Report T1.2.1

PIANO D'AZIONE PER LA GESTIONE INTEGRATA DEI RIFIUTI E REFLUI NEL PORTO DI CAGLIARI

Sommario

REPORT T1.2.1 2

PIANO D'AZIONE PER LA GESTIONE INTEGRATA DEI RIFIUTI E REFLUI NEL PORTO DI CAGLIARI 2

1. Stato dell'arte in materia di gestione dei rifiuti 2
   - 1.1. Obiettivi del Piano 2
   - 1.2. La raccolta e il trattamento dei rifiuti 3
   - 1.3. I dati 6
2. Criticità del sistema di gestione dei rifiuti portuali 6
   - 2.1. L'inquinamento delle plastiche 7
   - 2.2. Il problema dei rifiuti contenenti idrocarburi nel Porto di Cagliari 9
   - 2.3. Problemi nella tracciabilità dei rifiuti 13
   - 2.4. Valutazione complessiva delle criticità 15
3. Azioni da realizzare nell'ottica dell'economia circolare 16
   - 3.1. Miglioramento del sistema di tracciabilità dei rifiuti 17
   - 3.2. Incentivi alle imprese 17
   - 3.3. Attività di informazione e sensibilizzazione 18
   - 3.4. Realizzazione di impianti di raccolta e trattamento dei rifiuti/reflui nell'ottica dell'economia circolare 18
   - 3.5. Promozione del recupero dei rifiuti in mare 22
4. Indicatori di monitoraggio 24
5. Conclusioni 24

Allegato 1: Protocollo per il campionamento delle microplastiche 26

Allegato 2: Protocollo per il campionamento delle macroplastiche 35

Allegato 3: Protocollo per la valutazione delle acque contenute nelle cisterne delle petroliere/chimichiere 52

REPORT T1.2.1

PIANO D'AZIONE PER LA GESTIONE INTEGRATA DEI RIFIUTI E REFLUI NEL PORTO DI CAGLIARI

1. Stato dell'arte in materia di gestione dei rifiuti

Il Piano di raccolta e gestione dei rifiuti prodotti dalle navi e residui del carico relativamente al porto vecchio di Cagliari, al "porto canale" e ai pontili industriali di Sarroch e Macchiareddu, è stato approvato con DGR n. 17/31 del 13/5/2014 costituisce una revisione ed aggiornamento del precedente Piano approvato con DGR n. 52/16 del 9/11/2005. Il Piano è strutturato in 13 capitoli di cui il primo (preceduto da un excursus dei riferimenti normativi comunitari, nazionali e regionali in materia di gestione dei rifiuti e reflui portuali) contiene alcune considerazioni introduttive. I capitoli successivi riguardano rispettivamente:

- Obiettivi del Piano aggiornato;
- Analisi dei dati storici sulla produzione dei rifiuti;
- Organizzazione del servizio di gestione dei rifiuti e sistema informativo integrato;
- Regime autorizzativo e formulari;
- Quadro dei costi di gestione;
- Capacità degli impianti portuali;
- Aspetti tariffari;
- Linee guida per l'affidamento del servizio;
- Schema del rapporto di concessione;
- Procedura di consultazione periodica;
- Procedure per la segnalazione di eventuali inadeguatezze rilevate negli impianti portuali di raccolta

I paragrafi seguenti riportano una breve sintesi del Piano.

1.1. Obiettivi del Piano

L'attuazione del Piano aggiornato, è finalizzata al perseguimento dei seguenti obiettivi alla luce delle prescrizioni di cui all'allegato I (art.5) del D.Lgs. 182/03:

- Fornitura di un servizio completo alle navi, che preveda tutto il ciclo di gestione dei rifiuti assimilati agli urbani, speciali e pericolosi di ogni genere e tipo sia solidi che liquidi: ritiro,

sterilizzazione (ove prevista), termodistruzione in loco (ove prevista), trasporto, trattamento, recupero o smaltimento, in modo da scoraggiare il ricorso alla discarica in mare;

- Organizzazione di un servizio che risponda a criteri di facilità di accesso, efficienza ed economicità, attraverso l'affidamento, previa procedura ad evidenza pubblica, ad un unico soggetto concessionario[1] di comprovata esperienza specifica nel settore e dotato delle necessarie risorse umane e materiali;
- Attuazione della raccolta differenziata dei rifiuti, in accordo agli obiettivi indicati dal Piano regionale di gestione dei rifiuti nonché dai vigenti piani provinciali e comunali di gestione dei rifiuti urbani, con azioni di adeguamento in vista dell'entrata in vigore del sistema di tracciabilità dei rifiuti di cui al D.M. 17.12.2009 (Sistema SISTRI);
- Preparazione di adeguati strumenti di controllo per il monitoraggio del rispetto degli standard qualitativi del servizio;
- Riduzione della produzione di rifiuti, massimizzazione del recupero di materia, minimizzazione della quantità e qualità del rifiuto destinato allo smaltimento finale e miglioramento delle prestazioni degli impianti esistenti conformemente ai principi del Piano regionale.

1.2. La raccolta e il trattamento dei rifiuti

Il Piano descrive l'organizzazione del sistema articolato per tipologia di rifiuti, precisamente in:

- Gestione rifiuti assimilabili agli urbani;
- Gestione rifiuti liquidi;
- Gestione rifiuti sanitari;
- Gestione rifiuti speciali pericolosi e non pericolosi;
- Gestione residui del carico.

1.2.1. Gestione rifiuti assimilabili agli urbani

I rifiuti solidi sono raccolti separati per tipologia (selezione effettuata dal personale di bordo delle navi) nei differenti contenitori che, all'occorrenza, verranno forniti alla nave dal Concessionario. La raccolta viene effettuata mediante mezzi nautici e/o terrestri tali da poter consentire un agevole trasbordo a terra dei rifiuti, anche mediante la banchina. Il servizio di conferimento/raccolta si articola come di

[1] Il concessionario unico al quale è stato affidato il servizio di gestione dei rifiuti e reflui nell'area di competenza dell'Autorità Portuale di Cagliari in seguito a una gara pubblica è l'A.T.I. (Associazione Temporanea di Imprese) composta dalle Società Eco Travel S.r.l. (Mandataria dell'ATI), Saiga S.R.L, Ecoserdiana S.p. A. e Setrand S.r.l. che opereranno congiuntamente.

seguito descritto:

- Il personale addetto provvede a recarsi sottobordo, contatta il comando della nave e verifica con il personale di bordo il quantitativo e la tipologia dei rifiuti che devono essere raccolti, nonché le modalità di conferimento;
- Il personale addetto alla raccolta spiega al personale di bordo la procedura e le precauzioni da adottare per conferire i rifiuti;
- Il personale di bordo effettua dunque la movimentazione e il trasbordo dei rifiuti;
- Tutte le fasi di conferimento sono presidiate e supervisionate dal personale di raccolta ai fini della sicurezza e tutela dell'ambiente.

Il Concessionario del servizio, dopo ogni operazione di conferimento dei rifiuti, provvede a far sottoscrivere il "buono di prestazione" al comandante della nave (o a un delegato), contenente l'indicazione del quantitativo dei rifiuti raccolti. Per le navi arrivate nelle ultime 24 ore sarà possibile confrontare questo quantitativo di rifiuto realmente conferito con quello espresso nella notifica.
I rifiuti di camera e cucina devono essere obbligatoriamente conferiti con frequenza giornaliera.

1.2.2. Gestione rifiuti liquidi (oil-sewage)

Una volta in possesso della notifica e della richiesta di conferimento rifiuti il Concessionario del servizio valuterà il sistema più idoneo per lo svolgimento del servizio richiesto, in base all'entità della richiesta, alle condizioni di traffico ed a quelle meteorologiche. La raccolta dei rifiuti liquidi avviene mediante mezzo nautico adeguatamente equipaggiato e attrezzato o, nel caso in cui non fosse possibile effettuare il ritiro rifiuti via mare per motivi tecnici, potranno essere utilizzati idonei canal jet. Gli operatori di questo servizio, scelto il metodo di ritiro dei rifiuti liquidi, provvedono a recarsi sotto bordo, ad ormeggiare il mezzo nel caso di bettolina o a sostare con l'autocarro nel caso di canal jet e a stendere adeguata linea di trasferimento flessibile fino al gruppo valvole della nave richiedente.
Il trasferimento del rifiuto dalla nave al mezzo di raccolta avviene mediante pompaggio, effettuato dalla nave stessa o, se esplicitamente richiesto, dal concessionario tramite pompa aspirante. Il servizio proseguirà fino ad esaurimento della richiesta o riempimento delle cisterne, quindi il personale addetto provvede a scollegare e recuperare la linea di trasferimento.
Il Concessionario del servizio, dopo ogni operazione di conferimento dei rifiuti, provvede a far sottoscrivere il "buono di prestazione" al comandante della nave (o a un delegato), contenente l'indicazione del quantitativo dei rifiuti raccolti.

1.2.3. Gestione rifiuti sanitari

I rifiuti sanitari devono essere indicati in notifica. La procedura riguardante il flusso informativo è la stessa di quella descritta per i rifiuti solidi. Tali rifiuti devono essere consegnati in sacchetti distinti o,

se si tratta di rifiuti a rischio infettivo, in appositi contenitori (DPR 254/2003). Tali rifiuti devono essere smaltiti in modo appropriato; a seconda della tipologia dei rifiuti sanitari essi saranno destinati o a una discarica o a uno sterilizzatore o direttamente a un impianto di incenerimento. È compito della società concessionaria fornire contenitori idonei e dare idonee indicazioni sulla suddivisione dei rifiuti al momento della produzione.
I rifiuti alimentari provenienti da navi extra-UE non potranno essere inviati a discarica ma saranno trattati ai sensi della normativa vigente.

1.2.4. Gestione rifiuti speciali pericolosi e non pericolosi

Per le tipologie di rifiuti speciali pericolosi e non pericolosi, non appartenenti alle tipologie di cui ai commi precedenti, nell'ipotesi che per le stesse non possano essere applicate le procedure in precedenza descritte per le navi soggette a notifica e data anche l'occasionalità della loro produzione, il Comandante della nave provvede a richiedere il servizio di raccolta dei rifiuti direttamente al Concessionario e conferisce i propri rifiuti dichiarando al momento della chiamata tipologia e quantità. Il Concessionario interviene con i mezzi ritenuti più idonei: mezzi navali o automezzi in funzione delle dimensioni e della natura dei rifiuti ritirati e procede eventualmente alle operazioni di riconfezionamento ed etichettatura con oneri a carico del produttore da concordare con il Concessionario del servizio.

1.2.5. Gestione residui del carico

Per i residui del carico l'obbligo del conferimento è subordinato all'attribuzione agli stessi della qualifica di "rifiuti" da parte del titolare dello stesso carico (comandante della nave, ricevitore, spedizioniere, assicurazione ecc.). In mancanza di tale attribuzione i residui del carico sono considerati carico a tutti gli effetti con l'applicazione della relativa disciplina commerciale e fiscale. Dal momento dell'attribuzione della qualifica di rifiuto i materiali di cui trattasi seguono la disciplina giuridica dei rifiuti e, se presenti a bordo, devono essere conferiti all'impresa concessionaria del servizio di ritiro rifiuti a cura del comandante della nave.
I residui del carico sono costituiti generalmente da carico avariato o che ha perso le caratteristiche commerciali ed è stato rifiutato dal ricevitore oppure da carico rimasto a bordo dopo la pulizia delle stive. Infine possono essere costituiti anche dalle acque di zavorra venute a contatto con il carico o con i suoi residui e dalle acque di lavaggio (miscele di acque marine lacustri o fluviali ed idrocarburi) o da prodotti chimici soggetti alla Convenzione MARPOL.
Le navi mercantili, una volta terminate le operazioni di carico e scarico della merce o di pulizia delle stive, devono conferire i residui di carico alla società concessionaria. Queste quantità possono essere inserite in notifica, nel caso si stimi quanti rifiuti si possono generare successivamente allo scarico

della merce o nel caso siano rimanenze di operazioni svolte in porti precedenti. Le tipologie di rifiuto generate sono diverse a seconda del carico trasportato, pertanto varierà anche il loro destino finale. I residui del carico devono essere analizzati prima di essere portati fuori dal porto per la preventiva individuazione dell'impianto di smaltimento.

1.3. I dati

Per individuare in modo analitico il fabbisogno di impianti e servizi il Piano ha analizzato la domanda globale, sulla base della erogazione dei servizi prestati nel triennio precedente alla redazione del Piano (2010-2012) e alla luce delle prospettive stimate di traffico degli anni successivi.
La ricostruzione dei dati storici relativa ai rifiuti raccolti dalle navi ed al numero di servizi erogati è stata possibile grazie agli elementi forniti dalle imprese concessionarie del servizio.
Per la valutazione dei fabbisogni complessivi, il Piano riporta in maniera sintetica i dati, per ciascuna tipologia di rifiuto, relativi alle medie dei servizi giornalieri resi nel triennio 2010-2012 per il Porto di Cagliari e il Terminale di Sarroch/Macchiareddu, di conferimento giornaliero e di conferimento per servizio.
Sulla base dei dati raccolti e delle informazioni acquisite nel Piano si ipotizza una proiezione della "domanda globale" di servizi attinenti il conferimento da parte delle navi che scalano il Porto di Cagliari e il Terminale di Sarroch/Macchiareddu, assumendo un incremento nella misura del 5,0 % annuo per tenere conto del fisiologico incremento complessivo del traffico (percentualmente superiore nel porto industriale e nel terminale petrolifero)[2] e dell'incremento derivante dalla realizzazione di nuove infrastrutture (quali ad esempio, la banchina attualmente in costruzione nel Porto canale e in fase di completamento) o comunque dall'uso di infrastrutture esistenti non ancora utilizzate a pieno regime (quali il terminal polifunzionale molo Ichnusa per il quale è prevista l'indizione di una gara per la gestione per i servizi ai maxi yacht). Inoltre era previsto un concreto aumento del traffico nel settore passeggeri, grazie soprattutto al crescente interesse a far scalo nel Porto di Cagliari da parte delle compagnie di navigazione crocieristica.

2. Criticità del sistema di gestione dei rifiuti portuali

Negli ultimi 30 anni l'inquinamento dei mari ha assunto proporzioni allarmanti tali da richiamare l'attenzione di tutti i Paesi. L'inquinamento delle acque, principale effetto negativo dell'attuale sistema di gestione dei rifiuti/reflui in ambito portuale, deriva soprattutto da scarichi terrestri contenenti rifiuti

[2] Secondo ciò che poteva essere previsto all'epoca in cui il Piano è stato redatto (anno 2014).

industriali e pesticidi agricoli, scarichi sanitari provenienti dalle aree urbane e dall'esercizio commerciale della navigazione.
I principali elementi inquinanti provenienti dalla navigazione sono indubbiamente il petrolio e suoi derivati (idrocarburi). Il Mar Mediterraneo è oggi è tra i mari più inquinati del mondo a causa di idrocarburi (l'UNEP -United Nations Environment Programme- stima che ogni anno finiscano nel Mare nostrum circa 100-150 mila tonnellate di idrocarburi, tanto che la sua densità di catrame pelagico è la più alta del mondo) e plastica.
La radice di tutte le problematiche di inquinamento portuale, riguarda carenze nel sistema gestionale. In particolare il Piano per la gestione dei rifiuti/reflui del Porto di Cagliari, risente delle seguenti criticità:

- Carenza/mancanza di impianti idonei per la raccolta e il trattamento dei rifiuti;
- Difetti nel sistema di tracciabilità dei rifiuti portuali, soprattutto per quanto riguarda i reflui contenenti idrocarburi (sentine e acque di lavaggio) e i rifiuti provenienti dalle navi di linea (per le quali vige una convenzione che consente una dichiarazione forfettaria sui rifiuti conferiti);
- Scarsa informazione e sensibilizzazione dei fruitori del porto.

Questo capitolo vuole mettere in luce i principali aspetti critici derivanti dall'attuale gestione dei rifiuti nel Porto di Cagliari, per gettare le basi di un nuovo Piano d'azione per la gestione dei rifiuti che, grazie alla cooperazione transfrontaliera, possa ricollocare le strutture portuali coinvolte nel progetto IMPATTI-NO, in un contesto ecosostenibile ed innovativo nell'ottica dell'economia circolare.

2.1. L'inquinamento delle plastiche

L'Europa, il secondo maggiore produttore di plastica al mondo dopo la Cina, riversa in mare ogni anno tra le 150 e le 500 mila tonnellate di macroplastiche e tra le 70 e 130 mila tonnellate di microplastiche[3]. Il suo principale serbatoio è proprio il Mediterraneo che rischia di trasformarsi in una vera e propria "trappola di plastica". La pericolosità delle plastiche sta nella sua scarsa biodegradabilità, che le consente di permanere nell'ambiente per centinaia di anni, ma proprio la sua caratteristica di "materiale indistruttibile" ne ha favorito l'ampio utilizzo.
Alla radice di questo inquinamento ci sono ritardi e lacune nella gestione dei rifiuti plastici che si registrano in buona parte dei paesi mediterranei. Ad oggi, dei 27 milioni di tonnellate di rifiuti plastici prodotti ogni anno in Europa, solo un terzo è riciclato, mentre il 50% in paesi come l'Italia[4], la Francia

[3] Fonte: "Mediterraneo in trappola-Come salvare il mare dalla plastica_Report WWF 2018"

[4] Europe here refers to the EU-28, Norway and Switzerland. Plastic Europe. 2017. Plastic - the facts 2017.

e la Spagna finisce ancora in discarica. È infatti, ferma al 6%[5], la domanda di plastica riciclata nel mercato europeo.

Le microplastiche sono la frazione più allarmante, vengono immesse quotidianamente nell'ambiente a causa di:

- disgregazione e deterioramento delle macroplastiche
- perdita di fibre tessili nei lavaggi dei capi di abbigliamento
- impiego degli strumenti da pesca
- utilizzo di prodotti per la cosmesi.

A tali aspetti si aggiunge anche il rischio derivante dalla concentrazione di pericolose sostanze chimiche tossiche, gli ftalati, che favoriti dalle piccolissime dimensioni delle microplastiche possono facilmente passare dai bassi livelli trofici della catena alimentare come il plancton, ai pesci e quindi fino all'uomo.

Nel 2018, l'UNEP (Programma Ambiente delle Nazioni Unite) ha collocato il problema della plastica negli oceani tra le sei emergenze ambientali più gravi.

Il Santuario Pelagos è la più grande area marina Protetta del Mediterrano per i mammiferi marini. Qui si registrano valori di microplastiche paragonabili a quelli rilevati sotto le "isole di plastica" subtropicali, costituendo grave minaccia per i cetacei.

Oltre a danneggiare l'ambiente, l'inquinamento da plastica costituisce una grave minaccia per importanti settori economici del Mediterraneo, soprattutto la pesca e il turismo. La presenza di plastica determina, infatti, minori catture (e quindi minori entrate), danni alle imbarcazioni e agli attrezzi da pesca, riduzione della domanda da parte dei consumatori (preoccupati dalla presenza di plastica nelle carni del pesce), e costa al settore della pesca dell'Unione Europea circa 61,7 milioni di euro l'anno. Spiagge e porti sporchi e inquinati scoraggiano il turismo, determinando la perdita di posti di lavoro e ingenti costi di pulizia[6].

L'inquinamento da plastica è un problema globale causato principalmente dall'eccessivo consumo di plastiche e da una cattiva mancata gestione dei rifiuti. La soluzione al problema delle plastiche, deve essere cercata:

- sul fronte normativo tramite
    - accordi internazionali per ridurre la plastica,
    - normative commerciali internazionali che definiscano criteri di riciclo per chi esporta

[5] European Commission. 2018. A European Strategy for Plastics in a Circular Economy.

[6] Fonte: Jackson G.D. et al. 2000. Diet of the southern opah Lamprisim maculatus on the Patagonian Shelf; the significance of the squid Moroteuthis ingens and anthropogenic plastic. Mar. Ecol. Prog. Ser., 206, 261-271.

rifiuti plastici,
    - regimi di responsabilità del produttore per tutti i prodotti di plastica immessi sul mercato);
- sul fronte tecnologico tramite
    - sviluppo di una strategia efficace per l'industria volta ad eliminare completamente la dispersione di plastica nell'ambiente,
    - sostegno alla ricerca e al finanziamento per l'individuazione e il recupero delle reti fantasma e per il loro smaltimento in adeguate strutture portuali,
    - sostegno alla ricerca e al finanziamento per l'individuazione di trattamenti di riciclo delle plastiche nell'ottica dell'economia circolare.

2.2. Il problema dei rifiuti contenenti idrocarburi nel Porto di Cagliari

I principali elementi inquinanti provenienti dalla navigazione sono indubbiamente il petrolio e suoi derivati (idrocarburi), per i quali lo sversamento in mare può avvenire in maniera intenzionale o accidentale.

Esempi di inquinamento intenzionale sono:

- Discarica a mare di zavorra proveniente dalle cisterne del carico o combustibile;
- Discarica a mare di acqua di lavaggio delle cisterne destinate al carico;
- Discarica a mare di sedimenti di carico;
- Discarica a mare di acqua sporca di sentina del locale macchina;
- Discarica in mare di liquami in aree non consentite;
- Getto in mare di rifiuti entro le aree non consentite.

Esempi di inquinamento accidentale sono:

- Fuoriuscita di carico per troppo pieno;
- Errore nella manovra di valvole del sistema di carico;
- Avarie alle apparecchiature di controllo;
- Sinistri quali incaglio, collisione, esplosione.

La discarica intenzionale e accidentale di queste sostanze tossiche costituisce motivo di serie preoccupazioni per gli effetti devastanti che possono avere sulla fauna e sulla flora marina.

La gravità delle conseguenze dell'inquinamento marino, ha indotto tutte le nazioni ad adottare normative intese a disciplinare e limitare gli scarichi in mare.

Dette normative hanno dato vita ad una convenzione internazionale denominata MARPOL (Marine pollution) 73/78, costituita da due protocolli e sei annessi ognuno dei quali riguarda:

Annesso 1: Prevenzione di inquinamento da idrocarburi;

Annesso 2: Prevenzione di inquinamento da sostanze liquide nocive;
Annesso 3: Prevenzione di inquinamento da merci pericolose in colli;
Annesso 4: Prevenzione di inquinamento da acque nere sanitarie;
Annesso 5: Prevenzione di inquinamento da rifiuti solidi;
Annesso 6: Prevenzione di inquinamento atmosferico.

La MARPOL dà inoltre precise istruzione per l'adozione di Piani di prevenzione inquinamento da idrocarburi e per lo smaltimento dei rifiuti solidi.
Nonostante i numerosi sforzi normativi, il Mar Mediterraneo, bacino semichiuso e poco profondo, interessato da un ingente traffico di imbarcazioni (tra traghetti, cargo e cisterne), è seriamente minacciato dal trasporto di petrolio e greggio sia per il forte rischio di incidente, che per l'inquinamento dovuto allo scarico di acque di sentina e al lavaggio delle cisterne.

Per quanto riguarda l'acqua di zavorra, la contaminazione è ormai ridotta essendosi le navi, secondo le regole MARPOL, dotate di idonee cisterne destinate a contenere esclusivamente zavorra, al fine di prevenire quella che era una delle fonti principali di inquinamento marino e cioè lo svernamento in mare di acque di zavorra contaminata da sostanze nocive.
Rimane come problematica grave l'eventuale illegale scarico in mare di acque di lavaggio delle cisterne delle navi.
Occorre tuttavia rilevare che l'evoluzione della disciplina normativa in materia non ha trovato una sistemazione organica, ma risulta invece caratterizzata dall'emanazione di disposizioni transitorie che hanno prodotto l'effetto di derogare di volta in volta alla disciplina generale in materia ambientale.
L'obiettivo del legislatore è quello di "ridurre gli scarichi in mare, in particolare quelli illeciti, dei rifiuti e dei residui del carico prodotti dalle navi che utilizzano porti situati nel territorio dello Stato" ponendo l'obbligo alle navi di conferire tali sostanze negli impianti di raccolta (che erano già stati previsti dalla norma 12 dell'allegato I alla MARPOL) da realizzarsi nei porti a cura dell'autorità portuale o, laddove non istituita, dell'autorità marittima. Una gran parte dei porti italiani non si è ancora dotata di una struttura 'ad hoc'.
Il D.Lgs 182/03 è stato emanato per dare attuazione alla Direttiva del Parlamento Europeo 59/2000 relativa agli impianti portuali di raccolta per i rifiuti prodotti dalle navi ed i residui del carico e persegue gli obiettivi di:

- ridurre gli scarichi in mare, in particolare quelli illeciti, dei rifiuti e dei residui del carico prodotti dalle navi che utilizzano i porti situati nel territorio dello Stato,
- migliorare la disponibilità e l'utilizzo degli impianti portuali di raccolta per i suddetti rifiuti e residui (art. 1).

Questa norma che prevede un'apposita regolamentazione per la gestione dei residui prodotti dalla nave, definisce rifiuti ai sensi dell'art. 2 comma 2: i rifiuti prodotti dalla nave (residui diversi dai residui del carico) ed i residui del carico. Tra i primi sono comprese le acque di sentina e tra i secondi le acque di lavaggio e le acque di zavorra qualora venute a contatto con il carico o suoi residui.
Fino all'emanazione del D.Lgs. 182/2003 le miscele di idrocarburi non venivano assoggettate alla disciplina dei rifiuti prevista dalla legislazione ambientale, di conseguenza non si parlava di gestione dei rifiuti delle navi nel senso previsto dall'art. 6, lett. d) del decreto Ronchi ovvero di "raccolta, trasporto, recupero e smaltimento ...". I residui prodotti dalla nave ed i residui del carico venivano infatti o scaricati in mare o nei depositi costieri che ricevevano il carico della nave, limitandosi alla mera raccolta.
Con l'entrata in vigore del D.Lgs 182/2003 questi ultimi impianti non sono più autorizzati a riceverli.

2.2.1. Problemi nell'attuazione delle norme: l'istituzione delle deroghe

Nonostante la vigenza del D.Lgs 182/2003, a rendere non pienamente efficace l'attuazione della norma di derivazione comunitaria è, tuttavia, la disciplina che deroga all'obbligo di conferimento dei rifiuti prodotti dalla nave (obbligo che ricade sul comandante della nave).
La nave può infatti proseguire verso il successivo porto di scalo senza aver effettuato il conferimento, qualora abbia capacità di stoccaggio, previa autorizzazione da parte dell'autorità marittima, finendo con l'ammettersi, attraverso il richiamo esplicito alle norme di diritto internazionale, lo scarico in mare secondo le previsioni della convenzione MARPOL, che, come abbiamo visto, sono meno rigorose e, contravvenendo, di conseguenza a quella che era la ratio della norma.
Non esiste una disposizione che consenta di verificare se al successivo porto di arrivo la nave ottemperi all'obbligo del conferimento. Questo potrebbe essere considerato un incentivo ad una condotta illegale da parte dei comandanti delle navi proprio in dispregio all'obiettivo del legislatore che è quello di "ridurre gli scarichi in mare, in particolare quelli illeciti, dei rifiuti e dei residui del carico prodotti dalle navi che utilizzano porti situati nel territorio dello Stato" ponendo l'obbligo alle navi di conferire tali sostanze negli impianti di raccolta da realizzarsi nei porti a cura dell'autorità portuale o, laddove non istituita, dell'autorità marittima.
Il comma 2 dell'articolo 7 attribuisce, infatti, all'Autorità marittima il potere di far conferire alla nave i rifiuti prodotti prima che la nave lasci il porto, qualora ritenga che nel porto di conferimento previsto non sono disponibili impianti adeguati o nel caso in cui detto porto non è conosciuto e sussiste il rischio che i rifiuti vengano scaricati in mare.

L'esigenza di emanare una disposizione che consentisse agli impianti costieri di continuare a ricevere il materiale si rese anche necessaria tenendo conto delle difficoltà di attuazione del decreto legislativo sugli impianti portuali. Di seguito si riportano alcune criticità che influenzano l'attuazione della norma:

- Difficoltà di natura tecnica relativa all'espletamento della gara da parte dell'autorità, portuale o marittima associata alla debole domanda all'ingresso nel mercato, da parte dei soggetti gestori degli impianti;
- Le tariffe per il conferimento dei residui di carico sono poste a carico delle sole navi che utilizzano gli impianti, mentre stabilendo l'obbligatorietà del pagamento per tutte le navi (una quota fissa), indipendentemente dal conferimento, si potrebbe prescindere dall'obbligatorietà del conferimento e incoraggiare l'ingresso di gestori nel mercato.

2.2.2. Pericolosità delle "acque lavaggio o di SLOP"

Le acque di lavaggio delle cisterne adibite al trasporto di prodotti petroliferi vengono prodotte durante le operazioni di pulizia dei serbatoi di combustibile delle petroliere e delle navi che trasportano i prodotti petroliferi, effettuate con acqua ad alta pressione e occasionalmente con agenti tensioattivi degradabili (non più ammessi dalle normative in materia di protezione dell'ambiente marino). La percentuale e le caratteristiche degli oli presenti nelle acque di lavaggio sono funzione della tipologia dei prodotti trasportati e del volume residuo presente nelle cisterne. Queste acque contengono residui di idrocarburi e sono considerati rifiuti oleosi, anche se la presenza di oli in tracce è inferiore allo 0.1%. Si rileva in genere una frazione leggera di idrocarburi alifatici e aromatici e organoclorurati originati nel processo di produzione dei composti petroliferi.

La frazione aromatica è costituita principalmente da IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) ed è la più tossica e persistente della famiglia degli alifatici (Reddy CM. et al., 1999).

Le altre sostanze inquinanti possono essere idrogeno solforato, ammoniaca, fenoli, benzene, cianuri e solidi sospesi contenti metalli e composti inorganici (es. alogenuri, solfati, fosfati, solfuri) (CONCAWE, 1999).

Per quelle che sono le acque di lavaggio di cisterne che hanno contenuto benzina oltre alle sostanze di cui sopra è presente MTBE (iI metil-t-butil etere) L'MTBE è un etere, avente formula bruta C51-1120, cioè un composto organico di sintesi derivante dal metanolo (o alcool metilico) e dal 2-metil-2-propanolo (o alcol t-butilico) che viene impiegato come additivo per la benzina per aumentarne il numero di ottano in sostituzione del piombo tetraetile e del benzene).

Ciò che lo rende temibile, rispetto ad altri idrocarburi contenuti nella benzina, è la sua alta solubilità in acqua: il valore medio di solubilità in acqua degli idrocarburi non supera generalmente 0,15 g/l, mentre la solubilità in acqua del MTBE è di circa 50 g/l. Una volta raggiunto il mare, si

disperde facilmente e vi resta per tempi indefiniti, in quanto scarsamente degradabile. L'inquinamento prodotto è, dunque, decisamente grave.
Per quanto riguarda le acque esaminate, l'attuazione del decreto n. 182 del 2003 ha creato non poche difficoltà essendosi trovati: da un lato i porti impreparati, considerati i tempi non certo brevi per la costruzione, il collaudo e l'autorizzazione di moderni impianti di stoccaggio, smaltimento e riciclaggio di tali acque; dall'altro lato, armatori e comandanti di navi che hanno dovuto affrontare nuovi oneri dovuti al costo della discarica delle acque e al tempo necessario per avere le autorizzazioni alla discarica.
Allo stato attuale sono pochi gli approdi commerciali ove siano presenti ed operino impianti portuali come individuati dal decreto, pur essendoci grandi realtà portuali come Genova, Livorno, Piombino, Taranto, Ravenna, La Spezia, Trieste, Gioia Tauro etc, che senza dubbia dovrebbero disporre di tali risorse materiali, figuriamoci poi in tutti quei "piccoli" porti che, rispetto ai primi, sono destinati prettamente al servizio per il peschereccio e diportistico.
E' quindi evidente l'opportunità di definire nuove soluzioni tecnologiche che limitino i costi della filiera di smaltimento e consentano un adeguato trattamento per lo scarico a mare nel pieno rispetto dell'ambiente marino.

2.3. Problemi nella tracciabilità dei rifiuti

I dati riportati nel Piano di gestione dei Rifiuti (PGR) del Porto di Cagliari, presentano diverse incongruenze. In nessuna delle tabelle riportate nel PGR del Porto di Cagliari è presente la tipologia di rifiuto in riferimento alle acque di lavaggio cisterne. La sola considerazione che è possibile fare a spiegazione della sua mancanza è quanto riportato nello stesso PGR, "Per le categorie di rifiuti non indicate non vi sono dati in quanto o non disponibili ovvero non vi è stata richiesta ovvero esigenza del ritiro".
Purtroppo questa frase rappresenta un'assurda incongruenza in quanto sono presenti nell'ambito dell'area portuale di Sarroch/Macchiareddu la più grande raffineria del mediterraneo in termini di capacità di lavorazione del petrolio, un polo petrolchimico e tre terminali. Dunque sarebbe impossibile non tener conto dell'esigenza del ritiro di acque di lavaggio delle cisterne delle navi.
Ed in base a questa assurdità è stata addirittura ipotizzata una proiezione della "domanda globale" di servizi attinenti il conferimento da parte delle navi che scalano il Porto di Cagliari e il Terminale di Sarroch/Macchiareddu che è ancora priva di questa voce di rifiuto.
Attualmente accade che, nonostante l'obbligo[7] per il comandante della nave di conferire i rifiuti

[7] Art 7 del D.Lgs 182/2003

prodotti all'impianto portuale di raccolta ogni qualvolta si lasci un porto, le deroghe a tale disposizione concesse dalla Capitaneria del Porto di Cagliari per mancanza di idonei impianti, consentono alle navi di proseguire verso il successivo porto di scalo senza avere conferito i propri rifiuti.
Per questi motivi l'Autorità Portuale di Cagliari ha omesso la voce "acque di lavaggio cisterne delle navi" nel suo PGR. La questione più pericolosa è che, non tenendone conto neanche nell'analisi dei fabbisogni", si è deciso che le deroghe siano lo strumento risolutivo del problema anche per il futuro.
L'impianto TAS (Trattamento acque di scarico) della SARLUX (ex SARAS Raffinerie SpA) è autorizzato a trattare e tratta acque di sentina, il suo impianto TAZ (Trattamento acque di zavorra) tratta le acque di zavorra delle petroliere, ma nessuno dei suoi impianti di trattamento è in grado di trattare le acque dei lavaggi di cisterne di navi che contengano alcuni specifici contaminanti.
La Sarlux ha posto in essere una procedura rigida per il ricevimento dei residui di carico che non consente il ricevimento di residui di carico (perché non trattabili negli impianti TAS e TAZ) contenenti MTBE (il metil-t-butil etere).
La SARLUX ha fornito i dati relativi ai residui del carico scaricati e trattenuti a bordo delle navi approdate nel 2015 al terminale marino sud della Sarlux: sono arrivati in totale 29.384 ton di slops e ne sono state scaricate solo 9.959 tonnellate, per cui risultano derogate dall'Autorità Marittima, 20.125 tonnellate di slops. Nulla di tutto questo risulta nelle tabelle riportate nel PGR del Porto di Cagliari.

Nell'ambito del Progetto IMPATTI-NO, per perfezionare i dati, grazie alla disponibile collaborazione della Capitaneria del Porto di Cagliari, i collaboratori del CIREM hanno avuto accesso al database che raccoglie i "Moduli di Notifica riguardo la produzione dei rifiuti navali" che ogni imbarcazione deve trasmettere alle Autorità competenti prima di approdare in porto.
I dati dei moduli di notifica sono stati rielaborati in modo da evidenziare i dati riguardo la produzione dei rifiuti navali per l'anno 2018 relativi alle varie tipologie di rifiuto distinte secondo la classificazione della normativa MARPOL 73/78. I dati sono riportati in maniera esaustiva nel Report T1.1.1 del progetto IMPATTI-NO, relativo all'analisi qualitativa e quantitativa dei rifiuti e reflui prodotti nel porto di Cagliari. La tabella seguente riporta un estratto dei dati riguardanti gli oli, le sostanze liquide nocive e le acque di scarico:

RIFIUTI CONFERITI E TRATTENUTI A BORDO DALLE NAVI APPRODATE NEL PORTO DI CAGLIARI (ANNO 2018)		
TIPO	***RIFIUTI DA CONFERIRE (M^3)***	***QUANTITATIVO DI RIFIUTI TRATTENUTI A BORDO (M^3)***
MARPOL ALLEGATO I - OLI		
ACQUE DI SENTINA	36,000	6.301,419
RESIDUI OLEOSI (FANGHI)	26,200	6.607,108
ACQUE OLEOSE DI LAVAGGIO DI CISTERNE	-	**177,900**
ACQUE SPORCHE DI ZAVORRA	-	**2.204,200**
INCROSTAZIONI E FANGHI DA LAVAGGIO DI CISTERNE	-	**16,900**
ALTRO	3,850	380,894
RESIDUO DEL CARICO	15,560	204,885
MARPOL ALLEGATO II - SOSTANZE LIQUIDE NOCIVE		
ALTRE SOSTANZE	-	10,900
RESIDUO DEL CARICO	-	20,050
MARPOL ALLEGATO IV - ACQUE DI SCARICO		
ACQUE DI SCARICO (SEWAGE)	-	**4.901,408**

Dall'osservazione dei dati, si può desumere che le quantità di acque di lavaggio derogate siano rimaste invariate rispetto al 2015 (dati della SARLUX), contribuendo dunque all'aggravamento delle condizioni dell'ecosistema del Mar Mediterraneo.

Da questa analisi emerge quanto sia importante una corretta e congrua analisi dei dati per la pianificazione del sistema di gestione dei rifiuti. Se L'Autorità Portuale del Mar di Sardegna prendesse in considerazione un sistema di tracciabilità dei rifiuti affiancato al sistema informatico già in possesso della Capitaneria di Porto, potrebbe ottenere dei dati aggiornati in tempo reale. I dati sono fondamentali per la valutazione dei fabbisogni del sistema che costituisce la base per la corretta programmazione delle gare d'appalto per l'affidamento dei servizi.

2.4. Valutazione complessiva delle criticità

Nonostante la vigenza del D.Lgs 182/2003, la disciplina che deroga all'obbligo di conferimento dei

rifiuti prodotti dalla nave (obbligo che ricade sul comandante della nave), rende non pienamente efficace l'attuazione della norma di derivazione comunitaria.
Infatti con l'istituto della deroga di fatto la nave può proseguire verso il successivo porto di scalo senza aver effettuato il conferimento, qualora abbia capacità di stoccaggio, previa autorizzazione da parte dell'autorità marittima, finendo con l'ammettersi, attraverso il richiamo esplicito alle norme di diritto internazionale, lo scarico in mare secondo le previsioni della convenzione MARPOL, che sono meno rigorose e, contravvenendo, di conseguenza a quella che era la ratio della norma.
Inoltre non esiste una disposizione che consenta di verificare se al successivo porto di arrivo la nave ottemperi all'obbligo del conferimento.
Questo potrebbe essere considerato un incentivo ad una condotta illegale da parte dei comandanti delle navi contravvenendo all'obiettivo del legislatore che è invece sarebbe dovuto essere quello dì "ridurre gli scarichi in mare, in particolare quelli illeciti, dei rifiuti e dei residui del carico prodotti dalle navi che utilizzano porti situati nel territorio dello Stato" ponendo l'obbligo alle navi di conferire tali sostanze negli impianti di raccolta (che erano già stati previsti dalla norma 12 dell'allegato I alla MARPOL) da realizzarsi nei porti a cura dell'autorità portuale o, laddove non istituita, dell'autorità marittima. La norma prevede che l'Autorità marittima la nave a conferire i rifiuti prodotti prima che la nave lasci il porto, qualora ritenga che nel porto di conferimento previsto non sono disponibili impianti adeguati, nel caso in cui detto porto non è conosciuto e sussiste il rischio che i rifiuti vengano scaricati in mare. Ma quandanche l'Autorità marittima di Cagliari verificasse davvero che il porto di conferimento previsto non fosse idoneo, come potrebbe obbligare il comandante della nave a scaricare i rifiuti, di cui trattasi, nel porto di Cagliari, non esistendo nello stesso strutture adeguate?
Ma poiché non esiste una disposizione che consenta di verificare nemmeno che al successivo porto di arrivo la nave ottemperi all'obbligo del conferimento, viene il dubbio che la deroga rappresenti veramente la soluzione (sicuramente non ambientale) del problema.

3. Azioni da realizzare nell'ottica dell'economia circolare

L'obiettivo del Piano d'Azione realizzato nell'ambito del progetto IMPATTI-No, è quello di individuare le migliori tecnologie di trattamento di rifiuti e reflui nelle aree portuali unitamente alla pianificazione di una nuova gestione del porto che possa agevolare il passaggio a sistemi più ecosostenibili nell'ottica dell'economia circolare.
Alla luce delle criticità esposte nel capitolo precedente, è possibile avanzare una proposta di Piano d'Azione che tenga conto delle seguenti esigenze:

- Miglioramento del sistema di gestione dei rifiuti e reflui applicando i principi dell'economia

circolare, tramite la pianificazione di una rete di impianti innovativi e l'applicazione di un sistema gestionale più efficiente, ovvero che possa avvalersi di un sistema informatico d'avanguardia per la tracciabilità dei rifiuti;

- Coinvolgimento dei fruitori del porto (pescatori, passeggeri, armatori, imprese…) in attività per la salvaguardia ambientale soggette a incentivi, incontri e iniziative pubblicitarie volte alla sensibilizzazione e all'informazione sul tema della salvaguardia dell'ecosistema marittimo.

3.1. Miglioramento del sistema di tracciabilità dei rifiuti

Dall'analisi riportata nel paragrafo 2.3. del presente Piano d'Azione, emerge non tanto l'inadeguatezza del sistema di tracciabilità dei rifiuti (che comunque esiste ed è efficientemente gestito dalla Capitaneria di Porto che raccoglie i moduli di notifica dei rifiuti inviati telematicamente da ogni nave che approda) quanto la mancanza di un sistema informatico in grado di raccogliere in maniera sistematica, i dati sui rifiuti. Infatti le incongruenze dei dati considerati nel Piano per la Gestione dei rifiuti/reflui nel Porto di Cagliari, non ha permesso di pianificare un sistema di gestione adeguato, ovvero in grado di considerare i reali fabbisogni del Porto.

Nel Piano d'azione si propone la realizzazione di un software in grado di trattare i dati contenuti in ogni modulo di notifica trasmesso dalle navi approdate, in modo da:

- poter aggiornare in tempo reale lo sfruttamento del sistema di raccolta;
- ottenere in tempo reale una statistica delle tipologie di rifiuti scaricati per giorno, mese, anno nel Porto;
- ottenere in tempo reale una statistica delle tipologie di navi approdate per giorno, mese, anno nel Porto.

Un sistema di tracciabilità innovativo consente dunque di valutare l'efficacia del sistema di raccolta, pianificare i fabbisogni del Porto, fornendo tutti gli strumenti informativi per l'espletamento delle gare d'appalto per l'affidamento dei servizi di raccolta e trattamento dei rifiuti.

Inoltre, l'efficace tracciabilità dei rifiuti è utile per comprendere il valore del servizio di gestione e quindi fondamentale per riprogrammare un equilibrato sistema di tariffazione, che dovrebbe essere improntato sul monitoraggio quantitativo e qualitativo dei rifiuti prodotti in porto e conferiti dalle navi.

3.2. Incentivi alle imprese

L'attività T2.4 del progetto IMPATTI-NO, prevede una Call for ideas "Circular Ports". Si tratta dell'attivazione di un concorso per l'identificazione e lo start up di idee innovative finalizzate alla valorizzazione dei rifiuti prodotti nei porti e sulle navi, come materia prima e secondaria, nell'ottica del riuso in ambito portuale e urbano. Si propone dunque la pubblicazione di un bando aperto alla

partecipazione di "innovatori" che intendono proporre idee innovative in questo campo. Ai vincitori sarà erogato un voucher di 4.000 euro.
Facendo seguito alla proposta del progetto Impatti-No, potrebbero essere attivati diversi livelli di incentivi per aziende che intendono entrare nella gestione dei rifiuti portuali con progetti di raccolta e/o trattamento dei rifiuti nell'ottica del riciclo.

3.3. Attività di informazione e sensibilizzazione

L'attività T2.5 del progetto IMPATTI-NO, prevede attività di formazione e sensibilizzazione finalizzate al coinvolgimento e alla qualificazione di tutti i soggetti pubblici e privati che operano in ambito privato e a bordo delle navi. L'attività ha lo scopo di sensibilizzare questi soggetti in materia di normative, politiche e procedure per la valorizzazione dei rifiuti prodotti nei porti e sulle navi, secondo i criteri dell'economia circolare per la valorizzazione dei rifiuti. È prevista la progettazione di una piattaforma informatica ("Edutech") per la disseminazione di informazioni sull'economia circolare riferita all'ambito portuale. I contenuti riguarderanno sia le attività progettuali, sia informazioni reperibili da altre piattaforme "open" di sensibilizzazione e formazione sul tema.

3.4. Realizzazione di impianti di raccolta e trattamento dei rifiuti/reflui nell'ottica dell'economia circolare

Per affrontare il problema della gestione dei rifiuti, bisogna cercare l'interrelazione di tutti gli aspetti dal punto di vista dell'ingegneria ambientale, delle migliori tecnologie, del risparmio energetico e dello sviluppo sostenibile. Inoltre si deve tener conto del fatto che i rifiuti sono sia pericolose fonti di inquinamento ambientale, sia risorse preziose se sono potenzialmente adatti al riciclaggio e riutilizzo. Quest'ottica, permette di ripensare ad una gestione dei rifiuti lontana dal sistema di smaltimento in discarica e più vicina alla nozione "End of Waste", al recupero e riciclaggio del rifiuto e all'economia circolare. La direttiva 2008/98/CE in materia di gestione di rifiuti (recepita nella disciplina nazionale con il Decreto legislativo 3 dicembre 2010 n.205) dovrebbe aiutare l'Unione europea ad avvicinarsi all'economia circolare cercando di limitare la produzione di rifiuti e utilizzando i rifiuti come risorse da valorizzare dal punto di vista energetico. Per cui, bisogna considerare che l'energia proveniente da fonti rinnovabili non fossili, non è solo energia eolica, solare, aerotermica, idraulica e così via, ma anche biomassa, dove ci sono anche rifiuti, gas residuati dai processi di depurazione e biogas.
Il concetto End of Waste (cessazione della qualifica di rifiuto) indica specifici processi di recupero che trasformano i rifiuti in prodotti. Ai sensi dell'art 184-ter del Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152 "Un rifiuto cessa di essere tale, quando è stato sottoposto a un'operazione di recupero, incluso il

riciclaggio e la preparazione per il riutilizzo, e soddisfi_ i criteri specifici, da adottare nel rispetto delle seguenti condizioni: a) la sostanza o l'oggetto è comunemente utilizzato per scopi specifici; b) esiste un mercato o una domanda per tale sostanza od oggetto; c) la sostanza o l'oggetto soddisfa i requisiti tecnici per gli scopi specifici e rispetta la normativa e gli standard esistenti applicabili ai prodotti; d) l'utilizzo della sostanza o dell'oggetto non porterà a impatti complessivi negativi sull'ambiente o sulla salute umana".

Dunque questo è l'orientamento principale del Piano d'Azione proposto nell'ambito del Progetto Impatti-No per risolvere i problemi gestionali nel settore dei rifiuti, in linea con le politiche energetiche europee.

Il Progetto "Impatti-NO" realizza una serie di campagne sperimentali su impianti pilota versatili, per il trattamento di rifiuti e reflui, al fine di individuare le migliori tecnologie da applicare a ciascuno in considerazione dei costi del trattamento e del valore economico finale del prodotto realizzato.

Sulla base delle analisi delle criticità del sistema di gestione dei rifiuti e reflui del Porto di Cagliari (capitolo 2 del presente Piano d'azione), si è scelto di orientare la sperimentazione tecnologica che darà origine alle azioni pilota, su 2 tipologie di rifiuto[8]:

- Le materie plastiche che, per l'ecosistema marino, rappresentano un disastro ambientale e un danno economico;
- Le acque di lavaggio delle cisterne (o acque di slop) delle navi, che causano un pericoloso inquinamento dovuto all'alto contenuto di petrolio, idrocarburi e sostanze sintetiche. L'inquinamento provocato da questo refluo, risulta irreversibile a causa della carenza di impianti idonei al trattamento.

In entrambi i casi si riscontrano problemi legati alla gestione del rifiuto (soprattutto per le plastiche è difficile definire quali sono le frazioni riciclabili) e alla carenza di impianti idonei al trattamento nell'ottica dell'economia circolare.

Relativamente a questi rifiuti, viene proposta l'installazione di impianti di trattamento innovativi, capaci di valorizzarli dal punto di vista economico, contribuendo a creare un sistema di gestione più ecosostenibile nel contesto dell'economia circolare.

I trattamenti descritti nei paragrafi 3.1.1 e 3.1.2, verranno sperimentati in laboratorio, secondo quanto previsto per l'attività T2.1 del progetto Impatti-No. La sperimentazione prevede un'analisi costi-benefici finale, e l'applicazione secondo un modello di rete di trasporto che permetterà di ottimizzare il sistema di gestione complessivo (raccolta-trasporto-trattamento-ricollocamento nel mercato).

[8] Le cui caratteristiche sono ampiamente analizzate nei paragrafi 2.1. e 2.2. del presente Piano d'azione.

3.4.1. Impianti innovativi per il trattamento delle plastiche

Una delle tipologie di rifiuto individuata è costituita dagli scarti portuali, costituiti da imballaggi conferiti dalle imbarcazioni e da residui raccolti in mare (marine litter), e rifiuti a prevalenza organica per i quali è stata selezionata la tecnologia di "gassificazione assistita con torcia a plasma" come possibile trattamento idoneo alla valorizzazione del rifiuto stesso (Waste to Energy e/o Waste to Product) ed in un'ottica di "zero waste".

Un processo che utilizza il solo plasma termico per trattare gassificare il rifiuto di cui sopra e fondere la parte inorganica non è sostenibile (competitivo economicamente) rispetto ad un convenzionale WtE[9] in quanto ha necessità di un alto input di elettricità (stimato a circa 0.8 MWh di elettricità/ton). Il processo di gassificazione (processo largamente utilizzato per i rifiuti organici), assistita con torcia al plasma, combina l'uso della gassificazione della parte organica (produzione di syngas) con l'utilizzo successivo del plasma per vetrificare la parte inorganica e pulire il syngas prodotto. La "gassificazione assistita dal plasma" opera invece una combustione parziale della parte organica del rifiuto, con ossigeno (inferiore alla sua concentrazione stechiometrica), producendo un gas sintetico (syngas) che contiene la maggior parte dell'energia chimica e termica del rifiuto di origine e che potrebbe essere, una volta purificato, utilizzato in una turbina a gas per generare elettricità (WtE) e/o per produrre ad es.etanolo (WtP[10]).

L'adozione della tecnologia della torcia al plasma è la scelta adatta per l'abbattimento della parte carboniosa (char) e liquida (Tar) del syngas. Infatti, l'alta intensità di energia e le alte temperature ottenibili con il Plasma consentono la distruzione di molecole organiche complesse e la produzione di syngas privo di Tar e particellato carbonioso con ulteriore incremento qualitativo del syngas in termini di rapporto CO/H2 che, previo pretrattamento di rimozione gas acidi (HCl, H2S), è utilizzabile per il recupero energetico (WtE) o per produrre prodotti chimici (WtP). Le alte temperature minimizzano il rischio di ricombinazioni delle molecole semplici ottenute nel trattamento e quindi di formazione di composti aromatici e ad elevato potenziale tossico. L'utilizzo del plasma (che funziona da dissociatore molecolare) accoppiato ad un processo di gassificazione per produrre il syngas conduce ad un gas di sintesi (syngas – pulito) ad elevato potere calorifico. In più, con l'alta intensità di energia e le alte temperature ottenibili con il Plasma, la frazione inorganica dei rifiuti viene convertita in una scoria vetrosa che essendo completamente inerte può essere vista come sottoprodotto lei stessa (ad esempio come materiale di riempimento) oppure per estrarre dalla scoria, attraverso trasformazioni successive, prodotti ad alto valore aggiunto (WtP). In tale maniera non si crea più residuo da smaltire

---

[9] Waste to Energy

[10] Waste to Product

in discarica (zero waste). L'estrema versatilità di un processo così fatto che coinvolge il plasma, è che può trattare tutti i materiali di scarto (ad eccezione delle scorie nucleari), poiché l'unica variabile è la quantità di energia elettrica necessaria per fondere i rifiuti.

3.4.2. Impianti innovativi per il trattamento delle acque di SLOP

La seconda tipologia di rifiuto individuata è costituita dalle acque di lavaggio delle cisterne navali (dette "slop") per i quali è stata selezionata la tecnologia che utilizza i processi ad ossidazione avanzata (AOPs e/o EAOPs), in grado di effettuare la depurazione di suddette acque.
I processi convenzionali per il trattamento delle acque di scarico sono generalmente inefficienti per la depurazione di acque contenenti contaminanti organici tossici e biorecalcitranti e per di più in presenza di un'alta salinità come sono in questi casi.
Un elevato numero di processi ad avanzata ossidazione (AOPs) sono stati applicati con successo per degradare tali contaminanti presenti in queste acque. Questi metodi sono basati sulla generazione di un vero potente ossidante così come il radicale ossidrilico (·OH) in soluzione, capace di distruggere gli organici fino alla loro completa mineralizzazione. Negli ultimi anni sono state sviluppate nuove AOP, basate su tecnologia elettrochimica, estremamente efficaci per la decontaminazione di acque reflue contaminate da erbicidi tossici e persistenti, pesticidi, clorofenoli, nitrofenoli, bifenili policlorurati, prodotti farmaceutici, ecc.. I processi elettrochimici ad ossidazione avanzata (EAOPs) si sono dimostrati metodi emergenti rispettosi dell'ambiente, estremamente compatti e modulari, facilmente integrabili con sistemi impiantistici più complessi.
Si propone dunque un impianto di depurazione che utilizzi processi ad ossidazione avanzata (AOPs e/o EAOPs), finalizzate alla depurazione di quelle acque di lavaggio incluse nell'Annesso I (OIL, riguardanti i residui liquidi contenuti nella cisterna della nave e che permangono al termine delle operazioni di scarico, comprese le acque di lavaggio, slops e le acque di zavorra contenenti olii) e II (NOXIOUS LIQUID SUBSTANCES riguardanti i residui liquidi contenuti nelle cisterna delle navi chimichiere e che permangono al termine delle operazioni di scarico, comprese le acque di lavaggio e le acque di zavorra contenenti sostanze nocive e pericolose.
Il processo di depurazione è efficace per il trattamento di reflui con elevato carico inquinante e quindi adatto alle seguenti applicazioni:

- Trattamento di liquidi contaminati da idrocarburi e solventi clorurati;
- Rimozione dell'MTBE (Metil-Terziar-Butil-Etere) con raggiungimento del limite di scarico di 10 µg/l;
- Rimozione di metalli pesanti;
- Trattamento di liquidi ad elevata concentrazione di materiale organico, con livelli di rimozione

del COD pari anche al 99%;

- Trattamento di liquidi con elevato contenuto di carica batterica.

L'impianto di trattamento può avere una configurazione modulare, in modo da garantire l'adattabilità a diverse tipologie di contaminanti e la semplicità di integrazione del processo in impianti già esistenti. L'obiettivo di questo trattamento, secondo il paradigma dell'economia circolare, è quello di garantire prestazioni ottimizzate in termini di:

- Minimizzazione delle emissioni chimiche nell'ambiente;
- Minimizzazione di residui e scarti del trattamento (zero waste);
- Minimizzazione di additivi chimici aggiunti;
- Massimizzazione dei sottoprodotti ottenibili (waste to product – W.T.P.);
- Ottimizzazione del costo del processo, in termini di bilancio complessivo del trattamento riferito all'impianto pilota utilizzato nella sperimentazione e che abbia caratteristiche scalabili ad un impianto industriale; il bilancio dovrà essere effettuato anche in riferimento a tale impianto industriale.

L'efficacia del trattamento è valutato in ragione della capacità dello stesso nel ridurre i residui rilasciati nell'ambiente al termine del processo tenendo in considerazione il diverso impatto ambientale delle sostanze rilasciate dalle più pericolose a quelle meno. Si sottolinea che l'efficacia del trattamento sarà valutata complessivamente secondo il paradigma dell'economia circolare e quindi tenendo conto anche del valore commerciale dei prodotti e sottoprodotti che scaturiranno dal processo.

3.5. Promozione del recupero dei rifiuti in mare

Negli ultimi anni, si riscontrano notevoli sforzi normativi derivati dalla necessità di colmare il vuoto legislativo che riguarda il recupero dei rifiuti presenti in mare semplificandone la gestione e il conferimento. Si ravvede in particolare, la necessità di semplificare la disciplina e al contempo ridurre gli oneri e le incombenze a carico di chi si trovi accidentalmente a recuperare i rifiuti in mare.
La direttiva 2019/883/UE[11] introduce, seppur marginalmente, dei riferimenti dedicati ai rifiuti accidentalmente pescati. Il 26 giugno 2019, è stato presentato il Disegno di Legge "Promozione del recupero dei rifiuti in mare e per l'economia circolare ("Legge SalvaMare")"[12] che, tenendo conto della direttiva 2019/883/UE del Parlamento Europeo e del Consiglio, propone di:

- Favorire il recupero dei rifiuti accidentalmente pescati e incentivare campagne volontarie di pulizia del mare;

[11] Relativa agli impianti portuali di raccolta per il conferimento dei rifiuti delle navi,

[12] Approvato dalla Camera il 24 ottobre 2019, attualmente in attesa di essere discusso in Senato.

- Promuovere l'economia circolare, mediante disposizioni volte a consentire la cessazione della qualifica di rifiuto con riferimento ai rifiuti accidentalmente pescati ovvero raccolti nell'ambito delle campagne di pulizia del mare;
- Incentivare campagne di sensibilizzazione sulla materia.

Il DDL, riconoscendo il ruolo chiave che i pescatori rivestono nell'attività di raccolta dei rifiuti durante le operazioni di pesca, si pone l'obiettivo di chiarire il quadro normativo di riferimento, evitando conseguenze sanzionatorie per i pescatori che effettuino la raccolta «accidentale» durante l'attività di pesca, e incentivando gli stessi al conferimento dei rifiuti pescati agli impianti portuali di raccolta. Gli articoli del DDL chiariscono come gestire i rifiuti accidentalmente pescati (art.2), come condurre le campagne di pulizia (art.3), come promuovere l'economia circolare (art.4) e come realizzare le campagne di sensibilizzazione (art.5).

Auspicando che il citato DDL "Salva Mare" diventi presto Legge, il presente Piano d'Azione propone alcuni suggerimenti per promuovere il recupero dei rifiuti in mare:

- Prevedere nel Piano di Gestione dei rifiuti portuali (attualmente sottoposto ad integrazioni per la pubblicazione della versione aggiornata), una sezione dedicata alla gestione dei rifiuti accidentalmente raccolti, individuando apposite aree di raccolta ed eventuali trattamenti di riciclo[13];
- Pianificare campagne di pulizia del mare con cadenza periodica, accompagnate da campagne di sensibilizzazione che coinvolgano non solo i fruitori del porto ma anche scuole di ogni ordine e grado;
- Prevedere eventuali coperture finanziarie a favore dei Comuni interessati dalle campagne di pulizia del mare;
- Predisporre incentivi premiali e realmente idonei ad incoraggiare chi, raccogliendo involontariamente i rifiuti in mare, privilegi il rispetto della legge piuttosto che decidere di rigettarli in acqua;
- Prevedere sistemi di informazione e divulgazione dei risultati ottenuti grazie alle campagne di pulizia del mare, migliorando la sensibilizzazione sulla tematica;
- Intensificare gli strumenti di monitoraggio della corretta gestione dei rifiuti.

[13] Questi rifiuti, essendo classificati come rifiuti solidi urbani, potrebbero essere trattati con il processo di gassificazione al plasma (descritto nel paragrafo 3.1.1)

4. Indicatori di monitoraggio

Per valutare l'impatto del "Piano d'Azione per la gestione dei rifiuti/reflui" nel tempo, si propongono alcuni "indicatori di monitoraggio" che riguardano gli strumenti di valutazione dell'ecosistema marino e ambientale:

- Valutazione della qualità delle acque portuali:
    - Secondo il "Protocollo per il campionamento delle microplastiche", che costituisce l'Allegato 1 al presente Piano d'Azione;
    - Secondo il "Protocollo per il campionamento delle macroplastiche", che costituisce l'Allegato 2 al presente Piano d'Azione;
- Valutazione delle acque contenute nelle cisterne delle petroliere/chimichiere, secondo il Protocollo che costituisce l'Allegato 3 al presente Piano d'Azione;
- Indicatori per la misurazione dell'economia circolare[14], secondo le indicazioni fornite dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare in collaborazione con il Ministero dello Sviluppo Economico. Per misurare la circolarità e quindi valutare l'uso efficiente delle risorse impiegate, è necessario tenere in considerazione due aspetti:
    - La quantità di risorse prelevate (in questo caso riguarda la quantità di acque di slop, di zavorra, altri reflui, plastiche e altri rifiuti solidi provenienti da raccolta a bordo dei natanti, dal mare e dalle spiagge) impiegate e restituite al sistema;
    - Il valore economico delle risorse prelevate, impiegate e reimmesse nel sistema valutando con molta attenzione la differenza di valore tra la fase di impiego e quella di dismissione/reimpiego.

Per perfezionare il sistema degli indicatori, si attendono i risultati dell'analisi costi-benefici sui trattamenti sperimentali proposti.

5. Conclusioni

Per risolvere le criticità esposte, peraltro comuni a gran parte delle realtà portuali, si rende necessario uno sforzo congiunto di tutti i soggetti pubblici e privati coinvolti per dare una risposta efficace ed efficiente alle complesse situazioni delle aree portuali. Le azioni proposte in questo Piano prospettano un nuovo assetto gestionale basato su:

---

[14] Fonte: "Economia circolare ed uso efficiente delle risorse – Indicatori per la misurazione dell'economia circolare- Documento redatto dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare in collaborazione con il Ministero dello Sviluppo Economico (Maggio 2018)

- Nuove tecnologie finalizzate al miglioramento dell'efficienza e dell'efficacia dei processi, nel pieno rispetto dell'ambiente e con una costante attenzione a garantire la qualità dello sviluppo rafforzando pertanto la protezione dell'ambiente marino;
- Promozione del monitoraggio dello stato ambientale delle coste e dei porti, dotandosi di un nuovo sistema di tracciabilità che, aggiornando in tempo reale le caratteristiche qualitative e quantitative della domanda dei servizi, sia in grado di costituire un valido strumento di supporto alle decisioni;
- Nuove strategie di comunicazione e sensibilizzazione sulle tematiche ambientali;
- Costituzione di un ufficio condotto da personale formato su tematiche ambientali, che si impegni per far adottare e rispettare le migliori pratiche esistenti a tutela dell'ambiente, favorendo un significativo miglioramento della qualità ambientale del complesso.

Allegato 1: Protocollo per il campionamento delle microplastiche

Con l'obiettivo di rendere omogenea la procedura di campionamento e caratterizzazione, si propone la metodologia elaborata in collaborazione con l'ISPRA (Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale) nell'ambito dei Programmi di Monitoraggio per la Strategia Marina (Art. 11, D.Lgs. 190/2010[15]).

Analisi delle microplastiche (microlitter)

Le attività di campionamento e analisi di laboratorio del *microlitter* sono finalizzate a valutarne l'abbondanza nell'ambiente marino.

Le microplastiche, che costituiscono la parte preponderante delle microparticelle (microlitter) in mare, derivano dal processo di frammentazione del *macrolitter* dopo periodi più o meno lunghi di permanenza nell'ambiente di quest'ultimo. Il microlitter comprende tutto il materiale solido di dimensioni inferiori ai 5mm, differentemente disperso nell'ambiente.

Le metodologie che seguono sono riferite al campionamento e analisi in laboratorio delle microplastiche presenti nell'acqua di mare.

Metodologia di campionamento

In conseguenza delle ridottissime dimensioni, del peso e della densità relativa del materiale indagato (0,9-1,5 g/cm3)[16], le microplastiche tendono ad accumularsi preferibilmente sulla superficie del mare. Per tale ragione, il campionamento viene preferenzialmente eseguito sulla superficie e, laddove possibile, sulla colonna d'acqua.

Nel caso del campionamento superficiale, è importante considerare lo strato influenzato dal rimescolamento, causato dal moto ondoso. E' quindi preferibile eseguire il campionamento in condizioni di mare calmo (la velocità del vento non dovrebbe essere più di 2 Beaufort, poiché le onde

---

[15] Il D.Lgs 190/2010 recepisce la Direttiva Quadro sulla Strategia per l'Ambiente Marino (2008/CE/56, Marine Strategy Framework Directive - MSFD), che prevede che ogni Stato Membro sviluppi una strategia per il conseguimento o il mantenimento del Buono Stato Ambientale ("Good Environmental Status", GES) dell'ambiente marino entro il 2020.

[16] Fonte: Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R. C., Thiel, M. Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. *Environmental science & technology.* 46(6), 3060-3075 (2012).

sono troppo elevati e la rete non è stabile sulla superficie del mare[17]).

Campionamento superficiale

Per il campionamento, viene utilizzata una rete tipo "manta" costruita appositamente per navigare nello strato superficiale della colonna d'acqua e campionare quindi entro lo strato interessato dal rimescolamento causato dal moto ondoso. L'utilizzo della rete in generale permette di campionare grandi volumi d'acqua, trattenendo il materiale d'interesse. La Manta (figura 1) è costituita da una bocca rettangolare metallica da cui si diparte il cono di rete ed un bicchiere raccoglitore finale; due ali metalliche vuote, esterne alla bocca, la mantengono in galleggiamento sulla superficie.

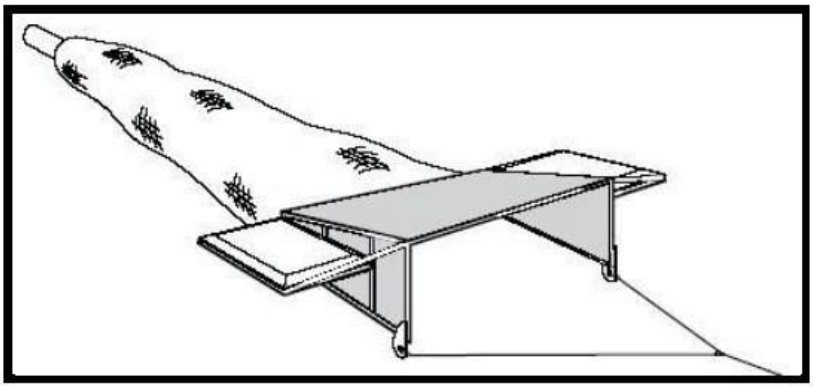


Figure 1: La Manta

Dimensione della bocca e lunghezza

Le dimensioni della bocca non sono prestabilite, essendo funzione della stazza dell'imbarcazione trainante; si consiglia di mantenere sempre un rapporto fra larghezza e altezza della bocca pari ad ½. Per un confronto a livello Nazionale, vista la stazza delle imbarcazioni in uso nelle principali Aree Marine Protette ed ARPA regionali, si consiglia una misura della bocca di 50 cm di larghezza per 25 cm di altezza ed una lunghezza della rete di circa 2,5m. Si tratta di dimensioni idonee per maneggiare l'attrezzo a bordo di uno sciallino o da imbarcazioni della Capitaneria di Porto. Le dimensioni si riferiscono alla parte interna della bocca, parte alla quale viene collegata la rete. La parte esterna è più larga assumendo una forma complessiva a tronco di piramide.

Maglia della rete

La rete deve avere un vuoto di maglia di intorno ai 330 µm, come anche indicato dal Gruppo di Lavoro

[17] Da "Protocol for Microplastics Sampling on the Sea Surface and Sample Analysis" (2016) di Manca Kovač Viršek, Andreja Palatinus, Špela Koren, Monika Peterlin, Petra Horvat, Andrej Kržan, Sector for Marine Waters, Institute for water of the Republic of Slovenia, Laboratory for Polymer Chemistry and Technology, National Institute for Chemistry Slovenia

nominato dalla Commissione Europea per la redazione di protocolli comuni di monitoraggio del marine litter[18], munita di flussometro.
Al fine di evitare problemi di rigurgito in seguito ad intasamento, come può accadere soprattutto in presenza di acque eutrofiche, si consiglia di verificare costantemente l'efficacia di campionamento.

Dimensione delle ali

Le dimensioni delle ali sono funzione del peso della bocca, dato che servono per la galleggiabilità dello strumento. Si suggerisce una dimensione di 40 - 70 cm di lunghezza

Flussimetro

Per il calcolo dei volumi di acqua filtrati, si suggerisce l'utilizzo di un flussimetro elettronico piuttosto che di uno meccanico.

Utilizzo della rete

La rete viene calata lentamente dall'imbarcazione e lasciata in galleggiamento, essendo assicurata al battello tramite una cima sino alla distanza di 50-70m dallo stesso. La manta va lasciata comunque fuori dalla scia provocata dalla navigazione dell'imbarcazione (circa 3 - 4 m di distanza dalla barca) poiché la turbolenza indotta determina un'alterazione del valore reale di abbondanza delle microplastiche. Laddove possibile è quindi opportuno calare l'attrezzo lateralmente, facendo passare la cima di traino da un idoneo tangone installato su un lato dell'imbarcazione.

Modalità di campionamento (durata del transetto)

I prelievi verranno effettuati in corrispondenza di 4 stazioni poste a diversa distanza dalla costa (0,5; 1,5; 6 Mn, all'uscita del porto[19] [20] [21]) lungo transetti ortogonali alla linea di costa.
Una volta in posizione nel punto di campionamento, la rete viene calata e trainata per 20 minuti lungo un percorso lineare, con velocità compresa tra 1 e 2 nodi e comunque non superiore ai 3 nodi, in

---

[18] Fonte: "*Monitoring Guidance for Marine Litter in European Seas*. MSFD GES Technical Subgroup on Marine Litter (TSG-ML). DRAFT REPORT" Galgani (2013)

[19] Characterization of microplastics in the surface waters of Kingston Harbour, Deanna Rose, Mona Webber, Science of the Total Environment 664 (2019) 753–760

[20] Identification of marine microplastics in Eastern Harbor, Mediterranean Coast of Egypt, using differential scanning calorimetry, Soha Hamdy Shabakaa, Mohamed Ghobashy, Rasha Saad Marey, Marine Pollution Bulletin 142 (2019) 494–503

[21] Microplastic pollution in the marine waters and sediments of Hong Kong, Y.Y. Tsang, C.W. Mak, C. Liebich, S.W. Lam, E. T-P. Sze, K.M. Chan, Marine Pollution Bulletin 115 (2017) 20–28

modo da permettere alla rete di filtrare l'acqua senza rigurgiti (*avoidance*). La cala di 20 minuti deve essere realizzata in senso opposto alla corrente superficiale o comunque alla direzione del vento.
Per ogni cala devono essere opportunamente registrate le coordinate GPS (gradi e millesimi; GG°,GGGGG) di inizio e fine campionamento, in WGS 84 UTM 32. In presenza di elevati quantitativi di mucillagine od altra sostanza organica presente in mare durante il campionamento, si suggerisce di suddividere il tempo di campionamento per transetto, in due cale da 10 minuti.

Frequenza del campionamento

Non è prevista la frequenza del campionamento[22], secondo la letteratura questa frequenza può variare da 8 campionamenti su un periodo di 8 giorni[23] a 5 campionamenti su un periodo di 2 settimane[24].

Posizione dei transetti di indagine

La posizione dei transetti lungo cui eseguire i campionamenti, deve essere stabilita in funzione delle caratteristiche dell'area di indagine (vanno prese in considerazione: zone di *upwelling* e *downwelling*, aree di accumulo per condizioni idrodinamiche locali, distanza da fonti di immissione diretta, quali foci fluviali, distanza da strutture portuali o rilevanti insediamenti urbani). Il numero e la posizione dei transetti di indagine andranno stabiliti in modo da avere un'immagine rappresentativa dell'intera Regione, considerando sia zone di massimo che d i minimo impatto antropico. I criteri di scelta della posizione dei transetti dovranno essere registrati su apposite schede di campionamento.

Calcolo dei volumi di acqua filtrata

Il volume di acqua di mare filtrata (m^3) viene calcolato mediante la formula:

$V = N \times A \times c$

dove:

N è il numero di giri dell'elica registrato dal flussimetro durante il transetto;

A è l'area della bocca della rete utilizzata;

c è un valore costante, tipico di ogni flussimetro, e fornito dalla casa madre.

---

[22] JPI Oceans, Standardised protocol for monitoring microplastics in seawater, Baseman, 2019

[23] Characterization of microplastics in the surface waters of Kingston Harbour, Deanna Rose, Mona Webber, Science of the Total Environment 664 (2019) 753–760

[24] Marine litter in the Croatian part of the middle Adriatic Sea: Simultaneous assessment of floating and seabed macro and micro litter abundance and composition Andreja Palatinus, Manca Kovač Viršek, Uroš Robič, Mateja Grego, Oliver Bajt, Jasna Šiljić, Giuseppe Suaria, Svitlana Liubartseva, Giovanni Coppini, Monika Peterlin, Marine Pollution Bulletin 139 (2019) 427–439

Nel caso sia accertato un mal funzionamento del flussimetro è possibile determinare il volume di acqua filtrata sulla base delle dimensioni della sezione della bocca interna della rete manta e la lunghezza del percorso lineare campionato, secondo la formula:

V=(l x h x d)

dove

V = volume di acqua di mare indagato (m3);

l = larghezza apertura bocca interna della manta (m);

h = altezza apertura bocca interna della manta (m);

d = lunghezza del percorso lineare campionato (m).

Campionamento colonna d'acqua

Il campionamento in colonna d'acqua viene eseguito utilizzando una rete standard da plancton WP-2 oppure Bongo con vuoto di maglia 330-500µm, munita di flussometro. La Manta, data la galleggiabilità dello strumento, non può infatti essere utilizzata per il campionamento in colonna d'acqua.

La rete da plancton è costituita da un anello circolare metallico da cui si diparte il cono di rete ed un bicchiere raccoglitore finale.

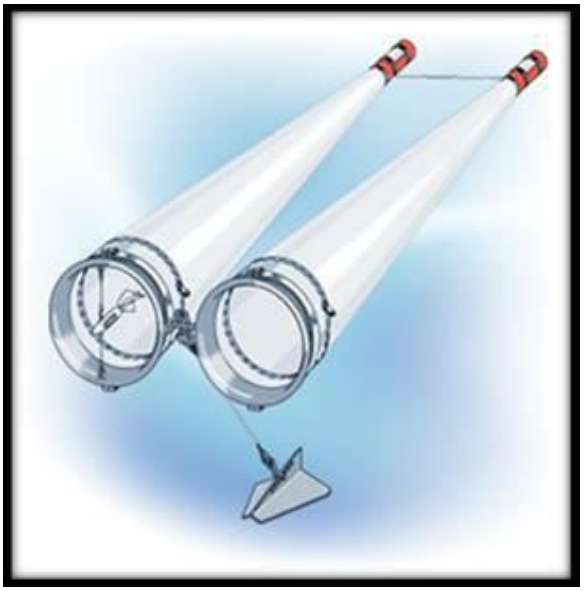


Figure 2: Bongo net (HYDRO-BIOS Apparatebau GmbH)

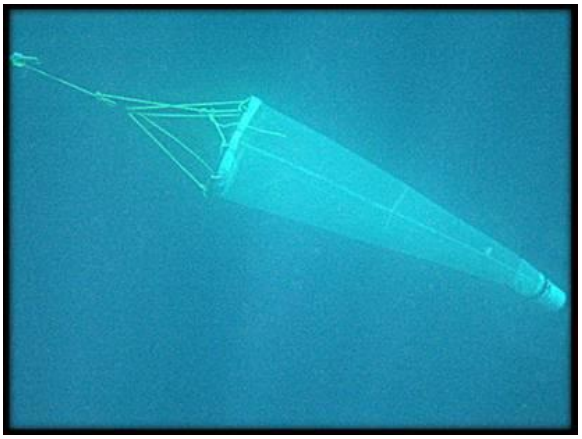


Figure 3: Rete da plancton tipo WP

Sotto la rete deve essere collocato un peso depressore (circa 10-20 kg) che aiuta a calarla e ne rallenta la risalita. La rete viene calata lentamente da un battello fermo fino alla massima profondità (evitando il contatto con il fondo) e subito salpata obliquamente ad una velocità compresa tra 0,5-1 m/s, o comunque non superiore ai 2 nodi, in modo da permettere alla rete di filtrare l'acqua senza rigurgiti. Vengono eseguite un minimo di tre repliche per sito.
Si consiglia di eseguire un doppio obliquo per ogni replica, soprattutto in acque poco profonde.
Per l'individuazione dei siti all'interno delle aree si fa riferimento al campionamento superficiale, mantenendo lo stesso numero e coordinate.

Raccolta e conservazione del campione

Una volta in superficie le reti devono essere sciacquate con acqua di mare dall'esterno verso l'interno in modo da convogliare tutto il materiale raccolto verso il bicchiere raccoglitore.
Il collettore viene poi staccato dalla rete ed il campione viene versato in un barattolo da 500 ml o 250 ml in vetro, per le successive analisi quali-quantitative. Qualora non fosse possibile utilizzare, per specifici motivi di sicurezza, contenitori di vetro a bordo del natante, si possono utilizzare in sostituzione barattoli in materiale plastico rigido, prestando particolare cura nel travasare il contenuto raccolto per evitare che delle micro particelle rimangano adese al barattolo. Il campione può essere conservato in frigo (non nel congelatore), comunque sempre lontano da fonti di luce e calore.

Analisi di laboratorio

Premettendo che l'analisi è rivolta alla quantificazione della microplastica (come tale non degradabile) è consigliabile aggiungere un fissativo (alcol etilico al 70%), solo al fine di prevenire la decomposizione della sostanza organica presente (zooplancton, fitoplancton, etc.) che sprigionerebbe cattivi odori nella fase di lettura del campione. Qualora fossero prevista anche analisi allo spettrofotometro IR, l'utilizzo

di un solvente organico, quale l'alcool, andrebbe evitato in quanto potrebbe inficiare i risultati delle analisi.

	Elenco dei parametri da determinare in ciascuna stazione di campionamento, relativo strumento di indagine e metodologia di riferimento[25]		
	PARAMETRO	STRUMENTO DI INDAGINE	METODOLOGIA DI RIFERIMENTO
Variabili chimico-fisiche	Profondità	Sonda multiparametrica con fluorimetro	Metodo come da DM 260/2010: Metodologie analitiche di riferimento ICRAM-MATTM per il controllo dell'ambiente marino costiero (triennio 2001-2003)
	Temperatura		
	Salinità		
	Ossigeno		
	PH		
	Trasparenza	Disco di Secchi	
Analisi micro-plastiche	Quantità (microparticelle/m^3 di acqua campionata) per forma e colore	Stereomicroscopio	Secondo le metodologie di campionamento e analisi descritte in questo documento

Materiale necessario

Tutta l'attrezzatura di laboratorio deve essere di vetro o metallo al fine di evitare che i frammenti di microplastiche aderiscano alle pareti. Inoltre, particolare attenzione va prestata alla pulizia dell'area di lavoro onde evitare contaminazione del campione.

- Setaccio da 5 mm;
- setaccio da 300 µm;
- supporto per filtrazione;
- filtri in nylon con pori da 100 µm;
- stufa da laboratorio;
- essiccatore;
- bilancia analitica;
- piastre Petri in vetro;
- vial (10 ml o 30 ml)
- becker;
- pinzette;
- stereoscopio;

[25] Schede metodologiche per l'attuazione della Convenzione stipulata tra Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e Agenzie Regionali per la protezione dell'Ambiente

- pc, videocamera e software di acquisizione (facoltativo).

Procedimento

- Utilizzare, possibilmente, acqua di mare durante tutte le fasi di trasferimento e lavaggio del campione.
- Agitare accuratamente il campione all'interno del contenitore di prelievo al fine di favorire il distacco delle microplastiche sia dal macro-materiale presente che dalle pareti del contenitore stesso.
- Trasferire tutto il campione su una serie composta da due setacci (da 5 mm e 300 µm) lavando più volte il contenitore con acqua di mare, al fine di recuperare tutte le microplastiche.
- La frazione composta da residui vegetali o animali superiori ai 5 mm (trattenuta dal setaccio con le maglie maggiori) deve essere a sua volta accuratamente lavata.
- Dal setaccio da 300 micron eliminare i residui vegetali e animali, avendo cura di lavarli con acqua di mare.
- Trasferire la frazione di campione contenente le microplastiche in un becker di vetro e successivamente spostare i frammenti di plastica flottanti in piastre Petri.
- Allo stereoscopio procedere con lo smistamento del flottante separando con l'ausilio di una pinzetta il materiale plastico da altri residui di tipo organico (vegetali, legno ecc.).
- Allo stesso modo si procede con lo smistamento del precipitato nel becker per verificare la presenza di plastiche con una densità maggiore rispetto all'acqua di mare oppure rimaste "bloccate" dentro ai residui vegetali o animali.
- Tutti i frammenti di plastica raccolti vengono contati e trasferiti (in numero massimo di 30) in vials con acqua distillata (creando dei **subcampioni**).
- Procedere alla filtrazione per caduta di ogni vial sul rispettivo filtro in nylon da 100 µm (utilizzando il supporto per filtrazione), avendo cura di non tralasciare i microframmenti che restano eventualmente adesi alle pareti del supporto.
- Trasferire ogni filtro su piastra Petri; procedere al conteggio dei frammenti, registrare per ciascuno il colore.

Identificazione dei polimeri

Per la corretta identificazione delle microplastiche, potrebbe essere necessario l'utilizzo di uno spettrofotometro IR, il cui uso viene sempre consigliato almeno per un 10% del campione.
Volendo eseguire una divisione grossolana dei diversi possibili polimeri plastici, è possibile operare una separazione per densità. Infatti, i valori di densità per le plastiche variano da 0,9 - 0,91 g cm^{-3} per il polipropilene a valori superiori per il di 1,4 g/cm^{-3} per il poliossimetilene.

Di seguito si riporta una tabella con la suddivisione dei polimeri in funzione della loro densità[26]:

TIPO POLIMERO	DENSITÀ (g/cm^{-3})
Polietilene	0,917 - 0,965
Polipropilene	0,9 – 0,91
Polistirene	1,04 – 1,1
Poliammide (nylon)	1,02 – 1,05
Poliestere	1,24 – 2,3
Acrilico	1,09 – 1,20
Poliossimetilene	1,41 – 1,61
Polivinil alcool	1,19 – 1,31
Polivinil cloruro	1,16 – 1,58
Polimetil acrilato	1,17 – 1,20
Polietilene tereftalato	1,35 – 1,45
Poliuretano	1,20

Determinazione del peso

Riunire tutti i subcampioni contenenti frammenti di plastica su un unico filtro a membrana in nylon con pori da 100 µm previamente pesato.

Riporre il filtro in stufa a 50°C per 24 ore, trasferirlo in un essiccatore fino a peso costante e procedere alla pesatura (usando una bilancia analitica e considerando 3 cifre decimali).

Unità di misura

La concentrazione di microplastiche nel campione viene espressa come oggetti per m3 di acqua di mare campionata Opzionale può essere esprimere la concentrazione come oggetti per superficie di mare indagata o prendendo in considerazione il peso.

---

[26] Fonte: Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R. C., Thiel, M. Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. *Environmental science & technology.* 46(6), 3060-3075 (2012).

Allegato 2: Protocollo per il campionamento delle macroplastiche

Questo Allegato espone un protocollo che può essere messo in atto da qualsiasi ambito portuale per il monitoraggio della presenza dei rifiuti plastici.

I rifiuti solidi marini

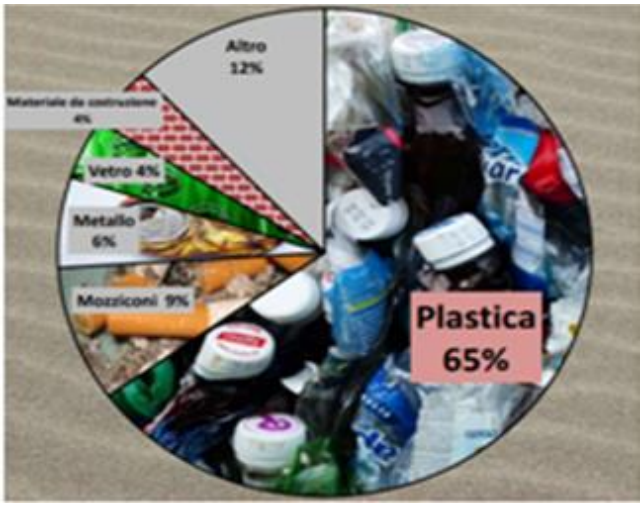
Con il termine di rifiuti solidi marini (marine litter) si definisce qualsiasi materiale solido persistente (durevole) prodotto dall'uomo e abbandonato nell'ambiente marino. Si tratta di rifiuti risultanti da attività umane che si svolgono sia a terra che in mare, il cui ultimo destino e quello di accumularsi nell'ambiente marino.

I materiali che più comunemente compongono i rifiuti marini sono plastica, gomma, carta, metallo, legno, vetro, stoffa, e possono galleggiare sulla superficie del mare, essere trasportati sulle spiagge oppure giacere sui fondali. I rifiuti più leggeri, prodotti sulla terraferma, hanno una elevata possibilità di trasformarsi in marine litter, poiché possono essere facilmente trasportati dalle acque piovane o dal vento. Inoltre, la lentezza con la quale determinati tipi di rifiuti si degradano determina anche lunghi tempi di permanenza nell'ambiente marino. Tuttavia, non tutti i rifiuti galleggiano sul mare, alcuni affondano e non sono più visibili. Anche ciò che inizialmente resta a galla, può gradualmente appesantirsi e finire sul fondale, a causa dello sviluppo, sulla loro superficie, di microrganismi (alghe, spugne, etc.) noti con il nome scientifico di fouling (incrostazione).

I rifiuti possono essere visibili (macrolitter: macrorifiuti), difficilmente visibili o addirittura invisibili (microlitter: micro rifiuti, dimensioni inferiori a 5 mm).

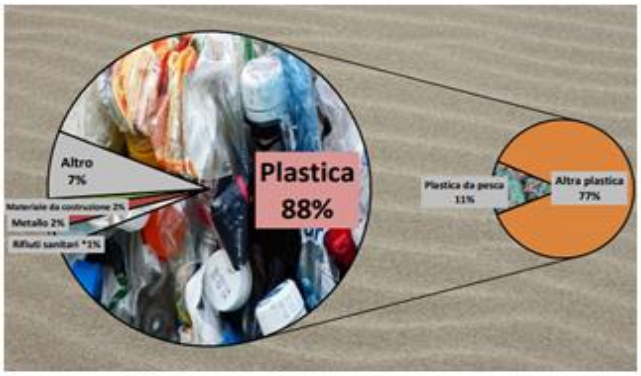
Rifiuti spiaggiati

Il materiale spiaggiato raccolto (Rifiuto spiaggiato) si presenta generalmente come nelle figure sotto riportate.



Tipologia di rifiuti più frequenti nella spiaggia di Genova (Voltri): campionamento effettuato su un'area di 3000 mq.

Il totale degli oggetti rinvenuti è stato di 588 kg, di cui il 94% con dimensione inferiore a 25 cm. Presenti anche rifiuti sanitari come: cotton fioc, preservativi, assorbenti, blister, ecc.

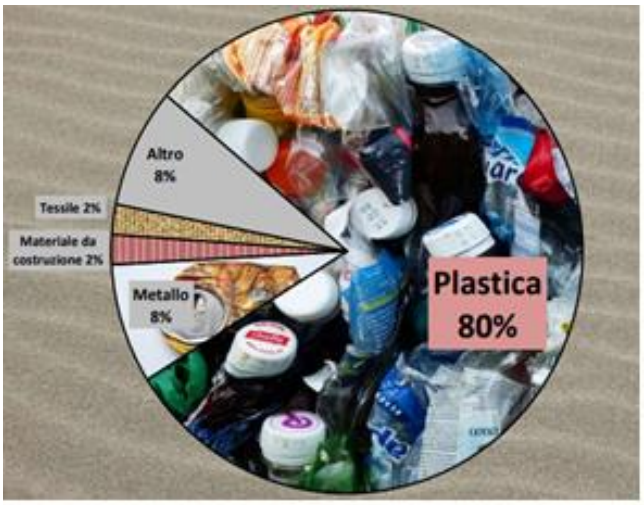


Spiaggia della Lecciona – Viareggio (LU): campionamento effettuato su un'area di 2000 mq.

Il totale degli oggetti rinvenuti è stato di 1188 kg, di cui il 78% con dimensione inferiore a 25 cm. Presenti anche rifiuti sanitari come: cotton fioc, preservativi, assorbenti, blister, ecc.

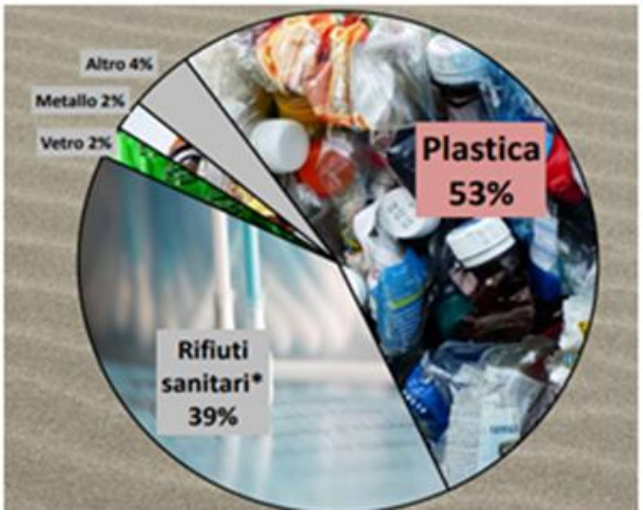
Spiaggia del Golfo di Talamone – Orbetello (Gr): campionamento effettuato su un'area di 1100 mq.

Il totale degli oggetti rinvenuti è stato di 1485 kg, di cui il 77% con dimensione inferiore a 25 cm.



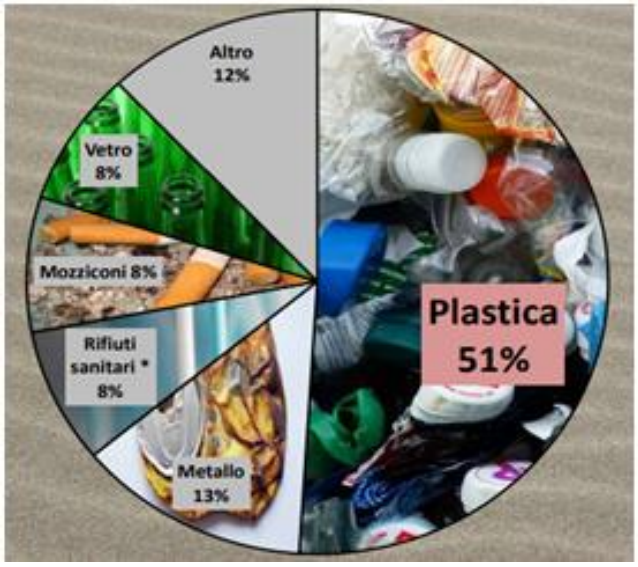
Spiaggia del Porto di Scarlino (Gr): campionamento effettuato su un'area di 695 mq.

Il totale degli oggetti rinvenuti è stato di 914 kg, di cui il 88% con dimensione inferiore a 25 cm.



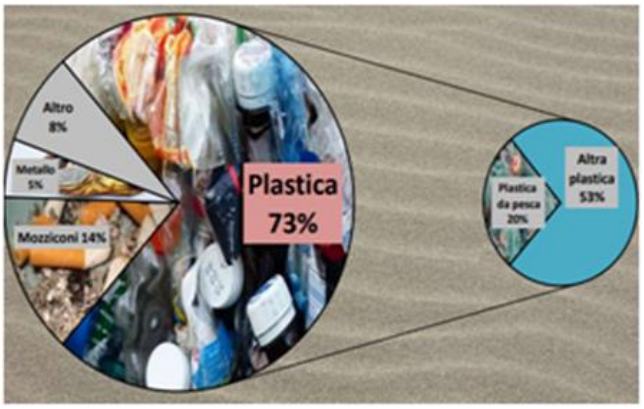
Spiaggia Coccia di Morto /Pesce Luna – Fiumicino (Rm): campionamento effettuato su un'area di 1200 mq.

Il totale degli oggetti rinvenuti è stato di 1077 kg, di cui il 81% con dimensione inferiore a 25 cm. Presenti anche rifiuti sanitari come: cotton fioc, preservativi, assorbenti, blister, ecc.



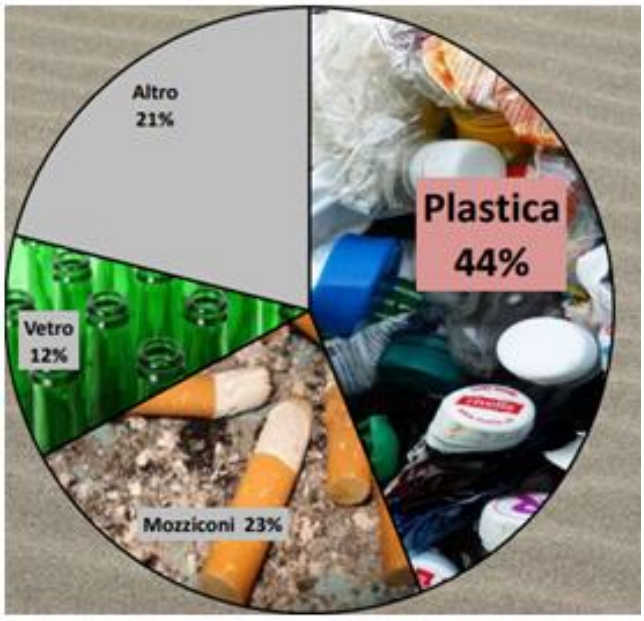
Spiaggia di Marechiaro – Anzio (Rm): campionamento effettuato su un'area di 3000 mq.

Il totale degli oggetti rinvenuti è stato di 1294 kg, di cui il 97% con dimensione inferiore a 25 cm. Presenti anche rifiuti sanitari come: cotton fioc, preservativi, assorbenti, blister, ecc.



Spiaggia Licola Mare –Pozzuoli (Na): campionamento effettuato su un'area di 2500 mq.

Il totale degli oggetti rinvenuti è stato di 347 kg, di cui il 75% con dimensione inferiore a 25 cm.



Spiaggia di Porto di Pollica (Sa): campionamento effettuato su un'area di 10000 mq.

Il totale degli oggetti rinvenuti è stato di 73 kg, di cui il 51% con dimensione inferiore a 25 cm.

Una analisi degli oggetti trovati su 62 spiagge utilizzando la Tab.1 e riorganizzando la stesse categorie in voci più compatte ha portato allaTab.2.

RIFIUTI	Quantità	%
1. Plastica	9948	65,4%
2. Mozziconi di sigaretta	1035	6,8%
3. Metallo	896	5,9%
4. Rifiuti sanitari	812	5,3%
5. Carta	654	4,3%
6. Materiale da costruzione	601	4,0%
7. Vetro	498	3,3%
8. Gomma	272	1,8%
9. Tessili	257	1,7%
10. Manufatti di legno	202	1,3%
altro	40	0,2%
TOTALE RIFIUTI	**15215***	

Tabella 1: statistica dei rifiuti spiaggiati

Come si evince dalla Tab.2, la plastica con un 65% è sicuramente la parte più consistente. Dopo la plastica, non c'è da stupirsi che i mozziconi di sigaretta ricoprano a tappeto, da nord a sud, le nostre spiagge (Fig.5 e Fig.6) con un 6.8%. Alcuni sono partiti dal presupposto che i mozziconi di sigarette siano biodegradabili ma non è vero. I mozziconi di sigaretta sono costituiti da acetato di cellulosa. Questa è una plastica che può disperdersi in pezzi più piccoli, tuttavia non si biodegraderà mai. Questo materiale soddisfa anche tutte le linee guida del dipartimento della città e dello stato per ciò che è considerato rifiuto tossico. Secondo No-Smoke, i dati derivati dalla Ocean Conservancy hanno dimostrato che circa 3.216.991 sigarette o mozziconi di sigarette sono stati raccolti dalle spiagge e dalle vie navigabili interne di tutto il mondo nel 2009, durante l'annuale International Coastal Cleanup (ICC). C'erano altri articoli in relazione al fumo ed alla bonifica dei canali navigabili in America. E parlavano di cifre enormi: 18.555 accendini, 74.399 sigari e 36.397 pacchi di tabacco. In uno studio condotto da Elli Slaughter della San Diego State University, un singolo mozzicone di sigaretta con tracce di tabacco è stato introdotto in un litro d'acqua. Ciò ha provocato livelli elevati di tossicità e la morte del 50% dei pesci nell'acqua. Questo è il risultato di un piccolo mozzicone di sigaretta.
Non mancano ai primi posti in classifica anche i metalli con il 5.9% (dalle lattine ai barattoli fino a numerose bombolette spray), seguiti con il 5.3% dai rifiuti sanitari (assorbenti, preservativi, blister, ecc). Ancora materiali di costruzione al 4% (mattonelle e calcinacci) fino al vetro con il 3.3% (specie bottiglie) e ai rifiuti di gomma (pneumatici, guanti) con un 1.8% e quelli tessili (scarpe, vestiti), registrati entrambi con un 1.7% quelli di legno con un 1.3%.

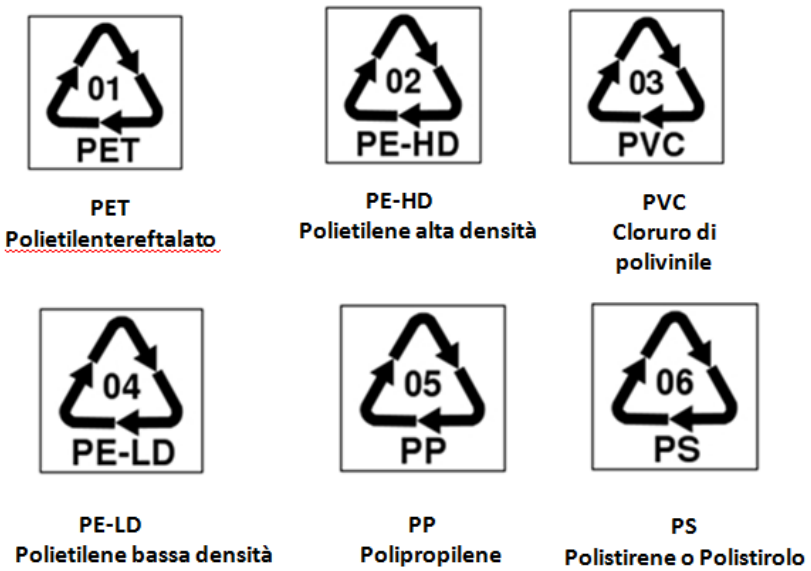
Cosa si può recuperare dal rifiuto spiaggiato?

Sono recuperabili i materiali metallici ed il vetro.
Per la plastica occorre fare alcune considerazioni.

La plastica comunemente detta è in realtà composta da diversi tipi di polimeri ognuno con caratteristiche strutturali diverse codificate dalla normativa DIN 7728 e dalla ISO 1043/1 che associa ad ogni polimero una sigla che la identifica, è per questo che quando parliamo di plastica in realtà stiamo parlando di "materie plastiche".
La norma ISO (International Organization for Standardization) definisce, con termini abbreviati, il polimero con cui quel materiale è costituito; questa norma, recepita a livello internazionale, serve a differenziare i vari tipi di plastica.
Lo scopo di questa classificazione è dare ad ogni tipo di materia plastica una sua specifica appartenenza ed un suo simbolo in modo da rendere più facile ed immediato comprendere dove buttare e come riciclare quel prodotto.
L'avvento della plastica inizia nel XIX° secolo con la nascita del nitrato di cellulosa, un materiale plastico semisintetico, in seguito nel 1870 i fratelli Hyatt brevettarono la celluloide che chimicamente era sempre nitrato di cellulosa, fu poi la volta dell'acetato di cellulosa, materiale ignifugo ed impermeabile.
La vera svolta è nel 1910 con la scoperta della bakelite, una resina termoindurente ottenuta dalla condensazione del fenolo con la formaldeide, completamente di origine sintetica. Di lì a poco venne sviluppato il processo di produzione del polivinilcloruro (PVC) e del cellophane ma è nel 1930 che si capisce che il petrolio può essere un'ottima materia prima per la produzione della plastica.
La diffusione delle materie plastiche comincia la sua invasione a livello mondiale sotto tutte le forme che oramai conosciamo. L'uomo la usa e la butta senza pensare a quello che poi avrebbe significato usare un materiale tanto resistente e così poco degradabile. E' facile comprendere perché la plastica sia entrata così prepotentemente nelle nostre vite, è leggera, malleabile, economica, resistente e si adatta a tutte le forme che le industrie vogliono conferirle.
I tipi che più facilmente troviamo sono:

- PE (polietilene): il più semplice tra i polimeri sintetici ed è la più comune tra le materie plastiche; resina termoplastica che si distingue in polietilene ad alta densità (PE-HD) ed a bassa densità (PE-LD). È usato per la produzione di sacchetti, cassette, nastri adesivi, bottiglie, sacchi per la spazzatura, tubi, giocattoli, etc.
- PP (polipropilene): un materiale termoplastico utilizzato per la produzione di oggetti per l'arredamento, contenitori per alimenti, flaconi per detersivi e prodotti per l'igiene personale, moquettes, mobili da giardino, etc.
- PVC (cloruro di polivinile): materiale termoplastico impiegato per la produzione di vaschette per le uova, tubazioni e pellicole isolanti tanto che lo si trova anche tra i muri di casa, nelle porte, nelle finestre o nelle piastrelle e, addirittura, nelle vesti di carte di credito.

- PET (polietilentereftalato): resina termoplastica, utilizzato soprattutto per le bottiglie di bibite e di acqua minerale, ma anche per la produzione di fibre sintetiche.
- PS (polistirene o polistirolo): polimero termoplastico usato per produrre vaschette per alimenti, posate, piatti, tappi, etc.
- PA (poliammidi): polimeri termoplastici tra i più usati per applicazione di carattere meccanico in quanto hanno il pregio di avere delle ottime caratteristiche meccaniche. Il loro impiego prevalente è nel campo tessile ed industriale.



Per riciclare la plastica la prima cosa è fare una corretta raccolta differenziata; differenziare la plastica non è così semplice proprio perché le materie plastiche sono tante e non tutte riciclabili, conoscerne le differenze non è sempre possibile ma si può porre attenzione ai simboli che spesso si trovano su quasi tutti i contenitori che si usano giornalmente.

Tutti i contenitori che recano la scritta PE PET PVC sono riciclabili, fanno parte di questa categoria le bottiglie delle bevande, i flaconi dello shampoo del bagnoschiuma e del detersivo, le pellicole.

Le posate, i bicchieri e i piatti monouso sono composti da polipropilene (PP), e le posate in particolar modo non possono essere riciclate anche se il materiale di cui sono composte lo è.

Il polipropilene può essere riadoperato ma quello ottenuto dalle posate non solo può contenere scarti alimentari ma è poco conveniente perché dal loro smaltimento non si ottiene alcun contributo.

Le materie plastiche che non possono essere riciclate vanno ugualmente raccolte e destinate o ad essere incenerita o per essere usata come combustibile alternativo per la produzione di energia termoelettrica. Essendo materie derivanti dal petrolio il loro potere calorifico è paragonabile al carbone ed è quindi completamente sfruttabile come combustibile.

Un oggetto in materia plastica abbandonato nell'ambiente, per degradarsi impiega dai cento ai mille anni ma quello di cui l'uomo si è reso conto dopo l'inquinamento che la plastica provoca è che esso è subdolo ed invisibile (stiamo parlando delle microplastiche). Le microplastiche (particelle di grandezza < a 5 mm) possono provenire da più fonti, dalla degradazione degli oggetti di plastica soggetti all'azione degli elementi atmosferici o prodotte dall'industria.
Le microplastiche sono utilizzate dalle industrie cosmetiche nei prodotti commercializzati per la pulizia del viso o del corpo e sono le particelle più invasive che si possano trovare nell'ambiente. Un altro prodotto che produce microplastiche sono le lenti a contatto. Entrambe finiscono direttamente in mare e grazie alle loro dimensioni le possiamo trovare in quasi tutti gli organismi acquatici.
L'Unione Europea il 17 giugno 2008 ha emanato la Direttiva quadro 2008/56/CE recepita in Italia con il Decreto legislativo n. 190 del 13 ottobre 2010 per la salvaguardia dell'ambiente marino. La Direttiva quadro oltre a confermare l'istituzione di zone marine protette chiede a tutti gli Stati membri di elaborare una propria strategia per l'ambiente marino per ottenere un buono stato ecologico entro il 2020. .
Per fermare l'invasione delle materie plastiche e delle microplastiche, gli Stati Uniti nel 2015 hanno approvato la legge "Microbead-Free Waters Act 2015" che fa divieto alle case cosmetiche di aggiungere intenzionalmente sfere di plastica nei prodotti da risciacquo. Il Parlamento europeo nella seduta del 16 gennaio 2018 ha preso atto di questa grande catastrofe ambientale presentando una sua "strategia per la lotta ai rifiuti plastici".
In uno degli ultimi rapporti di Greenpeace, il 25-30% degli organismi marini analizzati risultano essere presenti delle microplastiche, questi pesci e questi molluschi finiscono poi sulle nostre tavole e con loro anche le microplastiche, la maggior parte di queste è formata da polimeri di polietilene (PE) che si usa per la produzione di stoviglie usa e getta.
La Commissione Europea per far fronte a questa marea plastica, il 28 maggio 2018 ha emesso un comunicato stampa con le nuove direttive sull'utilizzo della plastica monouso mettendone al bando alcune e riducendo il consumo e l'utilizzo di quegli oggetti che non possono essere sostituiti con prodotti alternativi.
Con questa direttiva si fa divieto di commercializzare i bastoncini cotonati, le cannucce, le aste per i palloncini, i mescolatori di bevande, i piatti e le posate; entro il 2025 gli Stati membri si impegneranno a raccogliere il 90% delle bottiglie di plastica.
Il 70% dei rifiuti marini è rappresentato in larga parte da plastica monouso (piatti, bicchieri, bottiglie, buste) e da attrezzi da pesca, principalmente reti da pesca, che i pescatori perdono o buttano in mare quando queste non servono più.
Non è raro vedere pesci e tartarughe marine intrappolati in queste reti che non lasciano loro via di

scampo.

La Commissione Europea ha quindi introdotto nuove regole che servono a:

• sensibilizzare i consumatori sui danni della plastica monouso;

• incentivare i produttori di questi materiali allo sviluppo di materiali alternativi;

• i costi di gestione e di raccolta di questi rifiuti dovranno, in parte, essere a carico delle industrie;

• introdurre etichette che spieghino al consumatore come smaltire i rifiuti;

• introdurre sistemi di cauzione per le bottiglie monouso.

Il 9 ottobre 2018 la Commissione Ambiente del Parlamento Europeo ha approvato la direttiva sulla plastica monouso del 28 maggio 2018 e quindi entro il 2021 saranno messi al bando determinati prodotti in plastica che rappresentano il 49% dei rifiuti marini. Oltre ai prodotti già elencati nella precedente direttiva i deputati hanno deciso di aggiungere all'elenco delle materie vietate anche numerosi altri articoli prima non evidenziati. Tutti gli Stati membri si impegnano a ridurre, entro il 2025, del 25% il consumo di quei prodotti monouso per i quali non esistono materiali alternativi.

Campionamento dei rifiuti spiaggiati [27]

La raccolta di dati sui rifiuti marini, presenti sulle spiagge, consente di acquisire informazioni preliminari ai fini dello studio del fenomeno dello spiaggiamento, in particolare relativamente a quantità, trend e possibili fonti. Queste informazioni, utilizzate per mettere a punto misure di riduzione degli input e testarne l'efficacia, hanno come obiettivo finale quello di minimizzare la quantità di rifiuti immessi nell'ambiente marino.

Sono definite 4 tipologie di aree di indagine:

- aree urbanizzate;
- foci fluviali;
- aree portuali o comunque indicative di inquinamento proveniente dal trasporto marittimo e dalla pesca;
- aree remote non direttamente accessibili a mezzi di trasporto via terra o individuate in aree protette.

Deve essere identificata almeno un'area per ciascuna tipologia.

La distribuzione spaziale delle aree per ciascuna Regione deve essere rappresentativa dell'estensione costiera e delle diverse Sottoregioni di appartenenza, nel caso di Regioni con versanti appartenenti a due diverse Sottoregioni.

Le spiagge devono:

---

[27] Tratto da "Programmi di monitoraggio per la strategia marina (art.11, D.Lgs. 190/2010) – Schede metodologiche – Modulo 4 (Rifiuti spiaggiati)

- essere composte da sabbia o ghiaia ed esposte al mare aperto (senza barriere frangiflutti);
- essere accessibili ai rilevatori tutto l'anno;
- essere accessibili per un'eventuale rimozione dei rifiuti marini;
- avere una lunghezza minima di 100 m e, se possibile, più di 1 km di lunghezza;
- essere prive di insediamenti mobili nel periodo del rilevamento;
- preferenzialmente, non essere soggette ad alcuna altra attività di raccolta di rifiuti.

E' necessario indagare se l'area di campionamento sia stata oggetto di pulizia da parte dei soggetti preposti o nell'ambito di campagne di sensibilizzazione della popolazione, in tal senso è preferibile escludere tale area.

Il metodo

Una volta effettuata la scelta delle spiagge in cui effettuare le indagini, devono essere identificate 3 porzioni di spiaggia da campionare, che coprano l'intera LARGHEZZA, dalla battigia fino al sistema dunale o alla vegetazione e/o ai manufatti. Le porzioni di spiaggia da campionare devono avere LUNGHEZZA pari a 33 m e devono essere separate, l'una dall'altra, non più di 50 m (Fig. 1).

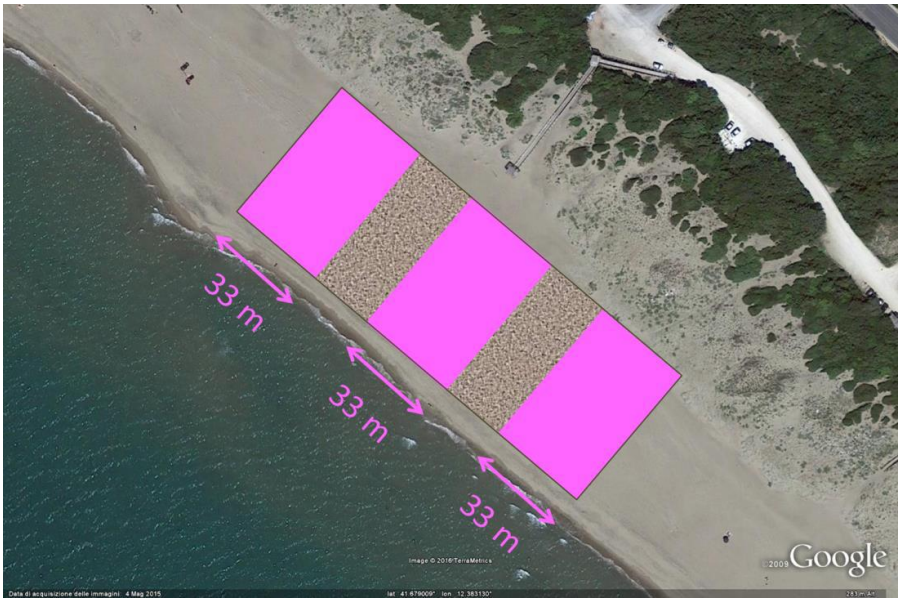


Figure 4: Posizionamento delle porzioni di spiaggia da campionare (aree colore rosa).

Devono essere descritte le caratteristiche fisiche e geografiche della spiaggia e altre informazioni riguardanti eventuali fonti di inquinamento circostanti, quali fiumi, centri abitati etc. Tali informazioni devono essere riportate nella "Scheda identificativa della spiaggia".

SCHEDA IDENTIFICATIVA DELLA SPIAGGIA				
Codice ID della spiaggia			Data	
Operatore				
1. Località geografica:				
Nome della spiaggia				
Provincia /Comune /Località				
Coordinate del tratto di spiaggia (GG°,GGGGG)				
Inizio LAT	Inizio LONG		Fine LAT	Fine LONG
Lunghezza complessiva del tratto di spiaggia indagato (porzioni più intervallo)				
2. Porzioni di spiaggia (33 m ciascuna) campionate				
Porzione 1	Inizio LAT	Inizio LONG	Fine LAT	Fine LONG
	Larghezza della porzione			
Porzione 2	Inizio LAT	Inizio LONG	Fine LAT	Fine LONG
	Larghezza della porzione			
Porzione 3	Inizio LAT	Inizio LONG	Fine LAT	Fine LONG
	Larghezza della porzione			
3. Tipologia della spiaggia:				
spiaggia limitrofa ad aree urbanizzate				Si no
nome della/e città, paese			città 1:	città 2
distanza dall'area di campionamento (km)				
spiaggia limitrofa a foci fluviali o scarichi di acque				si no
nome dei fiumi /scarichi			fiume 1	fiume 2
distanza dall'area di campionamento (km)				
spiaggia limitrofa a porti				si no
nome dei porti più vicini			porto 1	porto 2
distanza dall'area di campionamento (km)				
spiaggia limitrofa a siti industriali/discariche				si no
nome dei siti più vicini				
distanza dall'area di campionamento (km)				
presenza di stabilimenti/chioschi alle spalle				si no
spiaggia ad uso balneare				si no
accesso			veicoli	pedonale	barche
			remota		
altro				
4. Caratteristiche della spiaggia:				
sabbia		%		
ciottoli		%		
costa rocciosa		%		
pendenza		%		
5. Altre informazioni				
Sono stato raccolti i rifiuti durante questo rilevamento?				si no
Data ultima pulitura della spiaggia gg/mm/yyyy				
Eventuali eventi che abbiano influenzato il rilevamento				
NOTE (riportare le osservazioni che possono fornire indicazioni circa le principali sorgenti di marine litter presenti nell'area. A titolo di esempio: presenza di numerose reste per la coltivazione di mitili, oppure di numerosi vasi in plastica utilizzati nelle attività vivaistiche)				

Tabella 2: Scheda identificativa della spiaggia

Il punto iniziale e quello finale tanto della spiaggia quanto di ciascuna porzione da campionare, devono essere registrati tramite coordinate GPS (gradi sessadecimali ; GG°,GGGGG) in WGS 84 UTM 32 nella

suddetta Scheda identificativa.

Il censimento deve essere eseguito procedendo in maniera sistematica ortogonalmente alla linea di costa lungo un transetto, all'interno della porzione di spiaggia da campionare di 33 m.

Gli elementi visibili sull'arenile di dimensioni superiori a 2,5 cm, fatta eccezione per i mozziconi di sigaretta, devono essere conteggiati, escludendo quelli rinvenuti scavando. La ricerca deve essere eseguita senza spostare la sabbia, differenziando, ove possibile, tra tre categorie: spiaggiato, deposto e origine indeterminata. Il numero totale degli oggetti appartenenti alla singola categoria tra quelle indicate nella tab.3 deve essere riportato sulla "Scheda Rilevamento Rifiuti sulla Spiaggia" riportata nella tab.4.

ID	**CATEGORIE PER IL CAMPIONAMENTO A SCALA 33 M**
	Plastica e Polistirene
IT1	Buste, shopper, buste immondizia/ piccoli sacchetti di plastica, ad es, sacchetti freezer/ parte centrale rotolo a strappo di buste di plastica/frammenti di fogli di plastica
IT2	Flaconi e contenitori di prodotti cosmetici (creme solari)/ bottiglie e contenitori di detergenti e detersivi
IT3	Bottiglie e contenitori di olio motore
IT4	Parti di auto e moto
IT5	Accendini
IT6	Penne e/o loro cappuccio
IT7	Cannucce e agitatori (bar)/ posate/ piatti di plastica/ bicchieri di plastica e coperchi/ sacchetti di patatine, dolciumi/ anelli di plastica di tappi di bottiglia/ tappi e coperchi/ contenitori per alimenti (es. porta hamburger)/ bottiglie per bevande e contenitori/ imballaggi porta lattine da 4/6 anelli/ stecchi di leccalecca
IT8	Guanti (guanti di gomma industriale/ professionale)/ guanti uso domestico
IT9	Parabordi/galleggianti/ boe
IT10	Fascette plastiche per giardinaggio/vivai/ fascette e bande plastiche imballaggi
IT11	Scarpe/sandali/ occhiali/occhiali da sole/ pettini/ spazzole per capelli
IT12	Spugna sintetica/caschi/elmetti/ fibre di vetro/ imballaggi industriali, teli di plastica/ sacchi a rete per vegetali (es. patate, arance)/ sacchi di fertilizzanti/ mangimi per animali
IT13	CD/involucro CD/ tubi luminosi fosforescenti (tubi con liquido)/ giocattoli o parti di essi
IT14	Vasi in plastica/ secchi/ cassette e ceste/ taniche (contenitori di plastica con maniglia)
IT15	Scatole e cassette per il pesce in polistirolo
IT16	Contenitori in plastica per esche/ fili e lenze da pesca in nylon (pesca)/ /scatole e cassette per il pesce in plastica/ reti e pezzi di rete/ corde e cime
IT17	Panieri e cestelli per la coltivazione di ostriche/ reti o sacchi per mitili o ostriche (calze)/ targhette di plastica usate in acquacoltura o pesca/ nasse
IT18	Altri oggetti di polistirolo
IT19	Altri oggetti/frammenti di plastica
	Gomma
IT20	Palloncini gonfiabili, inclusi valvole, nastri, cordini/ palloni
IT21	Stivali, calosce
IT22	Pneumatici/ camere d'aria
IT23	Elastici (uso domestico/postale)
IT24	Altri pezzi di gomma

ID	CATEGORIE PER IL CAMPIONAMENTO A SCALA 33 M
	Tessut
IT25	Tappezzeria/moquette/ sacchi di juta/ tela
IT26	Zaini e borse/ scarpe e sandali/ abbigliamento (abbigliamento/cappelli/asciugamano)
IT27	Altri prodotti/parti o filamenti tessili
	Carta cartone
IT28	Buste/sacchetti di carta
IT29	Cartoni/ giornali e riviste/ frammenti di carta
IT30	Contenitori Tetrapack/ bicchieri/ tazze di carta, vaschette per alimenti
IT31	Pacchetti di sigarette o parti
IT32	Mozziconi di sigaretta e filtri
IT33	Altri articoli di carta
	Legno
IT34	Tappi di sughero
IT35	Cassette
IT36	Bastoncini stecco ghiaccioli
IT37	Altro legno lavorato/trasformato/ pallets/ manufatti
	Metallo
IT38	Bombolette spray
IT39	Tappi di bottiglie/coperchi/ lattine bevande/ barattoli o lattine alimentari/Vaschette e carta di alluminio (carta stagnola)
IT40	Apparecchi elettrici/ elettrodomestici/ batteria auto/ moto/ camion/ cavi
IT41	Piombi/pesi da pesca/ami
IT42	Rottami/scarti industriali
IT43	Fusti, bombole, barili, bidoni, latte di olio
IT44	Bidone, barattoli, latte di vernice
IT45	Filo, rete metallica, filo spinato
IT46	Batterie uso domestico
IT47	Altri pezzi/frammenti di metallo
	Vetro/ceramica
IT48	Bottiglie/ piatti e tazze/ barattoli
IT49	Lampadine/ tubi fluorescenti
IT50	Materiale da costruzione (calcinacci,mattoni)
IT51	Altri articoli/frammenti di vetro/ceramica
	Rifiuti sanitari
IT52	Preservativi
IT53	Cotton fioc bastoncini
IT54	Assorbenti igienici slip/ rivestimenti/ supporto strisce/ pannolini/ tamponi e applicatori di tamponi
IT55	Altri articoli sanitari
	Rifiuti medici
IT56	Contenitori/ tubi/ blister medicinali
IT57	Siringhe/ aghi
IT58	Altri articoli medicali (tamponi, bendaggi, ecc)
	Feci

ID	CATEGORIE PER IL CAMPIONAMENTO A SCALA 33 M
IT59	Escrementi di cane in sacchetto

Tabella 3: Categorie per il Campionamento

SCHEDA RILEVAMENTO RIFIUTI SULLA SPIAGGIA A SCALA 33 m				
CODICE ID SPIAGGIA				
ID (IT1-IT56)	n# items	Note: indicare note relative a specifici oggetti osservati	Sorgente: indicare quando possibile se l'oggetto/i è spiaggiato, deposto da terra o di origine indeterminata	foto ID

Tabella 4: Scheda rilevamento rifiuti

Gli elementi non riconducibili ad una particolare categoria di rifiuto o sconosciuti vengono catalogati come "altra voce" e una breve descrizione dell'oggetto deve essere inclusa nella Scheda Rilevamento (**Tab.4**). Ove possibile, devono essere scattate delle foto digitali in modo che i rifiuti possano essere identificati successivamente.

Dopo essere stati censiti, i rifiuti rilevati e catalogati nell'area coperta dal campionamento devono essere preferibilmente raccolti e smaltiti.

I rilevamenti effettuati in campagne successive devono essere eseguiti nelle medesime aree in cui sono stati raccolti i rifiuti.

La lunghezza lineare della porzione di spiaggia da campionare è il parametro secondo il quale deve essere standardizzata la misura della quantità di rifiuti rilevati, che verranno quindi espressi come **numero di oggetti /33 m**.

Gli oggetti più ingombranti e non rimovibili devono essere marcati per non essere conteggiati una seconda volta quando il campionamento viene ripetuto.

Le spiagge di riferimento devono essere monitorate 2 volte l'anno secondo quanto segue:

- Primavera, marzo con forbice temporale + o – 10 giorni;
- Autunno, novembre con forbice temporale + o – 10 giorni.

Preparazione del campione da sottoporre alle analisi di laboratorio[28]

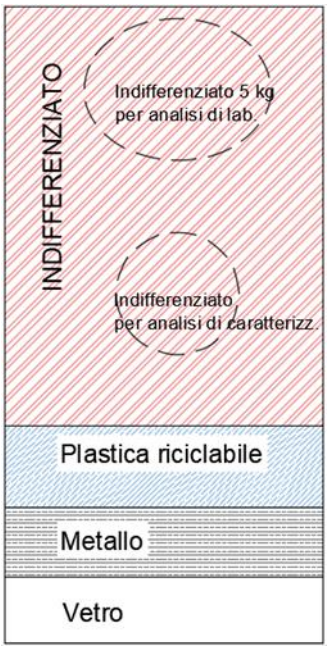
I rifiuti campionati nell'ambito del progetto IMPATTI-NO sono di diversa provenienza e composizione.

La tabella seguente riporta i campionamenti eseguiti per ogni ambito portuale:

	Numero	Provenienza	Peso (kg)	Selezione da effettuare sul campione	Descrizione del tipo di selezione da effettuare (togliere il metallo, il vetro, ...)	Descrizione del tipo di analisi da effettuare	Sminuzzamento prima dell'invio
Campioni	1	"scarrabile" in cui vengono raccolti i rifiuti di provenienza da navi, barche da pesca o altro	5 kg+ quantità utile da sottoporre a caratterizzazione chimica	Rifiuto "tal quale"	Indifferenziato privato di vetro, metallo e plastica riciclabile	• Analisi umidità, Ceneri, MV, C fisso; • Analisi elementare (C, H, O, N, Cl, S); • Potere calorifero (PCS e PCI); • Analisi delle ceneri.	triturato secondo una pezzatura non superiore a 50 millimetri
	2	"scarrabile" in cui vengono raccolti i rifiuti di provenienza da navi, barche da pesca o altro	5 kg+ quantità utile da sottoporre a caratterizzazione chimica	Rifiuto "tal quale"	Indifferenziato privato di vetro, metallo e plastica riciclabile	• Analisi umidità, Ceneri, MV, C fisso; • Analisi elementare (C, H, O, N, Cl, S); • Potere calorifero (PCS e PCI); • Analisi delle ceneri.	triturato secondo una pezzatura non superiore a 50 millimetri
	3	spiagge e litorali	5 kg+ quantità utile da sottoporre a caratterizzazione chimica	Rifiuto "tal quale" da ricomporre secondo le percentuali di composizione della tabella 2	Indifferenziato privato di vetro, metallo e plastica riciclabile	• Analisi umidità, Ceneri, MV, C fisso; • Analisi elementare (C, H, O, N, Cl, S); • Potere calorifero (PCS e PCI); • Analisi delle ceneri.	triturato secondo una pezzatura non superiore a 50 millimetri
	4	Dalle navi (raccolta a bordo)	5 kg+ quantità utile da sottoporre a caratterizzazione chimica	plastica riciclabile e non riciclabile	isolare solo le plastiche reciclabili e non	• Analisi umidità, Ceneri, MV, C fisso; • Analisi elementare (C, H, O, N, Cl, S); • Potere calorifero (PCS e PCI); • Analisi delle ceneri.	triturato secondo una pezzatura non superiore a 50 millimetri
	5	spiagge e litorali	5 kg+ quantità utile da sottoporre a caratterizzazione chimica	plastica riciclabile e non riciclabile	isolare solo le plastiche reciclabili e non	• Analisi umidità, Ceneri, MV, C fisso; • Analisi elementare (C, H, O, N, Cl, S); • Potere calorifero (PCS e PCI); • Analisi delle ceneri.	triturato secondo una pezzatura non superiore a 50 millimetri

[28] Secondo il metodo elaborato ad hoc da Prof. Antonio Viola e applicato all'attività T2.1.1 del Progetto IMPATTINO

Il rifiuto indifferenziato è quello "tal quale" che viene portato a terra dai pescatori o raccolto dalle società preposte alla pulizia delle spiagge e dei litorali. La quantità di rifiuto di partenza deve essere in peso tale da ottenere, una volta eliminata la frazione di rifiuto riciclabile, un quantitativo al netto pari a **5kg** da inviare al laboratorio preposto per il trattamento. Ai 5kg però deve essere aggiunto un quantitativo tale da consentire ai vostri laboratori di effettuare la caratterizzazione secondo le seguenti analisi:



- Analisi umidità, Ceneri, MV, C fisso;
- Analisi elementare (C, H, O, N, CI, S);
- Potere calorifero (PCS e PCI);
- Analisi delle ceneri.

La frazione di rifiuto riciclabile <u>da eliminare</u> dalla massa complessiva riguarda:

- Il vetro,
- Il metallo,
- La plastica riciclabile (quando il selezionatore è certo che sia riciclabile, altrimenti tale plastica farà parte del non riciclabile e quindi lasciata nella massa del rifiuto).

Una volta eliminata la frazione riciclabile si deve procedere alla pesatura delle diverse categorie di rifiuto residuali, distinte secondo l'elenco riportato nella tabella 1 (statistica dei rifiuti spiaggiati) del presente allegato.

Tenendo conto della pesatura e delle percentuali in peso delle rispettive categorie di rifiuto non riciclabile, dovrà essere composto il campione da 5kg ed il secondo campione da assoggettare a caratterizzazione, che rispettino entrambi la composizione del rifiuto raccolto (ovvero le percentuali delle varie categorie di rifiuto non riciclabile).

Una volta composti i campioni da 5 kg, devono essere triturati in pezzature non superiori a **50 mm**.

Lo schema seguente riporta un diagramma di flusso per semplificare la comprensione riguardo la preparazione del campione.

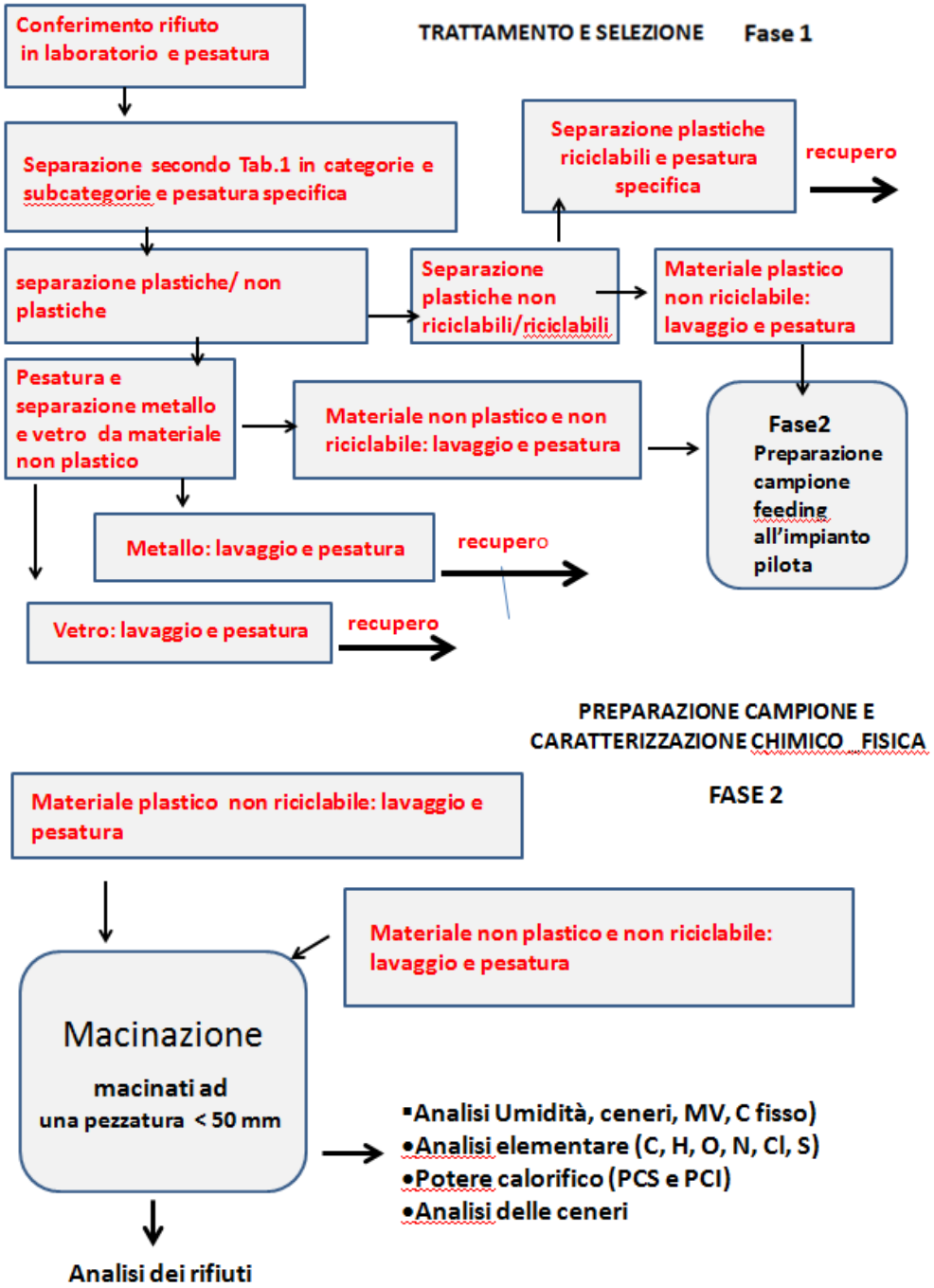


Figure 5: Flowsheet di preparazione campione per alimentazione all'impianto pilota

Allegato 3: Protocollo per la valutazione delle acque contenute nelle cisterne delle petroliere/chimichiere[29]

Il trasporto del petrolio via mare è ancora la soluzione economicamente più vantaggiosa quando si tratta di coprire grandi distanze: il principale mezzo di trasporto di prodotti petroliferi sono infatti le grandi navi cisterna. Non senza controindicazioni: sono ancora presenti gli effetti nefasti dei disastri ambientali causati da incidenti alle petroliere, oltre al danno ambientale arrecato costantemente dal traffico marittimo con lo sversamento di oli di diversa natura (McLaughlin, 2014). Una delle principali cause di inquinamento marino è rappresentata dallo scarico in mare di misture oleose, prodotte principalmente dalle operazioni di lavaggio delle stive contenenti prodotti petroliferi (*slop waters*), dal riversamento di acque di sentina, di olio motore o carburante. Si tratta di un problema di notevole interesse tecnico e scientifico, anche in relazione agli effetti tossici che tali sostanze possono avere sull'ambiente e sulla salute umana. L'intensa legiferazione promossa da organizzazioni come l'International Maritime Organization (IMO) ha portato all'elaborazione di norme sempre più rigide che disciplinano la navigazione e la sicurezza in mare, e in seguito all'applicazione di queste procedure operative si è ridotto notevolmente l'impatto negativo che il commercio marittimo ha sull'ambiente. La IMO, oltre a emanare norme per la costruzione di moderne navi cisterna dotate di sistemi di sicurezza all'avanguardia, ha sancito la convenzione MARPOL (MARitime POLLution) 73/78, nata da una rivisitazione della normativa precedente al 1973 e integrata dalla conferenza internazionale del 1978 dopo i gravi disastri ambientali causati dalle petroliere in quegli anni. Entrata in vigore nel 1983, subordina alle direttive della convenzione tutte le navi battenti bandiera dei paesi aderenti, a prescindere dal luogo in cui navigano. Tra i diversi obbiettivi la convenzione, con l'allegato 1 si propone di regolamentare e ridurre l'inquinamento marino da idrocarburi, gas di scarico e altre sostanze nocive.

La consuetudine, per le navi adibite al trasporto di prodotti petroliferi giunte al porto di destinazione e dopo aver conferito il carico, è di pulire con acqua di mare sparata ad alta pressione le cisterne stivate con petrolio. Questo sistema genera un composto di petrolio e acqua, contenente diversi contaminanti (Mancini et al. 2012) il quale si raccoglie sul fondo, per poi essere successivamente scaricato in mare (Campo et al. ,2017; European Environment Agency, 2004). Tale procedura, oltre a comportare un'ingente perdita di prodotto, ha il grave inconveniente di provocare una immissione di notevoli

[29] Relazione tecnica a cura del Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università degli Studi di Cagliari, in virtù dell'accordo di collaborazione stipulato con il CIREM (Centro Interuniversitario Ricerche Economiche e Mobilità) nell'ambito del progetto IMPATTI-No

quantità di olii in mare. La MARPOL aveva dapprima reso obbligatorio un sistema di carico e scarico chiamato *Load On Top* (LOT), stabilendo che i residui delle acque di lavaggio debbano essere pompati in apposite cisterne denominate *Slop Tanks*, all'interno delle quali la mistura oleosa si separa per minore densità del petrolio, recuperando quest'ultimo e pompando l'acqua residua in mare.
Successivamente è stata adottata una più efficace tipologia di lavaggio delle cisterne, ovvero il Crude Oil Washing (COW) che consiste, durante le operazioni di scarico, nel gettare sulle pareti petrolio riscaldato ad alta pressione: questa tecnica permette recuperare circa il 60/70% del prodotto evitando poi la formazione di ingenti misture oleose (Di Bella et al., 2015). Questo però avviene solo su navi petrolifere di recente progettazione; è tuttora esistente però una flotta antiquata priva di moderni sistemi di pulizia delle stive e inevitabilmente, anche per le navi moderne, persiste la produzione di acque di lavaggio delle cisterne contenenti oli in varia misura (EMSA, 2017)
La MARPOL ha istituito delle aree speciali che, sia per caratteristiche oceanografiche ed ecologiche ma anche per il traffico marittimo, necessitano di regole particolarmente restrittive; il mar Mediterraneo, inserito dalla MARPOL nell'allegato 1, è infatti uno dei mari più trafficati del mondo nel quale, come per altre zone (es. il mar Nero), è vietato scaricare in mare petrolio o qualsiasi miscela contenente idrocarburi. La pericolosità di queste acque e le difficoltà congenite a qualsiasi tipo di trattamento, sono legate al loro contenuto di sostanze chimiche di diversa natura. Il contenuto di olio è generalmente considerata la componente tossica più importante, ma molto problematica è anche la miscela di olio e tensioattivi derivati dalla pulizia, che impedisce all'acqua di separarsi in due fasi distinte (McLaughlin et al., 2014).
Questi reflui sono quindi composti fondamentalmente da acqua altamente salina, olii di diversa natura e differenti contaminanti più o meno recalcitranti. In ogni caso però l'acqua di lavaggio delle cisterne contiene idrocarburi totali di origine petrolifera (Total Petroleum Hydrocarbons,TPH) anche a valle di un trattamento fisico di separazione dell'emulsione, pari a circa 200/300 mgL^{-1}, mentre la convenzione MARPOL impone un limite allo scarico nelle aree speciali di TPH inferiori a 15 mgL^{-1}. Come già detto, la convenzione stabilisce inoltre che nelle aree speciali, le slop waters non possano essere scaricate in mare ma conferite in porto. Ci sono tuttavia evidenze che anche in queste zone, incluso il mar Mediterraneo, avviene lo scarico illegale di oli combustibili. (Tiselius et al. 2016; Belgiorno et al., 2018)
Lo sversamento in mare di questo rifiuto, sia esso volontario o accidentale, genera un problema ambientale in relazione alla qualità e quantità dei contaminanti in esso contenuto, siano essi olii, idrocarburi, surfattanti o metalli: i reflui oleosi prodotti dalle navi non sono infatti le uniche fonti di inquinamento ma si uniscono alle acque prodotte con l'estrazione di prodotti petroliferi, lo sversamento in mare di scarichi industriali o di acque trattate. Le acque di lavaggio, essendo una miscela formata da acqua di mare e residui petroliferi, contengono principalmente idrocarburi, ma

possono contenere anche tutti gli altri contaminanti presenti nel petrolio e nei suoi derivati. Il petrolio grezzo è una miscela estremamente complessa di decine di migliaia di idrocarburi e non-idrocarburi, composti che vanno da molecole piccole e volatili (es. metano) a macromolecole molto complesse, non volatili e in forma colloidale (es. asfalteni). Tutti i grezzi contengono idrocarburi (alifatici e aromatici) e non-idrocarburi. Gli idrocarburi alifatici (spesso denominati paraffine o saturi) rappresentano la maggiore percentuale in peso dei greggi convenzionali. Gli idrocarburi aromatici includono i monoaromatici (BTEX, benzene, toluene, etilbenzene e xileni) e gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA).

Il petrolio grezzo contiene metalli, sotto forma organica e inorganica, in concentrazioni totali molto variabili, a seconda dell'origine del petrolio. Le concentrazioni di nichel e vanadio nel petrolio grezzo ad esempio vanno da 2 a 200 mg/kg per il nichel e da 0.02 a 1180 mg/kg per il vanadio (Pereira et al., 2010). La quantità di metalli nel petrolio cresce in proporzione alla sua frazione residua, poiché i metalli vengono legati dalle frazioni molecolari più pesanti. La maggior parte dei metalli viene eliminata durante la separazione degli asfalteni. Peraltro metalli e specie organometalliche vengono anche incorporati durante la raffinazione del petrolio. Nei processi di raffinazione del petrolio, il vanadio è considerato un possibile marker del rilascio di metalli in traccia nell'ambiente. Le concentrazioni di metalli nelle slop waters sono state valutate anche per il loro contributo al carico di metalli nei sedimenti (Tiselius et al., 2017). Le concentrazioni previste di petrolio e metalli riversate da queste acque nell'ambiente marino sono state stimate da 4 a 8 ordini di grandezza inferiori alle concentrazioni tossiche riportate in letteratura. Tuttavia, i dati disponibili sulla tossicità sono basati sull'esposizione a breve termine e vi sono ad oggi informazioni limitate sugli effetti tossici legate a basse concentrazioni di contaminanti derivanti dallo scarico frequente delle acque di sentina e da altre attività operative di navigazione (Magnusson et al., 2018).

Un importante gruppo di sostanze chimiche potenzialmente presenti nelle slop waters sono i surfattanti. Molti surfattanti sono noti per essere tossici di per sé ma miscele di oli e surfattanti possono essere più tossiche di ciascuno dei singoli componenti, sia a causa degli effetti sinergici dell'attuale tossicità dei due componenti o come risultato di una maggiore dissoluzione del petrolio greggio da parte del disperdente rendendolo più biodisponibile per gli organismi esposti (es. Greer et al., 2012).

Verso la fine degli anni settanta si è iniziato a utilizzare dei composti da aggiungere alle benzine, degli eteri, per aumentare il numero di ottani e come antidetonanti, in sostituzione del piombo tetraetile e del benzene: tra questi composti di sintesi ossigenati il più rappresentativo è sicuramente il Metil-Ter-Butil-Etere (MTBE). MTBE è un etere alifatico con formula strutturale CH3OC (CH3) 3, prodotto dalla reazione di isobutilene con metanolo su un catalizzatore acido; è un liquido infiammabile, volatile,

chiaro, incolore a temperatura ambiente e ha un caratteristico odore terpenico. È chimicamente stabile e non polimerizza o non si decompone a temperatura ambiente. La minore tossicità rispetto al piombo ha determinato l'aumento della percentuale di MTBE nelle benzine rendendolo però un contaminante formidabile di acqua e suolo. L'alta solubilità di questa molecola in acqua in condizioni ambientali favorevoli (48 g/L), infatti, è la sua principale caratteristica, e la difficoltà che t la sua bonifica lo rende fortemente recalcitrante; l'intenso utilizzo ha determinato la vasta contaminazione di acque sotterranee e superficiali. Anche se attualmente in Europa non esiste uno standard di acqua potabile per MTBE, la massima concentrazione ammissibile per gli idrocarburi disciolti o emulsionati è 10 ng/L (CEE, 1989). L'Agenzia di Protezione Ambientale statunitense (EPA) ha classificato l'MBTE come "cancerogeno per l'uomo attraverso qualsiasi via di esposizione" (Brown et al. 2001; Deuchar et al. 2000).

La composizione particolarmente problematica delle slop waters con l'elevata salinità e le fasi fortemente emulsionate, ne rendono dunque difficile la caratterizzazione e il successivo trattamento. Anche dopo la separazione per gravità che avviene nelle *slop tanks* presenti sulla nave o in porto, la separazione delle fasi non è sufficiente e i contaminanti possono non trasferirsi completamente da una fase all'altra. Inoltre le metodiche analitiche normalmente previste per la loro analisi non forniscono informazioni sulla speciazione chimica o sulla biodisponibilità dei contaminanti.

Procedura per la caratterizzazione

La caratterizzazione è il primo ostacolo da affrontare in relazione alla natura problematica delle SLOP waters che mettono alla prova la riproducibilità e ripetibilità dei metodi analitici effettuati su campioni in cui la salinità è elevata e le fasi fortemente emulsionate. Anche dopo la separazione per gravità che avviene nelle *slop tanks* presenti sulla nave o in porto, la separazione delle fasi non è sufficiente e i contaminanti possono non trasferirsi completamente da una fase all'altra. L'acidificazione e la successiva estrazione della totalità del campione inoltre non garantiscono un quadro rappresentativo del livello di inquinamento, perché non è possibile avere informazioni sulla speciazione dei metalli e quindi la loro biodisponibilità. In questo report si espone l'utilizzo di una nuova tecnica con lo scopo di semplificare l'analisi dei metalli pesanti presenti nelle *slop waters*. I metalli pesanti possono essere presenti in concentrazioni non trascurabili nei prodotti petroliferi e dunque anche nelle acque di cisterna. Per alcuni metalli (Cd, Hg, Pb), a causa della loro tossicità e delle loro capacità di biomagnificazione lungo le catene trofiche (Hg) sono stati fissati dalla legislazione limiti di concentrazione molto bassi nelle acque marine. Il campionamento passivo (Passive Sampling, PS) permette di accumulare i contaminanti (sia inorganici che organici) presenti in forme labili e biodisponibili nelle soluzioni acquose su opportuni supporti, esposti nella soluzione per un tempo

definito (Vrana et al., 2005). È proprio la capacità di rilevare la natura biodisponibile delle sostanze presenti che rende questa tipologia di campionamento così importante. Rispetto alle tradizionali metodiche di analisi, i risultati possono essere utilizzati per una più corretta valutazione del rischio ambientale. L'estrema diluizione dei contaminanti in acqua di mare è il fattore critico che mette in risalto la funzionalità del PS: mentre il campionamento puntuale ha necessità di concentrare gli analiti in soluzione per raggiungere il limite di rilevabilità, i PS sono in grado di accumulare e concentrare in situ i contaminanti, mimando l'esposizione di un organismo; la successiva analisi dei contaminanti estratti consente la quantificazione della loro concentrazione (media ponderata nel tempo), eliminando i problemi legati alla complessità della matrice. Nell'ambito del prodotto T2.1.1 questo progetto si propone dunque di definire un protocollo di utilizzo dei campionatori passivi come metodica analitica alternativa per la misura dei metalli (e metalloidi) in traccia pesanti nelle acque di lavaggio delle cisterne delle navi.

Le specie metalliche sono presenti in soluzione acquosa (incluse le acque di lavaggio delle cisterne) in differenti forme chimiche, come ioni liberi, complessi inorganici, specie organometalliche o grandi complessi organici. Il destino finale dei metalli nei diversi compartimenti ambientali e l'impatto sugli organismi biologici dipendono principalmente dalla loro forma chimica. È noto che la tossicità dei metalli può essere correlata alla loro labilità e mobilità nell'ambiente marino, che determina la loro disponibilità per il biota. In questo senso, diversi studi hanno mostrato che l'assorbimento è legato solo all'attività degli ioni liberi del metallo o alle forme metalliche labili piuttosto che alla sua concentrazione totale.

I campionatori passivi per i metalli in traccia

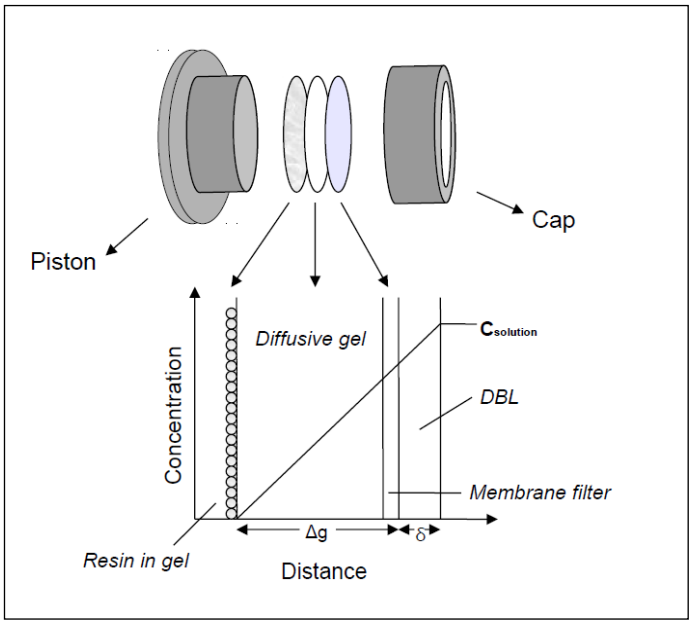


Figure 6 : Struttura schematica di un campionatore DGT (da Schintu et al, 2014).

I DGT (Diffusive Gradients in Thin Films) sono stati sviluppati da Davison e Zhang (1994) presso l'Università di Lancaster, UK. I DGT sono uno strumento di monitoraggio delle specie metalliche labile nelle acque naturali e sono stati utilizzati per misurare una vasta gamma di analiti inorganici in acque naturali e sedimenti. Informazioni dettagliate sui principi del funzionamento del DGT sono state pubblicate altrove (ad esempio Davison and Zhang, 2012).
Un campionatore DGT è un semplice dispositivo che accumula i soluti su un legante dopo il passaggio attraverso un gel diffusivo. La tecnica si basa sulla creazione di un gradiente di concentrazione costante dalla soluzione al legante (Zhang e Davison, 1995). I metalli in traccia sono solitamente misurati utilizzando uno strato di resina chelante Chelex 100. Secondo la prima legge di diffusione di Fick, la concentrazione nella soluzione (Cb) può essere calcolata dalla massa di metallo (M) accumulata nello strato di resina dopo un tempo di esposizione noto (t). Al termine dell'esposizione gli ioni chelati dalla resina sono eluiti con HNO_3 1M e determinati analiticamente.

Calcolo della concentrazione misurata col DGT.

1) La massa del metallo nella resina gel (M) può essere ottenuta usando l'equazione

$M = Ce\,(V_{HNO3} + V_{gel})/fe$ (1)

dove Ce è la concentrazione del metallo eluito nella soluzione 1M HNO3 (in ng/l), V_{HNO3} è il volume di HNO3 aggiunto alla resina gel, V_{gel} è il volume della resina gel (in genere 0.16 ml) e fe è il fattore di eluizione per ogni metallo, in genere 0.8.

2) La concentrazione del metallo misurato dal DGT (C_{DGT}) può essere calcolata usando l'equazione:

$C_{DGT} = MDg/(DtA)$ (2)

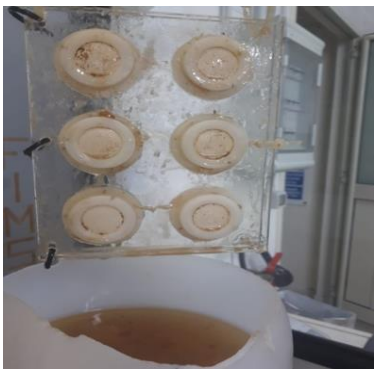
dove Dg è lo spessore del gel diffusivo (0.8mm) più lo spessore della membrana filtrante (in genere 0.14 mm), D è il coefficiente di diffusione del metallo nel gel), t è il tempo di esposizione e A è l'area di esposizione (A=3.14 cm2).
I DGT utilizzati sono stati forniti da DGT Research Ltd. (Lancaster, UK), e sono composti da un gel di diffusione in poliacrilammide in 0.8 mm di spessore, e una resina Chelex-100.
In questo report viene descritto un test sperimentale eseguito in laboratorio su un campione di acqua di lavaggio di cisterna prelevate da una nave cisterna a Sarroch (Cagliari) a gennaio 2020, le cui caratteristiche chimiche erano state precedentemente analizzate con i metodi ufficiali. Trattandosi di risultati preliminari, non verranno riportati in questa relazione. Peraltro sono ripresi, dopo il periodo di lockdown imposto dalla pandemia di COVID-19 in cui l'attività del laboratorio è stata sospesa, gli esperimenti su slop waters acque di diversa provenienza.

Campionamento

Quindici litri di campione, dopo il prelievo, sono stati trasportati in un fusto di polietilene ad alta densità e mantenuto a temperatura costante, senza alcun trattamento preliminare. In laboratorio è stata prelevata una aliquota di 5 litri da utilizzare per l'esperimento.

In due contenitori di HDPE (polietilene ad alta densità) da 10 litri sono stati posti il campione e una soluzione di riferimento, realizzata aggiungendo ad acqua ultra pura cloruro di sodio fino a raggiungere la conducibilità della slop water. I contenitori erano stati decontaminati con un bagno acido di HNO3 al 10 % per 24 ore e risciacquati con acqua ultra pura, cosi come la vetreria e i supporti in plexiglas utilizzati. Al riferimento sono state inoltre aggiunte concentrazioni note dei metalli da ricercare (Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Cu e Zn, ma l'elenco può essere più lungo in funzione delle resine utilizzate sui DGT).

I DGT (vedi figura) sono stati immersi nei due contenitori fissati in supporti in plexiglas in grado di ospitare 6 campionatori, tre generici per i metalli (resina Chelex) e tre specifici per il mercurio (3MFS gel). Per garantire il flusso del liquido il contenitore è stato reso solidale con un agitatore mantenuto a velocità costante. I supporti contenenti i DGT sono stati sospesi tramite asticelle e ad esse fissati in modo da rimanere totalmente immersi. Prima della deposizione e al prelievo sono stati rilevati i parametri di temperatura, pH e conducibilità. Per il calcolo della concentrazione dei metalli è stato registrato l'orario di immersione e di prelievo al minuto. La temperatura è stata registrata quotidianamente e in diversi momenti del giorno.



(Da sx verso dx e dall'alto verso il basso): Inserimento dei DGT nella soluzione di riferimento; Prelievo dei DGT dalla soluzione campione; Pulizia delle finestre di esposizione; I due contenitori contenenti rispettivamente la soluzione di riferimento e il campione.

In campo il periodo di deposizione dei DGT è normalmente di 5 giorni; in questo caso abbiamo tenuto deposti i campionatori per 6 giorni. Appena prelevati i supporti si è provveduto alla rimozione dei DGT e alla pulizia delle finestre di esposizione con acqua ultra pura; successivamente sono stati aperti, separata la membrana contenente la resina e inserita in una vial di plastica per la digestione in 2 ml di soluzione di acido nitrico 1M (Ultrapur 60% Merck) tenuta al buio per 24h. Le analisi sono state quindi eseguite in spettrofotometria di assorbimento atomico (fornetto di grafite). Gli esperimenti in corso cercano di ottimizzare i rapporti tra volume del campione, agitazione e tempi di esposizione.

BIBLIOGRAFIA

Achten, C., Kolb, A., Püttmann, W. (2001). Sensitive method for determination of methyl tert-butyl ether (MTBE) in water by use of headspace-SPME/GC-MS (2001) Analytical and Bioanalytical Chemistry, 371 (4), pp. 519-525.

Belgiorno, V.; Naddeo, V.; Zarra, T.; Cesaro, A. (2018), Trattamenti biologici avanzati Edizioni Aster – Collana editoriale in Ingegneria Ambientale. ISBN: 978-0-244-41961-5

Brown, J.S., Bay, S.M., Greenstein, D.J., Ray, W.R. Concentrations of methyl-tert-butyl ether (MTBE) in inputs and receiving waters of Southern California (2001) Marine Pollution Bulletin, 42 (10), pp. 957-966.

Campo, R., Giustra, M.G., De Marchis, M., Freni, G., di Bella, G. (2017). Characterization and treatment proposals of shipboard slop wastewater contaminated by hydrocarbons) Water (Switzerland), 9 (8), art. no. 581.

Campo, R., Giustra, M.G., Marchis, M. De, Bella, G. Di, 2017. Characterization and Treatment Proposals of Shipboard Slop Wastewater Contaminated by Hydrocarbons. Water 9, 581

Di Bella, G.; Di Prima, N.; Di Trapani, D.; Freni, G.; Giustra, M.G.; Torregrossa, M.; Viviani, G. (2015). Performance of membrane bioreactor (MBR) systems for the treatment of shipboard slops: Assessment of hydrocarbon biodegradation and biomass activity under salinity variation. J. Hazard. Mater. 2015, 300, 765–778.

Deuchar J. and Hardy G. (2000). Analysis of Methyl Tertiary-Butyl Ether (MTBE) and other petroleum oxygenates in water. National Groundwater and Contaminated Land Centre and National Laboratory Service, September 2000

Di Bella, G., Di Prima, N., Di Trapani, D., Freni, G., Giustra, M.G., Torregrossa, M., Viviani, G., 2015. Performance of membrane bioreactor (MBR) systems for the treatment of shipboard slops: Assessment of hydrocarbon biodegradation and biomass activity under salinity variation. J. Hazard. Mater. 300, 765–778

EMSA (2017). The Management of Ship-Generated Waste On-board Ships - EMSA-OP-02-2016
European Environment Agency (2004). (WHS12) Fact sheets. Illegal discharges of oil at sea.
European Environment Agency (2004). (WHS12) Indicator fact sheet. Illegal discharges of oil at sea.
Greer, C.D., Hodson, P.V., Li, Z., King, T., Lee, K. (2012). Toxicity of crude oil chemically dispersed in a wave tank to embryos of Atlantic herring (Clupea hareng). Environmental Toxicology and Chemistry, 31 (6), pp. 1324-1333.
Mancini G., Cappello S., Yakimov M., Polizzi A., Torregrossa M., 2012, Biological Approaches to the Treatment of Saline Oily Waste(waters) Originated from Marine Transportation, Chemical Engineering Transactions, 27, 37-42.
International Maritime Organization. MARPOL: Articles, Protocols, Annexes, Unified Interpretations of the International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, 1973, as Modified by the Protocol of 1978 Relating Thereto; International Association of Classification Societies (IACS): London, UK, 2006.
Magnusson, K., Jalkanen, J.-P., Johansson, L., Smailys, V., Telemo, P., Winnes, H. Risk assessment of bilge water discharges in two Baltic shipping lanes (2018) Marine Pollution Bulletin, 126, pp. 575-584.
McLaughlin, C., Falatko, D., Danesi, R., Albert, R. (2014). Characterizing shipboard bilgewater effluent before and after treatment. Environmental Science and Pollution Research, 21 (8), pp. 5637-5652.
Pereira, JSF, Moraes, DP, Antes, FG et al., (2010). Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. Microchemical Journal , 96, 4-11.
Tiselius P, Magnusson K (2017) Toxicity of treated bilge water: The need for revised regulatory control. Mar Pollut Bull 114:860–866.

Davison, W., Zhang, H. (1994). In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin film gels. Nature 367, 546–548.
Davison, W., Zhang, H. (2012). Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) back to basics. Environmental Chemistry, 9 (1), pp. 1-13.
Marras, B., Montero, N., Marrucci, A., Bettoschi, A., Atzori, M., Schintu, M (2020). Operational DGT threshold values for metals in seawater from protected coastal areas in Sardinia (Western Mediterranean). Marine Pollution Bulletin, 150, art. no. 110692,
Schintu, M., Marrucci, A., Marras, B. (2014). Passive sampling technologies for the monitoring of organic and inorganic contaminants in seawater. Current Environmental Issues and Challenges, pp. 217-237.
Vrana, B., Mills, G.A., Allan, I.J., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., Greenwood, R

(2005). Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. Trend. Anal. Chem. 24(10), 845–868 (2005)

Zhang, H., Davison, W. (1995). Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solutions. Analytical Chemistry 67, 3391–3400.