

**L. PARRELLA, S. SCHIAVO, C. CROVATO,
J. RIMAURO, S. ACCARDO, A. SALLUZZO,
L. DE ROSA, C. TEBANO*, S. MANZO**

Dipartimento Sostenibilità, circolarità e adattamento al
cambiamento climatico dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Protezione e valorizzazione del
territorio e del capitale naturale

*Divisione Modelli e tecnologie per la riduzione
degli impattiantropici e dei rischi naturali
Centro Ricerche Portici

**S. CHIAVARINI, M. R. MONTEREALI,
L. CAIAZZO, L. PEZZA, M. DE CASSAN,
R. CAPRIOLI, M. PROPOSITO, F. SPAZIANI,
G. ARMIENTO**

Dipartimento Sostenibilità, circolarità e adattamento al
cambiamento climatico dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Protezione e valorizzazione del
territorio e del capitale naturale
Centro Ricerche Casaccia

MONITORAGGIO E ANALISI DI RISCHIO ECOLOGICO

Misura 1.44: Innovazione, sviluppo e sostenibilità
nel settore della pesca professionale campana
Progetto ISSPA - "Innovazione, Sviluppo e Sostenibilità
nel settore della Pesca e dell'Acquacoltura
per la Regione Campania"

RT/2024/16/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

L. PARRELLA, S. SCHIAVO, C. CROVATO,
J. RIMAURO, S. ACCARDO, A. SALLUZZO,
L. DE ROSA, C. TEBANO*, S. MANZO

Dipartimento Sostenibilità, circolarità e adattamento al
cambiamento climatico dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Protezione e valorizzazione del
territorio e del capitale naturale

*Divisione Modelli e tecnologie per la riduzione
degli impatti antropici e dei rischi naturali
Centro Ricerche Portici

S. CHIAVARINI, M. R. MONTEREALI,
L. CAIAZZO, L. PEZZA, M. DE CASSAN,
R. CAPRIOLI, M. PROPOSITO, F. SPAZIANI,
G. ARMIENTO

Dipartimento Sostenibilità, circolarità e adattamento al
cambiamento climatico dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Protezione e valorizzazione del
territorio e del capitale naturale
Centro Ricerche Casaccia

MONITORAGGIO E ANALISI DI RISCHIO ECOLOGICO

Misura 1.44: Innovazione, sviluppo e sostenibilità
nel settore della pesca professionale campana
Progetto ISSPA - "Innovazione, Sviluppo e Sostenibilità
nel settore della Pesca e dell'Acquacoltura
per la Regione Campania"

RT/2024/16/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina www.enea.it

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

MONITORAGGIO E ANALISI DI RISCHIO ECOLOGICO

Misura 1.44: Innovazione, sviluppo e sostenibilità nel settore della pesca professionale campana. Progetto ISSPA - "Innovazione, Sviluppo e Sostenibilità nel settore della Pesca e dell'Acquacoltura per la Regione Campania"

L. Parrella, S. Schiavo, S. Accardo, C. Crovato, M. R. Montereali, S. Chiavarini, L. Caiazza, M. Pezza, J. Rimauro, A. Salluzzo, M. De Cassan, R. Caprioli, M. Proposito, F. Spaziani, L. De Rosa, C. Tebano, G. Armiento, S. Manzo

Riassunto

Nel triennio 2020-2023, nell'ambito del progetto ISSPA (Innovazione, Sviluppo e Sostenibilità nel settore della Pesca e dell'Acquacoltura per la Regione Campania) è stato eseguito uno studio volto alla valorizzazione della pesca professionale nel territorio campano. Le attività svolte dal dipartimento SSPT (Dipartimento Sostenibilità, circolarità e adattamento al cambiamento climatico dei Sistemi Produttivi e Territoriali) dell'ENEA (Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile) sono state condotte in collaborazione con l'ARPAC (Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Campania) con l'obiettivo di quantificare e mappare i potenziali rischi ecologici ed ecotossicologici derivanti dall'esposizione degli organismi acquatici a stressori chimici presenti nelle acque e nei sedimenti dei sistemi lotici e lentici della regione. A tale scopo sono stati individuati e caratterizzati 50 siti di interesse, rappresentativi dei corpi idrici campani di maggior pregio faunistico ed ecologico. Le concentrazioni dei principali contaminanti inorganici (elementi potenzialmente tossici, PTEs) e organici, (idrocarburi di origine petrolifera e composti fenolici) sono state analizzate nei campioni di acqua e sedimento. Inoltre, è stata condotta una valutazione degli effetti ecotossicologici e, per il sedimento, è stata eseguita anche la caratterizzazione granulometrica.

I risultati ottenuti mostrano che i livelli di rischio nelle aree monitorate dei corpi idrici della regione Campania non sono preoccupanti, rendendo tali siti compatibili con le attività di pesca e acquacoltura. Tuttavia, alcune evidenze di effetti legati alla contaminazione chimica hanno rivelato la necessità di approfondire ulteriormente lo studio sul comportamento dei contaminanti in miscela e sulle loro interazioni con l'ambiente al fine di valutare correttamente i potenziali impatti sugli ecosistemi.

Parole chiave: contaminazione chimica, elementi potenzialmente tossici, idrocarburi di origine petrolifera, composti fenolici, analisi di rischio ecologico, valutazione ecotossicologica, laghi, corsi d'acqua, Regione Campania (Italia).

Abstract

From 2020 to 2023, within the scope of the ISSPA project (Innovation, Development, and Sustainability in the Fisheries and Aquaculture Sector for the Campania region), a study to improve the professional fishing sector of the Campania region was conducted. SSPT department (Sustainability, Circularity and Adaptation to Climate Change of Production and Territorial Systems Department) of ENEA (Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development) carried out activities in collaboration with ARPAC (Regional Agency for Environmental Protection of Campania), to assess potential ecological and ecotoxicological risks associated with the exposure of aquatic organisms to chemical stressors in the waters and sediments of the region's lotic and lentic systems. As part of this study, 50 sites of interest were identified and characterized to represent Campania's water bodies with the greatest faunal and ecological value. Water and sediment samples from these sites were analyzed for concentrations of main inorganic (PTEs - Potentially toxic elements) and organic (petroleum hydrocarbons and phenolic compounds) contaminants. Additionally, an assessment of ecotoxicological effects and particle size characterization were conducted for the sediment samples. The findings indicate that risk levels in the monitored water bodies of the Campania region are not significant, allowing these sites to be compatible with fishing and aquaculture activities. However, some evidence of effects related to chemical contamination of environmental matrices has underscored the need for further investigations concerning the behavior of contaminant mixtures and their interactions with the environment to assess accurately potential impacts on ecosystems.

Keywords: chemical contamination, potentially toxic elements, petroleum hydrocarbons, phenolic compounds, ecological risk assessment, ecotoxicological assessment, lakes, rivers, Campania Region (Italy).

INDICE

1. INTRODUZIONE		
1.1	La regione Campania: Inquadramento territoriale e produttivo	7
1.2	Inquadramento geologico	8
1.3	Il progetto ISSPA: Obiettivi e coinvolgimento ENEA	8
2. MATERIALI E METODI		9
2.1	Piano di campionamento	9
2.2	Metodi analitici per le analisi dei campioni di acqua	12
2.2.1	Determinazione dei metalli	12
2.2.2	Determinazione degli idrocarburi di origine petrolifera	12
2.2.3	Determinazione dei composti fenolici	12
2.3	Metodi analitici per le analisi dei campioni di sedimento	13
2.3.1	Preparazione campioni e analisi granulometriche	13
2.3.2	Determinazione dei metalli	13
2.3.3	Determinazione degli idrocarburi di origine petrolifera	13
2.4	Analisi dello stato ecotossicologico	14
2.5	Analisi di rischio ecologico	14
3. RISULTATI E DISCUSSIONE		15
3.1	Analisi dei campioni di acqua	15
3.2	Analisi dei campioni di sedimento	16
3.3	Analisi ecotossicologiche	22
3.4	Elaborazioni statistiche	24
3.5	Analisi di rischio ecologico	27
4. CONCLUSIONI		31
5. BIBLIOGRAFIA		33

APPENDICE A - MAPPE DI DISTRIBUZIONE DEI CONTAMINANTI
APPENDICE B - SCHEDE GRANULOMETRICHE

1. INTRODUZIONE

1.1 La regione Campania: Inquadramento territoriale e produttivo

La regione Campania offre una straordinaria varietà paesaggistica, caratterizzata da aree costiere, collinari e montuose. Questa diversità si riflette anche nelle numerose attività produttive presenti sul territorio. L'agricoltura occupa un posto di rilievo grazie alla fertilità del suolo e al clima mediterraneo, particolarmente adatto alla coltivazione di viti e olive, tra i prodotti più rappresentativi. Il settore industriale campano è diversificato, includendo comparti come quello alimentare, chimico, tessile, metalmeccanico, della ceramica e della lavorazione del legno. Le infrastrutture portuali della regione facilitano gli scambi commerciali e la logistica. Inoltre, il turismo rappresenta un'attività ad alto valore aggiunto, sostenuto da un ricco patrimonio storico, artistico, culturale e naturalistico. La Campania vanta numerosi siti archeologici come Paestum, Pompei ed Ercolano, splendide località costiere come Amalfi, Positano e Capri, e dell'entroterra come Montesarchio e le Grotte di Castelcivita. A questi si aggiungono affascinanti parchi nazionali (Parco Nazionale del Cilento, Vallo di Diano e Alburni, Parco Nazionale del Vesuvio), parchi regionali (Parco Regionale dei Monti Piacentini, Parco Regionale del Matese) e aree naturali protette come la riserva naturale della Foce del Sele e del Volturno e il lago di Conza.

Non va trascurato il settore della pesca e dell'acquacoltura, in Campania la pesca costiera è prevalentemente artigianale, e l'acquacoltura si concentra principalmente sull'allevamento di mitili in ambienti marini, mentre le acque dolci interne sono sfruttate in modo marginale. Gli ecosistemi di acqua dolce della Campania rappresentano un patrimonio di grande valore economico e sociale per la varietà di habitat e la ricchezza di specie ittiche, come *Ictalurus melas*, *Squalius squalus*, *Gobio gobio*, *Scardinius hesperidicus*, *Barbus sanniticus*, *Salmo ghigii*, *Lampreta planeri* e *Cyprinus carpio*. Questi ambienti offrono una gamma di servizi ecosistemici, tra cui la conservazione della biodiversità, la fruibilità dell'acqua, la riduzione del rischio idrogeologico, la mitigazione degli effetti dei cambiamenti climatici e opportunità ricreative e educative. La pesca professionale, sportiva e l'acquacoltura possono rappresentare un'importante opportunità economica e culturale, per la valorizzazione della risorsa ittica e la conservazione dei sistemi naturali. L'acquacoltura, in particolare, potrebbe giocare un ruolo strategico nel favorire l'occupazione, incentivare il turismo, garantire una fonte di cibo sostenibile e contribuire al recupero e ripopolamento di specie ittiche autoctone.

Tuttavia, i benefici economici e sociali di questi ecosistemi sono minacciati dalle pressioni e dagli impatti delle attività antropiche. Il degrado ambientale e la mancanza di una corretta pianificazione per la conservazione della fauna ittica e degli habitat sono tra le principali cause della perdita di biodiversità. Secondo il monitoraggio dell'Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Campania (ARPAC), il reticolo idrografico regionale è pesantemente influenzato da fonti di inquinamento puntuali come scarichi civili non depurati e insediamenti produttivi, oltre che da inquinamento diffuso da nutrienti e pesticidi provenienti da attività agricole e zootecniche. Nel 2022, ARPAC ha classificato circa il 40% dei tratti fluviali monitorati come non conformi alle condizioni idonee alla vita dei pesci. Per una pianificazione efficace degli interventi di tutela e valorizzazione delle aree idonee alla pesca e all'acquacoltura, è pertanto essenziale definire la distribuzione degli impatti e la valutazione dei rischi ecologici ed ecotossicologici.

1.2 Inquadramento geologico

La geologia della regione Campania è caratterizzata da una complessa struttura, che comprende le principali caratteristiche dell'Appennino meridionale (Patacca e Scandone, 2007). Il territorio è costituito da superfici collinari e montuose con vergenza appenninica, formate da falde mioceniche originatisi in seguito a fasi tettoniche compressive.

Durante la subduzione della crosta oceanica, diverse unità paleogeografiche furono separate, deformate in pieghe e sovrascorrimenti, e successivamente dislocate verso nord-est, sovrapponendosi alla piattaforma carbonatica apula. Nel Miocene, queste strutture furono ricoperte da unità turbiditiche. Nel Quaternario, i processi tettonici sul versante occidentale della catena appenninica provocarono fagliature, portando allo sviluppo di un vulcanismo di retroarco. Questo iniziò con il vulcano di Roccamonfina (700.000 anni fa), seguito dall'isola di Ischia (150.000 anni fa), dai Campi Flegrei (60.000 anni fa) e dal vulcano Somma-Vesuvio (25.000 anni fa). Durante questo periodo, le grandi depressioni strutturali sul margine tirrenico furono colmate da depositi alluvionali e vulcanici, formando le attuali Piana campana e Piana del Sele (Cicchella et al., 2023).

Dal punto di vista stratigrafico, la Campania presenta unità sedimentarie mesozoiche (calcari, dolomie, scisti silicei e sedimenti terrigeni), unità neogeniche (sedimenti silicoclastici, carbonatici ed evaporitici), sedimenti quaternari e rocce vulcaniche. Queste coprono un arco temporale dal Triassico all'epoca recente, rappresentando uno stadio evolutivo di un originario magmatismo alcalino. I prodotti del Somma-Vesuvio e dei Campi Flegrei appartengono alla Provincia Campania-Stromboli, formata da strato-vulcani con rocce della serie calcalcalina potassica shoshonitica (dal trachibasalto alle trachiti) e ultrapotassica (fonoliti leucititiche e tefriti) (Cicchella et al., 2023).

L'idrografia della Campania è caratterizzata da una varietà di morfotipi fluviali. Nel distretto montuoso, dominato dalla dorsale appenninica e dagli altipiani interni, i corsi d'acqua hanno un regime torrentizio. Nel distretto collinare, reso discontinuo dagli edifici vulcanici, i corsi d'acqua presentano un andamento meandriforme. A causa dell'orografia e della variabilità delle condizioni termometriche e pluviometriche, l'idrografia campana è caratterizzata da pochi bacini idrografici estesi e numerosi bacini di modesta dimensione (ARPAC, 2009).

1.3 Il progetto ISSPA: Obiettivi e coinvolgimento ENEA

Il progetto multimisura ISSPA "Innovazione, Sviluppo e Sostenibilità nel Settore della Pesca e dell'Acquacoltura per la regione Campania" è stato finanziato dal Fondo Europeo per gli Affari Marittimi e la Pesca in Campania (PO FEAMP 2019-2022). Ha coinvolto otto partner, tra cui Enti di Ricerca (Istituto Zooprofilattico Sperimentale del Mezzogiorno - IZSM; Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie, l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile - ENEA; Stazione Zoologica Anton Dohrn - SZN; Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia - INGV; Consiglio Nazionale delle Ricerche - CNR) e Università (Università degli Studi del Sannio; Università degli Studi di Napoli Federico II; Università degli Studi della Campania "Luigi Vanvitelli"; Università degli Studi di Napoli Suor Orsola Benincasa), tutti impegnati in molteplici attività sugli ecosistemi acquatici della Campania. L'obiettivo del progetto era fornire all'Assessorato Agricoltura della Regione Campania supporto per la transizione dall'attuale modello di gestione dei processi produttivi legati alle attività di pesca e acquacoltura verso un nuovo modello di sviluppo economico sostenibile, in linea con la strategia europea di lungo periodo sulla Blue Growth. In particolare, il dipartimento di sostenibilità SSPT (Dipartimento Sostenibilità, circolarità e adattamento al cambiamento climatico dei Sistemi Produttivi e Territoriali)

dell'ENEA si è occupato della caratterizzazione della contaminazione chimica (elementi potenzialmente tossici, PTEs, e contaminanti organici) delle matrici acqua e sedimento dei corpi idrici. Ha inoltre valutato i potenziali impatti (stato ecotossicologico e rischio ecologico) associati all'esposizione a stressori chimici. Per l'analisi sono state utilizzate metodologie consolidate per la valutazione del rischio ecologico, integrandole con studi di caratterizzazione ecotossicologica. I risultati hanno portato alla produzione di una mappatura della distribuzione dei contaminanti chimici e degli impatti correlati sui corpi idrici esaminati. Questi dati rappresentano un utile supporto per la gestione delle risorse dulciacquicole e per l'identificazione e pianificazione delle migliori misure di ripristino e prevenzione sul territorio.

2. MATERIALI E METODI

2.1 Piano di campionamento

L'individuazione dei siti di campionamento è avvenuta in collaborazione con IZSM, ARPAC e UNISANNIO. Ove possibile, le stazioni di campionamento sono state fatte coincidere con quelle previste dal Piano di Monitoraggio di ARPAC (Qualità chimico-fisica delle acque 2015-2017), tenendo conto del carattere di perennità/temporaneità dei corsi d'acqua, dell'accessibilità del sito, dell'esistenza di substrati e delle condizioni ecologiche generali idonee allo sviluppo di comunità biologiche. Inoltre, si è tenuto conto del Piano di Tutela delle Acque della Regione Campania, che identifica i corpi idrici richiedenti protezione e miglioramento per essere idonei alla vita dei pesci, e delle segnalazioni effettuate dalla Federazione Italiana Pesca Sportiva e Attività Subacquee (FIPSAS). La selezione effettuata ha permesso di individuare una rete di monitoraggio di 50 punti (Tabella 1) rappresentativi dei tratti fluviali di maggior pregio della Regione Campania sotto l'aspetto faunistico ed ecologico. In Figura 1 è riportata la distribuzione dei punti selezionati che comprendono punti di prelievo di acque salmonicole (cioè, popolate in prevalenza da pesci appartenenti alla famiglia dei salmonidi, come la trota o il salmerino) e ciprinicole (cioè, popolate in prevalenza da pesci appartenenti alla famiglia dei ciprinidi, come i lucci o le anguille). Le attività di campionamento sono state effettuate dall'ARPAC ed eseguite da Novembre 2020 a Settembre 2021 con frequenza trimestrale per la matrice acqua, e frequenza annuale per la matrice sedimento (primavera 2021).

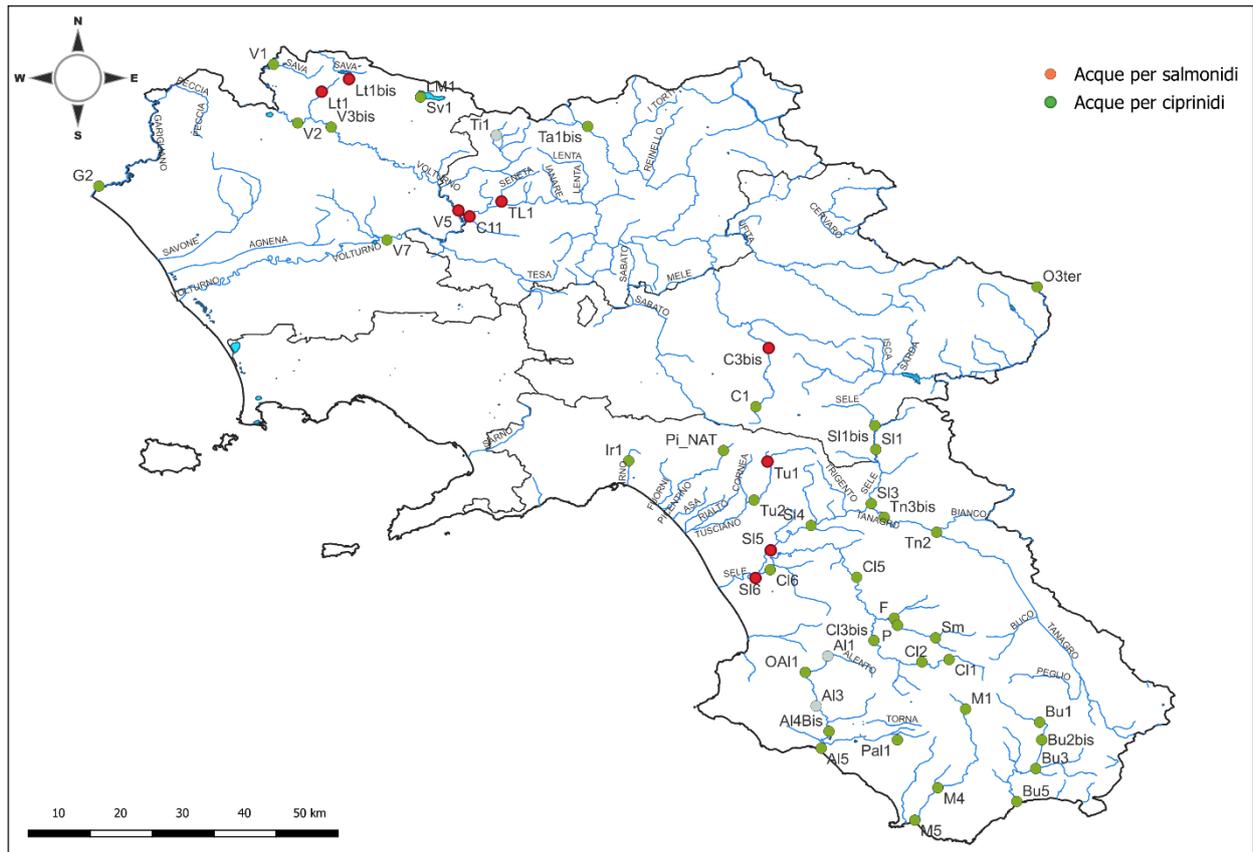


Figura 1: Siti di campionamento nei corpi idrici della Regione Campania, progetto multimisura ISSPA (PO FEAMP 2019-2022).

Tabella 1: Stazioni di monitoraggio identificate per i corpi idrici della Regione Campania nell'ambito del progetto multimisura ISSPA (PO FEAMP 2019-2022). In rosso le stazioni di acque salmonicole e in verde ciprinicole.

Corpi Idrici	Provincia	Comune	Codice stazione	Lat N	Long E
F. Alento	SA	Monteforte Cilento	Al1	40.349392	15.167129
		Prignano Cilento	OAL1	40.317717	15.108692
		Omignano Scalo	Al3	40.253156	15.129359
		Casal velino	Al4bis	40.205069	15.153759
		Casal velino	Al5	40.172789	15.138960
F. Bussento	SA	Sanza	Bu1	40.224171	15.548597
		Caselle in Pittari	Bu2bis	40.188607	15.555480
		Morigerati	Bu3	40.134387	15.543923
		S. Marina di Policastro	Bu5	40.071399	15.508359
F. Calore Irpino	AV	Montella	C1	40.822521	15.015425
	BN	Amorosi	C11	41.184391	14.474820
	AV	Paternopoli	C3bis	40.933978	15.039719
F. Calore Lucano	SA	Piaggine	Cl1	40.341522	15.380478
		Laurino	Cl2	40.336768	15.329144
		Felitto	Cl3bis	40.377811	15.238421
		Controne	Cl5	40.547865	15.175228
		Serre	Cl6	40.512041	15.043200
F. Fasanella	SA	Bellosguardo	F	40.420097	15.276855
F. Garigliano	CE	Sessa Aurunca	G2	41.242125	13.774641
F. Irno	SA	Pellezzano	Ir1	40.719600	14.775448
F. Lete	CE	Prata Sannita	Lt1	41.421666	14.195439
		Letino	Lt1bis	41.445614	14.246991
L. Matese	CE	San Gregorio Matese	LM1	41.415278	14.387865
F. Mingardo	SA	Laurino	M1	40.247403	15.411666
		Celle di Bulgheria	M4	40.096945	15.359707
		Centola	M5	40.035416	15.313427
F. Ofanto	AV	Monteverde	O3ter	41.050352	15.546710
F. Palistro	SA	Ceraso	Pal1	40.202271	15.282891
F. Picentino	SA	Giffoni Valle Piana	Pi-NAT	40.739076	14.954339
F. Pietra	SA	Bellosguardo	P	40.406595	15.283046
F. Sammaro	SA	Sacco	Sm	40.382406	15.355082
F. Savone	CE	Teano	Sv1	41.270671	14.037602
F. Sele	AV	Calabritto	Sl1bis	40.786664	15.240376
	SA	Valva	Sl1	40.719807	15.245191
	SA	Contursi Terme	Sl3	40.638131	15.233479
	SA	Eboli	Sl4	40.596471	15.119764
	SA	Serre	Sl5	40.549417	15.043686
	SA	Capaccio	Sl6	40.496614	15.014867
F. Tammaro	BN	Morccone	Ta1bis	41.355579	14.697793
F. Tanàgro	SA	Sicignano degli Alburni	Tn2	40.583656	15.357010
		Sicignano degli Alburni	Tn3bis	40.612227	15.257871
L. Telesse	BN	Telesse Terme	TL1	41.212705	14.535075
F. Titerno	BN	Cusano Mutri	Ti1	41.338791	14.525212
F. Tusciano	SA	Acerno	Tu1	40.717996	15.037509
		Olevano sul Tusciano	Tu2	40.645984	15.018026
F. Volturno	CE	Capriati al Volturno	V1	41.473560	14.104529
		Vairano Patenora	V2	41.362124	14.150094
		Alvignano	V3bis	41.255722	14.380908
		Castel Campagnano	V5	41.194018	14.452943
		Capua	V7	41.132413	14.272262

2.2 Metodi analitici per le analisi dei campioni di acqua

2.2.1 Determinazione dei metalli

L'analisi del contenuto dei principali metalli (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) nei campioni di acqua è stata condotta dall'ARPAC seguendo le metodiche previste dal D.Lgs 152/2006 (Tab. 1/B All. 2 parte III Sez. B). La determinazione del contenuto di mercurio totale (Hg) è stata effettuata da ENEA sui medesimi campioni. Questi sono stati analizzati nel più breve tempo possibile dopo il campionamento mediante ICP-MS (Agilent 7800). Sono state valutate le masse 201 e 202 di Hg; le analisi sono state condotte con e senza cella di collisione ad elio, per considerare possibili interferenze spettrali. Inoltre, è stato impiegato come standard interno un mix di Bi, Ge, In, ⁶Li, Sc, Tb e Y in 5% HNO₃, per correggere le interferenze di matrice che possono verificarsi durante le analisi in ICP-MS. I materiali di riferimento certificati impiegati per valutare l'accuratezza delle misure analitiche sono stati ERM CA 615 e NIST 1641e. Il limit of quantification (LOQ) di Hg, ottenuto con il metodo analitico descritto, è 0.025 µg/L.

2.2.2 Determinazione degli idrocarburi di origine petrolifera

I campioni prelevati sono stati stabilizzati, refrigerati a 4°C e analizzati entro le 24 ore dal campionamento seguendo la metodica descritta dall'ISPRA per la determinazione degli idrocarburi totali nelle acque (MLG 123/15). Per l'estrazione degli idrocarburi è stato utilizzato esano (grado cromatografico, Merck). L'estratto organico è stato concentrato tramite evaporazione (con azoto 5.0 mediante Turbovap LV) riducendo il volume fino a 1 mL. La determinazione quantitativa degli idrocarburi totali è stata effettuata mediante gascromatografo (AGILENT 7820) con rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID). Per garantire l'accuratezza e la precisione dei risultati è stato utilizzato uno standard certificato (Merck) di n-alcane C10-C40 (per definire l'intervallo operativo della colonna cromatografica ed individuare l'inizio e la fine del segnale analitico) e una curva di calibrazione con range 0.10 mg/l - 5.00 mg/L ottenuta da miscela certificata di gasolio senza additivi e olio lubrificante senza additivi (UltraScientific Italia).

2.2.3 Determinazione dei composti fenolici

La determinazione dei composti fenolici è stata effettuata secondo quanto indicato nel D.Lgs n.152 del 2006 (Tabella 1/B All.2- Sez.B) con spettrofotometria di assorbimento molecolare, utilizzando il metodo colorimetrico che misura tutti i fenoli orto- e meta- sostituiti presenti mediante loro reazione con la 4-amminoantipirina, a pH 10 e in presenza di potassio ferricianuro, per formare il derivato colorato antipirina.

I campioni, conservati a 4°C, vengono analizzati entro le 24 ore. Tenuto conto dei possibili interferenti del metodo e dell'instabilità degli analiti, ai campioni d'acqua viene aggiunto solfato di rame (Sulfide Inhibitor Reagent Powder Pillow Hach Lange) e una soluzione al 10% di H₃PO₄ per ottenere un pH 4.

L'analisi è stata effettuata utilizzando il set di reagenti Powder Pillows (Hach Lange range 0.002-0.200 mg/L Fenolo) seguendo la relativa procedura (Hach Lange n.8047 equivalente al metodo 420.1 USEPA 4-Aminoantipyrine). Le letture colorimetriche sono state effettuate a 460 nm mediante spettrofotometro (DR2800 Hach Lange). Poiché i campioni di acqua possono contenere vari tipi di composti fenolici, i risultati della procedura sono riportati come concentrazione equivalente di fenolo. La retta di calibrazione viene verificata mediante standards di fenolo preparati a partire da una soluzione madre pari a 0.200 mg/L di Fenolo (ACS Reagent).

2.3 Metodi analitici per le analisi dei campioni di sedimento

2.3.1 Preparazione campioni e analisi granulometriche

I campioni di sedimento, da sottoporre ad analisi chimiche per la determinazione del contenuto di metalli, sono stati essiccati in stufa termo ventilata a 40 °C, quartati, e un'aliquota rappresentativa è stata setacciata a 2 mm, il passante macinato in un mulino planetario con giare in agata (Pulverisette 6, Fritsch) fino a ottenere una granulometria inferiore a 100 µm. Il campione destinato all'analisi del mercurio è stato asciugato separatamente a temperatura ambiente, sotto cappa e successivamente macinato.

Le analisi granulometriche sono state effettuate pretrattando il campione con acqua ossigenata al 30% per rimuovere la sostanza organica. Il campione trattato è stato poi suddiviso attraverso setacciatura in due frazioni: una grossolana (> 63 µm) composta da ghiaia e sabbia e una fine (< 63 µm) costituita da limo e argilla (pelite). La frazione grossolana è stata essiccata in stufa ventilata a 40 °C, setacciata con setacci della serie ASTM con maglie da 2 mm a 63 µm, e quindi, ciascuna aliquota di trattenuto è stata pesata.

La frazione fine, se presente più del 5% del totale del campione, è stata analizzata mediante sedigrafo a raggi X (Sedigraph 5100 Micromeritics).

2.3.2 Determinazione dei metalli

L'analisi degli elementi in traccia è stata condotta in accordo con il metodo EPA 3052 modificato. Il metodo prevede la digestione totale dei sedimenti con miscela di acidi forti (HNO₃ 67-69%, HF 40%, H₂O₂ 30%) in sistema a microonde (microwave assisted acid digestion). Il programma di mineralizzazione consiste di due step: nel primo, applicando una potenza di 1800 W, si raggiunge gradualmente, in 30 minuti, la temperatura di 180°C; nel secondo step, sempre con 1800W, questa temperatura è mantenuta per ulteriori 30 minuti. L'acido fluoridrico in eccesso è successivamente allontanato per evaporazione. Il campione ottenuto dall'intera procedura di digestione è recuperato con acqua MilliQ in matraccio tarato e infine conservato a 4°C fino al momento delle analisi. Sono stati sempre effettuati e analizzati i bianchi di procedura.

L'analisi delle concentrazioni totali degli elementi nei sedimenti è stata condotta in accordo con il metodo EPA 6020, impiegando l'ICP-MS Agilent 7800. Per la determinazione del mercurio è stato adottato il metodo EPA 7473, utilizzando la tecnica spettrofotometrica di assorbimento atomico con FKV AMA254 (Advanced Mercury Analyzer). Il LOQ di Hg ottenuto con il metodo analitico descritto è di 0.010 mg/kg.

I materiali di riferimento certificati utilizzati sono stati: NIST SRM 1646 Estuarine Sediment e IAEA-SL-1 per i metalli, e BCR 277R e BCR 280R per il mercurio.

2.3.3 Determinazione degli idrocarburi di origine petrolifera

L'analisi degli idrocarburi (>C₁₂) è stata eseguita secondo la procedura descritta dall'ISPRA in MLG 75/2011, utilizzando un gascromatografo (AGILENT modello 7820) con un rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID). Un'aliquota di sedimento (10 g) viene estratta con tecnica ASE (120 °C, 1500 psi; 2 cicli statici con flush 60% del volume di cella, quest'ultima da 22 mL) utilizzando una miscela esano/acetone 50:50 e ottenendo un volume complessivo dell'estratto ~25 mL. Si elimina l'acetone aggiungendo 10 mL di acqua MilliQ, dibattendo energicamente per pochi secondi. Dopo risoluzione dell'emulsione, la fase

inferiore acquoso-acetonica viene eliminata. Il lavaggio viene ripetuto altre 2 volte. La fase esanica viene caricata su colonnina di clean-up di vetro da 1 cm di diametro interno, precaricata, nell'ordine, con batuffolino d'ovatta, 2 g di florisil attivato a 250°C e 2 g di sodio solfato anidro. L'eluato ottenuto viene evaporato con azoto 6.0 mediante l'utilizzo del Turbovap LV fino ad ottenere un volume di 1 ml. Prima di effettuare l'analisi dei campioni è stata eseguita una corsa cromatografica iniettando, al GC-FID, uno standard certificato (Merck) di n-alcani pari C10-C40 per individuare l'inizio e la fine del segnale. I cromatogrammi sono stati integrati immediatamente dopo l'inizio del picco n-decano (C10H22) e fino alla fine del picco n-tetracontano (C40H82). Successivamente i campioni sono stati analizzati iniettando gli eluati estratti al GC-FID.

2.4 Analisi dello stato ecotossicologico

La valutazione dello stato ecotossicologico è stata effettuata sulle acque superficiali ed i sedimenti campionati, mediante l'applicazione di una batteria di saggi ecotossicologici con organismi modello appartenenti a diversi livelli trofici. La matrice sedimento è stata testata previa preparazione dell'elutriato secondo quanto previsto dal metodo descritto in ASTM D3977-97. In breve, il sedimento cui viene aggiunta acqua Milli-Q nel rapporto di 4:1 (volume/peso secco) viene collocato in un agitatore per 1 ora a temperatura ambiente. Successivamente, la sospensione viene centrifugata a 3.000 rpm per 20 minuti e poi filtrata (\emptyset 0.45 μ m).

La selezione della batteria di saggi biologici è stata basata sulla disponibilità e sensibilità ai contaminanti degli organismi modello in allevamento. La scelta è ricaduta su:

batteri (test acuto con *Vibrio fischeri*);

alghe (test cronico con *Raphidocelis subcapitata*);

crostacei (test acuto e cronico con *Daphnia magna*)

Il test di inibizione della bioluminescenza con *V. fischeri* è stato eseguito secondo quanto descritto nella norma UNI EN ISO 11348. È stato effettuato uno screening test per tutti i campioni (acqua ed elutriato). La tossicità del campione è stata valutata misurando la diminuzione dell'intensità della luce prodotta dai batteri luminescenti dopo 5, 15 e 30 minuti di esposizione.

Il saggio di tossicità cronica su *R. subcapitata* è stato svolto secondo quanto descritto nella UNI EN ISO 8692, un inoculo algale (1x 10⁴ cell /ml) viene esposto alle diverse diluizioni dei campioni di acqua o eluato del sedimento da analizzare. Dopo una incubazione di 72 ore a 24±2 °C ad illuminazione continua di 10000 lux viene determinata la densità algale mediante conta al microscopio ottico (40x) con camera di Burker.

Il test acuto con *D. magna* è stato eseguito secondo la procedura UNI EN ISO 6341. Il saggio consiste nell'esposizione dei nauplii del crostaceo al campione da analizzare. Dopo 24 e 48 ore d'esposizione si procede alla determinazione della mortalità/immobilità degli organismi.

Tutti i risultati sono stati espressi come percentuale di inibizione rispetto al controllo (Abbott, 1925). Successivamente, allo scopo di ottenere un indice sintetico per ogni campione testato i risultati dei diversi test sono stati integrati applicando il Toxicity Battery Integrated Index (TBI) descritto in Manzo et al. (2008). Il TBI viene poi utilizzato per definire una scala di rischio ecotossicologico: rischio basso (TBI ≤ 20%), moderato (20 < TBI ≤ 50%), alto (TBI > 50%).

2.5 Analisi di Rischio Ecologico (ERA)

Il rischio ecologico associato all'esposizione di organismi acquatici a PTEs nelle acque e nei sedimenti è stato valutato mediante indici di stima del potenziale impatto sia dei singoli elementi che quello associato alla presenza degli stessi in miscela, ipotizzando un effetto additivo delle concentrazioni. In

particolare, l'indice HQ (Hazard Quotient) e l'indice integrato TRI (Toxic Risk Index) sono stati utilizzati rispettivamente per la valutazione del potenziale rischio ecologico nelle acque e nei sedimenti (Long and MacDonald, 1998; Zhang et al. 2016).

I valori di HQ sono calcolati come rapporto tra il valore di MEC (Measured Environmental Concentration) di ogni elemento ed il corrispondente valore di concentrazione di non effetto PNEC (Predicted No Effect Concentration), ottenuto da dati ecotossicologici (di letteratura e banche dati come: <http://cfpub.epa.gov/ecotox/>) di specie dulciacquicole appartenenti a diversi livelli trofici (es. alghe, crostacei, molluschi, pesci): $HQ = MEC/PNEC$. Valori di HQ maggiori di 1 indicano un potenziale rischio per organismi esposti e richiedono un approfondimento dello studio (es. dati sito specifici supplementari). I potenziali effetti della miscela di contaminanti sono valutati dalla sommatoria dei singoli HQ per ogni sito indagato ($\sum HQ$). In questo caso, per meglio evidenziare le differenze spaziotemporali dei risultati, i siti sono stati raggruppati in tre classi di rischio (alto, moderato e basso), utilizzando come valore di riferimento il valore medio dei dati e come limite massimo un suo multiplo. L'indice di rischio TRI_i è calcolato come il rapporto tra i valori di MECs ed i corrispondenti valori di riferimento internazionali Sediment Quality Guidelines (SQG) per ecosistemi di acqua dolce (MacDonald et al. 2000), in particolare il Threshold Effect Level (TEL) e il Probable Effect Level (PEL):

$$TRI_i = \sqrt{\frac{(MEC_i/TEL)^2 + (MEC_i/PEL)^2}{2}}$$

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
TEL	5.9	0.596	37.3	35.7	0.174	18	35	123
PEL	17	3.53	90	197	0.486	36	91.3	315

Il valore integrato del TRI è calcolato come sommatoria: $TRI = \sum TRI_i$. I risultati sono raggruppati in 5 classi: $TRI \leq 5$ nessun rischio; $5 < TRI \leq 10$ basso rischio; $10 < TRI \leq 15$; moderato rischio; $15 < TRI \leq 20$ alto rischio; $TRI > 20$ rischio molto alto.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Analisi dei campioni di acqua

I dati relativi all'analisi dei metalli nelle acque prodotti dall'ARPAC, unitamente a quelli dell'ENEA, sono stati utilizzati per l'elaborazione delle mappe di distribuzione dei contaminanti. In appendice A sono riportate le mappe stagionali dei PTEs, dei composti fenolici e degli idrocarburi di origine petrolifera. La concentrazione in acqua dei PTEs (As, Cr, Ni, Pb, Cu e Zn), dei composti fenolici e degli idrocarburi di origine petrolifera, nella maggior parte dei casi risulta conforme ai corrispondenti limiti guida e limiti obbligatori stabiliti dalla normativa (tab 1/B, All.2 - Sez. B, D.lgs n.152/2006) che definisce l'idoneità delle acque alla vita dei pesci. Tuttavia, si osservano alcuni superamenti dei limiti di legge per i valori di concentrazione dei composti fenolici e degli idrocarburi di origine petrolifera. In ambiente, i composti fenolici possono derivare da diverse attività industriali (produzione di sostanze chimiche, pesticidi, esplosivi, farmaci e coloranti necessari per lo sbiancamento della carta, processi di disinfezione delle acque potabili e di scarico) e agricole (erbicidi, insetticidi e fungicidi) oltre che dalla decomposizione di prodotti naturali come gli acidi umici e la lignina.

In autunno, nei siti G2 (fiume Garigliano) e SI6 (fiume Sele) si nota il superamento dei limiti guida sia per i composti fenolici (0.015 mgL⁻¹ di fenolo, in entrambi i siti) sia per gli idrocarburi di origine petrolifera (0.31 mgL⁻¹ in G2, e 0.37 mgL⁻¹ in SI6). Nel sito Tu1 (fiume Tusciano), la concentrazione dei fenoli misurata nelle tre campagne di monitoraggio, autunnale, invernale e primaverile (0.019, 0.016, 0.024 mgL⁻¹ di fenolo, rispettivamente) è sempre maggiore del limite guida previsto dalla legge; inoltre,

sempre nel sito Tu1, in inverno, si osserva che il contenuto degli idrocarburi di origine petrolifera (0.38 mgL⁻¹) non è conforme al limite guida di 0.2 mgL⁻¹.

Gli idrocarburi di origine petrolifera, nei diversi siti di campionamento, presentano valori superiori a quelli di riferimento della normativa principalmente in autunno e in inverno, ad eccezione dei punti Bu3 (fiume Bussento) e M1 (fiume Mingardo), in cui si registra un superamento anche in estate (0.27 mgL⁻¹ in inverno e 0.25 mgL⁻¹ in estate per Bu3, e 0.42, 0.75 mgL⁻¹ in autunno e inverno e 0.23 mgL⁻¹ in estate, per M1). Nel sito Tn3bis (fiume Tanagro), superamenti del limite guida sono osservati sia in inverno (0.24 mgL⁻¹) che in primavera (0.33 mgL⁻¹). Tali concentrazioni potrebbero essere legate alla scarsa solubilità in acqua di questi composti ed alla temperatura dell'acqua nelle stagioni fredde, sebbene sia da tener conto anche dei limiti della procedura analitica, che sicuramente necessita di ulteriori affinamenti (ISPRA, MLG 123/2015).

3.2 Analisi dei campioni di sedimento

I sedimenti svolgono un ruolo cruciale nella comprensione delle pressioni ambientali di un'area, poiché conservano la memoria storica dell'ambiente acquatico. Tuttavia, non esistono ancora normative che fissino limiti per le sostanze prioritarie nei sedimenti lacustri e fluviali. In molti lavori sono utilizzati i Livelli Chimici di Riferimento (LCR) proposti da uno studio dell'ISPRA (2009) o le Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) per i suoli.

Gli LCR, analogamente alle CSC, possono identificare tratti di corso d'acqua che richiedono indagini specifiche per valutare l'ecocompatibilità dei sedimenti e la necessità di interventi. Questi strumenti tabellari, però, servono solo per uno screening preliminare e devono essere seguiti da procedure sito specifiche confrontate con aree di riferimento non compromesse (ISPRA, 2009)

Il sedimento campionato è stato catalogato, in base alla classe tessiturale, secondo la classificazione ternaria di Shepard (1954) modificata per la ghiaia. I risultati delle analisi granulometriche hanno messo in evidenza che la quasi totalità dei campioni esaminati è composta da una frazione grossolana predominante (da maggiore di 2 mm a 63 µm), pertanto per la classificazione è stato utilizzato il diagramma di Shepard (1954) modificato per la ghiaia (Figura 2).

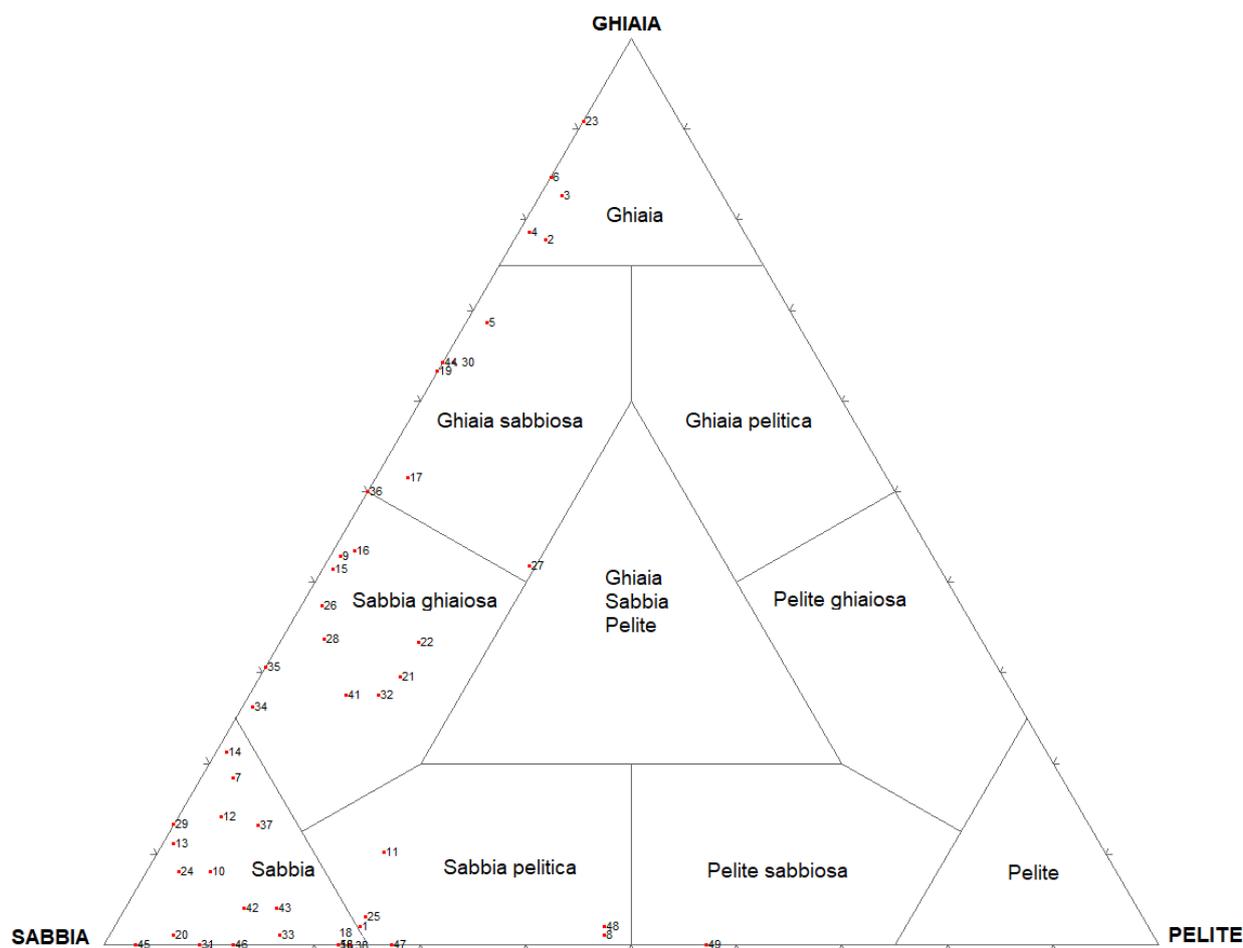


Figura 2: Diagramma di Shepard

I campioni si sono distribuiti in quattro classi tessiturali: ghiaia, ghiaia sabbiosa, sabbia ghiaiosa e sabbia. Fanno eccezione 7 campioni a granulometria più fine, di cui 6 sono classificati come sabbia pelitica (Al1, Bu5, C11, M5, V2 e V3bis) e 1 come pelite sabbiosa (V5) (Tabella 2).

In Tabella 2 sono riportati i risultati delle analisi chimiche dei campioni di sedimento. Le concentrazioni degli elementi misurate nei sedimenti sono per la maggior parte inferiori ai valori dei LCR e delle CSC (colonna A della tabella 1 del D.lgs. 152/2006). Tuttavia, per alcuni elementi e in diversi siti, si osservano superamenti di questi valori limite. In particolare, concentrazioni di Cr superiori ai LCR e CSC, probabilmente dovute alle attività industriali e manifatturiere presenti nelle aree studiate, sono stati misurate nei sedimenti del fiume Bussento (Bu1 50.1 mg kg⁻¹, Bu3 69.1 mg kg⁻¹, Bu5 79.7 mg kg⁻¹), in quelli del fiume Calore Volturno (C1, 49.5 e C3Bis, 60.1 mg kg⁻¹), nei sedimenti dei siti campionati nei fiumi Fasanella (F, 49.7 mgkg⁻¹), Volturno (V5, 55.5 mg kg⁻¹), Ofanto (O3ter, 47.2 mg kg⁻¹), e nell'invaso dell'Alento di Piano della Rocca (OA11, 66.6 mg kg⁻¹). Nei sedimenti del sito e in quelli del sito, dove si evidenziano, inoltre, Inoltre nei fiumi Sammaro e Pietra, sono osservati sia elevati valori di concentrazione del Cr (Sm, 84.9 e P, 62.3 mg kg⁻¹) che del V (Sm, 103 e P, 90.8 mgkg⁻¹) e dello Zn (Sm, 144 e P, 104 mgkg⁻¹). Le sabbie fini, che caratterizzano i sedimenti del fiume Sammaro (Sm), potrebbero favorire l'accumulo degli elementi spiegando le maggiori concentrazioni misurate nei depositi di questo fiume.

Nei sedimenti campionati nel sito LT1bis, sono stati misurati valori superiori ai LCR e CSC, per il Cr (55.2 mgkg⁻¹) e il Cd (0.602 mgkg⁻¹). Concentrazioni maggiori dei LCR e CSC dei suoli evidenziati per alcuni elementi sono tuttavia, inclusi negli intervalli dei valori geogenici di background dei sedimenti delle

acque superficiali della Campania, (righe A e B in Tabella 2) pubblicati in Albanese et al. (2007). Una concentrazione di Cd (0.638 mg kg^{-1}) superiore ai LCR e CSC, ma compresa nell'intervallo dei suddetti valori di background naturale per i depositi vulcanoclastici ($0.43 - 0.69 \text{ mg kg}^{-1}$), è stata determinata nei sedimenti prelevati nel lago di Telesse (sito TL1). Pertanto, l'origine carsica del lago potrebbe spiegare la concentrazione di Cd osservata come di natura geogenica. Si evidenziano, inoltre, elevate concentrazioni di As (16.7 mg kg^{-1}), Be (7.45 mg kg^{-1}), Cd (1.47 mg kg^{-1}), Cr (89.3 mg kg^{-1}), Pb (52.0 mg kg^{-1}) e V (143 mg kg^{-1}) nei sedimenti del lago Matese (sito LM1), anch'esso di natura carsica, privo di immissari, alimentato con le acque provenienti dallo scioglimento delle nevi dei rilievi carbonatici circostanti e da sorgenti perenni. Tuttavia, le concentrazioni, determinate per gli elementi sopra elencati, ricadono negli intervalli dei valori geogenici di background (righe A e B in Tabella 2) relativi ai sedimenti da acque superficiali in contatto con depositi piroclastici. Tali depositi, generalmente, ricoprono gli affioramenti di rocce carbonatiche presenti per lo più nei settori NW e SE della regione campana di cui fa parte il gruppo montuoso del Matese (Albanese et al. (2007). Inoltre, i sedimenti di questo lago, costituiti da sabbia fine (91.8%), sono caratterizzati da contenuti elevati di Al (8.85%), Fe (5.3 %) e Mn (1131 mg kg^{-1}).

Anche per i sedimenti del Savone (sito Sv1), a granulometria prevalentemente sabbiosa (76%), sono stati determinati contenuti più elevati dei LCR e CSC dei suoli ad uso residenziale/verde pubblico, per As (13.2 mg kg^{-1}), Be (6.20 mg kg^{-1}), Pb (55.8 mg kg^{-1}) e V (169 mg kg^{-1}), così come valori elevati, rispetto a quelli determinati nei sedimenti degli altri siti studiati, sono stati misurati per U (5.72 mg kg^{-1}). Le concentrazioni elevate determinate per As, Be, Pb e V, sono, in realtà, riconducibili, come già descritto, ai valori di fondo naturale di questi elementi dovuti alla presenza dei depositi piroclastici della caldera del vulcano di Roccamonfina, da dove il Savone origina.

Tabella 2: Valori di concentrazione dei metalli e degli idrocarburi di origine petrolifera nei sedimenti e classi tessiturali. In verde i valori minimi e in azzurro i valori massimi. Nelle righe A e B sono riportati gli intervalli dei valori di background naturale degli stream sediments della regione Campania in accordo con la litologia, Siliciclastic deposits (A) e Volcanoclastic deposits (B) (Albanese, 2007). Livelli Chimici di Riferimento (LCR): Concentrazione Soglia di Contaminazione, CSC⁽¹⁾ per i suoli ad uso residenziale/verde pubblico, e CSC⁽²⁾ ad uso industriale.

stazione	Al mg/kg	As mg/kg	Be mg/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg	Hg mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	U mg/kg	V mg/kg	Zn mg/kg	C ₁₀ -C ₄₀ mg/kg	Ghiaia %	Sabbia %	Pelite %	Classe tessiturale (sigla per stazione)
Al1	54352	7.00	1.67	0.142	7.35	44.1	17.2	21106	0.029	339	22.5	19.4	1.57	59.4	60.0	12.9	2	74.6	23.4	Sabbia pelitica (1)
Al3	49203	4.77	2.34	0.190	9.56	44.8	21.6	20381	0.033	839	22.6	20.3	1.69	62.6	31.8	9.3	77.5	19	3.5	Ghiaia (2)
Al4bis	45153	7.17	1.46	0.117	6.96	36.5	15.3	22971	0.025	384	17.3	15.1	1.44	47.4	37.5	< 2.0	81.9	15.8	2.3	Ghiaia (3)
Al5	42857	6.56	1.32	0.100	6.71	32.8	13.5	22946	0.026	413	17.6	15.5	1.16	44.0	38.0	19.7	77.8	20.3	1.9	Ghiaia (4)
Bu1	46106	7.91	1.32	0.229	8.98	50.1	20.8	27447	0.040	861	25.3	14.1	1.97	71.3	59.8	15.3	68.4	29.3	2.3	Ghiaia sabbiosa (5)
Bu2bis	39753	5.59	1.15	0.214	7.84	43.6	18.5	25641	0.032	564	35.9	14.0	1.93	62.1	56.2	9.1	83.7	15.9	0.4	Ghiaia (6)
Bu3	51234	10.3	1.68	0.224	12.8	69.1	25.9	42940	0.042	756	39.7	27.2	2.05	103	86.8	11.8	18.5	77.9	3.6	Sabbia (7)
Bu5	65832	6.45	2.24	0.264	13.1	79.7	34.3	34508	0.050	930	44.3	19.9	2.11	99.1	85.5	43.4	1.9	51.7	46.4	Sabbia pelitica (8)
C1	36808	6.14	2.60	0.487	9.23	49.5	12.4	21246	<0.010	582	21.4	19.4	2.45	85.7	41.6	< 2.0	42.6	55.7	1.7	Sabbia Ghiaiosa (9)
C11	46679	7.20	1.44	0.096	7.13	37.5	16.4	22769	0.019	371	17.2	15.0	1.40	49.6	37.9	1.1	10.9	67.2	21.9	Sabbia (10)
C3bis	55324	4.41	2.41	0.255	8.65	60.1	11.9	26960	0.016	670	22.3	16.6	1.52	64.8	71.1	6.4	8.2	85.8	6	Sabbia pelitica (11)
Cl1	22357	4.54	0.954	0.345	5.84	20.8	14.9	19578	0.016	1037	17.8	9.94	1.10	35.5	39.6	15.6	14.4	81.6	4	Sabbia (12)
Cl2	17398	3.35	0.455	0.253	5.12	16.9	13.4	17871	0.013	1011	15.8	6.40	0.93	27.0	33.5	5.0	11.4	87.6	1	Sabbia (13)
Cl3bis	20759	4.46	0.553	0.299	5.78	20.1	14.5	19637	0.013	1041	17.0	9.65	0.95	30.3	35.8	3.7	21.1	77	1.9	Sabbia (14)
Cl5	19017	3.56	0.454	0.211	5.74	19.2	16.3	18148	0.016	988	18.2	6.37	0.88	29.3	36.3	12.5	41.4	57.6	1	Sabbia ghiaiosa (15)
Cl6	21830	3.41	1.04	0.246	5.12	32.8	6.57	15145	0.01	579	13.6	7.85	1.05	40.4	28.0	6.8	43.8	54.1	2.1	Sabbia ghiaiosa (16)
F	46091	6.91	1.43	0.308	11.2	49.7	31.1	34173	0.035	1575	32.0	13.3	1.56	74.5	88.3	12.4	51.1	45.7	3.2	Ghiaia sabbiosa (17)
G2	46854	8.80	2.48	0.312	7.64	41.0	14.2	17994	0.061	571	22.3	30.4	2.54	58.2	44.8	45.6	0	77.3	22.7	Sabbia (18)
I/1	26379	4.92	2.35	0.136	11.2	38.0	25.3	11917	0.011	504	18.0	18.3	4.53	91.0	55.1	13.8	62.8	36.8	0.4	Ghiaia sabbiosa (19)
LM1	88520	16.7	7.45	1.47	13.7	89.3	13.5	51963	0.028	1131	23.1	52.0	4.06	143	91.2	14.5	1.4	91.8	6.8	Sabbia (20)
Lt1	21277	4.37	1.51	0.471	3.20	15.9	9.12	7609	0.019	300	7.43	17.7	1.72	24.4	38.2	7.8	29.6	56.7	13.7	Sabbia ghiaiosa (21)
Lt1bis	31619	3.25	1.67	0.602	7.83	55.2	8.61	26460	0.02	458	15.4	18.8	1.67	88.8	58.1	11.1	33.5	53.2	13.3	Sabbia ghiaiosa (22)
M1	39981	4.55	1.39	0.295	8.49	43.3	21.5	25411	0.027	644	28.3	9.74	1.78	59.5	63.2	5.3	90.4	9	0.6	Ghiaia (23)
M4	35527	3.05	0.987	0.120	8.69	32.0	21.4	28158	0.025	1818	31.0	12.2	0.830	42.6	64.7	5.3	8.3	88.6	3.1	Sabbia (24)
M5	40783	3.37	1.37	0.149	9.18	40.2	24.3	28457	0.026	1427	33.9	13.5	0.963	51.8	65.4	17.3	3.3	73.3	23.4	Sabbia pelitica (25)

O3ter	35526	4.76	1.61	0.222	13.0	47.2	12.1	29611	<0.010	1700	24.2	17.6	1.47	71.6	46.9	<2.0	37.2	60.3	2.5	Sabbia ghiaiosa (26)
OAL1	57802	6.70	2.52	0.267	17.1	66.6	33.8	35549	0.048	912	36.4	23.0	1.84	82.5	102	23.0	41.7	38.6	19.7	Ghiaia sabbiosa (27)
P	55254	6.36	1.54	0.285	11.1	62.3	35.7	38305	0.045	1686	37.5	13.0	1.11	90.8	104	18.2	33.9	61.5	4.6	Sabbia ghiaiosa (28)
PalI	56621	3.74	0.914	0.091	5.32	27.4	11.8	15009	0.012	196	14.2	17.0	0.82	43.1	35.5	14.7	13.5	85.6	0.9	Sabbia (29)
Pf-NAT	9064	2.82	0.873	0.202	6.80	41.0	11.2	13424	<0.010	336	16.8	56.4	3.29	88.5	29.2	8.0	63.8	34.8	1.4	Ghiaia sabbiosa (30)
S1	41541	3.27	1.31	0.228	7.49	38.7	10.4	14849	0.011	519	15.9	14.1	1.26	47.2	37.4	19.7	0.3	90.4	9.3	Sabbia (31)
S1/bis	34272	2.30	1.18	0.250	4.11	24.5	7.89	10263	<0.010	339	12.2	13.8	0.921	27.2	27.5	4.7	27.2	59.9	12.9	Sabbia ghiaiosa (32)
S3	46106	5.19	2.07	0.355	8.44	45.3	28.7	17454	0.118	568	17.3	30.0	1.95	56.8	77.4	30.4	1.2	82.4	16.4	Sabbia (33)
S4	25170	2.86	0.989	0.237	5.04	32.9	6.50	14629	<0.010	569	13.9	10.9	1.12	39.6	33.0	5.7	26.7	72	1.3	Sabbia ghiaiosa (34)
S5	23614	2.99	0.972	0.285	4.86	31.8	6.30	14355	<0.010	536	12.5	8.5	1.16	39.9	38.5	9.4	30.6	68.8	0.6	Sabbia ghiaiosa (35)
S6	21328	3.48	0.803	0.262	4.81	29.2	6.82	13654	<0.010	578	13.8	6.65	1.10	36.2	29.6	6.8	49.8	49.3	0.9	Ghiaia sabbiosa (36)
Sm	64963	6.82	2.06	0.278	13.5	84.9	31.6	40865	0.046	1050	39.1	24.2	1.74	103	144	35.9	13.4	78.1	8.5	Sabbia (37)
Sv1	95607	13.2	6.202	0.403	13.1	23.5	20.1	47810	0.044	1051	10.9	55.8	5.72	169	104	61.1	0	76.6	23.4	Sabbia (38)
Ta1bis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TL1	23537	5.55	1.05	0.638	7.03	44.9	19.2	18469	0.021	481	22.9	20.6	1.93	55.8	109	<2.0	27.4	62.8	9.8	Sabbia ghiaiosa (41)
Tn2	29910	4.40	1.26	0.264	8.02	32.7	13.7	16968	0.013	985	19.5	15.4	1.38	46.4	40.7	10.5	4.7	83.5	11.8	Sabbia (42)
Tn3bis	35089	5.78	1.61	0.259	10.6	37.3	16.0	19645	0.019	1013	20.4	14.7	1.38	50.9	47.8	27.9	4.7	80.7	14.5	Sabbia (43)
Tu1	7402	2.18	0.485	0.272	3.39	17.2	3.35	6239	<0.010	174	8.13	7.01	2.93	40.4	15.9	2.8	63.7	35.8	0.5	Ghiaia sabbiosa (44)
Tu2	19210	3.96	1.11	0.305	4.46	18.9	7.98	8849	0.013	284	11.1	13.1	3.10	46.2	26.8	7.8	0	96.6	3.4	Sabbia (45)
V1	20535	4.40	0.357	0.255	6.02	19.8	10.4	7704	0.011	1224	16.7	5.70	0.866	26.9	30.4	24.2	0.8	86.9	12.3	Sabbia (46)
V2	31092	5.62	1.20	0.279	8.34	34.1	12.7	21002	0.019	1284	27.2	16.0	1.72	65.2	43.6	16.5	0	72.9	27.1	Sabbia pelitica (47)
V3bis	56225	8.14	3.80	0.319	8.75	42.3	19.6	21934	0.031	938	40.1	31.0	2.74	72.4	58.7	24.2	2.7	51	46.3	Sabbia pelitica (48)
V5	53015	6.04	2.53	0.282	9.47	55.5	21.1	27474	0.030	894	29.6	26.4	2.19	86.5	73.4	29.1	0.8	42.6	56.6	Pelite sabbiosa (49)
V7	46992	4.38	2.07	0.195	8.12	35.6	13.5	18982	0.032	798	25.9	20.3	1.85	61.4	45.3	12.0	0	77.8	22.2	Sabbia (50)
A		3.7-10.2		0.02-0.43		12-28	19-40		4-67 (µg/kg)			5-29			16-82	-	-	-	-	-
B		10.2-13.9		0.43-0.69		12-28	19-40		67-205 (µg/kg)			29-51			82-156	-	-	-	-	-
LCR ISPRa 2009		13		0.5		47			0.4		56	41				-	-	-	-	-
CSC⁽¹⁾ D.Lgs 152/06		20	2	2	20	150	120		1		120	100		90	150	-	-	-	-	-

CSC ⁽²⁾		50	10	15	250	800	600		5		500	1000		250	1500	-	-	-	-
D.lgs																			
152/06																			

3.3 Analisi ecotossicologiche

L'integrazione dei risultati mediante TBI (fig. 8) ha permesso il confronto tra i vari siti di campionamento, le stagioni e le matrici analizzate.

Durante la stagione autunnale, la maggior parte dei punti di campionamento presenta un rischio ecotossicologico trascurabile ($TBI < 20\%$). Tuttavia, alcuni tratti dei fiumi Bussento e Calore evidenziano un rischio moderato ($20\% < TBI \leq 50\%$).

Nella stagione invernale, la maggioranza dei punti di campionamento risulta moderatamente a rischio ($20\% < TBI < 50\%$). I valori più elevati si registrano per i fiumi Sele e Calore (50%-75%). In particolare, si osserva una forte biostimolazione nei fiumi Volturno e Sele, probabilmente attribuibile al dilavamento di fertilizzanti utilizzati nelle aree agricole circostanti, che raggiungono le acque superficiali in seguito a eventi meteorologici tipici della stagione. Le stesse osservazioni persistono nella stagione primaverile. È importante notare che i fiumi Mingardo, Sele e Calore sono quelli con il maggior numero di siti a rischio, richiamando una particolare attenzione su queste aree e la necessità di intensificare il monitoraggio per meglio definire gli impatti. Anche durante la stagione estiva, si osservano diversi siti con rischio moderato. I fiumi con il maggior numero di siti a rischio sono il Sele, il Mingardo e il Bussento, mentre l'unico fiume che non presenta alcun rischio è il Tusciano. In particolare, per due siti (TL1 - Lago di Telesse e C1 - Alto Calore) si registra un rischio moderato per tutte le stagioni e anche per la matrice sedimento. In tutti gli altri siti non c'è mai una corrispondenza tra il rischio in acqua e quello nei sedimenti.

In generale, sembra non vi sia una diretta corrispondenza tra i livelli di metalli e l'ecotossicità osservata nei siti studiati. I siti con un TBI più elevato non mostrano necessariamente concentrazioni di metalli più alte. Questo risultato deriva dalla complessità della tossicità dei metalli, che dipende non solo dalla loro concentrazione totale, ma anche dalla loro forma chimica. Alcune forme di metalli possono essere più facilmente disponibili e quindi potenzialmente più tossiche per gli organismi acquatici, mentre altre, nonostante le concentrazioni elevate, risultano essere meno tossiche. Le condizioni ambientali locali, come il pH, la temperatura e la presenza di materia organica, possono alterare la biodisponibilità e la tossicità dei metalli. Inoltre, la presenza contemporanea di più metalli può influenzare reciprocamente la potenziale tossicità dei singoli (Manzo et al. 2010). L'effetto di altri inquinanti presenti nell'ambiente acquatico sui metalli, potenziando o mitigando la tossicità complessiva, è altresì significativo. Il test di inibizione della crescita algale ha mostrato una frequenza più elevata di tossicità massima, confermando la maggiore sensibilità dell'alga *R. subcapitata* rispetto agli altri organismi utilizzati nella batteria di test selezionata. L'elevata sensibilità delle alghe e il loro ruolo nella catena trofica rendono questo saggio particolarmente rilevante nella valutazione degli effetti negativi dell'inquinamento sui sistemi acquatici, permettendo interventi tempestivi per la conservazione e il ripristino dell'ecosistema. In generale, in questo studio, il test di inibizione della crescita algale è stato determinante nell'integrazione finale di tutti i risultati. Al contrario, il test acuto con *D. magna* si è rivelato meno sensibile, con una percentuale di effetto che in pochi casi supera il 50%.

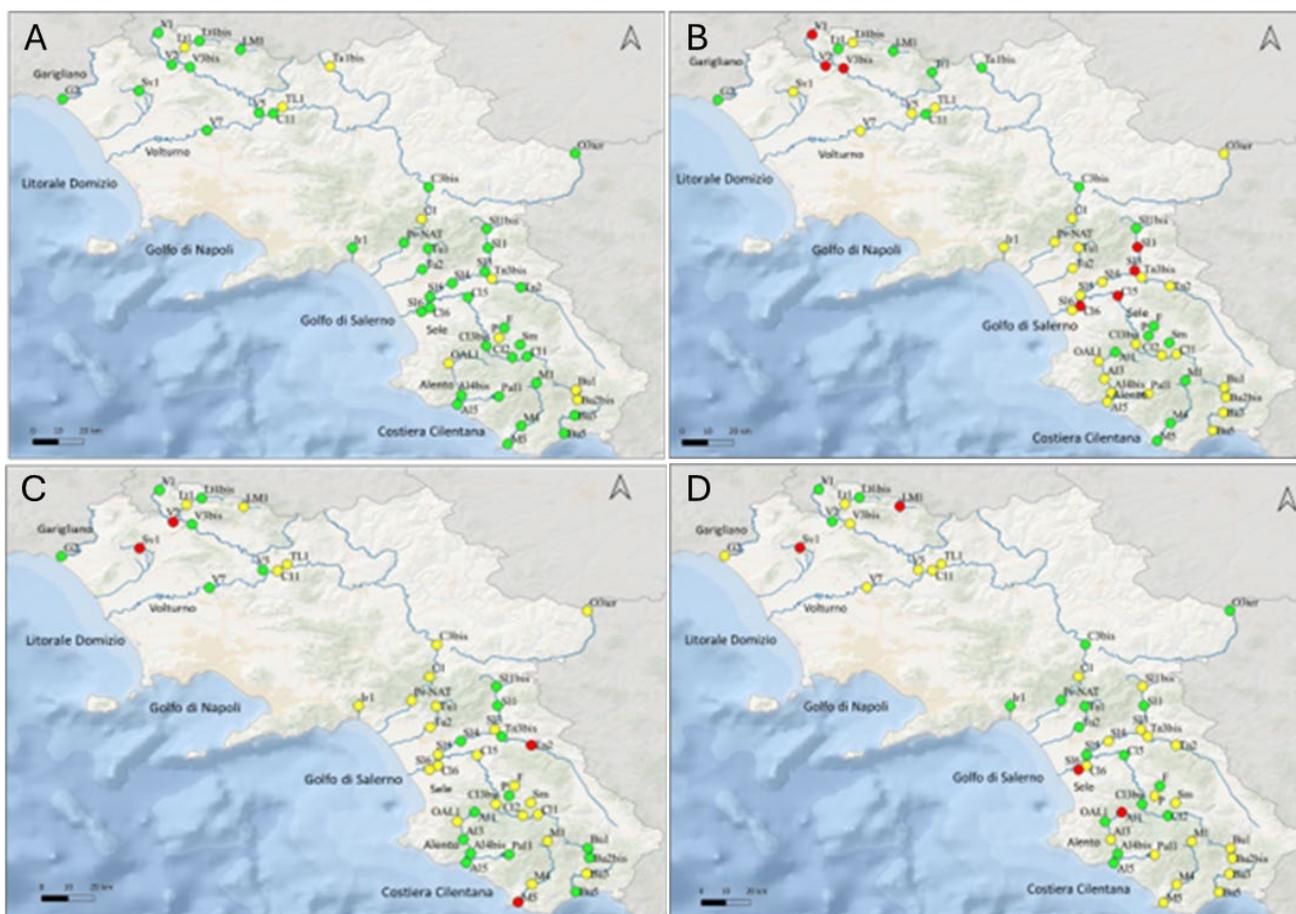


Figura 8: Mappe TBI per la matrice acqua in autunno (a) e inverno (b) 2020 e in primavera (c) ed estate (d) 2021. In rosso i punti ad alto TBI, in giallo moderato TBI e verde basso TBI.

In futuro, potrebbe essere opportuno considerare l'adozione di una batteria di saggi ecotossicologici che includa anche un test cronico con *D. magna*, al fine di migliorare la valutazione complessiva del rischio. In sintesi, i risultati sottolineano la complessità e la variabilità degli impatti ecotossicologici nei sistemi acquatici considerati e la necessità di una gestione integrata e tempestiva per preservare e ripristinare la salute degli ecosistemi acquatici.

Le analisi ecotossicologiche sulla matrice sedimento (figura 9) hanno permesso una valutazione più approfondita riguardo all'eventuale presenza di altri contaminanti, oltre a quelli misurati (metalli e idrocarburi), e alla loro possibile disponibilità per la matrice acquosa. In generale, si evidenzia un rischio ecotossicologico basso ($TBI < 20\%$) in quasi tutti i siti campionati. Tuttavia, lungo i corpi idrici, in particolare alle foci dei fiumi Bussento e Mingardo, nel tratto terminale del Sele e nel Lago Matese, sono stati rilevati punti con rischio moderato ($20\% < TBI \leq 50\%$), probabilmente a causa dell'azione congiunta di contaminanti provenienti da diverse aree a monte.

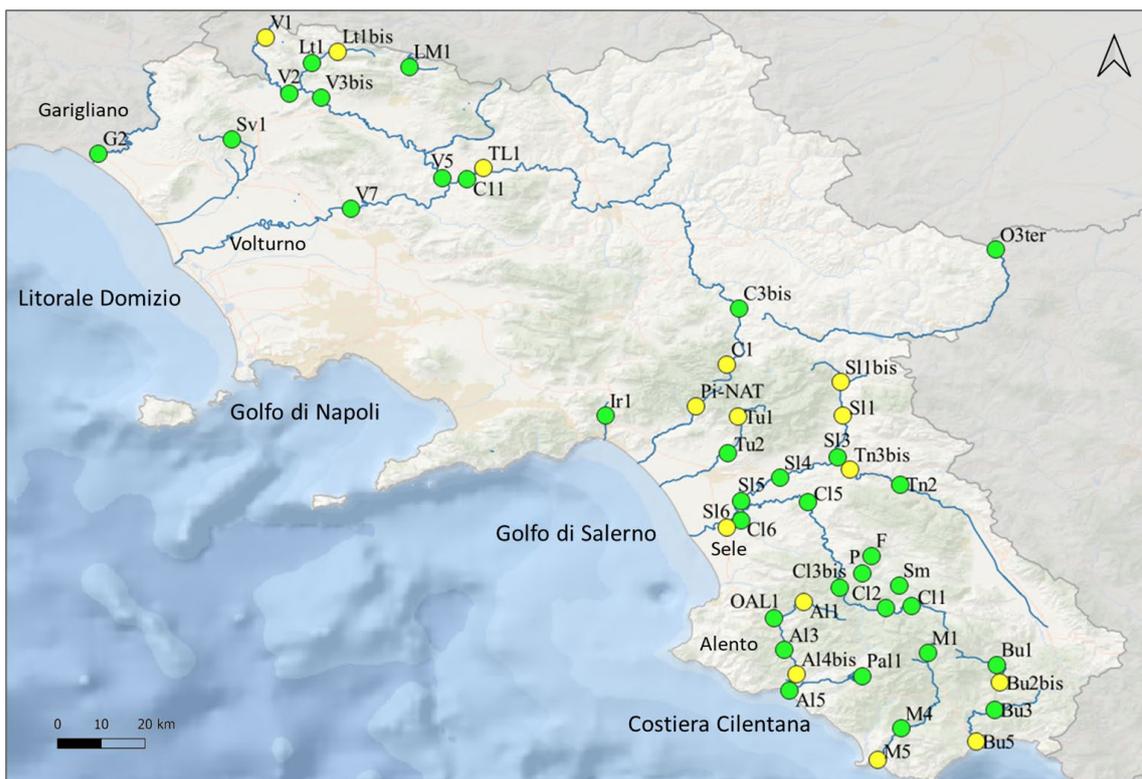


Figura 9: Mappa TBI per la matrice sedimento. In verde i punti con basso rischio ecotossicologico, e in giallo con moderato rischio.

3.4 Elaborazioni statistiche

Sui dataset relativi alle acque ed al sedimento è stata eseguita l'analisi delle componenti principali (Principal Component Analysis, PCA) al fine di raggruppare i parametri che hanno verosimilmente un'origine comune (es. in termini di fonti di rilascio nell'ambiente). Un'associazione tra contaminanti si riflette quindi nella distribuzione dei punti di campionamento sulla superficie del grafico, poiché si evidenziano insiemi di campioni caratterizzati dalla contemporanea presenza di elevate concentrazioni di più contaminanti.

Prima dell'esecuzione dell'elaborazione statistica sono stati esclusi i parametri che avevano la maggior parte di dati mancanti o non significativi, a causa di valori non misurati o inferiori al limite di rilevabilità (es. la concentrazione di Cd nelle acque); inoltre, poiché i dataset sono composti da parametri di tipo diverso (chimici, chimico-fisici, granulometrici, ecotossicologici), è stata effettuata una normalizzazione dei dati applicando il metodo z-score.

La PCA sui campioni di acque è stata eseguita per ogni stagione di campionamento: autunno (Fig. 10), inverno (Fig. 11), primavera (Fig. 12), estate (Fig. 13). Dal confronto tra i grafici delle quattro stagioni si evidenzia una migliore correlazione tra i metalli (vettori dei metalli sul grafico con orientamento simile e con angoli più piccoli) e una minore dispersione dei campioni sulla superficie del grafico, in primavera ed in estate; questo riscontro può indicare che le sorgenti di contaminazione relative a tali elementi sono prevalentemente attive nelle due stagioni indicate, forse a causa del maggiore impatto dovuto alla presenza di turisti in questi periodi dell'anno.

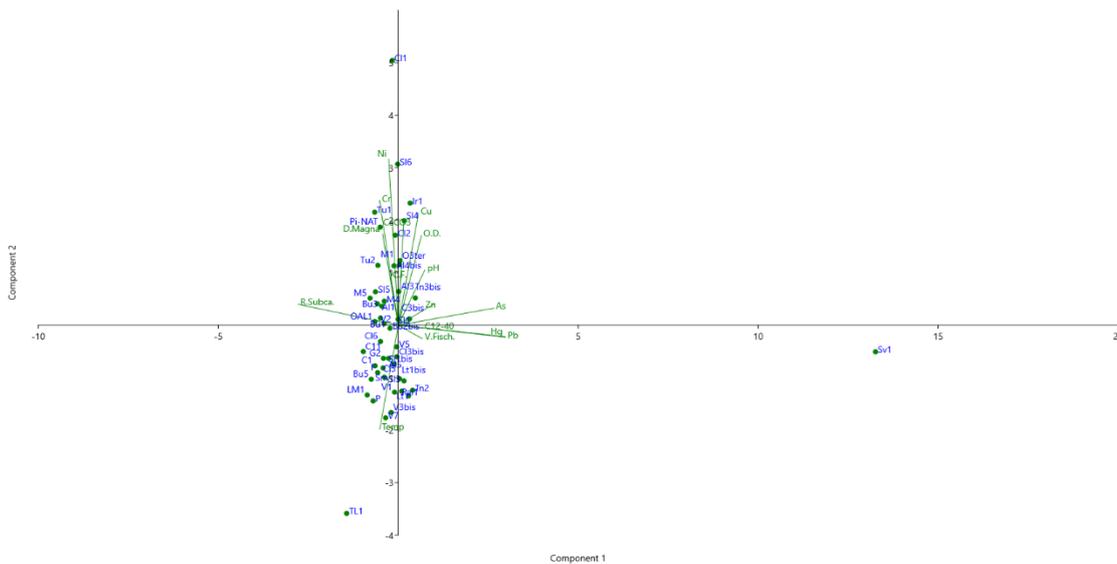


Figura 12: Grafico PCA dei campioni di acqua (primavera)

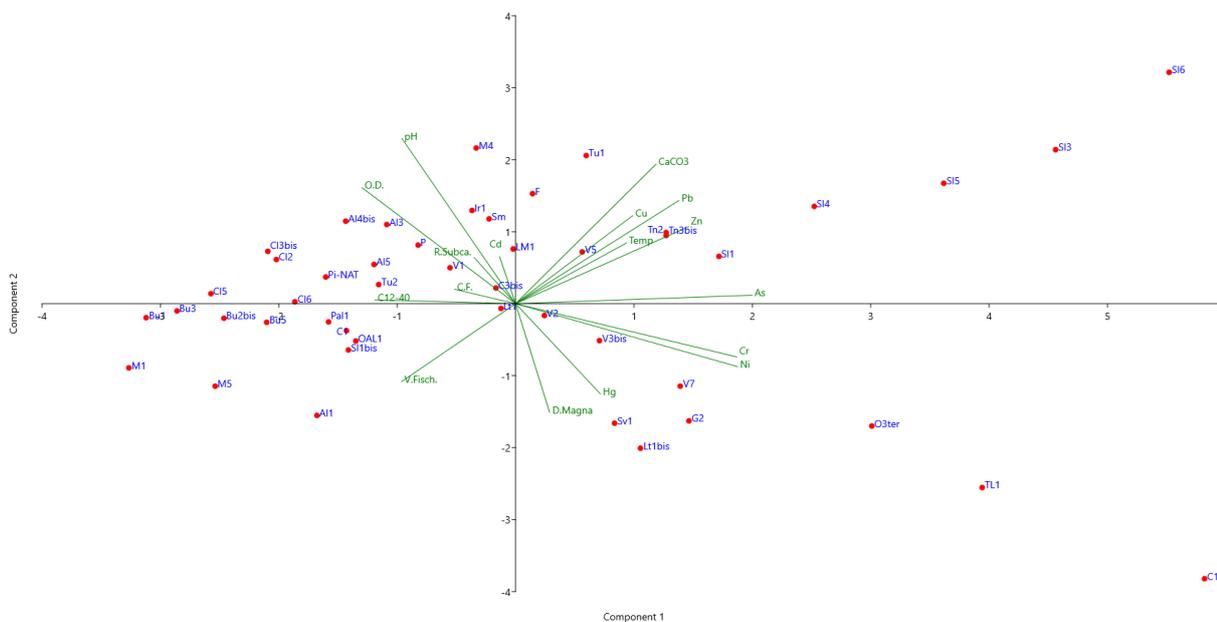


Figura 13: Grafico PCA dei campioni di acqua (estate)

La PCA eseguita sui campioni di sedimento (Fig. 14) evidenzia una buona correlazione tra Fe, Mn, Ni, Cu, Hg, Cr, Zn, Co (che risultano raggruppati e orientati nel quadrante in basso a destra del grafico), e una correlazione tra Al, V, As, Be, Pb, Cd, U, idrocarburi di origine petrolifera (raccolti e orientati invece nel quadrante in alto a destra). La disposizione dei siti di campionamento nei quadranti dove ricade il primo o il secondo gruppo di parametri correlati coincide con la maggiore presenza di tali contaminanti nei sedimenti.

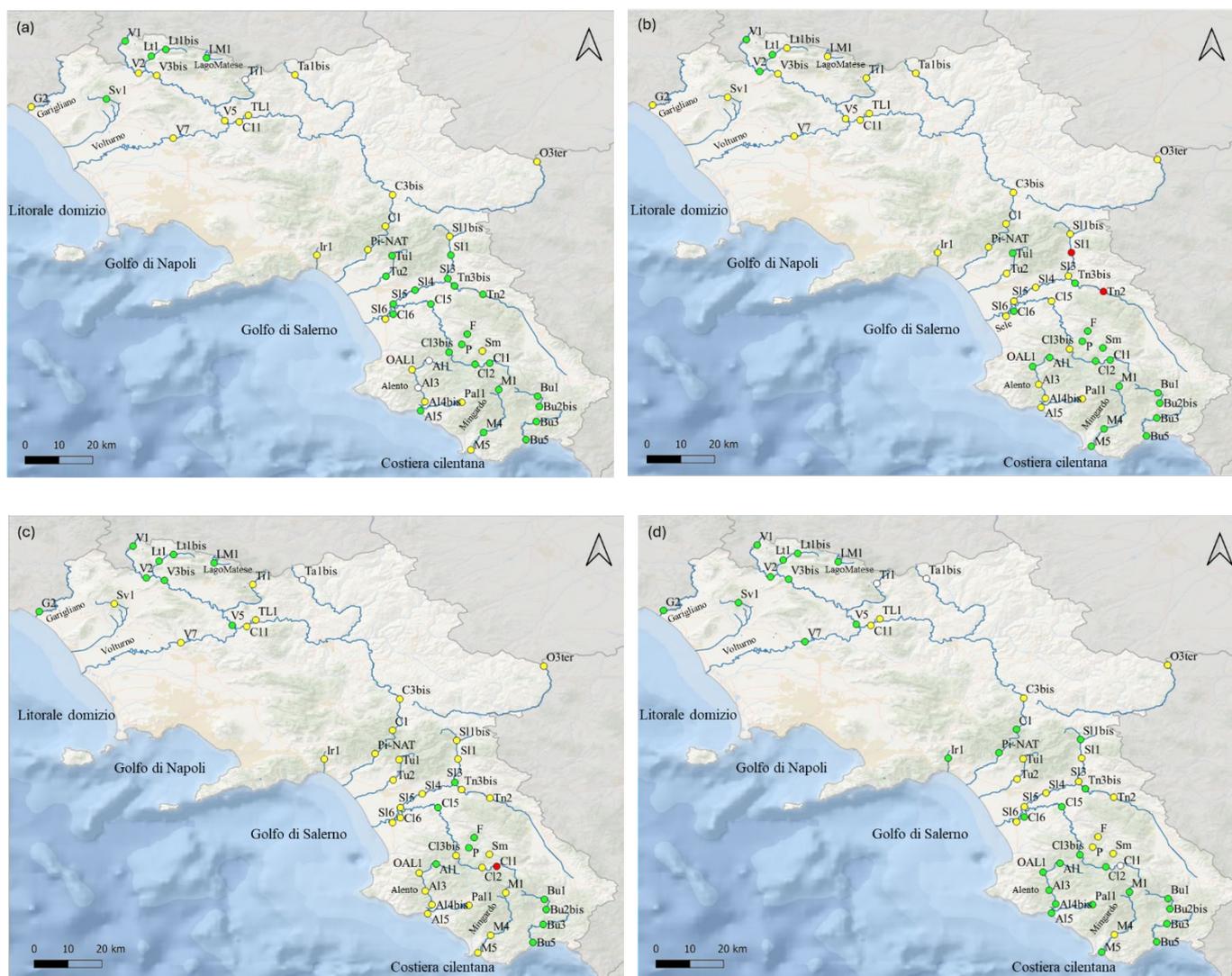


Figura 15: Potenziale rischio ecologico posto dalla miscela di metalli (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn) nelle acque dei siti monitorati in autunno (a) e inverno (b) 2020 e in primavera (c) ed estate (d) 2021. In rosso i punti a cui è associato un potenziale rischio ecologico ($\Sigma HQ > 1$), in giallo quelli a rischio medio basso ($1 < \Sigma HQ < 0.12$) e in verde a basso rischio ($\Sigma HQ < 0.12$) ed in bianco i punti in secca non campionati.

Infine, è possibile osservare (Tab. 3) che il contributo percentuale dei singoli metalli ai valori di rischio cumulativo (ΣHQ) in tutte le stagioni e per la maggior parte dei siti è legato maggiormente alla presenza Cu e Zn, solo in alcuni casi è significativo anche il contributo di As (Savone, Volturno, Pietra e Sele) e Hg (Volturno e Sele), meno influenti risultano gli altri elementi.

maggiore contributo in percentuale è dato dall'arsenico (Fig. 17). Questi risultati sono coerenti con quanto già osservato nella discussione dei dati sperimentali. Infatti, le quantità determinate ricadono negli intervalli di variazione dei valori di background locali suggerendo una fonte puramente geogenica degli elementi esaminati. I siti caratterizzati infatti ricadono in un'area naturalmente ricca di elementi come Ni, Cr e As.

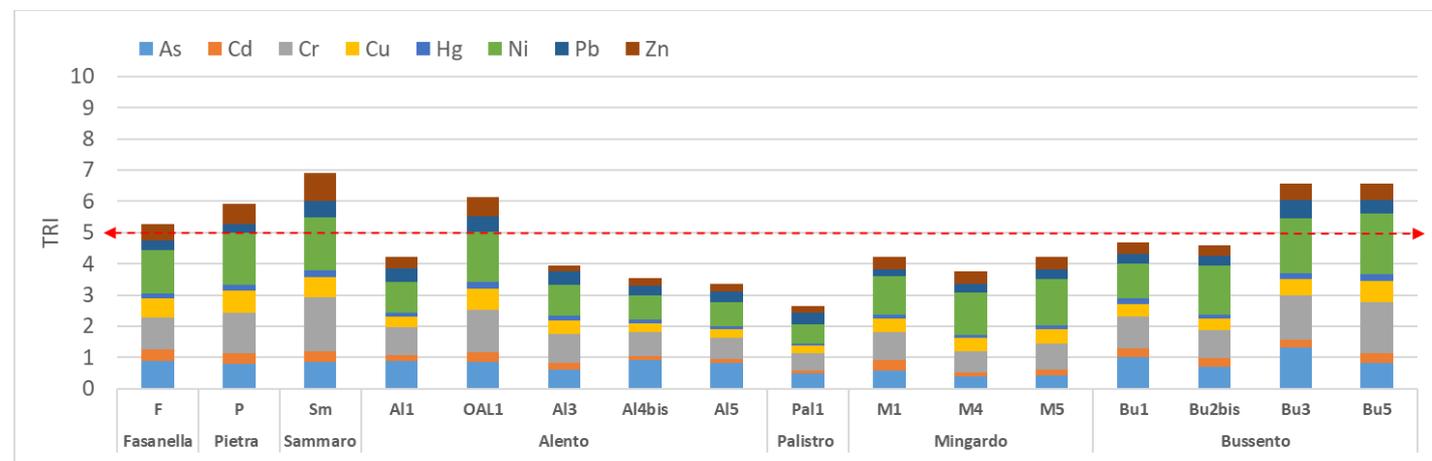
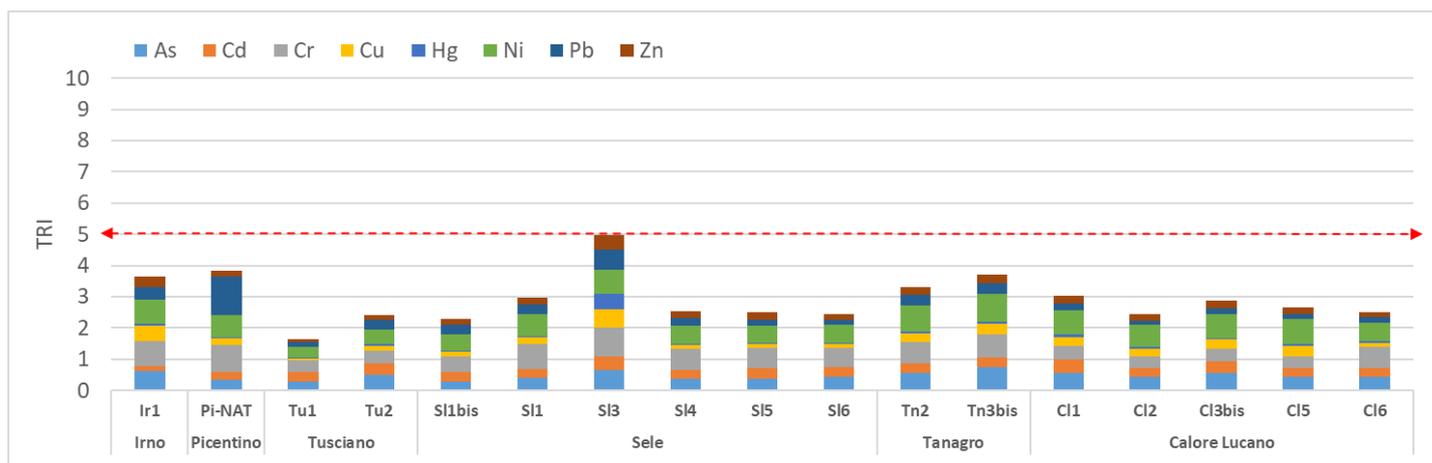
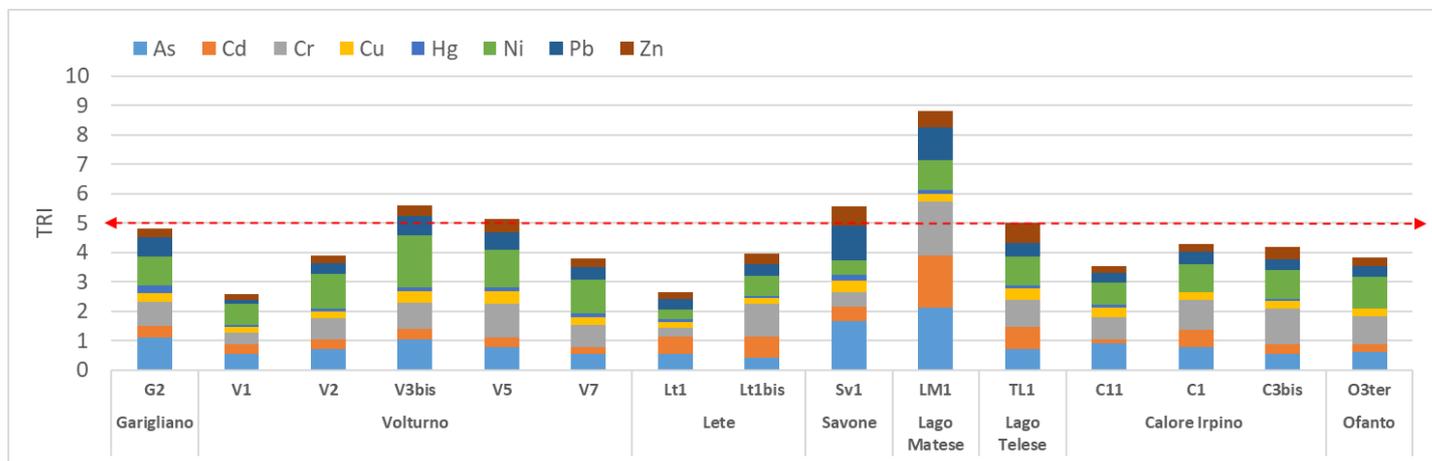


Figure 16: Indice di Tossicità di Rischio Integrato (TRI).

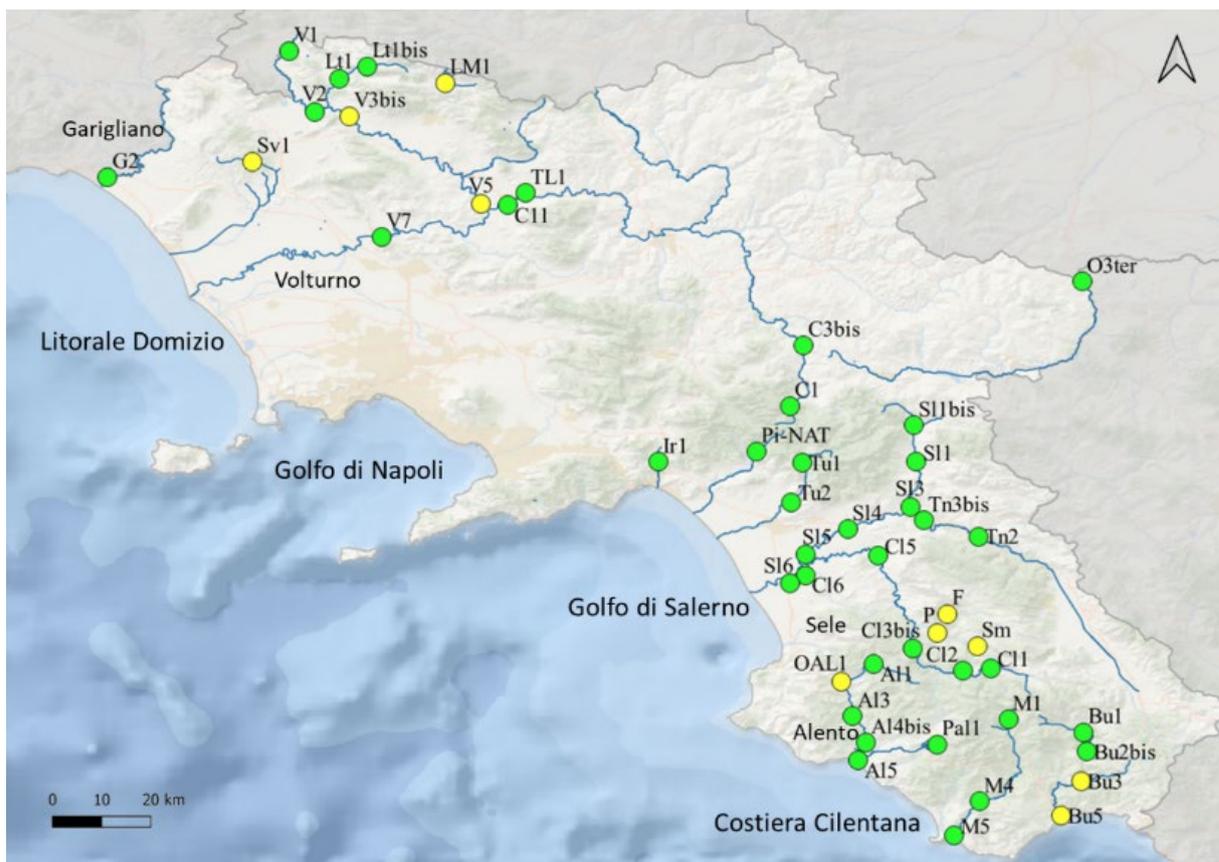


Figura 17: Potenziale rischio ecologico posto dalla miscela di metalli (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn) misurati nei sedimenti. In giallo i punti con assenza di rischio ($R \leq 5$), e in verde con moderato rischio ($5 < R \leq 10$).

4. CONCLUSIONI

La mappatura dei livelli di contaminazione chimica delle acque (PTEs e composti fenolici) e del sedimento (PTEs, idrocarburi di origine petrolifera) dei corpi idrici interni della regione Campania, insieme alla valutazione degli effetti ecotossicologici, ha permesso di quantificare i potenziali rischi ecologici ed ecotossicologici per gli organismi presenti. I risultati ottenuti hanno escluso l'esistenza di condizioni critiche a livello locale, evidenziando al contempo la presenza di aree sensibili che necessitano di valutazioni più approfondite relativamente all'esposizione e agli effetti dei contaminanti. Queste informazioni possono essere utilizzate per pianificare in modo più efficiente le attività di monitoraggio, individuando aree adatte per la pesca e/o l'acquacoltura che possono favorire lo sviluppo economico delle comunità locali.

Da un punto di vista metodologico, questo lavoro dimostra l'importanza dell'utilizzo combinato degli indici di valutazione del rischio ecologico (HQ e TRI) ed ecotossicologico (TBI) per quantificare i rischi ambientali e identificare le miscele di contaminanti maggiormente responsabili degli effetti osservati. In tal senso, ci si propone di integrare gli indici di tossicità nella fase di prioritizzazione dei siti, per valutare gli impatti a livello ecosistemico e individuare i potenziali rischi di perdita dei servizi ecosistemici, come la conservazione della biodiversità, la fruibilità dell'acqua, la pesca, l'acquacoltura, le attività turistico-ricreative e culturali.

I primi due indici (HQ e TRI), sebbene utilizzino valori di concentrazione misurati, forniscono soltanto una stima del rischio di effetti indesiderati dovuti all'esposizione a una ipotetica miscela di contaminanti, senza considerare la loro reale biodisponibilità e gli effetti ecotossicologici osservati. Al contrario, l'indice di rischio ecotossicologico (TBI) esprime il potenziale rischio della miscela di contaminanti effettivamente biodisponibile nelle matrici ambientali indagate, basandosi su effetti realmente misurati con organismi modello. Pertanto, l'utilizzo combinato di questi indici consente di valutare la miscela di contaminanti più pericolosa per l'ecosistema e di identificare i siti maggiormente a rischio.

Infine, si ritiene che possa essere utile, per valutare la presenza dei contaminanti nella matrice acqua, impiegare campionatori passivi. Questi strumenti consentono di ottenere una misura mediata nel tempo della componente biodisponibile dei contaminanti, che è potenzialmente responsabile della loro tossicità, e permettono la quantificazione dei contaminanti anche quando questi ultimi sono presenti in concentrazioni esigue nella matrice in esame.

5. BIBLIOGRAFIA

- Abbott, W.S. (1925). A Method of Computing the Effectiveness of an Insecticide. *Journal of Economic Entomology*, 18, 265-267
- Albanese, S., De Vivo, B., Lima, A., & Cicchella, D. (2007). Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 93(1), 21-34.
- ARPAC (2009). 3° Relazione sullo stato dell'ambiente in Campania. Acque superficiali e sotterranee.
- Cicchella, Domenico, et al. (2023). "Major elements concentration in soils. A case study from Campania Region (Italy)." *Journal of Geochemical Exploration* 247 107179.
- ISPRA (2011). Manuali e Linee Guida, n. 75/2011. Procedura per l'analisi degli idrocarburi >C12 in suoli contaminati. ISBN 978-88-448-0523-4.
- ISPRA (2015). Manuali e Linee Guida 123/15. Procedura di misurazione per la determinazione degli idrocarburi totali nelle acque. ISBN 978-88-448-0701-6
- ISPRA(2009). Proposta per la valutazione dello stato qualitativo dei sedimenti fluviali nel sito di interesse nazionale Fiumi Saline ed Alento.
- Long, E. R., & MacDonald, D. D. (1998). Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. *Human and Ecological Risk Assessment*, 4(5), 1019-1039.
- MacDonald, D. D., Ingersoll, C. G., & Berger, T. A. (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 39, 20-31.
- Manzo, S., Buono, S. & Cremisini, C. (2010). Cadmium, lead and their mixtures with copper: *Paracentrotus lividus* embryotoxicity assessment, prediction, and offspring quality evaluation. *Ecotoxicology* 19, 1209-1223 <https://doi.org/10.1007/s10646-010-0506-z>
- Manzo, S., De Nicola, F., Picione, F. D. L., Maisto, G., & Alfani, A. (2008). Assessment of the effects of soil PAH accumulation by a battery of ecotoxicological tests. *Chemosphere*, 71(10), 1937-1944.
- Patacca, E. and Scandone, P. (2007). Geology of the Southern Apennines. *Bollettino della Societa Geologica Italiana Special Issue*, 7, 75-119.
- Shepard, F.P. (1954). Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*, 24, 151-158.
- Zhang, G., Bai, J., Zhao, Q., Lu, Q., Jia, J., & Wen, X. (2016). Heavy metals in wetland soils along a wetland-forming chronosequence in the Yellow River Delta of China: Levels, sources and toxic risks. *Ecological Indicators*, 69, 331-339.

6. APPENDICE A - MAPPE DI DISTRIBUZIONE DEI CONTAMINANTI

7. APPENDICE B - SCHEDE GRANULOMETRICHE

ENEA
Servizio Promozione e Comunicazione
www.enea.it

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati
novembre 2024