveillance, les concentrations totales de PCB et de HAP diminuent à nouveau et, en général, pour les HAP, les concentrations les plus élevées ont été détectées dans la station située à l'intérieur du port (MT-01). Pour les PCB, les concentrations les plus élevées sont associées à la station située à l'intérieur du port (MT-01), pour les première et deuxième campagnes de surveillance, et à la station située près de la rivière Padrongianus (MT-02), pour la troisième campagne de surveillance. Ces données suggèrent, pour la surveillance effectuée en juin, une possible lixiviation du sol de cette classe de polluants et le transport consécutif, par le biais du cours d'eau, vers le golfe d'Olbia.

L'analyse des ratios des concentrations de certains HAP trouvés dans les tissus des moules analysées, tels que $FL/(FL+PYR)>0,5$ et $BaA/(BaA+CHR)>0,35$ suggère une origine des HAP substantiellement liée aux processus de combustion et aux émissions des véhicules (Ravindra et al, 2008 ; Akyüz et Çabuk, 2010) bien que les rapports entre $IcdP/(IcdP + BghiP)$ et $FLA/(FLA+PYR)$, en référence aux première et deuxième campagnes de surveillance, suggèrent une contribution à la contamination des moules par les HAP causée par les processus de combustion de biomasses telles que l'herbe, le bois et le charbon (Yunker et al. 2002; De La Torre-Roche, et al., 2009).

Tableau 14 - Relations entre les concentrations des principaux HAP mesurés

		FL/ (FL+PYR)	FLA/ (FLA+PYR)	ANT/ (ANT+PHE)	BaA/ (BaA+CHR)	IcdP/ (IcdP + BghiP)
I Campagne	MT-01	0.47	0.53	nd	nd	nd
	MT-02	0.64	0.62	nd	0.5	nd
	MT-03	0.71	nd	nd	0.4	0.68
II Campagne	MT-01	0.72	0.85	0.058	0.5	nd
	MT-02	0.66	0.83	0.074	nd	0.67
	MT-03	0.68	0.80	0.042	nd	nd
III Campagne	MT-01	0.71	nd	nd	0.4	nd
	MT-02	0.63	nd	nd	nd	nd
	MT-03	0.5	nd	nd	nd	nd

Note FL=Fluorène PYR=Pyrène ; FLA=Fluoranthène ; ANT=Anthracène ; PHE=Phénanthrène ; BaA=Benzo(a)Anthracène ; CHR=Chrysène ; IcdP=Indeno(1,2,3-c,d)Pyrène ; BghiP=Benzo(g,h,i)Perylène. nd=non déterminable.

En conclusion, on peut affirmer que pour le site de La Spezia, un effet positif de l'éclusage a été évident, qui a déterminé une réduction de l'accumulation de contaminants par des organismes tels que les moules, indicateurs de la qualité de la colonne d'eau. Cette preuve n'a pas été trouvée dans les organismes échantillonnés à Olbia, pour lesquels, cependant, les concentrations mesurées des différents contaminants étaient toujours en moyenne inférieures à celles observées dans les moules de La Spezia, signe d'une situation générale qui est ordinairement moins compromise, de sorte que les éventuels effets positifs sont plus difficiles à détecter.

6. BIBLIOGRAPHIE

CETAC M-7600 Mercury Analyzer Manual, https://www.environmental-expert.com/files/7782/download/456685/38-M7600_Op_Manual.pdf

Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. Chemosphere 72, 1594e1601.

C050 Dibutylstagno C050 - Composti organostannici ACQUE (Superficiali, Sotterranee) - MARE - SEDIMENTI - BIOTA - MITILI - ACQ TRANS BA.01.002 + BA.02.054

De La Torre-Roche, R.J., Lee, W.-Y., Campos-Díaz, S.I., 2009. Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. Journal of Hazardous Materials 163, 946e958.

Pies, C., Hoffmann, B., Petrowsky, J., Yang, Y., Ternes, T.A., Hofmann, T., 2008.

Ravindra, K., Wauters, E., Van Grieken, R., 2008. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. Science of the Total Environment 396, 100e110.

Rapporti ISTISAN 96/34 (1996). Metodi di analisi utilizzati per il controllo chimico degli alimenti. Raccolta a cura di Massimo Baldini, Fabio Fabietti, Stefania Giammarioli, Roberta Onori, Leucio Orefice e Angelo Stacchini. Istituto Superiore di Sanità, 265 p.

SEDRI PORT, 2019. Prodotto T1.6.6 "Documento di sintesi della sperimentazione dell'applicazione modellistica all'interno di un bacino portuale pilota" - ARPAL-ISPRA.

SEDRI PORT, 2020. Prodotto 2.3.6 "Applicazioni pratiche" UNICA-UNTLN-ISPRA

Tobiszewski, M., Tsakovski, S., Simeonov, V., Namieśnik, J., 2010. Surface water quality assessment by the use of combination of multivariate statistical classification and expert information. Chemosphere 80, 740e746.

UNI EN 15662 (2009) Alimenti di origine vegetale - Determinazione dei residui di pesticidi utilizzando GC-MS e/o LC-MS/MS dopo estrazione/separazione con acetonitrile e purificazione mediante SPE dispersiva - Metodo QuEChERS.

US EPA 1668C (2010) Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS. EPA-820-R-10-005. Washington, DC

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 e 515.