



CRISTINA ANNICCHIARICO<sup>1</sup>, GIUSEPPE BAGNUOLO<sup>2</sup>, GIULIANA BIANCO<sup>3</sup>, MARIA CALÒ<sup>1</sup>, FRANCESCO CARDELLICCHIO<sup>2</sup>, NICOLA CARDELLICCHIO<sup>1</sup>, RUGGERO CIANNARELLA<sup>2</sup>, ANTONELLA DI LEO<sup>1</sup>, ALESSANDRA FEDELE<sup>1</sup>, SANTINA GIANDOMENICO<sup>1</sup>, GIULIA GRANAFEI<sup>3</sup>, VITO LO CAPUTO<sup>2</sup>, GIUSEPPE MASCOLO<sup>2</sup>, LUCIA SPADA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CNR-IAMC TARANTO

<sup>2</sup>CNR-IRSA BARI

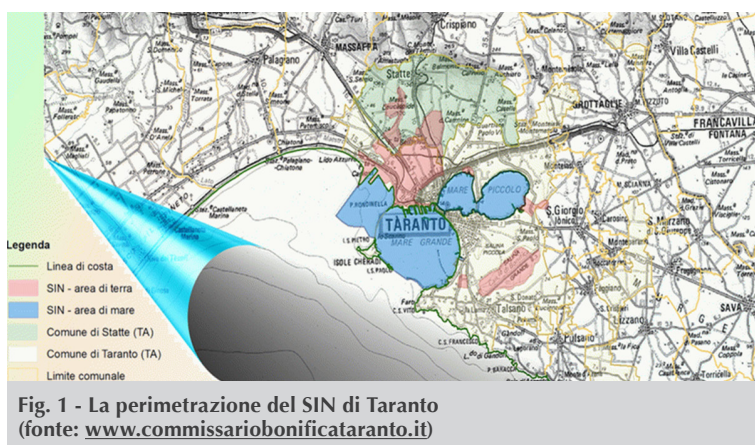
<sup>3</sup>UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELLA BASILICATA  
LUCIA.SPADA@IAMC.CNR.IT

# LA CONTAMINAZIONE DA COMPOSTI ORGANOCOLORURATI NEI SEDIMENTI MARINI DI UN SITO DI INTERESSE NAZIONALE: IL “MAR PICCOLO” DI TARANTO

*Il Mar Piccolo di Taranto, sito di interesse nazionale per le bonifiche (SIN), rappresenta un ecosistema marino costiero in cui la presenza di attività antropiche nell'area ha portato nel tempo all'accumulo nei sedimenti marini di composti tossici, come i policlorobifenili (PCB), le policlorodibenzo-*p*-diossine (PCDD) e i policlorodibenzofurani (PCDF) derivanti prevalentemente da attività industriali.*

I policlorobifenili (PCB), le policlorodibenzo-*p*-diossine (PCDD) e i policlorodibenzofurani (PCDF) rappresentano inquinanti organici clorurati con proprietà chimico-fisiche quali elevata lipofilità, semi-volatilità e resistenza alla degradazione che li rendono persistenti nell'ambiente, bioaccumulabili e di fatto ubiquitari. In base al differente grado di clorurazione e alla posizione degli atomi di cloro all'interno della molecola si hanno 209 possibili congeneri per i policlorobifenili, 75 possibili congeneri per le policlorodibenzo-*p*-diossine e 135 possibili congeneri per i policlorodibenzofurani. Relativamente alle diossine e ai furani, dei 210 congeneri solo 7 PCDD e 10 PCDF, suscitano interesse sotto il profilo tossicologico, in quanto strutturalmente simili alla 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-diossina (TCDD), ovvero il congenere mag-

giormente tossico e riconosciuto cancerogeno per l'uomo dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) [1]. Le diossine si legano nel suolo e nei sedimenti alla frazione organica; pur essendo scarsamente idrosolubili, trovano nell'acqua un'ottima via di diffusione attraverso l'adsorbimento su particelle minerali ed organiche presenti in sospensione. A causa della loro presenza ubiquitaria nell'ambiente, persistenza e liposolubilità, tendono, nel tempo, ad accumularsi negli organismi viventi, dando luogo a processi di bioaccumulo e biomagnificazione. L'uomo può venire in contatto con questi composti attraverso fonti di esposizione accidentale, occupazionale ed ambientale. L'esposizione ambientale può avvenire anche attraverso l'ingestione di cibo contaminato, inalazione di polveri o anche mediante contatto [2].



Diossine e furani non sono prodotti commerciali e non vengono prodotti intenzionalmente; le principali fonti sono processi di combustione incompleta, nei quali si formano come sottoprodotti indesiderati. I fattori che favoriscono la formazione di PCDD e PCDF sono dunque le alte temperature, l'ambiente alcalino, la radiazione UV e la presenza di radicali [3]. Si annoverano tra le varie fonti anche emissioni derivanti da focolai domestici, incendi accidentali, processi di sbiancamento della carta e produzione di sostanze chimiche clorate. L'area siderurgica di Taranto (stabilimento ILVA) rappresenta una fonte notevole di questi composti derivanti soprattutto dall'impianto di agglomerazione e sinterizzazione. Lo scopo di questo impianto è rifornire gli altiforni di agglomerato, ovvero una miscela di minerali, fondenti e coke parzialmente "cotta" o sinterizzata. In questa forma, i materiali si combinano perfettamente nell'altoforno, consentendo una produzione di ferro più uniforme e controllabile.

Per quello che riguarda i congeneri dei PCB, essi possono essere suddivisi in due gruppi in base alle loro proprietà tossicologiche: 12 congeneri presentano proprietà tossicologiche analoghe a quelle delle diossine e per questo vengono detti PCB "diossina-simili", mentre i restanti congeneri non presentano tossicità affine a quella delle diossine e dunque vengono denominati PCB "non diossina-simili" [4]. I PCB sono stati sintetizzati all'inizio del secolo (prodotti commercialmente fin dal 1930); attualmente sono banditi a causa della loro tossi-

cità e della loro tendenza al bioaccumulo [5]. A differenza delle diossine, quindi, sono sostanze chimiche prodotte deliberatamente tramite processi industriali che vedono la trasformazione del benzene in bifenile con successiva clorurazione di quest'ultimo. I PCB sono composti molto stabili, resistenti ad acidi e a basi e resistenti anche a processi di fotodegradazione, non sono ossidabili, non attaccano i metalli, sono poco solubili in acqua ma lo sono in solventi organici.

Non sono infiammabili, evaporano ad oltre 800 °C e si decompongono solo oltre i 1000 °C. Sono poco volatili e hanno bassa costante dielettrica. Per queste caratteristiche sono stati utilizzati come fluidi dielettrici nei trasformatori. Solo 12 dei 209 congeneri dei PCB, i cosiddetti coplanari, presentano caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche paragonabili alle diossine e ai furani: queste caratteristiche strutturali dipendono dal numero di atomi di cloro e soprattutto dalle loro posizioni (orto, meta e para) nella molecola del bifenile. Se infatti non ci sono atomi di cloro in posizione orto (6,6' e 2,2') i PCB possono configurarsi con struttura coplanare, simile a quella delle diossine. Tra questi, 4 sono noti come "non-orto-sostituiti" (PCB 77, 81, 126, 169) e 8 come "mono-orto-sostituiti" (PCB 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189). Ed è proprio questa somiglianza strutturale a far sì che i PCB coplanari agiscano, a livello cellulare, in maniera analoga alla 2,3,7,8-TCDD [6].

Agli inizi degli anni 2000 erano ancora presenti circa 800 trasformatori a PCB nell'area industriale dello stabilimento siderurgico dell'ILVA di Taranto, la cui alienazione era prevista per la fine del 2010.

### Un caso studio: l'area marino costiera di Taranto

A partire dagli anni Sessanta, l'area di Taranto, con i suoi 120 km di costa, è stata interessata da un intenso processo di industrializzazione. Sede di un grande porto industriale e commerciale in crescente espansione (che movimentava da 30 a 40 milio-

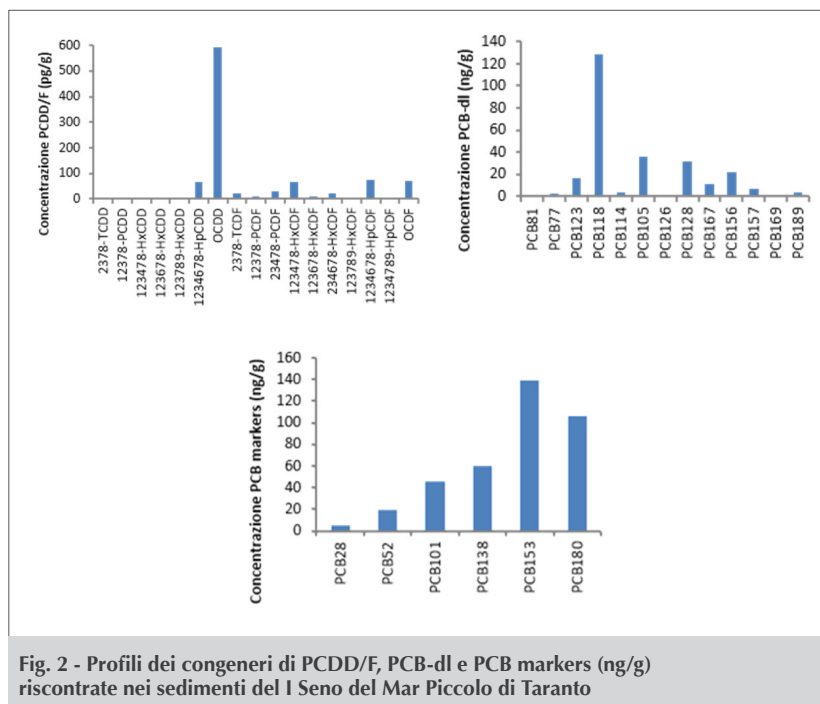


Fig. 2 - Profili dei congeneri di PCDD/F, PCB-dl e PCB markers (ng/g) riscontrate nei sedimenti del I Golfo del Mar Piccolo di Taranto

ni di tonnellate di merci), l'area ospita l'arsenale della Marina Militare nonché la Stazione Navale, lo stabilimento siderurgico dell'ILVA, la raffineria dell'Eni. A seguito di un iter, iniziato con un'istanza presentata dalla Regione Puglia nel 1988, con Deliberazione del Consiglio dei Ministri del 30 novembre 1990 il territorio della provincia di Taranto è stato dichiarato "area ad elevato rischio di crisi ambientale"; dichiarazione reiterata poi con la Deliberazione del 11 giugno 1997. L'area ad alto rischio presenta un'estensione di circa 564 km<sup>2</sup>, una popolazione residente di circa 280.000 abitanti ed una superficie costiera di circa 35 km<sup>2</sup>. Sempre nel 1997, con decreto legislativo n. 22 del 5 febbraio e con la legge n. 426 del 9 dicembre 1998, alcune aree del territorio sono state dichiarate "Sito di Interesse Nazionale". Successivamente, con il Decreto del 10 gennaio 2000, il Ministero dell'Ambiente ha approvato la perimetrazione del SIN di Taranto e ne ha pubblicato la cartografica suddividendole in "aree a terra" ed "aree a mare" (Fig. 1). Ciascuna area presenta delle criticità ambientali, rappresentate principalmente da elevati livelli di contaminazione da metalli pesanti, PCB, IPA, diossine e furani. Nell'area sono presenti insediamenti industriali di

rilevante dimensione (acciaieria, raffineria, cementificio, centrali termoelettriche, due inceneritori e discariche di rifiuti urbani e tossici) che influenzano in modo significativo sia il quadro socio-economico che quello ambientale e della salute umana; l'elevata antropizzazione, talvolta incontrollata e poco supportata da infrastrutture adeguate, rappresenta un ulteriore aspetto di rischio per l'ecosistema [7]. All'interno del territorio sono presenti aree che possiedono caratteristiche di notevole interesse ai fini della conservazione del patrimonio naturale come zone umide, aree rupestri e boschive, corsi d'acqua, isole e tratti di costa sia di na-

tura sabbiosa che rocciosa; di particolare interesse sono le aree delle saline, le gravine, le isole Cheradi e il bacino del Mar Piccolo. Con Decreto n. 468 del 18 settembre 2001, il Ministero dell'Ambiente e del Territorio ha approvato il Programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale dei SIN definendo gli interventi prioritari e individuando le fonti di finanziamento. Al fine di fronteggiare l'emergenza ambientale nel 2012 è stata disposta la nomina di un Commissario Straordinario per gli interventi urgenti di bonifica, ambientalizzazione e riqualificazione di Taranto. Ad oggi, il Commissario, coordina con il supporto degli enti di ricerca pubblici del territorio, una serie di attività finalizzate alla definizione di un modello concettuale per la bonifica del Mar Piccolo di Taranto, bacino costiero che presenta nei sedimenti un elevato grado di contaminazione e che allo stesso tempo è una delle aree più importanti in Italia per le attività di mitilicoltura.

## La contaminazione da organo clorurati nei sedimenti del Mar Piccolo

In uno studio condotto dal CNR IAMC di Taranto, in collaborazione con l'Università degli Studi della Basilicata, è stata analizzata la distribuzione dei

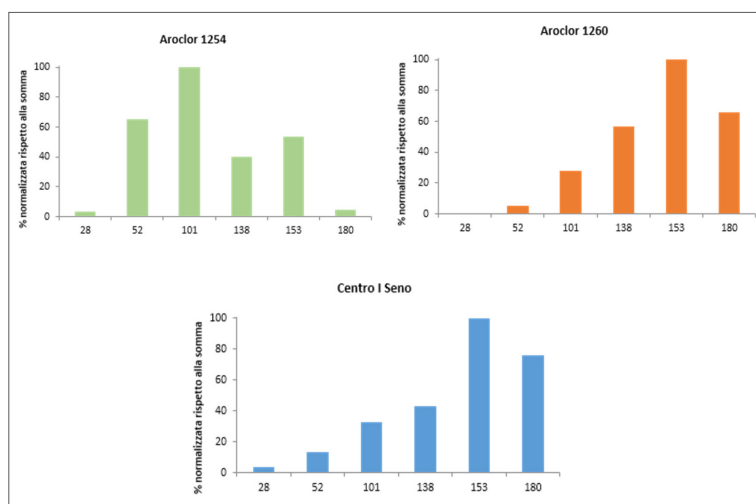


Fig. 3 - Confronto tra i profili delle miscele commerciali Aroclor 1254, 1260 e quello riscontrato nel presente studio

congeneri di PCB, diossine e furani nei sedimenti del I Seno del Mar Piccolo di Taranto, al fine di discriminare, tra le possibili fonti di contaminazione antropogeniche quelle maggiormente impattanti. Dal confronto tra i profili (Fig. 2) di PCDD e PCDF è stato possibile verificare la predominante presenza di diossine octa-clorurate (OCDD); tale profilo è comune a quello riscontrato in sedimenti marino-costieri fortemente impattati da fonti di emissione derivanti da combustione (*fingerprint*, EPA 2006 [8]). Per quanto riguarda i profili dei congeneri di PCB, diossina simili e indicatori, i congeneri predominanti sono stati rispettivamente il PCB 118 e il PCB 153.

I PCB non diossina simili costituiscono circa il 50% delle miscele commerciali Aroclor, usate fin dagli anni Trenta sia in circuiti chiusi, come fluidi dielettrici per trasformatori e condensatori, che in varie applicazioni (plastificanti, ecc.). Studi precedenti hanno mostrato nei sedimenti una contaminazione da PCB caratteristica di miscela Aroclor: nello specifico la miscela Aroclor 1260 è stata quella riscontrata maggiormente affine al profilo nei sedimenti. Quanto detto è stato

confermato anche nella presente indagine, mediante la correlazione dei profili dei PCB indicatori, con le rispettive concentrazioni nelle miscele Aroclor [9]. Prendendo in considerazione le sole miscele di Aroclor 1254 e 1260 è possibile verificare (Fig. 3), infatti, come il profilo dei congeneri sia maggiormente conforme a quello dell'Aroclor 1260 piuttosto che a quello dell'Aroclor 1254. Dall'analisi di tali profili è emerso che la distribuzione dei congeneri ha subito negli anni un processo di "weathering", ovvero alterazioni operate sia da fattori chimico-fisici sia da fattori biologici, che hanno quindi

variato i rapporti di concentrazione tra i vari congeneri. Nello specifico l'alterazione valutata per i PCB indicatori è stata spiegata considerando il verificarsi di processi di dechlorinazione anaerobica microbica che hanno portato ad una diminuzione dei congeneri maggiormente clorurati e ad un corrispondente aumento di quelli a minore grado di clorurazione. Per la contaminazione da PCB diossina-simili sono stati identificati i processi combustivi come principali fonti impattanti.

Sono stati, inoltre, confrontati i livelli di contaminazione dei sedimenti campionati con gli standard di qualità (SQA) relativi ai sedimenti marino-costieri, definiti nel DM 56 del 2009, e con i Livelli Chimici Limite (LCL) definiti da ISPRA per il sito di bonifica

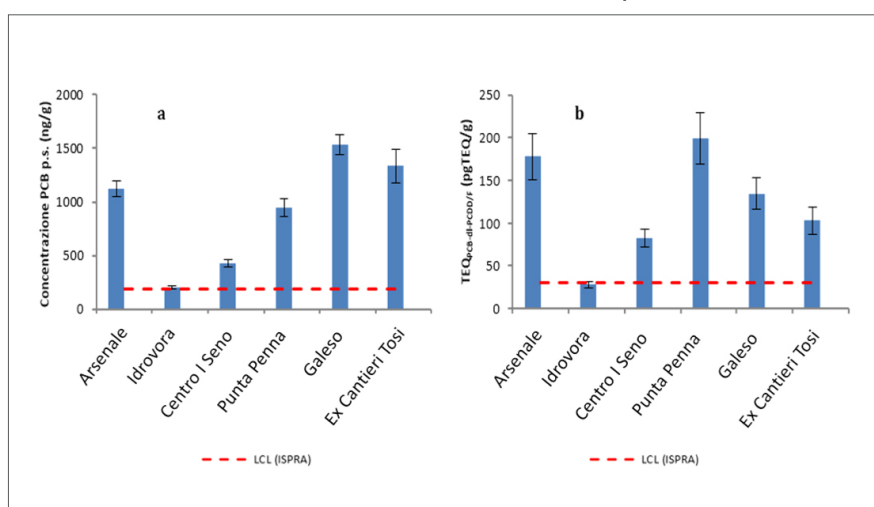


Fig. 4 - Confronti dei livelli di contaminazione con gli LCL definiti da ISPRA

di interesse nazionale di Taranto. Da tale confronto (Fig. 4) è emerso un livello considerevole di contaminazione dell'area indagata sia per il superamento degli standard di qualità sia per il superamento, tranne che alcune aree, dei LCL.

## Conclusioni

Per quanto concerne la contaminazione da PCB, attualmente si possono distinguere 3 aree in cui è stata accertata la presenza di questi composti e che possono fungere da fonti primarie e/o secondarie di contaminazione dei sedimenti del Mar Piccolo di Taranto. Una possibile fonte primaria potrebbe essere rappresentata dall'area degli insediamenti produttivi sita nel Comune di Statte dove è stata accertata la presenza di discariche di rifiuti tossici e pericolosi. In questo caso la diffusione della contaminazione riguarderebbe le acque della falda carsica profonda lungo la direttrice Nord-Sud che influenza il Mar Piccolo di Taranto come bacino recettore di sorgenti sottomarine. Una seconda fonte primaria potrebbe essere rappresentata da aree a terra gestite dall'Arsenale della Marina Militare, in cui la presenza di PCB è stata accertata nei terreni e nella falda superficiale. In questo caso la contaminazione potrebbe essere veicolata dalla falda superficiale, che in quelle aree ha come recapito le sponde meridionali del Mar Piccolo. Infine, una fonte di contaminazione di tipo secondario, è rappresentata da sedimenti contaminati localizzati nell'area del I Seno, sede degli insediamenti della base navale. In questo caso la diffusione dell'inquinamento avviene verosimilmente attraverso la ripetuta sospensione dei sedimenti contaminati di tipo prevalentemente pelitico. Per quanto concerne i PCB diossina-simili le principali fonti impattanti sono, invece, riconducibili a processi combustivi e a deposizione di particolato atmosferico proveniente da emissioni dell'area industriale limitrofa alla città. Il grado di contaminazione dei sedimenti influenza, per fenomeni di risospensione, i livelli di contaminazione dei mitili allevati, soprattutto nel I

Seno, rendendo indispensabili idonei interventi di bonifica "ecocompatibili" che salvaguardino non solo l'ambiente ma anche le produzioni mitilicole.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] World Health Organization and International Agency for Research on Cancer, 1997, **69**, 687.
- [2] Agenzia per la protezione dell'ambiente e dei servizi tecnici (APAT), 2006, 74.
- [3] H. Fiedler, *Environ. Eng. Sci.*, 1998, **15**(1), 49.
- [4] Regolamento (UE) N. 1259/11, 2 Dicembre 2011, *La Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea*, 320, 18.
- [5] Commissione Europea, Bruxelles, Comunicazione della commissione del consiglio, al Parlamento Europeo e al Comitato Economico e Sociale Europeo, relativa all'attuazione della strategia comunitaria sulle diossine, i furani e i bifenili policlorurati (COM (2001)593) - Terza relazione consuntiva, 2010.
- [6] WHO Regional Office for Europe, Polychlorinated biphenyls (PCBs), Air Quality Guidelines Second Edition, 2000, Chapter 5.10.
- [7] [www.commissariobonifichetaranto.it](http://www.commissariobonifichetaranto.it)
- [8] EPA/600/P-03/002F, 2006, 677.
- [9] D.E. Schulz, G. Petrick, J.C. Duinker, *Environ Sci & Tech*, 1989, **23**, 852.

### The Organochlorine Compounds Contamination in Marine Sediments of a Site of National Interest: the "Mar Piccolo" in Taranto

The Mar Piccolo in Taranto, site of national interest for remediation (SIN), is a coastal marine ecosystem in which the presence of human activities has led over time to the accumulation in marine sediments of toxic compounds such as polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) resulting mainly from industrial activities.

