



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

Area per le Emergenze Ambientali in Mare

Sversamento materiale paraffinico nel Tirreno settentrionale Giugno 2017. Relazione Finale



Materiale spiaggiato in località Marina di Castagneto Carducci (foto L. Alcaro, ISPRA)

			<i>Luigi Alcaro</i>	<i>Ezio Amato</i>	<i>Diana Aponte</i>
	9-8-2017		<i>Luigi Alcaro</i>	<i>E. Amato</i>	Firma digitale ex DPR n.445/2000 e del D.lgs. 82/2005 e s.m.s.
Rev.	DATA	DESCRIZIONE EMISSIONE	REDATTO	VERIFICATO VISTO	APPROVATO
Posizione archivio:			Nome del file: SversamentomaterialeparaffinicoTirrenosettentrionale_giugno2017 Relazionefinale		



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

SVERSAMENTO MATERIALE PARAFFINICO NEL TIRRENO SETTENTRIONALE
GIUGNO 2017. RELAZIONE FINALE

Area per le Emergenze Ambientali in Mare

SOMMARIO:

1. Premessa.....	3
2. Attività svolte.....	3
2.1. Rinvenimenti in mare e sulla costa	3
2.2. Caratteristiche del prodotto sversato	5
2.2.1. OSSERVAZIONI DIRETTE	5
2.2.2. ANALISI DI LABORATORIO	7
3. Conclusioni.....	9
4. Allegati.....	10
Allegato 1: “Caratterizzazione di materiale raccolto a seguito di sversamento nel Mare Tirreno Settentrionale”. Relazione per ISPRA INNOVHUB – Stazione Sperimentale per le industrie degli oli e dei grassi	



1. Premessa

In data 20 giugno 2017 il Ministero dell’Ambiente, Direzione Generale per la Protezione della Natura e del Mare, con comunicazione pervenuta per posta elettronica (protocollo 30569 del 21 giugno 2017) ha richiesto all’Area emergenze ambientali in mare dell’ISPRA di effettuare un sopralluogo nell’area del Tirreno settentrionale (Toscana) interessata dallo sversamento di materiale paraffinico allo scopo di eseguire “... *una valutazione del fenomeno inquinante che sta interessando il tratto di mare in questione di origine ignota e che necessita di approfondimenti*”. Nel seguito si riferisce circa gli esiti di tale sopralluogo e le relative osservazioni.

2. Attività svolte

Ricevuta la richiesta di intervento, il 21 giugno Luigi Alcaro e Pierpaolo Giordano, dell’Area emergenze ambientali in mare dell’ISPRA, si sono recati in Toscana per verificare l’evolversi del fenomeno e contattare gli enti che a diverso titolo sono stati coinvolti nelle attività di intervento e verifica. In particolare, si sono svolte interlocuzioni con il personale della Capitaneria di porto del Circondario Marittimo di Piombino e della Direzione Marittima di Livorno, dell’ARPA Toscana, dell’ARPA Liguria, del mezzo Castalia B/D “Marzocco” e con il Chimico del Porto di Livorno (Dott. Rodolfo Simoni).

Su indicazione del personale della Guardia Costiera sono stati ispezionati i litorali in località Lo Stellino (Piombino, a nord di Baratti), Donoratico, Marina di Castagneto Carducci e Viareggio (località Torre del Lago).

2.1. Rinvenimenti in mare e sulla costa

Sulla scorta dell’appunto per il DG della Divisione III del MATTM, pervenutoci in allegato alla citata e-mail con cui è stata mobilitata l’Area, osservazioni dirette, colloqui con il personale coinvolto e grazie ai rapporti giornalieri forniti dalla Direzione Marittima di Livorno, nel seguito si ricostruisce la cronologia degli spiaggiamenti e degli avvistamenti in mare del materiale paraffinico a noi noti.



Data	Località	Note
15 giugno	Finale Ligure (SV)	Spiaggiamento di materiale paraffinico di colore bianco ¹
16 giugno	Comune di Massa	Spiaggiamento di materiale paraffinico
17-18 giugno	Tratto di mare antistante Marciana Marina e Procchio (isola d'Elba)	Presenza di materiale paraffinico sparso, raccolti 250 kg con mezzo Castalia B/D "Marzocco"
19 giugno	Golfo di Baratti (Piombino)	Materiale paraffinico rinvenuto sia in mare che spiaggiato
18-19-20 giugno	Località Rimigliano, San Vincenzo, Donoratico, Marina di Castagneto Carducci (Piombino)	Avvistamento di materiale in mare, poi spiaggiato
20 giugno	Tratto di mare antistante Comune di Massa e di Montignoso	Presenza sporadica di materiale a circa un miglio nautico dalla costa
20 giugno	Località Torre del Lago (Viareggio)	Materiale paraffinico rinvenuto sulla spiaggia
21 giugno	Tratto di mare intorno l'isola Cerboli (tra isola d'Elba e Piombino)	Materiale paraffinico sparso avvistato con aereo Guardia Costiera. Raccolti 105 kg con mezzo Castalia B/D "Marzocco"
21 giugno	Litorale "Lo Stellino" (Piombino)	Materiale paraffinico spiaggiato

Tabella 1: cronologia rinvenimenti materiale paraffinico

In **figura 1** si rappresenta la cronologia delle diverse segnalazioni pervenute circa la presenza del materiale in mare e lungo la costa.

¹ Comunicazione personale del Direttore Scientifico di ARPA Liguria, Dott. Stefano Maggiolo

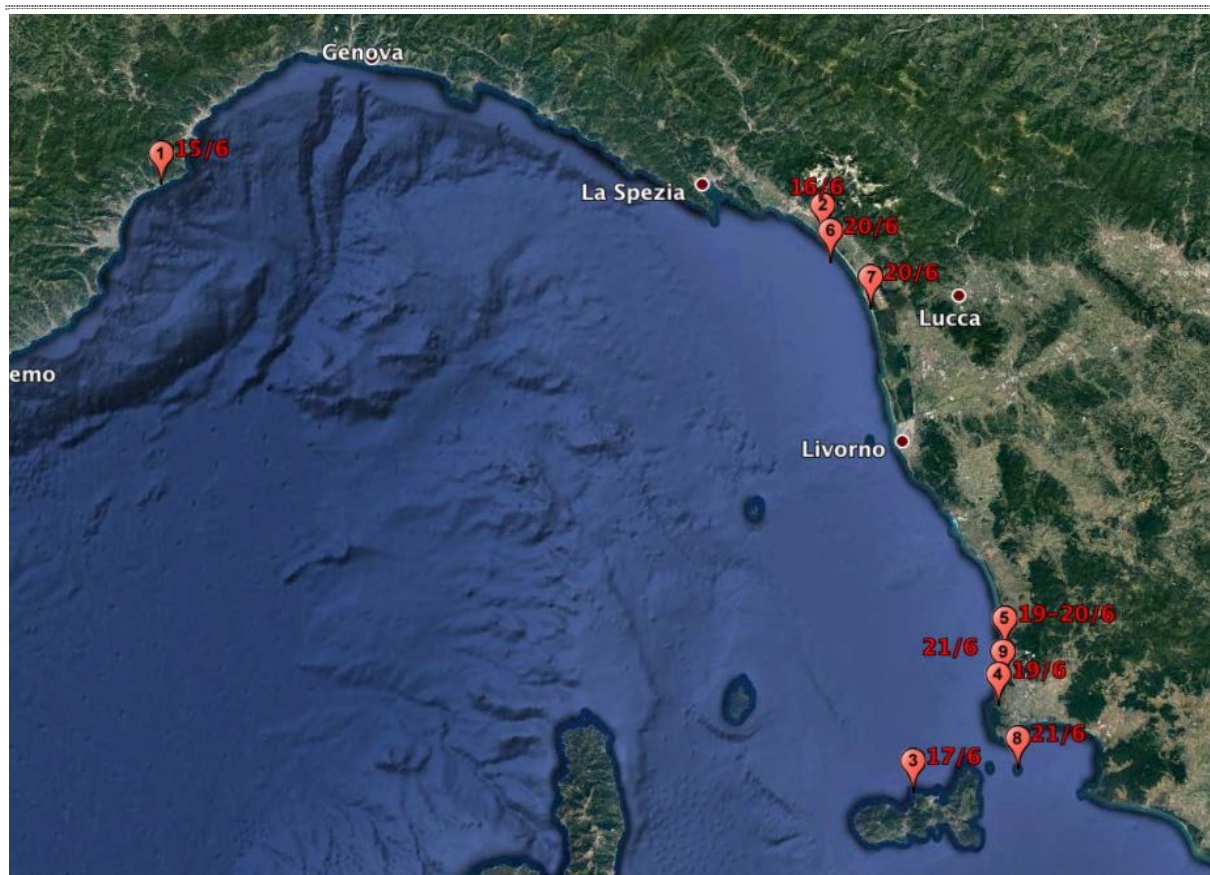


Figura 1: rinvenimenti del materiale in mare e sulla costa in ordine cronologico

2.2. Caratteristiche del prodotto sversato

2.2.1. Osservazioni dirette

Il materiale direttamente osservato si presenta in forma di grumi di circa 10 cm, sino a dimensioni millimetriche. In acqua il prodotto tende ad affiorare restando quasi completamente sommerso; per tale ragione, l'osservazione diretta in mare, da natanti o mezzi aerei, appare difficoltosa anche per il moto ondoso che tende a sommergere temporaneamente il prodotto. Si è potuto osservare che gli spiaggiamenti sono avvenuti principalmente nelle ore centrali della giornata, quando il prodotto è sospinto sul litorale dalle correnti che si creano con l'attivarsi delle locali brezze di mare.



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

SVERSAMENTO MATERIALE PARAFFINICO NEL TIRRENO SETTENTRIONALE
GIUGNO 2017. RELAZIONE FINALE

Area per le Emergenze Ambientali in Mare



Foto 1-4 materiale spiaggiato lungo il litorale "Lo stellino" (Piombino) di dimensioni centimetriche



Foto 5-6 materiale spiaggiato lungo il litorale di Donoratico di dimensioni millimetriche

La consistenza al tatto del materiale è di tipo ceroso e tende a rimanere solido anche sottoposto alle alte temperature atmosferiche di quei giorni. Riscaldata con fiamma viva, fonde senza emettere fumi scuri.

Colloqui intercorsi con il Direttore scientifico dell'ARPA Liguria, Dott. Stefano Maggiolo, hanno permesso di confermare un analogo spiaggiamento di materiale paraffinico avvenuto



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

SVERSAMENTO MATERIALE PARAFFINICO NEL TIRRENO SETTENTRIONALE
GIUGNO 2017. RELAZIONE FINALE

Area per le Emergenze Ambientali in Mare

lungo il litorale di Finale Ligure (SV) il 15 giugno. Le immagini ricevute sembrano confermare che la natura del prodotto è analoga a quella vista in Toscana, tuttavia quella vista nel Ponente ligure si presenta con una colorazione biancastra (vedi foto 7 e 8).



Foto 7-8 materiale spiaggiato lungo il litorale di Finale Ligure (SV) ²

2.2.2. Analisi di laboratorio

L'ARPA Toscana, nell'immediatezza dell'evento, ha eseguito analisi di laboratorio su campioni raccolti lungo le spiagge interessate dallo sversamento³. I risultati delle analisi dell'ARPA Toscana indicano che:

- il prodotto è una cera paraffinica o polietilenica;
- non presenta sostanze volatili;
- gli idrocarburi rilevati sono prevalentemente a catena lineare con un numero di atomi di carbonio compreso tra 20 e oltre 40 (C₂₀ – C₄₄);

² Comunicazione personale del Direttore Scientifico di ARPA Liguria, Dott. Stefano Maggiolo

³ <http://www.arpat.toscana.it/notizie/comunicati-stampa/2017/i-risultati-delle-analisi-sui-materiali-spiaggiati>



-
- assenza di esteri metilici di acidi grassi;
 - il prodotto è insolubile in solventi polari e quindi in acqua;
 - il punto di fusione è compreso tra 70 e 78°C

Allo scopo di identificare le caratteristiche merceologiche, l'origine e la natura del prodotto, un campione del materiale, prelevato in mare dal mezzo Castalia B/D "Marzocco" nelle acque circostanti l'isola Cerboli, è stato da noi inviato ai laboratori INNOVHUB – Stazione Sperimentale per le industrie degli oli e dei grassi⁴, qualificati nella caratterizzazione di oli minerali e vegetali. La Dott.ssa Liliana Folegatti, Responsabile del "Laboratorio sostanze grasse e derivati" di detti laboratori e il suo collega Dott. Paolo Bondioli, hanno quindi risposto ai due quesiti posti dai tecnici del CN-CRE:

- se quanto rinvenuto sulla costa derivasse da un olio di origine vegetale o minerale;
- quale/i prodotto/i commerciale/i possa/no aver originato detti residui.

Si allega alla presente la relazione elaborata dai citati tecnici di INNOVHUB, "Caratterizzazione di materiale raccolto a seguito di sversamento nel Mare Tirreno Settentrionale" che descrive nel dettaglio le procedure adottate e gli esiti delle analisi riassunte nel seguito.

Il campione è stato sottoposto a diverse prove di laboratorio, ovvero:

- analisi TLC (Thin Layer Chromatography) che già evidenzia come il campione abbia caratteristiche del tutto paragonabili a un olio di origine minerale;
- analisi nell'infrarosso con trasformata di Fourier (FT-IR) che mostra uno spettro con picchi di assorbimento caratteristici di prodotti di natura idrocarburica, con assenza di segnali ascrivibili a sostanze grasse naturali;
- analisi gascromatografica con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID), per una caratterizzazione più specifica della miscela di idrocarburi costituenti il campione, che appare costituito da n paraffine a numero di carbonio compreso tra C23 e C70 e dalle corrispondenti isoparaffine. La presenza di tutti i termini (anche dispari) compresi nell'intervallo dei numeri di atomi di carbonio indicati, sta a significare che il

⁴ www.innovhub-ssi.it



campione in esame è di derivazione petrolifera e non preparato per sintesi chimica a partire da molecole di peso molecolare inferiore (es. etilene per polietilene).

Nel loro complesso, gli esiti di dette analisi permettono quindi di affermare con ragionevole certezza che:

- a) il campione esaminato è costituito da una cera paraffinica di origine minerale;
- b) non è stata rilevata presenza di materiale appartenente alla categoria degli oli animali o vegetali naturali.

3. Conclusioni

Le osservazioni eseguite e le indagini di laboratorio condotte permettono di affermare che il prodotto che si è sversato nelle acque del Tirreno settentrionale (soprattutto Toscana) a partire dal 15 giugno 2017, è una cera paraffinica di origine minerale.

La cera paraffinica è inclusa nell'allegato A (sostanze nocive per l'ambiente marino) della Legge italiana n.979/82 "Disposizioni per la difesa del mare". Inoltre, La normativa MARPOL 73/78 (Annesso II) inserisce le "paraffin wax" nella categoria Y (pericolo medio per l'ambiente marino⁵).

Molto probabilmente, in considerazione delle quantità osservate e della distribuzione degli spiaggiamenti, il prodotto è stato rilasciato come conseguenza di un lavaggio di residui di cisterne avvenuto durante la navigazione, dopo le operazioni di scarico del prodotto in un porto, presumibilmente del Mediterraneo occidentale. Tale operazione, secondo le disposizioni sopra menzionate, è proibita.

Al fine di stabilire con ragionevole certezza quale sia la circostanza che ha portato all'evento in questione, si ritiene che si possa effettuare una ricerca del potenziale inquinatore interrogando il Sistema di Identificazione Automatica in dotazione al Comando Generale delle Capitanerie di porto (A.I.S. *Automatic Identification System*) e selezionando nella ricerca le seguenti caratteristiche:

- area geografica presunta (Tirreno settentrionale)

⁵ *Noxious liquid substances which, if discharged into the sea from tank cleaning or deballasting operations, are deemed to present a hazard to either marine resources or human health or cause harm to amenities or other legitimate users of the sea and therefore justify a limitation on the quality and quantity of the discharge into the marine environment*



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

SVERSAMENTO MATERIALE PARAFFINICO NEL TIRRENO SETTENTRIONALE
GIUGNO 2017. RELAZIONE FINALE

Area per le Emergenze Ambientali in Mare

- documento di carico (cere paraffine)
- tipologia nave (cisterne Annex II MARPOL)
- intervallo temporale (dalla prima settimana di giugno sino al 20 giugno).

4. Allegati

Allegato 1: “Caratterizzazione di materiale raccolto a seguito di sversamento nel Mare Tirreno Settentrionale”. Relazione per ISPRA INNOVHUB – Stazione Sperimentale per le industrie degli oli e dei grassi,



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

SVERSAMENTO MATERIALE PARAFFINICO NEL TIRRENO SETTENTRIONALE
GIUGNO 2017. RELAZIONE FINALE

Area per le Emergenze Ambientali in Mare

**Allegato 1: “Caratterizzazione di materiale raccolto a
seguito di sversamento nel Mare Tirreno
Settentrionale”. Relazione per ISPRA
INNOVHUB – Stazione Sperimentale per
le industrie degli oli e dei grassi**



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

SSOG

STAZIONE SPERIMENTALE
PER LE INDUSTRIE DEGLI OLI E DEI GRASSI

Innovazione e ricerca

Caratterizzazione di materiale raccolto a seguito di sversamento nel Mare Tirreno Settentrionale

Relazione sperimentale per:

ISPRA – Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale
Via Vitaliano Brancati, 48
00144 ROMA RM

Preparata da:

Liliana Folegatti
Responsabile Laboratorio Sostanze Grasse e
Derivati

Paolo Bondioli
Responsabile Progetti di Ricerca e Rapporti
con le Aziende

INNOVHUB – Area SSOG
Via Giuseppe Colombo, 79
20133 Milano

Milano, 12 Luglio 2017

CAMERA DI COMMERCIO
INDUSTRIA, ARTIGIANATO
E AGRICOLTURA MILANO

*Dal 1786 l'istituzione
di servizio del sistema
produttivo*

SEDE OPERATIVA

Via Giuseppe Colombo, 79
20133 Milano
Tel +39 02 7064971
Fax +39 02 2363953

info:ssog@mi.camcom.it
www.innovhub-ssog.it
PIVA 05121060965
C.F. 97425580152

K

FB



Premessa

E' pervenuto a questo laboratorio, mediante Corriere BRP SpA (BRT cod 17103 00013 78827 5611) un plico contenente la lettera di richiesta di ISPRA del 27 Giugno 2017, prot. 586462 a firma Dott. Ezio Amato e due provette di plastica trasparente munite di tappo a vite e prive di sigilli, entrambe classificate dal mittente come "Prodotto recuperato a mare 20/06/2017 Zona Cerboli".

Il materiale si presenta in forma di grumi di colore giallo paglierino, con presenza di acqua.

Il quesito proposto, al quale si chiedeva di dare risposta era:

- *Se quanto rinvenibile sulla costa derivi da un olio di origine vegetale o minerale;*
- *Quale/i prodotto/i commerciale/i possa/no avere originato detti residui.*

Preparazione del campione

Il campione così come ricevuto si presenta bagnato con acqua (presumibilmente di mare). Si rendeva quindi necessario isolare la frazione organica mediante solubilizzazione del campione in cloroformio e successiva filtrazione su letto di Na_2SO_4 anidro, con il duplice scopo di rimuovere i sali insolubili e l'acqua presente.

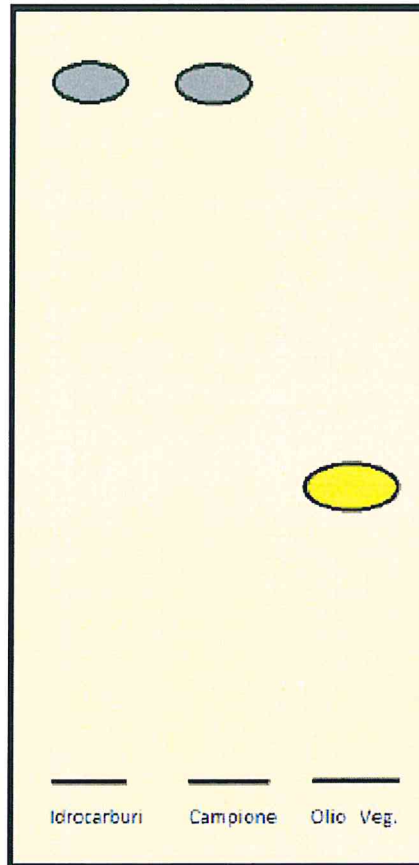
Sul campione così preparato, che assumeva consistenza cerosa a seguito della rimozione del solvente utilizzato, sono state realizzate in parallelo tre diverse prove per la caratterizzazione del materiale.

Prova 1 – Analisi TLC (Thin Layer Chromatography)

Il campione, sciolto in cloroformio alla concentrazione di circa 100 mg/ml è stato depositato ad 1 cm dalla base di una lastra TLC al Gel di Silice 20 x 10 cm. Insieme al campione, sulla stessa lastra in diversa posizione, si depositavano un campione di olio vegetale (trigliceride di acidi grassi) ed uno di olio minerale. La lastra era quindi sviluppata in camera cromatografica utilizzando la miscela Esano-Etere Etilico in proporzione 90:10. Al termine dello sviluppo e dopo l'evaporazione del solvente che bagnava la lastra, la stessa è stata spruzzata con reattivo fluorescente 2,7 diclorofluoresceina in soluzione alcolica. L'esame della piastra, realizzato sotto luce UV alla lunghezza d'onda di 254 nm consentiva la rilevazione di una sola macchia per il campione in esame. La piastra dopo rivelazione aveva l'aspetto di quella riportata in figura 1.



Figura 1 – Analisi TLC



Come si può osservare la macchia relativa al campione in esame evidenzia un valore di R_f compatibile con quello del riferimento di materiale idrocarburo e non con quello di natura trigliceridica (olio vegetale).

Prova 2 - Analisi nell'infrarosso con trasformata di Fourier (FT-IR)

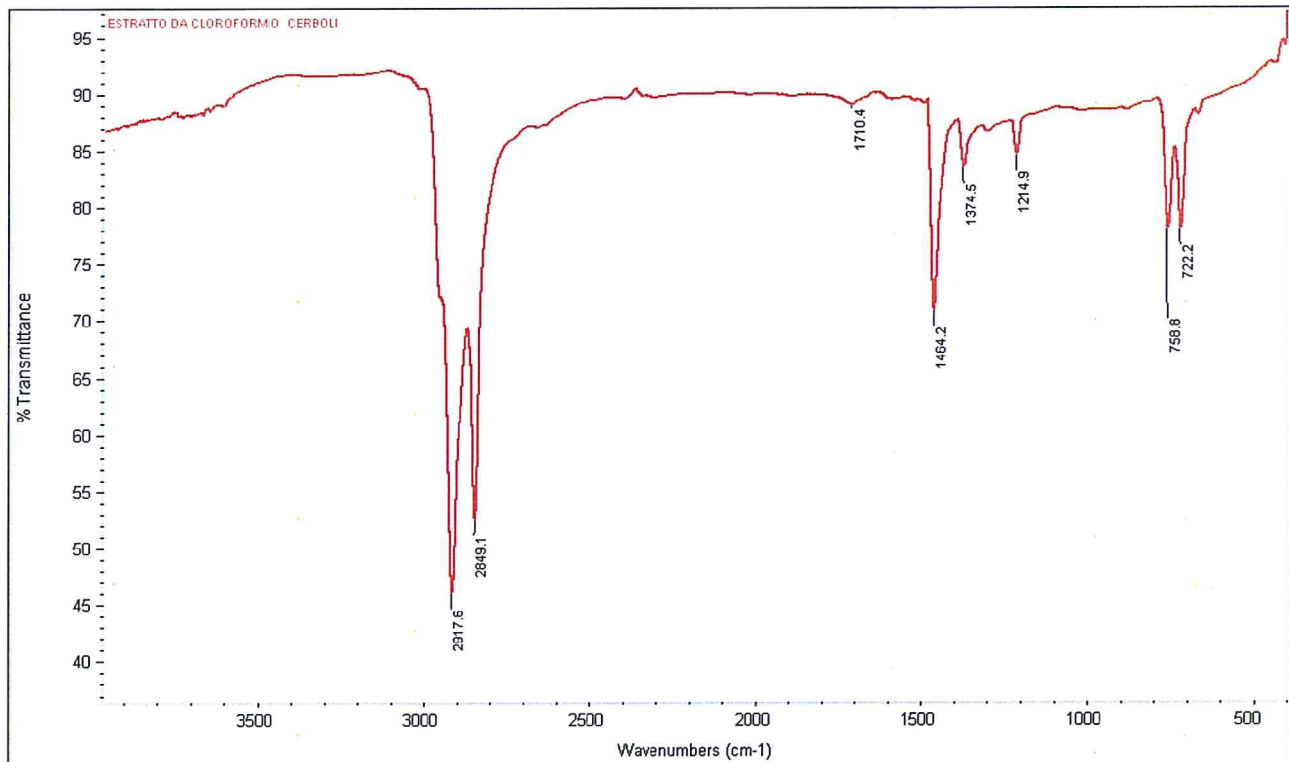
Lo stesso campione utilizzato per la prova 1 è stato quindi sottoposto ad analisi FT-IR, utilizzando uno spettrofotometro FT-IR Nexus- Thermo equipaggiato con ATR universale.

Lo spettro è stato acquisito in trasmissione (64 scan) depositando il campione in forma di film su pastiglia di potassio bromuro, previa acquisizione di uno spettro background dello stesso supporto.



Dall'analisi strumentale realizzata era possibile ottenere lo spettro FT-IR riportato in figura 2.

Figura 2 – Spettro FT-IR del campione in esame



Lo spettro ottenuto presenta gli assorbimenti caratteristici dei prodotti da natura idrocarburica, mentre sono assenti segnali ascrivibili alla presenza di sostanze grasse naturali. In particolare caratteristici sono gli assorbimenti riscontrati a 2917,6 e 2849,1 cm⁻¹ che indicano presenza di gruppi CH₂ e CH rispettivamente, quello a 758,8 cm⁻¹ relativo alla presenza di ramificazioni di catena ed infine quello a 722,2 cm⁻¹ indice della presenza di catene ad elevato numero di atomi di carbonio. Gli altri segnali non commentati rappresentano assorbimenti secondari dei segnali principali. Si noti infine la pratica assenza di segnale nell'intorno dei 1700 cm⁻¹, caratteristica dei gruppi estere degli oli naturali. Il piccolo segnale qui evidenziato a 1710,4 non giustifica la presenza di quantità significative di questi prodotti.



Prova 3 – Analisi gascromatografica con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID)

L'ultima prova realizzata aveva il significato di tentare una identificazione del tipo di materiale idrocarburico che costituiva il campione in esame. In questo caso si è utilizzato uno strumento GC Shimadzu GC2010 Plus equipaggiato per la caratterizzazione delle frazioni petrolifere.

Colonna capillare: Phenomenex Zebron ZB-1HT INFERNO, lunghezza 15 m, DI 0.32 mm, spessore di fase 0.10 mm, Gas di trasporto: elio,

Iniettore: PTV - Programma di temperatura dell'iniettore: Temperatura iniziale: 60 °C ; Rampa: 20.0 °C/sec.; Temperatura finale: 410 °C

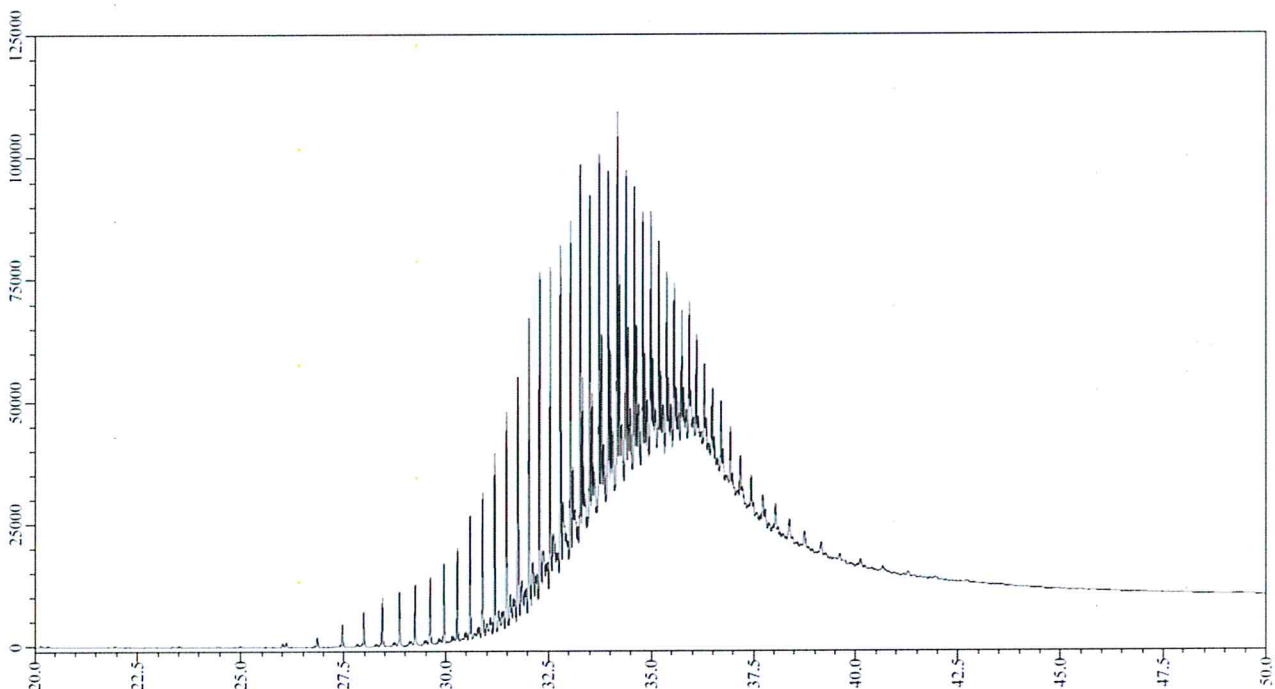
Temperatura del forno: 60°C (5 min) → 180 °C (6 °C/min) → 400 °C (20 °C/min) isoterma finale mantenuta per 14 minuti.

Temperatura detector: FID a 410°C

Il tracciato GC-FID realizzato nelle condizioni sperimentali descritte, iniettando il campione disciolto in cicloesano.

In figura 3 il tracciato ottenuto

Figura 3 – Tracciato GC-FID



R

RB



Secondo le identificazioni realizzate il campione appare essere costituito da n paraffine a numero di carbonio compreso tra C_{23} e C_{70} e dalle corrispondenti iso paraffine. La presenza di tutti i termini (anche dispari) compresi nell'intervallo dei numeri di carbonio indicati sta a significare l'origine "naturale" e non sintetica del campione. A maggiore chiarimento di questa affermazione per origine naturale si intende che il campione in esame è di derivazione petrolifera e non preparato per sintesi chimica a partire da molecole di peso molecolare inferiore (es. etilene per polietilene).

Conclusioni

Sulla base delle prove condotte e dei risultati ottenuti è possibile affermare che:

- Il campione in esame è costituito da una cera paraffinica di origine petrolifera;
- Non è stata rilevata presenza di materiale appartenente alla categoria degli oli animali o vegetali naturali.

Milano, 12 Luglio 2017

Dott.ssa Liliana Folegatti

Dott. Paolo Bondioli