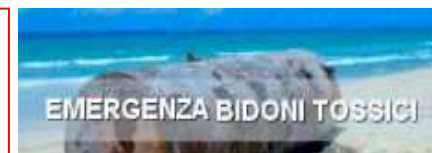




## **SCUOLA CHIMICAMBIENTE “La qualità delle acque”**

# **IL MONITORAGGIO AMBIENTALE DI ARPAT NELL'EMERGENZA BIDONI TOSSICI EUROCARGO VENEZIA**

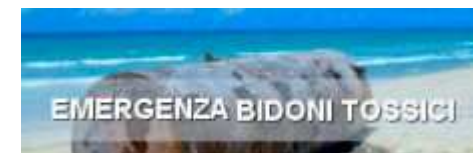
**Castiglioncello, 15 Novembre 2012**





## **198 bidoni tossici finiti in mare a 430 m di profondità**

La motonave Eurocargo Venezia della società Grimaldi nella giornata del 17/12/2011 ha perso in mare al largo dell'isola di Gorgona due semirimorchi trasportati in coperta, contenenti fusti di catalizzatori esausti utilizzati per la desolforazione del petrolio.

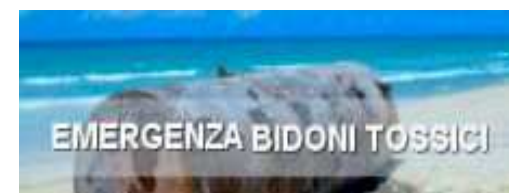




## **198 bidoni tossici finiti in mare a 430 m di profondità**

ARPAT insieme a ISPRA, USL, IZP ha partecipato fin da subito ai tavoli tecnici per gestire l'emergenza dei bidoni tossici, coordinata dalla capitaneria di Porto di Livorno.

Attivate forme di monitoraggio indiretto, in attesa del ritrovamento dei fusti.

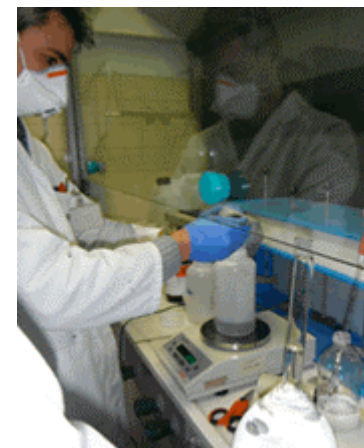




## **198 bidoni tossici finiti in mare a 430 m di profondità**

1<sup>a</sup> analisi: **caratterizzazione del materiale trasportato rimasto sulla nave.**

- analisi della composizione (ctz a base di Ni e Mo);
- test di cessione in acqua di mare per valutare gli eventuali elementi rilasciati e la potenziale tossicità per l'ambiente;



**ARPAT**Agenzia regionale  
per la protezione ambientale  
della Toscana

# Dipartimento ARPAT Livorno

Regione Toscana



## CATALIZZATORE A BASE DI OSSIDI DI NICKEL E MOLIBDENO ESAUSTO

### 2. IDENTIFICAZIONE DEI PERICOLI

#### 2.1 Generalità

#### 2.2 Pericoli

fisico-chimici

Il prodotto è autoriscaldante; può infiammarsi.

#### 2.3 Pericoli per la salute

Può provocare il cancro per inalazione.  
Irritante per gli occhi e la pelle.  
Possibilità di effetti cancerogeni - prove insufficienti.  
Può provocare sensibilizzazione per contatto con la pelle.

(Per le caratteristiche tossicologiche in senso proprio del prodotto consultare la sezione 11)

#### 2.4 Pericoli per l'ambiente

Nocivo per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico.

#### 2.5 Altri pericoli

(Per il testo completo delle frasi di rischio consultare la sezione 16)

### 3. COMPOSIZIONE / INFORMAZIONI SUGLI INGREDIENTI

#### 3.1 Composizione

#### 3.2 Ingredienti

Ingrediente (%)	UN	CAS	CE	Indice	Simboli di pericolo	Frasi di rischio
TRIOSSIDO DI MOLIBDENO (2.5-5%)		1313-27-5	215-204-7		Carc. Cat. 3, Xn, Xi	R40, R36/37
OSSIDO DI ALLUMINIO (> 50%)		1344-28-1	215-691-6			
DISOLFURO DI MOLIBDENO (10-15%)		1317-33-5	215-263-9			
DISOLFURO DI TRINICKEL (2.5-5%)		12036 72-2	234-829-6		Carc. Cat. 1, T, Xi, N	R51/53, R43, R49
ANIDRIDE FOSFORICA (2.5-5%)		1314-56-3	215-236-1		C	R35
DIOSSIDO DI NICKEL (1-2.5%)		1313-99-1	215-215-7		Carc. Cat. 1, T, Xi	R43, R49, R53
PENTAOSSIDO DI DIVANADIO (0.1-1%)		1314-62-1	215-239-8		Muta. Cat. 3, Repr. Cat. 3, T, Xi, N	R48/23, R51/53, R37, R63, R68, R20/22



## **198 bidoni tossici finiti in mare a 430 m di profondità**

Contenuto in metalli in accordo con la scheda di sicurezza del catalizzatore nichel-molibdeno:

- Nichel = 2,5 % (tra 1,4 e 4,5%);
- Molibdeno = 8,1 % (tra 7,7 e 12,3%).

**Significative sono le quantità di Ni presenti nell'eluato sia in acqua (409mg/l) che in acqua di mare (716mg/l) ed, in minor quantità, di molibdeno; solubilità del Ni valutabile in circa il 18% (come solfato?).**





**198 bidoni tossici finiti in mare a 430 m di profondità**

**Intensificazione dei controlli sul pescato,  
per valutare eventuale contaminazione  
della catena alimentare**

**18/01/12:** ARPAT, a bordo di un peschereccio ha effettuato la **prima pesca** a strascico su un fondale di circa 450 metri, nell'area interessata all'evento; gli esemplari selezionati sono stati analizzati dall'Istituto Zooprofilattico Sperimentale (IZS) di Pisa .







**198 bidoni tossici finiti in mare a 430 m di profondità**

Intensificazione del monitoraggio  
ambientale delle acque marine e costiere  
routinariamente effettuato da ARPAT

Estensione del profilo di analisi ricercato  
ai sensi del D. Lgs.152/06 su sedimenti e  
acque marine ai metalli pesanti  
contenuti nel materiale disperso:  
molibdeno, vanadio, cobalto e  
antimonio (il nichel viene  
già ricercato).







## 198 bidoni tossici finiti in mare a 430 m di profondità

STAZIONE DI PRELIEVO	data prelievo	VANADIO	NICHEL	COBALTO	MOLIBDENO	ANTIMONIO
		µg/L				
MAR_FM05 FIUME MORTO PISA	10-gen-12	2,1	1,1	<1	7,7	<1
MAR_AT01 ANTIGNANO LIVORNO	10-gen-12	2,5	<1	<1	7,7	<1
MAR_MC05 MARINA DI CARRARA MASSA C.	11-gen-12	2,3	2,3	<1	9,9	<1
MAR_NT05 NETTUNO VIAREGGIO LUCCA	11-gen-12	2,3	1,4	<1	10	<1
MAR_AS05ANSEDONIA	18-gen-12	3,2	<1	1,9	19	<1
MAR_AL02 FOCE ALBEGNA	19-gen-12	2,9	<1	1,8	11	<1
MAR_CF05 CALA DI FORNO	27-feb-12	<1	<1	<1	9,5	<1
MAR_FO05 FOCE OMBRONE	27-feb-12	<1	<1	<1	9,6	<1
MAR_FB02 FOCE BRUNA	27-feb-12	<1	<1	<1	10	<1
MAR_CS05 MARINA DI CASTAGNETO	28-feb-12	<1	<1	<1	9,7	<1
MAR_RL05 ROSIGNANO LILLATRO	28-feb-12	<1	<1	<1	10	<1
MAR_LV02 LIVORNO	28-feb-12	1,0	<1	<1	10	<1
Valori soglia mare (SQA) - D. Lgs 152/2006	media annuale	-	20	-	-	-
Valori soglia mare (SQA) - D. Lgs 152/2006	valore massimo	-	-	-	-	-
Valori soglia acque destinate consumo umano (D. Lgs 152/2006; D. Lgs. 31/2001)	media annuale	50	-	-	-	5

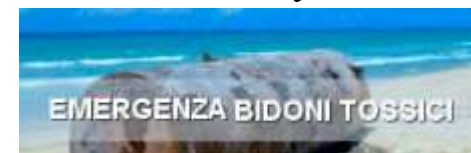
I risultati non indicano anomalie; il Mo ha concentrazioni dell'ordine dei 10 µg/L, come da letteratura





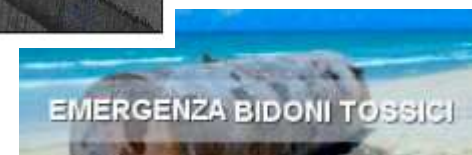
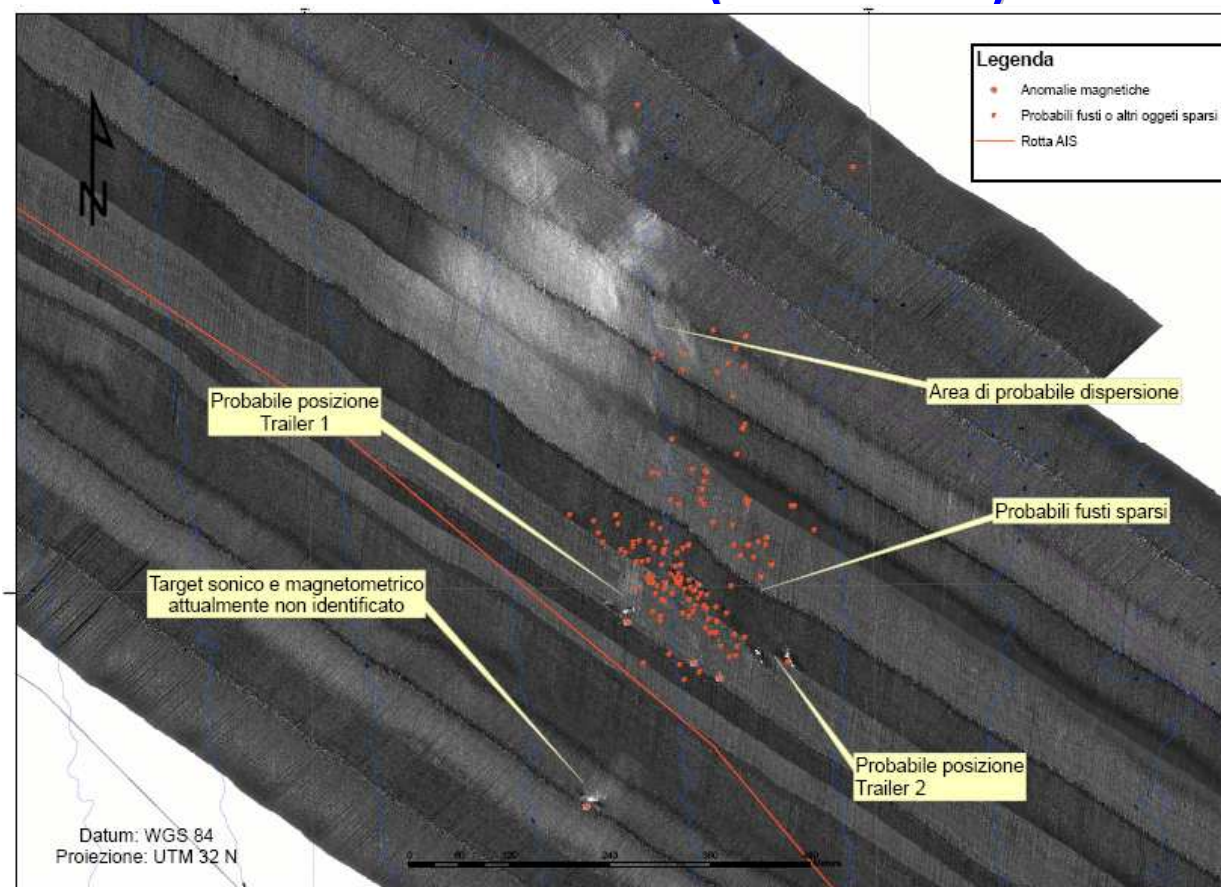
## **198 bidoni tossici finiti in mare a 430 m di profondità**

La compagnia Grimaldi ha condotto nel **febbraio 2012** le ricerche dei bidoni tossici tramite la Soc Atlantica di navigazione; i rilievi sonar e magnetometrici hanno individuato i due rimorchi ed i fusti dispersi sul fondo in un'area di circa 250 metri per 100 metri (mancheranno all'appello circa 70 fusti).





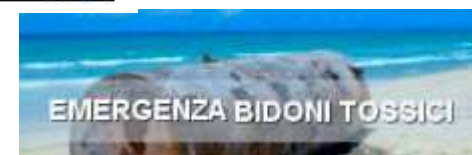
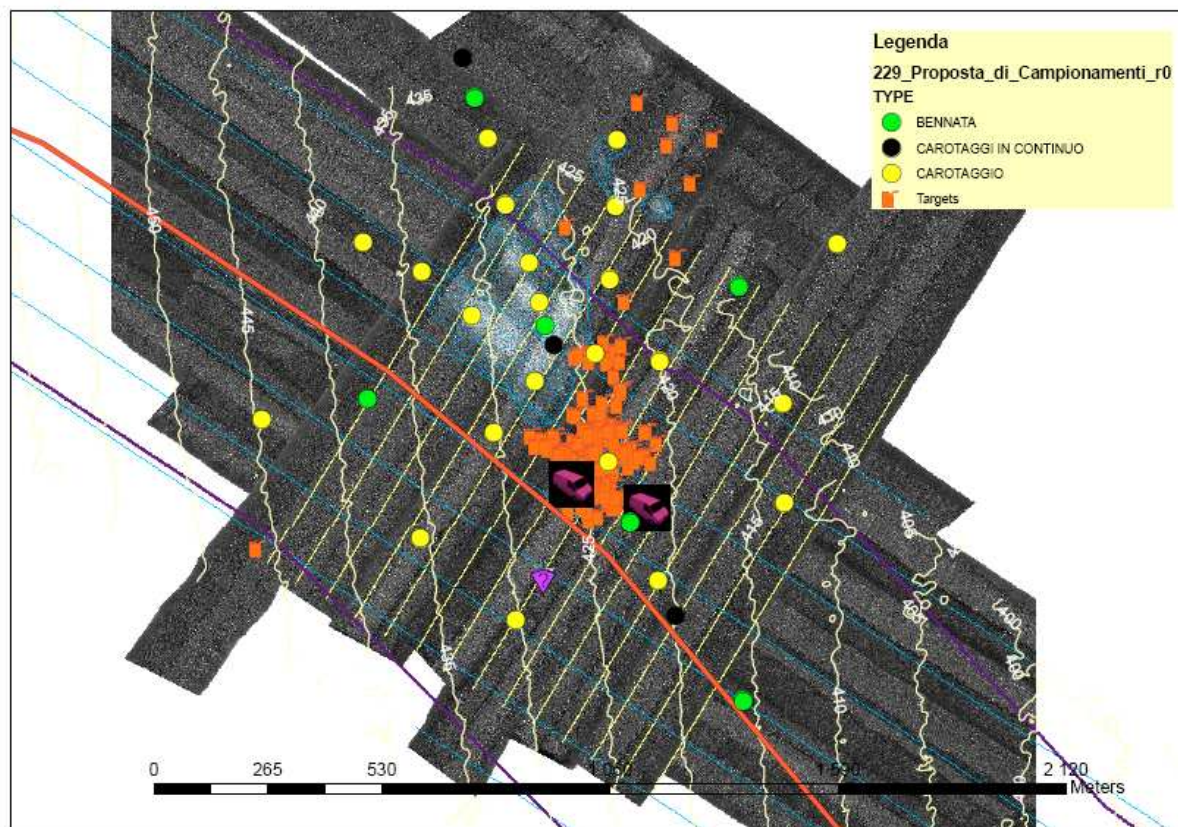
## 198 bidoni tossici finiti in mare a 430 m di profondità Sito di ritrovamento (area *trailers*)







## 198 bidoni tossici finiti in mare a 430 m di profondità PIANO DI CAMPIONAMENTO SEDIMENTI

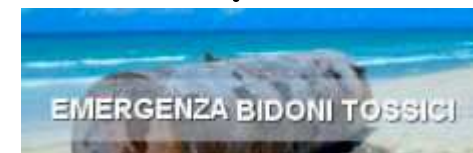




## **198 bidoni tossici finiti in mare a 430 m di profondità**

**20/02/12:** Il tavolo tecnico ha approvato con alcune prescrizioni il piano di monitoraggio proposto da Grimaldi da effettuarsi prima, durante e dopo la fase di recupero dei bidoni. Saranno campionati sedimenti, colonna d'acqua, e organismi pescati nella zona; i campioni raccolti saranno analizzati anche nei laboratori degli enti pubblici di controllo (ARPAT, ISPRA, IZS).

**29/02/12 - 01/03/12:** campionamenti di acqua e sedimenti





## **Campionamento matrici ambientali emergenza bidoni tossici**

**29/02/12 - 01/03/12:** campionamenti di acqua con l'utilizzo di bottiglie Niskin, e di sedimenti con la tecnica del box corer.







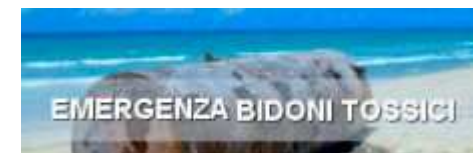
## **Campionamento matrici ambientali emergenza bidoni tossici**

### **CAMPIONAMENTO DELLE ACQUE**

Ha la finalità di escludere livelli significativi di inquinanti nelle stazioni maggiormente critiche sia in termini di impatto (area *trailers*) che di uso della risorsa .

In area *trailers* campionate due colonne d'acqua:

- stazione 1 prelievo alle quote: -1 m, -50 m, -200 m, -350 m, -450m
- stazione 2 prelievo alle quote: -1 m, -100m, -150 m, -200 m, -250 m, -300 m, -350 m, -400 m, -450 m.
- Ulteriori 3 punti di controllo presso Gorgona







## **Campionamento matrici ambientali emergenza bidoni tossici**

### **Analisi delle acque**

17 campioni di acque di mare prelevati sono stati analizzati nella totalità da ARPAT:

caratteristiche chimico-fisiche(pH, conducibilità)

chimica base (anioni cationi)

Nutrienti ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{N}_{\text{tot}}$  e  $\text{P}_{\text{tot}}$ )

metalli (As, Cd, Ti, Be, Cr, Pb, Sb, Se, Cu, Ni, Ba,

Mo, Zn, Co, V, Sn, Hg)

ecotossicologia (Vibriofischeri)

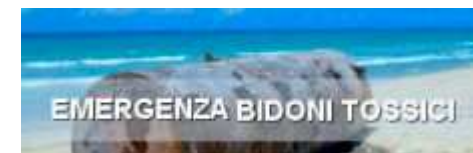




## **Campionamento matrici ambientali emergenza bidoni tossici**

### **Analisi delle acque**

I valori dei metalli, tutti nell'ordine dei ppb, mostrano generalmente dei valori in linea con quelli trovati in campioni di acque di mare precedentemente analizzati e con quelli dei due bianchi di controllo; anche per gli altri parametri i valori determinati di norma registrati nell'ambito delle attività di controllo della qualità delle acque marine. I risultati di tossicità acuta con batteri bioluminescenti hanno mostrato assenza di tossicità sui 17 campioni analizzati

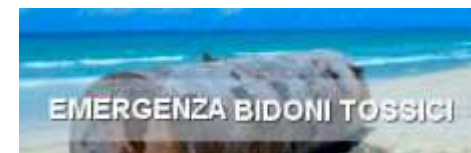




## **Campionamento matrici ambientali emergenza bidoni tossici**

### **Analisi dei sedimenti**

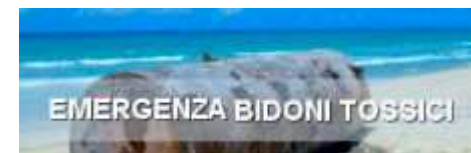
Castalia ha prelevato 25 campioni di sedimento in altrettanti punti di campionamento suddivisi in più aliquote ("carote"), una delle quali è stata consegnata ad ARPAT. Dalle carote, sotto flusso di azoto, è stata prelevata l'acqua surnatante ed i primi 3 centimetri di sedimento, suddividendo, sempre in atmosfera inerte, il materiale di prova in subaliquote da saggio.





## **Campionamento matrici ambientali emergenza bidoni tossici**

- Analisi dei sedimenti: parametri ricercati
    - umidità
    - Idrocarburi C>12, IPA
    - Metalli (As, Cd, Tl, Be, Cr, Pb, Sb, Se, Cu, Ni, Ba, Mo, Zn, Co, V, Sn, Hg)
    - ecotossicologia su fase solida (*Vibrio-fischeri*)
    - pH e conducibilità su elutriato
    - ecotossicologia su elutriato (*Vibrio-fischeri*)
- Castalia ha inoltre effettuato la ricerca di frammenti di catalizzatore (ispezione visiva e microscopica) e la granulometria





## Campionamento matrici ambientali emergenza bidoni tossici

Range delle concentrazioni nei campioni analizzati da ARPAT

Parametro	Minimo	Massimo	U.d.M.
UMIDITA'	57,1	62,0	%
IDROCARBURI PESANTI C>12	<10	19	mg/kg s.s.
IPA - TOTALI	<100	182	µg/kg s.s.
NAFTALENE	<10	10	µg/kg s.s.
ANTRACENE	<10	10	µg/kg s.s.
FLUORANTENE	<10	13	µg/kg s.s.
BENZO(B)FLUORANTENE	12	28	µg/kg s.s.
BENZO(K)FLUORANTENE	<10	15	µg/kg s.s.
BENZO(A)PIRENE	<10	17	µg/kg s.s.
INDENO(1,2,3-CD)PIRENE	15	30	µg/kg s.s.
BENZO(GH)PERILENE	<10	15	µg/kg s.s.
METALLI sulla Sostanza Secca			
ANTIMONIO (Sb)	0,7	0,8	mg/kg s.s.
ARSENICO (As)	20	30	mg/kg s.s.
BARIO (Ba)	55	78	mg/kg s.s.
BERILLIO (Be)	1,5	1,8	mg/kg s.s.
CADMIO (Cd)	0,3	0,4	mg/kg s.s.
COBALTO (Co)	14	17	mg/kg s.s.
CROMO (Cr)	70	91	mg/kg s.s.
MERCURIO (Hg)	< 0,2	0,2	mg/kg s.s.
MOLIBDENO (Mo)	1,3	3,8	mg/kg s.s.
NICHEL (Ni)	64	74	mg/kg s.s.
PIOMBO (Pb)	27	32	mg/kg s.s.
RAME (Cu)	22	26	mg/kg s.s.
SELENIO (Se)	0,6	1,2	mg/kg s.s.
STAGNO (Sn)	< 2	4,3	mg/kg s.s.
TALLIO (Tl)	< 0,2	0,4	mg/kg s.s.
VANADIO (V)	68	87	mg/kg s.s.
ZINCO (Zn)	82	99	mg/kg s.s.







## **Campionamento matrici ambientali emergenza bidoni tossici**

La ricerca di residui di catalizzatore esausto nei campioni di **sedimenti** ha sempre dato esito negativo in tutti i 25 campioni analizzati.

I valori determinati da ARPAT sugli inquinanti cercati risultano in linea con quelli normalmente ottenuti nell'attività di monitoraggio sui sedimenti marini

**IN DEFINITIVA:** le analisi condotte da Castalia evidenziano in maniera adeguata che nei sedimenti del fondale non si riscontrano significativi apporti di sostanze pericolose attribuibili al contenuto dei fusti rinvenuti nella zona. In tali sedimenti sono assenti fenomeni di tossicità .





## **Recupero dei bidoni tossici**

Nel periodo aprile - maggio la Soc. Atlantica ha messo a punto una strategia per il recupero dei bidoni tossici, progettando idonei box da riempire e chiudere sul fondale marino, capaci ognuno di alloggiare 6 fusti. La proposta è stata validata dal tavolo tecnico, anche con prove di recupero sul campo







## **Recupero dei bidoni tossici**

Nel giugno scorso sono iniziate le attività di recupero dei bidoni e del materiale disperso; nell'occasione sono state ripetute le analisi sulla colonna d'acqua su due diverse stazioni.

I box sono stati trasportati al Porto di Livorno e trasferiti presso una ditta specializzata.

Attualmente il materiale è stato posto **sotto sequestro**, pertanto le operazioni successive sono dettate dalla Magistratura inquirente.

ARPAT sta effettuando la **caratterizzazione analitica del materiale rinvenuto**.

