Consiglio Nazionale delle Ricerche
ISMAR - Istituto di Scienze Marine
Arsenale – Tesa n. 104
Castello 2737/F – 30122 Venezia,Italy
Tel +39 041 2407926 Fax +39 041 2407940
segreteria@ismar.cnr.it
C.F. 80054330586 - P.IVA 02118311006

RELAZIONE TECNICA AMBIENTALE SULLA QUALITÀ DEI SEDIMENTI DELLA RADA DI VADO LIGURE

Committente: COMUNE DI VADO LIGURE (SV)
Data emissione: 8 aprile 2014
Responsabile scientifico: Dott. Daniele CASSIN

8 aprile 2014

CNR – ISMAR

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Scienze Marine (CNR-ISMAR)

Tese 104, Castello 2737/F - 30122 Venezia

RELAZIONE TECNICA AMBIENTALE SULLA QUALITÀ DEI SEDIMENTI DELLA RADA DI VADO LIGURE

Sommario

INTRODUZIONE 2

Livelli di contaminazione da metalli e microinquinanti organici nei sedimenti di Vado Ligure: confronto con gli indici guida 4

- Cadmio 12
- Mercurio 13
- Piombo 13
- Zinco 14
- Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) 15
- Policlorobifenili (PCB) 16

Applicazione di criteri nazionali ed internazionali ai sedimenti di Vado Ligure 17

Considerazioni conclusive 21

BIBLIOGRAFIA 23

INTRODUZIONE

In ambiente marino, i porti di tutto il mondo hanno mostrato di comportarsi da serbatoi per i contaminanti prodotti dalla navigazione e dagli insediamenti industriali e urbani circostanti i porti stessi (Taylor et al., 2004). Il dragaggio di sedimenti da tali porti si rende spesso necessario per prevenire le inondazioni e consentire l'efficienza del traffico acqueo, ma anche ai fini della bonifica nei casi in cui il rischio per l'ambiente e la salute potrebbe essere elevato.

La politica europea incoraggia la valorizzazione dei sedimenti dragati e, come emerso dall'ultimo convegno SedNet, questa sarà una delle sfide tecnologiche nel prossimo futuro (SedNet, 2013).

Le attività di dragaggio di sedimenti contaminati hanno dimostrato di poter essere una grave minaccia per l'ambiente, essendo soggette a gravi restrizioni dalle agenzie governative di tutto il mondo .

Queste restrizioni sono fondate principalmente sulla Convenzione relativa alla prevenzione dell'inquinamento marino causato dallo scarico di rifiuti e di altro materiale del 1972 (nota anche come Convenzione di Londra), che "vieta il dumping di materiali pericolosi in mare e richiede previa autorizzazione speciale per dumping di una serie di altri materiali identificati e un permesso generale preliminare per gli altri rifiuti o materie " (IMO , 1972).

I sedimenti rappresentano una parte importante dell'ecosistema, capace di influire sulla qualità dei corpi idrici generando impatti sia positivi che negativi.

I sedimenti sono i recettori finali dei contaminanti derivanti dalle attività antropogeniche. In particolare, porti e acque costiere in prossimità di insediamenti urbani e industriali in tutto il mondo presentano spesso sedimenti contaminati da metalli pesanti e sostanze organiche, come idrocarburi, idrocarburi policiclici aromatici e policlorobifenili.

In Europa circa 200 milioni di metri cubi di sedimento vengono dragati ogni anno ponendo il problema del conferimento del materiale dragato.

Si stima che, in Italia, i volumi di sedimenti contaminati ammontino ad almeno 20 milioni di metri cubi per quanto riguarda l'insieme delle aree più rilevanti quali i Siti contaminati di Interesse Nazionale, la laguna di Venezia, la laguna di Grado e Marano, il golfo di Taranto, il golfo di Spezia ed in genere i maggiori porti italiani.

Il problema della gestione sostenibile dei sedimenti non riguarda solo l'aspetto quantitativo, ma anche e soprattutto l'aspetto qualitativo. Infatti, la presenza nei sedimenti di sostanze contaminanti ha un impatto dal punto di vista biologico su corsi d'acqua navigabili, zone paludose, estuari e zone costiere, con potenziali effetti dannosi sia per l'ambiente che per l'uomo.

La scelta di allontanare i sedimenti può derivare sia da esigenze fisiche, quali la necessità di garantire fondali sufficientemente profondi per la navigazione, che dalla necessità di eliminare o ridurre una sorgente di rischio per l'ecosistema marino o fluviale.

Asportare i sedimenti dalla loro sede comporta rilevanti problematiche sia sul fronte tecnologico che su quello ambientale; al fine di garantire una gestione sostenibile delle attività di dragaggio e di messa a dimora del materiale dragato.

La gestione dei sedimenti contaminati negli ultimi anni ha subito notevoli cambiamenti nelle tecnologie utilizzate e nelle leggi inerenti. Negli ultimi dieci anni i ricercatori ambientali e gli organi governativi hanno condiviso una crescente consapevolezza delle cause e degli impatti sull'ecosistema dei sedimenti contaminati, e questo sta progressivamente consentendo di utilizzare approcci e tecnologie evolute nella scelta delle soluzioni gestionali da adottare. Parallelamente si è evoluta la legislazione nazionale e internazionale, che peraltro presenta ancora significative necessità di armonizzazione.

Livelli di contaminazione da metalli e microinquinanti organici nei sedimenti di Vado Ligure: confronto con gli indici guida

I fondali della rada di Vado Ligure compresi nell'area delle attività di dragaggio relative al "Campo Prove" e che ricadono all'interno delle aree oggetto di analisi in fase di Progetto Definitivo per la nuova piastra multifunzionale del porto, sono stati oggetto di tre campagne di indagine volte a definirne le caratteristiche qualitative.

La prima campagna è stata condotta nell'Aprile del 2006, nell'ambito delle attività propedeutiche al bando di gara di "*Project Financing*"

La seconda campagna è stata condotta tra Maggio e Luglio del 2008 nell'ambito del Progetto Definitivo, la terza campagna nel mese di Febbraio 2009 e si configura come un'integrazione della precedente.

In Tabella 1 sono presentate le principali statistiche descrittive relative agli inquinanti organici ed inorganici monitorati nelle indagini di caratterizzazione dei sedimenti del 2006, 2008 e 2009 sopra descritte.

Tab. 1 – Statistica di base dei dati relativi alle concentrazioni di metalli e inquinanti organici nei sedimenti

2006	**Alluminio (Al)**	**Antimonio (Sb)**	**Arsenico (As)**	**Cadmio (Cd)**	**Cobalto (Co)**	**Cromo (Cr)**	**Cromo VI**	**Mercurio (Hg)**	**Nichel (Ni)**	**Piombo (Pb)**	**Rame (Cu)**	**Stagno (Sn)**	**Vanadio (V)**	**Zinco (Zn)**	**Sommatoria IPA**	**Sommatoria PCB**	**Idrocarburi C>12**
n = 83	*mg/kg, s.s.*																
media		0,62	23,3	4,12	8,3	34,7	0,0	7,45	23,1	289,2	45,8	9,4		1285,0	11,9		158,1
dev. standard		0,58	12,0	8,52	1,7	11,9	0,0	12,48	5,9	381,1	48,9	66,6		1921,2	19,0		229,2
minimo		0,50	0,2	0,00	4,5	11,0	0,1	0,05	10,0	16,0	5,4	0,3		40,0	0,0		2,5
massimo		4,00	61,7	63,00	13,0	86,0	0,1	75,10	45,0	2110	270,0	584,0		9429,0	119,2		907,0
2008	**Alluminio (Al)**	**Antimonio (Sb)**	**Arsenico (As)**	**Cadmio (Cd)**	**Cobalto (Co)**	**Cromo (Cr)**	**Cromo VI**	**Mercurio (Hg)**	**Nichel (Ni)**	**Piombo (Pb)**	**Rame (Cu)**	**Stagno (Sn)**	**Vanadio (V)**	**Zinco (Zn)**	**Sommatoria IPA**	**Sommatoria PCB**	**Idrocarburi C>12**
n = 103	*mg/kg, s.s.*																
media	38015		28,3	3,63	11,4	47,1	0,1	4,33	30,0	191,1	37,4	2,7	48,4	725,2	7,8	0,10	28,7
dev. standard	12186		11,0	8,67	2,1	12,8	0,1	10,82	7,9	382,7	41,4	4,7	9,3	1426,9	15,6	0,31	63,6
minimo	7109		9,4	0,29	6,5	22,7	0,1	0,05	15,1	13,6	7,1	0,0	25,8	59,0	0,0	0,00	2,5
massimo	74016		77,7	61,63	21,7	80,9	0,6	80,40	49,1	2143	232,4	23,8	75,9	8344,5	99,3	1,88	455,0
2009	**Alluminio (Al)**	**Antimonio (Sb)**	**Arsenico (As)**	**Cadmio (Cd)**	**Cobalto (Co)**	**Cromo (Cr)**	**Cromo VI**	**Mercurio (Hg)**	**Nichel (Ni)**	**Piombo (Pb)**	**Rame (Cu)**	**Stagno (Sn)**	**Vanadio (V)**	**Zinco (Zn)**	**Sommatoria IPA**	**Sommatoria PCB**	**Idrocarburi C>12**
n = 27	*mg/kg, s.s.*																
media	10964		32,0	1,72	10,3	33,8	0,1	1,55	26,8	105,1	35,4	4,6	34,1	366,4	12,4	0,04	26,2
dev. standard	3119		17,3	8,01	2,4	12,3	0,0	5,69	12,6	274,6	73,1	14,2	8,6	1189,2	62,1	0,18	94,4
minimo	6133		14,0	0,05	7,7	18,0	0,1	0,05	17,0	25,0	9,0	0,3	18,0	50,0	0,0	0,00	2,5
massimo	19916		110,0	41,80	20,5	69,0	0,1	29,60	83,0	1464	396,0	75,0	63,0	6274,0	323,0	0,93	496,0

Ciò che emerge dall'osservazione dei dati è l'esistenza di ampi *range* di concentrazione per tutte le specie chimiche analizzate ovvero la presenza di valori massimi molto elevati.

A titolo di confronto si riportano i dati di concentrazione di metalli riscontrati in zone portuali considerate molto impattate (Tabella 2).

In particolare i valori di mercurio (Hg), piombo (Pb), arsenico (As) e zinco (Zn) sono confrontabili con quelli rilevati nei canali della zona industriale di Porto Marghera e nel Golfo di Napoli, cioè con i casi più contaminati tra quelli riportati nella Tabella.

Tab. 2 - *Range* delle concentrazioni di alcuni metalli (mg/kg) riscontrati in altri grandi porti

Site	Hg ppm	Cr ppm	Cu ppm	Ni ppm	Pb ppm	As ppm	Zn ppm	Ref
Suez (ET)			1.8-10.3		14-28		4-24	El-Moselhy&Gabal 2004
Venezia Zona Industriale(I)	0.0-98.5				103-1890	15-244	356-16880	Bellucci et al. 2002
Taranto	0.04-0.41	75-103	42-52	48-61	45-75		87-129	Buccolieri et al. 2006
Barcelona (E)	1.0-7.7	45-105	64-664	27-39	67-431	11-36	172-834	Gibert et al. 2009
Napoli (I)	0.01-139	7-1798	12-5743	4-362	19-3083	1-1121	17-7234	Sprovieri et al. 2007
Rotterdam (NL)	0.4-0.8		20-40	9-20	40-60		120-190	van der Hurk et al. 1997

Le concentrazioni di policlorobifenili (Sommatoria PCB) riscontrati nella rada di Vado Ligure, per quanto relativamente circoscritti, sono dell'ordine di grandezza di quelli riscontrati nel Mar Piccolo di Taranto e che, una volta accertato il bioaccumulo lungo la catena trofica, hanno portato alla sospensione delle attività di mitilicoltura nell'area.

I livelli massimi di idrocarburi policiclici aromatici (sommatoria IPA) nei sedimenti di Vado Ligure, espressi in mg/kg in Tabella 1, sono di un ordine di grandezza superiore a quelli rilevati in altre zone costiere ad elevato impatto antropico (Tabella 3, espressi in ng/g).

Tab. 3 - *Range* di concentrazione di IPA (ng/g) riscontrati in altre zone al alto impatto antropico

Site	PAH ppb	Ref
North Adriatic, Rovinj (HR)	32-13681	Bihari et al. 2006
Naples harbour (I)	9-31744	Sprovieri et al. 2007
Mar Piccolo (I)	380–12750	Cardellicchio et al. 2007
Istanbul strait (TR)	1.1-3152	Karacik et al. 2009
Tyrrhenian Sea (I)	82–2361	Pinto et al. 1995
Crete Cretan Sea	15–162	Gogou et al. 2000
Eastern Mediterranean Sea	550–18700	Yilmaz et al. 1998
West Mediterranean Sea	1.5–20440	Baumard et al. 1998

Al fine di classificare i sedimenti e di inferire sul loro livello di contaminazione e la relativa pericolosità ambientale, è stato effettuato un confronto fra i valori analitici acquisiti e una coppia di "*Sediment Quality Guidelines*" (SQGs) adottata a livello internazionale, denominate ERL ("*Effects-Range Low*") ed ERM ("*Effects-Range Medium*") (Long et al., 1995). Questi due indici esprimono in termini di concentrazione una valutazione su base empirico-statistica del grado di tossicità del sedimento e identificano tre classi corrispondenti a valori "minori di ERL", "compresi fra ERL ed ERM" e "maggiori di ERM".

La Tabella 4 riporta i valori limite delle SQGs sopra descritte.

Tab. 4 - Valori di ERL ("*Effects-Range Low*") ed ERM ("*Effects-Range Medium*") per metalli e microinquinanti organici

	Arsenico (As)	Cadmio (Cd)	Cromo (Cr)	Mercurio (Hg)	Nichel (Ni)	Piombo (Pb)	Rame (Cu)	Zinco (Zn)	Sommatoria IPA	Sommatoria PCB
	mg/kg, s.s.									
ERL	8,2	1,2	81	0,15	20,9	46,7	34	150	4,02	0,023
ERM	70	9,6	370	0,71	52	220	270	410	44,79	0,18

Il significato del confronto fra tali indici (e le tre classi che ne conseguono) e la situazione di contaminazione dei sedimenti osservata attraverso le analisi è quella di "classificare" ciascun sito sulla base della pericolosità ambientale rispetto a una possibile contaminazione prodotte sul sistema acquatico circostante.

Si tratta in sintesi di classificare il sedimento come “non pericoloso” (concentrazione < ERL), “poco pericoloso” (ERL < concentrazione < ERM) e “potenzialmente pericoloso” (concentrazione > ERM).

La Tabella 5 mostra la distribuzione del numero dei siti, per ciascuno degli anni di prelievo, rispetto alle tre classi identificate sulla base dei valori di ERL ed ERM. I principali risultati da tale confronto sono di seguito illustrati.

Tab. 5 - Distribuzione percentuale dell’intero set di campioni di sedimento, suddivisi per anno di indagine, rispetto alle tre classi identificate sulla base dei valori di ERL ed ERM

	% di campioni	Arsenico (As)	Cadmio (Cd)	Cromo (Cr)	Rame (Cu)	Mercurio (Hg)	Nichel (Ni)	Piombo (Pb)	Zinco (Zn)	Sommatoria IPA	Sommatoria PCB
2006	< ERL	5	53	99	54	24	29	28	42	47	
	ERL - ERM	95	34	1	45	16	71	31	4	47	
	> ERM	0	13	0	0	60	0	41	54	6	
2008	< ERL	0	62	100	73	53	14	43	53	61	69
	ERL - ERM	99	28	0	27	11	86	43	16	35	23
	> ERM	1	10	0	0	36	0	15	31	4	8
2009	< ERL	0	96	100	89	67	22	67	74	93	93
	ERL - ERM	96	0	0	7	15	74	30	19	4	4
	> ERM	4	4	0	4	19	4	4	7	4	4

In generale si evidenzia una quantità rilevante di campioni che superano i limiti descritti. In particolare, i composti che mostrano le percentuali di superamento del valore di ERM più significative nelle caratterizzazioni del 2006 e del 2008 sono cadmio (Cd), mercurio (Hg), piombo (Pb) e zinco (Zn) con rispettivamente il 13, 60, 41 e 54 % nel 2006 e il 10, 36, 15 e 31% nel 2008. Per quanto riguarda il 2009 le percentuali si abbassano rimanendo comprese, per questi quattro elementi, tra il 4 e il 19 % dei campioni.

IPA e PCB mostrano negli anni invece percentuali di superamento dell'ERM comprese tra il tra il 4 e l'8 %.

I dati relativi ai soli campioni ricadenti nelle zone di dragaggio (Tabella 6) non si discostano molto dai dati appena descritti, con variazioni in diminuzione, di pochi punti percentuali.

Tab. 6 - Distribuzione percentuale dei campioni di sedimento prelevati dalle aree di dragaggio, suddivisi per anno di indagine, rispetto alle tre classi identificate sulla base dei valori di ERL ed ERM

% di campioni		Arsenico (As)	Cadmio (Cd)	Cromo (Cr)	Rame (Cu)	Mercurio (Hg)	Nichel (Ni)	Piombo (Pb)	Zinco (Zn)	Sommatoria IPA	Sommatoria PCB
2006	< ERL	7	59	100	55	25	34	32	48	55	
	ERL - ERM	93	25	0	43	23	66	32	5	36	
	> ERM	0	16	0	0	52	0	36	48	9	
2008	< ERL	0	73	100	80	67	17	40	60	77	87
	ERL - ERM	100	17	0	20	7	83	50	20	23	13
	> ERM	0	10	0	0	27	0	10	20	0	0
2009	< ERL	0	96	100	89	67	22	67	74	93	93
	ERL - ERM	96	0	0	7	15	74	30	19	4	4
	> ERM	4	4	0	4	19	4	4	7	4	4

Per una descrizione generale e per notizie relative alle caratteristiche di pericolosità dei composti per è quali è stato evidenziato il superamento dell'indice ERM, si rimanda ai paragrafi dedicati riportati nel seguito. Da ricordare tuttavia che tutti i composti citati per la loro persistenza e tossicità sono compresi tra quelli considerati di maggior rilievo dal punto di vista ecotossicologico e ambientale dalla comunità scientifica internazionale e inseriti nella lista degli inquinanti prioritari dalla maggior parte delle legislazioni mondiali.

Un'altra importante considerazione da fare riguarda l'apparente graduale miglioramento della situazione, con la riduzione del numero di superamenti dei limiti suddetti, nel confronto tra gli anni. Tale differenza è da imputare senz'altro alla differente distribuzione dei siti di campionamento rispetto alle probabili fonte di contaminazione dell'area considerata, e non ad una reale diminuzione della concentrazione degli inquinanti presenti. Nella caratterizzazione del 2006 infatti i siti di campionamento sono maggiormente concentrati in vicinanza delle banchine del porto (vedi Figura 1). A tale riguardo, le mappe GIS di distribuzione presentate (Figure 2-6) evidenziano un netto gradiente della concentrazione degli inquinanti da queste zone verso il centro della rada per tutti i contaminanti considerati.

Questa appare ancora più evidente nel confronto con la caratterizzazione del 2009, nella quale la distribuzione dei siti di campionamento, per i motivi già descritti nelle note tecniche delle precedenti relazioni, risulta decisamente meno omogenea delle precedenti.

Si precisa che i valori che discriminano le classi nelle mappe di distribuzione corrispondono ai valori delle colonne A e B dell'Allegato5 al D. Lgs. 152/2006 e all'ERM di ciascun contaminante.

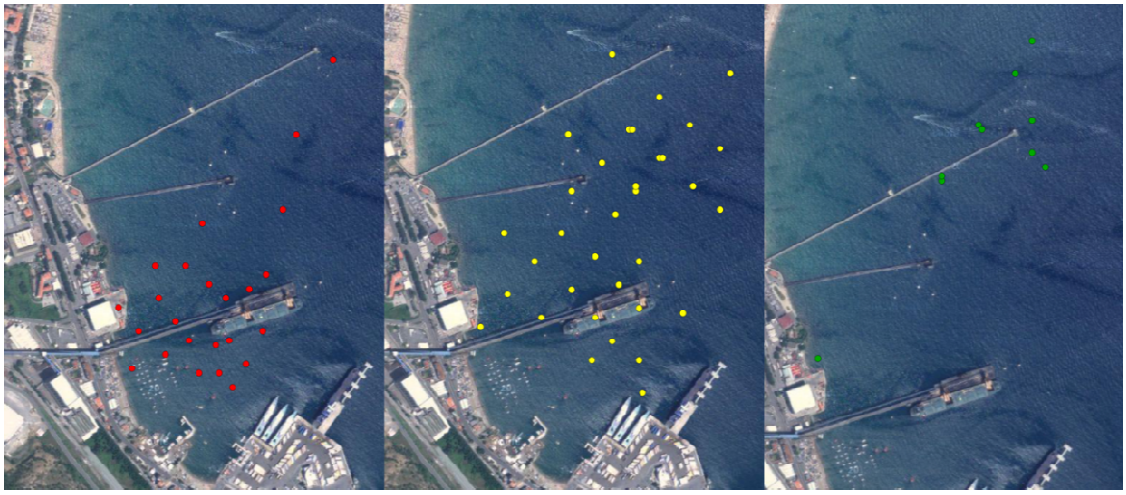


Fig. 1 - Siti di campionamento negli anni 2006, 2008, 2009

Inoltre dalla Tabella 1 si nota come per tutti i composti esaminati, prendendo solo in considerazione i *range* di concentrazione misurati, non sia rilevabile una differenza significativa tra gli anni. Da evidenziare anzi che in alcuni casi (per esempio As, Hg, Pb, IPA), i valori massimi sono stati misurati negli anni successivi al 2006.

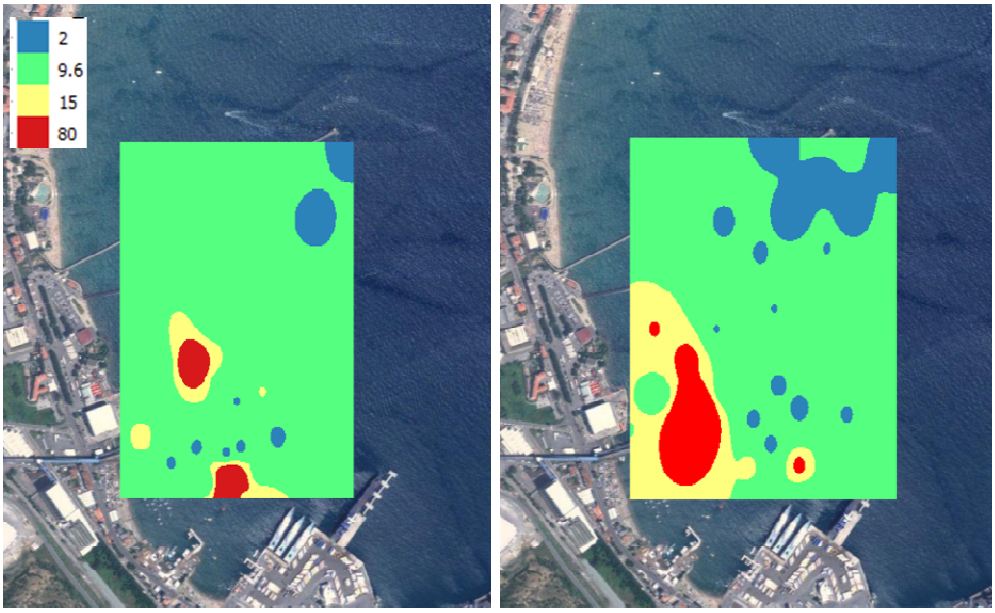


Fig. 2 - Mappa GIS di distribuzione della concentrazione di Cadmio negli anni 2006 e 2008 (mg/kg, s.s.)

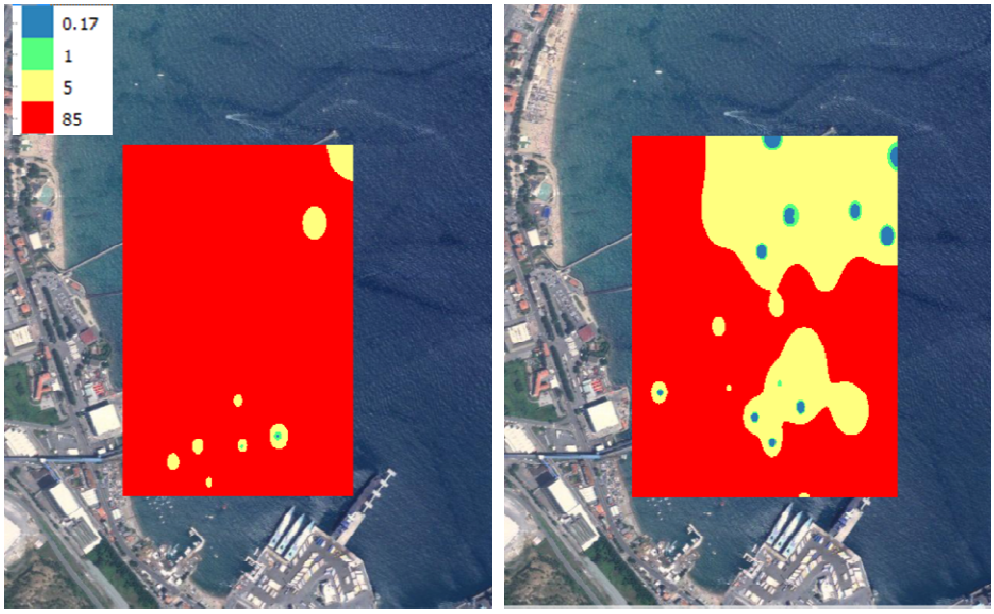


Fig. 3 - Mappa GIS di distribuzione della concentrazione di Mercurio negli anni 2006 e 2008 (mg/kg, s.s.)

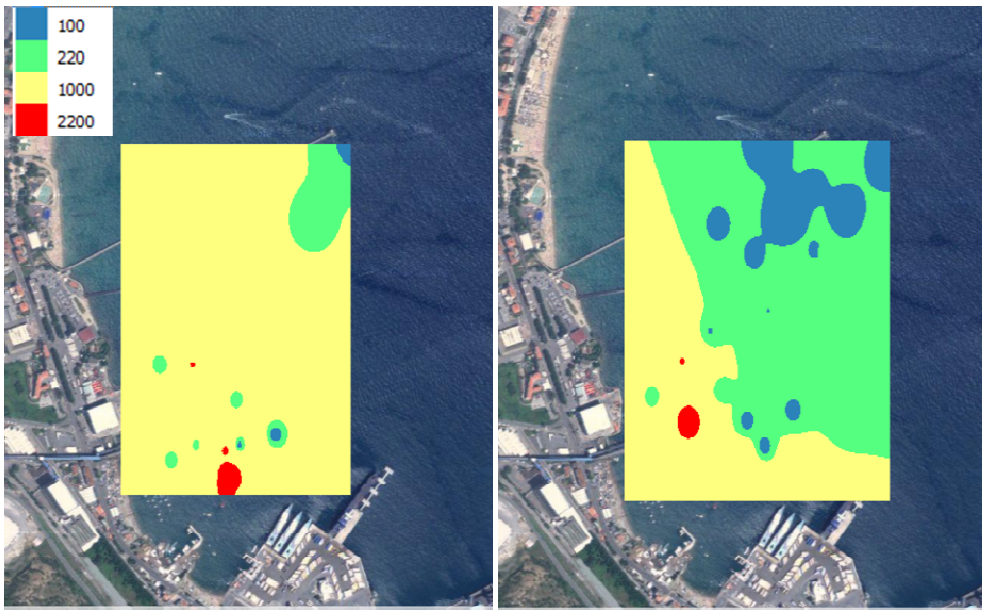


Fig. 4 - Mappa GIS di distribuzione della concentrazione di Piombo negli anni 2006 e 2008 (mg/kg, s.s.)

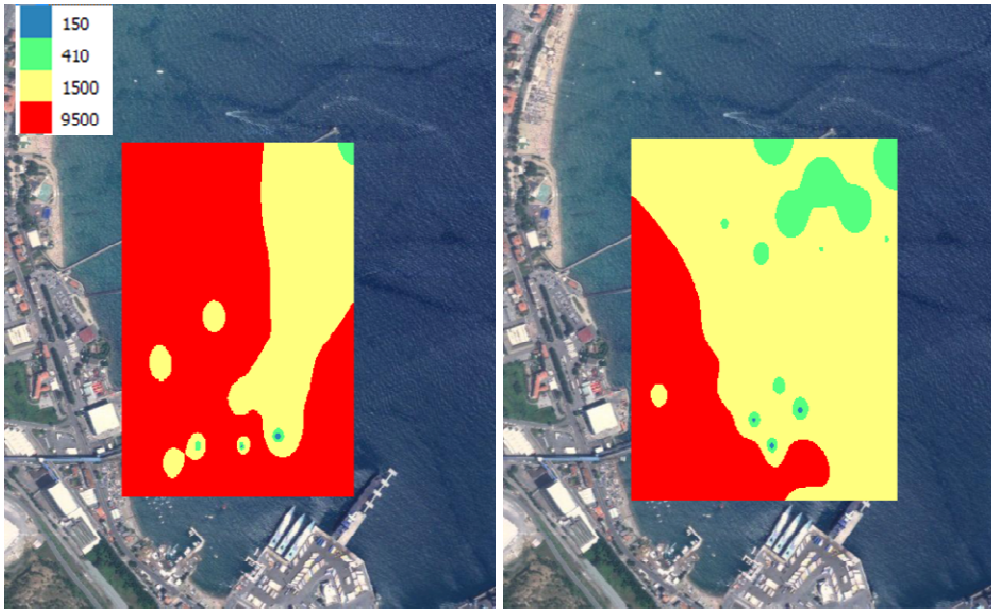


Fig. 5 - Mappa GIS di distribuzione della concentrazione di Zinco negli anni 2006 e 2008 (mg/kg, s.s.)

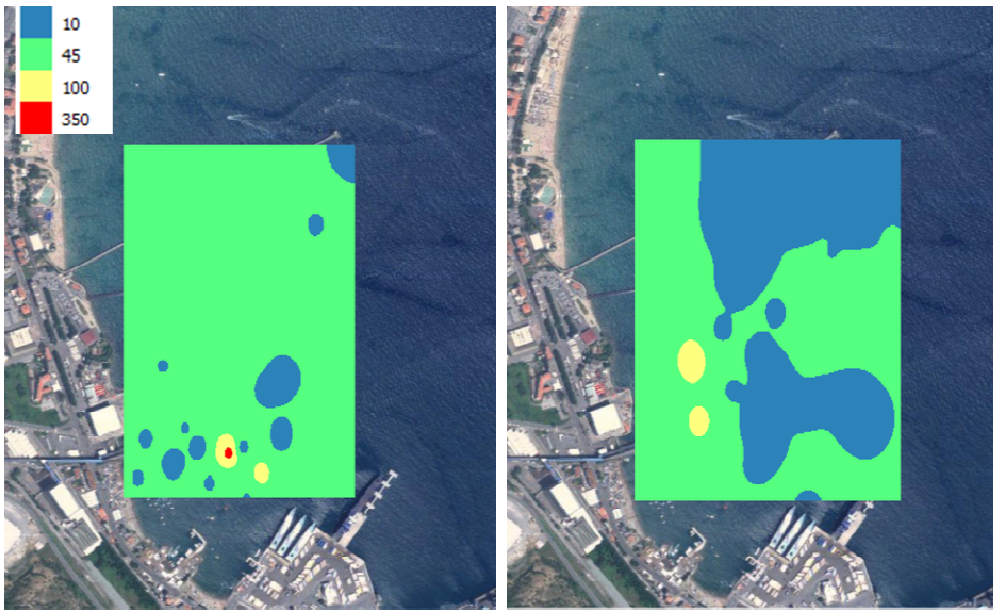


Fig. 6 - Mappa GIS di distribuzione della concentrazione degli IPA negli anni 2006 e 2008 (mg/kg, s.s.)

Cadmio

Per quanto riguarda il cadmio, è stato stimato che più del 90% del cadmio presente nell'ambiente derivi da attività umane, mentre solo il 10% è di origine naturale. Questo elemento viene utilizzato sostanzialmente nell'industria galvanica; altri impieghi riguardano la produzione di pigmenti, leghe e batterie. Alcuni pesticidi contengono composti del cadmio. Il cadmio è presente nella crosta terrestre a basse concentrazioni e si trova spesso come impurezza nei solfuri di zinco e piombo.

Le principali fonti di contaminazione di origine antropica sono associate alle attività minerarie, alle industrie metallurgiche, all'uso di fertilizzanti prodotti con fosfati di origine minerale, alle industrie di vernici e smalti e alle industrie della galvanoplastica (Who, 1992). Nelle acque marine si riscontra abbondantemente la presenza di ioni cadmio che formano complessi piuttosto stabili con gli ioni cloro.

Il cadmio viene trasferito agli organismi dai sedimenti e si concentra specialmente nel fitoplancton, nelle macrofite e di conseguenza nei crostacei e nei molluschi. I molluschi tendono ad accumulare il cadmio in quantità notevolmente superiori rispetto agli altri organismi, mentre nei pesci i fattori di accumulo sono più bassi e il metallo si concentra principalmente nel rene e in parti non edibili per il consumatore come le branchie e l'epatopancreas (Demirak *et al.*, 2006).

Il cadmio deriva le sue proprietà tossicologiche per l'uomo dalla somiglianza chimica allo zinco, un micronutriente essenziale per le piante, gli animali e gli esseri umani. Il cadmio viene trasportato nel fegato principalmente tramite il sangue. Nel fegato si lega con alcune proteine e forma complessi che sono trasportati ai reni dove si accumula e danneggia i sistemi di filtrazione. Ciò causa l'escrezione di proteine essenziali e di zuccheri dal corpo ed un ulteriore danno renale.

Il cadmio non riveste alcun ruolo biologico nel corpo umano. È tossico perfino a basse concentrazioni e tende ad accumularsi negli organismi e negli ecosistemi. L'inalazione di polveri di cadmio provoca rapidamente problemi alle vie respiratorie ed ai reni, spesso fatali per insufficienza renale. L'ingestione provoca immediato avvelenamento e danneggia il fegato e i reni. I composti del cadmio sono cancerogeni. Oltre a danneggiare i reni causano anche osteoporosi e osteomalacia.

Mercurio

La presenza del mercurio nell'ambiente è sia di origine naturale che antropica. Gli input più importanti sono quelli dell'industria cartiera e degli impianti cloro-soda. Negli ultimi decenni l'utilizzo industriale di mercurio, a causa della contaminazione della catena alimentare, è stato notevolmente ridotto, ad esempio nelle apparecchiature elettriche, nelle batterie e per usi farmaceutici. Il suo uso è stato altresì completamente bandito nelle attività agricole. La presenza di Hg nell'ambiente rimane tuttavia stazionaria a causa dell'elevata persistenza nelle precipitazioni atmosferiche e nei sedimenti marini. Nell'ambiente marino, questo metallo subisce la trasformazione in composti organici, come il metilmercurio, ad opera di microrganismi presenti negli strati superficiali dei sedimenti. Il metilmercurio, che è una forma estremamente tossica (Ferrara and Funari, 2004), entra nella catena alimentare attraverso il plancton per passare poi, attraverso gli invertebrati e i pesci situati ai più bassi livelli della catena trofica, ai grandi predatori dove si rinvengono le concentrazioni maggiori.

L'accumulo nei pesci è maggiore nel tessuto muscolare rispetto a quello adiposo e oltre il 90% del mercurio presente nei pesci si trova sotto forma di metilmercurio.

Il mercurio è uno degli inquinanti più pericolosi in quanto tende ad accumularsi negli organismi e lungo la catena alimentare, in particolare nei pesci. E' una sostanza neurotossica, che agisce anche su cuore, reni e sistema immunitario, sia nel caso di avvelenamenti acuti che cronici; può essere assimilato per inalazione di vapori o per ingestione o cibi. Per l'uomo la fonte principale è proprio quella alimentare, rappresentata per lo più dal consumo di pesci e crostacei.

Piombo

Il piombo è presente nella crosta terrestre in misura ridotta: il suolo contiene naturalmente piccole quantità di composti di piombo. L'inquinamento causato da tale elemento interessa vari comparti ambientali: acqua, aria e suolo. La sua concentrazione nell'aria cresce molto più rapidamente che nell'acqua e nel suolo.

Il piombo è un metallo diffuso nell'ambiente; è rilasciato nell'atmosfera dalle industrie di smalti e vernici, durante i processi di fusione dell'acciaio, di combustione dei carburanti fossili, e, fino a pochi anni fa, della benzina. Viene immesso nell'ambiente acquatico a seguito del dilavamento superficiale del suolo, il contributo maggiore è attribuibile alle deposizioni atmosferiche (*fall-out*).

Il principale meccanismo che regola le concentrazioni di piombo nell'ambiente acquatico è l'assorbimento sul sedimento o sul particolato. Negli ultimi anni, l'assunzione di tale contaminante per ingestione è in diminuzione a seguito delle misure preventive intraprese a vari livelli.

L'ingestione di piombo risulta per l'organismo notevolmente tossica, e causa una forma di avvelenamento dai sintomi caratteristici, detta saturnismo. Tali manifestazioni si verificano soltanto dopo che l'organismo ha accumulato una determinata quantità di questo metallo. Il piombo può inoltre provocare fenomeni di amnesia, ovvero di perdita della memoria; se l'avvelenamento colpisce bambini, può ritardarne lo sviluppo motorio e causare problemi all'udito e all'equilibrio.

Il piombo, già noto per il suo legame con il traffico veicolare, tende ad accumularsi nelle ossa e si rivela particolarmente pericoloso per i bambini. Anche in questo caso si hanno danni neurologici, ma anche interferenze con il metabolismo della vitamina D, quindi con l'accrescimento e il mantenimento della massa ossea.

Zinco

Il minerale principale da cui si ricava lo zinco è la blenda; la maggior quantità di zinco è presente in natura sotto forma di solfuro che, a causa della sua scarsa solubilità, sarebbe difficilmente rimosso dai giacimenti ma che subisce ossidazione ad opera di batteri in ambiente acido, dando così luogo al solfato di zinco, molto solubile. Lo zinco è impiegato principalmente nei processi di zincatura dei metalli per ritardarne la corrosione, nella preparazione di leghe, nella produzione di ossido di zinco, nell'industria della gomma; è aggiunto anche nei mangimi. È utilizzato, inoltre, per le piastre negative in determinate batterie elettriche. L'ossido di zinco è usato come pigmento bianco nei colori ad acqua o nelle vernici e come attivante nell'industria della gomma fungendo da catalizzatore durante la produzione.

Lo zinco è un metallo molto comune che si trova in natura e molti alimenti ne contengono notevoli concentrazioni. Come evidenziato da *The United Nations Environment Programme* (UNEP), tali concentrazioni nell'ambiente stanno aumentando in modo innaturale a causa dell'utilizzo a livello industriale di questo metallo (estrazione, combustione di carbone e rifiuti e lavorazione dell'acciaio).

Acque reflue non adeguatamente depurate concentrano depositi di zinco in fanghi e lungo le rive con possibili diminuzioni nei valori di pH. Alcuni pesci possono bioaccumulare zinco nei loro tessuti successivamente questo è in grado di biomagnificare lungo la catena alimentare.

Un eccessivo apporto di zinco con la dieta può provocare carenze di altri oligominerali. Un vasto studio epidemiologico ha evidenziato un aumento del cancro alla prostata per assunzione di dosi di zinco molto più alta del fabbisogno di una persona adulta (Leitzmann *et al.*, 2003). Ugualmente, lo zinco è un potente stimolante per la risposta immunitaria, ma in larghe dosi lo indebolisce.

Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

Gli IPA sono idrocarburi ad elevato peso molecolare, la cui molecola è formata da due o più anelli benzenici, saldati in modo da avere in comune due o più atomi di carbonio. Esistono dunque diversi isomeri all'interno di questa classe di composti che vengono contraddistinti con le lettere dell'alfabeto per indicare i lati su cui si considera avvenuta la condensazione.

Essi si formano durante la combustione di numerosi composti del carbonio da idrocarburi alifatici e aromatici per combustione incompleta e per processi pirolitici. Inoltre sono contenuti anche nei combustibili fossili liquidi e solidi in quantità apprezzabili fino a qualche mg/kg.

Nell'ambiente acquatico subiscono una lenta biodegradazione in condizioni aerobiche e sono resistenti ai processi di idrolisi. Gli IPA con quattro o più anelli aromatici sono quelli più persistenti nell'ambiente e vanno incontro a fenomeni di bioaccumulo e biomagnificazione. Sono stati riportati fattori di bioconcentrazione negli organismi acquatici molto variabili, compresi tra 10 e 63000; il bioaccumulo è generalmente più alto nei crostacei e nei molluschi e più basso nei pesci.

Il principale rischio per la salute legato agli idrocarburi policiclici aromatici è rappresentato dalla capacità di indurre il cancro. La maggior parte degli IPA è in grado di causare tumori nell'animale da esperimento. L'azione mutagena e cancerogena degli IPA è conseguenza delle trasformazioni a cui questi composti vanno incontro nel corso dei processi metabolici dell'organismo. In pratica gli agenti cancerogeni sono dei prodotti intermedi del metabolismo degli IPA, che l'organismo produce per facilitarne l'eliminazione. Poiché i processi metabolici sono diversi da specie a specie animale, è problematico estrapolare i dati dall'animale all'uomo. Nell'esposizione professionale, che è molto più intensa di quella della popolazione generale, viene segnalata la capacità di indurre tumori del polmone, della pelle e dell'apparato genitourinario. Il primo tumore professionale descritto è proprio l'epitelioma dello scroto negli spazzacamini inglesi, dovuto al contatto con la fuliggine e al suo contenuto in IPA. Lo IARC classifica alcuni degli IPA nella categoria dei possibili cancerogeni e altri in quella dei probabili cancerogeni. Tra questi il benzo(a)pirene (BaP) è il componente più studiato per la sua ampia diffusione nell'ambiente a concentrazioni efficienti e per

l'elevata tossicità. E' oggetto di attento studio anche il possibile effetto mutageno e cancerogeno di miscele di IPA. Va sottolineato che gli IPA possono interagire con altre sostanze cancerogene presenti nell'ambiente, potenziandone l'effetto. Nell'animale da esperimento sono stati evidenziati anche numerosi effetti tossici, diversi dal cancro, a carico della cute, dell'apparato respiratorio, del sistema immunitario e del sistema riproduttivo. Non sono disponibili dati attendibili sull'uomo.

Policlorobifenili (PCB)

I Policlorobifenili (PCB) sono contaminanti ambientali di origine industriale prodotti in grandi quantità dal 1930 per vari usi commerciali, principalmente come componenti di fluidi dielettrici. La struttura chimica è caratterizzata dalla presenza di due anelli aromatici su cui sono presenti da 1 a 10 atomi di cloro. Le diverse combinazioni determinate da numero e posizione degli atomi di cloro possono dare luogo a 209 diversi composti o "congeneri".

I PCB sono stati ampiamente utilizzati nel passato nei condensatori e nei trasformatori e in misura minore nelle apparecchiature idrauliche, nelle vernici e nei lubrificanti. Sono poco solubili in acqua, molto solubili nei lipidi, con conseguente tendenza ad accumularsi nei tessuti degli organismi con cui vengono a contatto. Dal 1982 il loro uso in Italia è stato limitato a poche applicazioni industriali, ciò nonostante i PCB rappresentano ancora uno dei più diffusi inquinanti nell'ambiente marino.

I policlorobifenili (PCB) sono molto stabili nell'ambiente e conseguentemente tossici per la vita acquatica e per l'uomo. La tossicità dei PCB, dimostrata su animali di laboratorio, e sull'uomo in seguito a esposizione occupazionale e accidentale, si manifesta con disordini cutanei, perdita di peso, danni epatici, disfunzioni endocrine e riproduttive. La IARC ha classificato i PCB come probabili cancerogeni per l'uomo (Gruppo 2A) , ma li ha recentemente inseriti nella lista delle sostanze da valutare o rivalutare fra il 2010 e il 2014 .

Applicazione di criteri nazionali ed internazionali ai sedimenti di Vado Ligure

I dati relativi ai sedimenti caratterizzati nella rada di Vado Ligure sono stati confrontati con i criteri per la valutazione del materiale da dragare e gli schemi gestionali del materiale dragato in vigore in un'altra regione italiana e in altri Paesi europei.

Per quanto riguarda il riutilizzo in acqua, la maggior parte delle norme e degli schemi decisionali utilizza un approccio a 3 classi, che significa che sono state stabilite due soglie .

In linea generale, se le concentrazioni di contaminanti nel sedimento sono al di sotto della soglia inferiore, il riutilizzo in ambiente acquatico è consentito senza ulteriori verifiche.

Se le concentrazioni sono comprese tra il limite inferiore e quello superiore vanno effettuate ulteriori indagini sul materiale da scaricare, utilizzando linee di evidenza multiple ad integrazione della semplice chimica totale, e sulle caratteristiche del sito di destinazione.

Se le concentrazioni sono superiori alla soglia superiore normalmente il dumping o riutilizzo del materiale in mare non è permesso e vanno considerate altre opzioni.

Un primo confronto viene effettuato con i limiti stabiliti da un regolamento che ha valenza locale, rappresentato dal protocollo del Ministero dell'Ambiente (8 Aprile 1993) per la classificazione dei sedimenti dei canali della città di Venezia ed è tuttora impiegato per la definizione della destinazione dei sedimenti che vengono dragati anche dai canali industriali di porto Marghera. Tale classificazione è stata applicata non solo ai sedimenti urbani ma anche a quelli dei canali e dei bassofondali della laguna veneta.

Tali indici non sono rivolti alla classificazione della pericolosità ambientale del sedimento, quanto a definire le modalità di utilizzo dello stesso per interventi morfologici lagunari ovvero per determinarne le modalità di conferimento in siti di messa a dimora, soggetti a criteri di conterminazione più o meno restrittivi, in caso di dragaggio.

Per ciascun analita, il Protocollo specifica tre limiti che discriminano quattro tipologie di materiale per il quale sono previste differenti modalità di utilizzo e/o recapito, al fine di evitare la contaminazione delle acque lagunari. Il sedimento non inquinato (classe "A") può essere utilizzato per interventi di ripristino di morfologie lagunari (ricostruzione di barene erose e recupero di zone depresse); il sedimento moderatamente inquinato (classe "B") può essere utilizzato per interventi di ripristino realizzati in maniera da garantire un confinamento permanente del materiale ed evitare il rilascio degli inquinanti in laguna; il sedimento inquinato (classe "C") può essere usato unicamente per l'ampliamento o l'innalzamento di aree

permanentemente emerse non soggette a processi di erosione, dispersione ed infiltrazione di acque meteoriche; infine, il sedimento fortemente inquinato (classe ">C") deve essere totalmente isolato, impermeabilizzato e smaltito in aree esterne alla laguna.

La Tabella 7 riporta i valori limite del Protocollo del '93.

Tab. 7 - Valori limite per metalli e microinquinanti organici per i sedimenti stabiliti dal protocollo del Ministero dell'Ambiente (8 Aprile 1993).

	Arsenico (As)	**Cadmio (Cd)**	**Cromo (Cr)**	**Mercurio (Hg)**	**Nichel (Ni)**	**Piombo (Pb)**	**Rame (Cu)**	**Zinco (Zn)**	**Sommatoria IPA**	**Sommatoria PCB**
	mg/kg, s.s.									
A	15	1,0	20	0,5	45	45	40	200	1,0	0,01
B	25	5,0	100	2,0	50	100	50	400	10,0	0,2
C	50	20,0	500	10,0	150	500	400	3000	20,0	2,0

Per quanto attiene i limiti imposti dal Protocollo del Ministero dell'Ambiente del 1993, una percentuale rilevante di campioni (fino al 22% nel 2006) ricade nella classe ">C", soprattutto per le elevate concentrazioni di mercurio, piombo, IPA, zinco, ma anche arsenico e cadmio. Fino al 67 % dei campioni ricade nella classe "C". Oltre agli inquinanti sopra elencati, anche le concentrazioni di rame e nichel superano il limite della classe B portando a classificare il materiale come inquinato.

La maggior parte dei campioni dunque, se ricadessero nell'ambito di intervento del Protocollo ministeriale del '93, comporterebbe l'asporto permanente del materiale dragato dal mezzo acquoso e la scelta di opzioni gestionali di riuso o confinamento sul suolo.

Tab. 8 - Distribuzione percentuale dei campioni di sedimento prelevati dalle aree di dragaggio, suddivisi per anno di indagine, rispetto alle tre classi identificate sulla base dei limiti stabiliti dal protocollo del Ministero dell'Ambiente (8 Aprile 1993)

% di campioni		Arsenico (As)	Cadmio (Cd)	Cromo (Cr)	Rame (Cu)	Mercurio (Hg)	Nichel (Ni)	Piombo (Pb)	Zinco (Zn)	Sommatoria IPA	Sommatoria PCB
2006	classe A	22	47	11	60	37	0	28	43	40	
	classe B	39	29	89	10	7	0	13	2	28	
	classe C	36	20	0	30	34	0	40	42	11	
	> classe C	4	4	0	0	22	0	19	12	22	
2008	classe A	6	56	0	76	64	95	41	54	51	65
	classe B	34	31	100	11	5	5	28	14	26	27
	classe C	56	9	0	14	17	0	20	23	12	8
	> classe C	4	4	0	0	14	0	11	9	11	0
2009	classe A	4	96	7	89	78	96	63	78	85	85
	classe B	26	0	93	4	7	0	22	15	11	11
	classe C	67	0	0	7	11	4	11	4	0	4
	> classe C	4	4	0	0	4	0	4	4	4	0

Allo scopo di confrontare le opzioni gestionali che sarebbero possibili in altri paesi europei dotati di schemi gestionali evoluti per la gestione dei materiali dragati sono stati considerati i criteri di valutazione del materiale dragato sviluppati da Paesi Bassi e Francia.

Lo sviluppo dell'attuale politica di gestione del materiale da dragaggio nei Paesi Bassi deriva dalla necessità emersa una decina di anni fa di trovare soluzione alla mancanza di siti di destinazione del materiale dragato, all'insufficienza nella valutazione di rischio connesso al materiale contaminato e all'immagine negativa associata al materiale dragato.

Le azioni che sono state sinora intraprese per la risoluzione di questi problemi sono: la costruzione di nuovi impianti di smaltimento confinati (CDFs); studi pilota a larga scala su metodi di trattamento e sul riuso di materiale contaminato; modifiche nella legislazione riguardante il materiale dragato (Soil Quality Act); variazioni nella valutazione di rischio dei sedimenti contaminati passando dall'ambito della legislazione sui suoli a quella sulle acque, che hanno portato al cambiamento dei criteri di bonifica; modifica degli *action levels* per il ricollocamento del materiale in mare prevedendo solo criteri chimici ed escludendo l'uso di test di tossicità dalla valutazione.

In generale, secondo la politica ambientale olandese, l'ordine di preferenza nella destinazione del materiale dragato è il seguente: ricollocamento in ambiente, riutilizzo (*beneficial reuse*) e confinamento.

Poiché i sedimenti costituiscono parte integrante dell'ecosistema acquatico, la *relocation* è la prima opzione che viene considerata nel caso in cui la qualità del materiale dragato sia conforme a valori guida o a valori soglia.

I valori soglia sono assegnati alle sostanze prioritarie, che sono in gran parte inquinanti organici, ma anche alcuni metalli. Tali valori vengono usati come limiti restrittivi senza eccezioni. Per quanto riguarda le sostanze non-prioritarie, fino ad un massimo di due, viene tollerato un superamento del valore guida del 50%. La valutazione per lo scarico o non scarico del materiale dragato in mare si basa dunque sul contenuto totale di inquinanti nel sedimento.

Per il materiale dragato che è troppo contaminato per essere scaricato o riutilizzato in mare esistono due opzioni: il trattamento ai fini del riuso, oppure il confinamento.

Se confrontati con i limiti in vigore nei Paesi Bassi, le concentrazioni riscontrate nei sedimenti da Vado Ligure che superano i valori limite sono sempre relative a sostanze prioritarie (Cd, Hg, Ni, Pb) che fanno ricadere il materiale nel livello di classificazione superiore. Ne deriva che il 65% dei campioni dovrebbe essere conferito a terra, soprattutto a causa delle elevate concentrazioni di mercurio e nichel, e il restante 35% potrebbe essere riutilizzato in acqua.

In Francia il volume di materiale da dragare ogni anno corrisponde a circa 6 milioni di m^3 per il mantenimento della navigabilità delle vie d'acqua interne e a circa 50 milioni di m^3 per garantire la funzionalità dei porti costieri. Di questi, il 50 % deriva dei sei principali porti francesi.

La manipolazione del materiale dragato è regolamentata dalla French National Water Law. Per le acque marine sono state adottate due serie di valori guida (N1 e N2) nell'ambito della convenzione OSPAR.

Tali valori sono stati definiti elaborando statisticamente i dati ottenuti durante campagne di misura pluriannuali. L'analisi di distribuzione dei risultati ha consentito la determinazione del "rumore di fondo", che rappresenta il contenuto naturale di contaminanti in assenza di contributi antropogenici noti.

Se le concentrazioni sono inferiori al livello di azione 1, l'autorizzazione di immersione a mare viene concessa senza necessità di ulteriori indagini.

Se le concentrazioni ricadono tra il livello d'azione 1 e il livello d'azione 2, si rendono necessari studi aggiuntivi che caratterizzino e stimino i rischi ambientali connessi all'eventuale scarico in mare. Il contenuto di questi studi viene stabilito caso per caso in funzione delle condizioni locali e della sensibilità dell'ambiente.

Se le concentrazioni superano il livello di azione 2, lo scarico in mare è vietato.

Considerando i criteri previsti dalla normativa francese, il 32% dei campioni da Vado Ligure sicuramente potrebbe essere riutilizzato in acqua senza necessità di ulteriori indagini. Nel 22% dei casi dovrebbe essere avviata un'analisi di rischio specifica per l'alternativa della re-introduzione del materiale dragato in acqua. La quasi metà dei campioni (47%) verrebbe classificato come non idoneo al riuso in ambiente acquatico.

E' opportuno evidenziare che gli scenari di gestione sono ipotetici, in quanto non supportati da tutti i dati che le varie norme richiederebbero, e che le ripartizioni percentuali sono relative ai campioni analizzati, e quindi in quanto tali non sono immediatamente trasferibili in stime volumetriche.

Considerazioni conclusive

Per quanto riguarda i sedimenti caratterizzati nella rada di Vado Ligure preliminarmente al dragaggio, risultano evidenti delle situazioni di criticità. In particolare, le concentrazione misurate presentano in alcuni siti valori di mercurio, cadmio, piombo, zinco, IPA e PCB molto elevati, confrontabili con i dati rilevati in altri porti fortemente impattati e con un potenziale di tossicità alto. I dati sono infatti stati confrontati con gli indici guida internazionalmente riconosciuti e utilizzati, evidenziando in taluni casi, anche nelle zone previste per il dragaggio, la presenza di sedimenti ad elevato rischio di tossicità.

La comparazione con le pratiche in uso presso altre regioni e Paesi europei ha reso ancora più evidente la pericolosità ambientale di gran parte dei sedimenti nell'area da dragare e la conseguente opportunità che sedimenti di questo tipo venissero conferiti al di fuori dell'ambiente acquatico, ovvero venissero preventivamente bonificati.

I risultati ottenuti dai confronti effettuati sono di evidente interesse perché evidenziano la peculiarità odierna della situazione italiana in materia di gestione dei sedimenti dragati. In particolare è emerso come, in un contesto normativo nazionale tuttora frammentato e parzialmente indefinito, il tema dei sedimenti rappresenti una questione importante, a volte fondamentale, nel quadro della corretta gestione delle aree marino-costiere.

In linea generale si può concludere che matura sempre di più, anche su sollecitazione della progressiva e completa implementazione delle direttive europee (*Marine Strategy Directive*, *Water Framework Directive*, direttive habitat e uccelli, direttiva alluvioni, raccomandazioni ICZM, ecc.), l'utilizzo di approcci sistemici ai

problemi, che vadano molto oltre la semplice valutazione dell'idoneità chimica dei materiali a restare o meno in acqua. Ne deriva che un elemento non secondario per pilotare le scelte gestionali debba essere la modalità di caratterizzazione dei sedimenti e di elaborazione dei dati ottenuti, accanto alla definizione della pericolosità del materiale attraverso analisi di tossicità scientificamente validate.

Risulta evidente quanto sia importante questo aspetto in un tempo di grande attenzione ai temi della tutela dell'ambiente acquatico e della salute umana.

BIBLIOGRAFIA

Baumard P., Budzinski H., Garrigues P. (1998) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. Environ Toxicol Chem 17: 765–776.

Bellucci L.G., Frignani M., Paolucci D., Ravanelli M. (2002) Distribution of heavy metals in sediments of the Venice Lagoon: the role of the industrial area. Sci Total Environ 295: 35–49.

Bihari N., Fafandel M., Hamer B., Kralj-Bilen B. (2006) PAHs content, toxicity and genotoxicity of coastal marine sediments from the Rovinj area, Northern Adriatic, Croatia. Sci Total Environ 366: 602–611

Buccolieri A., Buccolieri G., Cardellicchio N., Dell Atti A., Di Leo A., Maci A. (2006) Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). Mar Chem 99: 227 235.

Cardellicchio N., Buccolieri A., Giandomenico S., Lopez L., Pizzulli F., Spada L. (2007) Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy). Mar Pollut Bull 55 (10-12): 451-8.

Demirak A., Yilmaz F., Tuna A. L., Ozdemir N. (2006) Heavy metals in water, sediment and tissues of Leuciscus cephalus from a strema in southwestern Turkey, Chemosphere, 63: 1451-1458.

El-Moselhy K.M. and Gabal M.N. (2004) Trace metals in water, sediments and marine organisms from the northern part of the Gulf of Suez, Red Sea. J Mar Sys 46: 39 – 46.

Ferrara F., Funari E., (2004) Rischio chimico associato alla qualità dell'acqua del Mar Adriatico, Rapporti ISTISAN 04/4; Rapporto finale delle attività finanziate dal progetto MURST/CNR "PRISMA2".

Gibert O., Martínez-Lladó X., Martí V., Díez S., Romo J., Bayona J., Pablo J. (2009) Changes of Heavy Metal and PCB Contents in Surficial Sediments of the Barcelona Harbour after the Opening of a New Entrance. Water Air Soil Poll 204:1-4, 271-284.

Gogou A., Stratigakis N., Kanakidou M., Stephanou E.G. (1996) Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. Org Geochem 25: 79–96.

Karacik B., Okay O.S., Henkelmann B., Bernhöft S., Schramm K.W. (2009) Polycyclic aromatic hydrocarbons and effects on marine organisms in the Istanbul Strait. Environ Int 35(3): 599-606.

IMO (International Maritime Organization). Guidelines on the management of dredged material: London Convention. London: IMO; 1972.

Leitzmann M.F., et al. (2003) Zinc supplement use and risk of prostate cancer, J Nat Cancer Instit; 95: 1004-07.

Long E.R., MacDonald D.D., Smith S.L., Calder F.D. (1995) Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environmental Management, 19: 81–97.

Pinto B., Pellegrini D., Gabellino M., Ausili A. (1995) Harbour and coastal sediment chemistry and toxicity: a preliminary assessment of dredging activities. J Aquat Ecosys Health 4: 249–255.

SedNet, 2013. Contaminated Sediments in European River Basins. European Sediment Research Network. http://www.sednet.org/download/Sednet_booklet_final.pdf (last accessed 09.05.13).

Sprovieri M., Feo M.L., Prevedello L., Manta D.S., Sammartino S., Tamburrino S., Marsella E. (2007) Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbour (southern Italy). Chemosphere 67: 998–1009.

Taylor S.E., Birch G.F., Links F. (2004) Historical catchment changes and temporal impact on sediment of the receiving basin, Port Jackson, New South Wales. Aust. J. Earth Sci. 51, 233-246.

WHO (1992) Cadmium, Environmental Health Criteria. Vol. 134, Ginevra.

Yilmaz K., Yilmaz A., Yemenicioglu S., Sur M., Salihoglu I., Karabulut Z., Karakoc F.T., Hatipoglu E., Gaines A.F., Phillips D., Hewer A. (1998) Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Eastern Mediterranean Sea. Mar Pollut Bull 36 (11): 922–925