

**“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”**

Relazione delle attività svolte dall’Istituto per l’Ambiente Marino
Costiero (IAMC-CNR) di Capo Granitola

Responsabile di progetto: Dott. Mario Sprovieri

2014



MARZO 2014

Il gruppo di Lavoro

Dr. Mario Sprovieri (IAMC-CNR) – Responsabile scientifico
Dr.ssa Emanuela Bagnato (IAMC-CNR) – Geochimica ambientale
Dr. Marco Barra (IAMC-CNR) – Geostatistica
Dr. Angelo Bonanno (IAMC-CNR) – Oceanografia
Dr. Marcello Bitetto (IAMC-CNR/DiSTEM) – Geochimica ambientale
Dr.ssa Maria Bonsignore (IAMC-CNR) – Geochimica ambientale
Dr.ssa Francesca Bulfamante (IAMC-CNR) – Logistica
Dr. Gaspare Buffa (IAMC-CNR) – Oceanografia
Dr. Carmelo Buscaino (IAMC-CNR) – Logistica
Dr. Sergio Calabrese (IAMC-CNR/DiSTEM) – Geochimica ambientale
Dr. Fabio D'Agostino (IAMC-CNR) – Geochimica ambientale
Dr. Vincenzo Di Stefano (IAMC-CNR) – Logistica
Dr.ssa Marianna Del Core (IAMC-CNR) – Geochimica ambientale
D.ssa Francesca Falco (IAMC-CNR) – Geochimica ambientale
Dr. Luigi Giaramita (IAMC-CNR) – Geochimica ambientale
Dr.ssa Elvira Oliveri (IAMC-CNR) – Geochimica ambientale
Dr. Francesco Parello (DiSTEM)- Geochimica ambientale
Dr. Carlo Patti (IAMC-CNR) – Logistica
Dr.ssa Daniela Salvagio Manta (IAMC-CNR) – Geochimica ambientale
Dr.ssa Anna Traina (IAMC-CNR) – Geochimica ambientale
Dr. Giorgio Tranchida (IAMC-CNR) – Geochimica ambientale

Sommario

1. Introduzione	4
2. Campionamento	8
2.1 Campionamento del biota	8
2.2 Campionamento dei sedimenti.....	10
2.3 Campionamento delle acque di mare.....	11
2.4 Campionamento atmosferico via terra.....	12
2.5 Campionamento atmosferico via mare	12
2.6 Campionamento piogge	13
2.7 Campionamento di vegetazione e suolo	14
2.8 Campionamento acque all'interfaccia acqua-sedimento	14
2.9 Campionamento all'interfaccia acqua-atmosfera	17
3. Metodi analitici.....	18
4. Risultati.....	19
4.1 Il mercurio nei pesci	19
4.1.1 <i>Analisi del rischio</i>	21
4.2 Il mercurio nei sedimenti	23
4.3 Il mercurio nella colonna d'acqua	25
4.4 Rilascio di mercurio dai sedimenti della Rada di Augusta.....	26
4.5 Il mercurio in atmosfera.....	28
4.6 Il mercurio nelle piogge.....	28
4.7 Flussi di evasione di GEM in atmosfera.....	29
4.8 Il mercurio nella vegetazione.....	30
5. Conclusioni	31
6. Ringraziamenti.....	32
Bibliografia	33

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*”, inserito all’interno del fondo sanitario per il raggiungimento degli Obiettivi Sanitari di Piano per il 2010, è stato finanziato dall’Assessorato alla Salute nel 2011 con l’obiettivo di costruire 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. L’area di studio si colloca nel vasto complesso industriale del Polo Petrolchimico Siracusano, definito anche “*triangolo industriale siracusano*”, che caratterizza l’area geograficamente compresa tra i Comuni di Melilli, Augusta e Priolo Gargallo per una linea di costa di circa 15 km dell’ampio golfo di Augusta.

Nei primi anni ’50, gli ingenti finanziamenti nazionali e regionali destinati allo sviluppo del Mezzogiorno favorirono l’insediamento, nell’area della Rada di Augusta, di un grosso indotto di strutture industriali (Fig. 1) di cui fa parte una dei più grandi impianti cloro-soda nel territorio italiano, (Syndial Priolo Gargallo) (Le Donne and Ciafani, 2008). Fino all’anno 2003, lo stabilimento cloro-soda scaricava in maniera illegale i reflui industriali ricchi di mercurio attraverso il Vallone della Neve (area sud del bacino), in quantità 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. L’incontrollato sversamento dei reflui industriali del cloro-soda è la causa degli allarmati contenuti di mercurio in vari comparti ambientali 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 richiesto lo sviluppo di uno studio in grado di definire i processi di evasione, trasporto e deposizione del mercurio nell’area industrializzata della Rada di Augusta. Inoltre, la contaminazione da Hg nell’area di studio rischia di non restare un problema locale ma di coinvolgere l’intero bacino del Mediterraneo per cui la Rada di Augusta rappresenta un importante *point source* di Hg antropogenico (Sprovieri et al., 2011; Bonsignore et al. 2013).

Nell’ambito del progetto, il gruppo di biogeochimica dell’IAMC-CNR di Capo Granitola ha realizzato lo studio dei meccanismi biogeochimici che stanno alla base del fenomeno di rilascio di mercurio dai sedimenti della Baia di Augusta e l’analisi dei processi di trasferimento del mercurio tra i vari comparti ambientali. Nello specifico 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) la stima dei flussi di Hg all’interfaccia tra le principali superfici di scambio (sedimento-acqua ed acqua-atmosfera), iii) la stima del bilancio di massa di Hg nella Rada di

Augusta e iv) la realizzazione di mappe di rischio per le popolazioni residenti nelle aree di Augusta, Priolo e Melilli in relazione a possibili fenomeni di evasione di mercurio dal comparto sedimentario della Rada di Augusta.

L'approccio primario all'attività di ricerca ha riguardato lo studio dei dati disponibili nella letteratura ufficiale (grigia) e relativi all'inquinamento della Rada di Augusta. Sono stati analizzati i report relativi alle caratterizzazioni ambientali effettuati da diversi enti di vigilanza preposti nel periodo che dal 2005 al 2008.

Inoltre sono state messe a punto le specifiche metodiche analitiche necessarie per l'indagine della distribuzione di mercurio in sedimenti, acqua di mare, atmosfera, biota e suoli e, per ognuna delle matrici investigate, sono state perfezionate le tecniche di indagine in grado di determinare le diverse specie chimiche di mercurio presenti (HgT, HgD) ed il loro stato di disponibilità. Insieme alla pianificazione e alla realizzazione delle attività di campionamento di tutte le matrici, uno degli sforzi maggiori è stato impiegato per lo studio dei flussi di rilascio alle interfacce sedimento-acque e acque atmosfera. Le attività saranno dettagliate nei paragrafi successivi.



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.

Figura 1: Galleria fotografica delle strutture e dei pontili della Rada di Augusta (Foto di Francesca Bulfamante)

2. Campionamento

Le attività di campionamento sono state 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. Ogni attività sarà dettagliata separatamente.

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

2.1 Campionamento del biota

Il piano di campionamento (Fig. 2) è stato pianificato in funzione della mappa di distribuzione di Hg nei sedimenti riportata da Sprovieri et al., 2011.

- Le peschate sperimentali di tipo pelagico sono state realizzate nella Rada di Augusta nei punti indicati dai vettori C1, C2 tra la giornata del 20 e la notte del 21 a bordo nella N/O “G. Dallaporta” adoperando una rete pelagica del tipo “volante monobarca” spiegata ad una profondità compresa tra 50-100 metri (Fig. 2b). 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. Una volta recuperato il sacco, il pescato totale, composto principalmente da specie pelagiche (Tab. 2), è stato pesato, suddiviso per specie e, quando abbondante, suddiviso in sub campioni. 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. Un campione di acciughe (n=38), utilizzato come controllo, è stato inoltre prelevato di fronte la costa siciliana di dove è ubicata la città di Marsala.

- Il campionamento bentonico è stato invece condotto nei giorni 7-9 Maggio 2012 a bordo del peschereccio “CATERINA AU/ 1877” nei punti C3 e C4 (Fig. 2b) per mezzo di una rete da posta rilasciata durante le prime ore della notte e recuperata all’alba. Il campionamento ha permesso di collezionare prevalentemente specie bentoniche e demersali.

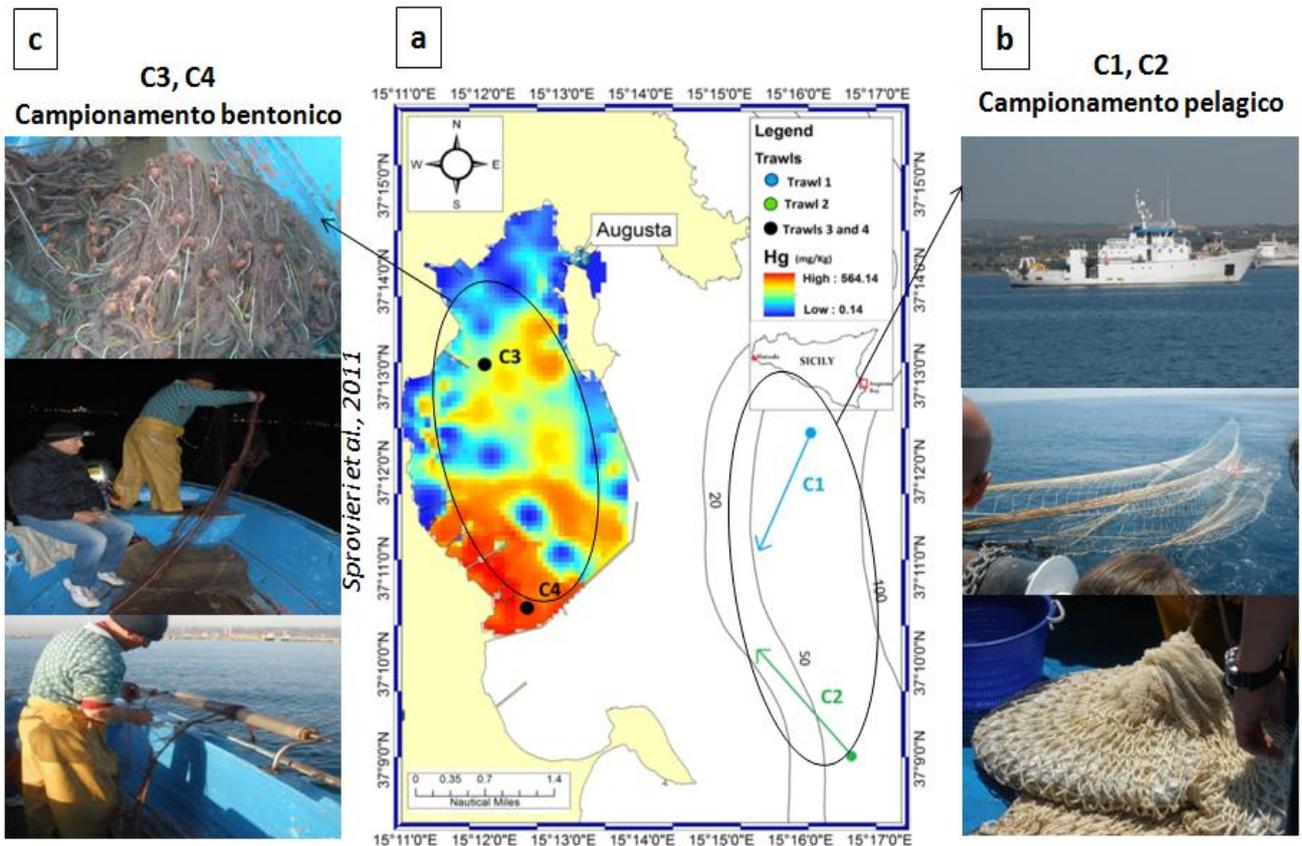


Figura 2: Pescate sperimentali per il campionamento delle specie ittiche; **a)** Mappa di campionamento biologico riportata sulla mappa di distribuzione di Hg nei sedimenti di Sprovieri et al., 2011; **b)** campionamento pelagico realizzato a Maggio 2011; In figura vengono riportate anche la nave oceanografica “G.Dallaporta” e la rete pelagica del tipo “volante monobarca” impiegata; **c)** Campionamento bentonico realizzato a Giugno 2012; in figura vengono riportate anche il peschereccio impiegato (CATERINA AU 1877) e la rete da posta utilizzata.

Tabella 2: 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	Pelagico	<i>Diplodus annularis</i>	59	15	Demersale
<i>Sardina pilchardus</i>	8	20	Pelagico	<i>Diplodus vulgaris</i>	-	3	Demersale
<i>Boops boops</i>	-	20	Pelagico	<i>Pagellus erythrinus</i>	1	6	Demersale
<i>Trachurus trachurus</i>	-	6	Pelagico	<i>Pagellus acarne</i>	11	1	Demersale
<i>Illex coindetii</i>	6	-	Pelagico	<i>Sepia officinalis</i>	2	6	Demersale
<i>Loligo forbesi</i>	3	-	Pelagico	<i>Serranus scriba</i>	2	-	Demersale
<i>Pagellus erythrinus</i>	1	-	Demersale	<i>Caranx rhonchus</i>	1	-	Pelagico
<i>Pagellus bogaraveo</i>	2	-	Demersale	<i>Sphyaena sphyraena</i>	1	-	Pelagico
<i>Mullus barbatus</i>	1	-	Bentonico	<i>Scorpaena notata</i>	-	5	Bentonico
				<i>Scorpaena scrofa</i>	3	1	Bentonico
				<i>Mullus barbatus</i>	-	3	Bentonico
				<i>Mullus surmuletus</i>	1	1	Bentonico
				<i>Murena helena</i>	1	-	Bentonico
				<i>Octopus vulgaris</i>	-	1	Bentonico

2.2 Campionamento dei sedimenti

• Il primo campionamento dei sedimenti nella Rada di Augusta è avvenuto nel periodo 20-21 Maggio 2011 nei punti 7, 11, 12, 16 (Fig. 3a). I sedimenti sono stati campionati per mezzo di box-corer (Fig. 3b), successivamente sub campionato a bordo in 5 carote da 30 cm. Tutti i campioni sono stati conservati a bordo a -20°C.

• Nei giorni 23-26 Giugno 2012 a bordo dell'imbarcazione "Luigi Sanzo" è stato realizzato un ulteriore campionamento di sedimenti nei punti 7, 12 e 16 bis (Fig. 3a). In questa campagna è stato utilizzato un carotatore a mano, appositamente costruito presso i laboratori dell'IAMC-CNR di Capo Granitola, per mezzo di un sommozzatore che ha prelevato carote di sedimento indisturbato direttamente sul fondale marino (Fig. 3c-d)

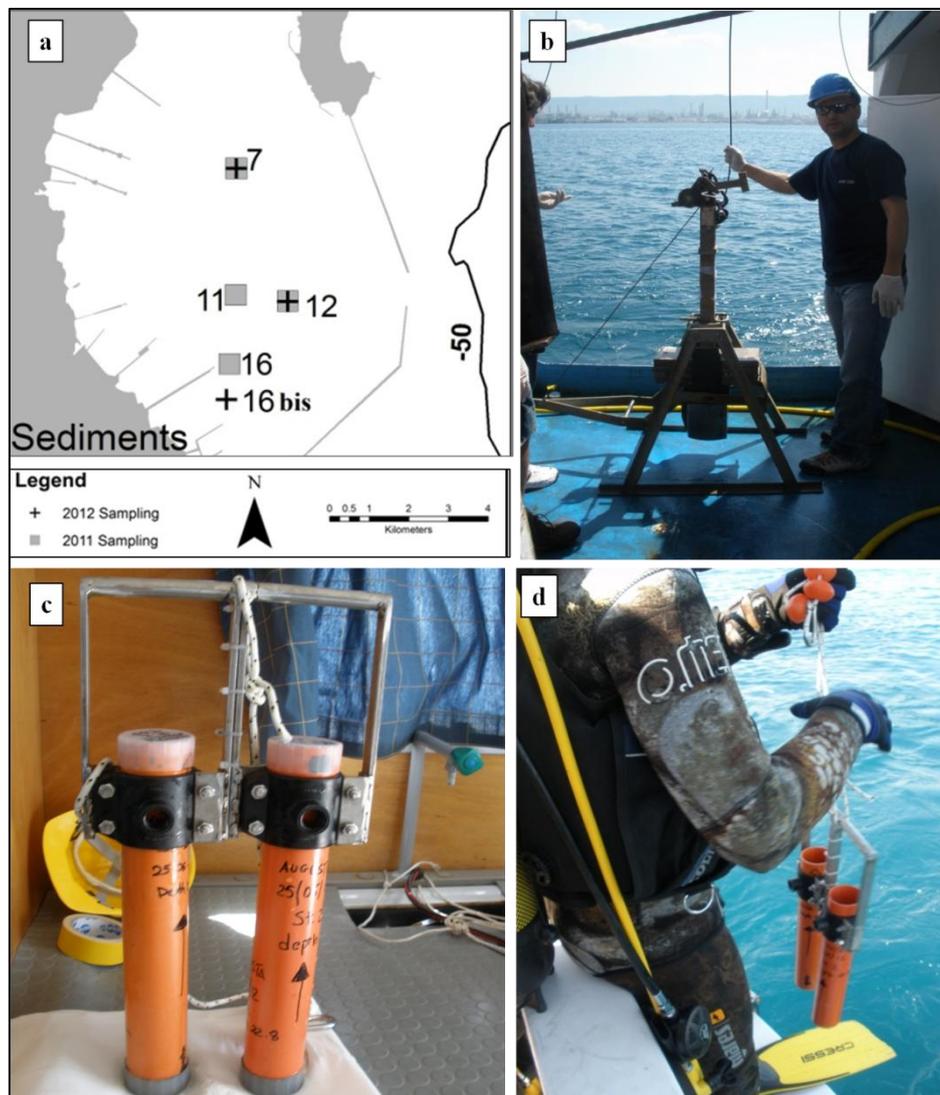


Figura 3: Metodologia utilizzata per il campionamento dei sedimenti; **a)** Stazioni di campionamento dei sedimenti e dei flussi alle interfacce; **b)** Box-corer utilizzato per il campionamento dei sedimenti; **c)** Carotiere a mano di impiegato per il campionamento dei sedimenti; **d)** Attività di campionamento con carotiere a mano.

2.3 Campionamento delle acque di mare

- Il primo campionamento delle acque è avvenuto nei giorni 20-21 Maggio 2011 a bordo della N/O “G. Dallaporta” in 15 stazioni dentro la Rada di Augusta (Fig. 4a). Il campionamento è stato effettuato per mezzo di bottiglie Niskin, con apertura regolata da un sistema computerizzato gestito dalla sala controllo (Fig. 4b). L’acqua è stata campionata a tre differenti quote in funzione della profondità del fondale (superficie, profondità intermedia e fondo). La rosetta, dotata di sonda multiparametrica, ha inoltre permesso di acquisire i profili di T, salinità, Eh, densità e fluorimetria nei 15 punti di campionamento. I campioni prelevati sono stati conservati in contenitori Kartell da 1L, precedentemente lavati con HNO_3 , avvinati per tre volte con acqua Milli-Q e conservati in buste sterili sigillate fino al momento del campionamento al fine di evitare la diffusione del mercurio elementare (Hg^0) ed impedire la contaminazione ed immediatamente congelati a bordo a -20°C (Covelli et al, 2009, Horvat et al., 2003).

- 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. 4a) seguendo la medesima procedura adottata nel precedente campionamento.

- Nel mese di Giugno 2012, a bordo dell’imbarcazione “Luigi Sanzo” sono stati replicati i punti di campionamento 1, 2 e 4 bis (Fig. 4a), per mezzo di una singola bottiglia Niskin trasportata da un sommozzatore a tre intervalli di profondità (Fig. 4c).

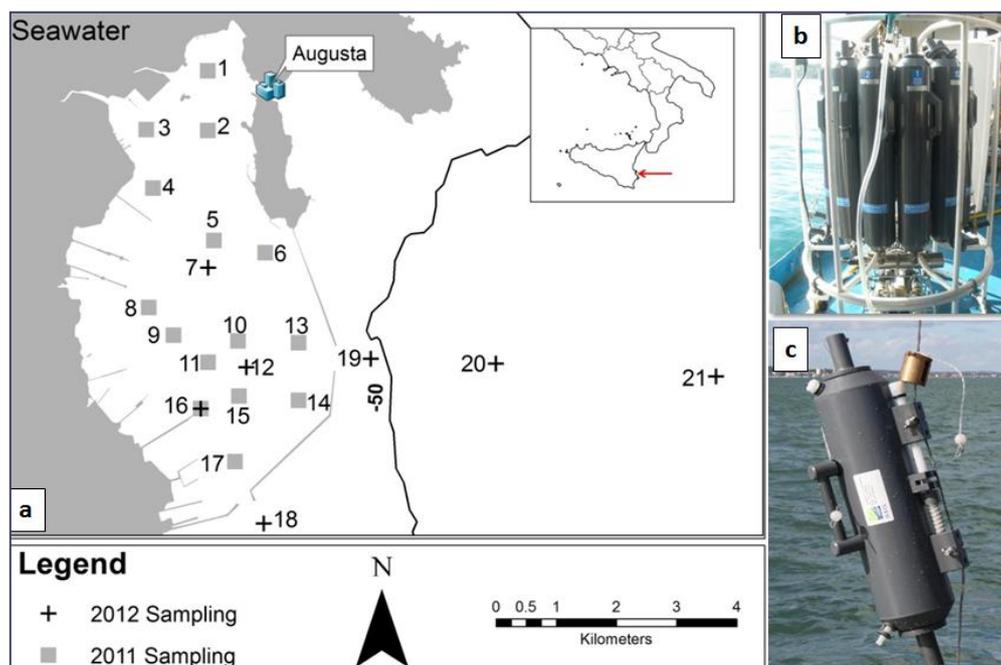


Figura 4: Campionamento delle acque; **a)** Mappa dei punti di campionamento delle acque realizzate durante i tre campionamenti; **b)** Rosetta Niskin impiegata per i campionamenti di Maggio 2011 e durante la campagna oceanografica ANOMCITY 2012; **c)** Singola bottiglia Niskin impiegata dal sub per il campionamento di acque realizzato a Giugno 2012.

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 a terra (Fig. 5b) in auto ad una velocità di circa 20 km/h per un totale di 1900 misure. 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. L'indagine ha riguardato anche la verifica della 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 all'evasione marina dalla Rada di Augusta.

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 stati effettuati 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 su uno spazio percorso di circa 60 km lungo la superficie marina (Fig. 5a). 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. 5a). 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.

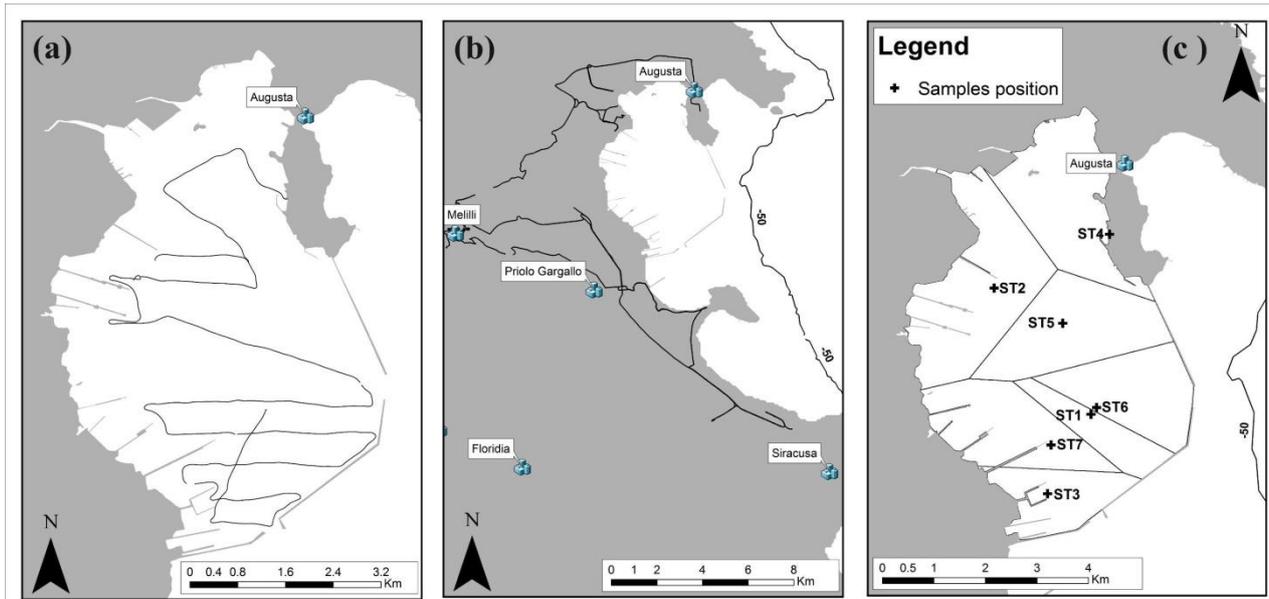


Figura 5: Mappe illustranti (a) le rotte di navigazione seguite durante le campagne oceanografiche per la determinazione del Hg_{atm} sulla Rada di Augusta, (b) le traiettorie dei percorsi seguiti via terra per la misura del Hg_{atm} lungo la linea di costa e nel centro abitato della città di Augusta, (c) le stazioni di ubicazione della camera d'accumulo per la stima dei flussi di Hg da evasione. La mappa di fig. c riporta inoltre la suddivisione dell'intero bacino in Poligoi di Voronoi.

2.6 Campionamento piogge

Nel mese di Luglio 2011 sono stati installati diversi pluviometri (Fig. 6) 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 acido (lavaggio) 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.

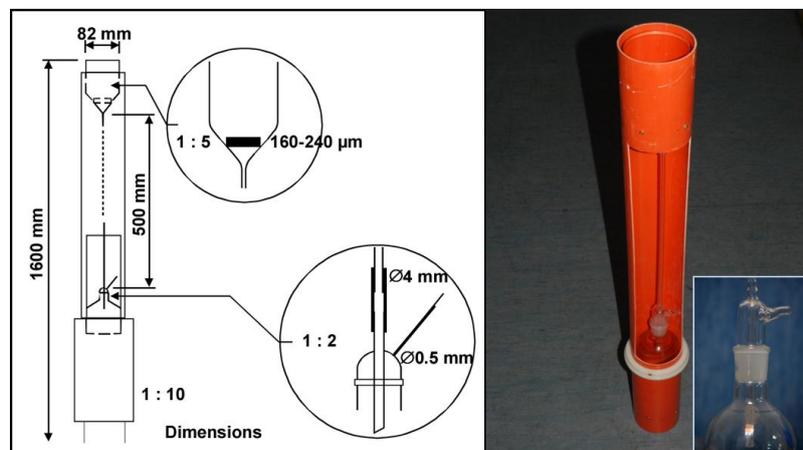


Figura 6: Struttura del pluviometro utilizzato per la raccolta delle piogge.

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*) e 28 di Ulivo (*Olea europaea*) (Fig. 7). Unitamente al campionamento della vegetazione, sono stati prelevati 20 campioni di suolo nelle punti indicati in Fig. 7.

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.

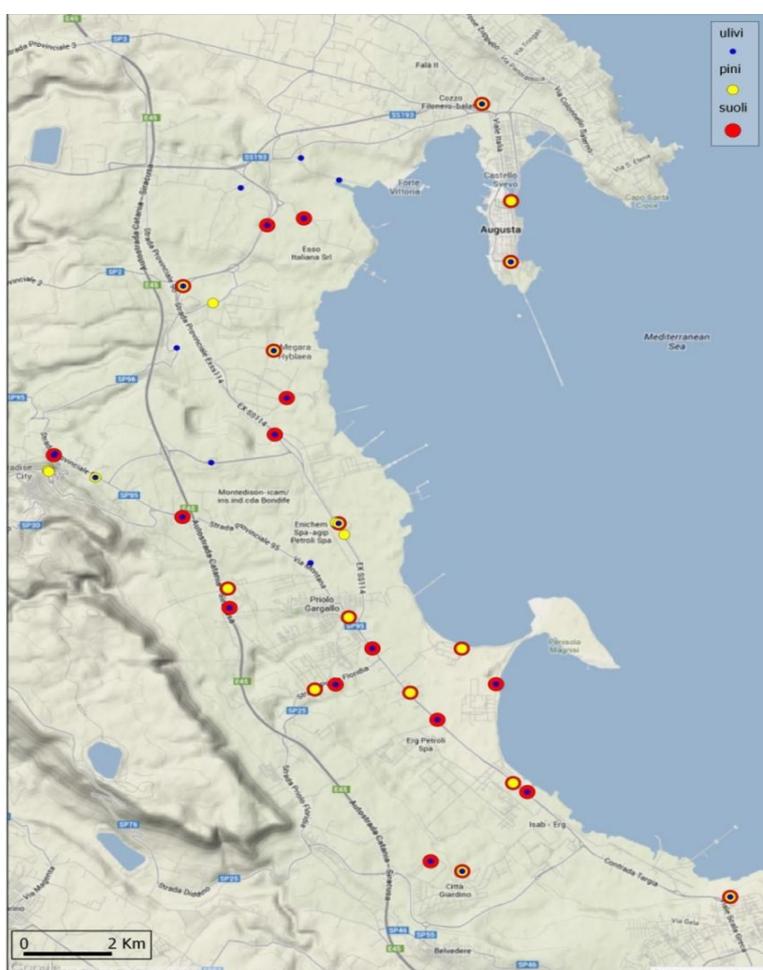


Figura 7: Mappa dei punti di campionamento di vegetazione (pini e ulivi) e suoli.

2.8 Campionamento acque all'interfaccia acqua-sedimento

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. Il campionamento delle acque all'interfaccia con il sedimento è stato effettuato tramite il metodo della *camera benthica*, costruita presso i laboratori dell'IAMC-CNR secondo Covelli et al., 1999, 2008 (Fig. 8). La camera, una scatola in plexiglass trasparente aperta sul fondo (dimensioni 50 x 50 x 30

cm), è dotata di due alette laterali che le permettono di fissarsi dentro il substrato per 7 cm. Internamente è presente 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, posizionato all'interno di uno scafandro impermeabile fissato esternamente alla camera. La camera benthica è stata trasportata da un sommozzatore (Fig 9) e posizionata sui sedimenti della Rada di Augusta nei punti di campionamento 7, 12 e 16 (Fig. 3a). L'acqua all'interno della camera benthica è stata campionata con una siringa da 50 ml attraverso un tappo dotato di setto in gomma perforabile applicato esternamente alla camera (Fig. 8). In ogni stazione l'acqua è stata prelevata direttamente dalla camera benthica a quattro intervalli di tempo ($t=0$, $t=1$, $t=6$, $t=10$) ed immediatamente conservata a -20°C . La seconda campagna di campionamento è stata effettuata a Giugno 2012 utilizzando la stessa metodologia descritta sopra. In quest'occasione la camera è stata posizionata nei punti 7, 12 e 16bis (Fig. 3a) e l'acqua campionata a 5 intervalli di tempo ($t=0$, $t=1$, $t=6$, $t=10$, $t=12$).

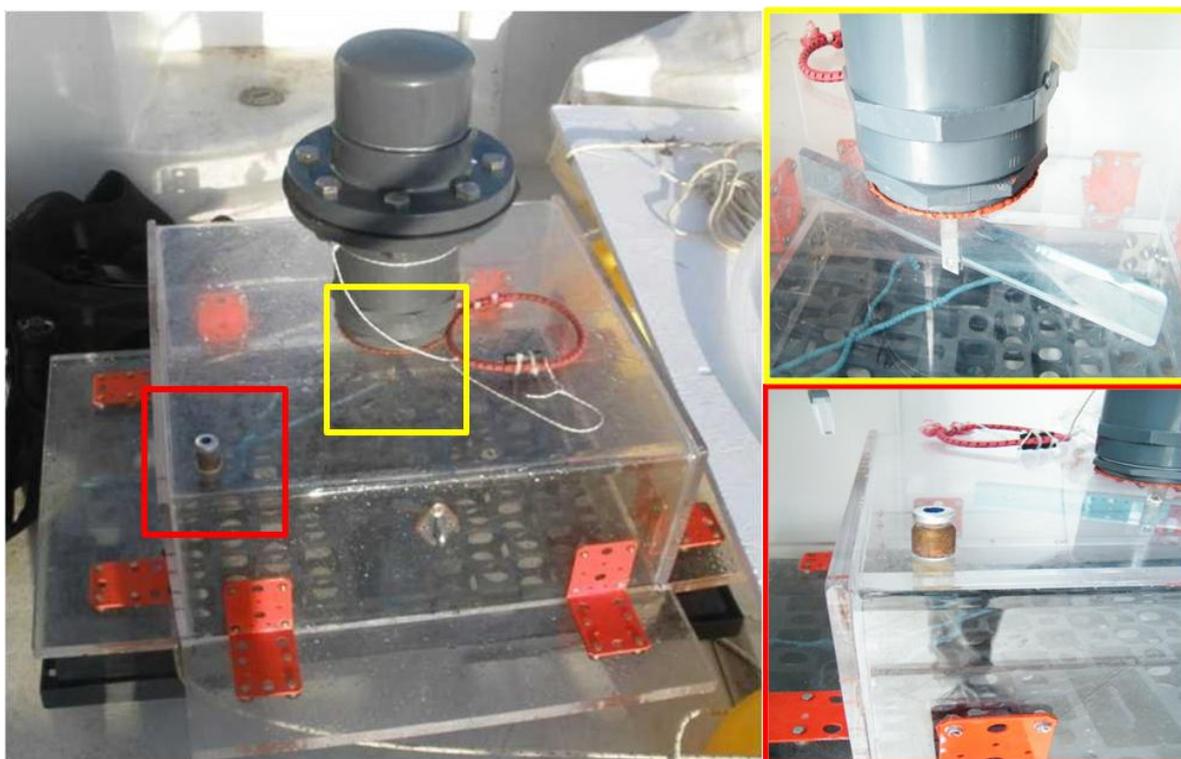


Figura 8: Camera benthica realizzata presso i laboratori dell'IAMC-CNR di Capo Granitola.

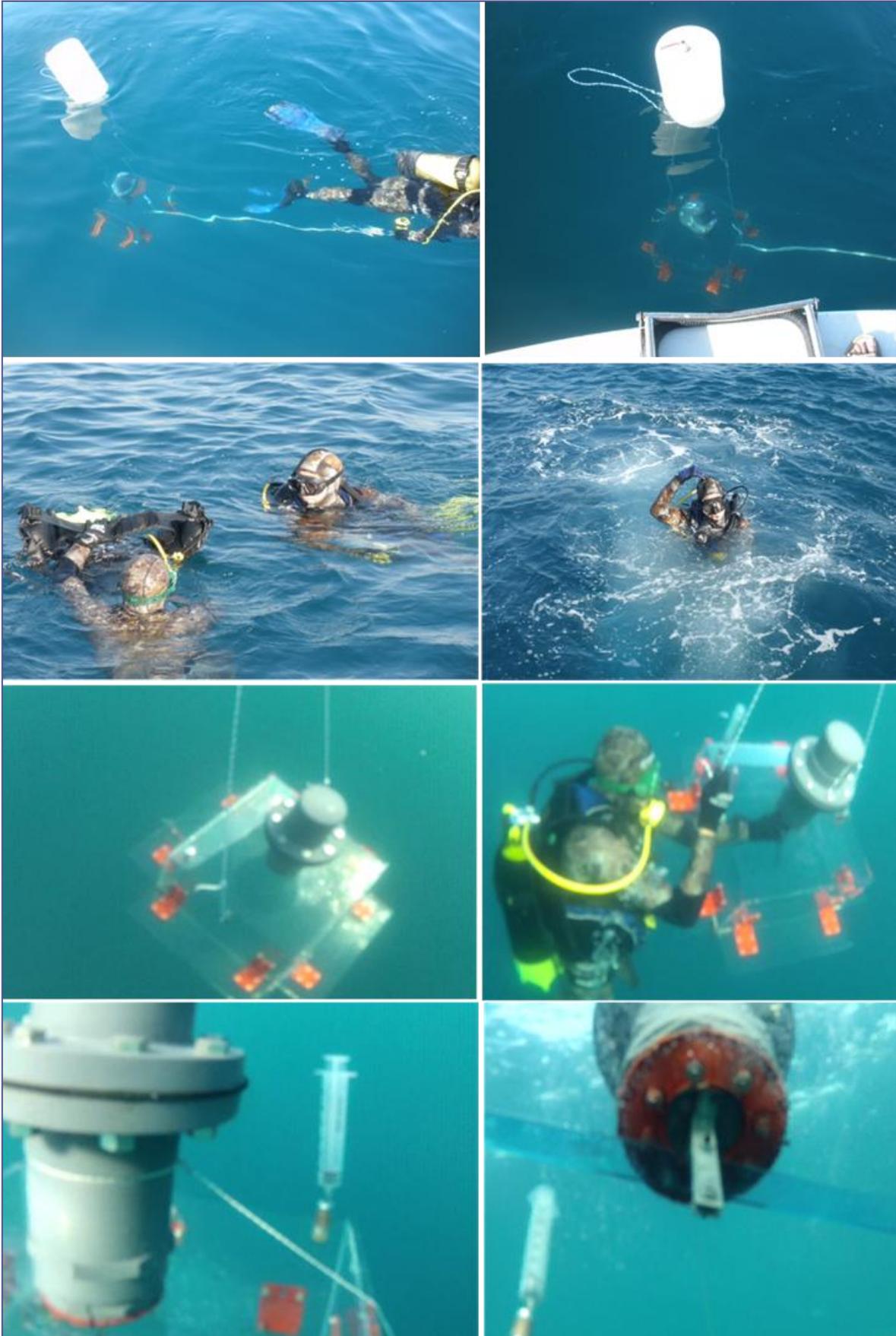


Figura 9: Posizionamento della camera bentica sul fondo marino per il campionamento dell'acqua all'interfaccia acqua-sedimento (foto subaeree e subacquee).

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. 10). La camera d'accumulo, posizionata sul pelo dell'acqua negli stessi punti della camera bentica (Fig. 5c), ha permesso di stimare i flussi di Hg dall'acqua all'atmosfera in maniera diretta attraverso misure in continuo con il LUMEX RA 915+ (Fig. 11). 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.

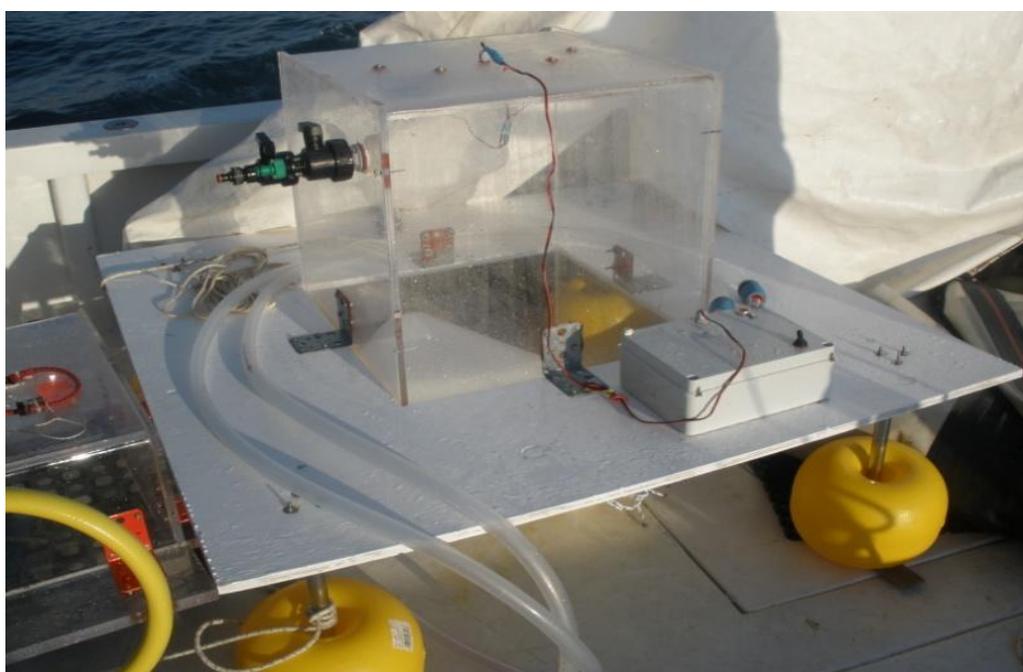


Figura 10: Camera d'accumulo costruita presso i laboratori dell'IAMC-CNR di Capo Granitola ed impiegata per lo studio dei flussi di evasione di Hg(0) in atmosfera.

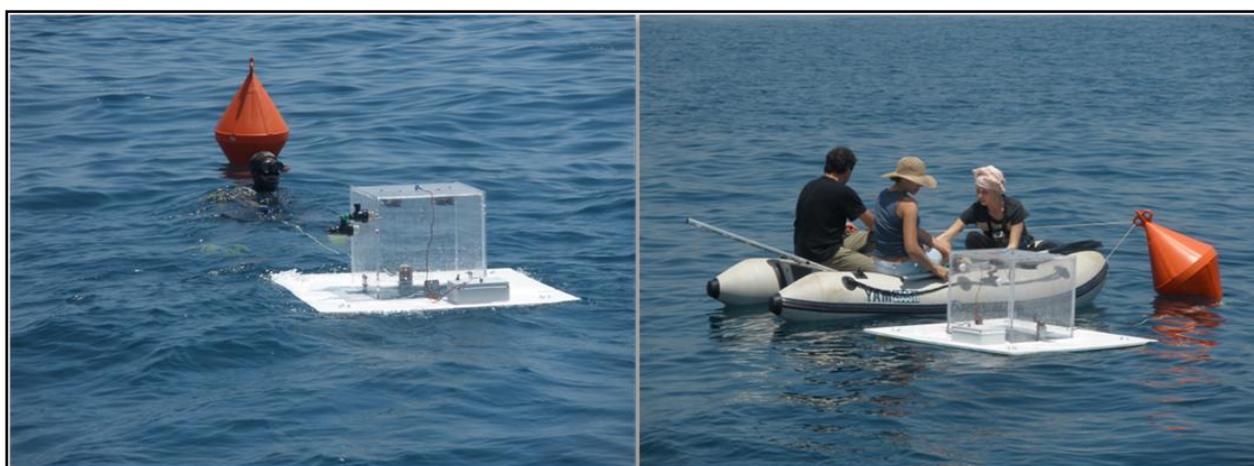


Figura 11: Posizionamento della camera d'accumulo ed acquisizione dei dati mediante Lumex.

3. Metodi analitici

Tutti i campioni prelevati durante le campagne di campionamento sono stati conservati, processati ed analizzati presso i laboratori di Biogeochimica ed 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 Hg su tutte le matrici è stata eseguita tramite l'ausilio di uno spettrofotometro analizzatore diretto di mercurio DMA-80 a tre celle (Direct- Mercury-Analyzer Tricell, Fig. 12a). Le determinazioni analitiche sono state eseguite su campioni freschi di pesci, previo essiccamento e polverizzazione dei campioni solidi (sedimento, suoli, vegetazione), mentre le acque sono state stabilizzate con BrCl. Le determinazioni sono state effettuate seguendo le procedure EPA Method 1631 e US EPA 7473.

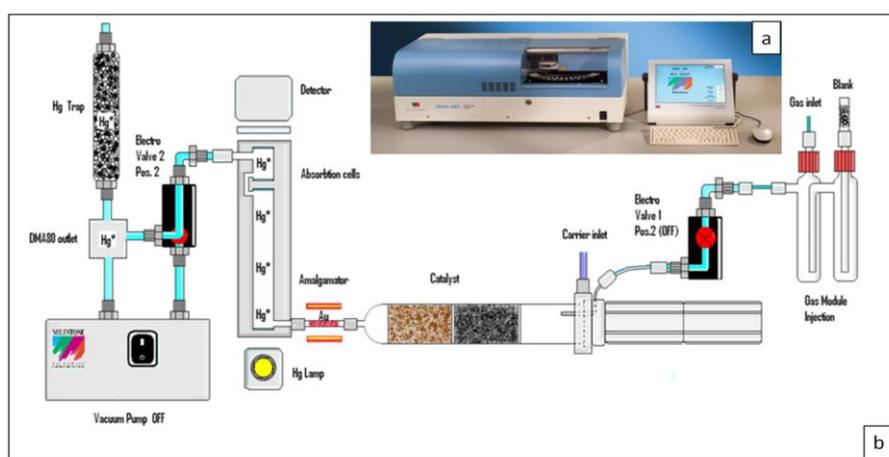


Figura 12: *Strumento impiegato per l'analisi diretta di Hg in tutte le matrici; a) Spettrofotometro DMA-80 Tricell (atomic absorption spectrophotometer", Milestone, Wesleyan University, Middletown, CT, USA); b) Principio di funzionamento dello spettrofotometro.*

I campioni di sedimento sono inoltre stati sottoposti all'analisi della composizione granulometrica in umido mediante granulometro laser Horiba Partica La 950A. Sui sedimenti delle carote 7, 12 e 16 campionate a Maggio 2011 (Fig. 3a) è stata eseguita la procedura di estrazione sequenziale (SEP: sequential extraction procedure) rispettando il protocollo di Bloom et al, 2000 "Application of Selective Hg Extractions to the Determination of Mercury Speciation in Mine Tailings and Adjacent Soils" utilizzando i reagenti in tabella 3 e le analisi realizzate mediante DMA-80 (step 1,2,3) ed ICP-AES (step 4 e 5).

Tabella 3 Sommario della procedura di estrazione sequenziale

STEP	Estraente	Descrizione	Composti tipici
S1	DI water	Solubili in acqua	HgCl ₂ , HgSO ₄
S2	pH2 HCl/HOAc	"acidità stomacale"	HgO

S3	1N KOH	Organo complessati	Hg-humici, Hg ₂ Cl ₂
S4	12N HNO ₃	Fortemente complessati	Minerali lattosi, Hg ₂ Cl ₂ , Hg ₀
S5	Aqua regia	Cinabro	Hg-S, m-HgS, HgSe, HgAu

4. Risultati

4.1 Il mercurio nei pesci

In tabella 4 vengono riportati specie, numero di esemplari e categoria di appartenenza (pelagico-demersale-bentonico) di ogni specie catturata nella 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 quali (*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 *Sphyræna sphyræna* 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 µg g⁻¹, mentre le concentrazioni medie di HgT rilevato nei fegati hanno un intervallo di concentrazioni comprese tra 0,20 e 9,73 µg g⁻¹. Per le specie numericamente più abbondanti (*S. pilchardus*, *E. encrasicolus*, *T. trachurus*, *D. annularis* e *P. erythrinus*) è stata verificata una correlazione positiva tra il contenuto di HgT nei muscoli e la taglia dei pesci (Fig. 13; 0,6 < r² < 0,9) con trend di accumulo specie-specifici, maggiori in saraghi e pagelli (demersali), ed inferiori in acciughe, sardine e sugarelli (pelagici). Il contenuto di HgT è inoltre positivamente correlato con l'età dei pesci per cui è stata effettuata la determinazione dell'età (*E. encrasicolus* e *S. pilchardus*).

La distribuzione dei dati di HgT nei tessuti dei pesci è verosimilmente legato alla differente profondità che occupano nella colonna d'acqua (pelagico – demersale -bentonico), con concentrazioni di HgT maggiori, sia per i muscoli che per i fegati, dei pesci bentonici rispetto a quelli demersali e questi ultimi a loro volta, rispetto ai pesci pelagici (Fig. 14).

Dal confronto del contenuto di HgT negli esemplari di *Pagellus spp.* e *Diplodus annularis* catturati nella due aree interne alla Rada di Augusta (C1, C2) emerge inoltre una differente distribuzione spaziale di Hg, con contenuti di HgT maggiori nei pesci prelevati nella zona sud (Fig. 15), suggerendo una maggiore biodisponibilità dell'elemento nell'area meridionale. Le concentrazioni di HgT nelle specie pelagiche non eccedano i limiti massimi di 0.5 µg 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 concentrazioni sono 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).

I contenuti di HgT (normalizzati rispetto alla lunghezza) nella specie *Engraulis encrasicolus* catturata nell'area antistante la costa augustana sono stati confrontati con quelli del campione di controllo (Marsala), rivelando la maggiore biodisponibilità dell'elemento ad Augusta, con valori di HgT nel muscolo lievemente maggiori ad Augusta, ma contenuti nel fegato doppi.

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.

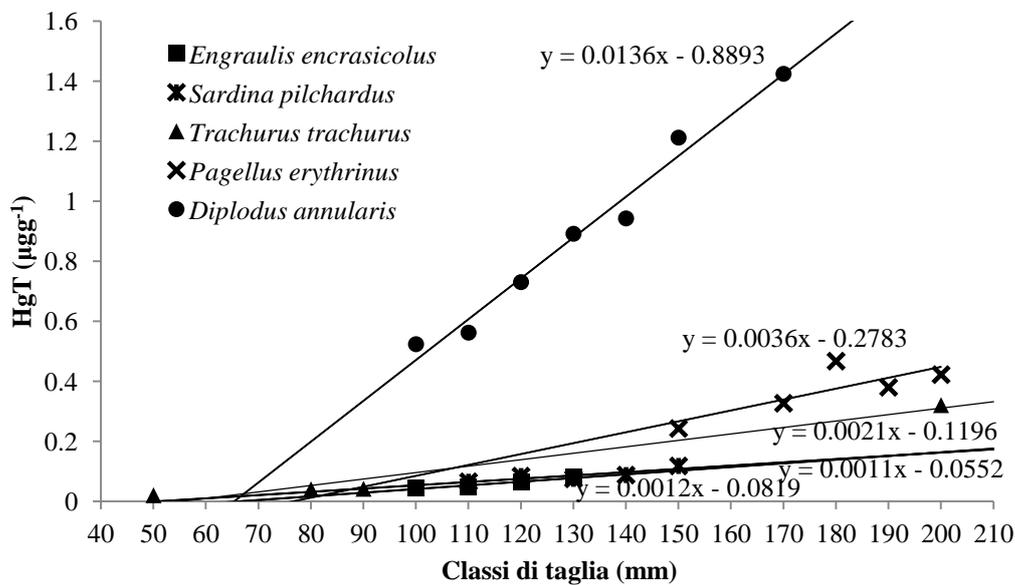


Figura 13: Relazione tra i contenuti di HgT e la taglia dei pesci. (Ogni punto rappresenta la mediana di HgT calcolata per classe di taglia).

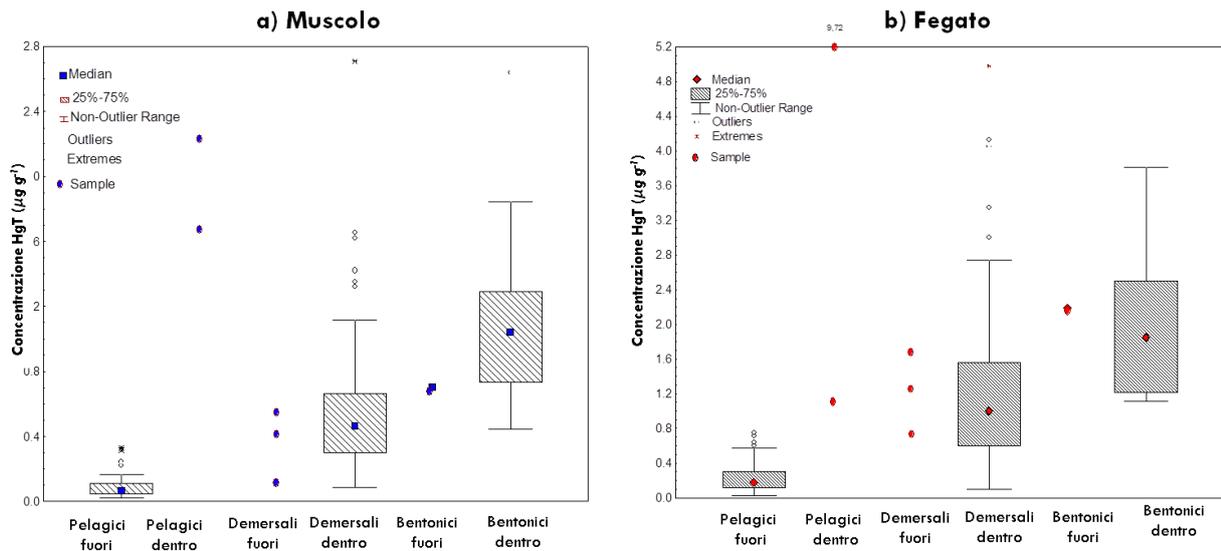


Figura 14: a) *Contenuti di HgT nei muscoli e b) nei fegati delle specie analizzate, raggruppate in funzione dell' habitat di appartenenza e del luogo di cattura (dentro e fuori);*

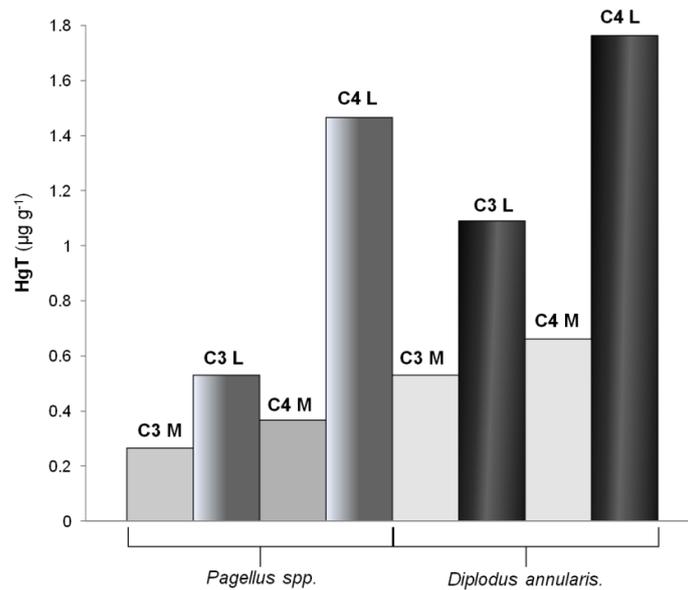


Figura 15: *Differenze nel contenuto di Hg nel muscolo (M) e nel fegato (L) di Pagellus spp. e Diplodus annularis catturati a nord (C3) e sud (C4) della Rada di Augusta.*

4.1.1 Analisi del rischio

E' stato scelto ed applicato il calcolo del "quoziente di rischio" (THQ) al fine di valutare la potenziale tossicità legata al consumo di pesce catturato nella Rada di Augusta.

Il calcolo è stato eseguito in accordo al metodo US EPA (1989) e descritto dalla seguente quazione:

$$THQ = \left(\frac{EF \times ED \times FIR \times C}{RFD \times WAB \times TA} \right) \times 10^{-3}$$

Dove:

EF è la frequenza di esposizione (365 giorni/anno);

ED è la durata dell'esposizione (70 anni), corrispondente alla vita media;

FIR è il tasso di ingestione del cibo (36 g/persona/giorno) (FAO, 2005);

C è la concentrazione del metallo nel prodotto alimentare ($\mu\text{g g}^{-1}$);

RFD è la dose di riferimento di 0.1 $\mu\text{g Hg}$ per kg di peso corporeo al giorno fornito dall' USEPA

(<http://cfpub.epa.gov>) o l'assunzione giornaliera accettabile determinata dalla WHO (0.23 $\mu\text{g Hg}$ per kg di peso corporeo al giorno) (<http://apps.who.int>);

WAB è il peso medio (60 kg);

TA è l'esposizione media per cui non sono stati osservati effetti cancerogeni (365 giorni/anno x ED).

Il THQ è stato calcolato per tutte le specie indagate usando la dose di riferimento US-EPA (THQa) e l'assunzione giornaliera accettabile determinata dalla WHO (THQb). Considerando che la maggior parte del mercurio contenuto nel muscolo è nella forma di MeHg (Winfrey and Rudd, 1990; Mason and Fitzgerald, 1990, 1991; Gilmour and Henry, 1991; Horvat et al., 1999; Carbonell et al., 2009), e' stato inoltre assunto che il HgT misurato era nella forma metilata.

La stima dell'assunzione settimanale (EWI) è stata calcolata moltiplicando la concentrazione di HgT (C) per l'assunzione settimanale attraverso la dieta (FIR x 7) e riportando tutto al peso corporeo (WAB). Inoltre, considerando che la pesca è interdetta all'interno del porto, i dati relativi ai pesci dentro e fuori sono stati processati separatamente. Un valore di THQ inferiore all'unità esclude possibili effetti cancerogeni (US EPA, 1989). Per tutte le specie catturate dentro la Rada il valore di THQ calcolato è maggiore di 1, sia impiegando la dose di riferimento USEPA (TQa), sia quella della WHO (TQb), ed il limite viene superato anche nei pesci demersali e bentonici (*P. bogaraveo*, *P. erythrinus*, *M. barbatus*) catturati nell'area antistante la Rada (Tab. 5). L'agenzia Internazionale indica una dose settimanale provvisoria tollerabile ("provisional tolerable weekly intake", PTWI), ovvero valore di sicurezza per la popolazione umana nel corso della vita, compresa tra 0.7 $\mu\text{g kg}^{-1}$ peso corporeo (b.w.) (US-EPA, 2004) e 1.6 $\mu\text{g kg}^{-1}$ b.w. (FAO/WHO, 2005). L'indice EWI eccede il PTWI (USEPA, 2004; FAO/WHO) nella maggior parte delle specie analizzate dentro la Rada e nei pesci demersali e bentonici catturati fuori.

In definitiva i due indici calcolati sottolineano la minaccia legata al consumo di pesce proveniente dall'area di indagine e confermano l'importanza del divieto di pesca imposto nell'area. I risultati inoltre suggeriscono cautela anche nel consumo di specie bentoniche e demersali catturate nell'area antistante e più prossima alla Rada, confermando che la contaminazione da Hg della Rada di Augusta richiede appropriate e tempestive azioni sociali.

Tabella 4: Valori di THQ e EWI per ogni specie catturata (dentro e fuori la Rada di Augusta)

DENTRO				FUORI			
Species	THQa	THQb	EWI	Species	THQa	THQb	EWI
<i>Caranx rhonchus</i>	10.2	4.44	7.09	<i>Engraulis encrasicolus</i>	0.31	0.14	0.22
<i>Diplodus annularis</i>	3.34	1.45	2.32	<i>Sardina pilchardus</i>	0.49	0.21	0.34
<i>Diplodus vulgaris</i>	3.86	1.68	2.68	<i>Boops boops</i>	0.72	0.31	0.50
<i>Pagellus acarne</i>	1.53	0.66	1.06	<i>Trachurus trachurus</i>	0.79	0.34	0.55

<i>Pagellus erythrinus</i>	2.30	1.00	1.60	<i>Illex coindetti</i>	0.47	0.20	0.33
<i>Scophaena scrofa</i>	7.17	3.12	4.98	<i>Loligo forbesi</i>	0.88	0.38	0.61
<i>Scorphaena notata</i>	8.05	3.50	5.59	<i>Pagellus bogaraveo</i>	1.60	0.69	1.11
<i>Mullus barbatus</i>	5.59	2.43	3.88	<i>Pagellus erythrinus</i>	3.41	1.48	2.37
<i>Mullus surmuletus</i>	3.97	1.73	2.76	<i>Mullus barbatus</i>	4.20	1.82	2.91
<i>Serranus scriba</i>	13.0	5.65	9.02				
<i>Murena helena</i>	15.8	6.88	11.0				
<i>Octopus vulgaris</i>	2.66	1.16	1.85				
<i>Sepia officinalis</i>	4.60	2.00	3.19				

a: USEPA's reference dose ($0.1 \mu\text{g Hg kg bw}^{-1} \text{d}^{-1}$)

b: acceptable daily intake determined by WHO ($0.23 \mu\text{g Hg kg bw}^{-1} \text{d}^{-1}$)

4.2 Il mercurio nei sedimenti

Le concentrazioni medie di HgT nei sedimenti variano da 1.77 a 55.34 mgKg^{-1} , con i valori di concentrazione più elevati nella zona sud della Rada (St. 16 bis; media THg: $25.38 \pm 14.44 \text{ mgKg}^{-1}$) (Fig. 16) e i più bassi nell'area nord (St. 7; media THg $\sim 6 \text{ mgKg}^{-1}$). 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 16 del 2011, è visibile il trend di arricchimento di Hg nei sedimenti delle carote prelevate nella parte meridionale della Rada di Augusta (Fig.16).

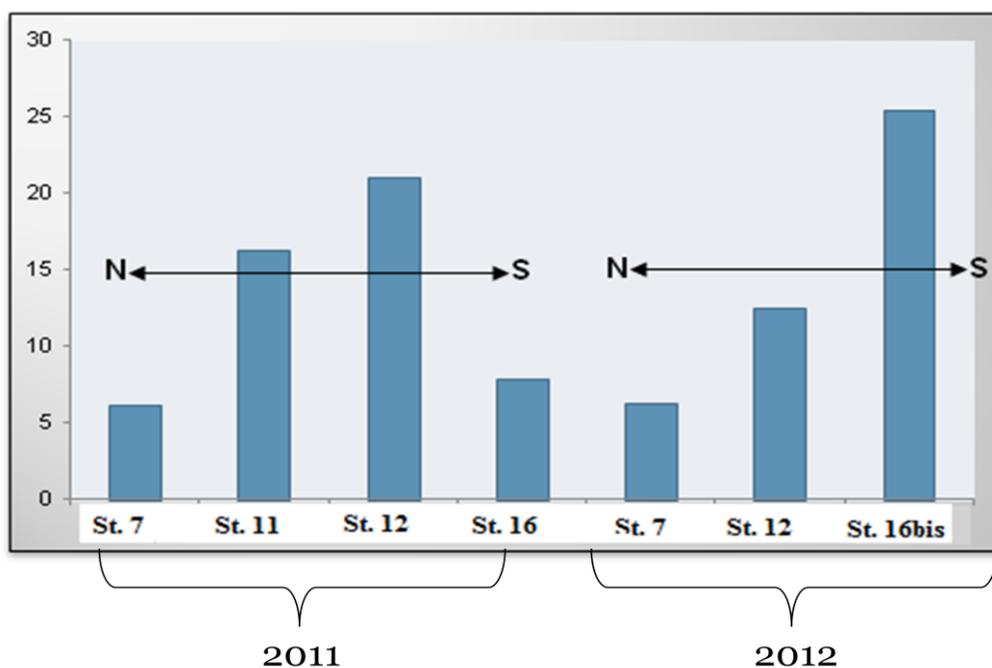


Figura 16: Concentrazioni medie di HgT nei sedimenti campionati nel 2011 e 2012. Nota le concentrazioni di HgT più elevati nella zona Nord della Rada di Augusta.

La classificazione dei sedimenti secondo il diagramma di Shepard mostra che i sedimenti delle carote 7, 11 e 12 del 2011 hanno composizione silt-argillosa mentre i sedimenti della la carota 16 del 2011 è principalmente costituita da sabbie siltose (Fig. 17). Tenendo in considerazione

l'elevata affinità dei metalli per la frazione argillosa, non sorprende che i contenuti di Hg della carota 16 del 2011 siano relativamente inferiori rispetto a quelli attesi considerando l'allocatione 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 4 (forme insolubili), mentre il 15% è stato estratto nello step 5 (Fig. 18) dove vengono disciolte specie chimiche poco solubili come il cinabro (HgS), Hg₂Cl₂ (Calomerano) e Hg₀ che risultano essere i principali prodotti dell'impianto cloro-soda. 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 infatti mostrato che le popolazioni microbiche più rappresentate nei sedimenti di Augusta sono dei microorganismi che per crescere e sopravvivere ossidano i composti di zolfo ridotto (es: i solfuri). 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⁻¹) 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⁻¹.

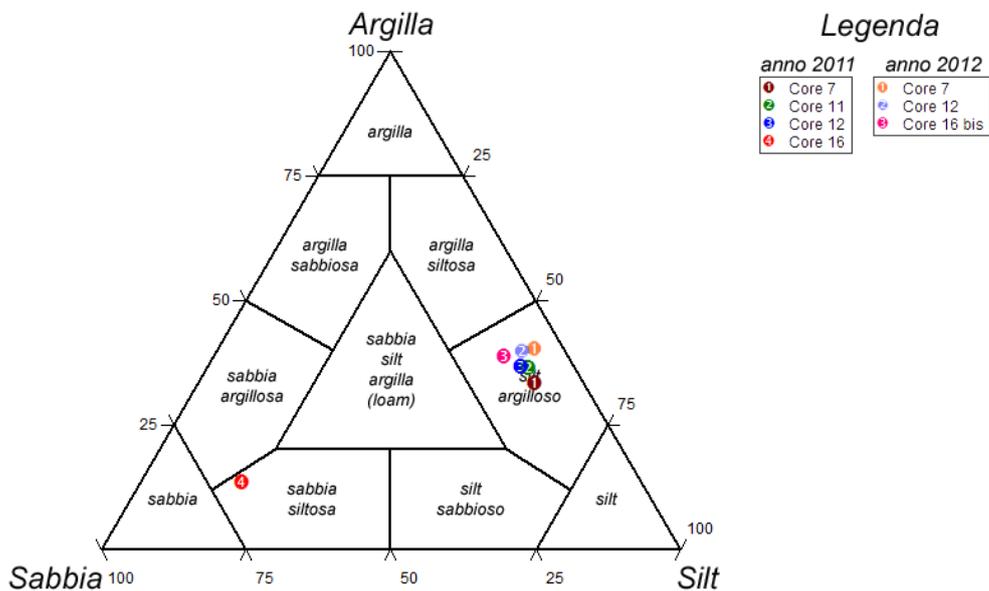


Figura 17: Classificazione dei sedimenti secondo il diagramma di Shepard

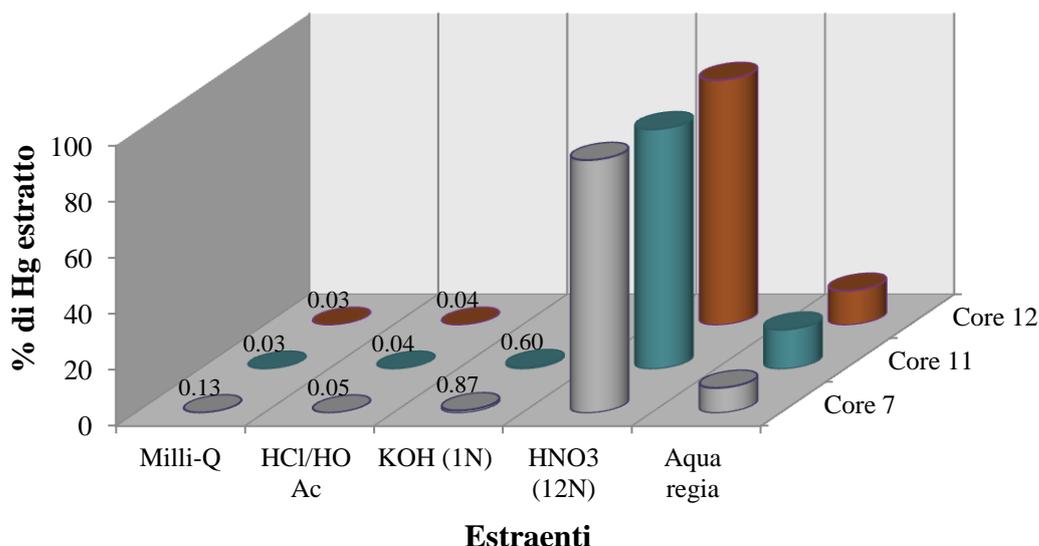
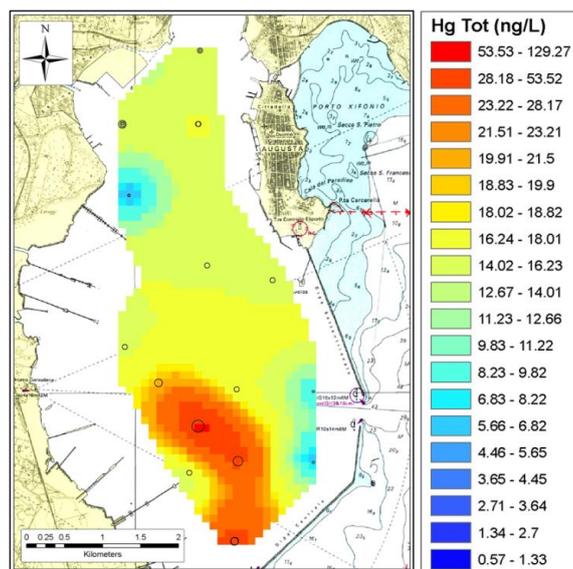


Figura 18: Risultati della procedura di estrazione sequenziale applicata ai sedimenti.

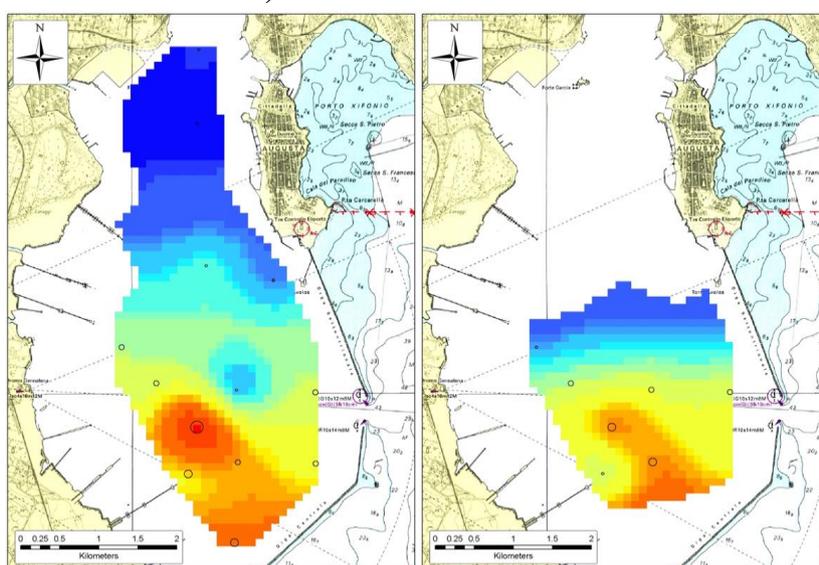
4.3 Il mercurio nella colonna d'acqua

Le concentrazioni di HgT nella colonna d'acqua mostrano un gradiente in crescita da nord verso sud nella Rada, con 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 ng L^{-1}) nella zona meridionale della Rada (Fig. 19). 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^{-1} nella parte nord, 10.06 ng L^{-1} nella parte centrale e 11.31 ng L^{-1} nella zona meridionale.

Anche questa volta, i risultati indicano un rilascio attivo di Hg verso la colonna d'acqua con concentrazioni maggiori nella zona sud dove i sedimenti presentano contenuti maggiori di Hg. Le misure di HgT eseguite 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 Scirocco (valore medio 7.80 ng/L), mentre decrescono allontanandoci dalla Rada (valori medi di HgT compresi tra 4.45 e 6.91 ng L^{-1}). I valori misurati sono più di un ordine di grandezza maggiori rispetto al background di Hg nel Mar Mediterraneo ($0.2 - 0.4 \text{ ng L}^{-1}$) (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, 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).



a) 10 m from dal bottom



b) 10-20 m dal bottom c) 20-30 m dal bottom

Figura 19: Mappe di distribuzione di HgT nelle acque della Rada di Augusta lungo tre profondità campionate a Maggio 2011; a) campioni profondi (0-10 metri dal fondo marino; b) Colonna d'acqua intermedia (10-20 metri dal fondo; c) Colonna d'acqua superficiale (20-30 metri dal fondo).

4.4 Rilascio di mercurio dai sedimenti della Rada di Augusta

I risultati delle concentrazioni di HgT nelle acque all'interfaccia con il sedimento, campionate a mezzo di camera bentica, sono mostrate in Fig. 20. Il flusso è stato calcolato mediante la differenza tra la concentrazione di HgD al tempo finale (t=10h, t=12h) e quella al tempo iniziale (t=0) divisa per il tempo di esposizione, 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 HgD al tempo finale ed iniziale; V ed A sono rispettivamente il volume (57.5 L) e l'area della camera (0.25 m^2); T_f e T_i sono i tempi dell'esperimento.

I flussi di HgT stimati vanno da 3.0 a $21.8 \mu\text{g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ con i valori più elevati nella zona meridionale della Rada. Questi valori risultano comparabili rispetto a quelli misurati in altre aree contaminate da mercurio come il Golfo di Trieste (Covelli *et al.*, 1999), la Baia Arcachon (Bouchet *et al.*, 2011), mentre sono inferiori rispetto a quelli riportati nella Laguna di Grado (Covelli *et al.*, 2008). Mediando tutti i valori di flusso calcolati ed estendendo alla superficie dell'intera Rada di Augusta ($22,53 \text{ Km}^2$), si ottiene un rilascio di Hg dal comparto sedimentario della Rada di Augusta di $0.38 \text{ Kmol di Hg anno}^{-1}$. La stima del flusso di Hg che fuoriesce dalla Rada e si immette nelle acque dello Ionio è pari a $1,29 \text{ kmol anno}^{-1}$, circa il 10% della quantità totale di Hg antropogenico immesso nel Mar Mediterraneo ($12,5 \text{ Kmol anno}^{-1}$), confermando il ruolo della Rada di Augusta come importante sorgente puntuale di mercurio per bacino del Mediterraneo.

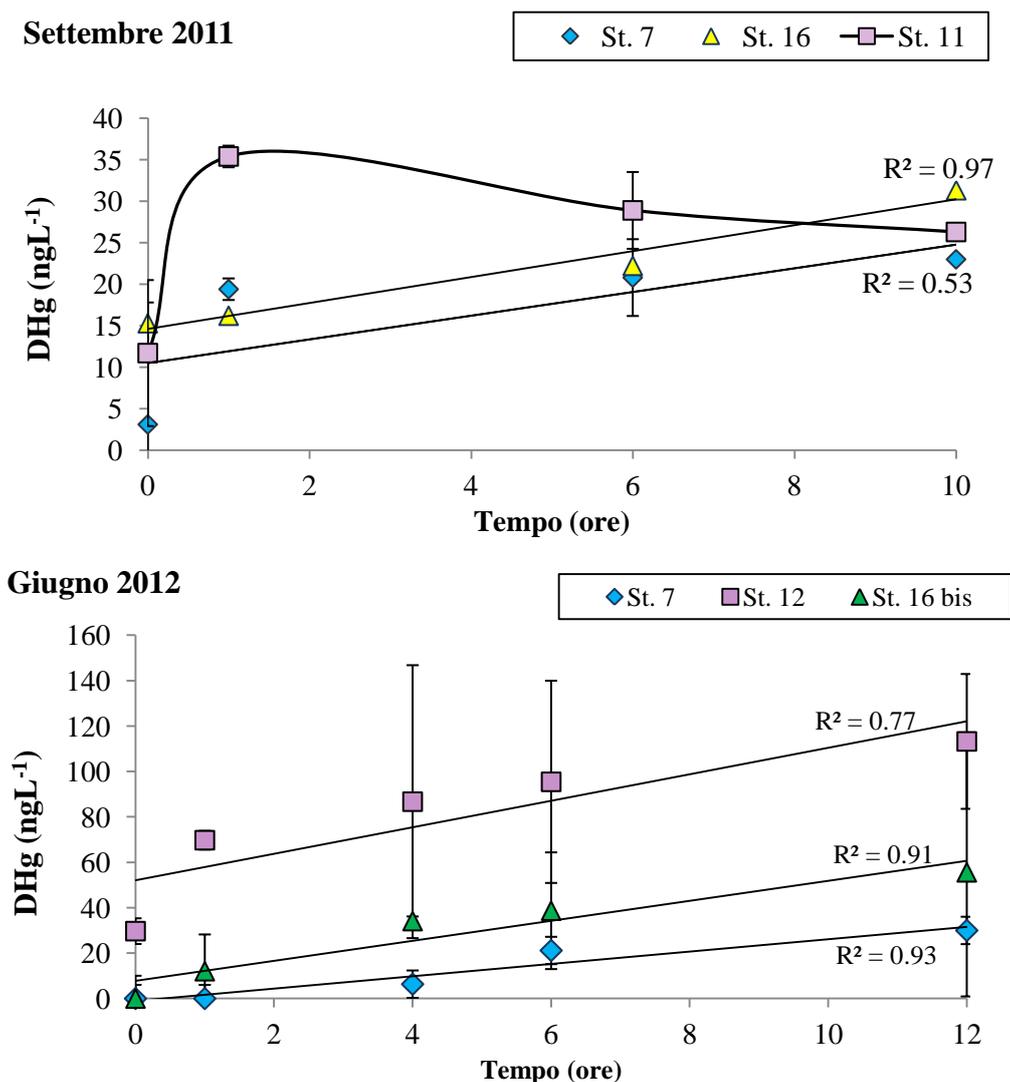


Figura 20: Andamenti delle concentrazioni di HgD nei campionamenti di Settembre 2001, e Giugno 2012.

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. La figura 21 evidenzia le anomalie di mercurio gassoso elementare (GEM) misurate nell'area industriale rispetto a quelle di controllo e all'interno della città.

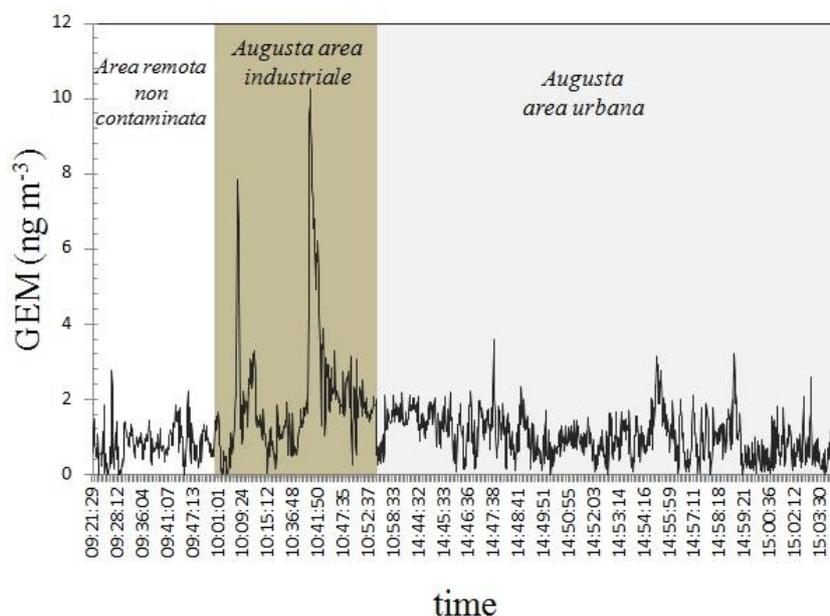


Fig. 21: Contenuti di Mercurio gassoso elementare (GEM) nelle tre aree investigate a confronto (esterno, zona industriale e città).

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 ($\sim 30 \text{ ng/l}$; Ferrara et al., 1986).

4.7 Flussi di evasione di GEM in atmosfera

Per stimare il flusso di Hg gassoso all'interfaccia mare-atmosfera nel bacino di Augusta, sono state selezionate sette stazioni di monitoraggio adeguatamente distribuite nell'area in esame (ST1-7; Fig. 5c). Dalla elaborazione dei dati è emerso che il flusso di Hg da evasione non è uniformemente distribuito all'interno del bacino, ma varia nello spazio (Fig. 22). I risultati hanno evidenziato due end-members rappresentativi dei siti a minor e maggior grado di contaminazione da Hg (ST4 e ST3, rispettivamente in Fig. 5c), con flussi di evasione di circa 3.6 (sito debolmente contaminato) e 72 (sito fortemente contaminato) $\text{ng Hg m}^{-2} \text{h}^{-1}$, rispettivamente (Fig. 22), in accordo con il gradiente di distribuzione nord-sud messo in luce dall'analisi dei sedimenti e del comparto ittico. 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). Estendendo queste misure all'intera area superficiale del bacino di Augusta ($\sim 23.5 \text{ km}^2$), è stato possibile calcolare un flusso totale di evasione di Hg di circa 10 g/giorno ($\sim 0.004 \text{ t/anno}$), che rappresenta circa lo 0,0002 % del Hg totale emesso in atmosfera da tutte le superfici oceaniche presenti a scala globale.

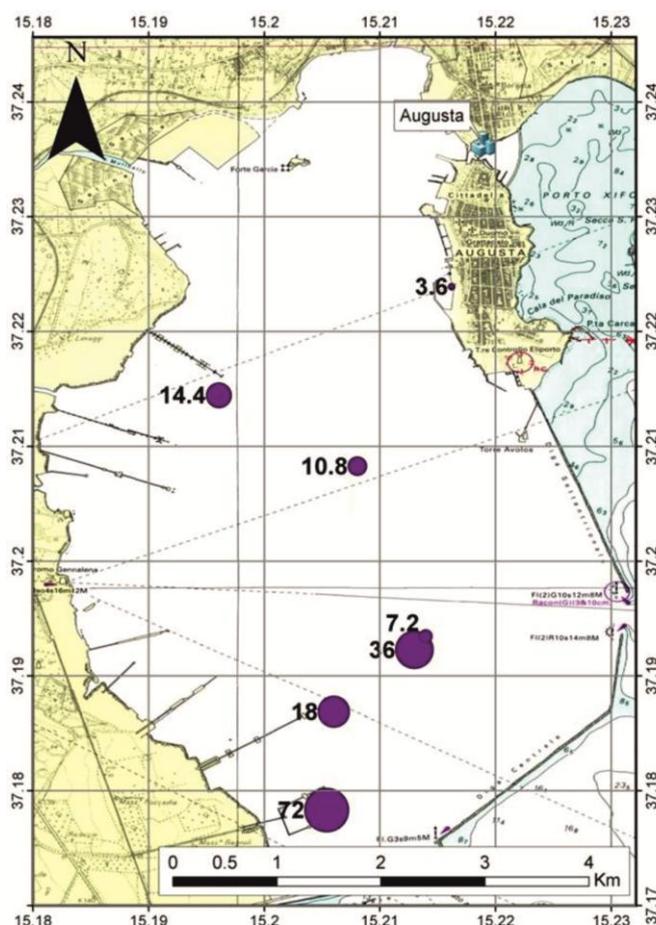


Figura 22: Bubble map illustrante la distribuzione spaziale dei flussi di Hg stimati all'interfaccia acqua mare/atmosfera all'interno del bacino di Augusta tramite il sistema camera d'accumulo+Lumex. La mappa ha evidenziato due end-members rappresentativi dei siti a minor e maggior grado di contaminazione da Hg (ST4 e ST3, rispettivamente in Fig. 4c), con flussi di evasione di circa 3.6 (sito debolmente contaminato) e 72 (sito fortemente contaminato) $\text{ng Hg m}^{-2} \text{h}^{-1}$, rispettivamente. I dati di flusso nel settore meridionale e settentrionale del bacino coincidono con i contenuti di Hg all'interno dei sedimenti profondi proposti in letteratura.

4.8 Il mercurio nella vegetazione

I campioni di foglie, ad oggi, analizzati hanno dato valori di concentrazione di HgT fino a 135 ng g^{-1} . Se confrontati con il valore del bianco, questi valori suggeriscono 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 $0.17\text{-}1.99 \mu\text{g Kg}^{-1}$. Gli aghi di pino più antichi, ovvero quelli del terzo anno (riferiti al 2009) hanno concentrazioni di Hg maggiori, perché sono stati esposti all'atmosfera un tempo maggiore rispetto a quelli del primo ciclo riferiti al 2011 (Fig. 23). Inoltre, le concentrazioni maggiori corrispondono all'area maggiormente interessata dalle concentrazioni di Hg in atmosfera ($\sim 1 \text{ ng g}^{-1}$ nell'area industriale) ed i valori diminuiscono muovendoci dai centri di emissione verso l'area remota di background (Fig. 24).

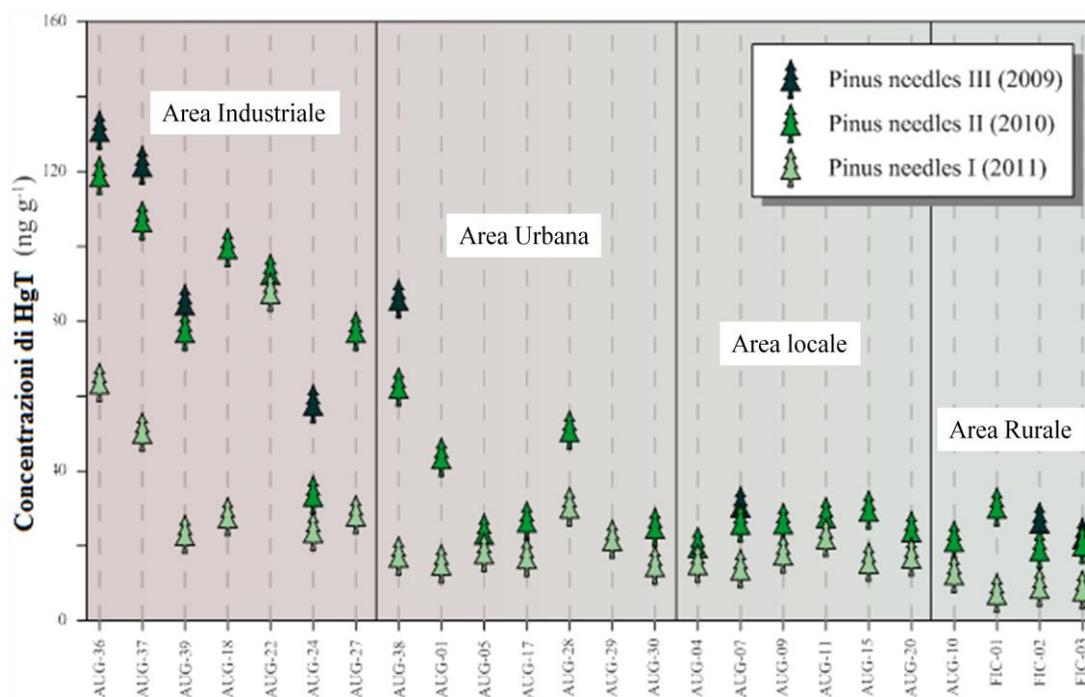


Figure 23: Concentrazione di Hg (in ng g^{-1}) negli aghi di *Pinus needles* nei vari anni di accrescimento (2009-2011).

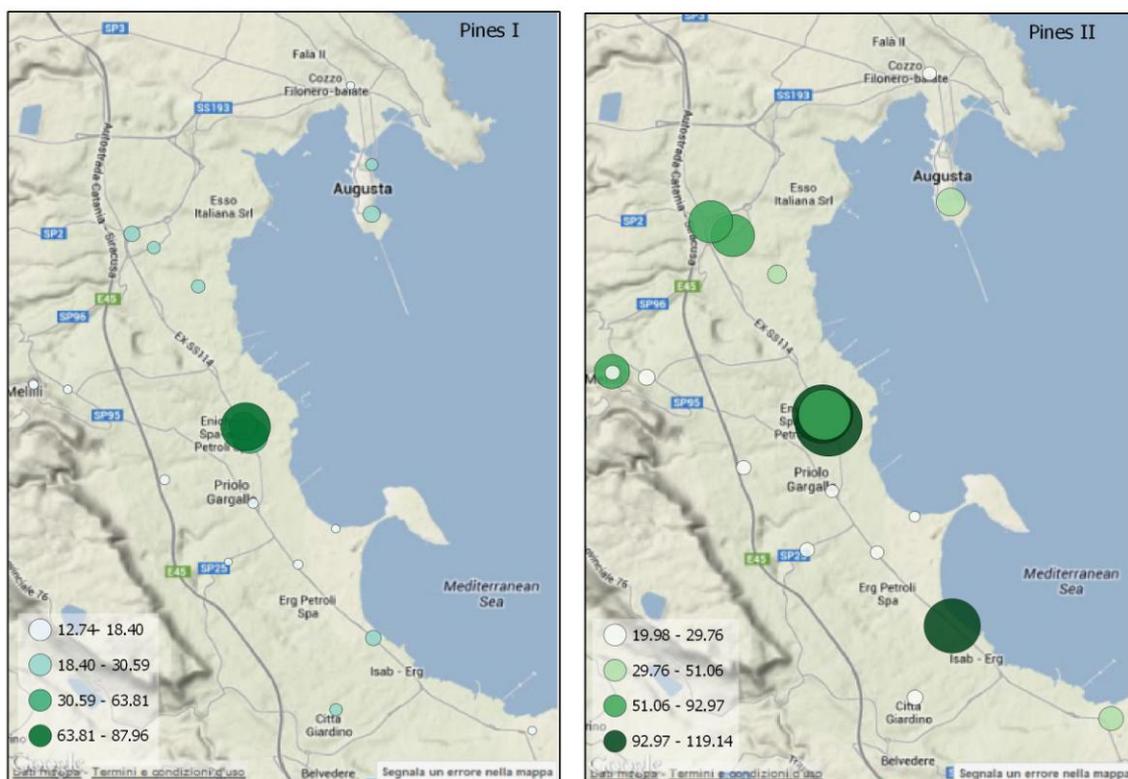


Figura 24: Bubble maps delle concentrazioni di Hg nei pini nei periodi del 2010 e 2011.

5. Conclusioni

Lo studio dimostra che i sedimenti rappresentano una sorgente primaria di mercurio nel sistema marino della Rada di Augusta. Le concentrazioni di HgT misurate nelle acque della Rada di Augusta confermano che, malgrado l'attività del cloro-soda sia stata interrotta, esiste un ancora attivo processo di rilascio di Hg dai sedimenti verso la colonna d'acqua ($0.38 \text{ Kmol anno}^{-1}$) e che l'entità del rilascio è direttamente proporzionale alla quantità di Hg nei sedimenti. Gli effetti della contaminazione da Hg interessano direttamente il comparto ittico della Rada con un rischio elevato di bioaccumulo nella catena trofica. Le elevate concentrazioni di Hg misurate nelle acque del Mar Ionio e nelle specie ittiche pelagiche pescate fuori dalla Rada confermano infatti che esiste un processo di contaminazione da mercurio in questa parte del Mar Mediterraneo che potrebbe coinvolgere il sistema marino più profondo.

La stima del flusso di mercurio ($1,29 \text{ Kmol anno}^{-1}$) che fuoriesce dalla Rada di Augusta indica che la quantità totale di Hg immesso nel Mar Ionio ammonta a circa il 10% del mercurio antropogenico totale immesso nel Mar Mediterraneo ($12,5 \text{ Kmol anno}^{-1}$, Rajar et al., 2007). Le concentrazioni di Hg in atmosfera sono inferiori al limite di tollerabilità del Hg in atmosfera escludendo che l'esposizione atmosferica possa determinare effetti tossici per la popolazione locale. Gli indici di tossicità calcolati sui pesci calcolati sconsigliano il consumo di pesce proveniente dal bacino di

Augusta e consigliano cautela anche nel consumare specie bentoniche e demersali provenienti dalla zona immediatamente antistante l'area.

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

- 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., Katon J., Kim C.S., and Ruby M.V. (2000). Application of Selective Extractions to the Determination of Mercury Speciation in Mine Tailings and Adjacent Soils *J Env Qual (in prep)*.
- Bonsignore, M.; Salvagio Manta, D.; Oliveri E.; Sprovieri, M.; Basilone, G.; Bonanno, A.; Falco, F.; Traina, A.; Mazzola S. *Mercury in fishes from Augusta Bay (southern Italy): Risk assessment and health implication*. *Food and Chemical Toxicology* 2013, 56, 184–194.
- Bouchet S., Tessier E., Monperrus M., Bridou R., Clavier J., Thouzeau G. and Amouroux D. (2011). Measurements of gaseous mercury exchanges at the sediment–water, water–atmosphere and sediment–atmosphere interfaces of a tidal environment (Arcachon Bay, France). *J. Environ. Monit.*, 2011, 13, 1351.
- Carbonell G., Bravo J. C., Fernández C., Tarazona J. V., (2009). A New Method for Total Mercury and Methyl Mercury Analysis in Muscle of Seawater Fish. *Bull Environ Contam Toxicol*. 83, 210–213.
- 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.
- 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., 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.
- ENVIRON International Team, 2008 Appendix A Sediment Investigation Activities Performed by ENVIRON Summer and Fall 2008 Augusta Bay, Sicily, Italy.
- FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations/World Health Organization), (2005). Statistical databases. <<http://faostat.fao.org>> (accessed 10.12.12).
- Ferrara, R., Maserti, B., Petrosino, A., Bargagli, R., (1986). Mercury levels in rain and air and the subsequent washout mechanism in a central Italian region. *Atmospheric Environment* 20 (1), 125–128.
- 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.
- Gilmour C. C. and Henry E. A. (1991) Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. *Environ. Pollut.* 71(2–4), 131–169.
- 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., Covelli S., Faganeli J., Logar M., Mandić V., Rajar R., Širca A., Žagard D., (1999). Mercury in contaminated coastal environments; a case study: the Gulf of Trieste. *Sci. Total Environ.* 237/238, 43-56.
- 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.
- 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.
- 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.
- Le Donne K. and Ciafani S., (2008) Monitoraggio dell'inquinamento atmosferico da mercurio nei principali impianti cloro-soda italiani, *Ing. Ambientale*, 37, 45–52.
- 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.
- Method 1631: Total Mercury in Tissue, Sludge, Sediment, and Soil by Acid Digestion and BrCl Oxidation
- 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.
- 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.
- Rajar, R., Cetina, M., Horvat, M., Zagar, D., 2007. Mass balance of mercury in the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 107, 89–102.
- 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.
- Streftaris, N., Zenetos, A., 2006. Alien Marine Species in the Mediterranean - the 100 'Worst Invasives' and their impact. *Med. Mar. Sc.* 7/1, 87-118.
- 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
- US EPA method 7473. Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry.
- USEPA, (1989). Risk Assessment Guidance for Superfund: Human Health Evaluation Manual (Part A), Interim Final, December.

- USEPA, (2004). Origin of the 1 meal/week noncommercial fish consumption rate in national advisory for mercury. Office of Water, National Fish and Wildlife Contamination Program <<http://cfpub.epa.gov>> (accessed at 10/12/2012)
- 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°, 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.