

## Report di Progetto

### **Dinamica dei processi di evasione, trasporto e deposizione del mercurio nell'area industrializzata della Rada di Augusta e definizione delle mappe di rischio sanitario per le popolazioni residenti**

*Mario Sprovieri, Emanuela Bagnato, Giuseppe Baffo, Marco Barra, Marcello Bitetto, Angelo Bonanno, Maria Bonsignore, Francesca Bulfamante, Gaspare Buffa, Carmelo Buscaino, Vincenzo Di Stefano, Sergio Calabrese, Francesca Falco, Luigi Giaramita, Elvira Oliveri, Franco Parello, Carlo Patti, Daniela Salvagio Manta, Anna Traina, Giorgio Tranchida, Maria Uccello e Salvatore Mazzola.*



.....

*La vita non è uno scherzo.  
Prendila sul serio  
ma sul serio a tal punto  
che messo contro un muro, ad esempio le mani legate,  
o dentro un laboratorio  
col camice bianco e grandi occhiali,  
tu muoia affinché vivano gli uomini  
gli uomini di cui non conoscerai la faccia,  
e morrai sapendo  
che nulla è più bello, più vero della vita*

.....

**Nazim Hikmet**  
(Alla vita, 1948)

## Sommario

<b>PARTE I</b> .....	4
<i>Storia del fenomeno industriale del petrolchimico siracusano</i> .....	4
<b>1. INTRODUZIONE</b> .....	4
1.1 Il Golfo di Augusta ed il processo di industrializzazione .....	5
1.2 Le ricadute dell'industrializzazione sull'ambiente e sulla salute umana.....	6
<b>2 LA RADA DI AUGUSTA ALL'INTERNO DEL SIN "SITO DI PRIOLO"</b> .....	11
<b>PARTE II</b> .....	14
<i>Il progetto di ricerca</i> .....	14
1.2 Generalità sul mercurio.....	15
1.3 Bioaccumulo e tossicità del mercurio .....	16
<b>2.CAMPIONAMENTI</b> .....	19
2.1 Campionamento biologico .....	19
2.2 Campionamento acque .....	19
2.3 Campionamento sedimenti.....	20
2.4 Campionamento atmosferico via terra .....	21
2.5 Campionamento atmosferico via mare .....	24
2.6 Campionamento piogge .....	27
2.7 Campionamento di vegetazione e suolo.....	27
2.8 Campionamento acque all'interfaccia acqua-sedimento.....	28
2.9 Campionamento all'interfaccia acqua-atmosfera.....	30
<b>3. METODI ANALITICI</b> .....	31
3.1 Campioni biologici.....	31
3.2 Sedimenti .....	32
3.2.4. Procedura di estrazione sequenziale (SEP).....	34
<b>4 DISCUSSIONE DEI RISULTATI</b> .....	36
4.1 Il mercurio nei pesci.....	36
4.4 Il mercurio nella colonna d'acqua.....	41
4.5 Il mercurio in atmosfera .....	42
4.6 Il mercurio nelle piogge .....	43
4.7 Il mercurio nella vegetazione .....	43
4.8 . Evasione del mercurio dai sedimenti della Rada di Augusta.....	44
<b>5. CONCLUSIONI</b> .....	46
<b>6. RINGRAZIAMENTI</b> .....	47

# PARTE I

## *Storia del fenomeno industriale del petrolchimico siracusano*

### **1. INTRODUZIONE**

Il progetto “Dinamica dei processi di evasione, trasporto e deposizione del mercurio nell’area industrializzata della Rada di Augusta e definizione delle mappe di rischio sanitario per le popolazioni residenti” riguarda il vasto complesso industriale del Polo Petrolchimico Siracusano, definito anche “triangolo industriale siracusano”, che caratterizza, dagli anni ‘50 del trascorso secolo, quella parte dell’area iblea costituita dal triangolo di territorio compreso tra i Comuni di Melilli, Augusta e Priolo Gargallo ed una linea di costa di circa 15 km dell’ampio golfo di Augusta. A partire dagli anni ‘50, nell’arco di un ventennio, questa parte della Sicilia fu interessata dal fenomeno industriale che produsse il più grosso complesso petrolchimico europeo, grazie alle favorevoli condizioni del luogo e agli ingenti finanziamenti nazionali e regionali destinati allo sviluppo del Mezzogiorno.

L’imponente presenza di questo complesso industriale produsse una “conversione del territorio” da agricolo a polo industriale. Questo processo di trasformazione territoriale è stato collegato a scelte politiche e di governo sbagliate, connesse ai soli interessi economici piuttosto che ad approcci sensibili ai possibili effetti e alle ripercussioni che avrebbero potuto avere sulla salute umana della popolazione locale e sull’ambiente, secondo una politica sostenibile.

Una storia assai complessa che intreccia varie carenze legate alla politica, agli interessi privati e soprattutto alla mancata consapevolezza ambientale a livello legislativo.

E se da una parte il processo industriale nei primi decenni di sviluppo aveva comportato un’innegabile effetto positivo su tutta l’economia locale, lo stesso provocò in breve tempo le basi per un disastro ambientale.

Tutto questo in una crescente presa di coscienza della popolazione locale delle ripercussioni del processo industriale, con effetti devastanti non solo sull’ambiente, che veniva sempre più depauperato, ma anche sui possibili effetti sulla salute umana.

Emergevano infatti, con il passar dei decenni, dati allarmanti in merito alla incidenza di mortalità per tumore e sulla percentuale dei casi di tumore, sempre in continuo aumento in questo territorio rispetto alla media regionale, così come i casi di nascita di bambini malformati.

Un ventennio, quello tra gli anni ‘50 ed gli anni ‘70, dove tutto costituì una corsa per la creazione del più grosso polo industriale europeo per quel processo che si poté definire una vera “illusione industriale”.

Solo dopo gli anni Settanta la questione ambientale iniziò ad avere una valenza politica e sociale tale da farla diventare, in breve tempo, la chiave di lettura privilegiata del processo di industrializzazione, offuscando le antecedenti interpretazioni fondate sul binomio occupazione/sviluppo.

Alla presa di coscienza dei problemi legati all'inquinamento industriale (sia sui danni legati all'ambiente che sulla salute umana), si aggiunge l'introduzione della sanzione giuridica dei reati ambientali, e negli anni Novanta il territorio viene denominato "area al alto rischio ambientale".

La presa di consapevolezza del disastro ambientale in atto, forse non più recuperabile, ha dato l'avvio ad un continuo dibattito sulla sostenibilità di operazioni di bonifica per un recupero ambientale che possa esser davvero sostenibile in termini sia di costi che di risultati attesi.

### **1.1 Il Golfo di Augusta ed il processo di industrializzazione**

L'ampio golfo di Augusta, per la sua peculiarità geografica, ha costituito da sempre un porto naturale che, nel corso dei secoli, ha avuto un'importanza militare considerevole che si è protratta sino ad oggi e a questa si è aggiunta quella commerciale che ha acquisito nel secondo dopoguerra, con il fenomeno dell'industrializzazione. In pochi decenni, dal 1949 in poi, nel triangolo di territorio compreso dai comuni di Augusta, Melilli e Priolo e su un litorale di circa 15 km di costa, si andrà ad impiantare il più grosso polo petrolchimico d'Europa, costituito da industrie petrolifere, petrolchimiche e chimiche. L'ottima posizione della rada di Augusta con fondali profondi, posta al centro dei traffici mediterranei ed extra attraverso il canale di Suez e con un'ampia pianura per l'ottima collocazione delle industrie favorirono lo sviluppo economico-industriale della zona. Il lussureggiante fondale naturale nel quale si stanziò questo nuovo insediamento mutò radicalmente; agli ulivi, ai mandorli ed agrumi, ed alle saline lungo le coste, si diede spazio a capannoni e a colonne di acciaio e nel cielo i fumi delle ciminiere. La prima industria fu la Rasiom (Raffineria siciliana oli minerali), oggi Esso italiana, ad opera del milanese Angelo Moratti; a questa seguirono la Sincat (Società industriale catanese), la Montedison, la Celene, la Cogema, la Liquigas, la Centrale termoelettrica dell'Enel e l'Isab (Industria siciliana asfalti e bitumi), oggi Erg Petroli.

L'intera economia del territorio, dopo il 1945, diventerà di natura industriale, cancellando la storica connotazione che ebbe sin dall'epoca sveva, ovvero un territorio caratterizzato da ulivi e viti, e dalle importanti attività della pesca e delle saline, che erano posizionate lungo la costa.

Oggi il territorio paga le conseguenze di questa industrializzazione non pianificata e solo di recente l'amministrazione politica si fa interprete del risanamento ambientale attraverso la bonifica dei siti industriali dismessi e delle discariche abusive sorte negli anni del boom industriale, quando pochi erano i controlli degli Enti preposti e carente la normativa di settore.

## **1.2 Le ricadute dell'industrializzazione sull'ambiente e sulla salute umana**

Dopo gli anni settanta l'industrializzazione del Polo petrolchimico comportò la nascita e l'evoluzione di importanti problematiche legate sia all'ambiente che alla salute umana ,cominciando a fare emergere nell'opinione pubblica e nella cittadinanza la consapevolezza di un disastro ecologico preannunciato.

Come già accennato, la mancata sensibilità ambientale in generale, ed in particolare di natura politica e legislativa, ha stravolto un territorio nel quale i possibili effetti dell'industrializzazione non sono stati mai considerati con la stessa attenzione di quella di natura economica, realizzando solo un'illusione industriale per una corsa economica di questo territorio che paga senz'altro a caro prezzo questo miraggio di boom economico.

Anche se inizialmente si poterono evincere solo i lati positivi di questo fenomeno legati al miglioramento del reddito e del tenore di vita della popolazione locale, l'emissione di sostanze inquinanti nell'aria provenienti dalle ciminiere, lo sversamento di sostanze inquinanti nelle acque del mare e l'interramento di prodotti di scarto di varia natura, provocarono in breve tempo un vero disastro ambientale.

Le problematiche legate all'industrializzazione sono state di due tipi: quelle legate all'ambiente e quelle correlate alla salute umana.



*Foto panoramiche della Rada di Augusta, sullo sfondo gli impianti ed i pontili industriali.*



*Foto notturne e diurne che descrivono le continue attività all'interno del Porto di Augusta.*



*Presenza militare e della Capitaneria di Porto all'interno del Porto di Augusta*



*Pontili Esso*



*Pontile ed impianto SASOL*



*Pontile ed impianto ISAB*



*Pontile ed impianto della cementaria*



*Pontili del porto commerciale*



*Bacini galleggianti.*

**Fig. 1:** Galleria fotografica delle strutture e dei pontili della rada di Augusta (di Francesca Bulfamante)



**Fig. 2:** Immagini fotografiche storiche che illustrano il territorio del Polo Industriale nei primi anni dell'insediamento; rappresentazione delle antiche attività della pesca e delle saline contrapposte a quelle dei nuovi insediamenti industriali (sullo sfondo la Rasiom, il primo insediamento del Polo).

Per entrambi gli ambiti, a partire dalla fine degli anni '70, sono stati realizzati studi ed analisi che hanno messo in evidenza dati allarmanti.

Per quanto riguarda lo stato dell'ambiente, questo appare fortemente danneggiato dagli effetti dell'industrializzazione.

In particolare, per quanto riguarda il comparto mare nel 1979 nella rada di Augusta si verificarono ripetute morie di pesci che fecero sospettare che il fenomeno fosse collegabile con l'attività industriale.

A partire da questo episodio, diversi studi fecero emergere che nelle acque all'interno della Rada di Augusta, vi era:

- un'elevata presenza di concentrazioni di idrocarburi e metalli pesanti nei sedimenti marini (soprattutto di mercurio);
- alcune specie ittiche (ricciole, pagelli, palamiti, ecc.) presentavano evidenti alterazioni morfologiche della colonna vertebrale e all'esame venivano riscontrate notevoli percentuali di zinco, metilmercurio e cadmio.

Per quanto riguarda il comparto atmosfera gli studi di biomonitoraggio condotti hanno anche qui messo in evidenza una notevole presenza di metalli pesanti nell'ambiente interessato.

Le problematiche connesse all'industrializzazione, come detto, riguardano anche quelle legate alla salute umana della popolazione residente.

Diversi studi condotti hanno evidenziato dati allarmanti in merito all'aumento di percentuali di nati con malformazioni congenite nella provincia di Siracusa, rapportati con i dati regionali e nazionali.

Gli studi infatti sinora condotti hanno permesso di analizzare questo fenomeno nell'arco di 30 anni, mostrando come risultato un progressivo aumento dei casi di nati con malformazioni congenite.

Nei primi anni 2000 la perizia effettuata dal Dott. Madeddu, nel corso dell'inchiesta "Mare Rosso", quale consulente della Procura per l'inquinamento marino da Hg da parte dell'impianto Cloro Soda, dimostra:

- elevate concentrazioni di Hg, HCB e PCBs nei sedimenti e nel pesce della rada di Augusta;
- elevate concentrazioni di Hg nel latte e nei capelli delle puerpere;
- elevata incidenza delle interruzioni di gravidanza ad Augusta: con valori doppi rispetto al resto della provincia e quadrupli rispetto al riferimento nazionale; viene dimostrato come un terzo delle interruzioni sia per difetti malformativi del S.N.C.

L'altro aspetto delle problematiche legate alla salute umana della popolazione locale, è quella relativa all'aumento del numero dei casi di tumore ed aumento di morte per cause tumorali registrato sin dagli anni '80 nell'ospedale Muscatello.

Dai diversi studi epidemiologici condotti successivamente è risultato come, a partire dagli anni 80', vi fosse stato un progressivo aumento della mortalità per tumore nei comuni ricadenti nel polo industriale, ed inoltre:

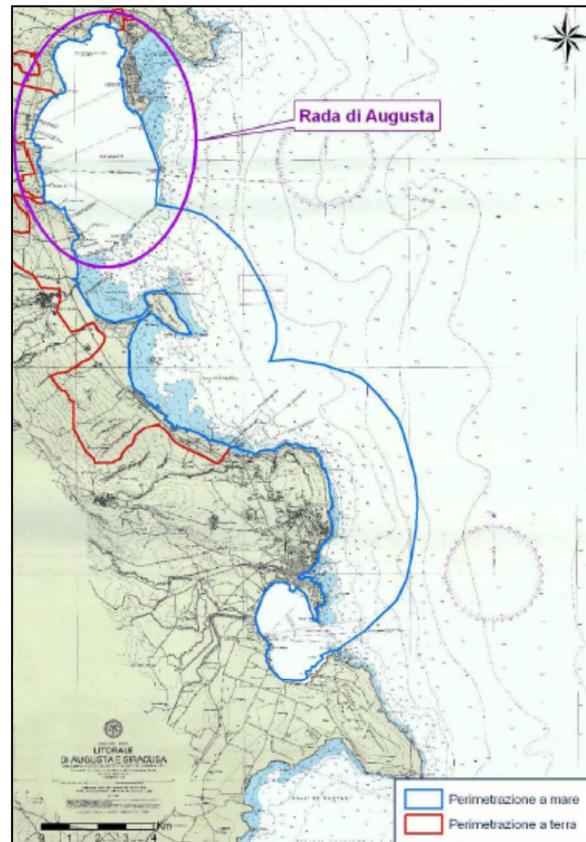
- un profilo di mortalità differente per i due sessi (maggiore per gli uomini, sia per cause tumorali in generale che per il tumore polmonare)
- concentrazione della mortalità nelle zone più vicine al petrolchimico rispetto le zone circostanti.

## **2 LA RADA DI AUGUSTA ALL'INTERNO DEL SIN "SITO DI PRIOLO"**

La Rada di Augusta rientra all'interno del Sito di Priolo che è definito, secondo la legge 426/98, Sito contaminato di Interesse Nazionale (SIN). I SIN sono individuati e perimetrati con Decreto del Ministro dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, d'intesa con le regioni interessate.

Sono aree del territorio nazionale definite in relazione alla pericolosità degli inquinanti presenti e all'impatto sull'ambiente circostante in termini di rischio sanitario ed ecologico. La loro procedura di bonifica è attribuita al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, che può avvalersi anche del supporto dell'ISPRA, delle ARPA e di altri soggetti. Nel 2006 l'ICRAM infatti ha redatto il "Progetto preliminare di bonifica della Rada di Augusta (Fase I) che è inclusa all'interno della perimetrazione del Sito di bonifica di Interesse Nazionale di Priolo". L'area del

SIN di Priolo è stata divisa in tre aree omogenee: la Rada di Augusta, il tratto costiero del litorale di Priolo (dalla diga foranea della Rada di Augusta fino a Siracusa); il Porto Grande e il Porto Marmoreo di Siracusa. Il progetto prevede la realizzazione del piano di caratterizzazione delle aree omogenee individuate e viene suddiviso in due fasi di indagini (Fasi I e II) per ciascuna area. Per quanto riguarda l'area omogenea "Rada di Augusta" la Fase I del progetto prevede 2 Stralci:



**Fig. 3** Perimetrazione a mare e a terra del SIN "Sito di Priolo", entro il quale ricade la Rada di Augusta.

- 1° Stralcio: caratterizzazione dei sedimenti nelle aree così dette "aree prioritarie" e del biota;
- 2° Stralcio: caratterizzazione dei sedimenti nelle aree rimanenti, così dette di completamento.

I risultati della caratterizzazione hanno evidenziato:

- forte contaminazione da mercurio (Hg) e idrocarburi pesanti ( $C > 12$ );
- secondariamente da esaclorobenzene (HCB), diossine e furani, piombo (Pb), policlorobifenili (PCB), rame (Cu), zinco (Zn);
- la maggiore contaminazione è nelle aree definite "prioritarie";
- il maggior grado di contaminazione e la maggiore estensione riguarda il primo metro di spessore di sedimento;

- le elevate concentrazioni di contaminanti riscontrate costituiscono un sicuro e costante pericolo per l'ambiente acquatico circostante (elevati valori di Hg).

L'intervento di risanamento ambientale riguarderebbe la bonifica di circa 18 milioni di mc di sedimenti con costi di gestione elevatissimi, è necessario quindi stabilire una priorità di intervento nelle aree contaminate (quelle con maggiore rischio ambientale).

## **PARTE II**

### ***Il progetto di ricerca***

#### **1. INTRODUZIONE**

Il progetto di ricerca “Dinamica dei processi di evasione, trasporto e deposizione del mercurio nell’area industrializzata della Rada di Augusta e definizione delle mappe di rischio sanitario per le popolazioni residenti” nasce all’interno del fondo sanitario per il raggiungimento degli Obiettivi Sanitari di Piano per il 2010 e si svolge in collaborazione con l’ASP di Siracusa e l’Istituto zooprofilattico di Augusta.

La Rada di Augusta è una area del Mediterraneo fortemente inquinata da intensa attività industriale iniziata nel 1950 (impianto cloro soda, petrolchimico, cementeria, etc). Nella zona meridionale della Baia di Augusta è ubicata l’industria Syndial Priolo Gargallo una delle più grandi industrie di cloro-soda nel territorio italiano che fino al 2005 scaricava in maniera illegale i reflui industriali ricchi di mercurio all’interno della Rada di Augusta. Il continuo versamento dei reflui industriali ha portato nel tempo ad allarmati contenuti di mercurio nei sedimenti della Baia di Augusta (ICRAM, 2005, 2008 ENVIRON International Team 2008). L’elevato rischio per le popolazione residenti nelle aree di Augusta, Priolo e Melilli in relazione a possibili fenomeni di evasione di mercurio dal comparto sedimentario della Rada di Augusta ha portato allo sviluppo di un intenso studio dei processi di evasione, trasporto e deposizione del mercurio nell’area industrializzata della Rada di Augusta. Pertanto, la Rada di Augusta rappresenta un ottimo laboratorio naturale per studiare i processi che influenzano il ciclo biogeochimico del mercurio, e rappresenta un importante *point source* di Hg antropogenico per l’intero Mediterraneo (Sprovieri et al., 2011; Bonsignore et al. 2013)

Questo progetto attua il primo studio che definisce in maniera esaustiva i meccanismi biogeochimici che stanno alla base del fenomeno di rilascio di mercurio dai sedimenti della Baia di Augusta e che spiega i meccanismi di trasferimento del mercurio tra i vari comparti ambientali.

Gli obiettivi del progetto di ricerca sono i) lo studio dei processi di rilascio di Hg dai sedimenti marini agli altri comparti ambientali (acqua, biota, atmosfera), ii) stima dei flussi di Hg all’interfaccia sedimento-acqua ed acqua-atmosfera, iii) stima del bilancio di massa di Hg nella Rada di Augusta e iv) realizzazione di mappe di rischio per le popolazione residenti nelle aree di Augusta, Priolo e Melilli in relazione a possibili fenomeni di evasione di mercurio dal comparto sedimentario della Rada di Augusta.

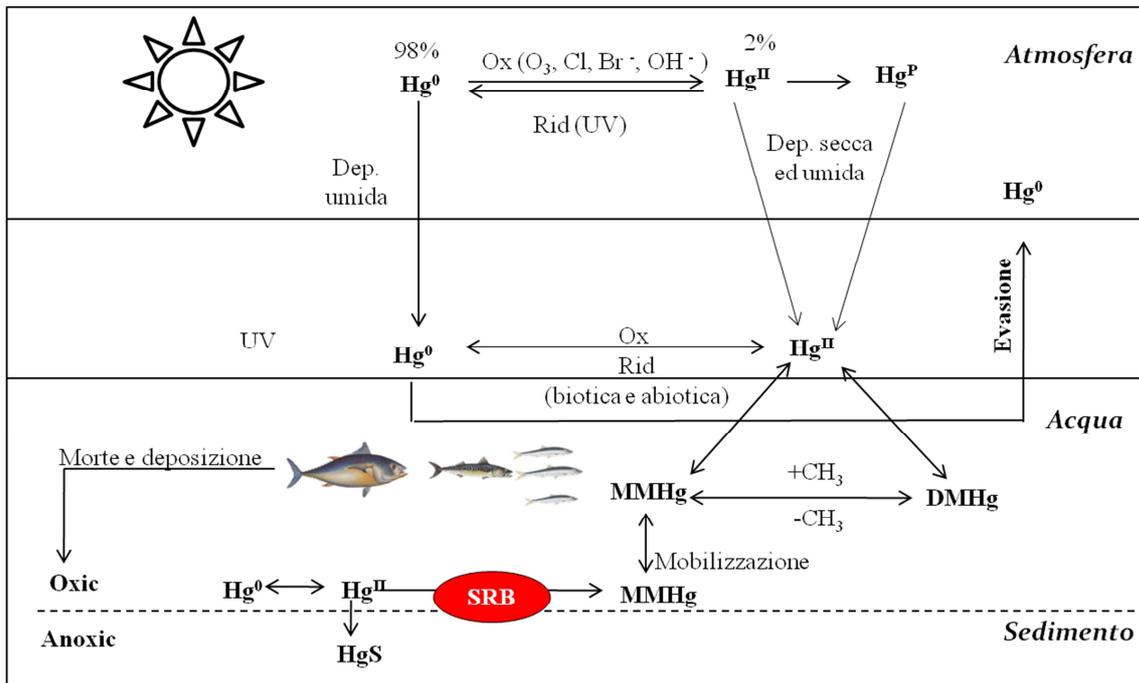
## 1.2 Generalità sul mercurio

Il mercurio (Hg, numero atomico 80, peso atomico 200,59) occupa il gruppo IIB dei metalli di transizione nella Tavola Periodica degli Elementi. Il mercurio è l'unico metallo che a temperatura ambiente si presenta allo stato liquido. Si può trovare nello stato di ossidazione 0 ( $\text{Hg}^0$ , mercurio elementare), +2 ( $\text{Hg}^{2+}$ ) ed in quello +1 (nello stato di ossidazione +1 si trova solo nella forma chimica  $\text{Hg}_2^{2+}$ ).  $\text{Hg}^0$  è una specie chimica altamente volatile che può disperdersi nell'atmosfera anche molto lontano dalla fonte di emissione (Schroeder et al., 1988), mentre la forma chimica metilmercurio ( $\text{CH}_3\text{Hg}$ ) può bioaccumularsi lungo la catena alimentare. Le sorgenti naturali (attività vulcanica, weathering delle rocce, etc..) emettono all'incirca 1600 tonnellate annue di Hg, mentre le ultime stime sull'entità delle emissioni totali di origine antropica indicano un valore approssimativo di 5000 tonnellate annue (Mason et al., 1994). Le attività antropiche che sono note dare origine alla mobilitazione del mercurio includono processi di produzione industriale (in particolare l'uso di celle elettrolitiche a catodo di mercurio negli impianti cloro-soda), l'uso di combustibili fossili come fonte di energia, arrostitimento del cinabro in seguito ad attività mineraria, estrazione e fusione di metalli (zinco e rame), uso di pesticidi in agricoltura e incenerimento di rifiuti.

Il ciclo biogeochimico del mercurio è schematizzato nella Figura 4. Nel ciclo atmosferico avviene la conversione, nel suolo e nell'acqua, del mercurio inorganico divalente ( $\text{Hg}^{2+}$ ) alle forme volatili del mercurio elementare ( $\text{Hg}^0$ ) e/o del dimetilmercurio ( $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ), che si diffondono in atmosfera; segue la riossidazione atmosferica di  $\text{Hg}^0$ , che ricade sulle superfici acquatiche e terrestri attraverso le deposizioni secche e umide (Lindqvist, 1994). Il mercurio depositato o trasportato sulle superfici acquatiche può subire una varietà di trasformazioni. Il ciclo acquatico comprende la formazione di metilmercurio ( $\text{CH}_3\text{Hg}$ ) a partire da mercurio inorganico divalente ( $\text{Hg}^{2+}$ ), l'accumulo del metilmercurio negli organismi viventi e nelle catene trofiche, ed i processi di demetilazione. Sebbene il metilmercurio rappresenti la forma chimica dominante nella maggior parte degli organismi che fanno parte dei gradini più alti della piramide alimentare, esso costituisce solo una piccola frazione del mercurio totale presente in un ecosistema acquatico (Lindqvist et al., 1984). Oltre al processo di metilazione, nella colonna d'acqua  $\text{Hg}^{2+}$  può essere ridotto attraverso reazioni di tipo foto-chimico (processi abiotici) e all'intervento di organismi procariotici ed eucariotici (processi biotici), formando specie chimiche volatili DGM (Dissolved Gaseous Mercury, per il 90% costituito da  $\text{Hg}^0$ ) che ritornano in atmosfera (Fitzgerald et al., 1991). Il rilascio di mercurio dalla superficie acquatica rappresenta ben il 30% delle emissioni annue totali di Hg nell'atmosfera (Mason et al., 1994).

### 1.3 Bioaccumulo e tossicità del mercurio

Le specie chimiche del mercurio tossiche per gli esseri viventi sono rappresentate dal mercurio



**Fig. 4:** Il ciclo biogeochimico del mercurio

elementare ( $Hg^0$ ), presente nell'aria in elevate concentrazioni in alcuni ambienti di lavoro, e dal monometilmercurio ( $CH_3Hg$ ), assunto con la dieta (Schweinsberg, 1994).  $Hg^0$  entra nell'organismo attraverso gli alveoli polmonari e si dissolve nel plasma (Clarkson, 1997). Nelle cellule  $Hg^0$  è ossidato ad  $Hg^{2+}$  che, così intrappolato, successivamente raggiunge il cervello molto lentamente (Lipfert et al., 1995). Se il mercurio è presente in concentrazioni elevate, i meccanismi di difesa risultano insufficienti, ed esso è accumulato nei polmoni e nel cervello, con gravi danni al sistema nervoso centrale e affezioni alle vie respiratorie (Magos and Webb, 1979). Gli effetti clinici conseguenti all'inalazione di concentrazioni elevate di mercurio atomico (situazione diffusa in ambienti lavorativi particolari come le miniere) sono: bronchiti, polmoniti interstiziali e morte per insufficienza respiratoria; questi sintomi sono accompagnati da disturbi al sistema nervoso centrale, che provocano tremori, insonnia, eccitabilità crescente (Magos and Webb, 1979).

Il mercurio nell'ambiente marino attraverso processi microbiologici subisce la trasformazione in composti organici, come mono- e dimetilmercurio (MMHg, DMHg). La capacità dei composti organo-mercuriali di attraversare le membrane cellulari base favorisce il loro accumulo negli organismi acquatici eucariotici che, a differenza dei batteri, non sono in grado di produrre metilmercurio (Lindqvist et al., 1984). Questo accumulo cresce lungo i vari gradini della catena alimentare e assume un'importanza fondamentale nel caso dei predatori (compreso l'uomo), che si trovano all'apice della piramide alimentare. Il metilmercurio (MMHg) entra nella catena alimentare

attraverso il plancton, gli invertebrati, i pesci fino ai grandi predatori che manifestano le concentrazioni maggiori a causa della difficoltà di espellere il Hg dall'organismo. Le molecole di mercurio metilato penetrano senza difficoltà attraverso le membrane biologiche grazie alle piccole dimensioni ed alla loro lipofilia. E all'interno delle cellule si fissano sugli amminoacidi e sulle proteine. La tossicità di questi composti è data dalla loro affinità sia per i gruppi sulfidrilici delle proteine, dei quali causano la denaturazione, sia per le basi uracile e timina degli acidi nucleici (Khera, 1979). La combinazione della lipofilia del metilmercurio presente nel mezzo acquatico esterno e l'idrofilia delle specie di mercurio intracellulari ne provoca l'intenso bioaccumulo: la prima ne consente la penetrazione, la seconda la ritenzione. Il MMHg è in grado di attraversare la barriera emato-encefalica (un sottile strato di cellule endoteliali che ricopre le pareti dei vasi sanguigni) tramite la formazione di composti strutturalmente simili agli amminoacidi: infatti nel plasma il metilmercurio si lega alla cisteina formando il complesso metilmercurio-cisteina, molto simile all'amminoacido metionina; in tal modo viene trasportato all'interno delle cellule endoteliali. Nelle cellule della barriera emato-encefalica il MMHg si separa dalla cisteina e si lega al glutatione, ed il complesso glutatione-metilmercurio esce dalle cellule. Una volta nel cervello si rompe il legame con il glutatione ed il MMHg si lega nuovamente alla cisteina; in tal modo può passare nelle cellule nervose dove interferisce con la sintesi proteica (Clarkson, 1994). Il MMHg è in grado di attraversare la membrana placentare, causando avvelenamento prenatale e gravi ed irreversibili disturbi al sistema nervoso centrale. L'uomo sembra avere le difese minori nei confronti del MMHg rispetto alle altre specie. I primi sintomi da intossicazione cronica da mercurio sono stomatite, parestesia alle mani, ai piedi ed intorno alla bocca. Per esposizioni più lunghe si assiste a costrizione del campo visivo, balbuzie e diminuzione delle capacità uditive; infine cecità, perdita dell'udito, paralisi, debilitazione mentale e fisica nei casi più gravi. Il mercurio inorganico invece viene in gran parte trattenuto a livello della membrana cellulare. Questa discriminazione è presente nei vegetali acquatici ed è stata ritrovata a tutti i livelli della catena alimentare. Il problema dell'intossicazione da Hg ha interessato l'igiene alimentare in seguito a ripetuti episodi epidemici verificatisi negli ultimi 40 anni e le autorità sanitarie hanno promosso una serie di misure precauzionali (Harada, 1995). L'apporto prevalente di Hg è fornito dagli alimenti, in particolare da quelli ittici (Baldini et al., 1994). L'accumulo nei pesci è maggiore nel tessuto muscolare rispetto a quello adiposo e circa il 90% del mercurio presente nei pesci si trova sotto forma di MMHg (Guandalini and Mantovani, 1988). La legislazione italiana, in attuazione di una direttiva comunitaria (Gazzetta Ufficiale della Comunità Europea, 1991), fissa un livello massimo di  $0,5 \text{ mg Kg}^{-1}$  nelle parti commestibili dei prodotti della pesca. Il Comitato congiunto FAO-WHO (WHO, 2006) ha stabilito un limite

provvisorio tollerabile di assunzione settimanale, sia per il mercurio totale (0,3 mg per un adulto di 60 Kg) sia per il metilmercurio (0,2 mg per un adulto di 60 Kg).

#### **1.4 La Rada di Augusta *point source* di mercurio nel Mediterraneo**

Le elevate concentrazioni di mercurio che oggi contaminano i sedimenti della Rada di Augusta derivano dalle immissioni dei reflui non trattati del cloro-soda installatosi negli anni 50 lungo la costa di Priolo nella zona sud della Rada (1958-1979). L'Impianto cloro-soda dello Stabilimento di Priolo ha avuto nel tempo vari insediamenti produttivi: di proprietà Montedison dal 1958 al 1991, passa poi ad EniChem e di qui a Syndial che lo mette fuori servizio nel 2003. L'impianto produceva cloro e soda attraverso l'elettrolisi di una soluzione acquosa di cloruro di sodio in una cella con anodo di grafite e catodo di mercurio metallico (metodo di Castner-Keller risalente alla fine dell'800, detto "metodo Solvay", perché quest'azienda ne ha rilevato il brevetto; Bacci, 1995). L'elettrolisi di cloruro di sodio con il catodo a Hg dava luogo ad un' amalgama di sodio e mercurio che, per successiva ossidazione con acqua, formava una soluzione di idrossido di sodio allo stato puro. Normative sempre più restrittive in campo ambientale hanno condotto, nei paesi più avanzati, alla completa sostituzione delle celle a mercurio con una "cella a membrana". A Priolo la sostituzione non è mai avvenuta. Il cloro-soda scaricava attraverso il Vallone della Neve, quantità di mercurio variabili in funzione dell'attività produttiva. Il mercurio scaricato nella Rada di Augusta senza alcun trattamento tra il 1958 ed il 1979 è di circa 500 tonnellate.

I sedimenti della Rada di Augusta rappresentano una sorgente di mercurio per la colonna d'acqua sovrastante e per gli organismi che vivono all'interno della Rada. Le acque contaminate da mercurio uscendo fuori dalla Rada vengono intercettate dalla circolazione superficiale di meso-scala con ampi potenziali di distribuzione di mercurio sul bacino del Mediterraneo (Sprovieri et al., 2011). Inoltre, considerando la contaminazione di mercurio riscontrata in alcune specie ittiche campionate all'interno ed al di fuori della Rada di Augusta (Bonsignore et al., 2013) si può estendere il ruolo della Rada di Augusta come una sorgente puntiforme Hg per il mare aperto anche in considerazione del significativo trasferimento di mercurio dai pesci pelagici che si spostano tra la parte interna ed esterna della Rada.

## 2.CAMPIONAMENTI

Le attività di campionamento si sono svolte in un periodo compreso tra Maggio 2011 e Giugno 2012 previa autorizzazione delle Capitaneria di Porto di Augusta. In tabella 1 vengono specificati i periodi e le categorie di campioni collezionati.

### 2.1 Campionamento biologico

Il primo campionamento biologico è avvenuto nella Rada di Augusta tra la giornata del 20 e la notte del 21 a bordo nella N/O “G. Dallaporta” (Fig. 5). Un sistema di ecoscandaglio ha permesso di monitorare in tempo reale la profondità della colonna d’acqua e l’eventuale presenza di banchi di pesce. I campioni di pesce sono stati catturati nei punti C1 e C2 (Fig. 6) attraverso una rete pelagica del tipo “volante monobarca” (Fig. 7). Il pescato totale, composto principalmente da specie pelagiche e demersali, è stato pesato e suddiviso in sub campioni e gli esemplari pesati e suddivisi per specie. Le specie target catturate (*Engraulis encrasicolus*, *Sardina pilchardus*, *Trachurus trachurus* e *Boops boops*) sono state suddivise in classi di taglia al mezzo cm (Basilone et al, 2004). Tutti i campioni sono stati conservati a -20°C.

Nei giorni 7-9 Maggio 2012 è stata realizzata un’ulteriore campagna di campionamento biologico volta ad indagare l’accumulo di mercurio nel comparto bentonico all’interno della Rada di Augusta. Il campionamento è avvenuto a bordo di un peschereccio “CATERINA AU/1877” nei punti C3 e C4 (Fig. 6) per mezzo di una rete da posta (Fig. 8).

### 2.2 Campionamento acque

Il primo campionamento delle acque è avvenuto tra la giornata del 20 e la notte del 21 Maggio 2011 a bordo nella N/O “G. Dallaporta”. I campioni d’acqua sono stati raccolti in 15 stazioni per mezzo di bottiglie Niskin la cui apertura è regolata da un sistema computerizzato gestito dalla sala controllo (Fig. 9a-b). La colonna d’acqua è stata campionata a tre differenti quote che variano in funzione della profondità del fondale (superficie, profondità intermedia e fondo).

Contemporaneamente, tramite una sonda multiparametrica sono stati acquisiti i profili di temperatura, salinità, Eh, densità e fluorimetria nei 15 punti di campionamento (Fig. 9a) I campioni d’acqua prelevati sono stati conservati in contenitori Kartell da 1L, precedentemente lavati con HNO<sub>3</sub>, avvinati per tre volte con acqua Milli-Q e conservati in buste sterili sigillate fino al momento del campionamento. Il trattamento è necessario per evitare la diffusione del mercurio

**Tabella 1** Tempi, modalità di campionamento e tipo di campioni collezionati nel corso dei campionamenti effettuati nell'ambito del progetto.

Periodo	Imbarcazione	Acque	Sedimento	Pesce	Camera bentica	Atmosfera	Vegetazione	Camera d'accumulo
Maggio 2011	<i>Dallaporta</i>	X	X	X				
Luglio 2011						X		
Novembre 2011								
Settembre 2011	<i>Luigi Sanzo</i>				X			
Novembre 2011	<i>Luigi Sanzo</i>					X	X	
Febbraio 2012	<i>Urania</i>	X						
Maggio 2012	<i>Peschereccio</i>			X				
Giugno 2012	<i>Luigi Sanzo</i>	X	X		X			X

elementare ( $Hg^0$ ) e per impedirne la contaminazione. I campioni d'acqua sono stati immediatamente congelati a bordo a  $-20^{\circ}C$  (Covelli et al, 2009, Horvat et al., 2003).

Successivamente, durante le attività di ricerca della campagna oceanografica ANOMCITY 2012 a bordo della N/O "URANIA" sono stati collezionati campioni d'acqua a tre quote di profondità differenti nell'area antistante la Rada di Augusta (Fig. 10). I campioni sono stati campionati e conservati come descritto sopra.

A Giugno 2012, a bordo dell'imbarcazione "Luigi Sanzo" sono stati collezionati ulteriori campioni d'acqua nei punti 1, 2 e 4 bis (Fig. 9). I campioni d'acqua sono stati raccolti per mezzo di una singola bottiglia Niskin trasportata da un sommozzatore a tre intervalli di profondità. Per ogni punto campionato sono state conservati 3L d'acqua, 2L per l'analisi delle REE acidificate con 2 ml di  $HNO_3$  (pH=2), 1L per l'analisi di HgT e HgD e due bottiglie da  $\frac{1}{2}$  L per l'analisi di DOC e POC nella colonna d'acqua, entrambe immediatamente congelate.

### 2.3 Campionamento sedimenti

Il primo campionamento dei sedimenti nella Rada di Augusta è avvenuto tra la giornata del 20 e la notte del 21 Maggio 2011 nei punti 1, 2, 3 e 4 (Fig. 11a) a bordo nella N/O "G. Dallaporta". I sedimenti sono stati campionati per mezzo di box-corer (Fig. 11b), successivamente sub campionati a bordo della nave in 5 carote da 26 cm circa per un totale di 20 carote. Inoltre, sono stati prelevati un' aliquota pari ad 1 Kg di sedimento rimanente. Tutti i campioni sono stati conservati a bordo a  $-20^{\circ}C$ . Nei giorni 23-26 Giugno 2012 a bordo dell'imbarcazione "Luigi Sanzo" è stato realizzato un ulteriore campionamento di sedimenti per mezzo di un carotatore a mano, appositamente costruito presso i laboratori dell'IAMC-CNR di capo Granitola (Fig. 12). Il carotatore è stato trasportato da un sommozzatore che ha prelevato carote di sedimento indisturbato direttamente sul fondale marino.



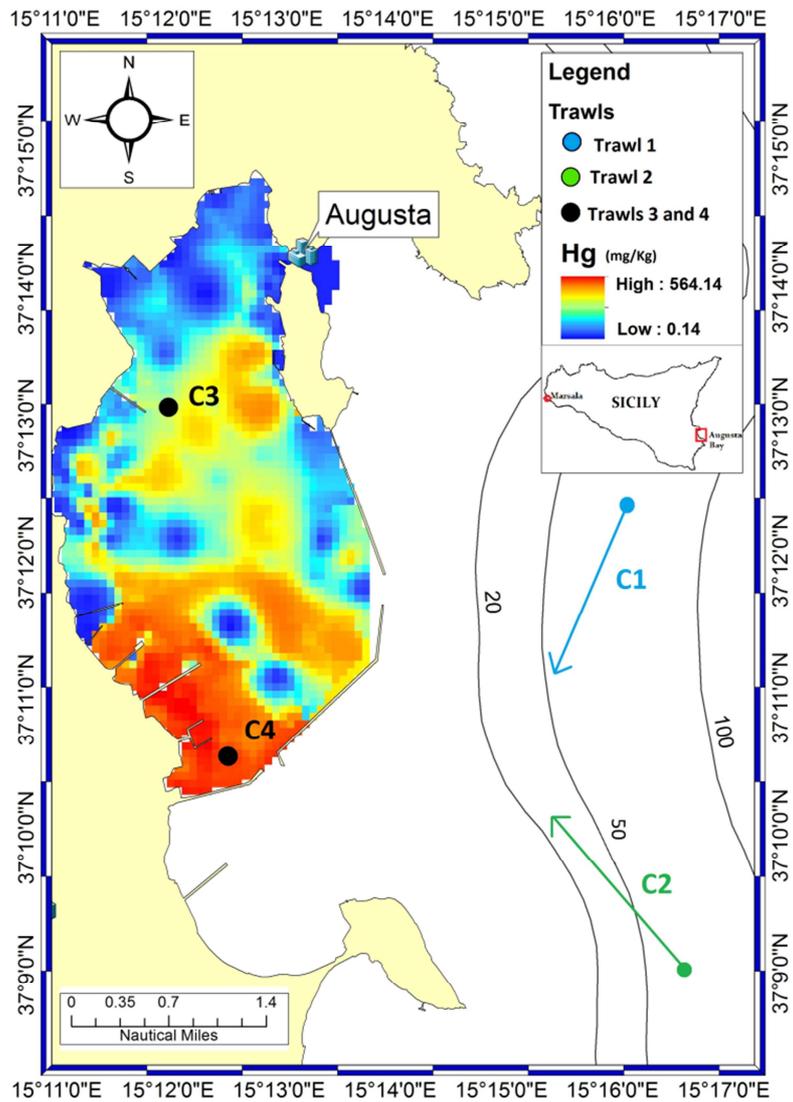
**Fig. 5** Nave oceanografica “G. Dallaporta” impiegata per il campionamento di Maggio 2011.

In questo modo, sono state campionate 4 carote per ogni punto di campionamento (Fig. 11a) per un totale di 12 carote destinate all’analisi di HgT, MeHg sia nel sedimento che nell’acqua interporo e allo studio delle comunità microbiche nel sedimento.

#### **2.4 Campionamento atmosferico via terra**

Nel periodo compreso tra Luglio e Novembre 2011 sono state effettuate le campagne di misura delle concentrazioni di Hg atmosferico (GEM, gaseous elementary mercury) mediante l’utilizzo dello spettrofotometro LUMEX RA 915+. Le misure sono state effettuate lungo quattro transetti (Track 11,12,13,14, Fig. 13) a terra in auto ad una velocità di circa 20 km/h. I tempi di acquisizione dati sono stati programmati a 30 min, con frequenze di acquisizione variabili di 5 sec tra una lettura e la successiva, fatta eccezione per il transetto 14, in cui i tempi sono stati settati a 20 min, con frame di 1 secondo. Nel totale, sono state effettuate più di 1900 misure.

La seconda campagna di indagine è stata effettuata per verificare la coerenza dei tenori di mercurio nell’atmosfera soprastante l’agglomerato industriale di Augusta e lungo la costa, al fine di discriminare il contributo atmosferico di Hg di origine industriale da quello dovuto ad evasione marina dalla Rada di Augusta.



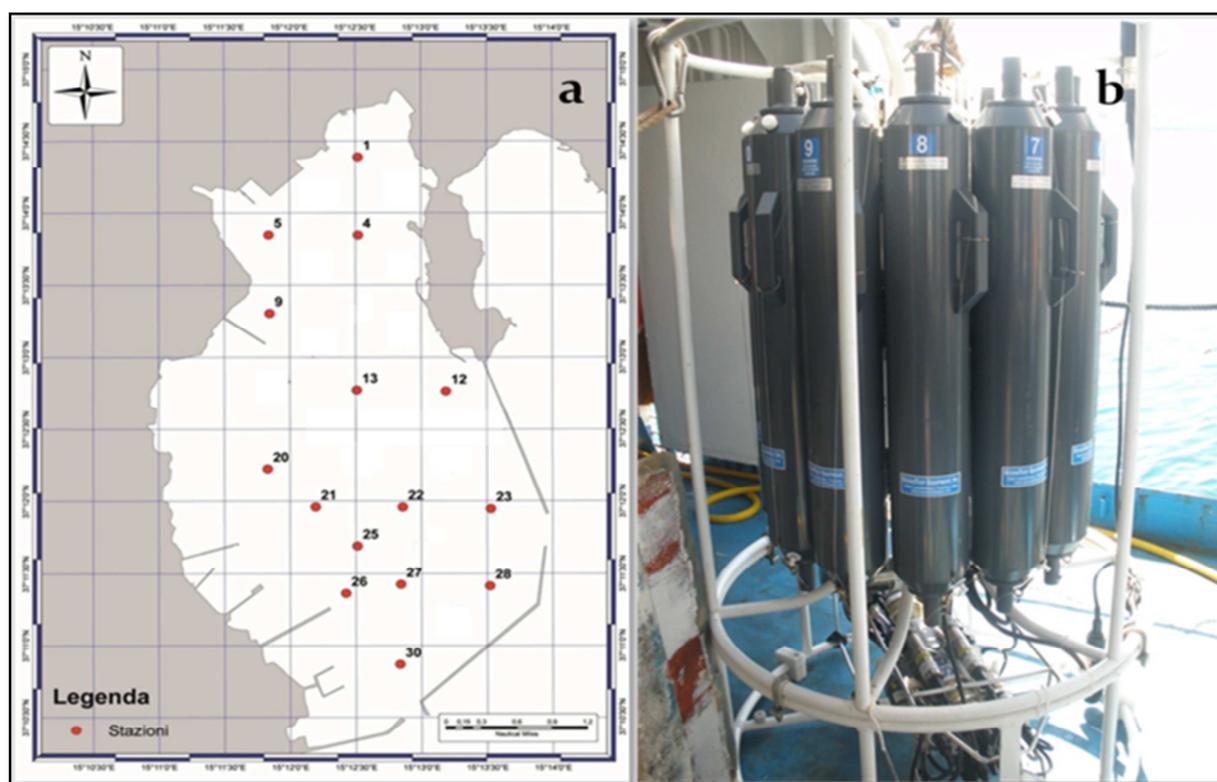
**Fig. 6** Mappa di campionamento biologico; C1, C2: campionamento pelagico condotto a Maggio 2011; C3, C4: campionamento bentonico condotto a Giugno 2012.



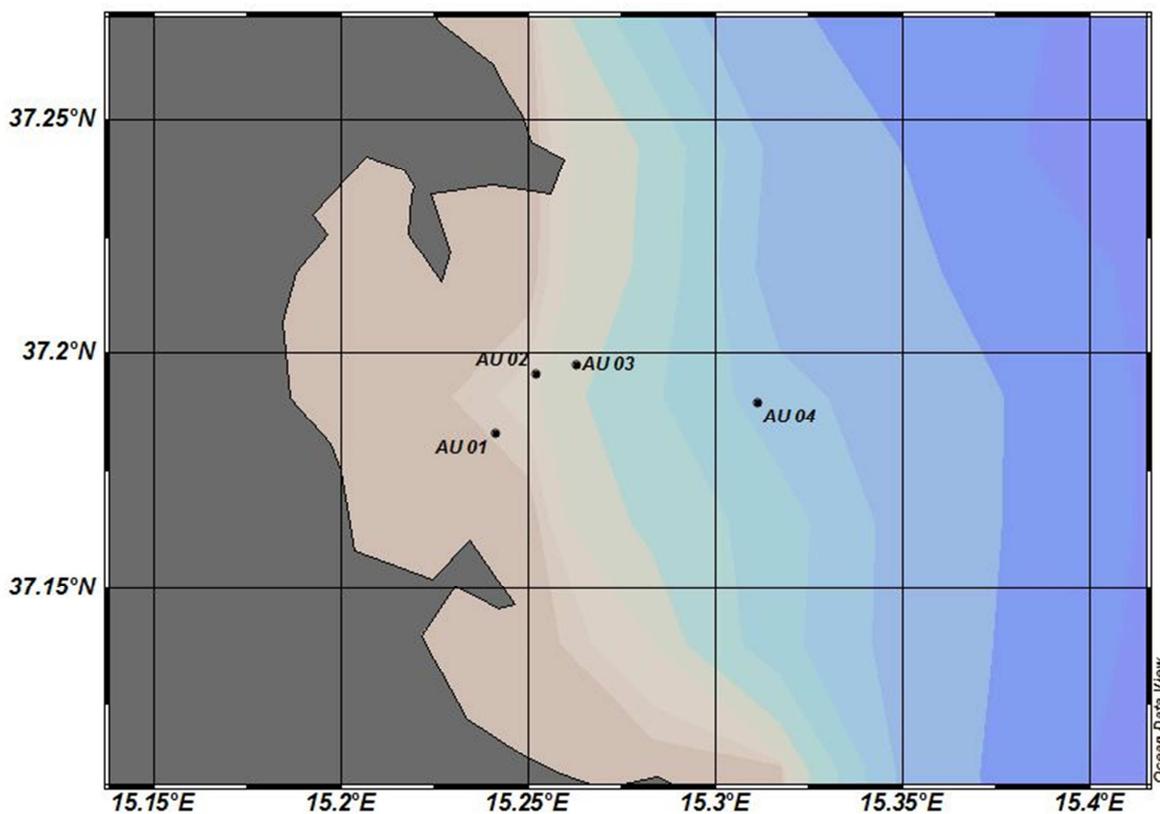
**Fig. 7** Rete pelagica del tipo “volante monobarca” impiegata per le peschate sperimentali a Maggio 2011.



**Fig. 8** Peschereccio e rete impiegati per il campionamento biologico realizzato a Giugno 2012.



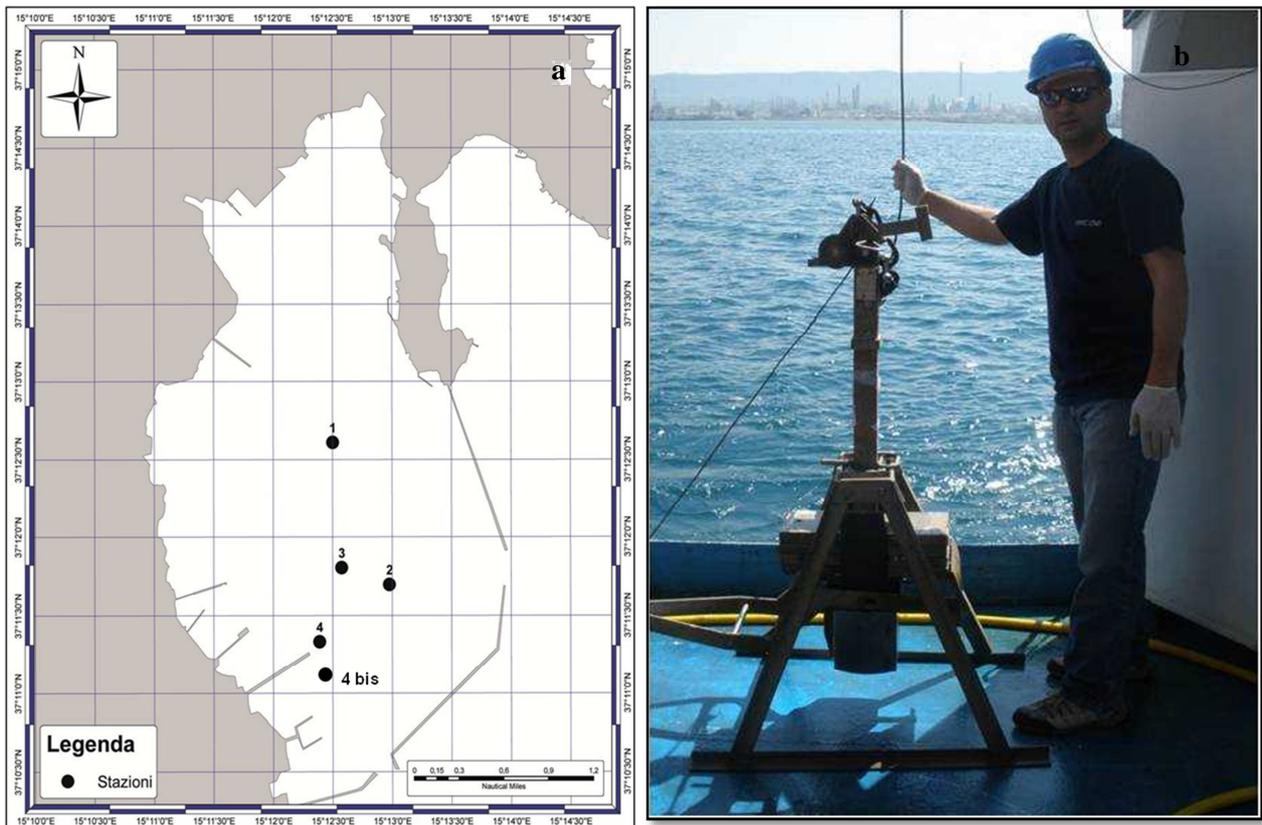
**Fig. 9** Mappa dei punti di campionamento delle acque (Maggio 2011) e sistema di bottiglie Niskin per il campionamento della colonna d'acqua.



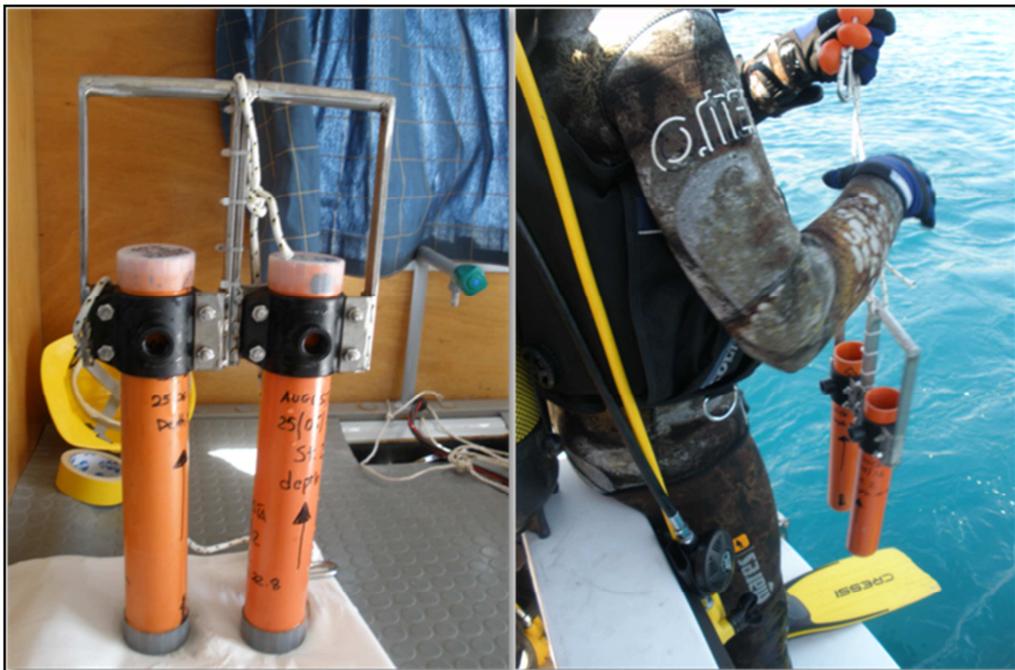
**Fig. 10** Mappa dei punti campionamento acque nell'area antistante la rada di Augusta nell'ambito della campagna oceanografica ANOMCITY 2012.

## 2.5 Campionamento atmosferico via mare

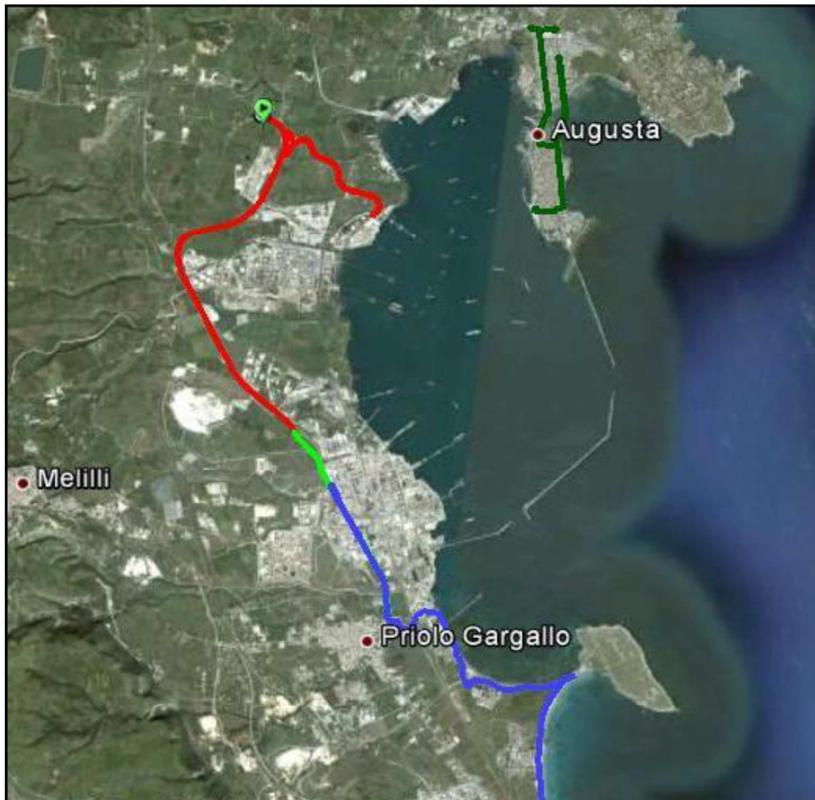
La campagna di misura di Hg atmosferico in mare è stata effettuata nei giorni 29-30 Novembre 2011, a bordo dell'imbarcazione Luigi Sanzo. Nei giorni precedenti la campagna, sono state effettuate diversi test di verifica del funzionamento ed acquisizione dello strumento per la Hg in atmosfera nell'area in esame sono state effettuate tramite l'ausilio del LUMEX RA 915+. Lo spettrometro è stato posizionato sulla prua dell'imbarcazione e collegato ad un tubo di prolunga di circa 2 metri in prossimità della superficie marina. Le misure sono state effettuate seguendo 6 transetti di navigazione per diverse ore ad una velocità media di circa 11 km/h. La rotta di navigazione lungo i transetti è stata programmata ed seguita con l'ausilio di un GPS collegato ad un PC portatile che consentiva la visualizzazione dei percorsi effettuati (Fig. 14). I percorsi sono stati registrati da una seconda unità GPS con frequenza di acquisizione di 1 sec. L'unità LUMEX per le misure di Hg è stata programmata con tempi di acquisizione di 30 minuti, frequenza di acquisizione di 1 sec tra una lettura e la successiva e con zero-check ogni 5 min determinazione del Hg atmosferico.



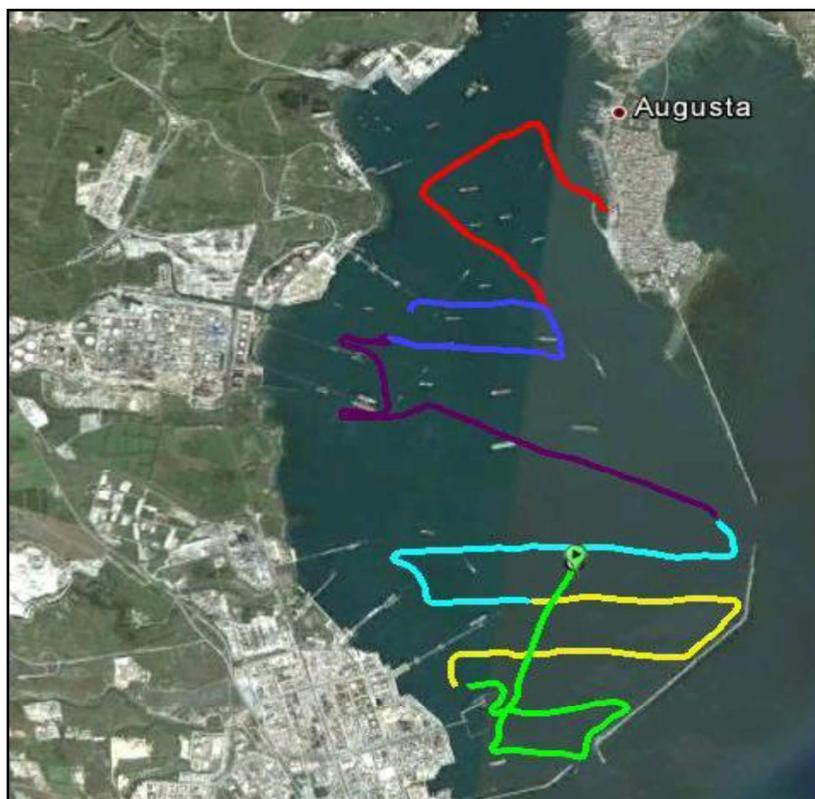
**Fig. 11 a)** Punti di campionamento dei sedimenti 1, 2, 3, 4 (Maggio 2011); 1, 2 e 4 bis (Giugno 2012), **b)** Box-corer utilizzato per il campionamento dei sedimenti



**Fig. 12** Carotiere a mano di impiego per il campionamento dei sedimenti



**Fig. 13** Mappa dei transetti via terra percorsi per la determinazione di Hg in atmosfera.



**Fig. 14** Mappa dei transetti via mare per la determinazione del Hg in atmosfera.

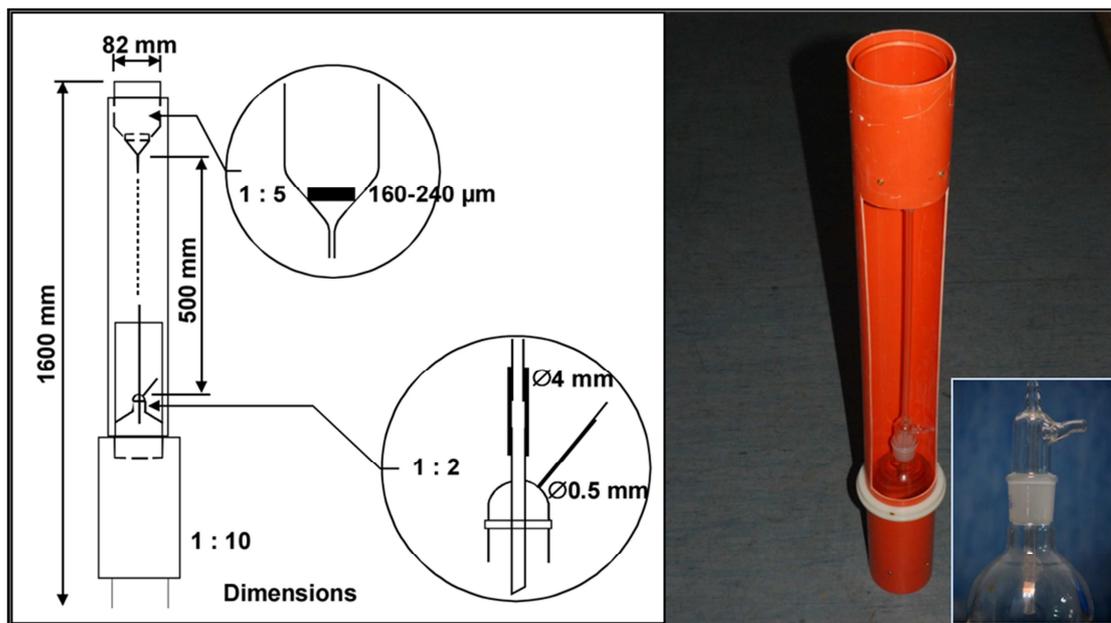


Fig. 15 Struttura del pluviometro utilizzato per la raccolta delle piogge.

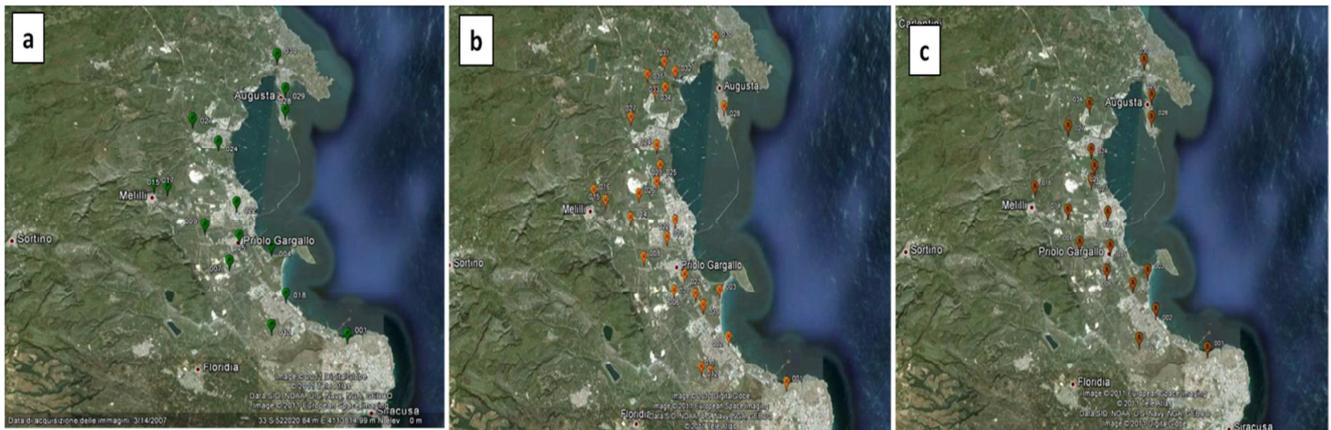
## 2.6 Campionamento piogge

Nel mese di Luglio 2011 sono stati installati diversi pluviometri (Fig. 15) per la valutazione della deposizione atmosferica attraverso la raccolta della wet e dry deposition. Il primo pluviometro è stato collocato sul tetto della Capitaneria di Porto di Augusta nel mese di Luglio, e mensilmente sostituito con uno vuoto e precedentemente sottoposto a procedura di clearing (lavaggio) acido in laboratorio. Da questa location è stato possibile prelevare un totale di 4 campioni di pioggia (Novembre, Febbraio, Marzo, Aprile). Un secondo pluviometro è stato collocato nel mese di Marzo 2012 sul tetto della Caserma dei Carabinieri di Priolo, per un totale di due campioni di pioggia.

## 2.7 Campionamento di vegetazione e suolo

Nei giorni 20 e 21 Novembre 2011 è stata organizzata una campagna di campionamento per il biomonitoraggio nell'area in esame. In questa occasione sono stati prelevati 16 campioni di Pino (*Pinus pinea*) (Fig. 16a) e 28 di Ulivo (*Olea europaea*) (Fig. 16b). Unitamente al campionamento della vegetazione, sono stati prelevati 20 campioni di suolo nelle punti indicati in Fig. 16c.

I campioni di foglie sono stati trattati in laboratorio (essiccazione e macinatura) per la successiva determinazione dei contenuti di Hg tramite DMA-80. In particolare, gli aghi di pino sono stati suddivisi in I, II e III anno al fine di valutare il bioaccumulo di Hg nel tempo. Alcuni campioni di foglie sono stati lavati per discriminare il contributo di Hg esterno (dry deposition) da quello interno. Dopo una specifica preparazione dei campioni, nei mesi successivi sono state effettuate



**Fig. 16** Mappa dei punti di campionamento di pini (a), ulivi (b) e suoli (c).

alcune analisi tramite lo spettrofotometro UltraDMA-80, presso i laboratori del CNR di Capo Granitola. Sono state analizzate alcune soluzioni di lavaggio delle foglie campionate e solo due campioni sono stati ridotti in polvere e analizzati come matrici solide. I valori ottenuti sono stati confrontati con quelli relativi ai tenori di mercurio presenti all'interno di specifici standard certificati di vegetazione (NIST 1515, 73349, 73350, 73351).

## 2.8 Campionamento acque all'interfaccia acqua-sedimento

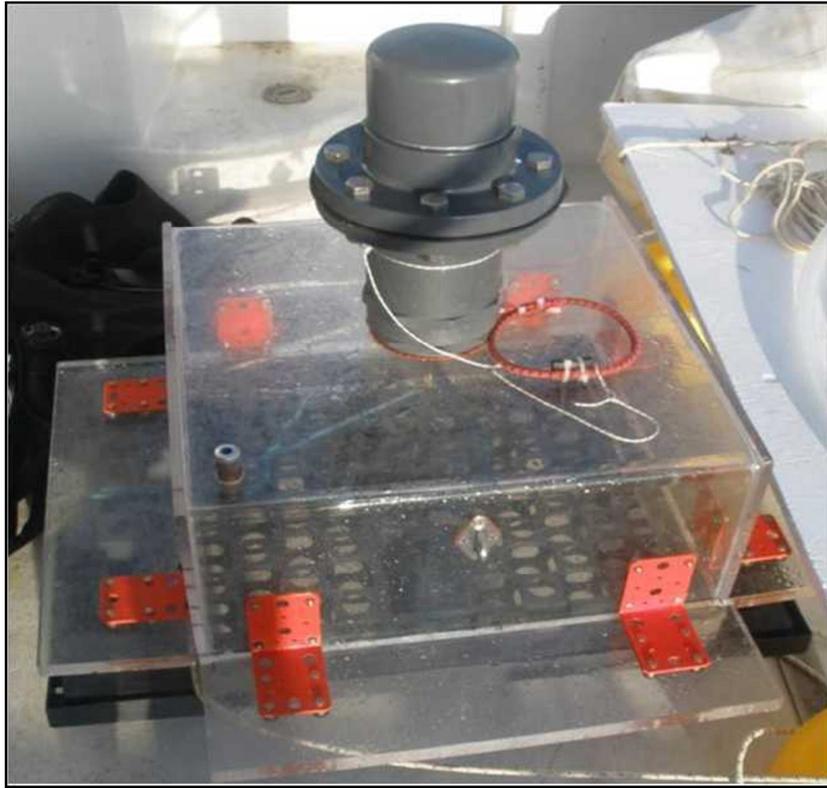
Il campionamento delle acque all'interfaccia con il sedimento è stato effettuato tramite il metodo della *camera bentica*, costruita presso i laboratori dell'IAMC-CNR secondo *Covelli et al., 2008*.

La camera consiste in una scatola in plexiglass trasparente aperta sul fondo (dimensioni 50 x 50 x 30 cm) e dotata di due alette laterali che le permettono di fissarsi al substrato per 7 cm (Fig. 17). Internamente è dotata di un sistema di omogenizzazione dell'acqua, costituito da una pala rotante (30 x 3 cm) che ruota ad una velocità di 5 giri al minuto. La pala rotante è collegata attraverso un asse magnetico ad un moto-riduttore elettrico alimentato da una batteria da 12 V, il tutto all'interno di uno scafandro fissato esternamente alla camera.

Nei giorni 19-21 Settembre 2011 a bordo dell'imbarcazione "Luigi Sanzo" è stata effettuata la prima campagna di campionamento dedicata allo studio dei flussi all'interfaccia sedimento-acqua. La camera bentica è stata trasportata da un sommozzatore (Fig 18) e posizionata sui sedimenti della Rada di Augusta nei punti di campionamento 1, 2 e 4 (Fig. 11a).

L'acqua all'interno della camera bentica è stata campionata con una siringa da 50 ml attraverso un tappo dotato di setto in gomma perforabile applicato esternamente alla camera.

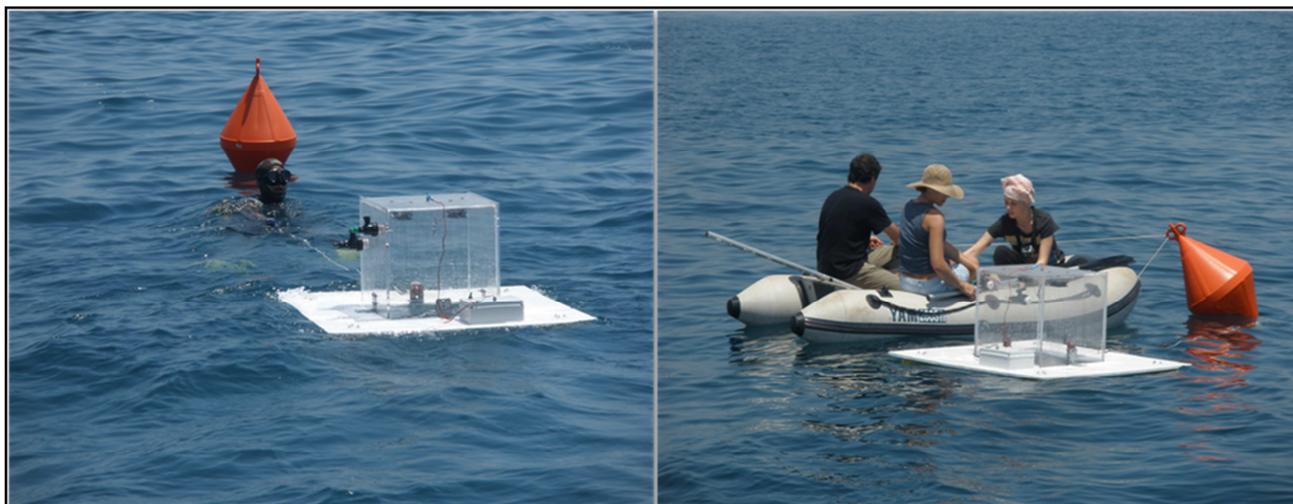
In ogni stazione l'acqua è stata prelevata direttamente dalla camera bentica a quattro intervalli di tempo ( $t=0$ ,  $t=1$ ,  $t=6$ ,  $t=10$ ) ed immediatamente conservata a  $-20^{\circ}\text{C}$ .



**Fig. 17** Camera bentica realizzata presso i laboratori dell'IAMC-CNR di Capo Granitola.



**Fig. 18** Posizionamento della camera bentica sul fondo marino per il campionamento dell'acqua all'interfaccia acqua-sedimento (foto subacquee)



**Fig. 19** Posizionamento della camera d'accumulo ed acquisizione dei dati mediante Lumex.

La seconda campagna di campionamento è stata effettuata a Giugno 2012 utilizzando la stessa metodologia descritta sopra. La camera è stata posizionata nei punti 1, 2 e 4bis (Fig. 11a, con 5 intervalli di tempo ( $t=0$ ,  $t=1$ ,  $t=6$ ,  $t=10$ ,  $t=12$ )).

## **2.9 Campionamento all'interfaccia acqua-atmosfera**

Per lo studio dei flussi all'interfaccia acqua-atmosfera è stata progettata e costruita presso i laboratori dell'IAMC-CNR di Capo Granitola una camera d'accumulo, strutturalmente simile alla camera bentica, ma stavolta dotata di un sistema che ne permette il galleggiamento (Fig. 19). La camera d'accumulo, posizionata sul pelo dell'acqua negli stessi punti della camera bentica (Fig. 11a), ha permesso di stimare i flussi di Hg dall'acqua all'atmosfera in maniera diretta attraverso misure in continuo con il LUMEX RA 915+. Le misure sono state effettuate collegando il LUMEX alla camera di accumulo e misurando le concentrazioni con tempi di acquisizione programmati di 30 e 60 min, con frame di 1 secondo.

### 3. METODI ANALITICI

Tutti i campioni prelevati durante le campagne di campionamento sono stati conservati, processati ed analizzati presso i laboratori di Biogeochimica ed il laboratorio di Ittioplancton dell'Istituto per l'Ambiente Marino Costiero (IAMC) di Capo Granitola e presso il laboratori di Microbiologia dell'Istituto per l'Ambiente Marino Costiero (IAMC) di Messina.

La determinazione delle concentrazioni di HgT in sedimenti, acqua e biota è stata eseguita tramite l'ausilio di uno spettrofotometro analizzatore diretto di mercurio DMA-80 a tre celle (Direct- Mercury- Analyzer Tricell, Fig. 20).

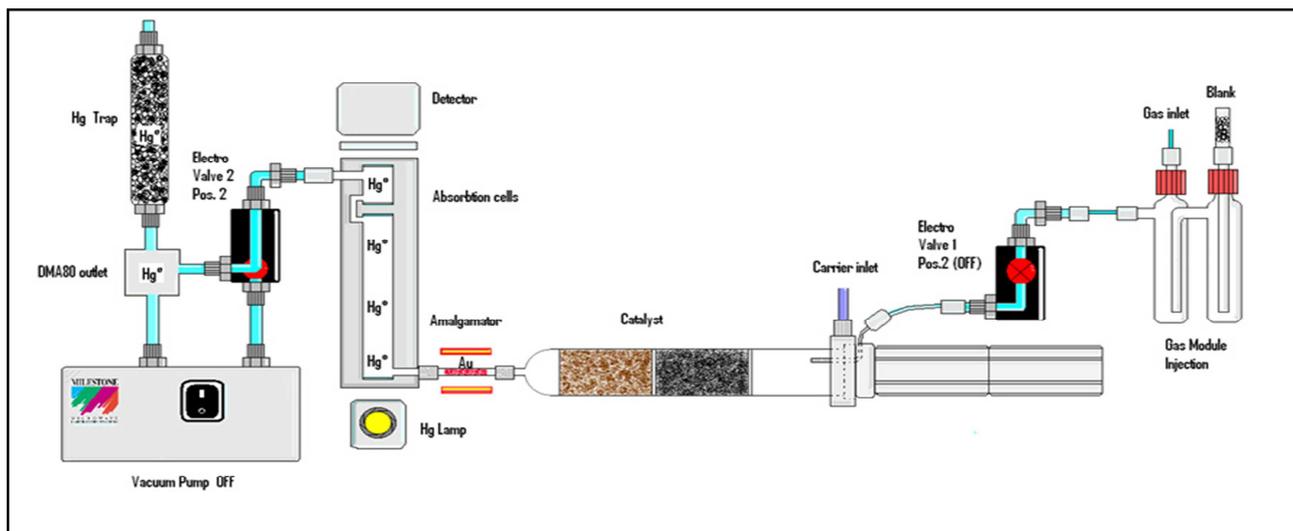
Lo strumento permette l'analisi diretta del mercurio in tracce su matrici solide, liquide e gassose senza la necessità di mineralizzare né pretrattare il campione per la riduzione a mercurio metallico. Il campione viene pesato con una bilancia analitica a quattro cifre decimali ed introdotto nella fornace del DMA-80 dove viene asciugato e poi decomposto termicamente in corrente d'ossigeno. I prodotti di combustione vengono evacuati ed i vapori di mercurio intrappolati sull'amalgamatore d'oro e successivamente rilasciati per la determinazione quantitativa utilizzando la spettroscopia in assorbimento atomico a 254 nm. Il tempo di analisi va da 6 a 10 minuti (i campioni più arricchiti richiedono un tempo di esposizione alla pirolisi maggiore). Il sistema è costituito da tre range di lavoro che operano in concentrazioni differenti: 0,015–10 ng, 10-20 ng e 20-1200 ng in cui vengono lette rispettivamente le concentrazioni 0,15-100 µg/Kg, 100–200 µg/Kg e 200-12000 µg/Kg. Il software crea un grafico assorbanza/ng e restituisce una concentrazione in µg/Kg o mg/Kg calcolata in base al peso del campione analizzato. I risultati sono attendibili e convalidati in accordo alla normativa (*US EPA method 7473*). La riproducibilità è < 1,5% (10ng) ed il *detection limit* di 0,0015 ng.

La curva di calibrazione è stata costruita utilizzando standard a concentrazioni note di mercurio. In matracci in vetro precedentemente lavati con HNO<sub>3</sub> ed HCl al 10% e sciacquati più volte con acqua MilliQ sono state preparate le soluzioni standard (100 ppt, 1000 ppt, 100 ppb, 1 ppm, 10 ppm).

#### 3.1 Campioni biologici

Il pesce campionato è stato scongelato e processato al fine di ottenere informazioni circa la lunghezza totale (TL) e standard (SL) (con l'approssimazione di 1mm), il peso totale (TW) (con un'approssimazione di 0,1 gr), il sesso e la maturità gonadica (Fig. 21). Dalle specie target sono stati estratti gli otoliti per la determinazione dell'età.

Da ogni esemplari sono stati prelevati e conservati separatamente porzioni di muscoli, branchie e



**Fig. 20** Principio di funzionamento dello spettrofotometro DMA-80 Tricell.

fegato e congelati fino al momento dell'analisi. Un'aliquota fresca di circa 0,1 gr è stata prelevata e pesata direttamente nelle navicelle in Nickel con una bilancia analitica a quattro cifre decimali. I campioni sono stati caricati all'interno dell'autocampionatore dello strumento DMA-80 per l'analisi del HgT utilizzando le seguenti condizioni strumentali: asciugatura del campione per 60s a 250°C, temperatura di decomposizione di 700 °C per 150s, purge time tra un'analisi e l'altra di 120 s. Il range di calibrazione impiegato per l'analisi dei tessuti biologici è 5-2000 µg/Kg. Nella fase iniziale e finale di ogni analisi è stato pesato e misurato uno standard di riferimento certificato, per verificare il corretto funzionamento dello strumento. Gli standard utilizzati sono il TORT-2 ( $0.27 \pm 0.06$  mg/kg) ed il Tuna Fish ( $5.24 \pm 0.10$  mg/kg).

### 3.2 Sedimenti

Le carote di sedimento sono state scongelate ed estruse, e subcampionate ogni 3 cm mediante un pettine a lame d'acciaio regolabili (Fig. 22). Su ogni subcampione di sedimento è stata effettuata l'analisi granulometrica, la determinazione delle concentrazioni di HgT e l'analisi di speciazione di Hg attraverso il metodo dell'estrazione sequenziale (SEP).

#### 3.2.1. Analisi granulometrica

Tutti i campioni di sedimento (3,5 g) sono stati trattati con una soluzione di perossido di idrogeno



**Fig. 21** Processamento del pesce ed estrazione dei tessuti.

ed acqua distillata per l'eliminazione della sostanza organica e sottoposti a ripetuti lavaggi per l'allontanamento di sali (principalmente cloruro di sodio) ed infine trattati con esametafosfato di sodio al fine di disperdere il sedimento. Successivamente, il campione ben lavato e disgregato, è stato sottoposto all'analisi granulometrica in umido utilizzando il granulometro laser Horiba Partica La 950A. Il software utilizzato per tale tipo di analisi è "HORIBA LA950 for Windows Ver. 5.20" che calcola ed elabora la distribuzione granulometrica, consentendo anche la costruzione di istogrammi di frequenza utili per il calcolo dei parametri statistici secondo il metodo grafico di Folk & Ward (1957).

### 3.2.2. *Determinazione del mercurio totale (HgT)*

La parte restante del campione di sedimento è stata essiccata in stufa a 35°C e poi quartato al fine di ottenere un campione omogeneo e rappresentativo. I sedimenti essiccati sono stati polverizzati attraverso con un mortaio d'Agata e conservati in luoghi asciutti fino al momento dell'analisi chimica.

Un'aliquota di circa 50 mg è stata prelevata dal sedimento essiccato e pesata con bilancia analitica a quattro cifre decimale e caricata all'interno del DMA-80 impostato con le seguenti condizioni strumentali: asciugatura del campione per 60 s a 250°C, temperatura di decomposizione di 700 °C



**Fig. 22** Carote di sedimento scongelate ed estruse per il sub campionamento.

per 150s, purge time tra un'analisi e l'altra di 120 s. Il range di calibrazione impiegato per l'analisi del HgT nei sedimenti è 5-2000  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ . Nella fase iniziale e finale di ogni analisi è stato pesato e misurato uno standard di riferimento certificato, per verificare il corretto funzionamento dello strumento. Gli standard utilizzati sono stati PACS-2 ( $3.04 \pm 0.20 \text{ mg}/\text{Kg}$ ) ed Estuarine Sediments ( $132 \pm 3 \text{ mg}/\text{Kg}$ )

#### **3.2.4. Procedura di estrazione sequenziale (SEP)**

Sui alcuni sedimenti è stata effettuata la procedura di estrazione sequenziale (SEP: sequential extraction procedure) rispettando il protocollo di *Bloom et al, 2003* "Application of Selective Extractions to the Determination of Mercury Speciation in Mine Tailings and Adjacent Soils".

Le procedure di estrazione sequenziale è stata utilizzata al fine di studiare le diverse forme di associazione dei metalli nelle fasi solide, utilizzando agenti estraenti come sali non tamponati, acidi deboli o soluzioni tampone. Gli estraenti sono applicati in ordine di reattività crescente allo scopo di solubilizzare in maniera progressiva frazioni di metallo legate alla matrice solida (Tab. 2).

Un'aliquota pari a 2 gr di sedimento omogeneizzato è stato pesato in provette di vetro, trattato con 20 ml della prima soluzione estraente (Acqua Mill-Q) ed agitato per  $18 \pm 3 \text{ h}$ . Il campione così trattato viene centrifugato e recuperato il supernatante. Il campione viene ancora trattato con 5 ml della soluzione estraente e centrifugato. Una volta recuperato il supernatante si ripete l'operazione per tre consecutivi cicli, al termine dei quali si passa allo step successivo. Una volta analizzato ogni step (DMA-80 per gli step 1,2,3; ICP-AES per gli step 4 e 5), è possibile verificare le fasi del sedimento a quali il mercurio è legato.

**Tabella 2** Sommario della procedura di estrazione sequenziale

STEP	Estraente	Descrizione	Composti tipici
S1	DI water	Solubili in acqua	HgCl <sub>2</sub> , HgSO <sub>4</sub>
S2	pH2 HCl/HOAc	“acidità stomacale”	HgO
S3	1N KOH	Organo complessati	Hg-humici, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
S4	12N HNO <sub>3</sub>	Fortemente complessati	Minerali lattosi, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Hg <sub>0</sub>
S5	Aqua regia	Cinabro	Hg-S, m-HgS, HgSe, HgAu

### 3.3 Acque

I campioni d'acqua di mare sono stati scongelati a T ambiente ed successivamente è stata prelevata un'aliquota di 50 ml. Ogni aliquota di acqua è stata trattata per 12h con un agente ossidante (0,25 ml di BrCl, 0,05% w/v) per convertire tutte le forme di mercurio in Hg(II) prima dell'analisi del HgT (EPA Method 1631, EPA245.7, Horvat et al., 2003). Per la determinazione del mercurio disciolto (HgD) l'acqua rimanente è stata filtrata con filtri in policarbonato da 45 µm. 50 cl sono stati prelevati dal filtrato ed ossidati con 0,25 ml di BrCl (0,05% w/v).

I campioni così trattati sono stati conservati a T<sub>ambiente</sub> protetti dalla luce ed analizzati dopo 12 h (EPA Method 1631B). L'acqua rimanente è stata acidificata a pH 2 e tenuta a T<sub>ambiente</sub>.

La determinazione di HgT nelle acque si è rivelata la più impegnativa considerate le basse concentrazioni di mercurio nella matrice acquosa. In questo caso, sono state utilizzate le navicelle porta campione in quarzo, ed è stato messa a punto una metodologia specifica per l'analisi delle ultratracce che implica la pre-concentrazione del campione. Il DMA-80 permette di accumulare più aliquote di campione e di restituire una risposta unica derivante dalla media di due o più letture. Il segnale viene così amplificato, in maniera da essere rilevato dal detector. Il metodo è stato impostato con le seguenti condizioni strumentali: asciugatura del campione per 60 s a 250°C, temperatura di decomposizione di 700 °C per 150s, purge time tra un'analisi e l'altra di 120 s. Il range di calibrazione impiegato per la determinazione del HgT e Hg disciolto in acqua di mare è 0,015-10 µg/L. In mancanza di uno standard certificato liquido, per la verifica dell'analisi sono state impiegate soluzioni a concentrazioni di mercurio note.

## 4 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

### 4.1 Il mercurio nei pesci

In tabella 3 vengono riportati specie, numero di esemplari e categoria di appartenenza di ogni specie catturata nella parte interna ed esterna della Rada di Augusta. Sono state collezionate un totale di 21 diverse specie, di cui 9 fuori dalla Rada (6 specie pelagiche n=103; 2 specie demersali n=3; 1 esemplare bentonico) e 12 dentro (6 specie demersali n=106; 2 pelagiche n=2; 3 bentoniche n=12). La maggior parte delle specie, in particolare *Engraulis encrasicolus*, *Sardina pilchardus*, *Boops boops*, *Mullus barbatus* e *Illex coindetii* sono endemiche del Mediterraneo e rivestono una rilevante importanza commerciale (Irepa, 2010). L'unica "specie aliena" riconosciuta è *Sphyaena sphyraena* di origine tropicale, ma oggi presente nel Mediterraneo (Streftaris and Zenetos, 2006).

Le concentrazioni medie di HgT nei muscoli di tutte le specie considerate variano da 0,06 a 2,63  $\mu\text{g g}^{-1}$ , mentre le concentrazioni medie di HgT rilevato nei fegati stanno in un intervallo di valori compresi tra 0,20 e 9,73  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

In alcuni casi, in particolare nelle specie *S. pilchardus*, *E. encrasicolus*, *T. trachurus*, *D. annularis* e *P. erythrinus*, esiste una correlazione positiva tra il contenuto di HgT nei muscoli e la taglia dei pesci (Fig. 33;  $0,6 < r^2 < 0,9$ ). I trend di accumulo sono maggiori in saraghi e pagelli (demersali), inferiori e paragonabili tra loro in acciughe, sardine e sugarelli (pelagici). Il tasso di accumulo di HgT stimato per alcune specie varia da 0,01 ad 0,014  $\mu\text{g g}^{-1}\text{cm}^{-1}$  in buon accordo con i dati di letteratura per le specie *P. erythrinus* e *T. trachurus* (Hornung et al, 1980). Inoltre, il contenuto di HgT è correlato positivamente con l'età dei pesci per cui è stata effettuata la determinazione dell'età (*E. encrasicolus* e *S. pilchardus*) con differenze significative tra gruppi di età ( $p < 0.005$ ; ANOVA test). La distribuzione dei dati di HgT nei tessuti dei pesci in funzione dell'habitat di appartenenza delle specie (pelagico – demersale -bentonico) mostra concentrazioni maggiori di HgT nei muscoli dei pesci bentonici rispetto a quelli demersali e questi ultimi a loro volta, rispetto ai pesci pelagici (Fig. 35). Il trend è verosimilmente legato al differente rapporto che queste categorie di pesci hanno con il sedimento contaminato della Rada di Augusta. I pesci bentonici infatti, vivono a stretto contatto coi sedimenti, sui quali pascolano per alimentarsi, mentre i demersali occupano la parte profonda della colonna d'acqua e i piccoli pelagici vivono la gran parte della loro vita a mezz'acqua, ad esclusione dei primi stadi di vita e dei periodi di riproduzione in cui si riparano vicino alla costa alla ricerca di acque più calde. Confrontando il contenuto di HgT misurato in esemplari di *Pagellus* spp. catturati nella due aree all'interno della Rada di Augusta (C1, C2, Fig. 36) si nota che i pesci prelevati nella parte sud mostrano contenuti di HgT maggiori rispetto a quelli pescati nella parte nord della Rada di Augusta.

**Tabella 3** Specie, numero di esemplari e categoria di appartenenza di ogni specie campionata

Campionamento fuori la Rada				Campionamento dentro la Rada			
Species	C1 (n°)	C2 (n°)	Habitat	Species	C3 (n°)	C4 (n°)	Habitat
<i>Engraulis encrasicolus</i>	20	20	Pelagic	<i>Diplodus annularis</i>	59	15	Demersal
<i>Sardina pilchardus</i>	8	20	Pelagic	<i>Diplodus vulgaris</i>	-	3	Demersal
<i>Boops boops</i>	-	20	Pelagic	<i>Pagellus erythrinus</i>	1	6	Demersal
<i>Trachurus trachurus</i>	-	6	Pelagic	<i>Pagellus acarne</i>	11	1	Demersal
<i>Illex coindetii</i>	6	-	Pelagic	<i>Sepia officinalis</i>	2	6	Demersal
<i>Loligo forbesi</i>	3	-	Pelagic	<i>Serranus scriba</i>	2	-	Demersal
<i>Pagellus erythrinus</i>	1	-	Demersal	<i>Caranx rhonchus</i>	1	-	Pelagic
<i>Pagellus bogaraveo</i>	2	-	Demersal	<i>Sphyraena sphyraena</i>	1	-	Pelagic
<i>Mullus barbatus</i>	1	-	Benthic	<i>Scorpaena notata</i>	-	5	Benthic
				<i>Scorpaena scrofa</i>	3	1	Benthic
				<i>Mullus barbatus</i>	-	3	Benthic
				<i>Mullus surmuletus</i>	1	1	Benthic
				<i>Murena helena</i>	1	-	Benthic
				<i>Octopus vulgaris</i>	-	1	Benthic

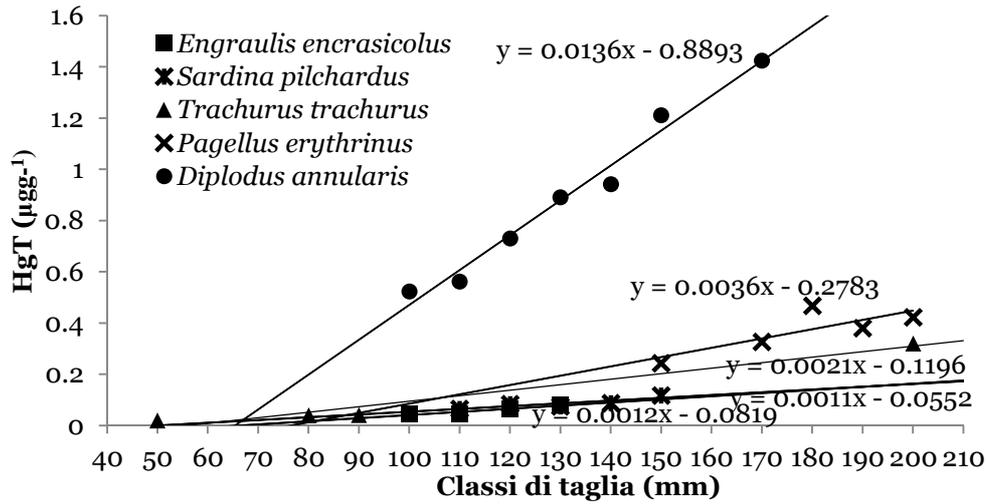
Questi risultati suggeriscono un rilascio attivo di Hg da parte dei sedimenti ed una maggiore disponibilità di Hg nella parte meridionale della Rada, in perfetto accordo con la mappa di distribuzione di Hg nei sedimenti che riportano concentrazioni più alte di Hg nell'area sud della Rada di Augusta (Sprovieri et al., 2011).

Le concentrazioni di HgT nei pesci pelagici non eccedano i limiti massimi di  $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$  HgT fissati dalla Direttiva 91/493/CEE (decisione 93/351/CEE e Regolamento (CE) n. 1881/2006, in vigore dall'1/3/2007), tuttavia le loro concentrazioni sono anomale se confrontate con quelle delle stesse specie nel Mediterraneo e paragonabili a quelle ritrovate in siti interessati da contaminazione da Hg come l'Adriatico (Wolfgang, 1983; Storelli e Marcotrigiano, 2001; Storelli et al., 2002, 2005, 2007, 2010; Gibičar et al., 2009), la Turchia (Tuzen, 2009), la costa spagnola (Pastor et al., 1994) ed Israele (Hornung et al., 1980).

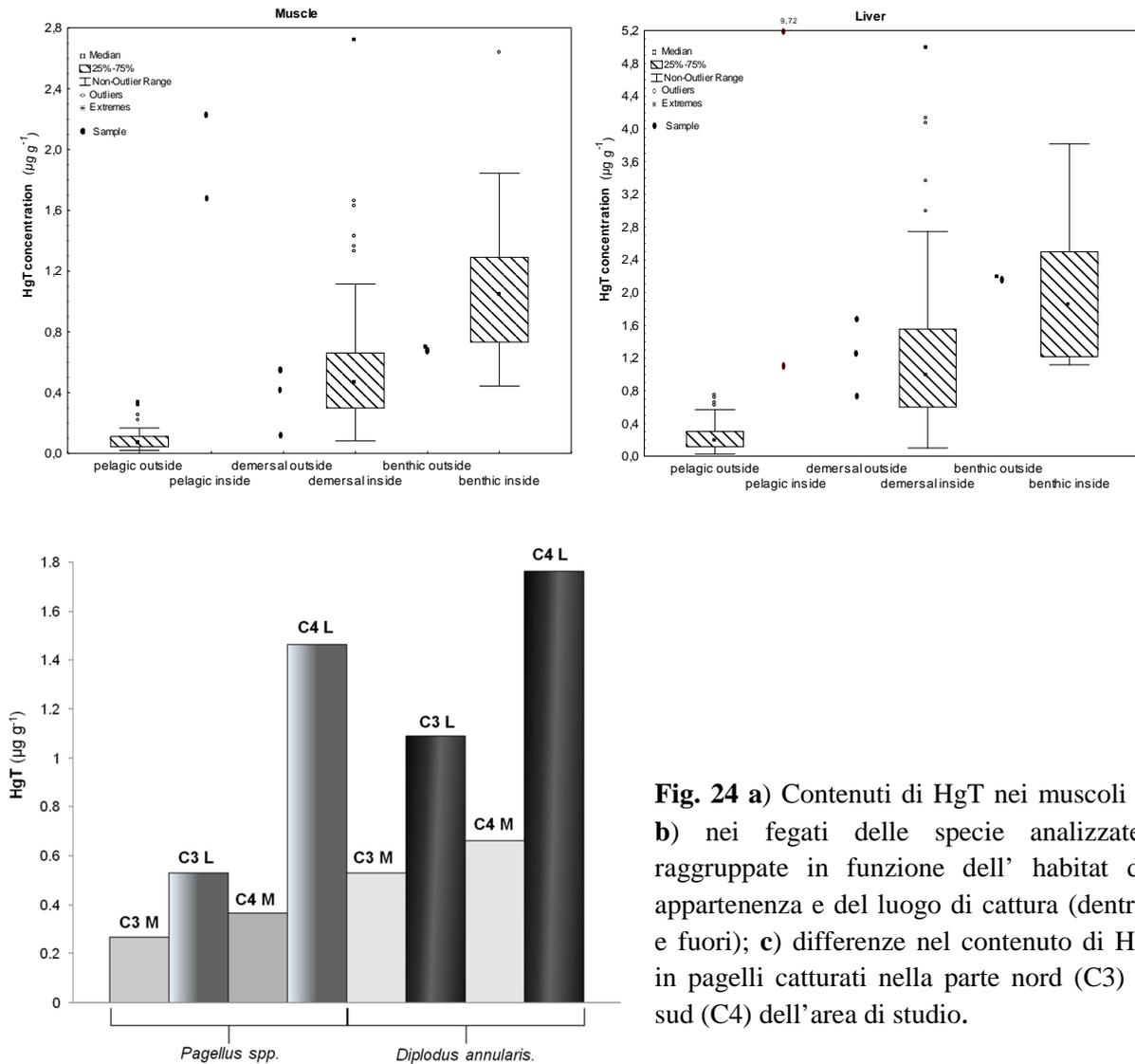
Le specie pelagiche, data la notevole mobilità e le frequenti oscillazioni verticali ed orizzontali, attraverso i processi di bioaccumulo di Hg lungo la catena trofica marina potrebbero rappresentare il veicolo principale di trasferimento di Hg dalla Rada di Augusta verso l'esterno nell'area dello Ionio. Questa ipotesi si allinea con la tesi proposta da Sprovieri et al. (2011) che considera la Rada di Augusta un "point source" di Hg antropico nel Mar del Mediterraneo.

#### 4.2 Il mercurio nei sedimenti

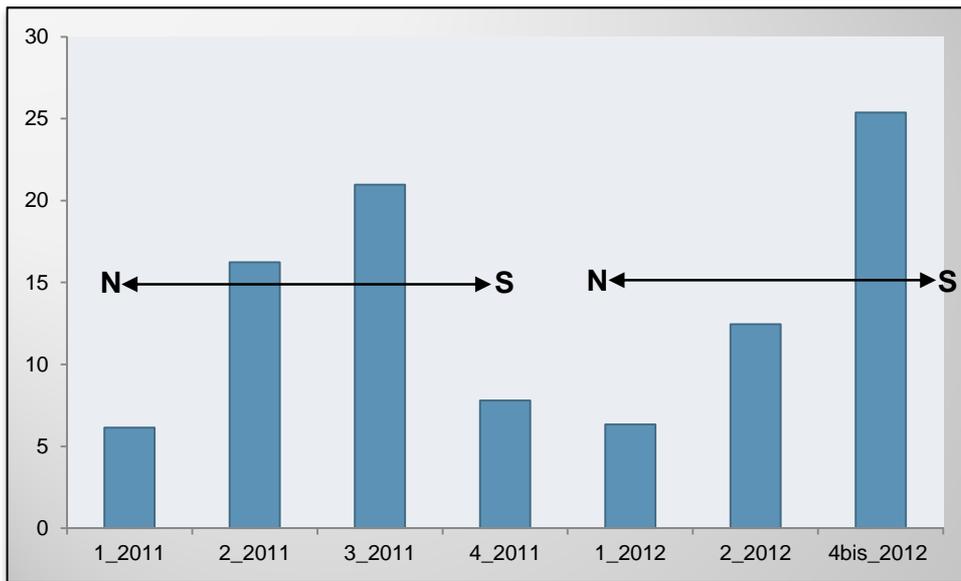
Le concentrazioni medie di HgT nei sedimenti variano da 6,15 a 25,38 mg Kg<sup>-1</sup>, con i valori di concentrazione più elevati nella zona sud della Rada.



**Fig. 23** Relazione tra i contenuti di HgT e la taglia dei pesci. (Ogni punto rappresenta la mediana di HgT calcolata per classe di taglia).



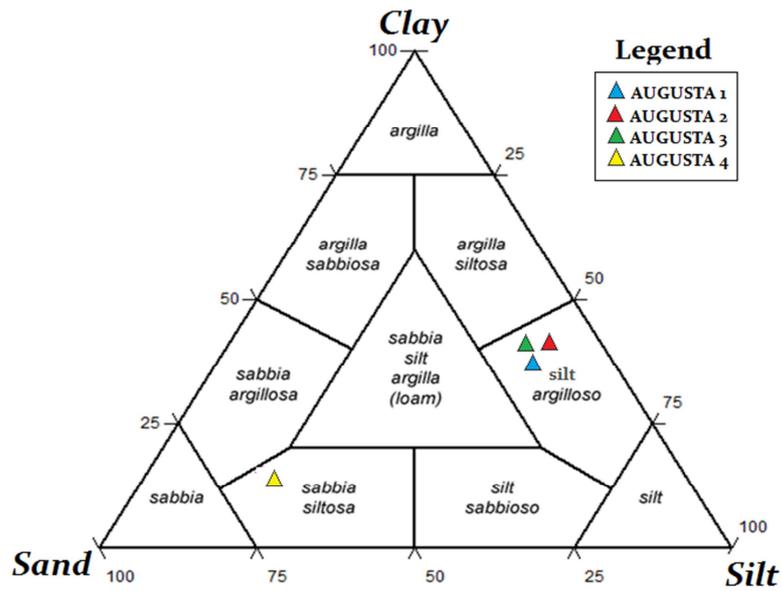
**Fig. 24 a)** Contenuti di HgT nei muscoli e **b)** nei fegati delle specie analizzate, raggruppate in funzione dell' habitat di appartenenza e del luogo di cattura (dentro e fuori); **c)** differenze nel contenuto di Hg in pagelli catturati nella parte nord (C3) e sud (C4) dell' area di studio.



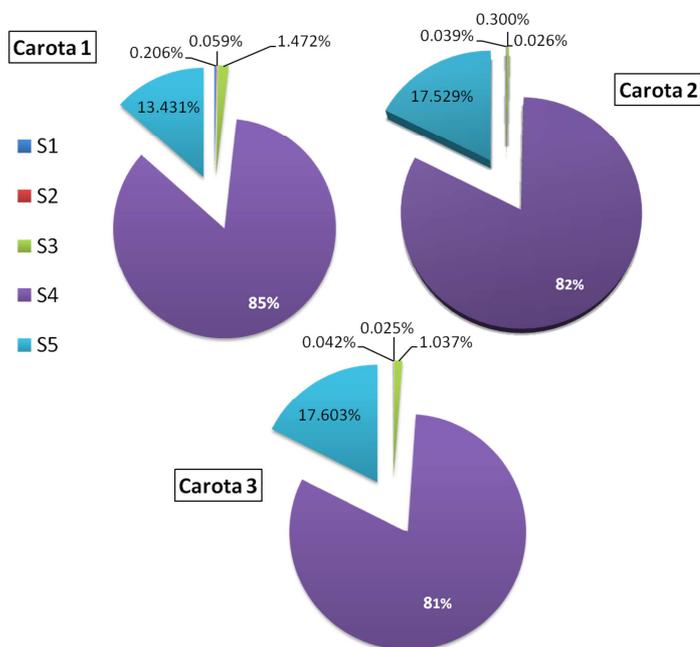
**Fig. 25** Concentrazioni medie di HgT nei sedimenti campionati nel 2011 e 2012. Nota le concentrazioni di GhT più elevati nella zona Nord della Rada di Augusta.

I valori misurati sono da 2 a 3 ordini di grandezza superiori a quelli riportati per i sedimenti del Mediterraneo (*Di Leonardo et al., 2006; Ogrinc et al., 2007; Tranchida et al., 2010*). Escludendo la carota 4\_2011, è visibile il trend di arricchimento di Hg nei sedimenti delle carote prelevate nella parte meridionale della Rada di Augusta (Fig.11a), confermando una maggiore contaminazione dei sedimenti in prossimità del punto di massimo impatto del bacino augustano (“*Vallone della neve*”). La classificazione dei sedimenti secondo il diagramma di Shepard mostra che i sedimenti delle carote 1\_2011, 2\_2011, 3\_2011 sono silt argillosi mentre i sedimenti della la carota 4\_2011 sono principalmente sabbie siltose (Fig. 26). Tenendo in considerazione l’elevata affinità dei metalli per la frazione argillosa, non sorprende che i contenuti di Hg della carota 4\_2011 siano relativamente inferiori rispetto a quelli attesi considerando l’allocazione della stazione nella zona nord.

L’analisi dell’estrazione sequenziale mostra che più dell’80% del Hg è stato estratto dai sedimenti campionati attraverso lo step 5 (forme insolubili), mentre il 15% è stato estratto nello step 4 (Fig. 39).



**Fig. 26** Classificazione dei sedimenti secondo il diagramma di Shepard



**Fig. 27** Risultati della procedura di estrazione sequenziale dai sedimenti

chimiche poco solubili come il cinabro (HgS), ed ad altre forme stabili come soda. Infine, Questo risultato indica che la maggior parte del Hg nei sedimenti è stabilmente legato a specie soltanto il 2% circa del Hg viene rilasciato nei primi 3 step, ovvero alle forme più biodisponibili di Hg.

Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Calomerano) e Hg<sub>0</sub> (Tab. 6), che risultano essere i principali prodotti dell'impianto cloro- I risultati della SEP suggeriscono che quasi la totalità del Hg nei sedimenti della Rada di Augusta è complessata da legami stabili rendendo il Hg scarsamente biodisponibile.

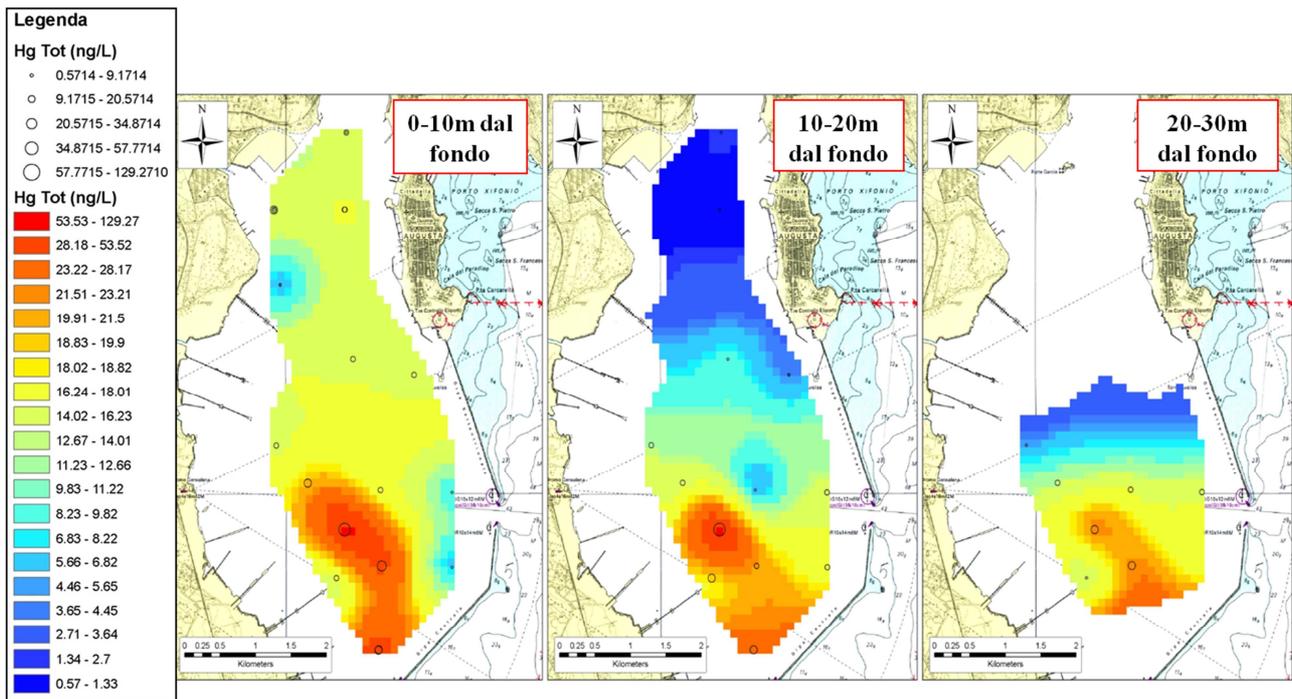
I risultati delle analisi microbiologiche (dati preliminari non discussi) hanno mostrato che le popolazioni microbiche più rappresentate nei sedimenti di Augusta sono dei microorganismi che ossidano i composti di zolfo ridotto (come i solfuri) per crescere e sopravvivere. Pertanto, le analisi microbiologiche lasciano ipotizzare processi di rilascio del Hg attraverso l'ossidazione di composti come HgS che rappresenta la parte immobile e meno biodisponibile di Hg.

Sebbene la quantità di HgT estratta negli step 1 e 2 (~7 µgKg<sup>-1</sup>) sembri esigua comparata con quella del sedimento, rappresenta un contributo notevole alla colonna d'acqua che riporta contenuti di Hg nell'ordine dei ng L<sup>-1</sup>

#### **4.4 Il mercurio nella colonna d'acqua**

Le concentrazioni di HgT nella colonna d'acqua mostrano un trend in crescita da Nord verso Sud nella Rada, inoltre si nota un aumento delle concentrazioni di HgT dal bottom (0-10 metri dal fondo) al top lungo la colonna d'acqua con il picco di concentrazione (fino a circa 130 ngL<sup>-1</sup>) nella zona meridionale della Rada. I valori di HgT misurati nelle acque campionate a Giugno 2012 sono in perfetto accordo con quelli misurati l'anno precedente con medie di 4.48 ng L<sup>-1</sup> nella parte nord, 10.06 ng L<sup>-1</sup> nella parte centrale e 11.31 ng L<sup>-1</sup> nella zona meridionale.

Anche questa volta, i risultati indicano un rilascio attivo di Hg verso la colonna d'acqua con concentrazioni maggiori nella zona nord dove i sedimenti presentano contenuti maggiori di Hg. Le misure di HgT effettuate sui campioni d'acqua collezionati nella zona antistante la Rada di Augusta (ANOMCITY\_2012 ) mostrano i valori più elevati di HgT nel punto più prossimo alla bocca di (valore medio 7.80 ng/L), mentre allontanandoci dalla Rada le concentrazioni di HgT diminuiscono (valori medi compresi tra 4.45 e 6.91 ng L<sup>-1</sup>). I valori misurati sono più alti di un ordine di grandezza rispetto al background di Hg nel Mar Mediterraneo (0.2 -0.4 ng L<sup>-1</sup>) riportato in letteratura (Kotnik et al, 2007 Horvat et al, 2003 Rajar et al, 2007 Cossa et al, 1997). Questi risultati supportano l'ipotesi del trasporto di Hg dalla Rada di Augusta alle acque antistanti,



**Fig. 28** Mappe di distribuzione di HgT nelle acque della Rada di Augusta lungo tre profondità campionate a Maggio 2011.

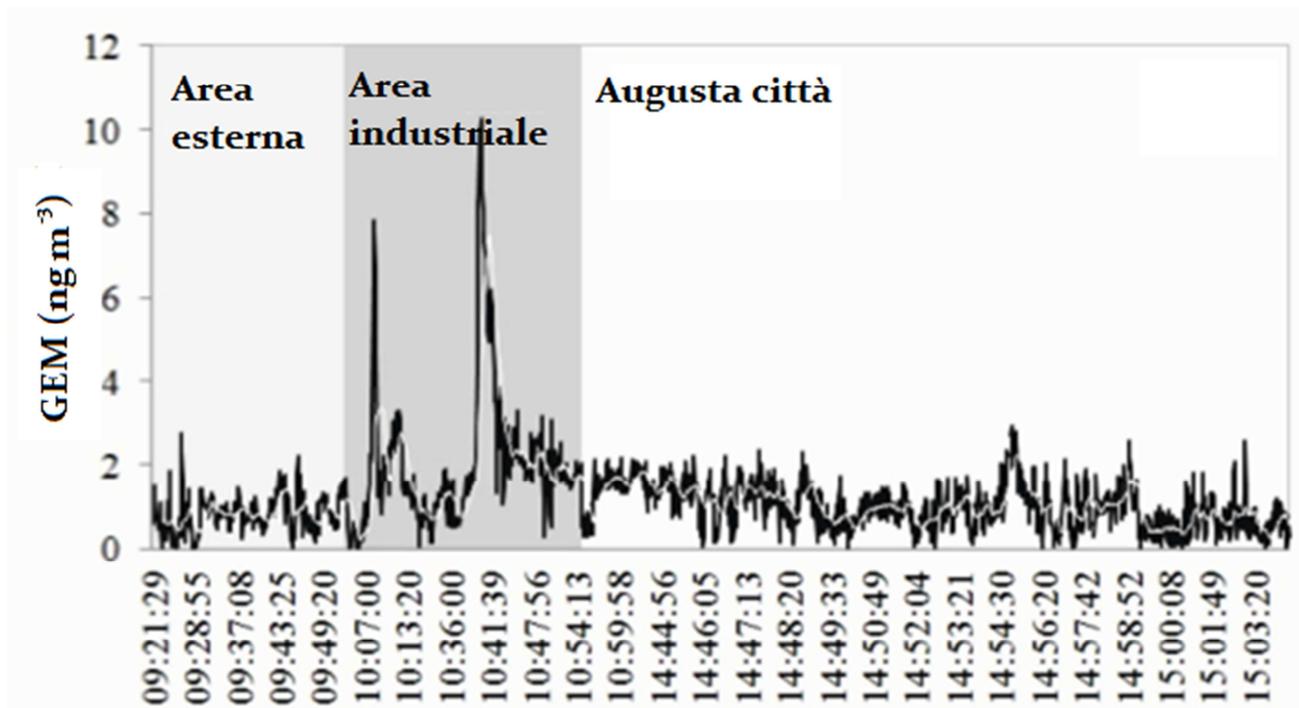
rappresentando un veicolo di contaminazione non soltanto per le acque immediatamente antistanti ma per l'intero bacino Mediterraneo attraverso il complesso di correnti circolatorie che interessano lo Ionio occidentale (Sprovieri et al., 2011).

#### 4.5 Il mercurio in atmosfera

L'elaborazione dei dati di Hg atmosferico derivate dalla campagna di misura per la determinazione delle concentrazioni di Hg via terra nelle aree limitrofe alla Rada di Augusta ed all'interno dell'abitato di Augusta ha permesso di definire un valore medio di background nell'area in esame di  $\sim 1 \text{ ng/m}^3$  ( $n = 958$ ; range 1 -  $3.5 \text{ ng/m}^3$ ) che rientra nei tenori medi di Hg in atmosfera nelle aree incontaminate documentato in letteratura (Munthe et al., 2003). Inoltre le concentrazioni di Hg misurate sono in perfetto accordo con i valori medi di concentrazione di Hg in atmosfera variabile nel range  $1,6-2,4 \text{ ng/m}^3$ , relativi a 10 siti localizzati lungo le coste del Mar Mediterraneo e dell'Oceano Atlantico (Wangberg et al., 2001, 2008).

Un'anomalia di Hg (valori di 'hot spot') è stata rilevata nell'area prossimale al Polo industriale di Priolo-Melilli, dove sono stati registrati valori dell'ordine di  $8-10 \text{ ng Hg per m}^3$  di aria campionata, anch'essi al di sotto del limite massimo di tollerabilità del Hg in atmosfera ( $\sim 0,01 \text{ mg Hg per m}^3$  di aria, per un periodo di esposizione di 8 ore, *Occupational Safety and Health Administration limits*), e all'interno del range di valori tipici di aree incontaminate.

Le misure derivate dall'elaborazione dei dati di Hg atmosferico derivate dalla campagna di misura



**Fig. 29** Contenuti di Mercurio gassoso elementare (GEM) nelle tre aree investigate a confronto (esterno, zona industriale e città).

per la determinazione delle concentrazioni di Hg via mare, confermano un background di Hg in atmosfera variabile da 1 a 3 ng m<sup>-3</sup> (valore medio 1.7 ng/m<sup>3</sup>, n=1503), per l'intera area esaminata, indicativa di una forte diluizione delle emissioni di Hg evaso dalla superficie del mare ad opera dalle masse d'aria soprastanti. La figura42 evidenzia le anomalie di mercurio gassoso elementare (GEM) misurate nell'area industriale rispetto a quelle di controllo e all'interno della città.

#### 4.6 Il mercurio nelle piogge

L'installazione dei pluviometri ha permesso di valutare la deposizione atmosferica attraverso la raccolta della wet e dry deposition. Le analisi delle piogge hanno evidenziato concentrazioni medie di Hg dell'ordine dei 40 ng/l, che risultano essere dello stesso ordine di grandezza dei valori proposti in letteratura per le piogge campionate in aree industriali (~ 30 ng/l; Ferrara et al., 1986).

#### 4.7 Il mercurio nella vegetazione

I campioni di foglie, ad oggi, analizzati (Pino 2 II e Ulivo 2 L) hanno dato valori di concentrazione di HgT di 149.3 e 31.0 µg g<sup>-1</sup>. Se confrontati con il valore del bianco, questi valori sono indicativi di un certo grado di contaminazione da mercurio nei campioni di vegetazione esaminati. La presenza di mercurio sulla vegetazione è inoltre confermata dall'analisi delle soluzioni di lavaggio, le cui abbondanze di HgT variano da 0.17-1.99 µg g<sup>-1</sup>.

#### 4.8 . Evasione del mercurio dai sedimenti della Rada di Augusta

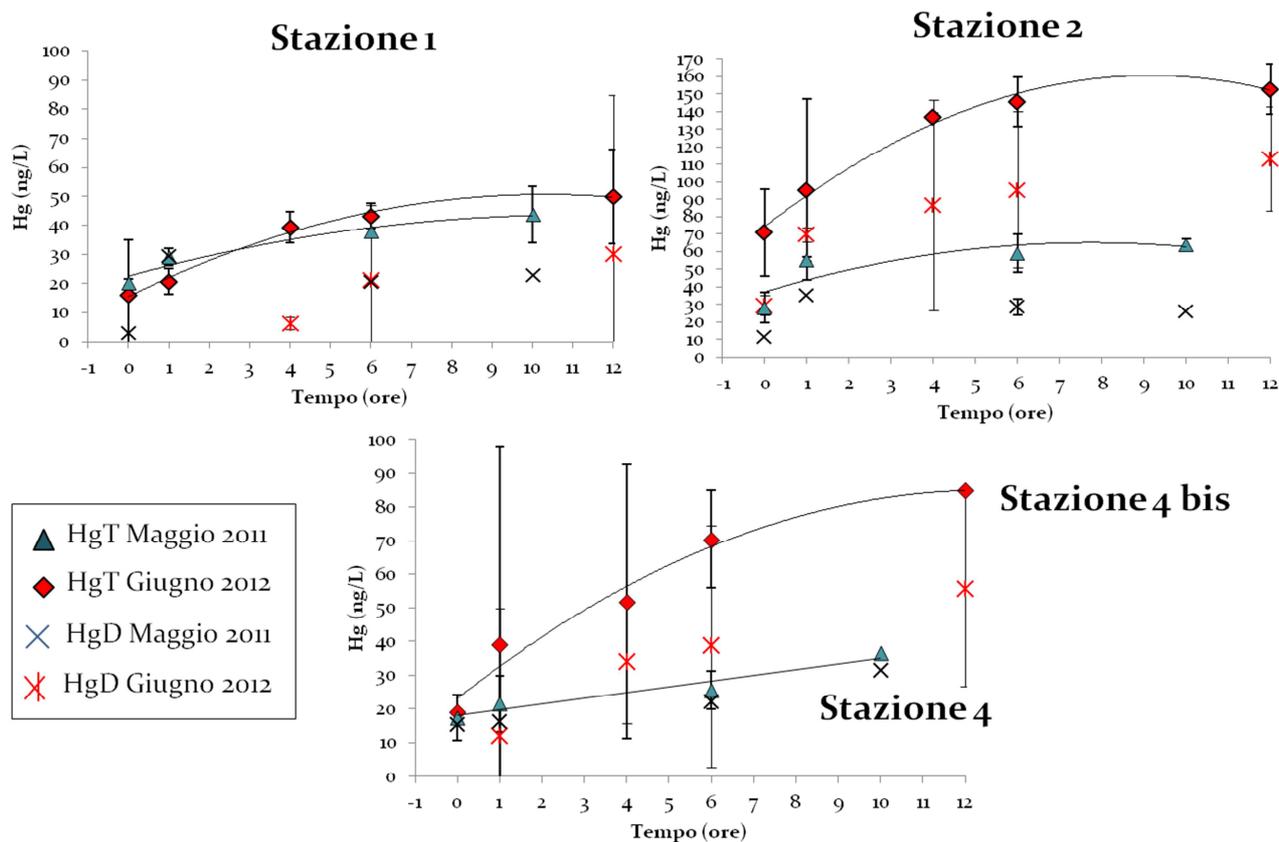
I risultati delle concentrazioni di HgT nelle acque all'interfaccia con il sedimento sono mostrate in Fig. 43. Per ogni punto su cui è stata posizionata la camera bentica è stato calcolato il flusso di HgT dai sedimenti verso la colonna d'acqua. Il metodo di calcolo utilizzato è la differenza tra la concentrazione di HgT al tempo finale (t=10h, t=12h) e quella al tempo iniziale (t=0) divisa per il tempo di esposizione, tutto rapportato alle dimensioni della camera:

$$\Phi = \left( \frac{(C_f - C_i) \times (V / A)}{(T_f - T_i)} \right)$$

dove  $C_f$  e  $C_i$  sono le concentrazioni di HgT al tempo finale ed iniziale;  $V$  ed  $A$  sono rispettivamente il volume (57.5 L) e l'area della camera (0.25 m<sup>2</sup>);  $T_f$  e  $T_i$  sono i tempi dell'esperimento.

I flussi di HgT stimati vanno da 15.6 a 37.7  $\mu\text{g m}^{-2} \text{day}^{-1}$  con i valori più elevati nella zona meridionale della Rada. Questi valori risultano più elevati rispetto a quelli misurati in altre aree contaminate da mercurio come il Golfo di Trieste (Covelli et al., 1999), la Baia Arcachon (Boucher et al., 2011), mentre sono comparabili con quelli riportati per la Laguna di Grado (Covelli et al., 2008). Mediando tutti i valori di flusso calcolati ed estendendo alla superficie dell'intera Rada di Augusta (22,53 Km<sup>2</sup>), si ottiene dal comparto sedimentario della Rada di Augusta evadono 0.38 Kmol di Hg anno<sup>-1</sup>. La stima del flusso di Hg che fuoriesce dalla Rada e si immette nelle acque dello Ionio è 1,29 kmol anno<sup>-1</sup> che rappresenta circa il 10% della quantità totale di Hg antropogenico immesso nel Mar Mediterraneo (12,5 Kmol anno<sup>-1</sup>). Pertanto, la Rada di Augusta gioca un ruolo importante come *point source* di mercurio nel bacino del Mediterraneo.

Per quanto riguarda l'evasione di mercurio dai sedimenti verso il comparto atmosferico, ancora una volta le misure di Hg gassoso all'interno della camera d'accumulo hanno messo in evidenza che nelle zone a Sud della Rada, dove i sedimenti sono più contaminati, le concentrazioni di Hg gassoso in atmosfera sono più elevate. I dati preliminari acquisiti hanno consentito di stimare un flusso di evasione di Hg all'interfaccia acqua-atmosfera variabile da circa 110 a 1500 ng m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>. Questo range risulta essere 1-2 ordini di grandezza superiore ai valori riportati in letteratura per altri ambienti marini della terra (Oceano Pacifico, Mar Mediterraneo, Oceano Artico) e rispetto ad aree particolarmente inquinate da mercurio, come la Baia di Tokyo (Narukawa et al., 2006) ed il Mar Giallo in Cina (Ci et al., 2011).



**Fig. 30** Andamenti delle concentrazioni di HgT e HgD nei campionamenti Maggio 2011 (blu), e Giugno 2012 (rosso) a confronto per stazioni corrispondenti.

**Tabella 8:** Flusso all'interfaccia acqua-atmosfera calcolato per Baia d'Augusta a confronto con altri studi.

Sito	( $\Phi$ ) $\text{ng m}^{-2}\text{h}^{-1}$	Ref.
Baia d'Augusta	3.6-36	
Mediterraneo Est	0.7-3.7	Fantozzi et al., 2012
Mediterraneo Est	7.9	Gardfeld et al., 2003
Mediterraneo Ovest	2.5	Gardfeld et al., 2003
Mediterraneo Est	1.52-4.92	Andersson et al., 2007
Mar Giallo	6.5-31	Ci et al., 2011
Baia di Tokyo	0.8-11	Narukawa et al., 2006

## 5. CONCLUSIONI

Questo studio mostra che i sedimenti della Rada di Augusta rappresentano una sorgente primaria di mercurio nel sistema marino di quest'area. Le concentrazioni di HgT misurate nelle acque della Rada di Augusta confermano che esiste un processo attivo di rilascio di Hg dai sedimenti verso la colonna d'acqua e che l'entità del rilascio è direttamente proporzionale alla quantità di Hg nei sedimenti. I dati sulle specie ittiche campionate confermano che il sistema biologico all'interno della Rada è contaminato con un potenziale effetto di bioaccumulo nella catena trofica. Il valore di flusso di Hg stimato che fuoriesce dalla Rada di Augusta e si immette nelle acque dello Ionio rappresenta circa il 10% ( $1,29 \text{ Kmol anno}^{-1}$ ) della quantità totale di Hg antropogenico immesso nel Mar Mediterraneo ( $12,5 \text{ Kmol anno}^{-1}$ ). Considerando il flusso rilevante di mercurio dai sedimenti alla colonna d'acqua e la peculiare posizione oceanografica, la Rada di Augusta rappresenta *point source* di mercurio per l'intero Mar Mediterraneo. Le elevate concentrazioni di Hg misurate nelle acque del Mar Ionio e nelle specie ittiche pelagiche pescate fuori dalla Rada confermano che esiste un processo di contaminazione da mercurio in questa parte del Mar Mediterraneo che potrebbe coinvolgere il sistema marino più profondo.

## **6. RINGRAZIAMENTI**

Si ringrazia la Capitaneria di Porto di Augusta (SR) ed in particolare il Capo Servizio Operativo, T.V. Salvatore Di Grande ed il Capo Servizio Sicurezza della Navigazione, T.V. Santi Caminiti per aver mostrato estrema collaborazione e disponibilità per lo svolgimento delle attività scientifiche all'interno della Rada di Augusta.

## Bibliografia

- Adorno S., Boccazzi Boccazzi Varotto La grande trasformazione – Immagini del polo petrolchimico siracusano e Marina di Melilli, Siracusa, Editore Morrone, 2011. (Genere: Catalogo)
- Adorno S. Il polo industriale di Augusta Siracusa. Risorse e crisi ambientale (1949-2000) di, in G. Corona e S. Neri Serneri, Storia e ambiente. Città risorse e territori nell'Italia contemporanea, Roma, Carocci 2007.
- Adorno S., Neri S., Bologna S. Industria, ambiente e territorio. Per una storia ambientale delle aree industriali in Italia, , Il Mulino, 2009.
- Adorno S., Aloscari P., Salerno F., Siracusa L'industria, la memoria, la storia: il polo petrolchimico nell'area costiera tra Melilli, Augusta e Siracusa (1949-2000, Morrone Editore, 2008
- Andersson, M. E., Gardfeldt, K., Wangberg, I., Sprovieri, F., Pirrone, N., Lindqvist, O., 2007. Seasonal and daily variation of mercury evasion at coastal and off shore sites from the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 104, 214–226.
- Andren AW, Nriagu JO. 1979. The global cycle of mercury. In: Nriagu JO, ed. *The biogeochemistry of mercury in the environment*. New York, NY: Elsevier/North Holland Biomedical Press, 1-22.
- Bacci, E. 1989. Mercury in the Mediterranean. *Mar. Pollut. Bull.* 20: 59-63.
- Bacci, E., 1995. Fortune e Declino del Mercurio nell'Area Amiatina. Implicazioni Ambientali. Regione Toscana, Giunta Regionale, Dipartimento Ambiente, Firenze (I).
- Baldini M., Molinaro M.G., Stacchini P., Zanasi F., Comi R., Leoni V.: "Valutazione della ingestione settimanale di mercurio con la dieta in Italia". *La Rivista di Scienza dell'Alimentazione*, 23 (2): 177-182, 1994.
- Basilone, G., Guisande, C., Patti, B., Mazzola, S., Cuttitta, A., Bonanno, A., Kallianiotis, A. 2004. Linking habitat conditions and growth in the European anchovy (*Engraulis encrasicolus*). *Fisheries Research*. 68:9-19.
- Bloom, N.S., Moretto, L.M., Scopece, P., Ugo, P., 2004. Seasonal cycling of mercury and monomethyl mercury in the Venice Lagoon (Italy). *Mar. Chem.* 91, 85–99.
- Bouchet S., Tessier E., Monperrus M., Bridou, R., Clavier J., Thouzeau G. and Amouroux D. Measurements of gaseous mercury exchanges at the sediment–water, water–atmosphere and sediment–atmosphere interfaces of a tidal environment (Arcachon Bay, France). Cite this: *J. Environ. Monit.*, 2011, 13, 1351.
- Breve storia e situazione del polo industriale Augusta-Priolo-Melilli, Dossier per il convegno organizzato dalla Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) su: “Le indagini nell’area a rischio di Augusta e Siracusa” – Siracusa 5 Novembre 2009, Prof. Luigi Solarino presidente Decontaminazione Sicilia, Dott. Giacinto Franco vice presidente “AugustAmbiente” componente equipe sanitaria Decontaminazione Sicilia.
- Cause di rischio e sostenibilità urbana nella città di Augusta, di Enrico Nicosia, studio condotto nell’ambito del progetto di ricerca MIUR, “Sviluppo sostenibile e qualità della vita in aree urbane della Sicilia Orientale”, afferente al progetto nazionale “Ecosistema urbano: buone pratiche per il governo della sostenibilità urbana e dello sviluppo compatibile”. Coordinatore

scientifico il prof. Tullio D'Aponte, responsabile dell'Unità Locale la prof.ssa Caterina Cirelli.

- Ci, Z. J., Zhang, X. S., Wang, Z. W., Niu, Z. C., Diao, X. Y., Wang, S. W., 2011. Distribution and air-sea exchange of mercury (Hg) in the Yellow Sea. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 2881–2892, doi :10.5194/acp-11-2881-2011.
- Clarkson T. W. (1997) The toxicology of mercury. *Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.* 34(4), 369–403.
- Cossa, D., Martin, J.-M., Takayanagi, K., Sanjuan, J., 1997. The distribution and cycling of mercury species in the western Mediterranean. *Deep-Sea Research II* 44 (3–4), 721–740.
- Covelli, S., Acquavita, A., Piani, R., Predonzani, S., De Vittor, C., 2009. Recent contamination of mercury in an estuarine environment (Marano lagoon, Northern Adriatic, Italy). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 82, 273e284.
- Covelli, S., Faganeli, J., De Vittor, C., Predonzani, S., Acquavita, A., Horvat, M., 2008. Benthic fluxes of mercury species in a lagoon environment (Grado lagoon, Northern Adriatic Sea, Italy). *Applied Geochemistry* 23, 529e546.
- Covelli, S., Horvat, M., Faganeli, J., Brambati, A., 1999. Porewater distribution and benthic flux of mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 48, 415–428.
- Di Leonardo, R., Bellanca, A., Angelone, M., Leonardi, M., Neri R. 2008. Impact of human activities on the central Mediterranean offshore: Evidence from Hg distribution in box-core sediments from the Ionian Sea. *Applied Geochemistry*. 23, 3756–3766.
- Di Leonardo, R., Tranchida, G., Bellanca, A., Neri, R., Angelone, M., Mazzola, S., 2006. Mercury levels in sediments of central Mediterranean Sea: a 150+ year record from box-cores recovered in the Strait of Sicily. *Chemosphere* 65, 2366–2376.
- Edner H., Ragnarson P., Svanberg S., Wallinder E., De Liso A, Ferrara R., Maserti B.E. Differential absorption lidar mapping of atmospheric atomic mercury in Italian geothermal fields
- ENVIRON International Team, 2008 Appendix A Sediment Investigation Activities Performed by ENVIRON Summer and Fall 2008 Augusta Bay, Sicily, Italy.
- ENVIRON International Team, 2008 Appendix A Sediment Investigation Activities Performed by ENVIRON Summer and Fall 2008 Augusta Bay, Sicily, Italy.
- Fantozzi, L., Manca, G., Ammoscato, I., Pirrone, N., Sprovieri, F., 2012. The cycling and sea–air exchange of mercury in the waters of the Eastern Mediterranean during the 2010 MED-OCEANOR cruise campaign. *Science of the Total Environment*, in press, available online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.062>.
- Ferrara A., Bellotti A., De Natale F., Faretta S., Mancino G., Taberner M. (1997). MEDALUS III – Identification and Assesment of Environmental Sensitive Areas by Remote Sensing, 2nd Annual Report. King's College, London.
- Ferrara, R., Mazzolai, B., Lanzillotta, E., Nucaro, E., Pirrone, N., 2000. Volcanoes as emission sources of atmospheric mercury in the Mediterranean basin. *Sci. Total Environ.* 259, 115–121. doi:10.1016/S0048-9797(00)00558-1.
- Fischer C., Hatzidimitriou G., Wios J., Katz J., Ricaurte G. Reorganization of Ascending 5-HT Axon Projections in Animals Previously Exposed to the Recreational Drug (+-) 3,4-Methylenedioxymethamphetamine (MDMA, "Ecstasy"). *J of Neuroscience* 15 (8):5476-5485, 1995.

- Fitzgerald L. , Brignall T. J., Johnston R. and Silvestro R. Product Costing in Service Organisations, *Management Accounting Research*, ISSN 1044-5005, volume 2, number 4, pp 227-248, 1991.
- Fitzgerald W. F. and Clarkson T. W. (1991) Mercury and monomethylmercury: present and future concerns. *Environ. Hlth. Perspect.* 96, 159–166.
- Gårdfeldt, K., Sommar, J., Ferrara, R. Ceccarini, C., 733 Lanzillotta, E., Munthe, J., Wängberg, I., Lindqvist, O., Pirrone, N., Sprovieri, F., Pesenti, E., Strömberg, D., 2003. Evasion of mercury from coastal and open waters of the Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea. *Atmospheric Environment* 37, 73-84, doi:10.1016/S1352-2310(03)00238-3.
- Gibičar, D., Horvat, M., Logar, M., Fajon, V., Falnoga, I., Ferrara, R., Lanzillotta, E., Ceccarini, C., Mazzolai, B., Denby, B., Pacyna, J. 2009. Human exposure to mercury in the vicinity of chlor-alkali plant. *Environmental Research.* 109, 355–367.
- Grier, N., *Mercury In: The Encyclopedia of Chemical Elements* (Hempel, C. A., ed) New York: Reinhold, (1968).
- Harada M: Minamata disease: Methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. *Crit. Rev. Toxicol.*25:1-24 (1995).
- Hintelmann H, Ebinghaus R and Wilken RD (1993) Accumulation of mercury(H) and methylmercury by microbial biofilms. *Wat Sci Technol*27:237-242.
- Hornung, H., Zismann, L. and Oren, O.H. 1980. Mercury in Twelve Mediterranean Trawl Fishes of Israel. *Environment International* Vol. 3, pp. 243-248.
- Horvat, M., Kotnik, J., Logar, M., Fajon, V., Zvonari, T., Pirrone, N., 2003. Speciation of mercury in surface and deep-sea waters in the Mediterranean Sea. *Atmospheric Environment* 37, 93–108.
- Hudson R. J. M., Gherini S. A., Fitzgerald W. F. and Porcella, D.B. in *Water, Air, and Soil Pollution. Anthropogenic influences on the global mercury cycle: A model-based analysis.* *Water, Air, and Soil Pollution* 80: 265-272, 1995.
- ICRAM, 2005. Valutazione preliminare dei dati della caratterizzazione ambientale della rada di Augusta - aree prioritarie ai fini della messa in sicurezza di emergenza BOI-PR-SI-GP-RADA DI AUGUSTA-01.02
- ICRAM, 2008. Istituto Centrale Per La Ricerca Scientifica E Tecnologica Applicata Al Mare, Progetto preliminare di bonifica dei fondali della rada di Augusta nel sito di interesse nazionale di Priolo — Elaborazione definitiva, BoI-Pr-SI-PR-Rada di Augusta-03.22, 182p.
- Il porto di Augusta, storia e traguardi, Tullio Marcon, Palermo, Arnoldo Lombardi Editori, 2004.
- IREPA, 2010. Osservatorio economico sulle strutture produttive della pesca marittima in Italia 2010. Napoli: Edizioni Scientifiche Italiane.
- Ishihara N. e Urushiyama K., "Longitudinal-study of workers exposed to mercury-vapor at low concentrations - time-course of inorganic and organic mercury concentrations in urine, blood, and hair", *occupational and environmental medicine*, 51(10), 1994, pp. 660-662.
- Journal of Geophysical Research*, 97 (1992), pp. 3779–3786.
- Khera K.S., 1979. Teratogenic and genetic effects of mercury toxicity N. Nriagu (Ed.), *The Biogeochemistry of Mercury of the Environment*, Elsevier, Amsterdam (1979), pp. 503–518.
- Kotnik, J., Horvat, M., Tessier, E., Ogrinc, N., Monperrus, M., Amouroux, D., Fajon, V., Gibičar, D., Žižek, S., Sprovieri, F., Pirrone, N., 2007. Mercury speciation in surface and deep waters of the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 107, Issue 1, 13–30.

- L'inquinamento dell'aria e dell'acqua nel polo petrolchimico di Augusta – Siracusa nella seconda metà degli anni settanta, in "I Frutti di Demetra", 15, 2007.
- La Rocca M. Modelli di industrializzazione e salute umana. Lo sviluppo tra benessere e rischio nei poli petrolchimici della Sicilia, , Roma, Franco Angeli, 2010.
- Leonardi F. Operai nuovi: studio sociologico sulla nuova forza lavoro industriale nell'area siracusana, in P. Sylos Labini (a cura di) Problemi dell'economia siciliana, Milano, Feltrinelli, 1966, p.p. 1029-1239.
- Lindqvist, O., Jernelov, A., Johansson, K. and Rodhe, H.: 1984, Mercury in the Swedish environment, global and local sources. SNV PM 1816, Swedish Environmental Protection Agency, S-171 85 Solna, Sweden.
- Lipfert, P. Moskowitz, V. Fthenakis, M. Dephillips, J. Viren, L. Saroff Assessment of adult risk of paresthesia due to mercury from coal combustion Water, Air, and Soil Pollution, 80 (1995), pp. 1139–1148.
- Magos L. and Webb M., 1979. Synergism and antagonism in the toxicology of mercury J.O. Nriagu (Ed.), The Biogeochemistry of Mercury in the Environment, North Holland Biomedical, Amsterdam (1979), p. 581.
- Majori L., Nedoclan, G., Modonutti G.B. Inquinamento da mercurio nell'alto Adriatico. *Acqua Aria*, 3:167-172.
- Mason, R. P., W. F. Fitzgerald, and F. M. M. Morel. The biogeochemical cycling of elemental mercury. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (15): 3191- 3198.
- Mason, R.P. and Fitzgerald, W.F. 1990. Alkylmercury species in the equatorial Pacific. *Nature London* ;347, 457-459.
- Mason, R.P. and Fitzgerald, W.F. 1991. Mercury speciation in open ocean waters. *Water Air Soil Pollut*; 56,745-767.
- Morello G. L'industrializzazione nella provincia di Siracusa, , Bologna, il Mulino, 1962
- Munthe, J., 1992. The aqueous oxidation of elemental mercury by ozone. *Atmospheric Environment* 56, Part A, 1461-1468.
- Narukawa, M., Sakata, M., Marumoto, K., Asakura, K., 2006. Air–sea exchange of mercury in Tokyo Bay. *Journal of Oceanography* 62, 249–257.
- Narukawa, M., Sakata, M., Marumoto, K., Asakura, K., 2006. Air–sea exchange of mercury in Tokyo Bay. *Journal of Oceanography* 62, 249–257.
- Nicotra M. Melilli, Priolo, Augusta: verso uno sviluppo ecosostenibile, Morrone Editore.
- Ogrinc, N., Monperrus, M., Kotnik J., Fajon V., Vidimova K., Amouroux D., Kocman D., Tessier E. , Žižek S., Horvat M. Distribution of mercury and methylmercury in deep-sea surficial sediments of the Mediterranean Sea.
- Pastor, A., Hernandez, F., Peris, M.A., Beltran, J., Sancho, J.V. and Castillo, M.T. 1994. Levels of Heavy Metals in Some Marine Organisms from the Western Mediterranean Area (Spain) *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 28, No. 1, pp. 50-53.
- Peggio E., Mazzarino M., Parlato V., Torino, Enaudi Industrializzazione e sottosviluppo, il progresso tecnologico in una provincia meridionale, 1960.
- Rajar, R., Cetina, M., Horvat, M., Zagar, D., 2007. Mass balance of mercury in the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 107, 89–102.
- Santiapichi S., Vaccaro G. Augusta: industrializzazione in Sicilia, , Palermo Flaccovio Editore, 1960.

- Schroeder WH, Fanaki FJ. 1988. Field measurements of water-air exchange of mercury in freshwater systems. *Environ Technol Lett* 9(5):369-374.
- Schweinsberg F., 1994. Risk estimation of mercury intake from different sources. Volume 72, Issues 1–3, June 1994, Pages 345–351.
- Seritti, A. Ferrara, R., Morelh, E., Barghigiami, C., Petrosino, A. Trace metals in marine environment in relation to the study of their biogeochemical cycle *Chem Ecol* 2,181-186.
- Siegel, S. M. and Siegel, B. Z.: 1984, First estimate of annual mercury flux at the Kilauea main vent. *Nature* 309, 146-147.
- Silvestroni, P. 1992. *Fondamenti di chimica*. Masson editoriale Veschi, Milano, Italia.
- Società e Industria in Sicilia nel Secondo Novecento: lavoratori chimici del Siracusano – quindici storie di vita, Pierfrancesco Scollo, Editore Morrone.
- Sprovieri, M., Oliveri, E., Di Leonardo, R., Romano, E., Ausili, A., Gabellini, M., Barra, M., Tranchida, G., Bellanca, A., Neri, R., Budillon, F., Saggiomo, R., Mazzola, S. and Saggiomo, V. 2011. The key role played by the Augusta basin (southern Italy) in the mercury contamination of the Mediterranean Sea. *J. Environ. Monit.* 13, 1753.
- Storelli, M., Barone, G., Piscitelli, G., Marcotrigiano, G.O. 2007. Mercury in fish: concentrations vs fish size and estimates of mercury intake. *Food Addit Contam.* 24, 1353–7.
- Storelli, M.M. and Marcotrigiano, G.O. 2001. Total mercury levels in muscle tissue of swordfish (*Xiphias gladius*) and bluefin tuna *Thunnus thynnus*) from the Mediterranean sea. *Journal of Food Protection.* 64, 1058–1061.
- Storelli, M.M., Barone, G., Cuttone, G., Giungato, D., Garofalo, R. 2010. Occurrence of toxic metals (Hg, Cd and Pb) in fresh and canned tuna: Public health implications. *Food and Chemical Toxicology.* 48, 3167–3170.
- Storelli, M.M., Storelli, A., Giacomini-Stuffler, R., Marcotrigiano, G.O. 2005. Mercury speciation in the muscle of two commercially important fish, hake (*Merluccius merluccius*) and striped mullet (*Mullus barbatus*) from the Mediterranean sea: estimated weekly intake. *Food Chemistry.* 89, 295–300.
- Storelli, M.M., Stuffler, R.G., Marcotrigiano, G.O. 2002. Total and methylmercury residues in tunafish from the Mediterranean Sea. *Food Addit Contam.* 19, 715–20.
- Summers, A.O., Barkay, T., 1989. Metal resistance genes in the environment. In: Levy, S.B., Miller, R.V. (Eds.), *Gene Transfer in the Environment*, McGraw-Hill, New York, pp. 287–308.
- Tranchida, G., Bellanca, A., Angelone, M., Bonanno, A., Langone, L., Mazzola, S., Neri R., Patti B. 2010. Chronological records of metal deposition in sediments from the Strait of Sicily, central Mediterranean: Assessing natural fluxes and anthropogenic alteration. *Journal of Marine Systems.* 79, 157–172.
- Tuzen, M. 2009. Toxic and essential trace elemental contents in fish species from the Black Sea, Turkey. *Food and Chemical Toxicology.* 47, 1785–1790
- Wangberg, I., Munthe, J., Amouroux, D., Andersson, M., Fajon, V., Ferrara, R., Gardfeldt, K., Horvat, M., Mamane, Y., Melamed, E., Monperrus, M., Ogrinc, N., Yossef, O., Pirrone, N., Sommar, J., Sprovieri, F., 2008. Atmospheric mercury at mediterranean coastal stations. *Environmental Fluid Mechanics,* 8, 101–116, doi:10.1007/s10652-007-9047-2.

- Wangberg, I., Schmolke, S., Schager, P., 1013 Munthe, J., Ebinghaus, R., Iverfeldt, A<sup>o</sup>., 2001. Estimates of air-sea exchange of mercury in the Baltic Sea, *Atmospheric Environment* 35, 5477–5484.
- WHO (World Health Organization), 2006. Summary and conclusions of the sixty seventh meeting of the joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Rome, 20–29 June 2006. Geneva: World Health Organization.
- Winfrey, M.R. and Rudd, J.W.M. 1990 Environmental factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes. *Environ Toxicol Chem.* 9, 853-869.
- Wolfgang, S. 1983. Mercury content of fishery products: data from the last decade. *The Science of the Total Environment.* 31, 283-300.