

A cura di Mario Sprovieri



CNR, Istituto per l'Ambiente Marino Costiero

Il presente studio, realizzato grazie ad un finanziamento dell'Assessorato della Salute della Regione Sicilia, è frutto di una collaborazione tra l'Istituto per l'Ambiente Marino Costiero del CNR e l'Azienda Sanitaria Provinciale di Siracusa.

Per l'azienda Sanitaria Provinciale di Siracusa hanno contribuito Anselmo Maddeddu, Nunzia Andolfi, Francesco Tisano.

Editing a cura di Anna Lisa Alessi, CNR - IAMC

© CNR Edizioni, 2015

www.edizioni.cnr.it

bookshop@cnr.it

P.le Aldo Moro, 7

00185 Roma

ISBN 978-88-8080-153-5

*I diritti di traduzione, memorizzazione elettronica, riproduzione e di adattamento,
anche parziale e con qualsiasi mezzo, sono riservati per tutti i Paesi.*

Non sono consentite fotocopie senza il consenso dell'Editore

Indice degli argomenti

1. Premessa	9
2. Introduzione	11
2.1. Il contesto europeo e internazionale	15
3. La storia del Petrolchimico Siracusano: aspetti storico-geografici, socio-economici e giuridico-ambientali.....	19
3.1. Geografia e storia del territorio: scelte urbanistiche e strategie territoriali per l'insediamento industriale	19
3.2. Brevi cenni storici sulla cittadina di Augusta	22
3.3. Caratteristiche del Porto.....	24
3.4. La nascita del petrolchimico: risvolti socio-economici e sociologici nel territorio siracusano	26
3.5. Il petrolchimico siracusano: una “cattedrale nel deserto”	29
3.6. L'importanza dell'attività giudiziaria negli anni della “crisi” del modello industriale, tra problematiche ambientali e socio-sanitarie	32
4. Cenni sul ciclo biogeochimico del mercurio	41
5. Geologia, geomorfologia, morfobatimetria ed idrogeologia dell'area di studio	45
5.1. Caratteristiche geologiche	46
5.2. Caratteristiche geomorfologiche	48
5.3. Caratteristiche morfobatimetriche.....	48
5.4. Caratteristiche idrogeologiche	51
6. L'idrografia della Rada di Augusta.....	53
6.1. Introduzione.....	53
6.2. Risultati e discussioni	54

7. Caratterizzazione chimico-fisica dei sedimenti	57
7.1. Introduzione	57
7.2. Campionamento	57
7.3. Metodi analitici	59
7.4. Granulometria	60
7.5. Mineralogia	60
7.6. Determinazione del Carbonio Organico Totale (TOC)	60
7.7. Risultati e discussione	60
7.7.1. Granulometria e mineralogia.....	60
7.7.2. TOC e relazione con il Hg nei sedimenti	66
7.7.3. Conclusioni.....	68
8. Il mercurio nei sedimenti	69
8.1. Introduzione	69
8.1.1. Distribuzione spaziale del Hg nei sedimenti superficiali della Rada di Augusta	69
8.2. Metodi analitici	72
8.2.1. Determinazione del mercurio totale (Hg) nei sedimenti	72
8.2.2. Studio della speciazione del mercurio (Sequential Extraction Procedure, SEP).....	72
8.3. Risultati e Discussione	73
9. Il mercurio nella colonna d'acqua	77
9.1. Introduzione	77
9.2. Campionamento	78
9.3. Preparazione ed analisi	82
9.4. Distribuzione di mercurio nella colonna d'acqua	84
10. Il mercurio e la fauna ittica	89
10.1. Introduzione	89
10.1.1. Tossicità e bioaccumulo	89
10.1.2. Pesca ad Augusta	91
10.2. Metodologia	92
10.2.1. Raccolta dei campioni.....	92
10.2.2. Processamento ed analisi	94
10.2.3. Calcolo degli indici di tossicità (THQ and EWI).....	96
10.3. Risultati	97
10.3.1. Caratterizzazione biologica del pescato	97
10.3.2. Contenuti di mercurio nei tessuti	97
10.4. Discussioni	104
10.4.1. Effetti di bioaccumulo.....	104

10.4.2. La contaminazione da mercurio nei pesci nelle Rada di Augusta.....	106
10.4.3. Analisi del rischio.....	108
11. Flussi di mercurio dai sedimenti alla colonna d'acqua.....	111
11.1. Introduzione.....	111
11.2. Camera bentica.....	112
11.3. Campionamenti.....	114
11.4. Preparazione ed analisi.....	116
11.5. Risultati e discussioni.....	116
11.5.1. Flussi di mercurio dal sedimento alla colonna d'acqua.....	116
11.5.2. Bilancio di massa.....	124
12. Mercurio e microbiologia dei sedimenti: pathways geochemici di trasferimento.....	125
12.1. Introduzione.....	125
12.1.1. Speciazione e Microbiologia del Mercurio.....	127
12.2. Metodi analitici.....	128
12.2.1. Acque interstiziali.....	128
12.2.2. Microbiologia.....	129
12.2.3. Procedura di dispersione e conteggio dei batteri (DAPI count)-.....	129
12.2.4. Conta dei batteri coltivabili (CFU count).....	130
12.2.5. MPN (Most Probable Number).....	130
12.2.6. Analisi molecolare e tassonomica (libreria dei cloni del crDNA 16S).....	130
12.3. Risultati e discussione.....	131
12.3.1. Acque interstiziali.....	131
12.3.2. Microbiologia.....	134
12.3.3. Meccanismi di rilascio di Hg nei sedimenti della Rada di Augusta.....	137
12.4. Conclusioni.....	140
13. Parametri atmosferici.....	141
14. Flussi di evasione marina del mercurio elementare gassoso (Hg⁰) nell'atmosfera della Rada di Augusta.....	147
14.1. Introduzione.....	147
14.2. Metodologia di indagine.....	151
14.2.1. La natura dell'inquinamento da mercurio: l'atmosfera.....	151
14.2.2. Misure in tempo reale di mercurio in atmosfera.....	152

14.2.3. Stima dei flussi di mercurio da evasione all'interfaccia mare-atmosfera.....	153
14.3. Risultati e discussione.....	155
14.3.1. Distribuzione del mercurio atmosferico	155
14.3.2. Flussi di evasione di GEM all'interfaccia mare-atmosfera	161
14.4. Conclusioni	163
15. Il mercurio nel suolo e in ambiente terrestre.....	165
15.1. Introduzione.....	165
15.2. Geochimica del mercurio nei suoli	166
15.3. La normativa italiana.....	169
15.4. Il mercurio nella vegetazione e il biomonitoraggio.....	169
15.5. Campionamento e metodi analitici.....	170
15.5.1. Strategia di campionamento	172
15.5.2. Trattamento preliminare dei campioni e metodi analitici	175
15.6. Risultati e discussioni	177
15.7. Conclusioni.....	184
16. Applicazione degli isotopi stabili di mercurio come traccianti di sorgenti e processi nella Rada di Augusta.....	187
16.1. Introduzione.....	187
16.2. Materiali e metodi.....	190
16.2.1. Campionamento.....	190
16.2.2. Trattamento dei campioni	190
16.2.3. Misure dei rapporti isotopici	190
16.3. Risultati e discussioni	193
16.3.1. Frazionamenti massa dipendenti.....	193
16.3.2. Frazionamenti massa indipendenti	195
17. Biomonitoraggio e somministrazione di un questionario ad un campione di residenti ad Augusta-Priolo-Melilli	197
17.1. Introduzione.....	197
17.1.1. Aspetti tossicologici legati all'esposizione da mercurio	197
17.1.2. Effetti di intossicazione da Hg.....	199
17.1.3. Sistemi di protezione	200
17.2. Stato di salute della popolazione augustana	201
17.3. Il biomonitoraggio effettuato nell'ambito del progetto di ricerca....	204
17.3.1. Protocollo d'azione e linee generali del biomonitoraggio.....	204
17.3.2. Il questionario: protocollo, distribuzione ed interpretaizone dei risultati.....	205

17.4. Le fasi dell'attività di biomonitoraggio	209
17.5. Intervista mediante questionario	211
17.6. Metodi di prelievo e conservazione di sangue, capelli e urine	213
17.7. Metodiche per le analisi di Hg in capelli, sangue e urine	215
17.8. Metodologie applicate per i test di mutagenesi	216
17.9. Test statistici	217
17.10. Sintesi dei principali risultati emersi dallo studio dei questionari	218
17.10.1. Consumo di pesce	218
17.10.2. Categorie professionali	218
17.10.3. Livello di istruzione.....	219
17.10.4. Percezione del rischio	219
17.11. Risultati delle analisi sulle concentrazioni di mercurio in sangue, urine e capelli	221
17.12. Concentrazioni di mercurio in relazione al consumo di prodotti ittici	226
17.12.1. Concentrazioni di mercurio in relazione alla presenza di otturazioni dentarie	230
17.12.2. Concentrazioni di mercurio in relazione al consumo di tabacco	230
17.12.3. Neuropatie e nefropatie in relazione alle concentrazioni di Hg	230
17.12.4. Aborti spontanei e malformazioni congenite	230
17.12.5. Analisi multivariata	231
17.13. Risultati relativi ai test di mutagenesi	236
17.14. Conclusioni	238
18. Conclusioni	241
Ringraziamenti	245
Riferimenti bibliografici	247
Appendice A	291
Appendice B	297
Appendice C	301
Appendice D	305
Allegato 1	309
Allegato 2	345
Allegato 3	347
Allegato 4	349

I. Premessa

Questo elaborato presenta i risultati di un'indagine multidisciplinare, condotta su un'area marino-costiera caratterizzata da forte impatto antropico e finalizzata alla messa a punto di un metodo integrato per il monitoraggio ambientale e la valutazione dello stato di salute della popolazione residente. Le indagini scientifiche e le deduzioni ottenute hanno permesso la definizione di un'immagine reale dell'impatto ambientale e degli effetti sui residenti nell'area oggetto di studio. In particolare, è stato possibile individuare alcuni processi biogeochimici in atto, potenzialmente pericolosi e di particolare rilievo per la salute umana.

Sebbene i risultati ottenuti siano riferibili specificatamente all'area di studio, l'approccio investigativo utilizzato rappresenta un **modello di indagine** efficace, applicabile all'analisi di aree marino-costiere inquinate; un modello-base che offre nuovi ed importanti spunti per il raggiungimento di ulteriori conoscenze scientifiche che potranno essere definite ed approfondite grazie ad una futura programmazione.

Esso è il frutto di un'azione decisa e consapevole ed un approccio fortemente interdisciplinare nato dalla sinergia tra ricercatori e professionisti con specifiche competenze nei settori della biogeochimica, del monitoraggio ambientale e del biomonitoraggio, nonché, dell'investimento concreto di risorse umane e potenzialità strumentali.

In qualità di coordinatore delle attività scientifiche di questo studio, mi preme evidenziare l'importante lavoro svolto da ciascuno dei partecipanti a questo progetto di ricerca che, oltre ad assumersi il gravoso e complesso impegno di portare a termine le attività previste, hanno saputo evidenziare punti di osservazione cruciali in risposta alla consultazione delle informazioni acquisite. In particolare, mi corre obbligo sottolineare il lavoro complesso portato avanti dalla Dr.ssa Elvira Oliveri, nell'affrontare e risolvere le numerosissime problematiche logistiche legate allo svolgimento delle attività di campionamento e di acquisizione dati, nonché nell'espletamento del compito di relazione-coordinamento nelle varie fasi previste dal progetto di ricerca.

Elemento di vanto per l'Istituto che rappresento è quello di aver potuto

istaurare una proficua ed intensa collaborazione con le Autorità, gli Enti e le Amministrazioni coinvolte nell'ambito del progetto. Essi hanno motivato, affiancato e tutelato i ricercatori nell'interesse specifico che il progetto mirava conseguire. In particolare, la Regione Siciliana e l'Assessorato alla Salute hanno sostenuto con grande impegno e costanza lo sviluppo delle attività progettuali, mettendo a disposizione l'estro e la competenza dei suoi professionisti; così come l'Asp di Siracusa, che ha prestato la sua consulenza specifica attraverso le figure professionali della Dr.ssa Nunzia Andolfi, del Dr. Franco Tisano e del Dr. Anselmo Madeddu per la per la buona riuscita delle attività di ricerca.

A coloro che si apprestano alla lettura di questo testo, sottolineo che esso rappresenta un primo approccio integrato ad una problematica complessa per l'acquisizione (difficoltà di campionamento, di analisi, ecc.) ed interpretazione dei dati, che non ha la pretesa di completa definizione del sistema studiato (manca per esempio un approfondito studio epidemiologico), ma che senz'altro vanta il merito di offrire spunti, per aprire nuovi scenari metodologici ad indagini ambientali in aree particolarmente soggette all'impatto antropico, utili per lo sviluppo e la messa in atto di soluzioni concrete e politiche ambientali più adeguate, per la salvaguardia degli ecosistemi e della salute dell'uomo.

Mario Sprovieri

IAMC-CNR, UOS di Capo Granitola

2. Introduzione

Mario Sprovieri

IAMC-CNR, UOS di Capo Granitola

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”*, finanziato dall’Assessorato della Salute della Regione Sicilia, si inserisce tra i Progetti Obiettivo del Piano Sanitario Nazionale 2010, all’interno della linea progettuale I3-Piano nazionale della prevenzione-mappa rischio ambientale ed inquinamento ed è stato finalizzato ad un approfondito studio degli effetti di contaminazione da mercurio sulla salute umana delle popolazioni residenti nelle aree limitrofe alla Rada di Augusta.

Il progetto propone un approccio fortemente interdisciplinare alla conoscenza della distribuzione degli inquinanti in ambiente marino e agli effetti che da tale contaminazione derivano per la popolazione. L’attività del progetto si inserisce nell’ambito delle azioni previste dalla Marine Strategy Framework Directive 2008/56/EC (con specifico riferimento al Descrittore 8, Contaminanti) e la Water Framework Directive che sottolineano la necessità di conoscere nel dettaglio processi e fenomeni di trasferimento di contaminanti tra diversi comparti ambientali e la salute umana.

Lo studio pone come obiettivo principale quello di definire la contaminazione da mercurio su matrici ambientali ed umane nell’area marino costiera prospiciente il sito di interesse nazionale di Priolo (doc. ICRAM # CII-Pr-SI-P-02.04) e di fornire informazioni utili alla pianificazione di azioni volte alla gestione della critica condizione socio-sanitaria creata dagli sversamenti dell’impianto cloro-soda Sindyal nello specchio d’acqua prospiciente la Rada di Augusta a partire dai primi anni ’60.

L’ampiezza e la complessità degli obiettivi che il progetto si prefigge hanno richiesto il coinvolgimento di professionalità diverse in grado di rispondere a quesiti di carattere geochimico, geofisico, biologico, ecologico, sanitario e sociale.

Obiettivo primario è stato quello di indagare la distribuzione di mercurio in tutte le matrici ambientali ed i meccanismi che guidano la biogeochimica di questo elemento nell’ambiente: litosfera, idrosfera, biosfera e atmosfera.

Le numerose campagne oceanografiche, realizzate nel periodo compreso

tra Maggio 2011 e Giugno 2012, sono state finalizzate al prelievo di campioni di sedimento, acque di mare, pesci e alla misura della distribuzione di Hg atmosferico nella Rada di Augusta. Le sofisticate metodologie di indagine geochimica adoperate hanno permesso di investigare la mobilità del metallo nei sedimenti e di misurare i flussi di rilascio di mercurio alle interfacce tra le principali superfici di scambio. Nello specifico, l'impiego di una camera bentica e di una camera d'accumulo, appositamente progettate e costruite presso i laboratori dello IAMC-CNR di Capo Granitola, hanno permesso di investigare rispettivamente i flussi di rilascio di mercurio dai sedimenti alla colonna d'acqua ed i flussi di evasione all'atmosfera. L'indagine del comparto ittico quale potenziale veicolo di assunzione di mercurio per l'uomo è stata pianificata, dopo un primo studio di mercato, in collaborazione con il Servizio Igiene Alimenti di Origine Animale della ASP di Siracusa U.O di Augusta. Un'approfondita analisi del comparto ittico pelagico, demersale e bentonico, associata alla valutazione del rischio associabile al consumo di pesce, hanno permesso di esplorare la contaminazione da mercurio e di verificare la potenziale tossicità delle 21 specie ittiche considerate. I risultati rilevati dall'analisi delle matrici ambientali hanno permesso di esaminare la biodisponibilità reale ed attuale del Hg presente nelle diverse matrici analizzate e di verificarne il passaggio in rappresentanti stanziali della fauna marina.

Il programma di biomonitoraggio umano è stato curato dall'Asp N°8 di Siracusa in collaborazione con il Dipartimento di Igiene dell'Università degli Studi di Catania, per la valutazione dell'impatto del mercurio sulla popolazione residente nell'area industriale siracusana. Il campione di residenti è stato selezionato con procedura casuale e sottoposto ad un'intervista sullo stile e le abitudini di vita prima del prelievo dei campioni biologici. I prelievi di sangue, urine e capelli sono stati effettuati da personale qualificato del Distretto Sanitario di Augusta mentre le determinazioni analitiche sono state eseguite dal Laboratorio di Sanità Pubblica. I contenuti di mercurio nelle matrici biologiche sono stati comparati con quelli riportati all'interno del programma di biomonitoraggio dell'esposizione della popolazione italiana (studio PROBE, 2011).

I risultati relativi alla caratterizzazione delle matrici ambientali comparati con quelli relativi al biomonitoraggio ambientale ed umano hanno permesso di tracciare l'intero ciclo biogeochimico del mercurio che viene ancora attivamente rilasciato dai sedimenti del bacino e subisce numerosi effetti di trasferimento e incorporazione nel comparto trofico marino che, a sua volta, lo veicola lungo la catena alimentare fino all'uomo.

Nei capitoli successivi saranno dettagliatamente descritte le tecniche di campionamento, le metodiche analitiche ed i risultati ottenuti dall'analisi di mercurio in ciascuna delle matrici analizzate.

Il gruppo di lavoro coinvolto nelle diverse attività di ricerca intraprese nell'ambito del presente progetto di ricerca ha visto come capofila l'Istituto per

l'Ambiente Marino Costiero del CNR di Capo Granitola e come partner il Laboratorio di Sanità Pubblica dell'Azienda Sanitaria Provinciale di Siracusa e il Dipartimento di Igiene dell'Università degli Studi di Catania. E' stata quindi creata una forte sinergia con i ricercatori del Dipartimento Di.S.Te.M dell'Università di Palermo che ha nello specifico sviluppato negli ultimi anni competenze importanti nello studio dei processi biogeochimici del mercurio, soprattutto nel comparto atmosfera.

L'integrazione di competenze in grado di fornire un approccio profondamente interdisciplinare e più possibile completo per la comprensione dei processi biogeochimici del mercurio in una delle aree più contaminate al mondo ha permesso di quantificare e studiare approfonditamente flussi e meccanismi di trasferimento di mercurio in e tra tutte le matrici ambientali considerate e quindi, di verificare fenomeni di trasferimento ed assunzione da parte di individui di popolazioni residenti nell'area limitrofa alla Rada di Augusta; tale approccio ha permesso infine di valutare in maniera appropriata, strategie di mitigazione ed eventuale recupero ambientale dell'area.

Come verrà approfonditamente e compiutamente descritto nei capitoli seguenti, la Rada di Augusta e il Petrolchimico che su quest'area insiste, rappresentano una combinazione di elementi che rendono questo sistema marino-costiero un vero e proprio laboratorio naturale per lo studio dei processi che regolano il ciclo biogeochimico di elementi come il mercurio, specificatamente caratterizzato da diverse specie chimiche, da un ciclo biogeochimico che "tocca" numerose matrici ambientali e che è inoltre distinto da rilevanti effetti di bioaccumulo e biomagnificazione lungo le reti trofiche marine (pelagica e bentonica) e terrestri fino al comparto umano attraverso la dieta alimentare, con immediate ripercussioni sulla salute umana.

Questa intensa attività di ricerca è stata preceduta da uno studio delle caratteristiche geologiche, atmosferiche, geomorfologiche ed oceanografiche dell'area di interesse che ha permesso di contestualizzare adeguatamente e specificamente i processi e i meccanismi di trasferimento del contaminante target considerato nei diversi comparti ambientali analizzati sotto effetto di stressors sistemici ed ambientali differenti.

Un capitolo particolare dell'attività di ricerca è stato dedicato allo studio dei livelli di concentrazione di mercurio in capelli, urina e sangue di un campione statisticamente significativo delle popolazioni residenti nei comuni di Augusta, Priolo e Melilli; i valori sono stati comparati a quelli ottenuti nell'ambito del programma di biomonitoraggio dell'esposizione della popolazione italiana (studio PROBE, 2011). Come verrà chiaramente presentato nel capitolo dedicato, tale studio ha permesso di verificare il reale stato di trasferimento di questo elemento nel comparto umano sostanzialmente attraverso la dieta alimentare.

Un robusto approccio statistico ha permesso di valutare accuratamente la significatività dei diversi risultati raccolti ed offrire un'obiettiva e solida

conoscenza della reale situazione della contaminazione da mercurio nell'area di interesse.

Un'introduzione approfondita dei fatti storici e socio-economici che hanno portato in poco più di cinquant'anni la Rada di Augusta a diventare una delle aree più inquinate al mondo e il recettore di fenomeni di antropizzazione e contaminazione industriale da parte di uno dei petrolchimici più grandi d'Europa, permette di contestualizzare questo studio in un quadro di riferimento storico utile ad identificare e valutare soluzioni equilibrate al problema di inquinamento dell'area stessa.

Riteniamo che il robusto approccio metodologico utilizzato per lo studio della biogeochimica del mercurio nella Rada di Augusta e dei fenomeni di trasferimento ed impatto diretto ed indiretto sulle popolazioni residenti nelle aree limitrofe rappresenti uno strumento utile per approcci maturi all'indagine di fenomeni di contaminazione in aree marino-costiere del nostro Paese. Si ritiene inoltre che il lavoro eseguito rappresenti una traccia moderna importante per l'impostazione e l'esecuzione di attività di monitoraggio e di comprensione integrale di processi di inquinamento in aree da considerare ad elevata sensibilità come quelle marino-costiere.

Il lavoro svolto rappresenta una base conoscitiva indispensabile per l'attuazione di politiche di mitigazione dei fenomeni di inquinamento da mercurio nella Rada di Augusta e, soprattutto, per la realizzazione di progetti di recupero ambientale finalizzati alla bonifica e ripristino di valori di concentrazione del medesimo elemento a livelli considerati accettabili per l'ecosistema marino e la salute umana.

Infine, si ritiene importante sottolineare la necessità di creare "alleanze scientifiche" e sinergie operative tra Enti di ricerca e Agenzie di controllo e tutela del territorio per il raggiungimento di risultati scientificamente robusti e per lo studio di fenomeni di contaminazione ambientale e sviluppo di azioni dedicate al recupero e mitigazione degli effetti di contaminazione che ne derivano.

Come considerazione propedeutica alla lettura di questo elaborato, riteniamo necessario sottolineare che il mercurio rappresenta soltanto uno dei numerosi contaminanti presenti nell'ambiente della Rada di Augusta, come chiaramente sintetizzato nel rapporto di ISPRA del 2005; pertanto non riteniamo certamente conclusive ed esaurienti le indicazioni offerte da questo studio in termini di impatto della contaminazione ambientale sulla qualità dell'ambiente stesso e sulla salute umana. Questo studio rappresenta invece elementi di approfondimento scientifico e metodologico per necessari e ulteriori indagini in grado di ricostruire in maniera più completa ed efficace l'effetto di tutti i contaminanti ambientali presenti nel sistema indagato, considerando anche i potenziali effetti sinergici dei medesimi inquinanti sulla salute dell'ecosistema e dell'uomo. Solo questo ulteriore approfondimento scientifico potrà permettere di pianificare in maniera adeguata

soluzioni definitive e operativamente sostenibili per questo che evocativamente è noto come il “triangolo della morte” della Sicilia.

2.1. Il contesto europeo e internazionale

Anna Lisa Alessi

IAMC-CNR, UOS di Capo Granitola, Italia

L'ambiente marino influisce significativamente sulla salute umana attraverso i) il cibo da cui esso proviene e di cui la popolazione globale si nutre per circa un terzo, ii) l'aria che respira (per effetto dei cicli biogeochimici di molti elementi e composti chimici che hanno la capacità di trasferirsi dal comparto marino all'atmosfera), iii) l'acqua che beve e iv) il sistema climatico che permette alla maggior parte del pianeta di essere abitato. Inoltre, esso è anche fonte indiretta di importanti benefici per la salute umana con la scoperta e la creazione di nuovi farmaci e prodotti salutistici derivanti da microrganismi marini.

Come rovescio della medaglia, eventi naturali come uragani, tempeste e maremoti possono avere impatti devastanti sulle popolazioni costiere, mentre l'inquinamento dei mari per effetto di agenti patogeni e rifiuti tossici può causare malattie e morte. Si stima che circa 250 milioni di casi di gastroenterite si verifichino ogni anno nel mondo a causa di balneazione in acque contaminate, e 50.000-100.000 persone muoiano ogni anno per epatite infettiva contratta in aree marino-costiere. L'onere complessivo globale di malattie causate dall'inquinamento di acque reflue in zone costiere è stato stimato in 4 milioni di decessi ogni anno (Position paper n°19 “Linking Oceans and Human Health: A Strategic Research Priority for Europe” del Marine Board della Commissione Europea, 2013).

La pressione antropica sull'ambiente globale, attraverso l'introduzione di contaminanti di diversa origine e tipo, è stata probabilmente maggiore dell'influenza di qualsiasi altra specie vivente sul nostro Pianeta. Gli ambienti marino-costieri sono caratterizzati dalla presenza di diversi inquinanti provenienti da fonti terrestri, atmosferiche e marine (Islam e Tanaka, 2004). L'immissione da parte dell'uomo di composti chimici comprende: prodotti industriali, scarti da attività domestiche e agricole, pesticidi, prodotti per la cura personale, disinfettanti, prodotti farmaceutici, nuove sostanze chimiche, ecc. Risulta, pertanto, evidente che il monitoraggio e il controllo dell'inquinamento chimico negli ecosistemi marini rappresenta elemento e questione critica per una gestione ambientale sostenibile, in particolare alla luce della direttiva quadro sulla strategia marina europea (Direttiva 2008/56/CE). Ad oggi, il monitoraggio dei mari europei è stato basato principalmente sulla misurazione delle concentrazioni di inquinanti nelle

acque, nei sedimenti e nel biota (Roose et al., 2011). Tuttavia, in termini pratici, uno screening completo della contaminazione chimica risulta impossibile. Ci sono circa 100.000 sostanze chimiche in vendita in Europa, di cui circa 30.000 hanno un volume di produzione superiore a una tonnellata all'anno e sono sul mercato da più di 20 anni (Roose et al., 2011). Queste sostanze sono spesso riversate nei fiumi e nei mari con potenziali effetti nocivi sugli organismi e gli ecosistemi marini.

L'elenco delle sostanze classificate dall'American Chemical Society come tossiche comprende oltre 282.000 composti (CAS 2011). Eppure, il numero di sostanze chimiche normalmente analizzate durante i survey di monitoraggio non supera i 100-120 composti.

Inoltre, i fattori che possono avere un'influenza negativa sulla funzione dell'ecosistema e sull'integrità ecologica, non è detto che siano necessariamente e/o direttamente collegati ad effetti negativi sulla salute umana (Moore et al., 2011, 2013). Ad esempio, la perdita di un'importante risorsa dall'ecosistema non avrà un effetto diretto sulla salute di una comunità umana in ambiente costiero, a meno che tale risorsa non rappresenti una principale fonte di cibo per la comunità stessa. Tuttavia, il conseguente declino economico locale e regionale, la perdita di opportunità di lavoro, la povertà e il degrado infrastrutturale dei sistemi sanitari possono portare a livelli di stress più elevati e problemi di salute associati (WHO, 2010). I cambiamenti ambientali sono spesso considerati come conseguenze inevitabili o impreviste dei cambiamenti economici e culturali. Pertanto, le attività di ricerca focalizzate su azioni di esplorazione e quindi di mitigazione e recupero ambientale rappresentano una sfida moderna per una gestione sostenibile e appropriata del mare. Programmi internazionali e nazionali focalizzati ad un uso integrato e corretto dei sistemi costieri (programmi ICZM di EU-FP7) nonché il protocollo internazionale "Prevention of Marine Pollution by Dumping of Wastes and Other Matter" (1972 in vigore dal 1996) e l'entrata in vigore della Marine Strategy Framework Directive, MSFD (2008) e della Water Framework Directive (2000) creano il contesto di riferimento per lo sviluppo di ricerche finalizzate all'esplorazione degli effetti di contaminazione del sistema marino e la ricerca di nuovi sistemi di mitigazione di tali effetti nonché di recupero di ambienti marini interessati a fenomeni di inquinamento. La stessa MSFD si prefigge di valutare lo stato di salute del mare attraverso il potenziamento e la costituzione di nuovi osservatori marini in grado di misurare parametri chiave nell'ambito di differenti campi scientifici (chimico, fisico, biologico, geologico, geo-hazard, ecosistemico, ecc.) e di individuare nuove linee guida per il miglioramento dello stato del mare entro il 2020. Ancora, il green paper del Marine Board della Comunità Europea "Towards a future Maritime Policy for the Union: A European vision for the oceans and the seas" traccia le linee guida e i punti di riferimento per lo sviluppo di iniziative coordinate a livello nazionale ed internazionale per l'esplorazione, il monitoraggio e il recupero dell'ambiente marino da effetti di impatto antropico

di varia origine. Non ultimo, il programma europeo di monitoraggio della terra (GMES/COPERNICUS) ha portato ad una più organizzata raccolta di dati e informazioni mediante nuove tecnologie di osservazione.

Programmi chiave in Europa che sono stati in grado di supportare le iniziative per l'ambito relativo alla salute umana e gli oceani sono il Programma Quadro di Ricerca e Sviluppo Tecnologico della Commissione Europea Horizon 2020 (2014-2020) e lo Joint Programming Initiative on Healthy and Productive Seas and Oceans (JPI Oceans). Esistono anche diversi programmi di ricerca nazionali e regionali in grado di supportare lo sviluppo di progetti di ricerca nell'ambito della salute umana legata all'ambiente marino anch'essi in sinergia con numerosi programmi internazionali (e.g., programmi NIH/NSF e NOAA negli USA).

E' chiaro comunque che i programmi d'indagine esistenti non sono in grado di affrontare un'analisi puntuale dell'intera gamma di sostanze inquinanti potenzialmente dannose e necessariamente devono lasciare aperto il campo d'investigazione ai cosiddetti inquinanti emergenti. D'altra parte, l'approccio al monitoraggio dei mari è sostanzialmente basato sulla misurazione delle concentrazioni di inquinanti in acqua, nei sedimenti e nel biota e pertanto non si riesce ad esplorare con un approccio adeguato quali siano realmente gli effetti sulle popolazioni umane e l'ecosistema marino. C'è una mancanza di conoscenza su come "guardare" (i) le miscele, (ii) le interazioni ambientali che modulano la biodisponibilità delle sostanze chimiche e (iii) gli effetti dei fattori di stress supplementari sull'ecotossicità di sostanze chimiche di origine antropica.

Ulteriori ricerche sul complesso rapporto tra gli oceani e la salute umana, e sulla capacità di tutelare la salute pubblica mediante politiche marittime ad ampio spettro e con un approccio olistico, sono essenziali per affrontare in maniera appropriata le sfide che deriveranno dall'interazione tra gli esseri umani e l'ambiente marino. È necessario un approccio integrato tra diverse discipline, sia nel campo scientifico che politico per la protezione degli oceani e della salute umana.

C'è un gap di conoscenze tra i dati sulla presenza, la concentrazione e il carico corporeo di sostanze inquinanti e gli effetti che tali contaminanti causano nei diversi comparti marini biologici. Risulta, inoltre, quanto mai necessario un più adeguato coordinamento ed armonizzazione tra i vari sistemi di monitoraggio esistenti, e quelli in via di sviluppo al fine di evitare duplicazione di sforzi e perdita di esperienze.

3. La storia del Petrolchimico Siracusano: aspetti storico-geografici, socio-economici e giuridico-ambientali

Francesca Bulfamante

IAMC-CNR, UOS di Capo Granitola, Italia

3.1. Geografia e storia del territorio: scelte urbanistiche e strategie territoriali per l'insediamento industriale

Per comprendere meglio la “storia” del fenomeno industriale siracusano, risulta di rilevante interesse evidenziare alcuni aspetti di natura geografica, storica ed urbanistica; infatti alcuni eventi storici ed alcune peculiarità fisiche del territorio hanno giustificato l'insediamento del grande impianto industriale e caratterizzato la sua evoluzione. Il territorio nel quale sorge il polo petrolchimico, sin dagli anni Cinquanta, si trova nell'area iblea, caratterizzata da un'ampia fascia pianeggiante, prevalentemente calcarea, circoscritta alle spalle dal versante orientale dei monti Climiti e che si affaccia sull'ampio golfo ionico di Augusta, per circa 15 km di costa, golfo caratterizzato da una morfologia assai variegata. Nel golfo di Augusta si trova l'omonimo porto, di storiche origini. Le caratteristiche geofisiche del golfo sono legate agli alti fondali, all'ampio specchio acqueo, all'assenza di risacca e alla protezione dai venti per mezzo delle colline che lo circondano. Il territorio pianeggiante circostante si è ben prestato alla collocazione degli impianti industriali, grazie anche alla presenza di abbondanti falde acquifere e alla presenza di risorse minerarie. Infine, si segnala la posizione geografica strategica del golfo come importante crocevia di transito negli scambi mediterranei e orientali, come incrocio delle principali rotte del petrolio e la presenza di interessi militari interagenti con quelli industriali. Queste le motivazioni e le peculiarità del territorio favorevoli alla realizzazione dell'impianto industriale (Fig. 3.1a,b,c).

Di contro, le caratteristiche geologiche e geomorfologiche espongono l'area ad elevati livelli di rischio ambientale, sismico e idrogeologico. La gestione urbanistica del territorio ha spesso sottovalutato ed a volte ignorato tali rischi (tra questi alluvioni, insalimento della falda acquifera e subsidenza, ecc.), che sono stati amplificati dall'antropizzazione ed in particolare dagli insediamenti industriali. Dopo la Seconda Guerra Mondiale, le coste del golfo di Augusta, come altre zone costiere italiane, sono state soggette al fenomeno della cosiddetta litoralizzazione secondo le politiche di sviluppo, come forma

La storia del Petrochimico Siracusano:

aspetti storico-geografici, socio-economici e giuridico-ambientali



Figura 3.1: a) Foto aerea della penisola di Augusta, del centro abitato e delle coste limitrofe ancora libere dall'insediamento industriale (Fonte: Regia Aeronautica Militare, pubblicata nel volume del Touring Club Italiano "Sicilia", collana "Attraverso l'Italia", edita nel 1933) (fonte: <http://reportagesicilia.blogspot.it/2013/01/augusta-i-traumi-dello-sviluppo.html>).
b, c) Foto panoramiche delle coste della Rada di Augusta oggi fortemente caratterizzate dalla presenza degli impianti industriali.

dell'agire territoriale (Guglielmino, 2008). In ambito urbanistico ed economico, la tendenza alla litoralizzazione delle aree costiere (intesa come concentrazione di uomini ed attività lungo le coste), ha rappresentato un fenomeno potenzialmente strategico ai fini dello sviluppo economico, perché legato ai vantaggi di una logistica favorevole al traffico di merci attraverso i canali marittimi, oltre quelli sulla terraferma. Il fatto poi che aree specifiche fossero caratterizzate da zone pianeggianti, da condizioni climatiche ottimali, dalla ricchezza di corpi idrici (acque di falda, fluviali e marine), come nel caso del siracusano, permetteva la più facile realizzazione di grossi impianti industriali e di zone residenziali a supporto

del continuo aumento della popolazione, per il trasferimento dall'entroterra verso la costa. Le zone costiere del Mezzogiorno continentale ed insulare, che dopo la seconda guerra mondiale sono state interessate da questa tendenza urbanistica, risultano fortemente trasformate dall'antropizzazione e dall'attività industriale, giustificando tale coagulazione solo ai fini dell'incremento dello sviluppo economico e per equipararsi al livello socio-economico del resto d'Italia. Il polo industriale siracusano, così come i poli di Gela e Milazzo, nascono in territori di notevole pregio naturalistico. In queste aree le aspettative legate alla litoralizzazione rimasero in gran parte disattese, soprattutto se legate alla fallimentare creazione di "poli di sviluppo" sul modello della teoria del Perroux (1955), per cui la crescita economica che consegue all'industrializzazione non si manifesta in tutti i luoghi e con la stessa modalità. (Nicosia, 2006) Nel territorio siracusano, caratterizzato dalla presenza di attività legate all'agricoltura, alla lavorazione del sale con la presenza di saline lungo le coste e da attività di pesca, vengono annullate le strutture economiche e sociali prevalenti nei litorali e sostituite dalla "monocoltura industriale", mutando radicalmente in termini ambientali, economici e sociali il territorio, cancellando quella che era la sua naturale e storica vocazione. Malgrado l'industrializzazione nel siracusano abbia rappresentato uno dei fenomeni economici del dopoguerra più considerevoli per l'Italia meridionale, animando l'economia locale, non essendo stata pianificata in relazione alle specificità locali, ha inserito elementi di forte rottura con il territorio non adeguatamente predisposto a recepirne le novità. Oggi, il fallimento della litoralizzazione, si è tradotto in una quasi irreversibile compromissione di buona parte dei litorali e degli ecosistemi presenti, richiedendo una gestione sostenibile basata sulla reale comprensione delle dinamiche e dei processi naturali (Nicosia, 2006). Inoltre, lungo la fascia costiera, l'insediamento di complessi industriali e di zone residenziali, a volte abusive, a sostegno dell'industria, ha annullato in modo indiscriminato anche zone di pregio storico ed ambientale. Si ricordi il caso di Marina di Melilli che venne cancellata per dare spazio a zone di espansione industriale. La popolazione ha pagato a caro prezzo questo depauperamento generale, assistendo come attore passivo alla trasformazione del proprio territorio. Nell'ottica di una gestione urbanistica che sia davvero sostenibile, ovvero che tenga conto della perdita di peculiarità locale e delle problematiche ambientali e sanitarie legate all'industria, occorre proporre una "pianificazione partecipativa" che possa legare il progresso tecnologico delle industrie, mitigando l'impatto di queste sull'ambiente e sulla salute umana, con processi di pianificazione e programmazione gestionale condivisi, che tengano in considerazione le opinioni ed i punti di vista della popolazione (Nicosia, 2006). Inoltre, necessita evidenziare altri due aspetti fondamentali di natura storica e geografica che hanno giustificato l'ottimale capacità insediativa con la quale il polo industriale siracusano si è sviluppato: la forte valenza militare che ha caratterizzato da sempre il golfo, a

partire dalla fondazione della cittadina di Augusta e le particolari caratteristiche geofisiche dell'ampio golfo e del territorio circostante.

3.2 Brevi cenni storici sulla cittadina di Augusta

La città di Augusta è permeata fortemente da un impianto urbanistico ed architettonico di carattere difensivo. L'attuale importanza militare del golfo di Augusta ha origine con la fondazione della cittadina, che avvenne intorno al 1232 da parte di Federico II di Svevia, nel quadro di un ampio progetto militare volto a potenziare ed a rafforzare le zone più deboli del suo Regno. Questi costruì un grosso castello (il Castello Svevo) dalla forma quadrata, che oggi vive in pessimo stato di conservazione. Il castello venne occupato in seguito dagli Angioini intorno al 1282. Nel 1326 Augusta divenne feudale sotto Guglielmo Raimondo II Moncada e dopo due secoli tornò al demanio (anno 1560). Nel corso del Cinquecento vennero realizzate le opere di fortificazione della città, dei bastioni e dei forti Garcia, Vittoria ed Avalos (Fig. 3.2a,b,c).

La città fu rasa al suolo dal terremoto del 1693, ma riuscì in breve tempo a risollevarsi dalla distruzione, mentre subì un lento declino nel periodo di passaggio tra i Borboni e l'Unità d'Italia. Nel 1890 venne costituito il Penitenziario sull'antico castello federiciano, che poi fu trasferito a Brucoli, alla fine del Novecento. La cittadina di Augusta è costituita da due grossi nuclei abitativi, il centro storico, costituito da una penisola impiantata sul mare, e la borgata sulla terraferma. La penisola di Augusta fu tagliata dalla terraferma con un istmo nel XVII secolo e unita con un ponte, collegamento oggi potenziato da un cavalcavia. L'impianto storico urbanistico è reticolare e la penisola taglia il golfo in due ampie insenature, formando due porti naturali: il Porto Xifonio, a levante, non adatto al transito di grosse imbarcazioni sia per i suoi bassi fondali che per la sua esposizione ai venti ed il Porto Megarese, a ponente, con fondali adatti ad ospitare l'intenso traffico commerciale e militare (Fig. 3.3)



La città e il Castello di Augusta, da una stampa del 1677.



Figura 3.2: a) Mappa, redatta intorno al 1677, del Golfo e della penisola di Augusta con il castello Svevo, contraddistinto da elementi di carattere difensivo. Le foto illustrano la presenza di architetture militari storiche all'interno della Rada di Augusta, nel loro stato di degrado odierno (Fonte: <http://www.antoniorandazzo.it/Monumenti%20medievali/castello-svevo.html>). Forte Garcia e Vittoria oggi (b); Torre Avalos oggi (c).



Figura 3.3: La mappa, redatta intorno al 1500, mostra la penisola, il centro abitato di Augusta e il litorale del Golfo contraddistinto dalla presenza delle saline lungo le coste dei due porti: il Porto Megaresi e il Porto Xifonio (Fonte: <http://www.istitutoeuroarabo.it/DM/le-saline-di-augusta-e-magnesi>).

3.3. Caratteristiche del Porto

L'ampio golfo di Augusta, proprio per la sua peculiarità geografica già descritta, ha costituito da sempre un porto naturale. Il Porto di Augusta, nel corso dei secoli, ha avuto un'importanza militare considerevole che si è protratta sino ad oggi. La presenza della Marina Militare Italiana all'interno del porto riveste, infatti, notevole importanza e trova origine sin dall'Unità d'Italia. In occasione della guerra italo-turca e della conquista della Libia venne stanziata ad Augusta una base militare "passeggera", poi smantellata. La vera base militare si stanziò nel 1934, a cui farà seguito anche la creazione di una base NATO. Il porto di Augusta, oltre che per il suo valore militare, riveste anche un ruolo importante come scalo marittimo

mercantile per gli approvvigionamenti sin dal periodo dei Cavalieri di Malta, per arrivare agli anni '20 e '30 durante i quali furono costruite, sotto il regime fascista, tre dighe che ne delimitarono il confine e dagli anni '50 crebbe significativamente il traffico mercantile. L'importanza del porto e delle sue funzioni, oltre che per la localizzazione geopolitica strategica, suscitò interesse per la realizzazione del polo industriale. Oggi nell'ampio golfo di Augusta convivono in modo "equilibrato" le diverse attività di natura militare, industriale, turistica e commerciale (Fig. 3.4a-f)

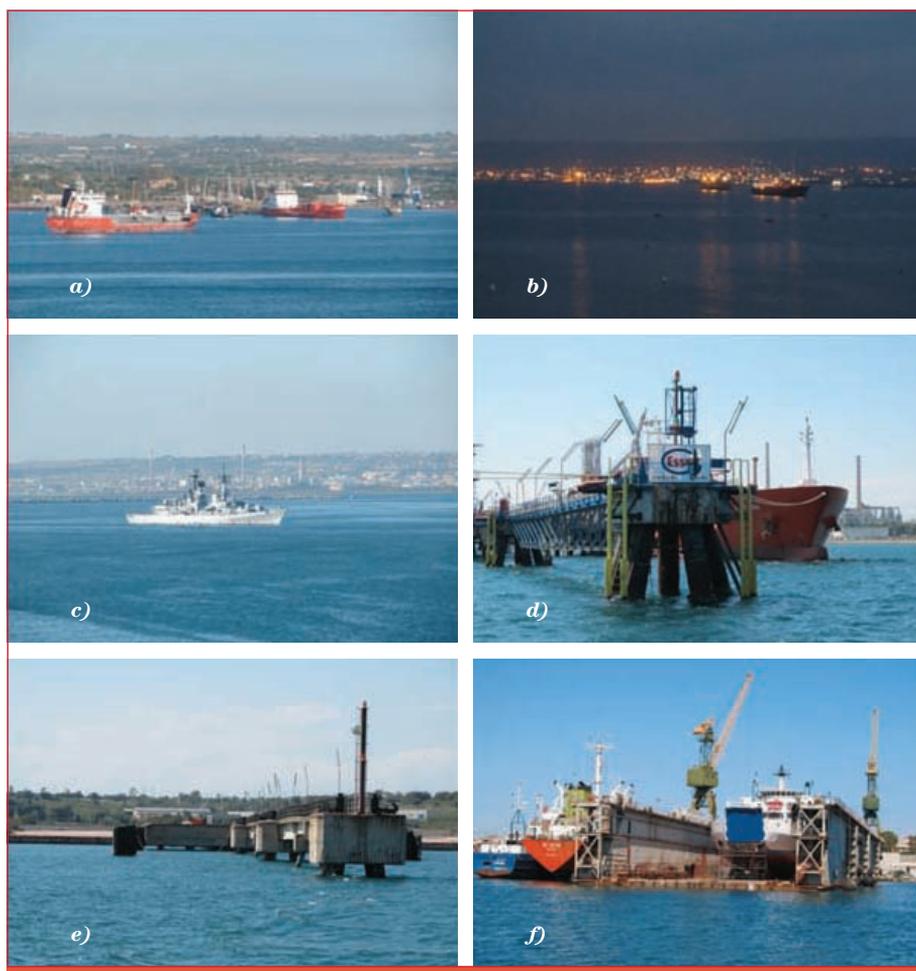


Figura 3.4: La galleria fotografica illustra le principali attività presenti nella Rada di Augusta: industriale, commerciale e militare.

3.4. La nascita del petrolchimico: risvolti socio-economici e sociologici nel territorio siracusano

Dopo la Seconda Guerra Mondiale, dal 1949 in poi, nella Sicilia sud-orientale comincia il processo di industrializzazione, così come nel resto d'Italia. Questa parte di Sicilia era stata individuata come la più idonea in quel progetto nazionale di rinascita industriale nel periodo post bellico, dal secondo governo De Gasperi che faceva leva sugli aiuti del Piano Marshall, ai quali si aggiunsero i privilegi fiscali promossi dalla Regione Sicilia. Così, in pochi decenni, nel triangolo di territorio pianeggiante compreso tra i 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. Il processo di industrializzazione stravolse un territorio ancora vergine, che da agricolo venne forzatamente convertito in industriale, causando un cambiamento radicale non solo in termini ambientali, ma anche sociali ed economici. Il lussureggiante fondale naturale nel quale si stanziò questo nuovo insediamento mutò radicalmente: gli ulivi, i mandorli e gli agrumi, le saline lungo le coste, furono soppiantati da capannoni e colonne di acciaio. Nel cielo, i fumi delle ciminiere (Fig. 3.5a,b,c).

Ancor oggi il territorio paga le conseguenze di questa industrializzazione non pianificata e solo di recente l'amministrazione politica si è fatta 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. La storia del polo petrolchimico siracusano, sino agli anni Settanta, vede una letteratura di riferimento che racconta il fenomeno con accezione positiva, sotto le sfumature di natura socioeconomica e sociologica, non lasciando presagire il disastro ambientale che questo ecomostro avrebbe prodotto. Per circa un ventennio, le questioni legate all'inquinamento non destarono apprensione per i cittadini di Melilli ed Augusta, preoccupati soprattutto di superare gli orrori e le miserie della pesante guerra. Si ritrovarono, invece, a lottare per ottenere i posti di lavoro che l'industria offriva, considerata come ancora di salvezza per la disoccupazione post-bellica (Madeddu, 2008). Prima dell'industrializzazione, l'economia locale era caratterizzata da attività legate all'agricoltura, alla produzione del sale con le numerose saline lungo le coste e all'attività di pesca. La realtà socio-economica siracusana è quindi simile a quella del resto dell'isola, fondata principalmente su attività agricole nei grandi latifondi, condotte con metodi antiquati, anche per lo scarso interesse dei proprietari ad investire in innovazione. Va ricordata l'importanza dell'antica attività della produzione del sale marino, caratterizzata dalla presenza di saline lungo le coste che costituì una delle attività preminenti della popolazione locale (Fig. 3.6a-d).

Purtroppo, l'avvento della industrializzazione determinò l'abbandono di questa antica attività perché ritenuta antieconomica, benché, dal 1500, avesse



Figura 3.5: La foto panoramica ritrae la penisola di Augusta e il territorio circostante intorno agli anni Cinquanta, in un paesaggio prevalentemente agricolo, ancora vergine dagli insediamenti industriali. La foto è attribuita al fotografo Armao e tratta dal II volume dell'opera "Sicilia" (a) (Fonte: <http://reportagesicilia.blogspot.it/2013/01/augusta-i-traumi-dello-sviluppo.html>). La foto illustra il lavoro dei salinari negli impianti delle antiche saline di Augusta (b) (Fonte: <http://www.augusta-framacamo.net/saline.asp>). L'immagine fotografica riguarda la Rasiom, il primo impianto industriale del polo petrolchimico, ad opera di Angelo Moratti (c) (Fonte: http://www.webalice.it/peppetringali/Panorami_2.html).

contribuito allo sviluppo di un mercato capace di penetrare in interessanti scenari internazionali, come Malta e Inghilterra. L'insediamento del polo industriale siciliano fu espressione degli interessi messi in campo nel periodo del boom economico e finì per realizzare ingiustificatamente un repentino depauperamento di questo territorio. Infatti, il Sud Italia, per la sua ripresa economica post-bellica, aveva maggiormente bisogno di una riforma agraria, piuttosto che di uno sviluppo industriale (Scollo, 2011). Oltre le ragioni legate agli investimenti nazionali e regionali, l'insediamento industriale trovò ragioni di natura strategica, ovvero l'ottima posizione della Rada di Augusta con alti fondali, posta al centro dei traffici mediterranei ed extra mediterranei attraverso il canale di Suez, con un'ampia pianura per l'ottima collocazione delle industrie

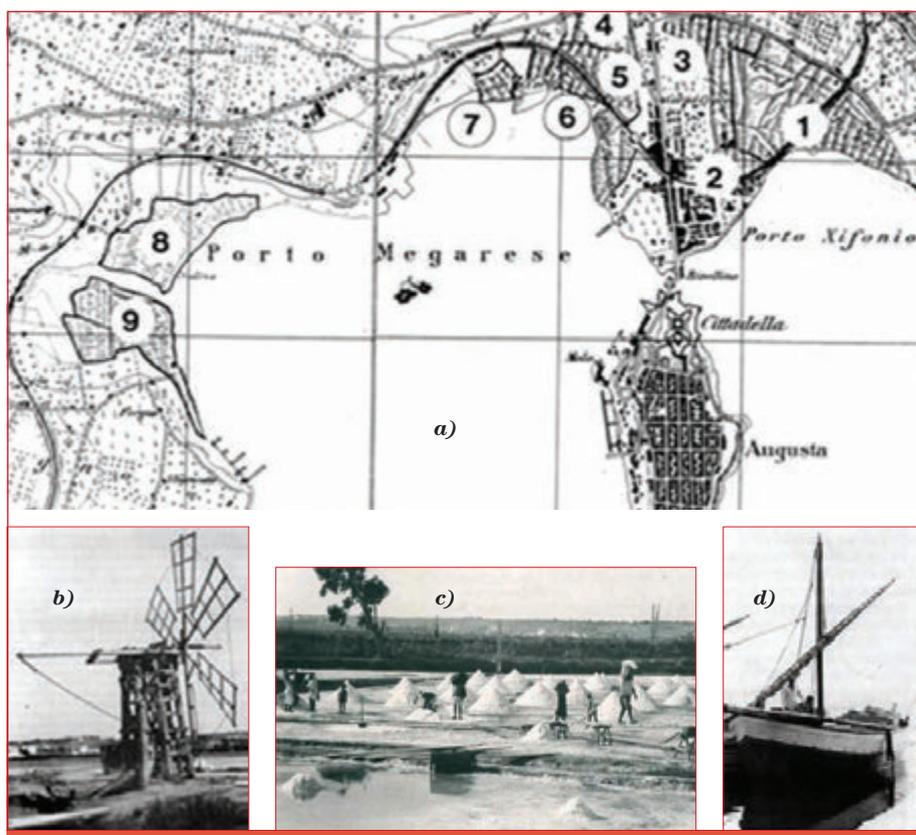


Figura 3.6: a) La mappa, ad opera dell'Ing. T. Marcon, descrive la collocazione delle saline nel territorio costiero di Augusta: Regina (1), Castellino (2), Fontana (3), Nuova (4), Vittoria (5), Regia Corte (6), Arcovia (7), Pileri (8), Fortunata (9) (fonte: <http://www.augusta-framacamo.net/saline.asp>). b, c) Le foto ritraggono il mulino della Salina Regina (fonte: <http://www.webalice.it/peppetringali>) ed il lavoro dei salinari nelle saline (fonte: <http://www.dioramaonline.org/dblog/articolo.asp?articolo=302>). d) Tipiche barche utilizzate per il trasporto e la commercializzazione del sale (fonte: <http://www.augusta-framacamo.net/saline.asp>).

e un sottosuolo ricco di bacini idrografici. Il boom economico degli anni Cinquanta comportò nel polo siracusano l'avvio di attività industriali legate prevalentemente al settore chimico e dei derivati del petrolio che fecero registrare un alto indice occupazionale nel settore. La prima industria a sorgere fu la Rasiom (Raffineria siciliana oli minerali), oggi Esso italiana, ad opera del milanese Angelo Moratti nel 1949; a questa seguirono la Augusta Petrochimica, la Centrale Termoelettrica Tifeo,

la Sincat, la Montedison, la Liquichimica, la Sasol, la Celene, la Cogema, la Liquigas, la Centrale termoelettrica dell'Enel e l'Isab (Industria siciliana asfalti e bitumi), oggi Erg Petroli. Questa corsa all'industrializzazione, nell'arco della sua evoluzione, comportò drastici cambiamenti e determinò nuovi assetti nella popolazione in ambito socioeconomico e sociologico, non sempre tutti positivi. Gli imprenditori poterono contare su una massa operaia a basso costo da impiegare nelle industrie, che abbandonò le campagne per riversarsi sulla costa, preferendo all'incertezza dei salari agricoli, quelli più certi di fine mese delle industrie, dando così serenità economica alle famiglie. Cambiano le abitudini e migliora il tenore di vita grazie ai salari che permettono l'acquisto dell'automobile e dei primi elettrodomestici come cucine a gas, frigoriferi, televisione e lavatrice che sollevano dalle fatiche domestiche (Scollo, 2011). In questo territorio avvenne, in modo più spiccato che in altri luoghi, il passaggio da una cultura e paesaggio rurale ad una cultura e paesaggio industriale. All'agricoltore analfabeta dell'entroterra si sostituisce la figura dell'operaio che, inserito nel nuovo contesto lavorativo, vede nell'istruzione un elemento fondamentale ai fini dell'affermazione sociale per sé e per i propri figli. Nella classe operaia andava migliorando la condizione di specializzazione e diminuivano i casi di infortuni sul lavoro con l'aumento della prevenzione. Dal punto di vista urbanistico l'assetto del territorio subì trasformazioni legate alle necessità dell'attività industriale per il notevole e repentino aumento demografico dei comuni ricadenti nel polo industriale, con un'attività edilizia a volte abusiva, che depauperava l'assetto naturalistico e storico dei luoghi. Intorno agli anni Settanta, nonostante la reale crescita occupazionale avvenuta a partire degli anni Cinquanta, si incomincia a delineare la crisi occupazionale legata alle industrie. Si poteva parlare di "cattedrali nel deserto" in termini di impianti realizzati ad alto impiego di capitale e con scarsa occupazione conseguente, che non riuscirono ad alimentare nessun indotto (Scollo, 2011). Uno dei principali errori è stato anche quello di non aver puntato su un'attività industriale diversificata, ma essenzialmente legata al petrolio e fortemente influenzata anche dalla politica internazionale.

3.5. Il petrolchimico siracusano: una "cattedrale nel deserto"

Il complesso industriale siracusano, tra Melilli, Augusta e Priolo, caratterizza questa parte di territorio a partire dagli anni '50 dello scorso secolo, ed insieme a quelli di Gela e Milazzo completa il quadro dei tre complessi industriali siciliani. In generale, oltre che per il polo siracusano, la trattazione della storia economica in merito ai processi di industrializzazione dei siti, ha spesso mostrato l'ambiguità interpretativa dei concetti di "industrializzazione" e di "sviluppo". L'esperienza fallimentare dei poli di sviluppo industriale, con quelle che si possono definire "cattedrali nel deserto", ha dimostrato, infatti, la relativa infondatezza di quel

paradigma che stabilisce una necessaria correlazione tra attività industriale e sviluppo socio-economico. In realtà, quello che avvenne nel territorio siracusano fu un'industrializzazione senza sviluppo (La Rocca, 2010). L'imponente presenza di questo complesso industriale può paragonarsi emblematicamente ad una cattedrale che, come forte elemento antropico, spicca nel territorio che un tempo era contraddistinto da una forte valenza agricola e che lungo la sua costa era caratterizzato dalla presenza di saline e da attività legate alla pesca (Fig. 3.7a,b).

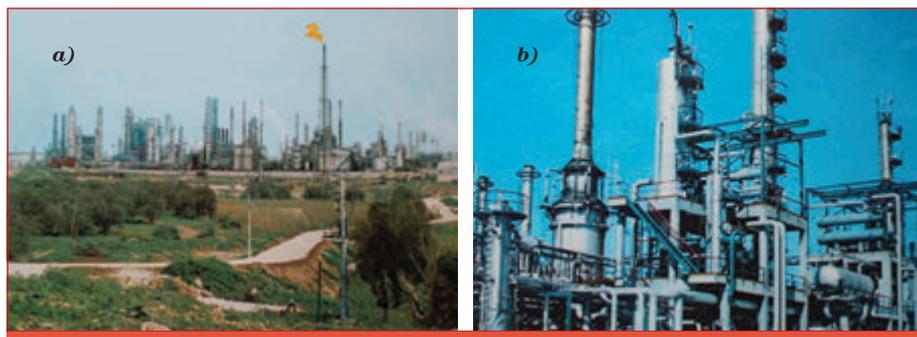


Figura 3.7: a) La foto, di Italo Zannier, tratta dall'opera "Coste d'Italia-Sicilia", edita nel 1968 dall'Eni, ritrae uno scorcio del paesaggio industriale di Augusta, verso la metà degli anni Sessanta (fonte: <http://reportagesicilia.blogspot.it/2013/01/augusta-i-traumi-dello-sviluppo.html>). b) La foto illustra gli impianti della Rasiom (fonte: <http://reportagesicilia.blogspot.it/2013/01/augusta-i-traumi-dello-sviluppo.html>). La foto è attribuita a Publifoto ed è tratta dal II volume dell'opera "Sicilia", edita nel 1962 da Sansoni e dall'Istituto Geografico DeAgostini (c).

La conversione del territorio, da agricolo a polo industriale, determinò senz'altro, una forte rottura con il passato, causando una lenta e progressiva perdita di identità del territorio e della popolazione che vi risiedeva, in cui la figura dell'agricoltore viene sostituita da quella del nuovo operaio. Nel ventennio tra gli anni '50 e '70, questa parte di Sicilia fu interessata dal fenomeno della grande trasformazione industriale che produsse il più grosso complesso petrolchimico europeo, grazie alle favorevoli condizioni del territorio e agli ingenti finanziamenti nazionali e regionali destinati allo sviluppo industriale del Mezzogiorno (Adorno, 2008). Una "cattedrale" che veniva costruita senza alcuna pianificazione strategica, determinando una trasformazione radicale in termini economici, sociali, ambientali e sanitari. In un territorio ancora vergine dal "massacro" dell'industrializzazione, si è pensato solo a strategie di sviluppo miopi, guardando ai soli effetti immediati e non a quelli a lungo termine, secondo una politica sostenibile. Una storia assai complessa che intreccia varie carenze, legate soprattutto alla mancata operatività della classe politico-

amministrativa nell'attuare programmi di monitoraggio sull'attività industriale, in merito alle soglie ammissibili per le emissioni inquinanti nell'aria e di quelle di scarico nei corpi idrici, unito alla inadeguatezza e al ritardo applicativo delle leggi in materia di tutela ambientale. Tutto questo, nonostante una crescente presa di coscienza della popolazione locale sulle ripercussioni del processo industriale, con effetti devastanti sull'ambiente, che veniva sempre più depauperato, sulla salute umana sempre più gravemente minacciata a dispetto della sua tutela costituzionale. Emergevano, infatti, dati allarmanti in merito all'incidenza di mortalità per tumore, sulla percentuale di malformazioni congenite, in continuo aumento nel territorio d'interesse. Un ventennio caratterizzato da un rapido ed incontrollato sviluppo per la creazione del più grosso polo industriale europeo, per quel processo che si poté definire una vera illusione industriale, tra "punti di forza", come la ricchezza e l'occupazione prodotta inizialmente, e i "punti di debolezza" amplificati dalla miopia della classe dirigente, dalla sua incapacità di operare scelte strategicamente sostenibili e dall'inerzia nell'osservare le norme di legge. Si segnala anche l'inadeguatezza delle opere infrastrutturali a sostegno del grande complesso industriale che apparivano obsolete e insufficienti per supportare i nuovi traffici che si stavano delineando attorno al polo (Scollo, 2011). Ponti, strade e ferrovie erano fatiscenti e sottodimensionate. 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 (Adorno, 2007a) in quella transizione repentina da società prevalentemente agricola, quale era sempre stata, in monocultura industriale. Alla presa di coscienza dei problemi legati all'inquinamento industriale, si aggiunge l'introduzione della sanzione giuridica dei reati ambientali, e negli anni Novanta il territorio viene denominato "area ad alto rischio ambientale". L'azione della magistratura, a partire dagli anni Settanta, costituì la svolta decisiva per un approccio oggettivo e concreto alle problematiche di inquinamento dell'attività industriale. Si diede l'avvio a numerose indagini su vari fronti investigativi e ad un continuo dibattito tra sostenibilità di operazioni di bonifica per un recupero ambientale davvero sostenibile in termini sia di costi che di risultati attesi. In merito a quanto espresso, dagli anni Ottanta in poi, il concetto di "sostenibilità" connesso al fenomeno industriale, si arricchisce di connotazioni e punti di riflessione, in una congiuntura di aspetti sempre più ampia data l'attenzione e l'approccio multidisciplinare alle dinamiche correlate al fenomeno industriale. Viene ancor più approfondito e stimato il rapporto tra economia, ambiente e salute umana nei siti ad elevato rischio di crisi ambientale e viene valutato anche l'aspetto sociale (La Rocca, 2010). La mancata sostenibilità economica era stata chiara già negli anni della crisi (anni Settanta), quando si era raggiunto il picco occupazionale per passare al successivo periodo di dimezzamento degli addetti ai lavori nel settore petrolchimico. Contemporaneamente prende forza

la consapevolezza della popolazione residente riguardo alle ricadute che le industrie provocano sull'ambiente e sulla salute umana, avvalorate ormai dai dati allarmanti degli studi epidemiologici ed ambientali condotti, che evidenziano la fallita sostenibilità ambientale e sanitaria. Dagli anni Novanta in poi, dopo la costituzione delle "aree al alto rischio ambientale", si pone l'accento sul fatto che al rischio sanitario possono essere sottoposte, oltre che la popolazione residente nel territorio industriale, anche i "pendolari", lavoratori e studenti, che risiedono nei comuni limitrofi alle aree definite a rischio. Tale categoria, recandosi quotidianamente in queste aree, viene sottoposta ad esposizione prolungata, stabile e periodica, anche se non continuativa nell'arco di una giornata. Questa considerazione pone una stima più precisa per il monitoraggio sanitario, essendo stato accertato che anche questa categoria risulta suscettibile di rischio sanitario (La Rocca, 2010). La sostenibilità sociale, che risulta notevolmente legata al fattore di "percezione del rischio" che la popolazione locale avverte, fa emergere la necessità di un maggiore coinvolgimento della stessa nel conoscere le strategie che vengono adottate da parte delle autorità locali, sia politiche che sanitarie, accrescendo la fiducia attraverso azioni di governance più trasparenti e partecipative. Possiamo concludere, secondo quanto esposto, che la nascita del petrolchimico è stata caratterizzata da scelte che non hanno tenuto conto delle reali "vocazioni" del territorio, inteso come luogo di interazione tra storia, ambiente, economia e società (La Rocca, 2010).

3.6. L'importanza dell'attività giudiziaria negli anni della "crisi" del modello industriale, tra problematiche ambientali e socio-sanitarie

Il fenomeno industriale siracusano a partire dagli anni '50, per circa un ventennio, fu considerato dal punto di vista socio-economico e sociologico, come un fenomeno con accezione positiva, poiché non mostrava ancora chiaramente le silenti ripercussioni che avrebbe avuto sull'ambiente e sulla salute umana. Gli anni Settanta sono gli anni della "crisi" del fenomeno industriale, durante i quali avviene l'inversione interpretativa di questo processo che perde, soprattutto a partire dall'opinione pubblica, il suo iniziale connotato esclusivamente positivo. Ciò si deve al fatto di aver messo in evidenza gli aspetti di rischio e di crisi sullo stato dell'ambiente e sulla salute umana, rimasti latenti sino al ventennio relativo al boom economico. Nel 1990 l'area verrà poi dichiarata "area ad alto rischio di crisi ambientale" e la dichiarazione di rischio ed il successivo piano di disinquinamento rendono chiari l'elevatissimo livello d'inquinamento dell'aria, dell'acqua e del suolo, nonché un profondo squilibrio ecologico dell'area (Adorno, 2007a). Tra i principali elementi di crisi identificati: uso indiscriminato delle acque sotterranee, con il conseguente abbassamento della falda e severi processi d'insalinazione; emissioni in atmosfera

di micro e macro inquinanti da parte delle industrie; degrado dei corpi idrici, legato agli scarichi industriali abusivi; produzione di fenomeni di inquinamento delle acque marine da petrolio e da mercurio, accompagnati da processi di eutrofizzazione e di trasformazione genetica della fauna ittica; mancanza di sicurezza degli impianti industriali ed elevata produzione di rifiuti sia urbani che industriali (Fig. 3.8a,b)



Figura 3.8: Le immagini fotografiche *a* e *b* illustrano le emissioni in atmosfera dei fumi delle ciminiere (Fonte: <http://peppetringali.myblog.it/tag/petrolchimico-augusta;> <http://www.giornalesiracusa.com/notizie/2013/08/31/siracusa-forti-odori-di-gas-provenienti-dalla-zona-industriale.-decine-le-segnalazioni>).

A queste motivazioni si uniscono quelle legate alla preoccupante questione socio-sanitaria della popolazione residente e al depauperamento dell'ambiente naturale e storico archeologico. Sono stati, inoltre, compromessi, il Sito Archeologico di Megara Hyblea e le aree naturalistiche limitrofe (Adorno, 2007a). Ma ritorniamo agli anni '70, per analizzare gli elementi che sono alla base della svolta del fenomeno industriale nell'area oggetto di studio. Da una parte la contrazione occupazionale, dovuta alla crisi del modello di sviluppo sulla monocultura petrolchimica, dall'altra i primi cenni evidenti della crisi ambientale locale, con morie di pesci, malformazioni neonatali e depauperamento della falda idrica. Tali problemi vennero alla ribalta dell'opinione pubblica locale che, con numerose mobilitazioni e manifestazioni popolari, diede l'avvio ad una presa di coscienza sempre più forte sulla questione del rischio ambientale, esprimendo una critica radicale al modello industriale (Adorno, 2007b). In questa fase storica, acquista importanza strategica la connessione tra il rilevamento dei fenomeni industriali, attraverso l'utilizzo di indicatori ambientali e sanitari e la sanzione giuridica dei reati ambientali. Alla consapevolezza e sensibilità pubblica si

lega ora l'ancor più importante intervento della magistratura. Questo legame permette così l'inizio di una consapevolezza della questione ambientale, vista come questione strategica dello sviluppo (Adorno, 2007a). Fu infatti proprio la magistratura e non la politica (intesa ai vari livelli comunali, regionali e nazionali) a captare l'elemento primordiale della crisi industriale, che risiedeva nell'assoluta mancanza di interesse della classe politico-amministrativa nel controllare e monitorare gli effetti legati all'attività industriale, con dovuti controlli nel rispetto della legge. L'opinione pubblica, tra manifestazioni e pubblicazione di articoli sui giornali locali, denunciò chiaramente gli aspetti di criticità dell'attività industriale nel territorio siracusano che si muoveva con un rapporto sbilanciato e di rottura tra produzione industriale ed effetti diretti ed indiretti sull'ambiente e sulla salute umana. Risultava ormai evidente come il polo industriale avesse già esaurito la propria capacità propulsiva, soprattutto in termini occupazionali e di creazione di indotto, a discapito della deturpazione di un'area costiera di pregio naturalistico e archeologico e l'ancor più grave attivazione di preoccupanti questioni sanitarie ed ambientali. Si portano come esempi due eventi: la manifestazione di piazza contro la costruzione di un nuovo impianto di produzione di anilina e quello contro la demolizione del borgo di Marina di Melilli per dar posto a nuovi lotti per l'insediamento industriale (Adorno, 2007b). La pubblica contestazione contro l'apertura dell'impianto di produzione di anilina della Montedison e ICI (Imperial Chemical Industries) nasceva non solo dal dibattito tra forze politiche, sindacali ed industriali sul rapporto tra l'alto tasso di capitale investito ed il basso indice di occupazione aggiuntiva realizzabile (Adorno, 2007b), ma soprattutto era legata alla condizione di nocività specifica e di inquinamento generale derivanti dall'impianto. La vicenda siracusana si sviluppava contemporaneamente al processo avviato a Ciriè in Piemonte sulla morte per cancro di 19 operai della IPCA (Industrie Piemontesi Colori e Anilina) messa alla luce dall'inchiesta giornalistica di Walter Tobagi, del Corriere della Sera, che alimentò la contestazione a Siracusa. A causa di una pressione popolare, l'amministrazione provinciale costituì una Commissione d'indagine affidata al Prof. Marcello Carapezza, pro-Rettore dell'Università di Palermo i cui esiti, maggiormente legati alla pericolosità dell'impianto e alle valutazioni economiche poco vantaggiose, per un rapporto capitale investito e conseguente indice di occupazione, fecero bloccare l'apertura dello stabilimento (Adorno, 2007b). Il secondo evento è quello rappresentato dalla vicenda del borgo di Marina di Melilli, in cui gli abitanti furono costretti ad abbandonare le loro case per dare posto alla realizzazione di nuovi impianti industriali, a completamento ed allargamento di quelli esistenti. Marina di Melilli fu sacrificata sull'altare delle "illusioni" industriali (Adorno, 2007c). Il vero paradosso, da parte delle forze politico-amministrative locali in merito a questa vicenda, è rappresentato dal fatto che, se prima Marina di Melilli, era accomunato a Priolo e San Focà come aree di espansione, seppur in totale abusivismo, era nello stesso tempo destinata ad esser demolita entro il 1975 per l'espansione

dell'agglomerato industriale limitrofo. Questi due episodi rappresentano i punti cardine per quel che riguarda la consapevolezza pubblica del danno ambientale che la politica e l'amministrazione locale avevano messo in atto. La crisi ambientale divenne, quindi, questione politica e patrimonio culturale dell'opinione pubblica. In questa fase entrò in scena l'importanza fondamentale della magistratura con l'avvio di cruciali processi intentati a carico sia delle industrie sia degli organismi amministrativi che avevano la competenza sul controllo delle emissioni (Adorno, 2007b). La Pretura di Augusta attivò processi giudiziari finalizzati a mettere in evidenza l'allarmante situazione della crisi ambientale, che prese sempre più campo nel territorio, sia per la violazione delle norme di legge sull'emissione degli scarichi inquinanti, sia per l'omissione dell'attività di controllo, sia per le evidenti ricadute dell'inquinamento sullo stato di salute delle popolazioni locali (Fig. 3.9a-d)



Figura 3.9: La sequenza fotografica racconta come sia mutato il paesaggio delle coste del Golfo di Augusta, dagli anni Cinquanta ad oggi, dopo l'avvento degli impianti industriali. Risulta modificato anche lo stato ambientale delle coste e del mare, fortemente condizionato dagli effetti negativi dell'attività industriale. (Fonti: <http://peppetringali.myblog.it/tag/ambiente-2/>; <http://www.ecoblog.it/post/10821/augusta-priolo-melilli-nel-triangolo-della-morte-metalli-pesanti-nei-capelli-e-nel-latte-materno-principale-indiziato-il-pesce>; http://inchiestaspagge.blogspot.it/2013_08_01_archive.html; <http://priolo.altervista.org/multe-incredibili-su-spiaggia-priolo.htm>).

E' in questa congiuntura di aspetti che prese avvio l'era della costruzione di reti di monitoraggio da un lato e delle inchieste epidemiologiche dall'altro. Si pose, così, maggiore attenzione alle cause che hanno comportato l'alterazione degli equilibri ecologici della matrice ambientale. Contestualmente, l'attività giudiziaria del Pretore Condorelli si orientò sui seguenti fronti investigativi:

- responsabilità ed inadempienze della Pubblica Amministrazione sui controlli delle emissioni in atmosfera;
- responsabilità dell'attività imprenditoriale industriale sugli scarichi nei corpi idrici;
- possibili effetti nocivi dell'attività industriale sulla salute umana della popolazione residente, a causa dell'inquinamento atmosferico ed idrico;
- sfruttamento irrazionale delle acque di falda con conseguente abbassamento del livello piezometrico ed intrusione di acqua marina.

L'avvio dell'attività giudiziaria avvenne a seguito di alcuni eventi specifici. Sui giornali locali vennero pubblicati alcuni articoli di due ricercatori dell'Università di Venezia, Bettini e Masè, che interessarono l'opinione pubblica e la magistratura per le informazioni di cui si facevano portavoce (Adorno, 2007b). Secondo i due ricercatori, nell'area industriale di Siracusa "mancavano o non funzionavano" gli impianti di depurazione e si verificava "il superamento pressoché continuo di ogni limite di tolleranza" delle emissioni inquinanti in atmosfera, con particolare ma non esclusivo riferimento alle emanazioni di anidride solforosa. Si rilevava anche che l'emissione dei liquidi dagli insediamenti industriali aveva degradato i corpi idrici ricettori (Adorno, 2007b). In merito a queste segnalazioni la Pretura di Augusta istruì una serie di procedimenti d'indagine a carico sia di pubblici amministratori, per omessa vigilanza e omessa segnalazione per il superamento di emissioni in aria, sia dei dirigenti di otto stabilimenti per scarichi inquinanti illeciti a mare e nei fiumi (Adorno, 2007b). Inoltre, risulta importante evidenziare il ritardo legislativo in materia di tutela ambientale del contesto regionale e soprattutto la limitata efficacia della normativa esistente nel sanzionare i reati di inquinamento in quel periodo. I procedimenti giudiziari mossi dal Pretore Antonino Condorelli sono stati rivolti nei confronti dell'Amministrazione provinciale e regionale per l'omissione delle attività di rilevamento, vigilanza e controllo dell'inquinamento atmosferico previste dalla legge Merli (Adorno, 2007a). Le inchieste del Pretore, per mole di documenti a corredo delle indagini stesse, costituiscono senz'altro per quei tempi, documenti di eccezionale interesse, che vanno ben oltre l'importanza legata alla verità processuale che riuscirono ad accertare e sanzionare (Adorno, 2007b). Queste inchieste hanno acceso i riflettori sulla mancata efficienza dei controlli ambientali da parte dei Comuni, della

Provincia e della Regione e sulla mancata capacità di adempimento dei dettami della legge Merli, mettendo in evidenza come fosse lacunosa la prassi attuativa della legge, condizionata fortemente dagli interessi in campo. Oltre l'aspetto giuridico e sanzionatorio dei processi, il Pretore Condorelli esprimeva anche motivazioni e tagli di lettura critici e personali dei fatti, trasferiva sul piano giudiziario principi di valutazione etico-politica, sottolineava infatti il profondo "ritardo culturale" alla base dei mancati controlli da parte della pubblica amministrazione nell'azione volta alla salvaguardia dei beni ambientali, che si trasformarono in "inerzia" e "scandalosa latitanza" (Adorno, 2007b). L'origine di questo ritardo era identificato in una "dominante mentalità occupazionale", secondo una definizione che compariva anche nella relazione della seconda Commissione d'inchiesta dell'Assemblea regionale siciliana, condotta nel 1979, in merito la trattazione della questione ambientale nel triangolo siracusano (Adorno, 2007b). Quest'ultima denunciava, infatti, come causa principale del degrado ambientale, la "mentalità occupazionale" che ha discriminato quella legata alla salute dei lavoratori delle fabbriche e delle popolazioni residenti, lasciando ampi margini di libertà alla dirigenza industriale nei confronti dell'applicazione ed osservanza delle leggi in vigore, creando uno sbilanciamento del rapporto tra ambiente - produzione - salute (Adorno, 2007b). Oltre alle critiche mosse dal Pretore Condorelli, anche la relazione della Commissione esprimeva i medesimi principi di indifferenza, irresponsabilità ed opportunismo della classe politica ed amministrativa, evidenziando la necessità di sviluppo unitario e a tutti i livelli di un'azione consapevole e responsabile della propria attività. Il vero processo di risanamento della crisi ambientale stava proprio nel superare questa inettitudine e fu infatti la magistratura e non la politica, durante gli anni Settanta, a captare ed appoggiare l'attenzione dell'opinione pubblica sulla presa di coscienza in atto (Adorno, 2007b). Va evidenziata anche la valenza "pedagogica" e non solo prettamente sanzionatrice dell'attività del Pretore nei suoi processi. Nel caso della condanna di alcuni dirigenti industriali per inquinamento delle acque, il magistrato proponeva la sospensione della pena qualora le industrie inquisite avessero ottemperato in breve tempo a quanto previsto dalla legge Merli, evitando così la chiusura dell'industria e i disagi profondi per la classe operaia che ne sarebbero conseguiti. In merito al ritardo legislativo in materia di tutela ambientale, si porta come esempio il paradosso della legge n° 615 del 13 luglio 1966, "Provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico", che presentava forti contraddizioni nell'inserire o escludere i comuni siciliani in tabelle che riguardavano aree fortemente compromesse dall'industrializzazioni. La legge identificava due tipologie di zone di controllo, denominate "A" e "B", dentro le quali ricadevano comuni con particolari caratteristiche legate al numero degli abitanti, alla localizzazione geografica, a particolari caratteristiche industriali ed urbanistiche, ecc. L'inclusione dei comuni, in una delle due zone, avveniva

secondo il giudizio della commissione centrale contro l'inquinamento atmosferico, istituita presso il Ministero della Sanità. Il paradosso stava proprio nel fatto che i comuni di Palermo e Catania fossero inseriti nella zona A, mentre i comuni che ricadevano in aree industriali come Siracusa, Augusta, Melilli, Milazzo e Gela ne rimanevano esclusi. Solo nel biennio 1975-76, i comuni costieri del siracusano furono inseriti in zona A e finalmente sottoposti all'osservanza della normativa ambientale. Gli eventi che portarono all'inclusione di tali comuni in zona A, furono essenzialmente due: le interrogazioni parlamentari del 1976 e la contemporanea indagine della Sesta Commissione legislativa della Regione Siciliana. Le interrogazioni parlamentari del 1976 misero in risalto l'assoluta mancanza di una rete pubblica di rilevamento a livello provinciale, già prescritta dalla legge per il controllo delle emissioni gassose industriali in atmosfera, mettendo in evidenza che l'unica rete di monitoraggio fosse predisposta dalle industrie stesse, che si erano unite in consorzio (Cipa) e limitata, peraltro, a rilevare esclusivamente i valori di anidride solforosa e non quelli dei metalli pesanti, così come segnalato dal Ministero della Sanità. L'indagine della Sesta Commissione legislativa dell'ARS, sullo stato ambientale, evidenziò che nelle aree industriali come Augusta, Gela e Milazzo non ancora inserite nella zona A, fossero critici i valori di contaminazione dell'aria e dell'acqua per effetto dell'inadeguatezza normativa e di una opportuna applicazione. Ciò condusse alla creazione di una rete di monitoraggio pubblica, realizzando il censimento e la mappatura degli scarichi nell'atmosfera e nei corpi idrici, portando, dopo quasi dieci anni di ritardo legislativo, l'inserimento dei sopraccitati comuni nell'elenco della zona A. Nel 1981, grazie all'indagine condotta dall'Istituto Superiore di Sanità, si effettuò il monitoraggio delle emissioni delle industrie del triangolo petrolchimico siracusano. Si realizzò un protocollo che uniformava i frammentari dati precedentemente acquisiti, mostrando infine il reale stato di inquinamento atmosferico di origine industriale. Sul fronte delle indagini relative all'inquinamento dei corpi idrici, spiccano la vicenda dell'anomala moria di pesci nel porto di Augusta, il contemporaneo problema delle intossicazioni e quello delle malformazioni neonatali, messe in relazione all'ingerimento di pesci con alta concentrazione di mercurio e di altre sostanze inquinanti per via di scarichi abusivi in mare (Adorno, 2007a). La relazione Sciacca-Fallico del 1978, ma relativa ad indagini e prelievi condotti nel 1976, denunciava come particolari zone della Rada di Augusta, fossero caratterizzate dalla presenza di elevati valori di idrocarburi, mercurio e piombo. Un'altra indagine commissionata dal Pretore Condorelli, fu quella condotta dal Prof. Renzoni dell'Università di Siena, a sostegno della vicenda della moria di pesci che, oltre ad indagare la presenza di sostanze inquinanti nei sedimenti della Rada, aveva come finalità quella di ricercare la possibilità di bioaccumulo di metalli pesanti negli organismi animali viventi nella Rada di Augusta (Adorno, 2007a). La relazione tecnica poneva

l'accento sulla differenza rinvenuta tra i valori di concentrazione di idrocarburi e metalli pesanti nel sedimento, che risultavano maggiori di quelli riscontrati in aree industriali con caratteristiche simili e la presenza di metalli pesanti nei pesci. Questa indagine mostrò una criticità nei risultati delle pescate effettuate visto che il campione analizzato non presentava esemplari di pesci con valori di bioaccumulo considerevoli, così come ci si aspettava. Ciò fu ricondotto al fatto che le pescate fossero state effettuate dopo l'evento della moria di pesci e che, verosimilmente, gli esemplari catturati nelle pescate fossero per la maggior parte immigrati nella Rada successivamente, sicché i valori significativi erano relativi ai pochissimi sopravvissuti (Adorno, 2007a). Le successive indagini hanno sempre confermato l'elevatissima presenza di mercurio nella Rada di Augusta, come avvalorato nelle recenti indagini per la caratterizzazione ambientale del SIN di Priolo, Sito di Interesse Nazionale, finalizzate alla bonifica. Nonostante il disatteso risultato delle pescate nella Rada, il Pretore Condorelli capì che bisognava indagare ancora sulla possibile correlazione tra le morie di pesci e quelle dell'aumento delle nascite di bambini con malformazioni congenite rispetto agli anni precedenti, denunciate dal Dott. Giacinto Franco, responsabile del reparto di ostetricia dell'Ospedale Muscatello di Augusta (Adorno, 2007b). Dal 1980, sempre sotto l'impulso della magistratura di Augusta, si avviarono indagini epidemiologiche non solo sull'aumento di casi di malformazioni genetiche, ma anche sull'aumento di casi di tumori e aumento di casi di morte per tumore. Contemporaneamente Condorelli sollecitò il ministero della Sanità a inviare una commissione d'inchiesta sulle malformazioni congenite alla nascita, la quale mise sotto controllo i nati con malformazioni includendo tutta la provincia di Siracusa nel programma di monitoraggio IPIMC con sede presso l'Università del Sacro Cuore di Roma, raccogliendo dati dal 1980 sino al 1990, mentre dal 1990 ad oggi l'indagine di monitoraggio è passata al Registro siciliano delle malformazioni congenite. Questi dati regionali poi sono stati comparati con gli altri dati dei registri regionali, realizzati con medesime procedure. Risulterà che ad Augusta dal 1980 ad oggi si è verificato un trend crescente di nati con malformazioni congenite, risultando il doppio rispetto alla media nazionale e regionale, con riferimento ad alcune problematiche ben precise: malformazioni del cuore, dell'apparato circolatorio, digerente e uro-genitale. Proprio per le malformazioni uro-genitali, recenti ricerche del Registro Territoriale delle Patologie dell'ASP di Siracusa hanno evidenziato il legame possibile tra questa tipologia di malformazione e il bioaccumulo di mercurio (Madeddu et al, 2007b). Queste indagini, condotte dagli studiosi siracusani del Registro Territoriale delle Patologie, insieme all'Università di Catania e in collaborazione alla Magistratura di Siracusa portarono nel maggio del 2006 alla clamorosa iniziativa di un ristoro di circa 11 milioni di euro riconosciuto da una multinazionale del polo petrolchimico siracusano ad un centinaio di famiglie che avevano avuto figli con malformazioni

congenite riconducibili a danno da mercurio (Madeddu et al., 2008). Successivamente, le indagini epidemiologiche condotte hanno confermato sia i trend che le patologie riscontrate negli anni Ottanta, confermando soprattutto gli scostamenti delle medie documentate sul territorio del polo industriale siracusano rispetto alle medie nazionali e regionali, escludendo i comuni di Gela e Milazzo. Le indagini condotte successivamente dall'OMS, dall'Istituto Superiore di Sanità e dall'Enea, sulla correlazione tra rischio di cancro polmonare e residenza in aree industriali, mostrano dati che sono verosimilmente attribuiti alle esposizioni professionali ed ambientali legate ai numerosi impianti industriali ed al conseguente inquinamento delle matrici ambientali. Anche le alterazioni biologiche riscontrate nei pesci della baia di Augusta completano un quadro generale di alterazione dell'ecosistema presente nel territorio (Adorno, 2007b). Alla luce di quanto esposto, si può asserire che la stagione giudiziaria di Condorelli nella "storia" del fenomeno industriale, ha avuto il merito di rappresentare una "forte cassa di risonanza mediatica" (Adorno, 2007a), della "crisi" del modello industriale quando, intorno agli anni Settanta, la congiuntura di vari aspetti legati al boom industriale, mostrarono la loro fragilità e non sostenibilità in termini di vero benessere ambientale, economico e di salute umana. Diedero però sicuramente l'avvio ad un processo di presa di responsabilità della classe politico-amministrativa nell'attuare azioni di monitoraggio ed approcci oggettivi alle dinamiche industriali, nonché di attuazione delle norme di legge, anche se l'inerzia di un trentennio di violazioni ha chiaramente dimostrato gli effetti della realizzazione di un modello industriale non sostenibile.

4. Cenni sul ciclo biogeochimico del mercurio

La crescente attenzione scientifica nei confronti del mercurio è inevitabilmente connessa alla sua estrema tossicità, specialmente nella forma metilata (monometilmercurio, MMHg) ed al suo complesso ciclo biogeochimico che aumenta il tempo di residenza dell'elemento nell'ambiente (Fig. 4.1).

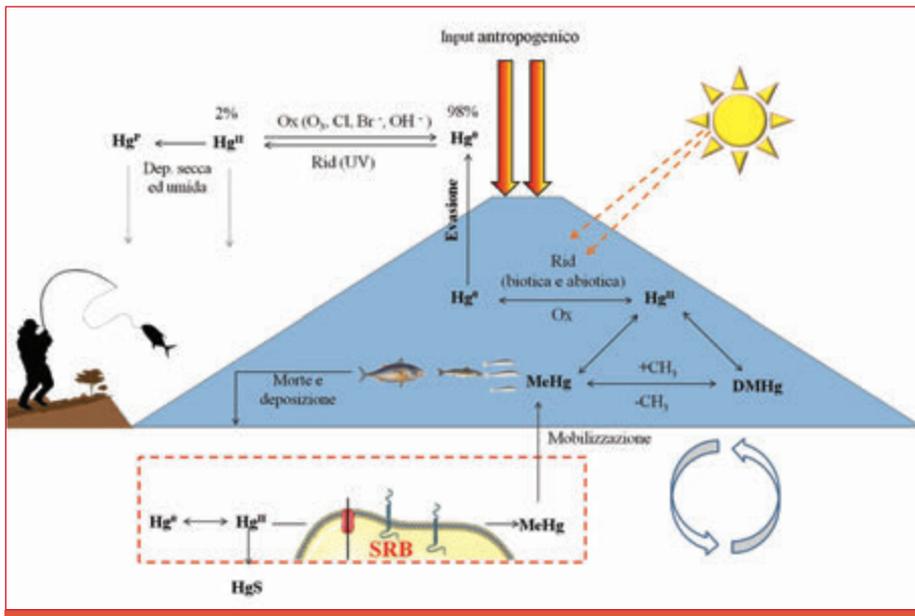


Figura 4.1: Schema concettuale del ciclo biogeochimico del mercurio in ambienti marini interessati da input antropici.

Nello specifico, le specie chimiche del mercurio tossiche per gli esseri viventi sono rappresentate dal mercurio elementare (Hg^0), e dal MMHg, assunto attraverso la dieta alimentare (Schweinsberg, 1994). Il vapore di mercurio è un gas monoatomico, non polare, solubile nei lipidi e quindi in grado di attraversare le membrane biologiche, penetrando attraverso gli alveoli polmonari e dissolvendosi nel plasma (Clarkson, 1997). Nelle cellule il mercurio atomico è ossidato a mercurio divalente (Hg(II)) dall'enzima catalasi (Clarkson, 1997) e, una volta intrappolato nelle cellule, raggiunge il cervello molto lentamente (Lipfert et al., 1995).

Il punto di ingresso del metilmercurio (MMHg) è invece rappresentato dal sistema digerente da cui diffonde in tutti gli organi attraverso il sistema sanguigno (Ishihara and Urushiyama, 1994). Il MMHg è inoltre in grado di attraversare la barriera emato-encefalica e la membrana placentare causando irreversibili disturbi al sistema nervoso centrale ed avvelenamento prenatale. Le piccole dimensioni, la lipofilia e l'elevata affinità per i gruppi sulfidrilici delle proteine sono le principali ragioni dell'elevata tossicità del MMHg e del suo accumulo negli organismi acquatici eucariotici (Lindqvist et al., 1984). Il fenomeno del bioaccumulo assume un'importanza fondamentale nel caso dei predatori, compreso l'uomo, che si trovano all'apice della piramide alimentare.

Malgrado l'abilità di alcuni elementi, come il selenio (Se) nel contrastare gli effetti tossici del Hg (Parizek and Ostadalova, 1967; Satoh et al., 1985; Ralston, 2009; Lemire et al., 2010; Bellante et al., 2011 ed altri), se presente in concentrazioni elevate, questo elemento è in grado di accumularsi nei polmoni e nel cervello, con gravi danni al sistema nervoso centrale e affezioni alle vie respiratorie (Magos and Webb, 1979) causando, tra gli altri effetti, bronchiti, edemi polmonari, polmoniti interstiziali, insufficienza respiratoria, errori nella sintesi proteica, cecità, perdita dell'udito, paralisi, debilitazione mentale.

Nonostante le emissioni antropiche di mercurio siano state significativamente ridotte a partire dal 1960, il mercurio si sta ancora diffondendo nell'ambiente, specialmente nell'atmosfera e nei sistemi acquatici, attraverso il complesso ciclo biogeochimico, alla base del quale vi è la conversione tra le diverse specie chimiche dell'elemento.

I sedimenti marini costituiscono generalmente un "reservoir" di Hg per i sovrastanti e/o confinanti comparti ambientali. I composti dello zolfo, le condizioni redox del sistema, il contenuto di sostanza organica, le temperature e le attività microbiche sono solo alcuni dei predominanti fattori che controllano le dinamiche di speciazione del Hg nel sedimento, condizionando la mobilità e la biodisponibilità del metallo stesso (Benoit et al., 1999; Jay et al., 2000; Fitzgerald et al., 2007).

Il più pericoloso destino che può subire l' Hg(II) è la trasformazione nella forme tossiche di mercurio, mono e dimetilmercurio (MMHg e DMHg), in seguito a processi di metilazione mediata, in condizioni anaerobiche, dall'attività dei

batteri solfato-riduttori (SRB). Le ragioni della metilazione non sono ancora del tutto note, ma probabilmente il MMHg rilasciato dai batteri SRB rappresenta uno dei prodotti d'escrezione dei meccanismi di detossificazione dei batteri stessi. Il DMHg, al contrario del MMHg, è molto poco comune in ambiente marino perché velocemente demetilato a MMHg. Il tasso di metilazione è strettamente correlato alla disponibilità di Hg inorganico, alla quantità di materia organica (Lambertsson and Nielsson, 2006), alle condizioni riducenti (Langer et al, 2001), alla quantità di zolfo e alla temperatura.

In generale il tasso di metilazione è massimo quando la materia organica ed i solfati sono sufficientemente abbondanti da stimolare il metabolismo dei batteri SRB, ma non talmente elevati come concentrazione da causare l'accumulo di solfuri, prodotti metabolici della solfato-riduzione che inibiscono la metilazione sequestrando il mercurio nei sedimenti sotto varie forme (HgS^0 , HgS_2^{2-} , HgS^{2-}). L'ossidazione dei solfuri a solfati dipende dalle condizioni di ossigenazione del sedimento. Si deduce che in condizioni riducenti i solfuri intrappolano il mercurio sottraendolo al ciclo, mentre in presenza di ossigeno il mercurio può subire processi di rimobilizzazione ed essere rilasciato dai sedimenti alla colonna d'acqua (Mason et al., 1994).

Il ciclo acquatico dell'elemento comprende la formazione di MMHg a partire da mercurio inorganico divalente (Hg(II)), l'accumulo del metilmercurio negli organismi viventi e nelle catene trofiche ed i processi di demetilazione. Sebbene il MMHg 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, l' Hg(II) può subire processi di riduzione che portano alla formazione di specie chimiche volatili per essere definitivamente rilasciato in atmosfera (Fitzgerald et al., 1991). In letteratura le specie chimiche volatili di mercurio disciolte sono indicate con l'acronimo DGM (Dissolved Gaseous Mercury); di queste, il mercurio elementare rappresenta più del 90% (Hudson et al., 1995). L'importanza della formazione di DGM in un sistema acquatico deriva dal fatto che l'emissione di mercurio dalla superficie acquatica all'atmosfera rappresenta ben il 30% delle emissioni annue totali di questo metallo in atmosfera (Mason et al., 1994). Inoltre, la formazione di DGM ed il processo di volatilizzazione del mercurio sottraggono una parte di Hg(II) ai processi di metilazione e quindi al successivo bioaccumulo di metilmercurio lungo la catena trofica (Winfrey and Rudd, 1990; Mason and Fitzgerald, 1990, 1991).

Il ciclo atmosferico è basato sulla conversione nel suolo e nell'acqua del mercurio inorganico divalente (Hg(II)) a mercurio elementare (Hg^0) e/o dimetilmercurio (DMHg), in seguito a reazioni di tipo foto-chimico (processi abiotici) e all'intervento di organismi procariotici ed eucariotici (processi biotici).

Queste forme volatili che evadono in atmosfera possono poi subire ri-ossidazione e ricadere nuovamente sulle superfici acquatiche e terrestri attraverso le deposizioni secche e umide (Lindqvist, 1984).

5. Geologia, geomorfologia, morfobatimetria ed idrogeologia dell'area di studio

Elvira Oliveri

IAMC-CNR, UOS di Capo Granitola, Italia

La Baia di Augusta si trova sulla costa orientale della Sicilia bagnata dal Mar Ionio (Fig. 5.1). La Baia occupa un'area costiera di circa 30 Km², compresa tra Capo Santa Croce a Capo Santa Panagia, in un tratto dove la piattaforma continentale

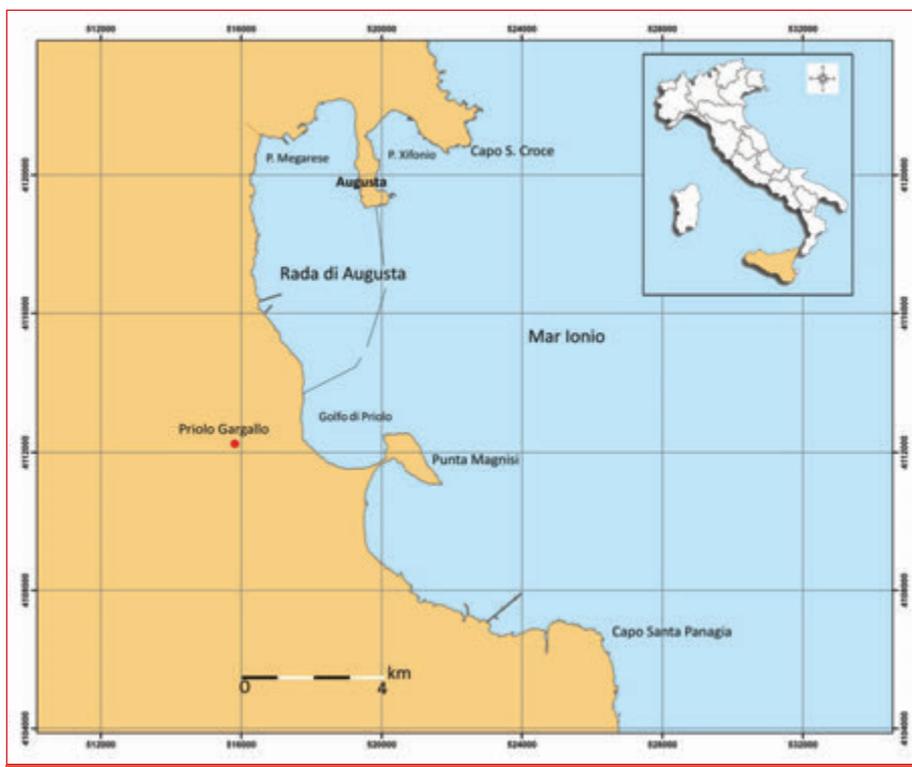


Figura 5.1: Mappa geografica del Golfo di Augusta.

presenta un'estensione inferiore ad 1 km (Amore et al.,1992). La Rada di Augusta è situata all'interno della Baia di Augusta, tra Capo Santa Croce e Punta Magnisi; essa si sviluppa per una lunghezza di 8 km ed un'ampiezza di circa 4 km, raggiungendo una estensione superficiale di circa 23,5 Km² ed una profondità media di 14,9 m.

La Rada di Augusta risulta pertanto suddivisa in tre zone principali: porto Xifonio compreso fra Punta Izzo e Punta Carcarella; porto Megarese compreso fra la costa nord e ovest della Rada e le dighe nord, centrale e sud; Seno del Priolo, compreso tra la diga sud e la penisola di Magnisi (Fig. 5.1).

5.1. Caratteristiche geologiche

L'area di Augusta si trova all'interno del Foglio 641 "Augusta" della Carta Geologica d'Italia in scala 1:50.000. Il Foglio comprende quasi tutta la provincia di Siracusa e quattro capoluoghi comunali Lentini, Carlentini, Villasmundo e Augusta.

Il territorio si colloca al limite tra il margine settentrionale del Plateau Ibleo (Avampese Ibleo) e l'adiacente Avanfossa Catania-Gela è bordato ad est dal sistema di faglie della Scarpata Ibleo-Maltese (Fig. 5.2). Il Golfo di Augusta è parte dell'Avampese Ibleo, una successione costituita da depositi carbonatici e vulcaniti di età Mesozoico-Quaternaria di cui lo spessore investigato supera i 5500 m (di questi 4.800m del Triassico), ma la parte affiorante non supera i 1000 m. L'area di Augusta si imposta su calcareniti e argille azzurre del Pleistocene inferiore, sulle quali poggia un paleosuolo con resti di vertebrati (Accordi, 1963). Questi depositi sono ricoperti da una "panchina" trasgressiva di età milazziana che costituisce un lastrone calcarenitico e corrisponde al "Grande Terrazzo Superiore" (GTS) della Sicilia Occidentale del "Crotoniano" (Ruggieri & Unti, 1974;1977). La "panchina milazziana", lungo la costa ionica tra Augusta ed Avola, rappresenta un ambiente deposizionale marino infralitorale costituito da sabbie e calcareniti grossolane organogene di colore giallastro, debolmente cementate, immergenti verso est che da una quota di 200 m arrivano fino alla baia di Augusta (a livello del mare). L'età radiometrica del deposito è compresa tra 300 e 100 Ka (Bianca et al., 1999). La Baia di Augusta è un'area di altofondo impostata su crosta continentale in cui si è sviluppata una sedimentazione neritica e pelagica, a tratti condensata (Nigro et al., 2000). Tale dominio rientra in un vasto sistema di piattaforme carbonatiche che si estendevano durante il Mesozoico dall'attuale Tunisia fino alle isole Egadi, Monti di Trapani, Monti Iblei ed Isole Maltesi e che, tra i domini marini maghrebidi, rappresentava il settore del margine continentale passivo africano più prossimo alle aree emerse cratoniche.

L'area corrisponde ad un graben (Graben di Augusta) colmato da sedimenti costituiti da prodotti carbonatici derivanti dallo smantellamento delle falesie originate durante la fase distensiva e da prodotti vulcanici.

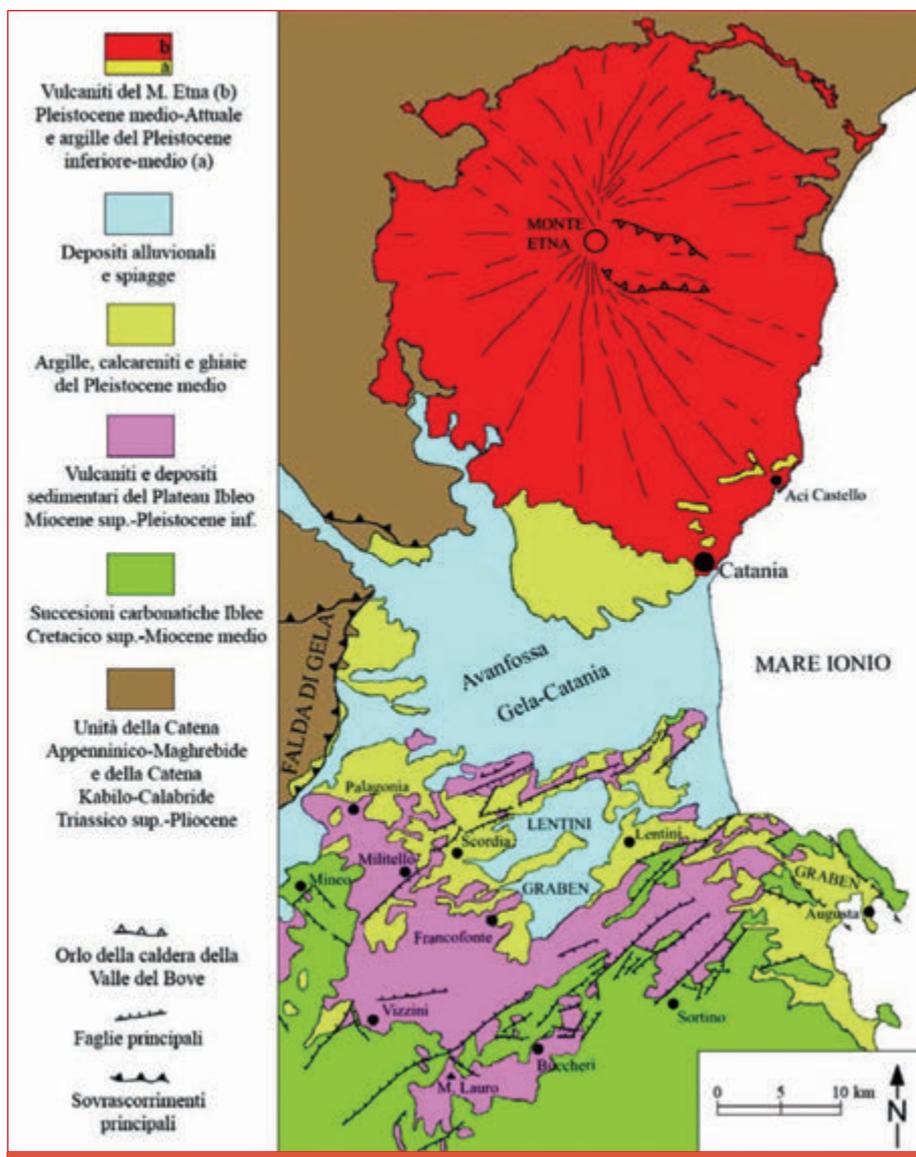


Figura 5.2: Schema strutturale della Sicilia centro-orientale (da Carbone et al., 2011).

5.2. Caratteristiche geomorfologiche

L'area nord-orientale iblea è caratterizzata dalla depressione strutturale orientata NE-SO Scordia- Lentini e dal suo prolungamento verso il litorale ionico del Graben di Augusta orientato NO-SE. Queste strutture hanno avuto origine in una fase collisionale (Messiniano-Pleistocene inferiore) che ha provocato l'emersione della regione iblea, lo sviluppo delle depressioni tettoniche e l'evoluzione di un reticolo idrografico molto maturo. Successivamente in una seconda fase collisionale (dal Pleistocene medio), avviene il sollevamento dell'intera regione, la sua dissezione da parte dei corsi d'acqua e il terrazzamento dei depositi marini costieri (Carbone et al., 1982; Bianca et al., 1999; Catalano et al., 2008).

Nella parte meridionale dell'area di Augusta, l'Altopiano Ibleo (altopiano calcareo) è inciso dagli affluenti del Torrente Cantera e del Torrente Bellezza e, a sud di Melilli, dalla Cava S. Lucia-Cava Sorciano. L'elemento morfologico predominante in questo settore è rappresentato dalla "cava", valle fluviale incassata nelle rocce calcaree con pareti sub verticali. L'intero reticolo idrografico che si sviluppa sull'Altopiano assume queste caratteristiche. Oltre la cava, esistono morfologie carsiche superficiali di piccole dimensioni, sia di grandi dimensioni come inghiottitoi, depressioni doliniformi e risorgenze. Il Golfo di Augusta, impostato sull'Altopiano Ibleo, è formato da due insenature naturali rappresentate dal Porto Xifonio e dal Porto Megarese, delimitate dal promontorio di Punta del Bastione. Il litorale sottende ad un'area costituita un tempo da superfici lacustri, attualmente bonificate. Il sistema deposizionale è quello di un litorale sabbioso, caratterizzato da un'ampia fascia interna lacustre/palustre, all'interno della quale, in seguito alle opere di bonifica iniziate a partire dagli anni '50, è stato impiantato un sistema di saline ubicato alla foce del Torrente Mulinello.

5.3. Caratteristiche morfobatimetriche

Lo studio morfo-batimetrico mostrato nella Figura 5.3 è stato realizzato durante la fase di caratterizzazione ambientale condotta dall'ICRAM (2008) e successivamente ampliato, nella zona meridionale della Rada, dal team internazionale Environ (2008). La zona Nord è caratterizzata da un basso fondale che diviene più profondo spostandosi verso le aree più meridionali della Rada. In particolare, la zona Sud è caratterizzata da una area depressa con forma piatta e una profondità pari a 22-24 m, che probabilmente è il risultato di un'ampia opera di dragaggio eseguita nel porto per aumentarne la capacità e facilitare il transito delle petroliere. Le tracce del dragaggio sono riconoscibili dalla batimetria della ripida scarpata, caratterizzata da un dislivello di circa 3.5 m, che corre parallela alla costa ad est e ad ovest dell'area investigata (Environ, 2008).

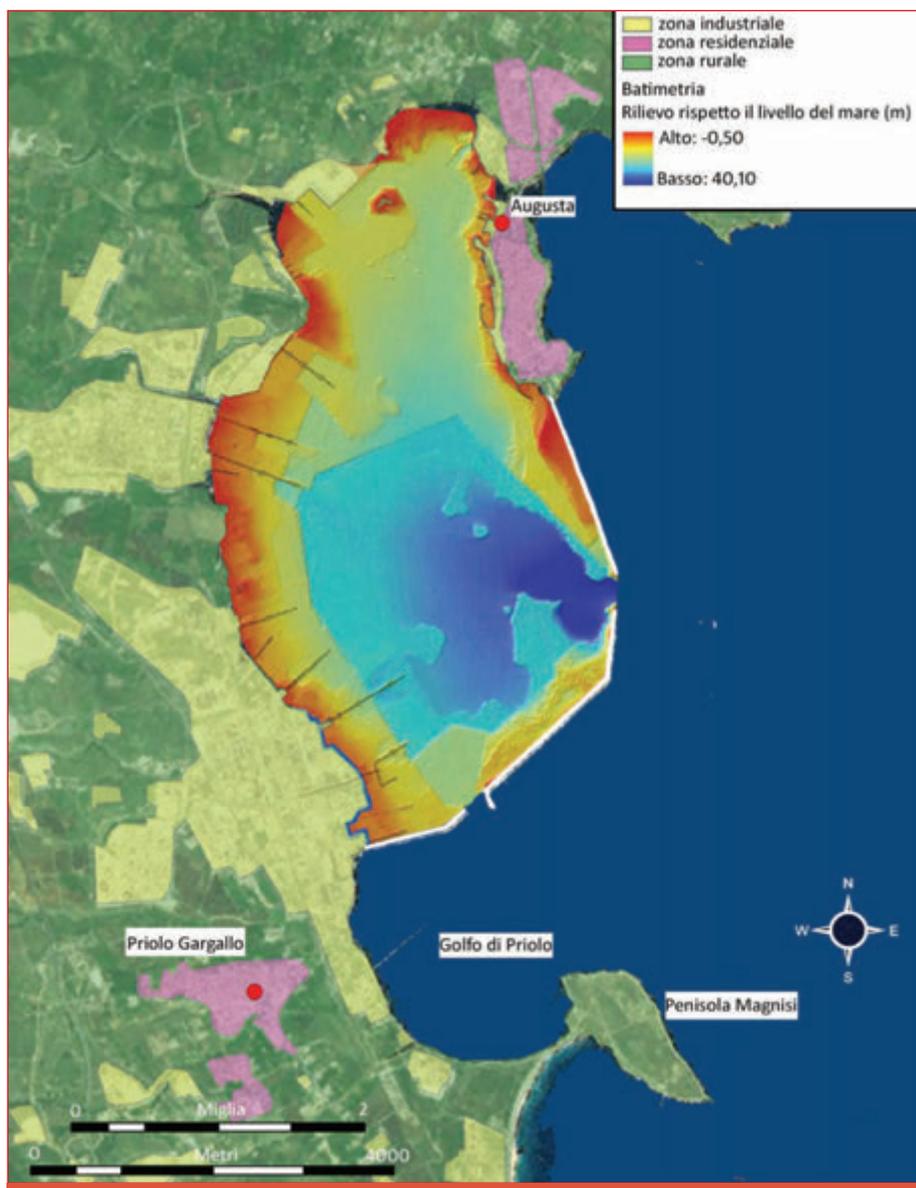


Figura 5.3: Mappa morfobatimetrica della Rada di Augusta (modificata da Environ, 2008).

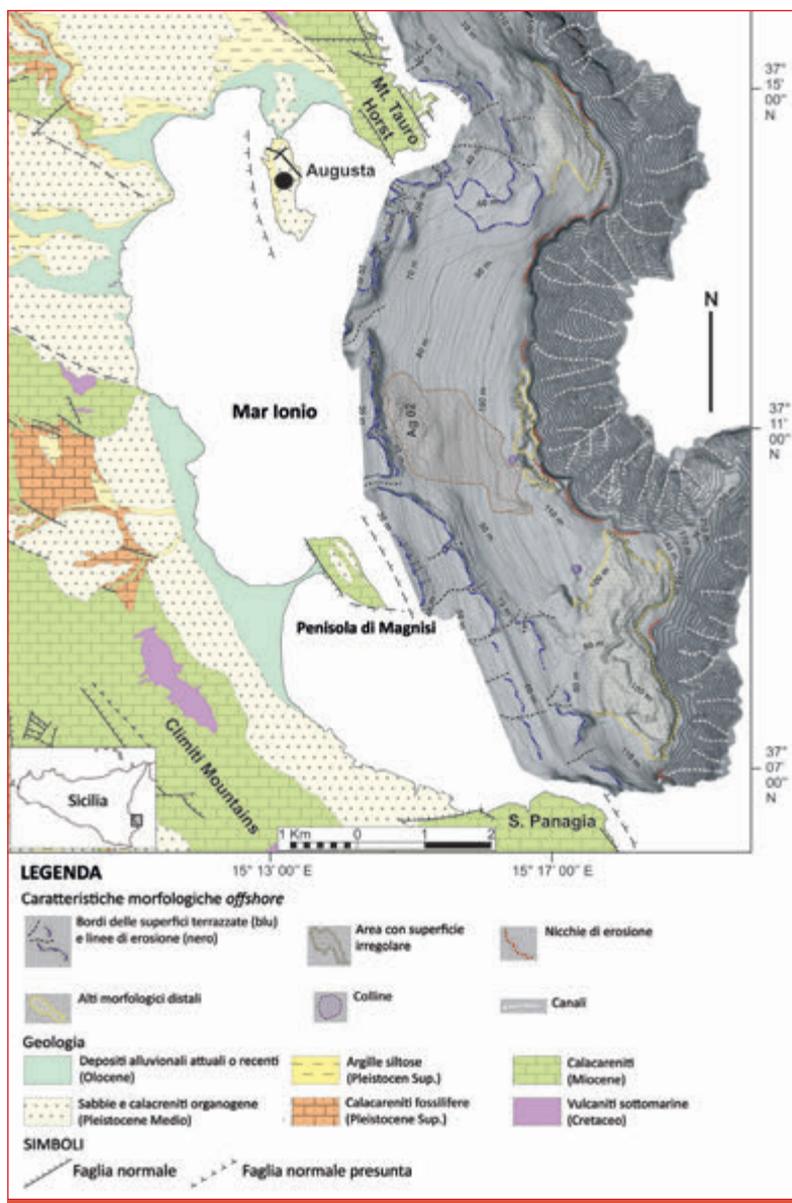


Figura 5.4: Schema geologico dell'area di Augusta e caratteristiche morfobatimetriche della zona offshore della Baia di Augusta (modificata da Carlino et al., 2013).

La zona *offshore* di Augusta è caratterizzata da una piattaforma continentale particolarmente stretta che si estende per circa 10 Km dalla linea di costa e mostra gradienti d'inclinazione compresi tra 1,5 e 4% (Fig. 5.4, Carlino et al., 2013). Il margine della piattaforma si trova a profondità comprese tra 120 e 140 m al di sotto del livello del mare. Verso Est, la scarpata continentale raggiunge elevate profondità in maniera repentina, con gradienti d'inclinazione che variano tra 20 e 25%. Inoltre, la scarpata esibisce una densa rete di canali che sembrano fondersi in canyon che agiscono come vie preferenziali di trasporto di sedimenti verso gli ambienti più profondi (Fig. 5.4, Carlino et al., 2013).

5.4. Caratteristiche idrogeologiche

Lungo la costa interna alla Rada sfociano diversi corsi d'acqua stagionali, tra cui i fiumi Marcellino e Cantera, che intersecano il massiccio ibleo; la superficie dell'intero bacino idrografico che interessa il tratto di costa è di circa 260 Km² (Ist. Sper. Talass. CNR Messina, 1992).

I deflussi naturali superficiali hanno carattere torrentizio, con poche e violente piene invernali; attualmente le immissioni idriche naturali dirette in Rada, così come gli apporti solidi al litorale, possono considerarsi molto modesti e comunque discontinui.

Nel sottobacino si riscontra una prevalenza di rocce permeabili dove la circolazione avviene preferenzialmente per fessurazione, carsismo e linee di dislocazione. Nella zona tra Targia e Costa di Gigia esiste un acquifero con caratteristiche di falda parzialmente in pressione ed in parte freatica che poggia su un substrato probabilmente continuo di vulcaniti, breccie e tufi vulcanici del Cretaceo. Il corpo idrico può essere suddiviso in due aree: l'area meridionale compresa tra Targia e le coste di Gigia e l'area settentrionale tra le Coste di Gigia ed il Fiume Mulinello. La sua alimentazione in gran parte ha origine dal ben più vasto acquifero Cretaceo-Paleogenico, i cui affioramenti in superficie emergono solo nelle aree di Porto Palo, Vizzini e Mistrigiano-Priolo. Da Targia alle coste di Gigia, nelle aree di graben si ritrovano serie sedimentarie ridotte di età miocenica, fagliate ed i sedimenti clastici dell'ultima regressione marina del Quaternario. Le formazioni del Miocene e del Quaternario sono sedi di acquiferi, e sulla linea di costa le formazioni suddette sono a diretto contatto con il mare. Pertanto, l'acquifero risulta facilmente esposto all'ingressione dell'acqua di mare quando, per gli emungimenti, viene alterato il carico piezometrico della falda. Dalle coste di Gigia fino al fiume Mulinello, il graben che ha fatto ribassare di parecchi metri il substrato vulcanico, presenta una potente serie sedimentaria di calcareniti del Miocene ed un completo ciclo di depositi quaternari. Sopra questi depositi, si ha un potente livello di argille (100m) che dall'entroterra probabilmente continua

verso il mare aperto. Questo livello di argilla impermeabile è determinante per la protezione della falda profonda (impostata nei terreni miocenici-quadernari) dagli inquinamenti di acqua marina. Tuttavia, in corrispondenza delle linee tettoniche S. Cusumano e Mulinello, la continuità della lente di argilla si interrompe determinando contatti mare-terreni sedimentari per cui, abbassamenti delle piezometriche sotto il livello del mare, possono originare infiltrazioni di acqua marina nella falda.

Lo sfruttamento delle falde acquifere, sino a circa 30 anni fa avveniva tramite un gran numero di pozzi scavati a mano utilizzati a scopo irriguo o domestico. Con l'istaurarsi del polo industriale di Augusta-Priolo, molti dei terreni irrigui sono stati convertiti e nell'area sono state realizzate molte perforazioni profonde che pur attingendo alla falda inferiore, originariamente in pressione, drenano, per frequente mancanza di adeguato isolamento anche la falda superficiale.

6. L'idrografia della Rada di Augusta

Angelo Bonanno

IAMC-CNR, UOS di Capo Granitola, Italia

6.1. Introduzione

È stata effettuata una campagna di rilievo per l'acquisizione delle principali variabili della colonna d'acqua nella Rada di Augusta. La campagna è stata eseguita a bordo della MN "G. Dallaporta" del CNR nel giorno 21 maggio 2011. La Fig. 6.1a riporta il piano di campionamento effettivamente realizzato. Solo in 15 stazioni, tra le 30 inizialmente previste, è stato possibile acquisire i profili delle variabili oceanografiche a causa della presenza all'interno della Rada di molte navi commerciali e militari ferme all'ancora.

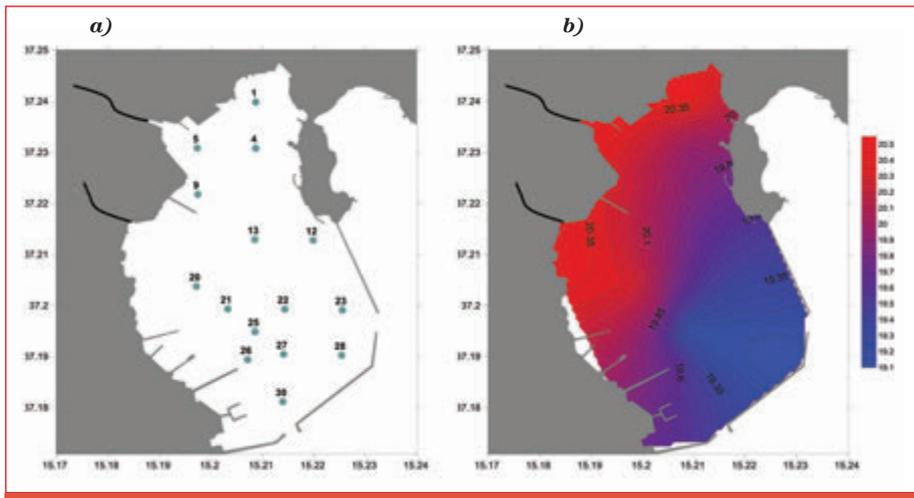


Figura 6.1: Posizione delle stazioni di campionamento all'interno della Rada di Augusta (a) e temperatura superficiale registrata ($^{\circ}\text{C}$) (b).

Le misurazioni nella colonna d'acqua sono state effettuate con sonda multiparametrica CTD SBE 9plus (Underwater Unit) ed il modulo SBE 11plus V2 (Deck Unit) della SEA-BIRD ELECTRONICS, Inc. I sensori collegati alla sonda hanno permesso di acquisire valori di pressione, temperatura, conducibilità, fluorescenza, ossigeno disciolto, torbidità, SPAR e PAR.

I dati acquisiti in ciascuna stazione sono stati successivamente sottoposti ad un controllo di qualità e alla fase di post-processing, secondo quanto suggerito dal MODB (Brankart, 1994) con l'impiego del pacchetto software SEASOFT-Win32 (SBE Data Processing – CTD Data Processing and Plotting Software).

6.2. Risultati e discussioni

Il campo stimato della temperatura superficiale (Fig. 6.1b) evidenzia sia gli effetti di riscaldamento dell'acqua superficiale nelle zone meno profonde della Rada, sia quelli legati all'apporto di acqua dal mar Ionio, relativamente più fredda, attraverso le due imboccature della Rada stessa. Quest'ultimo effetto emerge anche dall'analisi della torbidità superficiale che mostra variazioni molto contenute all'interno dell'area di studio ed assume i valori più bassi in corrispondenza dell'imboccatura est (Fig. 6.2a). La salinità superficiale (Fig. 6.2b) evidenzia, lungo buona parte del perimetro occidentale della Rada, gli effetti di

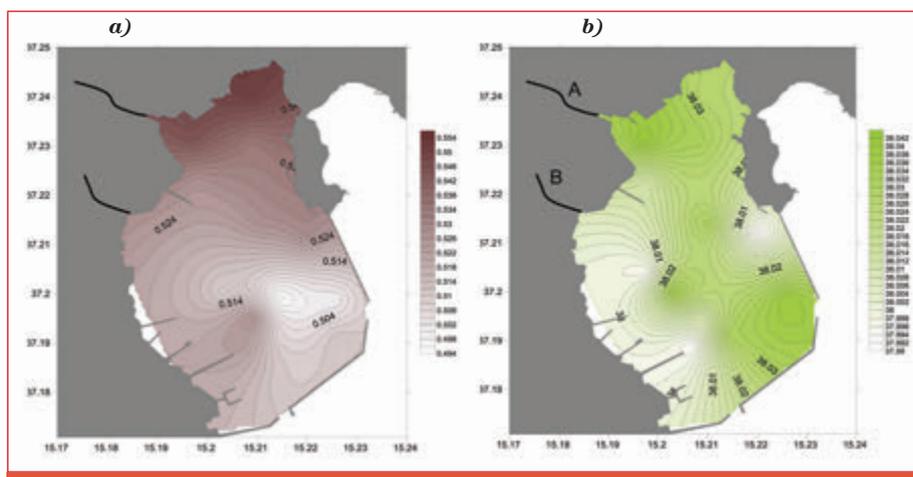


Figura 6.2: Mappe della torbidità superficiale (FTU) (a) e della salinità superficiale (PSU) (b) registrate nella Rada di Augusta.

diluizione legati a probabili input di acqua dolce (torrenti di minore importanza e/o probabili scarichi). Al contrario, non sembra evidente l'input d'acqua dolce proveniente dal fiume a carattere torrentizio localizzato nella parte nord-occidentale della Rada (Fig. 6.2b).

I profili di temperatura evidenziano la fase iniziale della stratificazione della colonna d'acqua che interessa lo strato superficiale fino ad una profondità di 6-7 m (Fig. 6.3a).

In Tab. 1 sono riportati i valori minimo, medio e massimo delle principali variabili monitorate nel corso della campagna relativamente allo strato più superficiale (0-7 m) e allo strato più profondo (da 7 m al fondo).

I profili di torbidità non evidenziano una particolare variabilità ad eccezione di quello rilevato in corrispondenza della stazione 25. In particolare, nello strato di profondità compreso tra 13 e 20 m, è stato registrato in questa stazione un notevole aumento della torbidità (Fig. 6.3b), accompagnato da un profilo quasi omogeneo della temperatura (Fig. 6.3a) ed una riduzione della salinità (non mostrato in questo documento). Probabilmente la stazione 25 si trova in prossimità di un'area interessata da uno scarico posizionato alla profondità di circa 15 m.

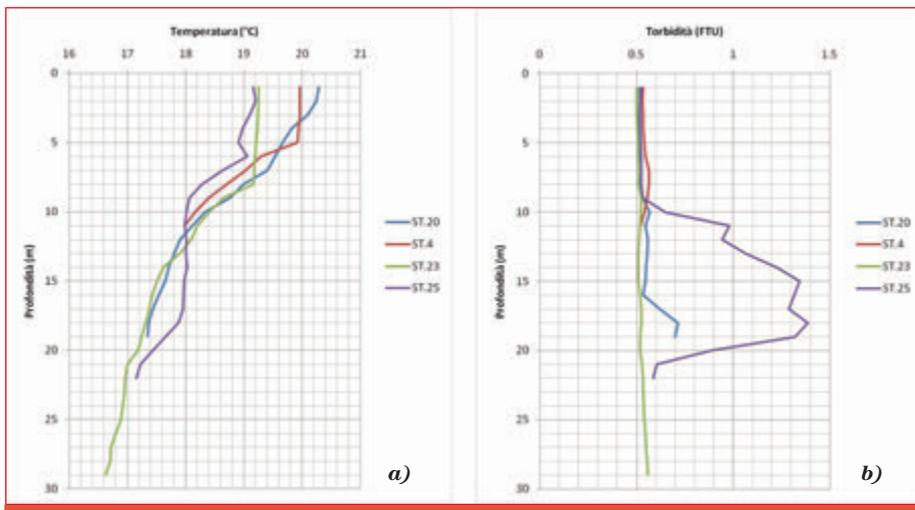


Figura 6.3: Profili di temperatura (a) e di torbidità (PSU) (b) superficiale registrate nella Rada di Augusta.

Tabella 6.1: Valori minimi, medi e massimi, rilevati nella rada di Augusta negli strati "0 – 7 m" e "7 m – fondo", dei principali parametri oceanografici: Temperatura (°C), Fluorescenza ($\mu\text{g/l}$), Ossigeno (mg/l), Salinità (PSU), Torbidità (FTU) e densità potenziale (kg/m^3).

		Temperatura [°C]	Fluorescenza [$\mu\text{g/l}$]	Ossigeno [mg/l]	Salinità [PSU]	Torbidità [FTU]	$\sigma\theta$ [kg/m^3]
0 – 7 m	Min	18.35	0.159	5.60	37.99	0.494	25.728
	Med	19.36	0.188	7.73	38.04	0.525	27.137
	Max	20.42	0.339	8.14	38.33	0.622	27.580
7 m – fondo	Min	16.62	0.161	6.08	38.02	0.506	25.616
	Med	17.92	0.222	7.79	38.07	0.587	27.595
	Max	19.16	0.439	8.14	38.35	1.387	27.952

7. Caratterizzazione chimico-fisica dei sedimenti

Elvira Oliveri, Daniela Salvagio Manta, Giorgio Tranchida, Luigi Giaramita,
Maria Bonsignore

IAMC-CNR, UOS di Capo Granitola, Italia

7.1. Introduzione

Nell'ambito di questo progetto sono state effettuate due campagne di campionamento dei sedimenti marini, in due zone differenti all'interno della Rada di Augusta: la zona Nord che rappresenta l'area meno contaminata e la zona Sud più inquinata dove sono stati documentati gli sversamenti più importanti dell'impianto cloro-soda Syndial (ICRAM, 2005, 2008).

Questo capitolo riporta le modalità di campionamento e i risultati più rilevanti relativi ai parametri chimico-fisici dei sedimenti: condizioni redox (Eh), granulometria, mineralogia e contenuto di carbonio organico (TOC). Il piano di campionamento dei sedimenti è stato pianificato in funzione della mappa di concentrazione di Hg nei sedimenti riportato da ICRAM (2005) che ha realizzato la prima completa caratterizzazione ambientale della Rada di Augusta.

7.2. Campionamento

Il campionamento dei sedimenti è stato effettuato nel 2011 a bordo della N/O "L. DallaPorta" e nel 2012 per mezzo dell'imbarcazione "Luigi Sanzo" nei punti indicati sulla mappa di Fig. 7.1. Il campionamento è stato pianificato considerando due zone della Rada che mostrano diversi gradi di contaminazione (ICRAM, 2008; Sprovieri et al., 2011): la zona Nord che si estende dalla penisola di Magnisi fino al fiume Marcellino principalmente influenzata da scarichi di carattere urbano provenienti dalla città di Augusta; la zona Sud-Ovest che si estende dal fiume Marcellino fino alle dighe foranee, dove sono localizzate le più importanti attività industriali (Syndial Priolo Gargallo, ESSO, ERG, etc.) e dove, nel tempo, si sono accumulate allarmanti concentrazioni di Hg nei sedimenti a causa dei continui sversamenti di reflui (concentrazioni fino a circa 500 mg kg⁻¹; ICRAM, 2008 Fig. 8.2)

Nell'anno 2011, un numero significativo di sedimenti è stato campionato

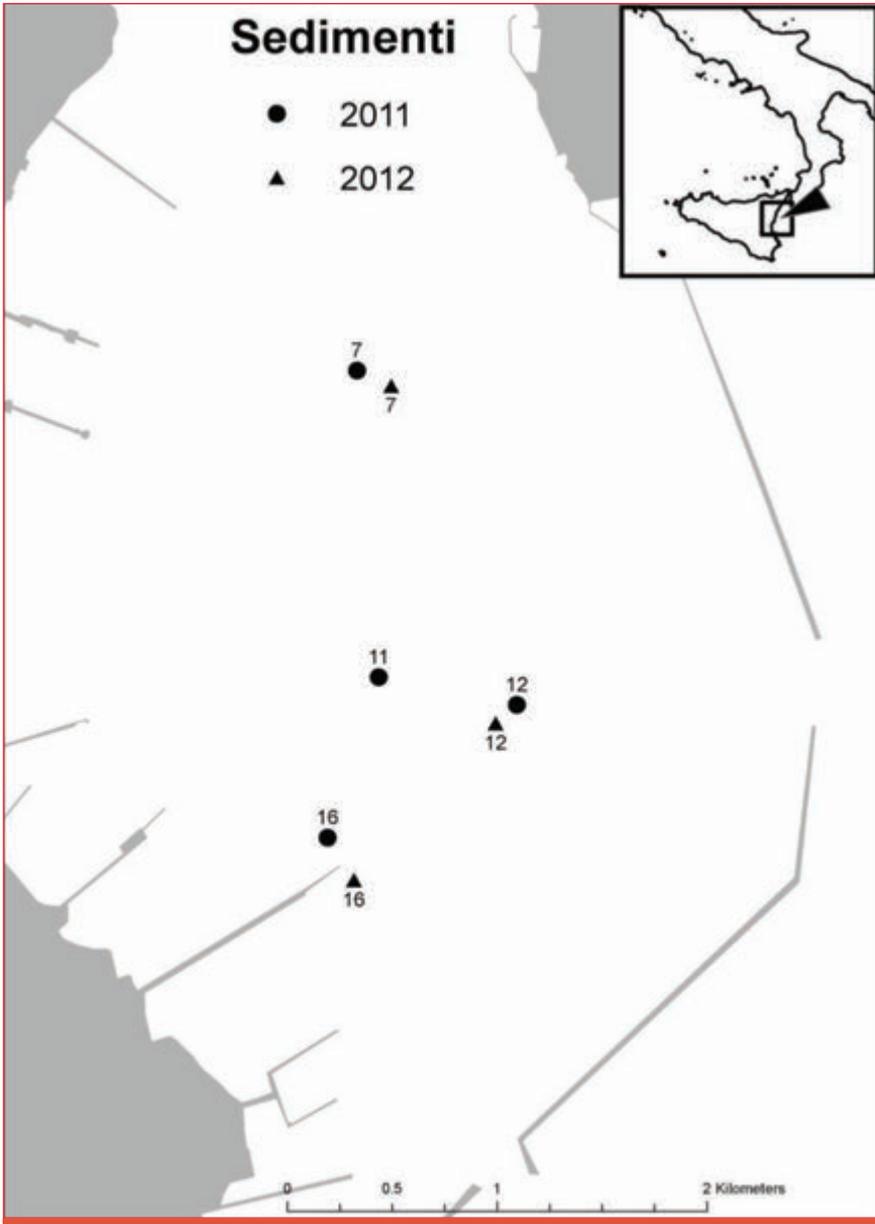


Figura 7.1: Ubicazione dei punti di campionamento dei sedimenti all'interno della Rada di Augusta nelle due campagne oceanografiche effettuate negli anni 2011 e 2012.

tramite l'utilizzo di un Box Corer (punti 7, 11, 12 e 16; Fig. 7.1). A bordo della nave, i sedimenti contenuti all'interno del Box-Corer sono stati subcampionati per mezzo di 4 carote in PVC (30 cm di lunghezza), per un totale di 16 carote.

Nell'anno 2012, i sedimenti sono stati prelevati direttamente sul fondale marino da un sub che ha utilizzato per il campionamento un carotiere a mano, appositamente costruito dai tecnici di laboratorio dell'IAMC-CNR di Capo Granitola. Il metodo del campionamento manuale ha il vantaggio di prelevare carote in grado di preservare in forma indisturbata il primo centimetro di sedimento, diversamente dal metodo del box-corer in cui il primo centimetro di sedimento viene distrutto in termini di struttura e preservazione delle caratteristiche originali durante la risalita lungo la colonna d'acqua. Durante questa seconda campagna di acquisizione, sono state prelevate 2 carote per ogni punto di campionamento (Fig. 7.1), per un totale di 6 carote.

I sedimenti campionati sono stati conservati ad una temperatura di -20°C fino al momento dell'apertura nei laboratori per analisi granulometriche, mineralogiche e chimiche. Un totale di 3 carote, prelevate nell'anno 2012, sono state conservate ad una temperatura di $+4^{\circ}\text{C}$ per le analisi microbiologiche, chimiche e delle acque interstiziali.

7.3. Metodi analitici

In laboratorio, le carote di sedimento sono state scongelate a temperatura ambiente, estruse dal tubo carotatore tramite uno stantuffo e immediatamente subcampionate con un pettine in acciaio inox regolabile ad intervalli di 1-3 cm. Le carote 7 e 11 (2011) di lunghezze pari a 26 cm, sono state divise scegliendo come spessore fra le lamine 3 cm per i primi 24 cm e 2 cm per la restante carota ottenendo così un totale di 9 sub-campioni per ogni carota; la carota 12 (2011) di lunghezza pari a 25 cm, è stata divisa scegliendo come spessore fra le lamine 3 cm per i primi 24 cm e 1 cm per la restante carota ottenendo così un totale di 9 sub-campioni; la carota 16 (2011), di lunghezza pari a 9 cm, è stata divisa scegliendo come spessore fra le lamine 3 cm, ottenendo così un totale di 3 sub-campioni. La carota 7 (2012), di lunghezza pari a 37 cm, è stata divisa scegliendo come spessore fra le lamine 2 cm, ottenendo così un totale di 19 sub-campioni; la carota 12 (2012) di lunghezza pari a 24 cm, è stata divisa scegliendo come spessore fra le lamine 2 cm, ottenendo così un totale di 12 sub-campioni; la 16 (2012), di lunghezza pari a 36 cm, è stata divisa scegliendo come spessore fra le lamine 2 cm, ottenendo così un totale di 18 sub-campioni.

Da ogni livello campionato è stata ricavata un'aliquota di campione fresco per le analisi granulometriche, mentre il sedimento rimanente è stato posto in stufa ad una temperatura di 30°C e poi polverizzato con un mortaio di Agata per le analisi mineralogiche e chimiche.

7.4. Granulometria

Tutti i campioni sono stati pretrattati con una soluzione di perossido di idrogeno ed acqua distillata per l'eliminazione della sostanza organica e sottoposti a ripetuti lavaggi per l'allontanamento di sali cementati (principalmente cloruro di sodio). Successivamente, il campione ben lavato e disgregato, è stato sottoposto ad 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).

7.5. Mineralogia

Per la determinazione delle fasi mineralogiche nei campioni di sedimento è stato utilizzato il Diffrattometro a Raggi X D8 Advance della Bruker, fornito di generatore RX con tubo di Cu e detector allo stato solido (SOL-X energy dispersive detector). L'analisi semiquantitativa delle fasi mineralogiche di ogni campione è stata determinata secondo il metodo ed i dati riportati in Schultz (1964) e Barahona et al. (1982).

7.6. Determinazione del Carbonio Organico Totale (TOC)

I valori di TOC sono stati determinati utilizzando un analizzatore Thermo Electron Flash EA 1112. Prima dell'analisi, un aliquota di 5 mg di campione di sedimento polverizzato è stata trattata con una soluzione HCl 1M, al fine di eliminare tutta la componente di carbonio legata alle fasi carbonatiche inorganiche (Nieuwenhuize et al., 1994). La calibrazione dello strumento è stata effettuata utilizzando come standard l'UREA (TN=46,65% e TOC=20%). Prima di ogni sequenza di analisi e ogni sei campioni, sono stati analizzati campioni di urea al fine di verificare accuratezza e precisione dello strumento.

7.7. Risultati e discussione

7.7.1. Granulometria e mineralogia

In tutti i sedimenti superficiali campionati (0-2cm) è stato misurato tramite sonda pH/redox il parametro Eh. I valori estremamente negativi, compresi tra

-175 e -230 mV, suggeriscono che il sistema sedimentario è scarsamente ossigenato se non privo di ossigeno già nel primo centimetro di sedimento.

Dal punto di vista granulometrico, i campioni sono stati suddivisi in classi secondo la scala Udden-Wentworth i cui limiti sono convenzionalmente espressi in phi ($\phi = -\log_2$ del diametro dei granuli espresso in mm, Krumbein, 1934). La classificazione dei sedimenti è proposta sulla base delle principali classi granulometriche (sabbia, silt, argilla) secondo il diagramma triangolare di Shepard (1954).

I dati granulometrici (2011/2012) mostrano che i sedimenti della Rada di Augusta hanno una classazione pessima, indicando un ambiente a scarsa energia e in cui la scarsa dinamica al fondo non consente il selezionamento dei sedimenti. Tutti i sedimenti delle carote prelevate appartengono alla classe dimensionale silt argilloso; solo i sedimenti della carota 16 sono costituiti da sabbie siltose (Fig. 7.2, Tab. 7.1 e 7.2).

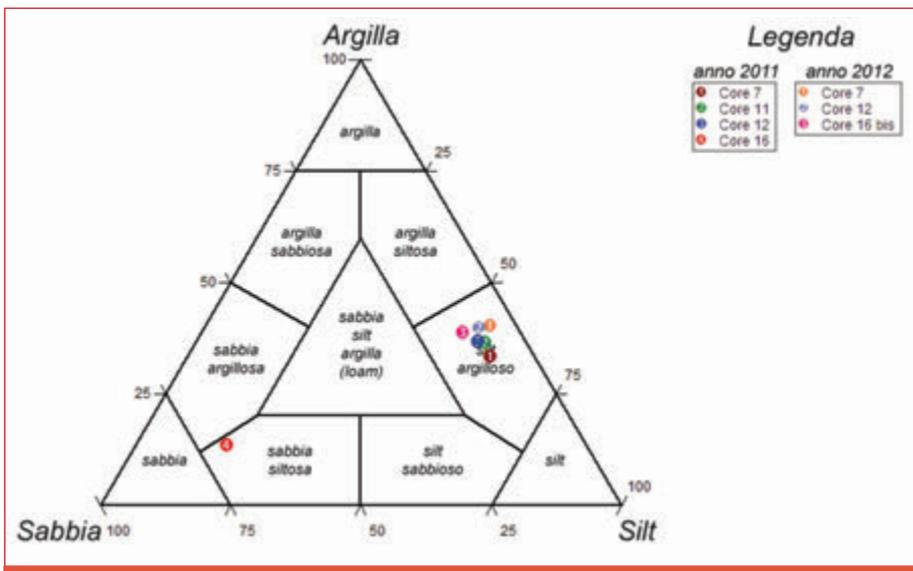


Figura 7.2: Classificazione granulometrica dei sedimenti campionati secondo le tre principali classi di dimensione dei granuli (Shepard, 1954).

Tabella 7.1: Parametri statistici di Folk & Ward e Composizione Granulometrica dei campioni di sedimento relativi alla campagna del 2011.

Core	Depth	Mean diameter		Sorting		Sandy	Silt	Clay
	(cm)	(μm)	(ϕ)	(μm)	(ϕ)	(%)	(%)	(%)
7	0 - 3	9,11	6,78	9,11	2,33	8,14	59,91	31,95
	3 - 6	8,91	6,81	8,91	2,44	9,71	57,10	33,19
	6 - 9	8,72	6,84	8,72	2,39	8,69	58,03	33,28
	9 - 12	8,12	6,95	8,12	2,33	6,74	58,92	34,34
	12 - 15	8,72	6,84	8,72	2,47	8,61	57,37	34,02
	15 - 18	9,16	6,77	9,16	2,40	8,81	58,36	32,83
	18 - 21	8,25	6,92	8,25	2,44	8,70	56,95	34,35
	21 - 24	8,73	6,84	8,73	2,38	8,13	58,17	33,70
	24 - 26	9,04	6,79	9,04	2,38	8,77	57,90	33,33
11	0 - 3	8,13	6,94	5,66	2,50	8,52	55,78	35,70
	3 - 6	7,72	7,02	5,88	2,56	9,20	53,88	36,92
	6 - 9	7,60	7,04	5,75	2,52	8,73	54,45	36,82
	9 - 12	7,27	7,10	5,70	2,51	8,09	55,41	36,50
	12 - 15	8,71	6,84	5,62	2,49	10,33	55,59	34,08
	15 - 18	7,24	7,11	5,74	2,52	8,00	54,34	37,66
	18 - 21	6,66	7,23	5,06	2,34	5,54	56,18	38,28
	21 - 24	7,76	7,01	5,20	2,38	7,82	55,85	36,33
	24 - 26	7,11	7,14	5,22	2,38	6,34	56,13	37,53
12	0 - 3	8,16	6,94	5,73	2,52	9,89	53,93	36,18
	3 - 6	8,84	6,82	5,59	2,48	10,44	54,64	34,92
	6 - 9	9,10	6,78	5,67	2,50	11,71	53,59	34,70
	9 - 12	7,79	7,00	5,36	2,42	7,84	55,04	37,12
	12 - 15	7,09	7,14	4,76	2,25	5,71	56,27	38,02
	15 - 18	6,37	7,30	4,80	2,26	5,10	55,65	39,25
	18 - 21	6,20	7,33	6,81	2,77	8,69	52,39	38,92
	21 - 24	8,88	6,82	6,00	2,59	11,96	52,35	35,69
	24 - 25	8,37	6,90	6,19	2,63	12,08	50,52	37,40
16	0 - 3	250,69	2,00	10,07	3,33	77,89	12,25	9,86
	3 - 6	160,76	2,64	12,20	3,61	68,41	17,54	14,05
	6 - 9	111,57	3,16	11,95	3,58	61,21	22,24	16,55

Tabella 7.2: Parametri statistici di Folk & Ward e Composizione Granulometrica dei campioni di sedimento relativi alla campagna del 2012.

Core	Depth	Mean diameter		Sorting		Sandy	Silt	Clay
	(cm)	(μm)	(ϕ)	(μm)	(ϕ)	(%)	(%)	(%)
7	0 - 1	4,24	7,88	6,64	2,73	3,27	52,65	44,08
	1 - 2	4,80	7,70	6,41	2,68	4,00	54,62	41,38
	2 - 3	4,45	7,81	6,61	2,73	3,46	53,86	42,68
	3 - 4	4,61	7,76	6,63	2,73	3,74	54,39	41,87
	4 - 5	4,43	7,82	7,26	2,86	4,67	52,62	42,71
	5 - 6	4,51	7,79	6,20	2,63	3,30	53,98	42,72
	6 - 7	4,52	7,79	6,54	2,71	2,01	55,66	42,33
	7 - 8	5,64	7,47	6,84	2,77	6,35	55,03	38,62
	8 - 9	7,27	7,10	7,26	2,86	10,27	55,20	34,53
	9 - 10	5,80	7,43	7,10	2,83	6,34	55,91	37,75
	10 - 11	5,16	7,60	7,04	2,81	4,96	55,61	39,43
	11 - 12	3,89	8,01	7,35	2,88	3,27	52,18	44,55
	12 - 13	4,56	7,78	6,42	2,68	2,74	54,67	42,59
	13 - 14	4,73	7,72	7,37	2,88	6,13	52,17	41,70
	14 - 16	5,00	7,65	6,36	2,67	2,47	56,54	40,99
	16 - 18	4,67	7,74	6,59	2,72	3,96	53,36	42,68
	18 - 20	5,93	7,40	6,16	2,62	5,48	56,25	38,27
	20 - 22	5,85	7,42	6,66	2,74	6,77	54,29	38,94
	22 - 24	6,28	7,31	6,21	2,63	6,68	55,25	38,07
	12	24 - 26	5,14	7,60	7,02	2,81	5,13	60,07
26 - 28		4,77	7,71	7,10	2,83	4,18	54,69	41,13
28 - 30		6,54	7,26	7,19	2,85	10,19	52,45	37,36
30 - 32		5,84	7,42	6,96	2,80	6,53	55,37	38,10
32 - 34		5,46	7,52	6,70	2,74	6,12	55,17	38,71
34 - 36		4,56	7,78	7,11	2,83	5,16	52,47	42,37
36 - 37		4,77	7,71	7,04	2,82	3,57	55,27	41,16
0 - 2		7,37	7,08	5,98	2,58	8,79	53,71	37,50
2 - 4		8,07	6,95	5,74	2,52	8,98	55,51	35,51
4 - 6		4,95	7,66	7,93	2,99	8,22	49,84	41,94
6 - 8		4,91	7,67	7,07	2,82	7,01	50,74	42,25
8 - 10		6,53	7,26	5,96	2,58	6,53	54,61	38,86
10 - 12		6,57	7,25	6,23	2,64	7,81	53,40	38,79
12 - 14		6,13	7,35	6,50	2,70	7,38	53,04	39,58
14 - 16	6,61	7,24	6,18	2,63	7,69	52,89	39,42	
16 - 18	4,57	7,77	6,92	2,79	5,30	51,60	43,10	
18 - 20	4,72	7,73	6,54	2,71	3,68	53,76	42,56	
20 - 22	8,10	6,95	5,91	2,56	9,11	55,68	35,21	
22 - 24	5,40	7,53	7,69	2,94	9,14	49,81	41,05	

Core	Depth	Mean diameter	Sorting		Sandy	Silt	Clay	
	(cm)	(μm)	(ϕ)	(μm)	(ϕ)	(%)	(%)	(%)
16 Bis	0 - 2	8,10	6,95	7,09	2,83	12,72	51,20	36,08
	2 - 4	9,05	6,79	7,20	2,85	15,84	49,52	34,64
	4 - 6	5,45	7,52	7,87	2,98	10,57	47,13	42,30
	6 - 8	5,66	7,46	7,75	2,96	11,23	47,22	41,55
	8 - 10	6,63	7,24	6,56	2,71	9,55	50,03	40,42
	10 - 12	5,03	7,63	6,98	2,80	7,96	47,68	44,36
	12 - 14	5,82	7,43	7,40	2,89	9,80	48,90	41,30
	14 - 16	5,69	7,46	6,51	2,70	8,77	48,69	42,54
	16 - 18	6,42	7,28	6,84	2,77	9,97	49,17	40,86
	18 - 20	7,10	7,14	6,75	2,76	9,91	52,04	38,05
	20 - 22	6,05	7,37	6,82	2,77	7,93	51,97	40,10
	22 - 24	5,93	7,40	7,81	2,97	11,05	48,41	40,54
	24 - 26	6,95	7,17	7,28	2,87	11,21	51,43	37,36
	26 - 28	7,40	7,08	7,11	2,83	12,16	50,70	37,14
	28 - 30	6,81	7,20	7,01	2,81	10,32	51,71	37,97
	30 - 32	7,14	7,13	7,90	2,98	13,55	49,75	36,70
32 - 34	10,61	6,56	6,72	2,75	15,84	52,26	31,90	
34 - 36	9,03	6,79	6,62	2,73	11,86	54,65	33,49	

Le fasi mineralogiche nei sedimenti in studio sono Calcite, minerali argillosi e Quarzo; seguono Aragonite, Ematite e Plagioclasio come minerali secondari con percentuali che non superano il 10%, mentre Dolomite, Siderite, Kaolinite, Pirite e K-feldspato rappresentano minerali accessori (Fig. 7.3). Le percentuali medie della Calcite variano da 25 a 32% con i valori più alti nei sedimenti prelevati dalla zona Sud della Rada. Minerali argillosi e Quarzo hanno percentuali medie comprese tra 28 e 39% e 11 e 14% rispettivamente, con i valori più alti registrati nei sedimenti prelevati nella zona Nord della Rada. Aragonite (5-10%) ed Ematite (5-7%) sono più abbondanti nei sedimenti prelevati nella zona Sud della Rada, mentre i minerali accessori, che non superano il 2% della quantità totale, non mostrano grandi variazioni tra i sedimenti campionati (Fig. 7.3).

La composizione mineralogica dei sedimenti può dare indicazioni sull'input terrigeno all'interno di un bacino; inoltre, la proporzione delle fasi carbonatiche rispetto alle fasi non-carbonatiche fornisce una stima della frazione biogenica rispetto a quella terrigena. Nella Rada di Augusta la zona Nord è direttamente influenzata dall'apporto fluviale del Torrente Marcellino e del Torrente Cantera che introducono elevate quantità di minerali detritici come il quarzo, mentre l'input fluviale risulta minore a Sud dove la frazione biogenica aumenta come evidenziato dalla maggiore quantità di Calcite ed Aragonite. Tuttavia, il bacino idrografico dove hanno origine i fiumi Marcellino e Cantera si imposta sulle

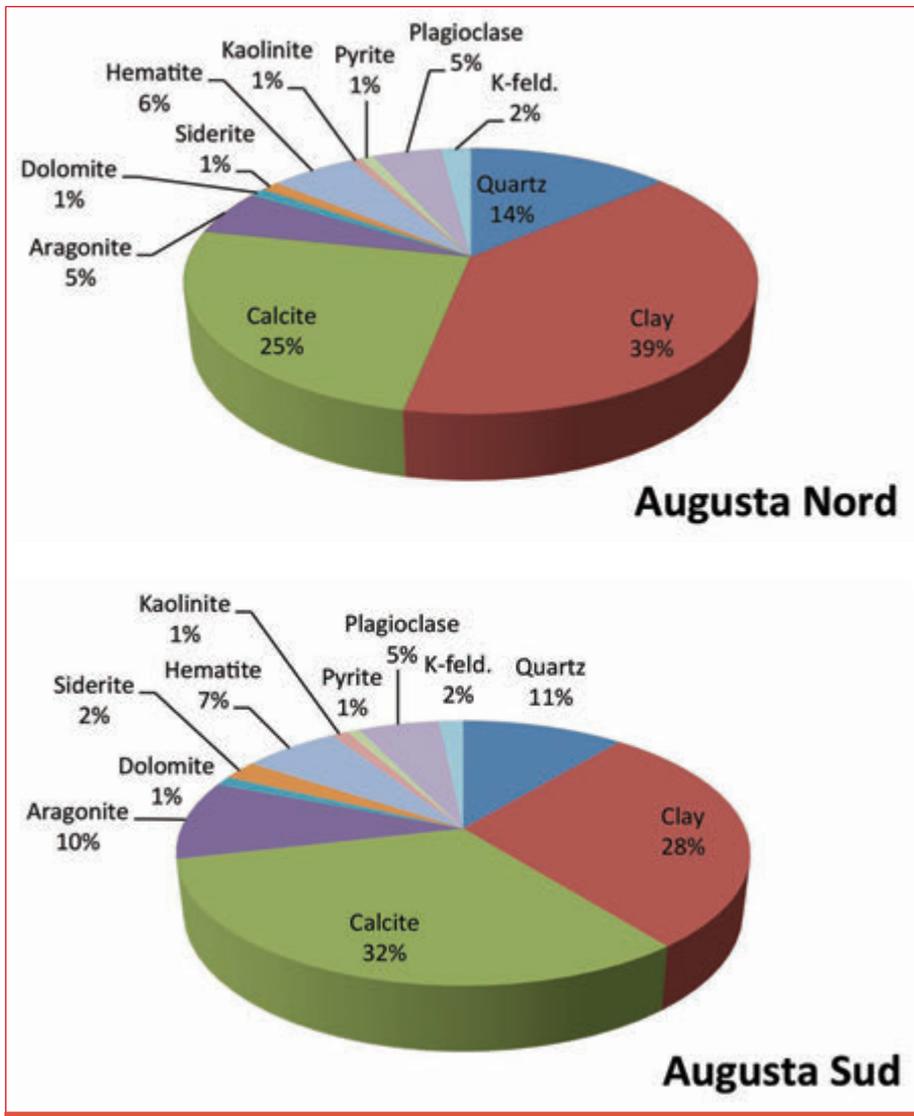


Figura 7.3: Percentuali medie delle fasi mineralogiche che caratterizzano i sedimenti della Rada di Augusta.

rocce carbonatiche dell'Altopiano Ibleo (Capitolo 5) e probabilmente parte della calcite nei sedimenti della Baia potrebbe essere di origine litogenica. In maniera

analoga, la presenza di Plagioclasio e Feldspato riflettono il contributo litogenico proveniente dalle vulcaniti presenti nell'Altopiano Ibleo (vedi Capitolo 5).

L'Ematite è un ossido di Fe che si trova generalmente in alcune rocce antiche (red beds) e la sua presenza nei sedimenti recenti è alquanto rara (Goss, 1987). L'Ematite è considerato un minerale post-deposizionale che si forma principalmente da idrossidi di Fe amorfo (limonite) o dalla fase più giovane goethite durante i processi di diagenesi (Murray, 1979). Nei sedimenti di Augusta la presenza di Ematite potrebbe essere associata ai reflui industriali per cui gli ossidi di Fe sono notoriamente impiegati nei processi di formazione di cloro-soda nelle celle a mercurio (Silvestroni et al., 1992).

La pirite è un minerale generalmente associato alla presenza di processi di riduzione del SO_4^{2-} ad opera dei batteri solfo-riduttori (sulphate reducing bacteria, SRB). Durante il processo di riduzione del SO_4^{2-} le acque interstiziali si arricchiscono di H_2S che può reagire con il "Fe reattivo" presente nei sedimenti e favorire la precipitazione dei solfuri di Fe (Berner, 1970). Pertanto, la presenza di pirite potrebbe indicare che la riduzione di solfato da parte dei batteri solfo-riduttori è un processo attivo nei sedimenti della Rada. La diminuzione dei livelli di solfuro disciolto dovuto alla precipitazione dei solfuri di Fe o ad altri meccanismi come l'ossidazione microbica dei solfuri associata alla presenza di Fe disciolto in condizioni riducenti può portare alla formazione di altri minerali di Fe come la siderite (FeCO_3) (Canfield, 1989). La peculiare associazione mineralogica Pirite-Siderite nei sedimenti in studio suggerisce che la disponibilità di Fe reattivo (Ematite) è abbastanza alta da tamponare i livelli di solfuro nelle acque interstiziali a basse concentrazioni tramite la seguente reazione:



Contemporaneamente, il processo di riduzione microbica del Fe^{3+} produce un arricchimento di Fe disciolto nelle acque interstiziali che può favorire la formazione di Siderite.

7.7.2. TOC e relazione con il Hg nei sedimenti

I valori di TOC variano da 2,0 a 2,5 % (valore medio 2,3%) nella carota 7, da 1,9 a 4,3% (valore medio 2,4%) nella carota 12 e da 1,6 a 3,4% (valore medio 2,3%) nella carota 16 (Fig. 7.4). Nelle carote 7 e 16, i sedimenti superficiali (0-5cm) sono caratterizzati da un più basso contenuto di materia organica rispetto ai sedimenti superficiali della carota 12. Questo risultato suggerisce che nei sedimenti superficiali delle carote 7 e 16 il processo di degradazione microbica della sostanza organica è più attiva. Nella carota 7, i valori di TOC non subiscono importanti variazioni con la profondità e la distribuzione sembra essere quasi

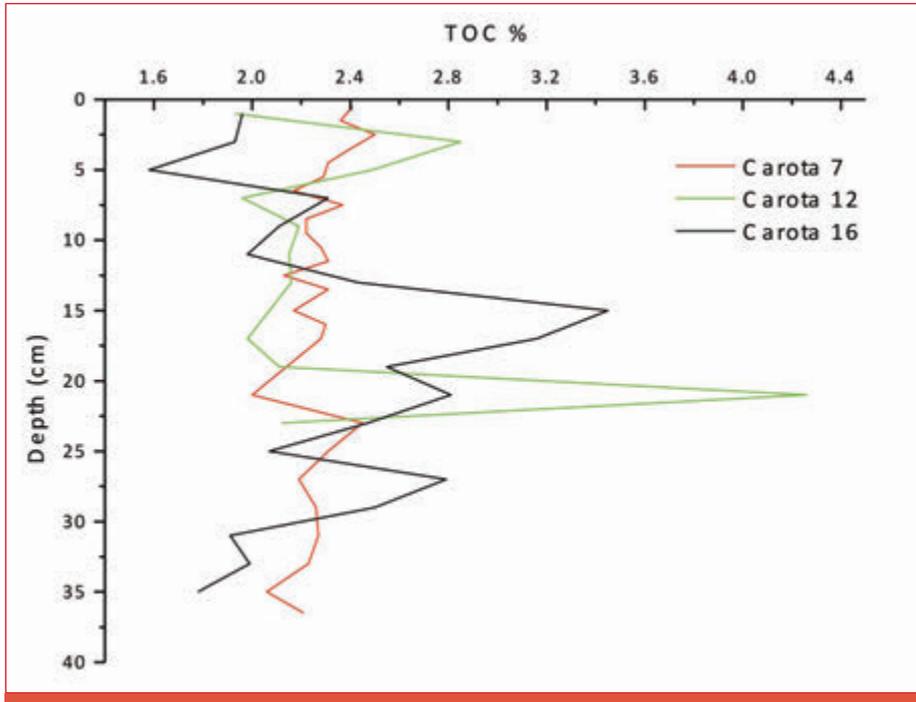


Figura 7.4: Variazione dei valori di TOC lungo la colonna sedimentaria nelle carote 7, 12 e 16 campionate durante la campagna oceanografica effettuata nell'anno 2012.

costante lungo tutta la colonna di sedimento attorno ad un valore medio di 2,3%. Il profilo di distribuzione del TOC con la profondità della carota 12 mostra due picchi di concentrazione nei livelli sedimentari 3 e 21 cm, ma anche in questo caso non esistono particolari trend di distribuzione con la profondità. Differentemente, la carota 16 mostra un trend di incremento dei valori di TOC nell'intervallo sedimentario 13-20 cm che è correlato con un aumento di Hg nei sedimenti (Capitolo 8), mentre sotto l'intervallo sedimentario 13-20 i valori di TOC diminuiscono.

L'affinità tra Hg e sostanza organica è ben documentata in letteratura e il tipo di sostanza organica nei sedimenti può influenzare la mobilità del Hg all'interfaccia sedimento-acqua (Ravichandran, 2004; Hollweg et al., 2009). Nei sedimenti studiati, la correlazione tra TOC e Hg esiste soltanto nei sedimenti della carota 16 ($R=0,8$; $n=18$, $p\text{-value}\sim 0$), suggerendo che soltanto in questo caso la distribuzione di Hg è intimamente influenzata dal contenuto di sostanza organica nei sedimenti.

7.7.3. Conclusioni

Le analisi granulometriche mostrano che i sedimenti della Rada di Augusta i) sono caratterizzati da silt argilloso e ii) sono ben poco classati, indicando un regime deposizionale a bassa energia.

Dal punto di vista mineralogico, i sedimenti possono essere classificati come marne-argillose o argille-marnose con contenuti di Quarzo più alti nei sedimenti campionati a Nord della Rada dove l'input detritico è ragionevolmente più elevato, considerando la presenza dei fiumi Marcellino e Cantera. L'Ematite probabilmente rappresenta un minerale di contaminazione associato agli sversamenti industriali, mentre la presenza di Pirite è probabilmente correlata a processi di riduzione del solfato da parte degli SRB.

8. Il mercurio nei sedimenti

Elvira Oliveri, Daniela Salvagio Manta, Maria Bonsignore, Giorgio Tranchida
IAMC-CNR, UOS di Capo Granitola, Italia

8.1. Introduzione

I sedimenti della Rada di Augusta sono caratterizzati da elevate concentrazioni di mercurio (Hg) per effetto del continuo sversamento di reflui industriali non trattati da parte dell'impianto Cloro-Soda (Syndial Priolo-Gargallo) attivo dai primi anni '60. Lo scarico dei fanghi industriali non trattati nelle acque della Rada ha portato nel tempo ad un accumulo di Hg nei sedimenti di fondo, principalmente nella parte meridionale dell'area di studio, dove sono ubicati gli impianti industriali di Enichem-Erg e Syndial (ICRAM, 2005). Se da un lato il comparto sedimentario sottrae Hg dalle acque agendo da sink naturale, dall'altro, può diventare "sorgente secondaria" del metallo per l'ambiente e sito di produzione del metilmercurio (MMHg). Infatti, cambiamenti delle condizioni chimico-fisiche (principalmente Eh e pH) all'interfaccia acqua-sedimento innescano specifici processi biogeochimici che possono rendere il Hg mobile e biodisponibile. Per questa ragione, lo studio della speciazione chimica del Hg risulta di fondamentale importanza per valutare il reale rischio ambientale associato alla presenza di questo metallo nei sedimenti inquinati, essendo la distribuzione delle diverse forme chimiche e la loro interazione con il sistema solido, acquoso e microbiologico a determinare la mobilità e biodisponibilità del metallo (Davis et al., 1997). In questo capitolo sono riportati i risultati ottenuti dallo studio della distribuzione del Hg e della sua speciazione chimica lungo 3 carote di sedimento (0-35 cm) prelevate all'interno della Rada, durante la campagna di campionamento condotta nel 2012 (punti 7, 12, 16; Fig. 71).

8.1.1. Distribuzione spaziale del Hg nei sedimenti superficiali della Rada di Augusta

La Fig. 8.1, in accordo a Sprovieri et al. (2011), mostra il pattern di distribuzione di Hg nell'area nord, sud ed orientale della Rada di Augusta. In funzione delle differenti sorgenti di contaminazione l'area è stata infatti suddivisa in tre settori. Per "settore nord" si intende l'area compresa tra la penisola Magnisi e il fiume Marcellino, influenzata principalmente dagli scarichi dei rifiuti urbani della

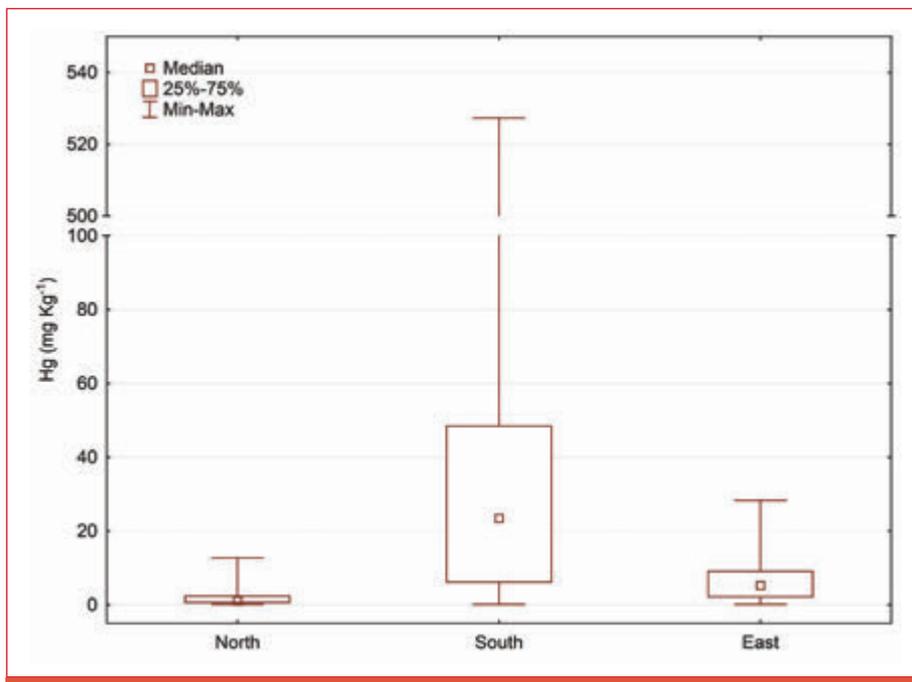


Figura 8.1: Box-plot delle concentrazioni di mercurio nei settori nord, sud e centro della Rada di Augusta.

città di Augusta. Il settore sud-occidentale, compreso tra il fiume Marcellino e le dighe foranee, è fortemente interessato dall'attività dell'industria chimica e petrolchimica (Syndial Priolo Gargallo, ESSO, ERG, etc). Infine il settore orientale include la parte centrale dell'uscita di Scirocco ed è interessato dalle attività industriali della costa sud del bacino. I sedimenti del settore sud mostrano i più elevati livelli di Hg (range: 0.1÷527.3 mg/kg; valore mediano: 23.8 mg/kg), mentre il settore nord è caratterizzato da concentrazioni di Hg inferiori (range: 0.1÷12.7 mg/kg; valore mediana: 11 mg/kg) ed il settore orientale ha concentrazioni intermedie (range: 0.1÷17.3 mg/kg; mediana: 4.6 mg/kg) (Fig. 8.1). Dalla distribuzione spaziale dei valori di Hg ottenuti interpolando i valori puntuali tramite Kriging si evince che l'area nord mostra concentrazioni di Hg comprese tra 0.2 e 47.8 mg/kg ed un limitato numero di hot spots, mentre il settore sud (dal Pontile Cementeria fino alla diga), caratterizzato dalle maggiori concentrazioni, mostra valori decrescenti lungo la linea di costa. La costa compresa tra il Pontile Superpetroliere ed il Pontile Liquididi è il settore più contaminato dell'intero bacino (Fig. 8.2).

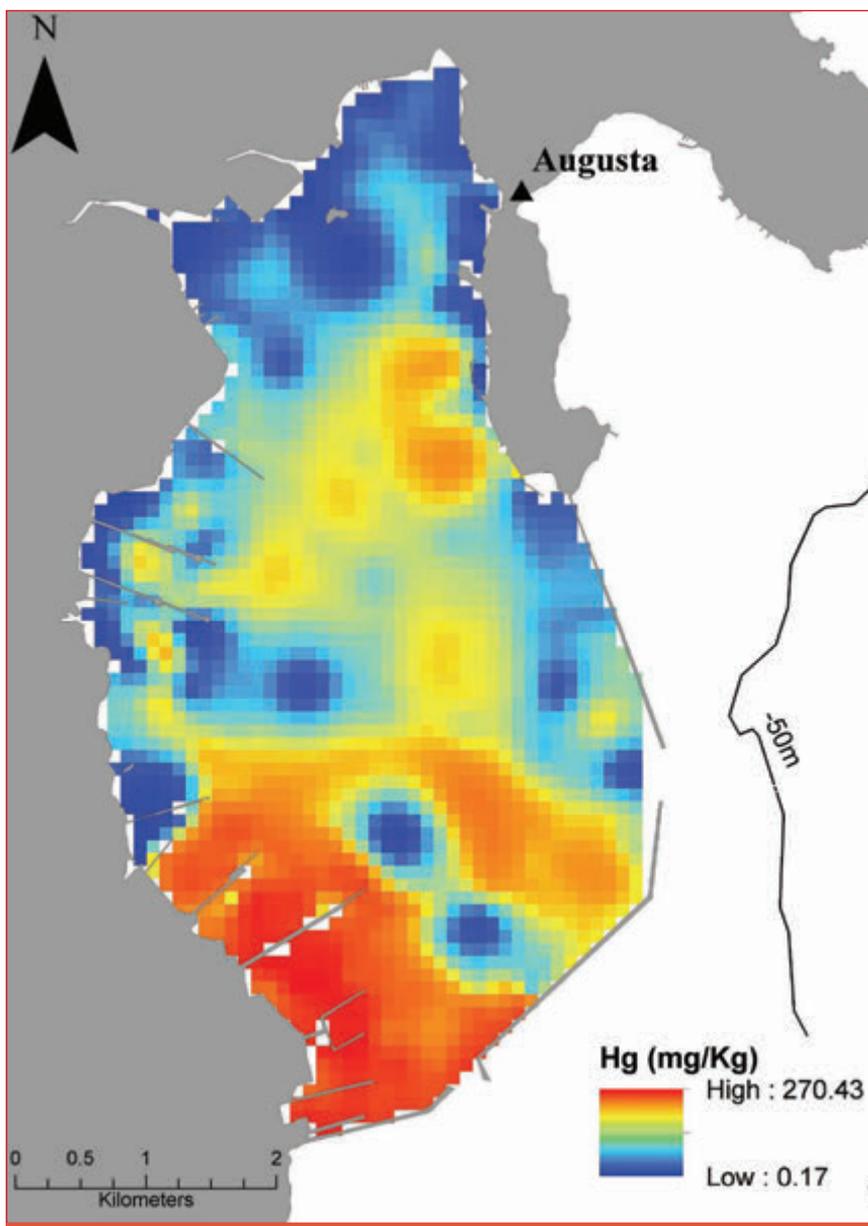


Figura 8.2: Distribuzione spaziale di Hg nella Rada di Augusta ottenuta dall'interpolazione con tecnica Kriging dei dati riportati in ICRA (2005) e in Sprovieri et al. (2011).

8.2. Metodi analitici

8.2.1. Determinazione del mercurio totale (Hg) nei sedimenti

Le concentrazioni di Hg sono state determinate nei campioni di sedimento selezionati, ad intervalli di 2 cm, dalle carote prelevate all'interno della Rada (Capitolo 7). Le analisi sono state condotte in spettrometria ad assorbimento, con l'ausilio di un analizzatore diretto (Direct Mercury Analyzer Tricell DMA-80) seguendo la metodica analitica EPA 7473. Aliquote di circa 50 mg sono state prelevate da ciascun campione, precedentemente essiccato ($T=35\pm5^{\circ}\text{C}$), ed omogeneizzate in un mortaio di agata e poste in apposite navicelle di nichel per essere quindi introdotte nello strumento. L'analisi quantitativa è stata eseguita con il metodo della curva di calibrazione esterna. A causa dell'ampio range di variazione del Hg nei campioni analizzati, è stato necessario costruire due rette di calibrazione (range di variabilità 5-100 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ e 100-2000 $\mu\text{g}/\text{Kg}$), per operare in regime di linearità dello strumento. Due matrici certificate (PACS-2, Hg: 3.04 ± 0.20 mg/Kg; MESS-3, Hg: 0.091 ± 0.009 mg/Kg) sono state analizzate per verificare precisione (migliore del 6%, RSD%, $n=3$) ed accuratezza (85-105%) delle analisi.

8.2.2. Studio della speciazione del mercurio (Sequential Extraction Procedure, SEP)

Per lo studio della speciazione chimica del Hg nei sedimenti è stata utilizzata la procedura di estrazione sequenziale (SEP) riportata da Bloom et al. (2003) e schematizzata in Tab. 8.1. Tale metodo, specifico per l'estrazione selettiva del Hg da matrici solide (sedimenti, suoli, fanghi industriali), permette di dividere i vari composti del Hg presenti all'interno delle diverse fasi del sedimento in:

- i) solubili all'acqua (Step 1),
- ii) solubili agli "acidi stomacali umani" (Step 2),
- iii) organo-chelati (Step 3),
- iv) complessi forti (Step 4),
- v) solfuri (Step 5) (Tab. 8.1).

L'estrazione è stata condotta in provette di vetro, utilizzando 2 gr di sedimento omogeneizzato e 20 ml di soluzione estraente. Ogni step è stato eseguito a T_{ambiente} , mantenendo un'agitazione costante all'interno delle provette, per 18 ± 3 ore, alla fine delle quali, i campioni sono stati centrifugati ed il supernatante recuperato. Dopo ciascuno step sono stati previsti tre cicli di clean up (due con 5 ml della stessa soluzione estraente ed uno con acqua MilliQ) durante i quali i campioni sono stati risospesi e centrifugati. I supernatanti recuperati dalle fasi di estrazione

e di pulizia relative ad uno stesso step, sono stati posti in un unico contenitore, ossidati con BrCl (EPA 1631) ed infine portati a volume di 50 ml. Per minimizzare il rischio di contaminazione, tutte le soluzioni estraenti sono state preparate per diluizione (con acqua MilliQ) di reagenti di grado ultrapure e il materiale di laboratorio è stato sottoposto a lavaggio con soluzione acida (HNO_3/HCl) prima di essere impiegato.

Tabella 8.1: Schema della estrazione sequenziale di Hg dai sedimenti.

STEP	Soluzione estraente	Frazione di Hg estratta
1	acqua MilliQ	Solubile in acqua (HgCl_2 , HgSO_4)
2	0.1 mol L di CH_3COOH + 0.01 mol/L HCl	Solubile dagli acidi dello stomaco (HgO)
3	1N KOH	Organo chelati (Hg -humics, Hg_2Cl_2)
4	12N HNO_3	Fortemente complessati (Hg all'interno del reticolo cristallino di minerali, Hg_2Cl_2 , Hg^0)
5	Aqua regia (4:1 HCl/HNO_3)	Solfuri (HgS , m- HgS , HgSe , HgAu)

Le concentrazioni di Hg nelle soluzioni ottenute dagli step di estrazione 1, 2, 3 sono state determinate con l'ausilio del DMA-80 seguendo la metodica analitica EPA 7473 per l'analisi di matrici liquide (Capitolo 9), mentre le soluzioni acide derivanti dagli step di estrazione 4 e 5 sono state analizzate in spettrometria ad emissione atomica (ICP-AES) con generatore di idruri (VGA) (Thermo - icap 6000). L'attendibilità del metodo è stata valutata sulla base del rapporto tra la somma delle concentrazioni di Hg estratte da ogni step (Hg) e il Hg misurato con il DMA-80 ($\text{Hg}/\text{Hg} = 75 \div 117\%$).

Tutte le fasi di preparazione ed analisi dei campioni sono state condotte presso i laboratori di Biogeochimica dell'IAMC-CNR di Capo Granitola.

8.3. Risultati e Discussione

I risultati delle analisi condotte sui campioni hanno permesso di ricostruire i profili di variazione delle concentrazioni di Hg con la profondità, lungo le tre colonne sedimentarie (Fig. 8.3). Tutti i livelli analizzati contengono concentrazioni di Hg da 1 a 3 ordini di grandezza superiori ai valori di background riportati

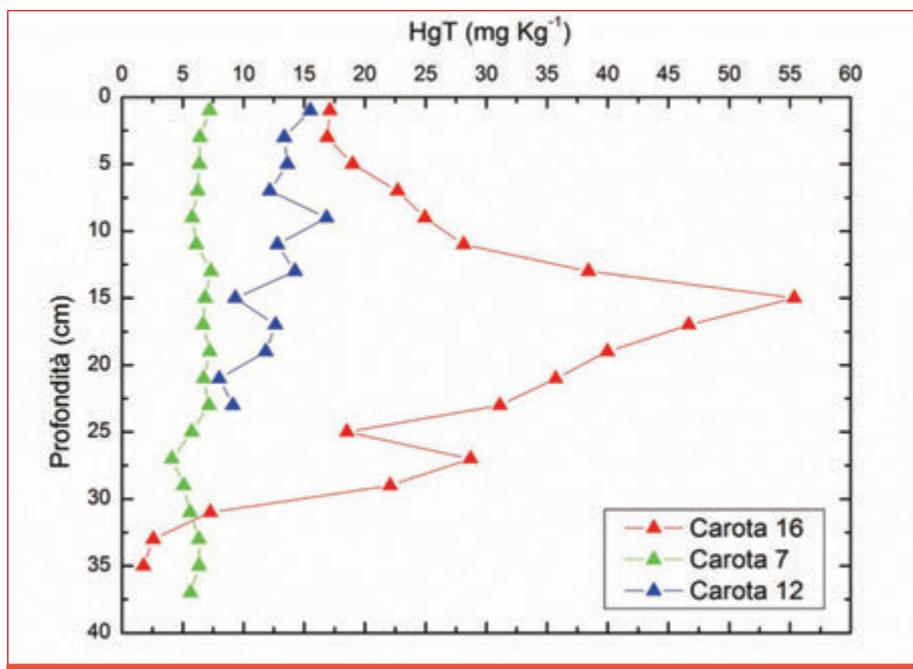


Figura 8.3: Profili di variazione delle concentrazioni di HgT lungo le colonne sedimentarie.

per i sedimenti marini nell'area del Mediterraneo (0,1 mg Kg⁻¹, Baldi et al., 1983; 0,038 mg Kg⁻¹, Di Leonardo et al., 2006), e compatibili con quelli rilevati in altre aree marino-costiere inquinate (Tab. 8.2) Il profilo relativo alla carota 7, prelevata nell'area settentrionale della Rada (Fig. 7.1), è caratterizzato, per quasi la totalità della lunghezza, dai valori di concentrazione più bassi, compresi tra 4,12 e 7,33 mg Kg⁻¹, che non mostrano nessuna significativa variazione con la profondità, discostandosi solo limitatamente dal valore medio di 6,26 mg Kg⁻¹ (RSD= 13%). Nelle altre due carote, prelevate nella parte centro-meridionale della Rada (Fig. 7.1), le concentrazioni di Hg mostrano range di variazione più ampi, compresi tra 8,01 e 16,83 mg Kg⁻¹ nella carota 12, e tra 1,77 e 55,34 mg Kg⁻¹ nella carota 16. I profili concentrazione-profondità sono caratterizzati da un andamento irregolare, maggiormente evidente nella carota 16, dove è presente un ampio picco (Hg= 55,34 mg Kg⁻¹) tra 11-23 cm (Fig. 8.3). Concentrazioni di Hg più elevate nei sedimenti delle carota 12 e 16 (Fig. 8.3), riflettono condizioni di maggiore contaminazione nella parte meridionale della Rada, nella zona antistante i canali di scarico industriali della Enichem-Syndial (ICRAM, 2005, 2008). In particolare, considerando un tasso

medio di sedimentazione annuo pari a 11,7 mm/anno (ICRAM, 2008), il picco di concentrazione evidenziato nella carota 16 (Fig. 8.3), campionata in prossimità della linea di costa, potrebbe riflettere gli sversamenti avvenuti negli anni '90.

Tabella 8.2: Confronto tra le concentrazioni di Hg nei sedimenti superficiali della Rada di Augusta e quelli di altre zone inquinate costiere del Mediterraneo.

Luogo	Hg (mg Kg ⁻¹)	Autori
<i>Baia di Augusta</i>	<i>6,70-17,1</i>	<i>Questo lavoro</i>
Golfo di Trieste	0,10-23,3	<i>Covelli et al., 2001</i>
Golfo di Trieste	1,51-24,0	<i>Bussani and Princi, 1979</i>
Laguna di Grado	0,83-10,0	<i>Brambati, 1997</i>
Laguna di Marano	0,27-1,12	<i>Brambati, 1998</i>
Mar Adriatico	0,01-35,1	<i>Kosta et al., 1978</i>
Baia di Kastela (Croazia)	0,04-6,90	<i>Odzak et al., 1996</i>
Mar Tirreno (Toscana)	0,10-4,06	<i>Baldi and Bargagli, 1984</i>
Mar Tirreno (Toscana)	0,10-5,30	<i>Baldi and Bargagli, 1982</i>
Golfo di Atene	0,30-10,0	<i>Griggs et al., 1978</i>
Baia di Haifa (Israele)	0,03-0,66	<i>Krom et al., 1994</i>

I risultati della procedura di estrazione sequenziale (SEP) eseguita sugli stessi campioni mostrano che il Hg presente nei sedimenti della Rada è legato principalmente a due frazioni: quella estratta nello step 4 (81÷85%), riconducibile ad Hg elementare e a specifici minerali di origine industriale, come il calomelano (Hg₂Cl₂), e quella estratta nello step 5 (13÷18%), relativa ai solfuri (Fig. 8.4). Risultano quindi basse (minori dell'1,5%) le percentuali degli Step 1, 2 e 3 (Fig. 8.4), corrispondenti alla frazione di Hg potenzialmente più mobile e biodisponibile. Risultati simili sono emersi da studi condotti su suoli e sedimenti di altre aree contaminate da reflui industriali o da attività minerarie (Bloom et al., 2003; Shi et al., 2005), confermando che l'inquinamento da Hg nella Rada di Augusta è una diretta conseguenza degli scarichi a mare dell'Enichem (petrolchimico) e del Syndial (industria cloro-soda). Nonostante le alte concentrazioni (1-2 ordini di grandezza, limite massimo USEPA 300 mg Kg⁻¹; Ligerio et al., 2002) la maggior parte del Hg presente nei sedimenti è risultato "immobile", dunque potenzialmente poco pericoloso per l'ecosistema marino e per la salute dell'uomo. Tuttavia, per una realistica valutazione dei rischi, bisogna tener conto che eventuali

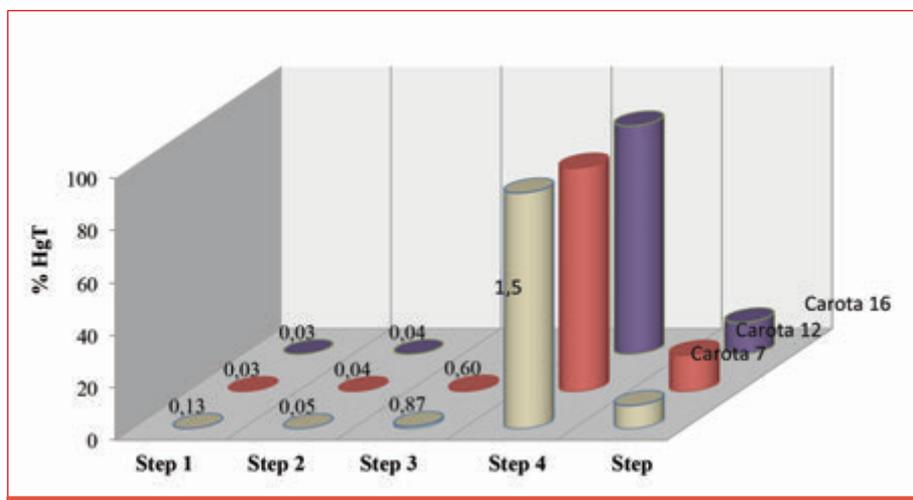


Figura 8.4: Medie percentuali di Hg estratte con la procedura di estratto sequenziale (SEP) dai sedimenti della Rada di Augusta.

cambiamenti nello stato di ossigenazione al fondo, variazioni del contenuto di materia organica, attività di dragaggio associata ad effetti di rimobilizzazione del sedimento, possono facilitare la trasformazione del Hg da una specie all'altra. Tali processi possono essere anche influenzati in termini di cinetiche di reazione dall'azione catalizzante di specifiche comunità microbiche che vivono all'interno dei sedimenti (vedi Capitolo 12), il cui studio è pertanto di fondamentale importanza per valutare la potenziale mobilità e biodisponibilità del mercurio nell' ambiente marino.

9. Il mercurio nella colonna d'acqua

Daniela Salvagio Manta, Maria Bonsignore, Marianna del Core

IAMC-CNR, UOS di Capo Granitola, Italia

9.1. Introduzione

La geochimica del Hg in acqua di mare rappresenta un argomento chiave nella comprensione dei processi che regolano la distribuzione di questo elemento sul nostro pianeta (Kim and Fitzgerald, 1986; Nriagu, 1989; Lindqvist et al., 1991; Mason et al., 1994). Negli oceani, infatti, avvengono importanti processi chimico/fisici e biologici che guidano il trasporto, la diffusione e la speciazione chimica del Hg, e conseguentemente la sua biodisponibilità e tossicità (Horvat et al., 2003). In generale, la concentrazione di Hg nelle acque di mare è correlata alla posizione geografica (distanza dalla costa e da sorgenti naturali o antropiche) e alla profondità. Esso si trova sia in fase disciolta (HgD) che legato al particolato in sospensione ($>0.45 \mu\text{m}$) organico ed inorganico (HgP). Le principali specie chimiche presenti sono rappresentate dalla forma elementare (Hg^0), dai complessi del Hg(II) con ligandi organici ed inorganici e dalle forme metilate, rappresentate principalmente dal monometilmercurio (MMHg) (altamente tossico) e solo in piccola percentuale, dal dimetilmercurio (DMHg) (Horvat et al., 2003). La forma ridotta, Hg^0 , che rappresenta il 10-30% del HgD (Kim and Fitzgerald, 1988; Mason and Fitzgerald, 1993), deriva dalla reazione chimica di riduzione dell'Hg(II), favorita dall'attività di specifici microrganismi acquatici (Mason et al., 1995a, b), dalla presenza di acidi umici (Allard and Arsenie, 1991), dalla decomposizione dei composti organo-mercuriali (Mason and Fitzgerald, 1993; Mason and Sullivan, 1999), e dall'effetto fotoriduttore della luce solare (Amyot et al., 1997; Costa and Liss, 1999, 2000). La maggior parte delle acque di mare sono sovrassature rispetto al Hg^0 , innescando fenomeni di evasione in atmosfera che impoveriscono gli strati più superficiali della colonna d'acqua e influenzano in maniera significativa il ciclo globale del Hg (Mason et al., 1994, 2001; Fitzgerald et al., 1994). La specie ossidata, Hg(II), mostra una particolare affinità per gli alogeni, in particolare per gli ioni cloruro (Yamamoto, 1996) con cui forma complessi come HgCl_4^{2-} e HgCl_3^- (Stumm and Morgan, 1996), molto abbondanti negli oceani. Nelle acque costiere, invece, una cospicua porzione di Hg disciolto è legato a colloidali organici (Mason et al., 1993; Leermakers et al., 1995). Il MMHg è la specie chimica più tossica, capace di bioaccumulare negli organismi e biomagnificare lungo

la catena alimentare; si forma dal Hg inorganico, grazie alla presenza di specifiche comunità batteriche (solfo-riduttori) (Boudou and Ribeyre, 1983). Questo processo rappresenta la principale sorgente di Hg per i sistemi biotici acquatici (Huckabee et al. 1979; Boudou and Ribeyre 1983) ed è stata verificata una relazione diretta tra concentrazione di MMHg in acqua di mare e tasso di accumulo negli organismi marini (NAS, 1978). Il processo di metilazione è connesso ad equilibri multipli, in particolare risulta favorito dall'incremento della temperatura e dell'acidità e dalla presenza di particolato organico nelle acque (Clarkson et al. 1984; Eisler, 1987), mentre elevata salinità o durezza facilitano le reazioni di demetilazione (Compeau and Bartha, 1987; Hines et al., 2000, 2001).

L'acqua di mare rappresenta dunque, un efficiente mezzo di trasmissione del Hg dal comparto abiotico a quello biologico. Effetti avversi sugli organismi marini, quali, riduzione della capacità riproduttiva e del tasso di crescita, sono stati dimostrati già a concentrazioni di Hg in acqua di mare comprese tra 0.03 e 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Armstrong, 1979; Birge et al., 1979; EPA 1980; Thain, 1984; Eisler, 1987). Nella tristemente famosa "tragedia di Minamata" gli scarichi industriali nella baia hanno determinato la diffusione del Hg in acqua di mare, con conseguente avvelenamento delle specie ittiche e drammatici effetti sulla salute della popolazione.

Nel mar Mediterraneo sono evidenti gli effetti di un'anomalia geologica regionale in termini di elevate concentrazioni di Hg, dovuta ad un'intensa attività geotermica e alla presenza di abbondanti depositi di cinabro (pari al 60% dei depositi di tutto il mondo), distribuiti tra Spagna, Slovenia, Turchia e Tunisia. I valori di background riportati dalla letteratura per il Mediterraneo sono compresi tra 0.2 e 0.4 ng L^{-1} (Kotnik et al., 2007; Horvat et al., 2003; Rajar et al., 2007; Cossa et al., 1997), variando tra 1.0 e 2.6 pM (0.2 - 0.5 ng L^{-1}) nel bacino ionico (Horvat et al., 2003; Cossa and Coquery, 2005). Rajar et al. (2007) calcolano un valore pari a 5400 kmol di Hg per l'intero bacino mediterraneo, individuando nella Rada di Augusta una delle più importanti aree-sorgente sia per l'atmosfera che per il mare aperto.

Studiare il contenuto e la distribuzione del Hg nelle acque della Rada di Augusta diventa dunque imprescindibile al fine di identificare le sorgenti, i modelli di distribuzione dell'inquinante in questo particolare ambiente costiero e per comprendere le possibili ripercussioni a larga scala sia sugli ecosistemi marini che sulla salute dell'uomo.

9.2. Campionamento

Il campionamento delle acque ha impegnato tre diverse campagne: le prime due hanno interessato l'area interna alla Rada di Augusta (punti 1-17) (Fig. 9.1, Tab. 9.1) e si sono svolte nei mesi di maggio 2011 e giugno 2012, a bordo, rispettivamente, delle imbarcazioni scientifiche N/O "G. Dallaporta" e "L. Sanzo"; un ulteriore

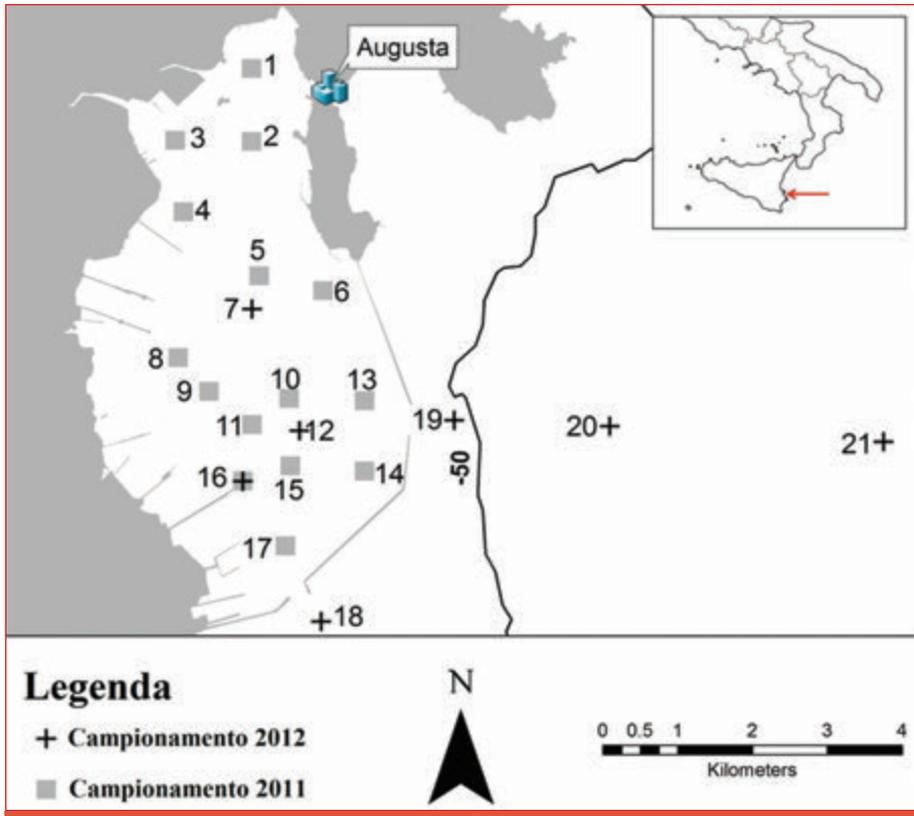


Figura 9.1: Mappa delle stazioni di campionamento delle acque nella Rada di Augusta.

campionamento è stato realizzato a febbraio 2012, nell'ambito della campagna multidisciplinare ANOMCITY 2012, a bordo della N/O "URANIA" ed ha interessato l'area antistante la Rada di Augusta (punti 18-21) (Fig. 9.1, Tab. 9.1). Per ogni stazione sono stati prelevati campioni relativi a tre differenti quote (superficiale, intermedia e di fondo) a profondità variabile in funzione dell'altezza totale della colonna d'acqua (Tab. 9.1). Il campionamento è stato effettuato con l'ausilio di una rosetta Niskin (2011) (Fig. 9.2a) o di una singola bottiglia Niskin trasportata da un sub alla quota di interesse (2012) (Fig. 9.2b). Le acque sono state collezionate in contenitori Kartell da 1L, precedentemente lavati con HNO_3/HCl ed acqua Milli-Q, chiusi in buste sterili sigillate e conservati a -20°C (Covelli et al, 2008, Horvat et al., 2003).

Tabella 9.1: Campionamento delle acque di mare e valori delle concentrazioni di mercurio (HgT e HgD) misurate nei campioni prelevati.

St.	Lat.	Long.	Campagna	Batimetria (m)	Profondità (m)	THg (ng L ⁻¹)	DHg (ng L ⁻¹)	
1	37°14.392N	15°12.537E	N/O G. Dallaporta (23-26/05/11)	14.0	11.2	17.8	<d.l.	
	37°13.864N	15°12.519E			6.20	9.17	6.70	
	37°13.863N	15°11.845E			1.40	9.17	3.20	
2	37°13.353N	15°11.902E			16.0	10.7	17.7	<d.l.
	37°12.849N	15°12.595E				6.70	14.9	<d.l.
	37°12.743N	15°13.176E				2.20	(0.57)	(0.30)
3	37°12.267N	15°11.863E			11.0	8.40	30.0	(0.30)
	37°12.009N	15°12.161E				4.60	12.0	(1.30)
	37°11.961N	15°12.855E				2.30	<d.l.	(0.30)
4	37°11.696N	15°12.512E			8.00	3.10	6.27	3.20
	37°11.943N	15°13.536E				0.10	<d.l.	<d.l.
	37°11.434N	15°13.536E			20.0	15.9	17.7	(0.30)
5	37°11.445N	15°12.865E				9.20	7.07	<d.l.
	37°11.363N	15°12.434E				1.00	9.17	<d.l.
	37°10.871N	15°12.833E			17.0	13.5	20.6	<d.l.
6	37°14.392N	15°12.537E				6.70	3.37	<d.l.
	37°13.864N	15°12.519E				2.00	6.27	<d.l.
	37°13.863N	15°11.845E			22.0	19.2	14.9	7.30
8	37°13.353N	15°11.902E				9.50	15.9	14.3
	37°12.849N	15°12.595E				1.00	4.27	3.20
	37°12.743N	15°13.176E			22.0	18.2	23.5	3.30
9	37°12.267N	15°11.863E				10.2	14.9	<d.l.
	37°12.009N	15°12.161E				1.40	14.9	<d.l.
	37°11.961N	15°12.855E			27.0	23.4	19.3	11.8
10	37°11.696N	15°12.512E				13.5	3.37	3.20
	37°11.943N	15°13.536E				1.60	17.7	3.20
	37°11.434N	15°13.536E			24.0	21.9	127	<d.l.
11	37°11.445N	15°12.865E				11.5	129	19.8
	37°11.363N	15°12.434E				1.20	26.3	7.50
	37°10.871N	15°12.833E			32.0	29.3	3.37	<d.l.
13	37°14.392N	15°12.537E				16.9	12.7	8.90
	37°13.864N	15°12.519E				2.40	17.7	3.20

		St.	Lat.	Long.	Campagna	Batimetria (m)	Profondità (m)	THg (ng L ⁻¹)	DHg (ng L ⁻¹)	
Campionamento DENTRO la Rada	14	37°13.863N	15°11.845E	N/O G. Dallaporta (23-26/05/11)	21.0	16.3	2.27	<d.l.		
		37°13.353N	15°11.902E			9.40	18.7	8.90		
		37°12.849N	15°12.595E			1.00	12.0	6.00		
	15	37°12.743N	15°13.176E		26.0	20.6	57.8	20.30		
		37°12.267N	15°11.863E			11.2	20.6	(1.10)		
		37°12.009N	15°12.161E			2.40	23.4	21.3		
	16	37°11.961N	15°12.855E		22.0	16.5	12.0	14.6		
		37°11.696N	15°12.512E			11.3	23.5	14.6		
		37°11.943N	15°13.536E			0.50	3.37	20.3		
	Campionamento DENTRO la Rada	17	37°11.434N		15°13.536E	M/N L. Sanzo (23-26/06/12)	16.0	12.7	34.9	3.20
			37°11.445N		15°12.865E			7.30	32.0	14.6
			37°11.363N		15°12.434E			1.60	22.6	6.00
7		37°12.578N	15°12.583E	22.8	1.00		1.85	(0.95)		
		37°11.697N	15°12.917E		11.5		9.85	(1.55)		
		37°11.288N	15°12.459E		21.0		<d.l.	<d.l.		
12		37°12.578N	15°12.583E	27.8	10.0		5.95	4.95		
		37°11.697N	15°12.917E		13.5		8.55	2.35		
		37°11.288N	15°12.459E		26.0		15.7	<d.l.		
16		37°12.578N	15°12.583E	22.8	1.00		<d.l.	6.35		
		37°11.697N	15°12.917E		11.5		14.8	<d.l.		
		37°11.288N	15°12.459E		22.0		18.1	(0.95)		
Campionamento DENTRO la Rada	18	37°10.310N	15°13.148E	N/O Urania (2/02/12)	17.0	8.00	11.0	5.55		
		37°11.807N	15°14.328E			2.00	4.55	<d.l.		
		37°11.742N	15°15.767E		42.0	27.0	6.10	3.55		
	19	37°11.604N	15°18.240E			16.0	4.80	<d.l.		
		37°10.310N	15°13.148E			2.00	2.45	(1.25)		
		37°11.807N	15°14.328E		85.0	81.3	9.15	3.55		
	20	37°11.742N	15°15.767E			45.3	5.42	<d.l.		
		37°11.604N	15°18.240E			6.10	4.75	(0.55)		
		37°10.310N	15°13.148E		679	679	11.9	4.15		
	21	37°11.807N	15°14.328E			375	6.15	5.55		
		37°11.742N	15°15.767E			20.0	2.62	<d.l.		

d.l.= 1.90 ng L⁻¹

Dato tra parentesi = valore indicativo

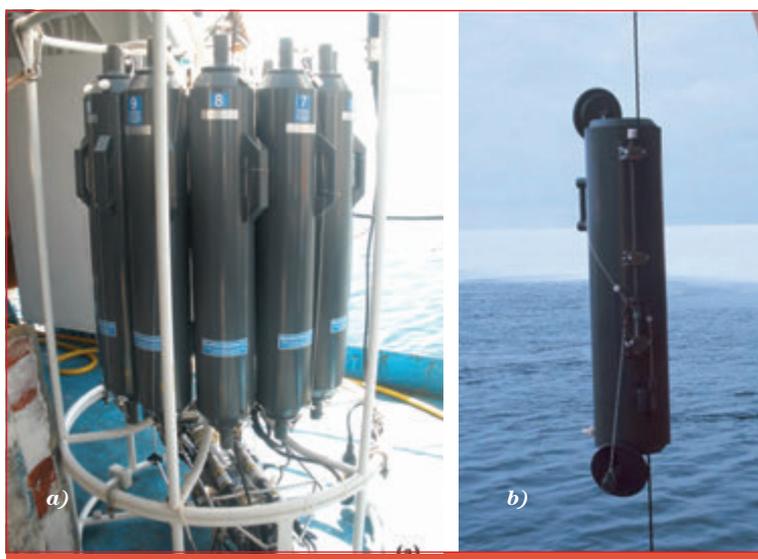


Figura 9.2: Metodologie adottate per il campionamento delle acque: a) Rosetta Niskin (campionamenti maggio 2011 e febbraio 2012); b) Singola bottiglia Niskin guidata dal sub (campionamento giugno 2012).

9.3. Preparazione ed analisi

I campioni d'acqua sono stati analizzati per la determinazione delle concentrazioni del Hg presente nella fase disciolta (HgD) e del Hg totale (HgT), inteso come la somma tra il HgD e quello legato al particolato in sospensione (HgP). Da ciascun campione, precedentemente scongelato ed agitato, è stata prelevata un'aliquota di 50 ml che è stata trattata con una soluzione fresca di BrCl (0,05% w/v) al fine di ossidare le specie chimiche del Hg e stabilizzarle in soluzione (EPA 1631, Horvat et al., 2003). Per l'analisi del HgD, prima dell'aggiunta di BrCl, il campione è stato filtrato attraverso filtri in policarbonato da $0.45 \mu\text{m}$, per separare il particolato in sospensione. I campioni così trattati sono stati conservati a T_{ambiente} protetti dalla luce ed analizzati dopo 12-24 ore. Le analisi sono state condotte in spettrometria ad assorbimento atomico, con l'ausilio di un analizzatore diretto di mercurio (DMA 80-Milestone, Wesleyan University, Middletown, CT, USA). Il campione introdotto nello strumento, viene essiccato e decomposto termicamente in corrente d'ossigeno. I prodotti di combustione vengono trasportati in un'altra fornace ed ulteriormente decomposti grazie ad un catalizzatore. I vapori di Hg così generati vengono intrappolati da un amalgamatore in oro e successivamente

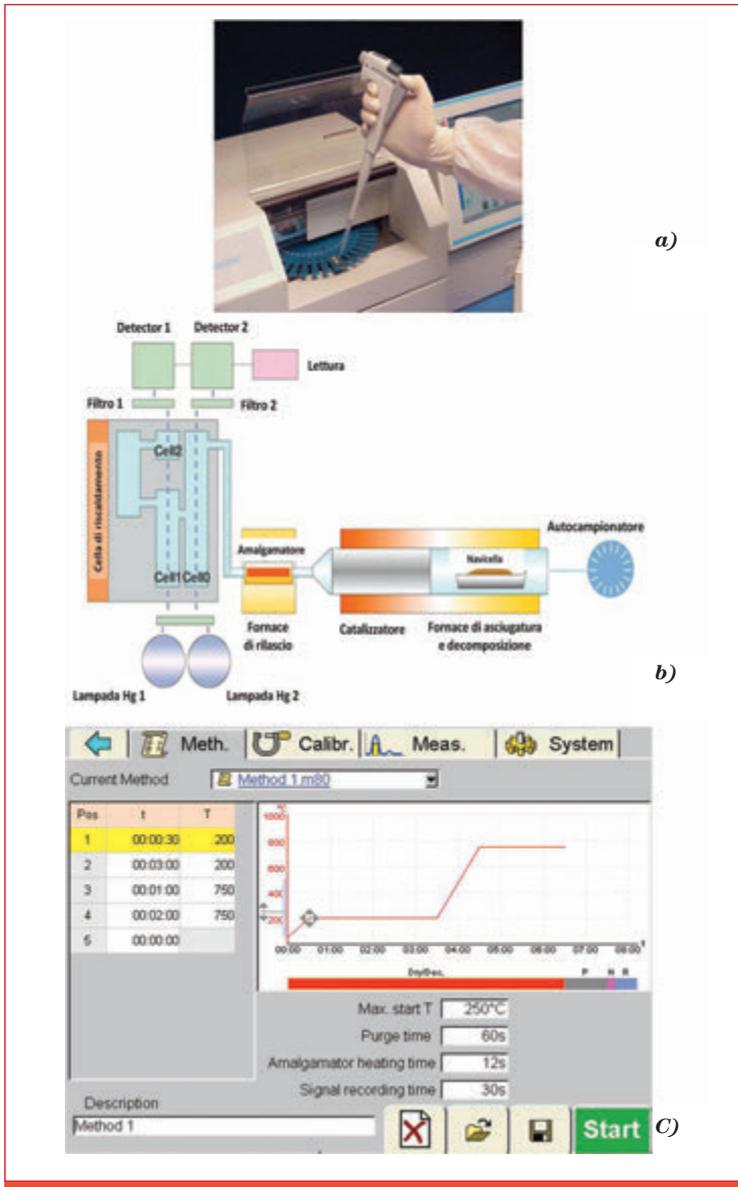


Figura 9.3: a) Caricamento delle acque sulle navicelle dell'autocampionatore del DMA-80; b) Schema di funzionamento del DMA-80; c) Parametri operativi utilizzati per l'analisi delle acque.

rilasciati per la determinazione quantitativa in spettroscopia ad assorbimento atomico, alla lunghezza d'onda di 253.7 nm.

L'analisi è stata eseguita su aliquote di 400 μl , prelevate da ciascun campione per mezzo di una micropipetta di precisione e poste in apposite navicelle di quarzo dell'autocampionatore (Fig. 9.3a, b). I parametri strumentali sono stati scelti opportunamente, sulla base delle indicazioni riportate dal protocollo analitico USEPA 7473 (Fig. 9.3c). La bassa concentrazione di Hg presente in alcuni campioni ha richiesto la messa a punto di una metodologia specifica per le ultratracce, che ha previsto l'accumulo del Hg derivante dalla combustione di più aliquote di uno stesso campione, in modo da ottenere, durante la fase di desorbimento, un segnale sufficiente ad essere rilevato dal detector.

Ai fini del controllo di qualità delle analisi (QC), sono stati preparati ed analizzati bianchi di preparazione, campioni con aggiunte a concentrazione nota (*spike*) e campioni in doppio, per determinare, rispettivamente, il valore del limite di detezione (3σ associata alla lettura dei bianchi = 1.90 ng L^{-1}), l'accuratezza (percentuale di recupero degli *spike* = $85 \pm 11\%$) e la riproducibilità (media della differenza % tra campioni in doppio = 15%).

Le fasi di preparazione ed analisi sono state effettuate presso i laboratori di biogeochimica dell'IAMC-CNR di Capo Granitola.

9.4. Distribuzione di mercurio nella colonna d'acqua

I contenuti di HgT nelle acque di mare prelevate all'interno della Rada (maggio 2011, giugno 2012) mostrano un ampio range di variazione, compreso tra valori $<1.90 \text{ ng L}^{-1}$ (d.l.) e 129 ng L^{-1} , con un valore medio di 18.3 ng L^{-1} (Fig. 9.4a) mentre le concentrazioni di HgD raggiungono un valore massimo di 213 ng L^{-1} mantenendosi attorno al valore medio di 6.81 ng L^{-1} (Tab. 9.1). Tali concentrazioni risultano superiori (sino a due ordini di grandezza) ai valori medi riportati per il Mediterraneo (Cossa et al., 1997; Horvat et al., 2003) e confrontabili con quelli riportati per altre aree italiane inquinate, come il Golfo di Trieste (Faganeli et al., 2003) e la Laguna di Marano (Covelli et al. 2008) (Tab. 9.2). Un gradiente negativo di concentrazione del Hg si osserva lungo la colonna d'acqua, dal fondo verso la superficie. I valori più alti sono registrati nelle acque profonde (media HgT = 51.87 ng L^{-1}), mentre in quelle intermedie (10-20 m dal fondo) e superficiali (20-30 m dal fondo) le concentrazioni medie sono risultate rispettivamente 24.02 ± 28.23 e $13.64 \pm 8.93 \text{ ng L}^{-1}$ (Fig. 9.4b). Tale distribuzione verticale è probabilmente il risultato sia di processi biogeochimici (per es. metilazione) che portano alla mobilizzazione del Hg dai sedimenti inquinati di fondo alla sovrastante colonna d'acqua (Capitolo 8) che, dell'evasione del Hg dalle acque superficiali della Rada all'atmosfera (Capitolo 14). La costruzione di mappe di distribuzione di HgT, relative ai tre intervalli di profondità della colonna d'acqua (0-10 m, 10-20 m e 20-30 m

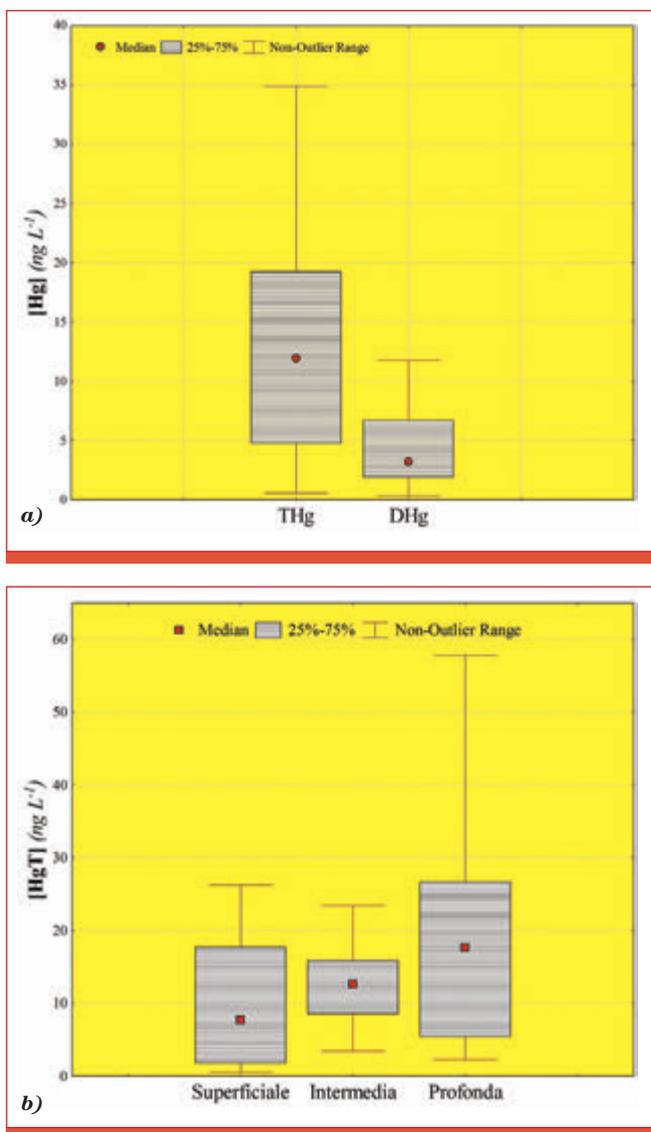


Figura 9.4: a) Box plot dei valori di concentrazione del mercurio totale (HgT) e disciolto (HgD) misurati nelle acque campionate all'interno della Rada di Augusta.
b) Box plot delle concentrazioni di HgT relativi a tre intervalli di profondità: superficiale (20-30 m dal fondo), intermedia (20-10 m dal fondo), profonda (10-0 m dal fondo).

dal fondo) (Fig. 9.5) ha inoltre permesso di evidenziare un trend di crescita dall'area più settentrionale a quella meridionale della Rada.

Tabella 9.2: Concentrazioni di mercurio totale (HgT) e disciolto (HgD) nel Mediterraneo e in siti italiani interessati da contaminazione da Hg.

Aree	HgT ($ng L^{-1}$)	Autori
	HgD ($ng L^{-1}$)	
Golfo di Trieste	0.20-65	<i>Faganelli et al. (2003)</i>
	<0.20-5.0	
Mediterraneo	0.20-0.50	<i>Horvat et al. (2003)</i>
	0.10-1.3	
Laguna di Marano	32.1-159	<i>Covelli et al. (2009)</i>
	4.1-52.4	
Mediterraneo Occidentale	0.2-1.3	<i>Cossa et al. (1997)</i>

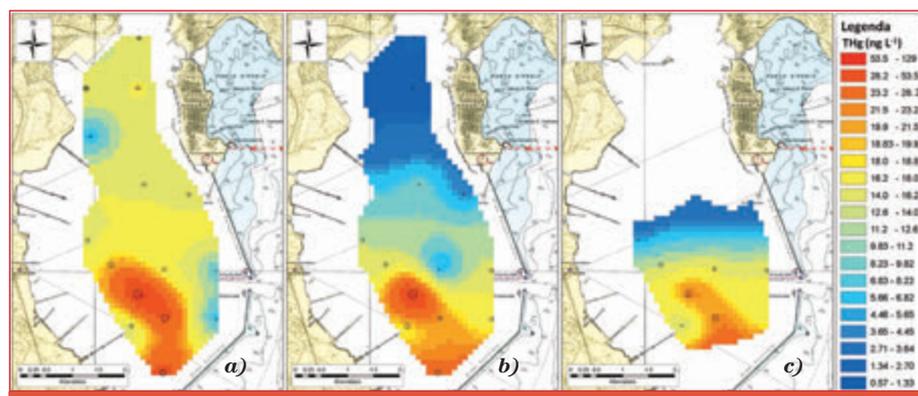


Figura 9.5: Mappe di distribuzione del mercurio totale (HgT) nelle acque di mare della Rada di Augusta a tre intervalli di profondità; a) 0-10 metri dal fondo; b) 10-20 metri dal fondo; c) 20-30 metri dal fondo.

In particolare, picchi di concentrazione di HgT sono stati misurati nelle acque profonde ed intermedie della stazioni S11 (HgT= 127 e 129 $ng L^{-1}$ rispettivamente) e nella S15, alla profondità di 20.6 m (HgT= 57.8 $ng L^{-1}$). Entrambe le stazioni sono site nella parte meridionale della Rada, corrispondente all'area di sversamento dell'impianto

cloro-soda. avvalorando ancora una volta, il ruolo chiave dei sedimenti come sorgente di Hg per la sovrastante colonna d'acqua. Le concentrazioni di Hg misurate nelle stazioni esterne alla Rada (S18-21, Fig. 9.1) mostrano un intervallo di variazione più contenuto, compreso tra 2.62 e 11.9 ng L⁻¹ per il HgT, e tra <1.90 ng L⁻¹ e 5.55 per il HgD (Tab. 9.1). Tali risultati concordano con le concentrazioni di HgT (valore medio= 9.67 ng L⁻¹) misurate da Fantozzi et al. (2013) in stazioni di campionamento antistanti la Rada (a circa 500Km di distanza), e rappresentano significative anomalie rispetto ai valori di background riportati per il Mediterraneo (0.2 e 0.4 ng L⁻¹; Kotnik et al, 2007; Horvat et al, 2003; Rajar et al., 2007; Cossa et al., 1997), evidenziando il ruolo giocato dalla Rada di Augusta come area-sorgente di Hg per il mare aperto.

10. Il mercurio e la fauna ittica

Maria Bonsignore, Daniela Salvagio Mata, Francesca Falco, Anna Traina,
Salvatore Mazzola

IAMC-CNR, UOS di Capo Granitola, Italia

10.1. Introduzione

L'analisi del comparto biotico risulta imprescindibile al fine di definire gli effetti della contaminazione da mercurio nel "sistema Augusta" ed il potenziale rischio legato al consumo di specie ittiche provenienti dall'area. Lo studio della presenza di mercurio nel biota, infatti, oltre ad essere utile a definire l'impatto ambientale arrecato da fenomeni di inquinamento massivo, è indispensabile per valutare il rischio per la salute dell'uomo, quale consumatore "terminale". Il consumo di pesce infatti, rappresenta il principale veicolo di assunzione di mercurio per l'uomo. Differenze statisticamente significative sono infatti state riscontrate tra subpopolazioni con alto e basso consumo di pesce (Holsbeek et al., 1996; Nakagawa, et al., 1997). Per questa ragione, le popolazioni costiere risultano le più esposte alla contaminazione da mercurio, a causa di un frequente ed abbondante consumo di pesce, a cui vengono imputati, soprattutto nella forma chimica metilata (MMHg), potenziali effetti tossici, specialmente per le donne in gravidanza (Renzoni et al., 1998).

Gli alti tassi di mortalità e le statistiche sulle malformazioni neonatali e sulle malattie cancerogene recentemente riportate per la popolazione augustana (Martuzzi et al., 2006; Bianchi et al., 2004, 2006; Fano et al., 2005, 2006; Madeddu et al., 2006) richiedono una dettagliata esplorazione del ruolo giocato dal consumo di pesce proveniente dalla Rada di Augusta per la salute umana dei consumatori.

10.1.1. Tossicità e bioaccumulo

Il metilmercurio è la forma più tossica di mercurio perché maggiormente lipofilo, quindi facilmente assimilabile dal nostro organismo. Essendo inoltre caratterizzato dalla presenza di un elemento altamente calcofilo, il metilmercurio, mostra un'elevata affinità per i gruppi tiolici (-SH) che nell'organismo umano abbondano nell'aminoacido cisteina. Il legame metilmercurio-cisteina forma un complesso molto stabile e strutturalmente simile ad un altro aminoacido essenziale, la metionina. Questa similitudine permette al metilmercurio di ingannare i sistemi di

difesa immunitari umani, attraversare le barriere cellulari e raggiungere la corrente circolatoria principale che sarà veicolo per gli organi bersaglio, il sistema nervoso centrale (SNC) e la placenta dei nascituri. I composti del mercurio, interferendo con il metabolismo tiolico, sono così in grado di causare inibizione o inattivazione delle proteine contenenti ligandi tiolici determinando disturbi mitotici (Das et al. 1982; Elhassani 1983). Nel sistema nervoso centrale il mercurio metilato lega i gruppi -SH delle proteine del citoscheletro causando un'anomala rete neuronale, quindi un deficit nella trasmissione nervosa, in particolar modo nei bambini in fase di crescita (allattamento) e nel feto. Il tristemente famoso episodio di avvelenamento giapponese di Minamata nel 1950, in seguito al consumo di prodotti della pesca contaminati da mercurio ha causato danni neurologici irreversibili ed importanti effetti teratogeni (De Flora et al., 1994) per un numero rilevante di individui.

Il problema della trasmissione di mercurio nei sistemi biotici marini è amplificato dal fenomeno del bioaccumulo (Lindqvist et al., 1991, Watras e Bloom, 1992) che determina un incremento della concentrazione chimica di un composto xenobiotico in un organismo acquatico rispetto alla concentrazione presente in acqua, dovuto alla bioconcentrazione (assorbimento di composti xenobiotici dall'acqua attraverso le superfici respiratorie e/o la pelle) e all'incorporazione attraverso l'alimentazione. Le catene alimentari dei sistemi marini, essendo più aperte rispetto a quelle terrestri, (Isaacs, 1973), sono maggiormente esposte a questi fenomeni. Il trasferimento trofico dipende principalmente dal tasso di ingestione, dall'efficienza di assimilazione dell'elemento ingerito e dalle perdite dell'elemento attraverso le vie di eliminazione. Per questa ragione i livelli di Hg possono variare drasticamente a seconda delle specie considerate.

Essendo il muscolo il tessuto più abbondante nei pesci (circa 97%), la concentrazione degli elementi in traccia nell'intero organismo analizzato è pertanto legata alla quantità dell'inquinante nel muscolo e in minor misura nel fegato e reni, organi in cui gli xenobiotici specificatamente si concentrano. Il muscolo è inoltre la frazione edibile del pesce, e di conseguenza l'organo ideale per la valutazione dei potenziali effetti tossici sull'uomo (Henry et al., 2004). Il regolamento CE 1881/2006 emanato dalla Commissione Europea il 19 dicembre 2006 definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari e prevede per il muscolo di pesce, i prodotti della pesca e loro derivati, un livello massimo di Hg pari a 0,50 mg/Kg e di 1 mg/Kg per alcune specie: rana pescatrice (*Lophius spp.*), pesce lupo (*Anarhichas lupus*), palamita (*Sarda sarda*), anguilla (*Anguilla spp.*), pesce topo (*Coryphaenoides rupestris*), ippoglossio (*Hippoglossus hippoglossus*), marlin (*Makaira spp.*), rombo (*Lepidorhombus spp.*), triglia (*Mullus spp.*), luccio (*Esox lucius*), razze (*Raja spp.*), scorfano del genere *Sebastes*, pesce vela del Pacifico, (*Istiophorus platypterus*), pesce sciabola, pagello (*Pagellus spp.*), squali (tutte le specie), storione (*Acipenser spp.*), pesce spada (*Xiphias gladius*), tonno e tonnetto.

La concentrazione di Hg nel fegato del pesce risulta invece un ottimo indicatore della biodisponibilità dell'elemento nell'ambiente nel breve e medio periodo (Jeziarska and Witeska, 2001). Il livello di Hg nel fegato, infatti, cresce rapidamente durante l'esposizione a causa dell'affinità del Hg con le metalloproteine molto abbondanti in questo organo (Storelli and Marcotrigiano, 2002b).

10.1.2. Pesca ad Augusta

L'approccio preliminare all'indagine sul comparto ittico della Rada di Augusta ha imposto la conoscenza dell'intensità dello sforzo di pesca, delle abitudini alimentari della popolazione augustana nonché della quantità, la tipologia e la provenienza del pesce consumato. Secondo i dati forniti dall'ISPRA ("Base scientifica per la predisposizione dei Piani di gestione locale: pesca artigianale della regione Sicilia" 2006) ad Augusta le imbarcazioni abilitate alla navigazione sono 63, quasi tutte di piccola taglia e dotate di scarsa potenza motore (2623.6 kW), autorizzate principalmente all'uso di attrezzi da posta (51), palangari (45) e circuizione (12), compresa la pesca a circuizione con FAD'S, impiegata per la cattura delle lampughe. Dal rapporto ISPRA emerge inoltre che "l'unità gestionale di Augusta" presenta realtà industriali significative sia in termini di densità che di tipologia produttiva (settore petrolchimico di Priolo) in grado di determinare fonti di inquinanti ed eventi di micro contaminazione che, uniti alla portualità, la nautica e al traffico marittimo, determinano un elevato impatto sull'attività di pesca dell'area. Un impatto medio è invece attribuibile allo sviluppo urbano e turistico, alla pesca illegale e a quella sportiva.

Per quanto riguarda i prodotti della pesca si individuano come specie primarie (specie ad elevato valore commerciale e/o più abbondanti nelle catture) acciughe (*Engraulis encrasicolus*), lampughe (*Coryphaena hippurus*), seppie (*Sepia officinalis*), aragoste (*Palinurus elephas*), naselli (*Merluccius merluccius*) e triglie (*Mullus barbatus e surmuletus*), mentre i sugarelli (*Trachurus* spp.) si collocano tra le specie secondarie, ovvero specie di minore interesse commerciale e/o meno abbondanti e le lampughe (*Coryphaena hippurus*) tra le specie a valenza locale.

Con l'ordinanza N°73/07 emanata dalla Capitaneria di Porto del Compartimento Marittimo di Augusta, viene interdetto l'esercizio alla pesca comunque effettuata in un tratto di mare delimitato da Punta Carcarella, miglia 1,2 al traverso di Punta Carcarella (lat. 37° 13'.3 N, Long. 15° 15'.2 E), miglia 0,5 al traverso del Faro della Penisola Magnisi (lat. 37° 09'.5 N, Long. 15° 14'.8 E) e Faro della Penisola Magnisi. Numerosi episodi di pesca di frodo nell'area sono comunque testimoniati dalla letteratura grigia ed evidenziati da molteplici sequestri di prodotti ittici sprovvisti di tracciabilità ed in cattivo stato di conservazione nel Comune di Augusta.

10.2. Metodologia

10.2.1. Raccolta dei campioni

Dopo la preliminare analisi di mercato, ed in funzione della mappa di distribuzione di Hg nei sedimenti riportata da Sprovieri et al. (2011), è stato disegnato un preciso piano di campionamento, realizzato attraverso due diverse modalità (Fig. 10.1). Il campionamento biologico (Fig. 10.1, punti C1, C2; Fig. 10.2a) è avvenuto nella Rada di Augusta tra la giornata del 20/05/2011 e la

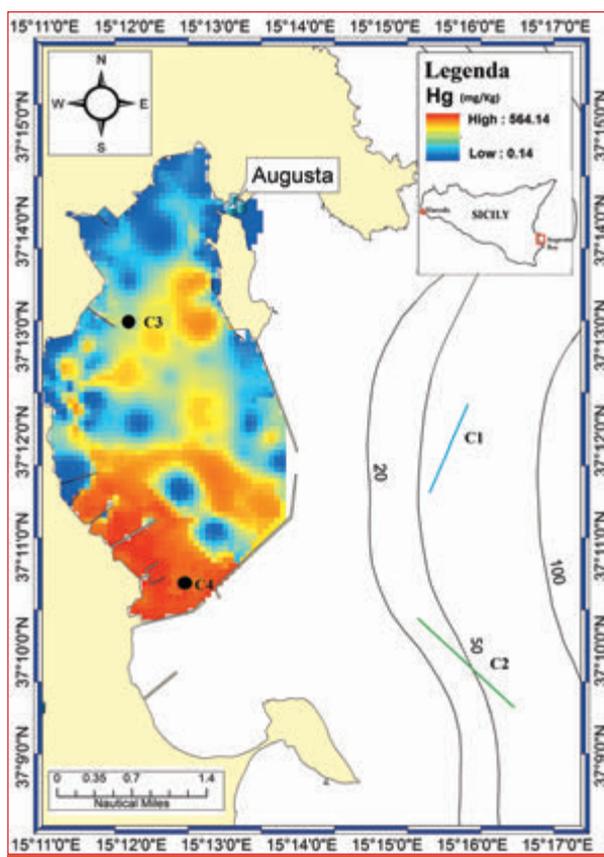


Figura 10.1: Mappa di campionamento biologico; C1, C2: campionamento pelagico condotto a Maggio 2011; C3, C4: campionamento bentonico condotto a Giugno 2012. Le stazioni sono state riportate sulla mappa di distribuzione di mercurio nei sedimenti (Sprovieri et al., 2011).



Figura 10.2: Campionamento biologico a) Rete pelagica impiegata per le pescate sperimentali pelagiche; b) Peschereccio e rete impiegati per il campionamento bentonico.

notte del 21/05/2011 a bordo nella N/O “G. Dallaporta” nell’ambito del survey multidisciplinare EVATIR 2011. Per le due pescate sperimentali è stata adoperata una rete del tipo “Volante Monobarca” con le seguenti caratteristiche: lunghezza complessiva 78 m, lunghezza del sacco 22 m, maglia da 18 mm, apertura verticale ed orizzontale della bocca rispettivamente 11 e 13 m, area della bocca di circa 90 m² (maglia iniziale del corpo 252 (78x2 + 48x2) maglie da 600 mm). Attraverso un sistema di ecoscandaglio sono stati monitorati, in tempo reale, la profondità della colonna d’acqua e l’eventuale presenza di banchi di pesce. Una volta individuato il banco è stata calata la rete pelagica e trainata per diverse miglia. Il pescato catturato è stato quindi pesato e suddiviso in sub-campioni. Gli esemplari del sub-campione sono poi stati suddivisi per specie e pesati singolarmente. Le specie target (*Engraulis encrasicolus*, *Sardina pilchardus*, *Trachurus trachurus* e *Boops boops*) sono state suddivise in classi di taglia al mezzo cm. Il campionamento ha permesso di raccogliere principalmente specie pelagiche.

Un totale di 38 esemplari di acciuga sono invece stati prelevati a Marsala nel

Luglio 2011 a bordo di un peschereccio, ed utilizzati come bianco di confronto. Tutti i campioni sono stati registrati e congelati a -20°C in sacchetti separati.

Nelle giornate del 7-8 Giugno 2012 è stato effettuato un ulteriore campionamento biologico finalizzato al prelievo di specie bentoniche all'interno della Rada di Augusta; il campionamento è stato effettuato a bordo del peschereccio "Caterina" AU/1877 (Fig. 10.1, punti C3, C4; Fig. 10.2b). Sono state effettuate due cale di campionamento rispettivamente nella zona nord e sud del porto attraverso il posizionamento in mare di una rete da posta, rilasciata nelle prime ore della notte e prelevata all'alba. Il campionamento ha permesso di raccogliere campioni di pesce demersale e bentonico dentro la Rada di Augusta. In Tab. 10.1 viene specificato il numero di esemplari per specie e per stazione di campionamento.

Tabella 10.1: Numero di esemplari per specie catturati nei diversi campionamenti biologici effettuati.

Campionamento a mezz'acqua (fuori dalla Rada)				Campionamento bentonico (dentro la Rada)			
Specie	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>Sphyræna 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

10.2.2. Processamento ed analisi

Tutti i campioni biologici sono stati processati presso il laboratorio di ittioplancton dell'IAMC-CNR di Capo Granitola; il pesce è stato dapprima scongelato e processato al fine di ottenere informazioni circa la lunghezza

totale (TL) e standard (SL) (con l'approssimazione di 1 mm) e il peso totale (TW) (con un'approssimazione di 0,1 gr) (Fig. 10.3). Dalle specie target sono stati estratti gli otoliti per la determinazione dell'età degli organismi. La lettura e la determinazione degli incrementi annuali degli otoliti è stata eseguita seguendo la procedura riportata da Uriarte et al. (2007) e La Mesa et al. (2009). Da ogni esemplare sono stati prelevati porzioni di muscoli e fegato attraverso pinzette e forbici in acciaio inox, conservati a -20°C fino al momento dell'analisi di mercurio totale.



Figura 10.3: Processamento del pesce e prelievo dei tessuti.

L'analisi dei campioni biologici è avvenuta mediante spettrofotometro DMA-80 (Direct-Mercury- Analyzer Tricell) in accordo alla procedura USEPA 7473. Circa 0,1 gr di campione umido è stato pesato, direttamente all'interno di navicelle in nickel, con una bilancia analitica a quattro cifre decimali ed introdotto nella fornace del DMA-80 dove è stato prima asciugato e poi decomposto termicamente in corrente d'ossigeno.

Al fine di prevenire la contaminazione da Hg, tutti gli strumenti impiegati sono stati precedentemente lavati con HNO_3 (10%) e sciacquati per tre volte con acqua MilliQ. Un materiale certificato (TORT-2; valore certificate di Hg = $0.27 \pm 0.06 \mu\text{g/g}$) è stato analizzato al fine di testare l'accuratezza analitica (stimata essere $\sim 3\%$) e la precisione ($\sim 4\%$; dev.st.%, $n=3$). Circa il 20% del totale dei campioni è stato duplicato per la stima della riproducibilità, che è risultata essere migliore del 7%.

10.2.3. Calcolo degli indici di tossicità (THQ and EWI)

E' stato scelto ed applicato il metodo del calcolo del "quoziente di rischio" (THQ) (USEPA, 1989) 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 USEPA (1989) e descritto dalla seguente equazione:

$$THQ = \left(\frac{EF \times ED \times FIR \times C}{RFD \times WAB \times TA} \right) \times 10^{-3} \quad (1)$$

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://efpub.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 USEPA (THQa) e l'assunzione giornaliera accettabile determinata dalla WHO (THQb). Considerando che la maggior parte del mercurio contenuto nel muscolo è nella forma di MMHg (Winfrey and Rudd, 1990; Mason and Fitzgerald, 1990, 1991; Gilmour and Henry, 1991; Horvat et al., 1999; Carbonell et al., 2009) e' stato assunto che il HgT misurato fosse nella forma metilata. E' stata inoltre effettuata la stima dell'assunzione settimanale (EWI) calcolata moltiplicando la concentrazione di HgT (C) per l'assunzione settimanale attraverso la dieta ($FIR \times 7$) e riportando tutto al peso corporeo (WAB). I due indici sono stati calcolati per ogni esemplare ed è stata poi calcolata la media

per specie. Inoltre, considerando che la pesca è interdetta all'interno della Rada, i dati relativi ai pesci dentro e fuori sono stati processati separatamente.

10.3. Risultati

10.3.1. Caratterizzazione biologica del pescato

Il pesce catturato mediante campionamento bentonico (all'interno della Rada di Augusta) è costituito da 2 organismi pelagici, 106 demersali e 16 bentonici, mentre gli esemplari catturati a mezz'acqua (esternamente alla Rada) consistono di 103 esemplari pelagici, 3 demersali e un esemplare bentonico (Tab. 10.1). Complessivamente, è stato raccolto un totale di 21 diverse specie, la maggior parte delle quali (*E. encrasicolus*, *Sardina pilchardus*, *Boops boops*, *Mullus barbatus* e *Illex coindetii*) tipiche del Mar Mediterraneo e commercialmente rilevanti per la pesca italiana (Irepa, 2010). È stato inoltre prelevato un esemplare di *Sphyrnaena sphyrnaena*, una specie esotica, tipica dei mari tropicali ed oggi presente anche nel Mediterraneo (Streftaris e Zenetos, 2006).

10.3.2. Contenuti di mercurio nei tessuti di pesce

I contenuti di Hg misurati nei pesci pelagici, demersali e bentonici catturati all'interno e all'esterno della Rada di Augusta sono graficamente riportati nelle Fig. 10.4a,b. La Tab. 10.2 riporta invece le concentrazioni medie di mercurio calcolate per ogni specie, confrontate coi i valori di letteratura e con i contenuti di Hg misurati nelle acciughe campionate a Marsala.

Le concentrazioni di mercurio misurate coprono un ampio range di concentrazione, a seconda delle specie analizzate. I valori misurati vanno da 0.021 a 2.709 $\mu\text{g/g}$ nel muscolo (Fig. 10.4a), e da 0.029 a 9.720 $\mu\text{g/g}$ nel fegato (Fig. 10.4b). In generale i contenuti di HgT nel fegato risultano da 15 a 6 volte maggiori rispetto a quelli dei muscoli. I valori più alti sono stati misurati nelle specie catturate all'interno della Rada: due esemplari pelagici, un esemplare di *Diplodus vulgaris* (Hg nel fegato = 4.979 $\mu\text{g/g}$) (estremi in Fig. 10.4b), un esemplare di *Serranus scriba* (HgT nel muscolo = 2.709 $\mu\text{g/g}$) (punti estremi in 10.4a), un grande esemplare pelagico di barracuda (*S. sphyrnaena*) (HgT = 9.720 nel fegato e 2.269 $\mu\text{g/g}$ nel muscolo) (Tab. 10.2) e una murena (*Murena helena*) (HgT muscolo = 2.638 $\mu\text{g/g}$) (Tab. 2). Gli esemplari e i valori riportati rappresentano outliers rispetto alla distribuzione dell'intero dataset (Fig. 10.4a,b). Escludendo gli outliers, la distribuzione mostra i più alti valori negli esemplari catturati all'interno della Rada, in particolare nelle specie bentoniche *Scorpanea scrofa* e *Scorpanea notata* in cui le medie di Hg raggiungono rispettivamente i valori massimi di 1.638 e 2.339 $\mu\text{g/g}$ nel fegato, e di

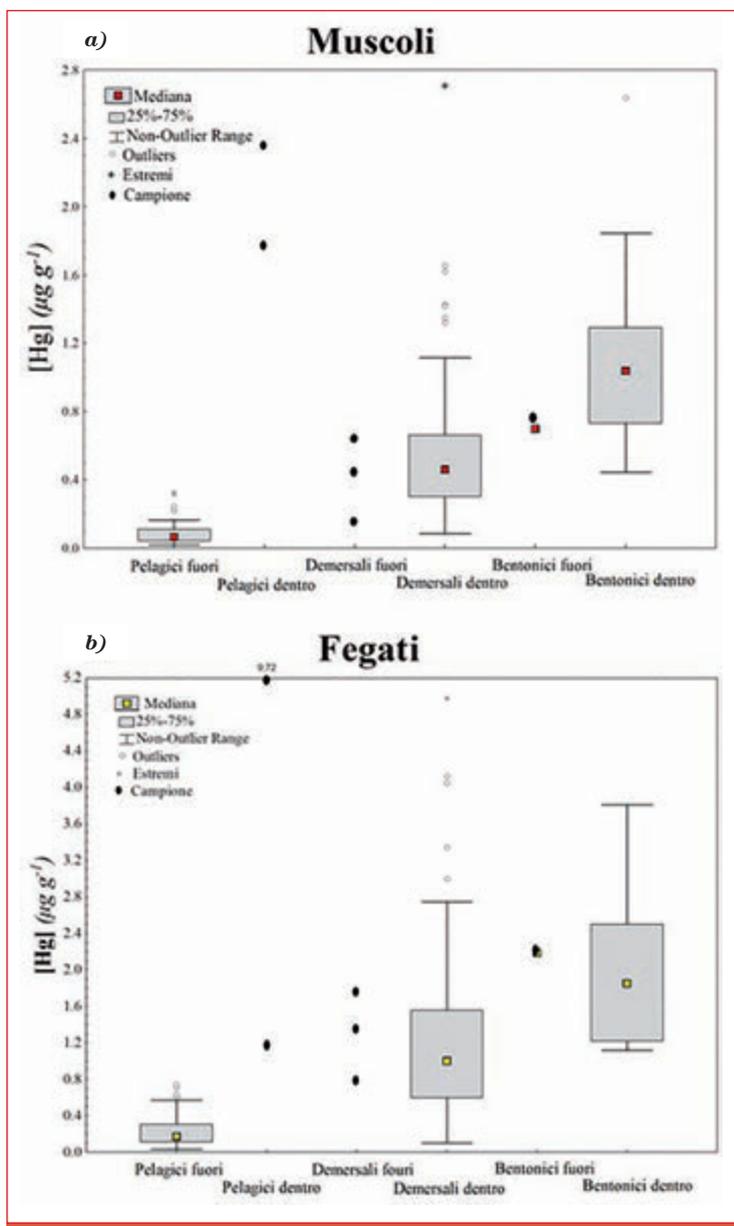


Figura 10.4: Box-plot relativi alle concentrazioni di Hg nel muscolo (a) e nel fegato (b) dei pesci pelagici, demersali e bentonici prelevati.

1082 e 1341 $\mu\text{g/g}$ nel muscolo (Tab. 10.2). I valori più bassi sono invece stati misurati nelle specie pelagiche catturate fuori dalla Rada, con range di 0.021–0.167 $\mu\text{g/g}$ nel muscolo e di 0.029–0.571 $\mu\text{g/g}$ nel fegato (Fig. 10.4a,b, Tab. 10.2).

Infine, i dati relativi alle specie demersali catturate all'interno della Rada mostrano i range di concentrazione più ampi (0.084–1.116 $\mu\text{g/g}$ per il muscolo e 0.109–2.747 $\mu\text{g/g}$ per il fegato) ed il maggiore numero di outliers e valori estremi (Fig. 10.4a,b). In particolare, i valori più elevati tra le specie profonde sono stati misurati nella specie *S. scriba* (2.165 $\mu\text{g/g}$ nel fegato e 2.581 $\mu\text{g/g}$ nel muscolo) (Tab. 10.2).

Tabella 10.2: Concentrazioni medie di Hg nel muscolo e nel fegato delle specie analizzate a confronto con i dati riportati per altre aree. *(siti contaminati da Hg)

Specie	N°	Range di lunghezza totale (mm)	Hg T Muscolo ($\mu\text{g g}^{-1}$)	D. S.	Riferimento	Sito	Hg T Fegato ($\mu\text{g g}^{-1}$)	D. S.
<i>Engraulis encrasicolus</i>	40	109-138	0.052	0.019	Bonsignore et al., 2013	Augusta	0.204	0.147
	11	120-139	0.057	0.014	Bonsignore et al., 2013	Marsala	0.119	0.038
			0.040		Bilandić et al., 2011	Mar Adriatico		
	9	121-147	0.070	0.090	Gibičar et al., 2009	Mar Adriatico *		
			0.030	0.030	Copat et al., 2012	Sicilia (Catania)		
			0.060	0.030	Copat et al., 2012	Siracusa (Sicilia)		
	18		0.060		Pastor et al., 1994	Mar Mediterraneo (Spagna)*		
			0.070		Martorell et al., 2011	Mar Mediterraneo (Spagna)		
	4		0.055	0.003	Tuzen, 2009	Mar Nera (Turchia)*		
	28	115-150	0.082	0.035	Bonsignore et al., 2013	Augusta	0.196	0.157
<i>Sardina pilchardus</i>	10	168-178	0.090	0.040	Gibičar et al., 2009	Mar Adriatico *		
			0.080	0.030	Copat et al., 2012	Catania (Sicilia)		
			0.180		Buzina et al., 1995	Mar Adriatico *		
			0.198		Buzina et al., 1995	Mar Adriatico (Kastela)*		
	14		0.052		Wolfgang, 1983	Mar Adriatico *		
	35	190-260	0.066		Wolfgang, 1983	Baia di Biscaglia		
	5	157-165	0.050		Wolfgang, 1983	Mar Mediterraneo		
	41		0.170		Wolfgang, 1983	Mar Ligure		
	28	120-150	0.030		Wolfgang, 1983	Nord Africa (Ceuta)*		
	20	160-210	0.040		Wolfgang, 1983	Manica occidentale		
	38		0.105		Pastor et al., 1994	Mar Mediterraneo (Spagna)*		
			0.019		Martorell et al., 2011	Mar Mediterraneo (Spagna)		
	7	188-200	0.033	0.016	Harakeh et al., 1985	Libano		

Specie	N°	Range di lunghezza totale (mm)	HgT Muscolo ($\mu\text{g g}^{-1}$)	D. S.	Riferimento	Sito	HgT Fegato ($\mu\text{g g}^{-1}$)	D. S.
<i>Boops boops</i>	20	95-150	0.120	0.049	Bonsignore et al., 2013	Augusta	0.236	0.191
	11	158-198	0.196	0.204	Hornung et al., 1980	Israele*		
	1		0.075		Pastor et al., 1994	Mar Mediterraneo (Spagna)*		
	2	130-160	0.190		Stoeppler- Niirnberg, 1979	Mar Mediterraneo (Dubrovnik)		
			0.267		Buzina et al., 1995	Mar adriatico		
			0.312		Buzina et al., 1995	Mar Adriatico (Kastela)*		
<i>Trachurus trachurus</i>	16	139-171	0.036	0.025	Harakeh et al., 1985	Libano		
	6	56-222	0.131	0.147	Bonsignore et al., 2013	Augusta	0.344	0.176
	2	260-285	0.170		Stoeppler- Niirnberg, 1979	Mare del Nord (German Bight)		
		170	0.170		Mikac et al., 1984	Mar Adriatico (Kastela)*		
	37	130-236	0.122	0.101	Hornung et al., 1980	Israele *		
	16	159-203	0.045	0.019	Harakeh et al., 1985	Libano		
<i>Diplodus annularis</i>			0.053		Mantorell et al., 2011	Mar Mediterraneo (Spagna)		
	4		0.078	0.005	Tuzen, 2009	Mar nero (Turchia)*		
	5		0.053	0.012	Keskin et al., 2007	Mar di Marmara (Turchia)*		
	74	109-179	0.557	0.303	Bonsignore et al., 2013	Augusta	1.195	0.827
			0.653		Buzina et al., 1995	Mar Adriatico *		
<i>Diplodus vulgaris</i>			0.628		Buzina et al., 1995	Mar Adriatico (Kastela)*		
	3	102-179	0.643	0.614	Bonsignore et al., 2013	Augusta	2.035	2.554
<i>Sphyræna sphyraena</i>	5		0.378	0.017	Keskin et al., 2007	Mar di Marmara (Turchia)*		
	1	1190	2.269		Bonsignore et al., 2013	Augusta	9.727	
<i>Caranx rhonchus</i>	14	219-295	0.167	0.068	Hornung et al., 1980	Israele *		
	1	264	1.701		Bonsignore et al., 2013	Augusta		
<i>Pagellus acarne</i>	12	149-161	0.254	0.028	Bonsignore et al., 2013	Augusta	0.618	0.178
	3	135-141	0.112		Hornung et al., 1980	Israele *		
	15	164-182	0.032	0.014	Harakeh et al., 1985	Libano		

Specie	N°	Range di lunghezza totale (mm)	HgT Muscolo ($\mu\text{g g}^{-1}$)	D. S.	Riferimento	Sito	HgT Fegato ($\mu\text{g g}^{-1}$)	D. S.
<i>Pagellus bogaraveo</i>	2	178-179	0.266	0.227	Bonsignore et al., 2013	Augusta	1.230	0.700
	8	154-205	0.407	0.100	Bonsignore et al., 2013	Augusta	2.322	0.445
<i>Pagellus erythrinus</i>	5	110	0.341	0.025	Papetti-Rossi, 2009	Mar Tirreno (Lazio)		
	57	115-187	0.180	0.094	Hornung et al., 1980	Israele *		
	9	89-173	0.240	0.190	Gibičar et al., 2009	Mar Adriatico *		
	28	140-152	0.042	0.023	Harakeh et al., 1985	Libano		
	5		0.168		Pastor et al., 1994	Mar Mediterraneo (Spagna)*		
	5		0.290	0.044	Keskin et al., 2007	Mar di Marmara (Turchia)*		
<i>Serranus scriba</i>	2	122-140	2.165	0.768	Bonsignore et al., 2013	Augusta	2.581	0.592
	3		1.030	0.459	Gibičar et al., 2009	Mar Tirreno (Toscana) *		
	4	155-202	0.815	0.777	Bonsignore et al., 2013	Augusta	1.518	0.582
		102-230	0.116	0.056	Hornung et al., 1980	Israele *		
			0.400	0.400	Storelli et al., 2004	Ionian sea		
			0.490	0.500	Storelli et al., 2004	Mar Adriatico *		
<i>Mullus barbatus</i>	13	117-180	0.700	0.730	Gibičar et al., 2009	Mar Adriatico *		
			0.370		Buzina et al., 1995	Mar Adriatico		
			0.318		Buzina et al., 1995	Mar Adriatico (Kastela Bay)*		
	59		0.139		Pastor et al., 1994	Mar Mediterraneo (Spagna)		
			0.010		Martorell et al., 2011	Mar Mediterraneo (Spagna)		
	30	128-166	0.054	0.025	Harakeh et al., 1985	Libano		
		130-200	0.233		Stoeppler- Nirnberg, 1979	Mar Mediterraneo (Sardegna)		
	4		0.036	0.002	Tuzen, 2009	Mar Nero (Turchia)*		
	5		0.434	0.012	Keskin et al., 2007	Mar di Marmara (Turchia)*		

Specie	N°	Range di lunghezza totale (mm)	HgT Muscolo ($\mu\text{g g}^{-1}$)	D. S.	Riferimento	Sito	HgT Fegato ($\mu\text{g g}^{-1}$)	D. S.
<i>Mullus surmilleatus</i>	2	200-209	0.662	0.089	Bonsignore et al., 2013	Augusta	1.112	
	9	120-160	0.086		Hornung et al., 1980	Israele *		
	59		0.139		Pastor et al., 1994	Mar Mediterraneo (Spagna)*		
	2	185-203	0.250		Stoeppler- Nürnberg, 1979	Mare Del Nord (German Bight)		
	37		0.060		Bilandžić et al., 2011	Mar Adriatico (Croatian coast)*		
<i>Scorpaena scrofa</i>	4	93-112	1.082	0.285	Bonsignore et al., 2013	Augusta	1.637	0.380
			0.222		Buzina et al., 1995	Mar Adriatico		
<i>Scorpaena notata</i>			0.390		Buzina et al., 1995	Mar. Adriatico (Kastela Bay)*		
	5	114-133	1.340	0.380	Bonsignore et al., 2013	Augusta	2.339	0.529
<i>Illex coindetii</i>	5		0.490	0.430	Gibičar et al., 2009	Mar Tirreno (Toscana) *		
	6	33-92	0.078	0.039	Bonsignore et al., 2013	Augusta		
<i>Loligo forbesi</i>	13	52-224	0.100	0.100	Gibičar et al., 2009	Mar Adriatico *		
	3	45-170	0.147	0.024	Bonsignore et al., 2013	Augusta	0.311	0.011
<i>Sepia officinalis</i>	8	108-148	0.766	0.288	Bonsignore et al., 2013	Augusta		
<i>Octopus vulgaris</i>	1	123	0.443		Bonsignore et al., 2013	Augusta		
<i>Murena helena</i>	1	800.5	2.638		Bonsignore et al., 2013	Augusta	3.817	

10.4. Discussioni

10.4.1. Effetti di bioaccumulo

L'accumulo del mercurio nei pesci marini è un fenomeno la cui intensità è funzione di alcuni importanti parametri biocinetici (il tasso di assimilazione delle prede ingerite, la costante di assunzione dalla fase acquosa e la velocità di detossificazione, Wang, 2012; Wang et al., 1997, 1998; Wang and Fisher, 1999; Dang and Wang, 2011 e delle condizioni ambientali al contorno (concentrazione e speciazione del Hg, Wang and Wong, 2003). Altri processi, come le influenze fisiologiche e geochemiche sulla capacità di bioaccumulo non sono ancora comprese pienamente (Baines et al., 2002; Xu and Wang, 2002; Wang and Wong, 2003; Dang and Wang, 2012). Numerosi studi hanno dimostrato che le concentrazioni di Hg nei muscoli degli organismi marini cresce proporzionalmente con la taglia e l'età (Lange et al., 1994; Burger et al., 2001; Green and Knutzen, 2003; Simonin et al., 2008) e che i tassi di detossificazione appaiono negativamente correlati alla taglia degli esemplari (Trudel and Rasmussen, 1997). Tuttavia mancano ancora dettagliate indagini eseguite su diversi gruppi di specie e su una vasta gamma di concentrazioni di Hg e qualora disponibili, i dati ottenuti portano a conclusioni controverse (Stafford and Haines, 2001), specialmente a basse concentrazioni di Hg (<0.2 ppm) (Park and Curtis, 1997; Burger and Gochfeld, 2011).

Nel mar Mediterraneo, relazioni significative tra la taglia degli esemplari e i livelli di Hg sono state dimostrate per specie di grosse dimensioni, come pesci spada (*Xiphias gladius*) e tonni (*Thunnus thynnus*) (Storelli and Marcotrigiano, 2001). Relazioni simili (lunghezza-Hg, peso-Hg) sono state riportate anche per specie pelagiche del Mar Adriatico (Storelli, 2008), per le sardine prelevate nell'area della Tunisia (Joiris et al., 1999), per 11 delle 14 specie di pesci marini del Mare di Bering (Burger et al., 2007) e per le specie di *M. barbatus* ed *E. encrasicolus* prelevate a nord del Mar Tirreno (Leonzio et al., 1981). La relazione lunghezza-Hg risulta valida anche per numerosi pesci d'acqua dolce dei Grandi laghi canadesi e dell'Ontario (Canada) (Gewurtz et al., 2011).

Nel presente studio, l'elevato numero di esemplari di pesci disponibili, associato ad un ampio range di taglia e concentrazioni di Hg, offre un'opportunità unica di esplorare in profondità i processi di bioaccumulo in atto nella Rada di Augusta. Assumendo la lunghezza dei pesci come un parametro realistico per la stima dell'età (Boeing, 2000; Waldron and Kerstan, 2001; Scudder et al., 2009; Panfilì et al., 2010; Basilone et al., 2011; Bacha et al., 2012), è stato impiegato questo parametro per la valutazione della biomagnificazione del contaminante nel tempo. Correlazioni statisticamente significative sono state trovate tra i valori medi di Hg nei muscoli e le lunghezze (divise per classi di taglia al cm) in cinque specie: *S. pilchardus* ($r^2 = 0.75$), *E. encrasicolus* ($r^2 = 0.92$), *Trachurus trachurus* ($r^2 = 0.96$),

P. erythrinus ($r^2 = 0.64$) e *Diplodus annularis* ($r^2 = 0.98$) (Fig. 10.5), con tassi di accumulo corrispondenti rispettivamente a 0.011, 0.012, 0.022, 0.036 e 0.136 $\mu\text{g g}^{-1} \text{cm}^{-1}$, in accordo con i dati riportati da Hornung et al. (1980) per le specie *P. erythrinus* e *T. trachurus*. Quest'evidenza supporta in maniera robusta la relazione lineare esistente tra il contenuto di Hg e la lunghezza delle 5 specie indagate, mentre il tasso di accumulo si rivela essere specie-specifico; in particolare il tasso di accumulo risulta minore nelle specie pelagiche (*S. pilchardus*, *E. encrasicolus*, *Trachurus trachurus*) e maggiore nelle specie demersali *Diplodus annularis* e *P. erythrinus*. Un evidente trend crescente è stato inoltre verificato plottando il contenuto medio di Hg nelle due specie più abbondanti *E. encrasicolus* e *S. pilchardus*, e l'età stimata attraverso la lettura degli otoliti, con differenze significative ($p < 0.005$; test ANOVA) tra classi di età (Fig. 10.6). Il ristretto range di classi di età disponibile richiederebbe comunque il campionamento di un numero ancora più elevato e dimensionalmente eterogeneo di esemplari.

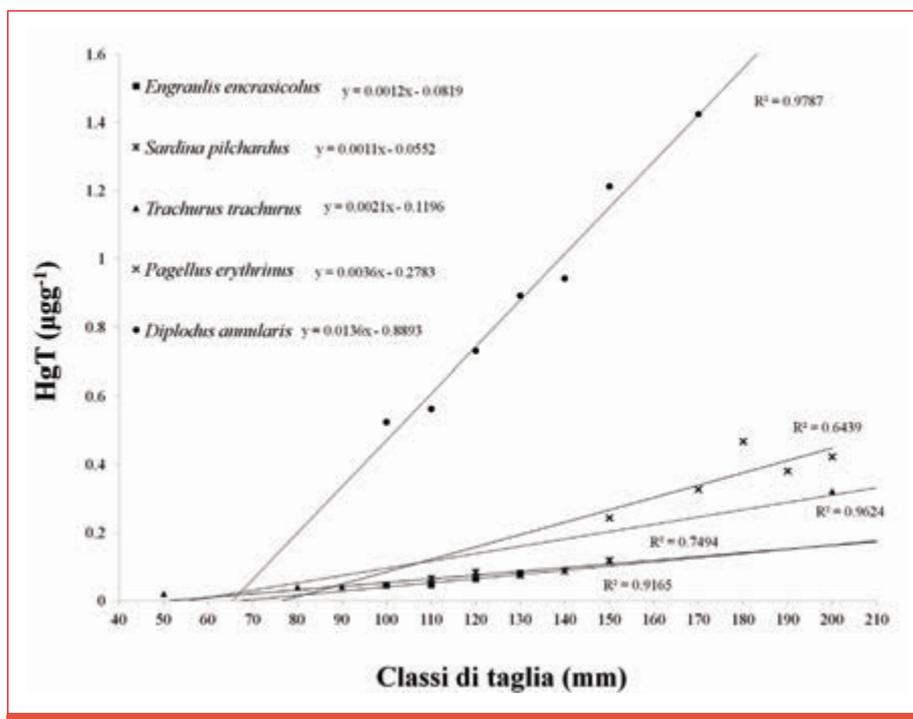


Figura 10.5: Relazione tra concentrazione di Hg (media per classe di taglia) e lunghezza totale.

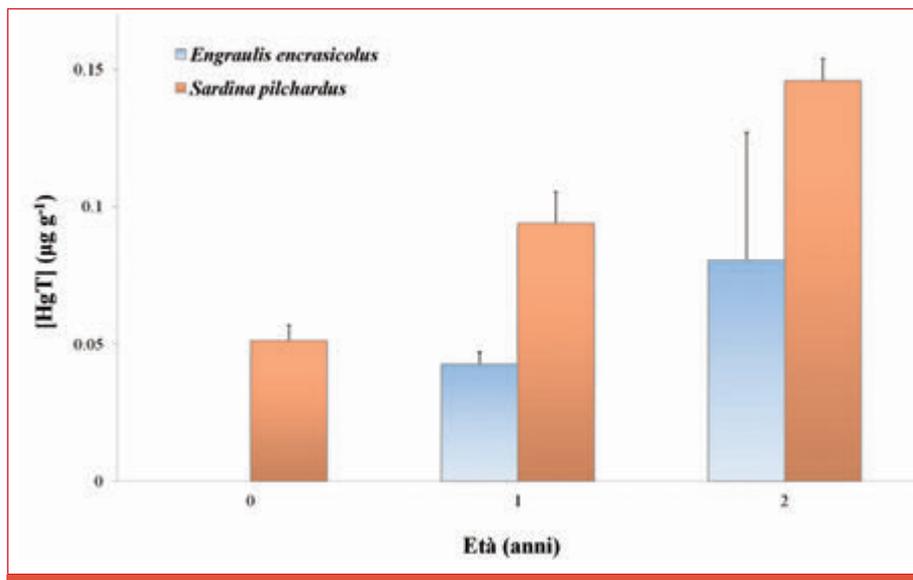


Figura 10.6: Relazione tra il contenuto di Hg (valore medio) ed età di acciughe (*E. encrasicolus*) e sardine (*S. pilchardus*). Le linee nere rappresentano gli intervalli di confidenza ($0.05 \sigma * n^\circ$ di osservazioni).

10.4.2. La contaminazione da mercurio nei pesci della Rada di Augusta

Come anticipato, il muscolo rappresenta il tessuto impiegato nel monitoraggio dei livelli di contaminanti inorganici nei pesci ed, essendo l'organo edibile, può essere utilizzato per l'analisi tossicologica (Henry et al., 2004); d'altra parte, il fegato rappresenta un importante organo target per indagini mirate all'esposizione nel breve periodo.

Le concentrazioni di Hg misurate nel fegato delle specie analizzate sono più di un ordine di grandezza superiore rispetto a quelle misurate nel muscolo. I contenuti di Hg in entrambi i tessuti mostrano un chiaro trend crescente rispetto alla batimetria occupata dalle specie, con i valori più elevati riscontrati nelle specie bentoniche, quelli intermedi nelle specie demersali ed i valori più bassi nelle specie pelagiche (Fig. 10.4). La distribuzione di Hg nei pesci mette in luce anche un chiaro gradiente nord-sud, come evidenziato dalla concentrazione di Hg negli esemplari di *Pagellus spp.* e *D. annularis*, più elevata negli organismi catturati a sud della Rada di Augusta (Fig. 10.7), dove i sedimenti risultano maggiormente contaminati in Hg (Fig. 10.1). L'analogia tra la distribuzione di Hg nei muscoli dei pesci analizzati e quella dei sedimenti, suggerisce il ruolo chiave

giocato dai sedimenti della Rada di Augusta come sorgente primaria di Hg per il circostante ambiente marino, con un diretto “coinvolgimento” della catena trofica marina.

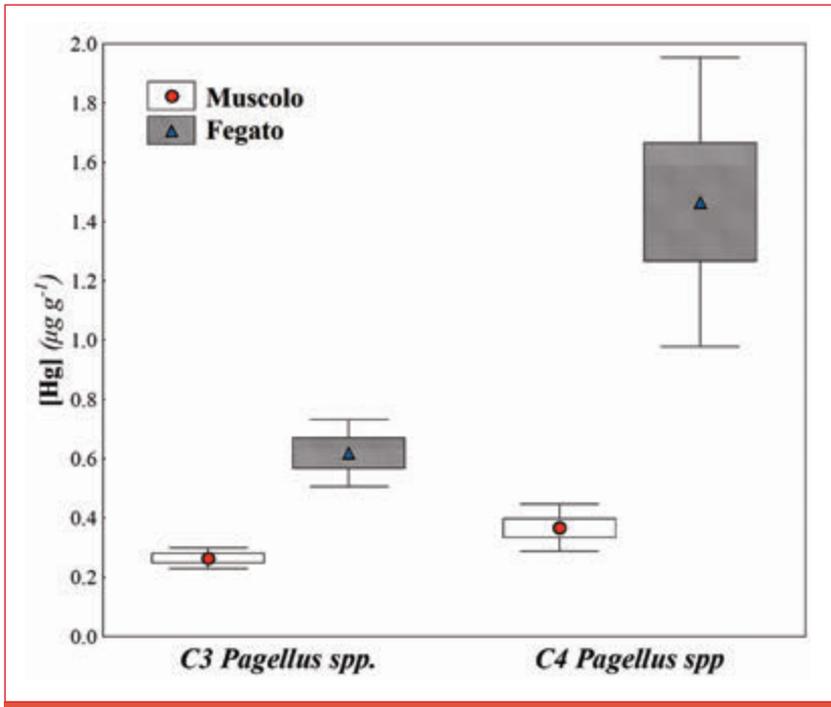


Figura 10.7: Differenze nel contenuto di Hg nel muscolo e nel fegato di esemplari di *Pagellus spp.* e *Diplodus annularis* prelevati a nord (C3) e sud (C4) della Rada di Augusta.

I pesci bentonici della Rada di Augusta risultano essere da 2 a 7 volte più contaminati rispetto a quelli riportati per altre aree del Mediterraneo interessate da sversamenti di reflui di altri impianti cloro-soda o dallo smaltimento di impianti di depurazione, come nel caso della Toscana e di Israele (Hornung et al., 1980; Gibiar et al., 2009) (Tab. 10.2), sottolineando un effetto combinato degli alti livelli di contaminazione da Hg con specifici pathway biogeochimici che rendono il Hg particolarmente biodisponibile. Sprovieri et al. (2011) e Fantozzi et al. (2013) hanno ipotizzato un potenziale effetto di export di Hg dalla Rada di Augusta al

bacino Mediterraneo orientale, per effetto del trasporto delle correnti marine della costa ionica, sebbene gli effetti di contaminazione nella parte esterna della Rada potrebbero essere imputabili al trasferimento di sedimenti portuali dragati e trasferiti nella parte esterna della Rada stessa (Di Leonardo et al., 2008; Tranchida et al., 2010). In tal senso il pesce può rappresentare un potente veicolo di trasferimento del Hg dall'interno all'esterno della Rada, in particolar modo per ciò che concerne le specie pelagiche, in grado di compiere importanti migrazioni verticali ed orizzontali (Riisgard and Hansen, 1990; Futter, 1994; Jarman et al., 1996; Atwell et al., 1998) e con potenziali importanti conseguenze per l'intera catena trofica marina. Le specie pelagiche inoltre preferiscono vivere in acque più calde (costiere) durante i primi stadi di vita e durante il periodo riproduttivo (Basilone et al., 2011), ma si muovono verso acque più profonde una volta raggiunto il periodo di maturità (Wirszubski, 1953; Schneider, 1990; Whitehead, 1990), rappresentando così un potenziale vettore di contaminazione per la catena trofica marina profonda.

Quest'ipotesi è supportata dalle concentrazioni misurate nelle specie pelagiche catturate fuori dalla Rada, inferiori rispetto al limite imposto dalla normativa CE 1881/2006, ma comparabili con quelle di altri siti interessati da fenomeni di contaminazione da Hg come il Mar Adriatico (Wolfgang, 1983; Storelli and Marcotrigiano, 2001; Storelli et al., 2002, 2005, 2007, 2010; Gibiar et al., 2009), Turchia (Tuzen, 2009), le aree costiere spagnole (Pastor et al., 1994) e Israele (Hornung et al., 1980) (Tab. 10.2). Inoltre le concentrazioni di Hg misurate nel fegato delle acciughe (*E. encrasicolus*) sono circa due volte superiori ($p = 0.044$) rispetto a quelle misurate in organismi prelevati nel sito non contaminato di Marsala (Tab. 10.2) suggerendo un diretto effetto a breve termine dell'inquinamento della Rada su queste specie.

10.4.3. Analisi del rischio

I dati recentemente riportati da ICRAM (2008), ENVIRON International Team (2008) e Ausili et al. (2008) hanno dimostrato trasferimenti di Hg dal sistema abiotico (acqua di mare e sedimenti) al pesce (grandi predatori e filtratori) documentando significativi rischi per la salute umana legati al consumo di pesce catturato nell'area. Effetti tossicologici sono inoltre stati valutati su mitili e triglie attraverso l'analisi dei micronuclei (MN) che hanno documentato danni al DNA (Ausili et al., 2008 and ICRAM, 2008). Inoltre, Tomasello et al. (2012) hanno riportato danni genotossici ed ossidativi nella specie *Coris julis* della Rada di Augusta.

La domanda chiave a cui si è cercato di dare risposta in questo studio è se esista un reale rischio legato al consumo di pesce prelevato nella Rada di Augusta. Malgrado il fatto che gli indici di tossicità impiegati (THQ e EWI) non forniscano

una stima quantitativa ed effettiva dei danni sulla salute umana causati dal consumo di un determinato alimento, essi offrono l'opportunità di esplorare in maniera preliminare il possibile livello di rischio risultante dall'esposizione alimentare all'inquinante. È stato infatti ampiamente dimostrato (Parizek and Ostadalova, 1967; Satoh et al., 1985; Ralston, 2009; Lemire et al., 2010) che l'azione di alcuni elementi chimici, primo fra tutti il selenio (Se), può ridurre notevolmente l'effetto tossico del Hg e che sono state ritrovate relazioni positive tra il Hg e il Se in differenti specie di pesci marini (Burger and Gochfeld, 2011; Dang and Wang, 2011; Calatayud et al., 2012). Considerando che Ralston et al. (2008) hanno dimostrato che un rapporto molare Se:Hg inferiore ad 1 protegge da effetti tossici del Hg, conoscere il contenuto di Se permetterebbe di effettuare una migliore valutazione del rischio associato all'assunzione di Hg. Il rapporto molare tra i due elementi (Hg e Se) risulta comunque fortemente influenzato dalla specie così come da molteplici processi tossicocinetici (Watanabe, 2002; Burger and Gochfeld, 2012) che rendono difficile l'applicazione del metodo per la valutazione del rischio. Per questa ragione in questo contesto vengono impiegati i due indici scelti per una determinazione approssimativa del rischio legato al consumo di pesce, come largamente riportato in altri studi di letteratura (Storelli et al., 2005, 2010; Storelli, 2008; Martorell et al., 2011; Domingo et al., 2012).

Secondo quanto indicato da USEPA (1989), per potere escludere possibili effetti cancerogeni, il valore di THQ deve risultare inferiore all'unità. Per tutte le specie catturate dentro la Rada di Augusta 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 per quanto riguarda gli esemplari di pesci demersali e bentonici (*P. bogaraveo*, *P. erythrinus*, *M. barbatus*) catturati nell'area antistante la Rada (Tab. 10.3). L'agenzia Internazionale indica una dose settimanale provvisoria tollerabile ("provisional tolerable weekly intake", PTWI), ovvero un valore di sicurezza per la popolazione umana, compresa tra 0.7 µg/kg peso corporeo (b.w.) (USEPA, 2004) e 1.6 µg/ kg b.w. (FAO/WHO, 2006). L'indice EWI eccede il PTWI (USEPA, 2004; FAO/WHO) nella maggior parte delle specie analizzate dentro la Rada e nelle specie demersali e bentoniche catturate all'esterno. 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 catturate nell'area antistante e più prossima alla Rada, specialmente per quanto riguarda pesci bentonici e demersali, confermando che la contaminazione da Hg della Rada di Augusta richiede appropriate e tempestive azioni di tutela alimentare delle popolazioni residenti in aree limtrofe alla Rada di Augusta

Tabella 10.3: Valori di THQ e EWI per ogni specie catturata (dentro e fuori la Rada di Augusta).

DENTRO				FUORI			
Species	THQ ^a	THQ ^b	EWI	Species	THQ ^a	THQ ^b	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 µg Hg kg peso corporeo⁻¹ d⁻¹)

b: acceptable daily intake determined by WHO (0.23 µg Hg kg peso corporeo⁻¹ d⁻¹).

1.1. Flussi di mercurio dai sedimenti alla colonna d'acqua

Daniela Salvagio Manta, Maria Bonsignore, Elvira Oliveri, Vincenzo Di Stefano

IAMC-CNR, UOS di Capo Granitola, Italia

1.1.1. Introduzione

In ambienti marino-costieri contaminati da reflui industriali i sedimenti operano spesso da *sink* naturale per i metalli pesanti, limitandone la mobilità e la biodisponibilità. Tuttavia, a causa di variazioni delle condizioni chimico-fisiche all'interfaccia sedimento-acqua o di fenomeni di rimescolamento, sospensione e risedimentazione, dovuti a correnti di fondo, traffico navale o dragaggi, i sedimenti possono diventare un'importante sorgente secondaria di inquinanti per gli ecosistemi acquatici, anche dopo l'interruzione degli sversamenti (Bothner et al., 1980; Covelli et al., 1999). In particolare, il Hg nei sedimenti è legato principalmente ai composti dello zolfo e alla sostanza organica (HgHS_2 , HgSH^+ , HgS^0 , $\text{Hg}(\text{Sx})_2^{2-}$) (Benoit et al., 1999, Jay et al., 2000), ma specifici processi biogeochimici possono portare alla sua mobilizzazione e conseguente diffusione nella colonna d'acqua (Amyot et al., 1997, 2005; Benoit et al., 1999; Rolfhus and Fitzgerald, 2004; Fitzgerald et al., 2007). Le comunità microbiche giocano un ruolo chiave in questi processi, mediando le reazioni chimiche di ossido-riduzione e di metilazione (Benoit et al., 1999; Horvat et al., 2003; Fitzgerald et al., 2007) che trasformano il Hg in specie chimiche più mobili e biodisponibili (Lamborg et al., 2002; Mason et al., 1994). In particolare, i batteri solfato-riduttori (SRB), in condizioni anaerobiche, convertono il Hg in MMHg, una specie chimica altamente tossica, capace di accumularsi negli organismi e di biomagnificare lungo la catena trofica (Benoit et al., 1999; Fitzgerald et al., 2007).

Nella Rada di Augusta, i profili di distribuzione delle concentrazioni di Hg lungo la colonna d'acqua evidenziano arricchimenti negli strati prossimi ai sedimenti (Capitolo 9). Tali risultati concordano con quelli riportati da ENVIRON International Team (2008) secondo cui le concentrazioni più alte di Hg ($\sim 0.37 \text{ nmol L}^{-1}$) sono presenti nelle acque più profonde della Rada avvalorando così l'ipotesi dell'esistenza di fenomeni di rilascio di Hg dai sedimenti inquinati. Una stima di tali flussi, pari a $\sim 1719 \text{ ng m}^{-2} \text{ giorno}^{-1}$ (0.073 kmol per l'intera area), è stata riportata da Sprovieri et al. (2011), sulla base di calcoli indiretti. Nel presente studio è stato possibile eseguire delle misurazioni *in situ*, utilizzando una "camera bentica",

capace di isolare una precisa superficie del fondale marino e una porzione di volume della sovrastante colonna d'acqua, per un determinato intervallo di tempo (Fig. 11.1). I valori acquisiti sono stati opportunamente elaborati ed infine, utilizzati per stimare il bilancio geochimico del Hg nella Rada di Augusta, sulla base del quale è stato possibile verificare il ruolo giocato dall'area-studio nell'*export* dell'inquinante verso il mare aperto.

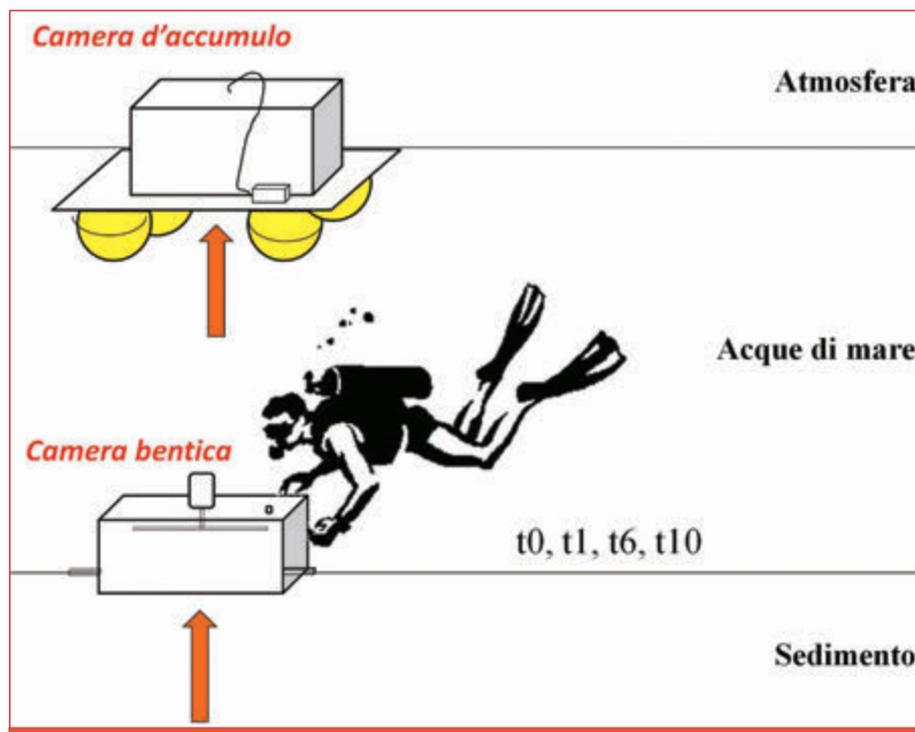


Figura 11.1: Schema concettuale adottato nell'indagine dei flussi alle interfacce "atmosfera-acqua" e "acqua-sedimenti".

11.2. Camera bentica

La camera bentica utilizzata è stata progettata e realizzata presso i laboratori dell'IAMC-CNR di Capo Granitola, sulla base del modello proposto da Covelli et al. (2008), a cui sono state apportate opportune modifiche per l'applicazione ad elevata profondità.

Essa consiste in una scatola in plexiglass trasparente (dimensioni: 50x50x30 cm), aperta sul fondo, dotata di due alette laterali che permettono di fissarla al substrato, penetrando per 7 cm di profondità nei sedimenti (Fig. 11.2a). E' dotata di un sistema di mescolamento interno costituito da un'elica rotante ($v=5$ giri/min) (Fig. 11.2b) collegata, attraverso un asse magnetico, ad un moto-riduttore elettrico, alimentato da una batteria da 12 V, sufficiente a garantire l'autonomia per l'intero tempo di campionamento. Il sistema elettrico è installato all'interno di uno scafandro cilindrico e fissato sul tetto della camera. Sullo stesso lato è stato predisposto un setto in gomma perforabile (Fig. 11.2c) che attraverso l'uso di una siringa, permette di effettuare il campionamento delle acque interne alla camera limitando al minimo la contaminazione dall'esterno.

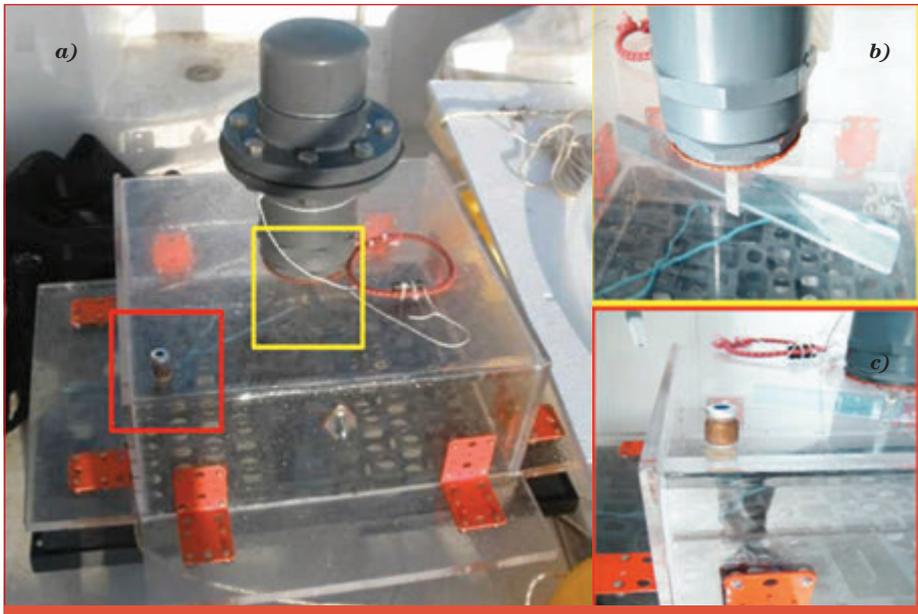


Figura 11.2: a) Camera bentica impiegata per lo studio dei flussi sedimento-acqua; b) meccanismo di mescolamento interno dell'acqua; c) setto in gomma perforabile attraverso cui viene prelevato il campione d'acqua.

Un contenitore/boa rigido munito di valvola di scarico dell'aria è stato collegato alla camera ed utilizzato come pallone di sollevamento/paracadute nelle fasi di posizionamento e recupero della stessa (Fig. 11.3).

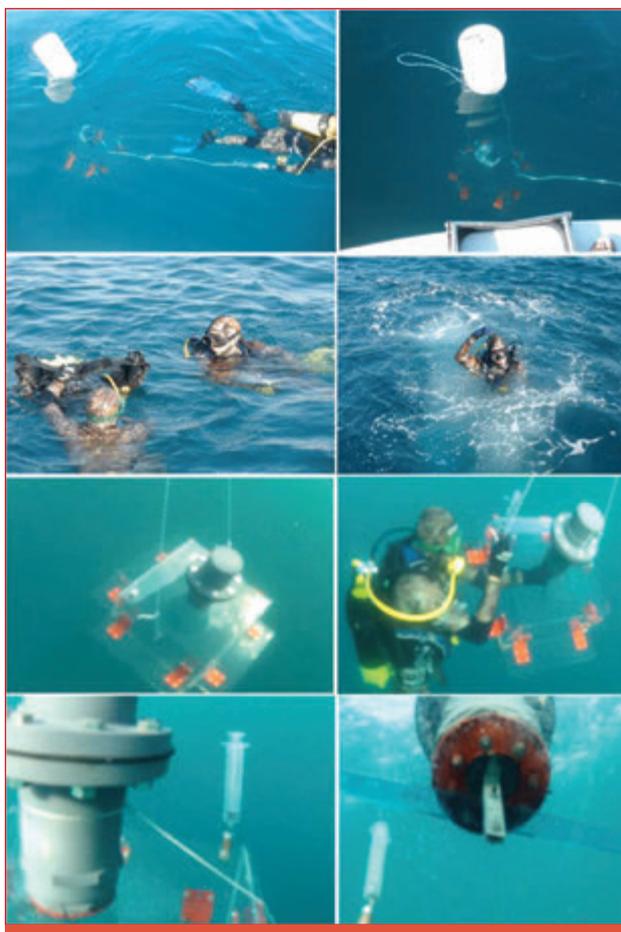


Figura 11.3: Posizionamento della camera bentica sul fondo marino per il campionamento dell'acqua all'interfaccia acqua-sedimento.

11.3. Campionamenti

Allo studio dei flussi bentici sono state dedicate due campagne di campionamento condotte rispettivamente nei periodi di settembre 2011 e giugno 2012, a bordo dell'imbarcazione scientifica, N/O "Luigi Sanzo" dell'IAMC-CNR. La camera bentica è stata posizionata da un sub, sul fondale della Rada di Augusta (Fig. 11.4), nei punti

di campionamento indicati e scelti sulla base della distribuzione delle concentrazioni di Hg nei sedimenti, riportata da studi precedenti (Sprovieri et al., 2011; ICRAM, 2005, 2008; Environ 2008). In ciascuno dei siti, un campione d'acqua (circa 50 ml) è stato prelevato direttamente dalla camera bentica, a differenti intervalli di tempo, utilizzando una siringa sterile inserita nel setto in gomma perforabile (Fig. 11.2c). In particolare, gli intervalli di tempo scelti per il campionamento sono stati $t=0h$, $t=1h$, $t=6h$, $t=10h$ per la campagna condotta nel settembre 2011 e $t=0h$, $t=1h$, $t=4h$, $t=6h$, $t=12h$ per quella di giugno 2012. I campioni, una volta riportati in superficie, sono stati immediatamente posti in congelatore a -20°C e conservati a tale temperatura sino al momento delle analisi di laboratorio. I dati meteorologici, quali temperatura dell'aria, intensità e direzione dei venti, ammontare delle precipitazioni, sono stati acquisiti in continuo durante l'intero periodo di attività del progetto di ricerca (Settembre 2011- Giugno 2012), avvalendosi di una stazione meteo (DAVIS - Vantage Pro 2Wi-Fi) appositamente installata sul tetto della sede dell'autorità portuale di Augusta, sita in prossimità dell'area di campionamento.

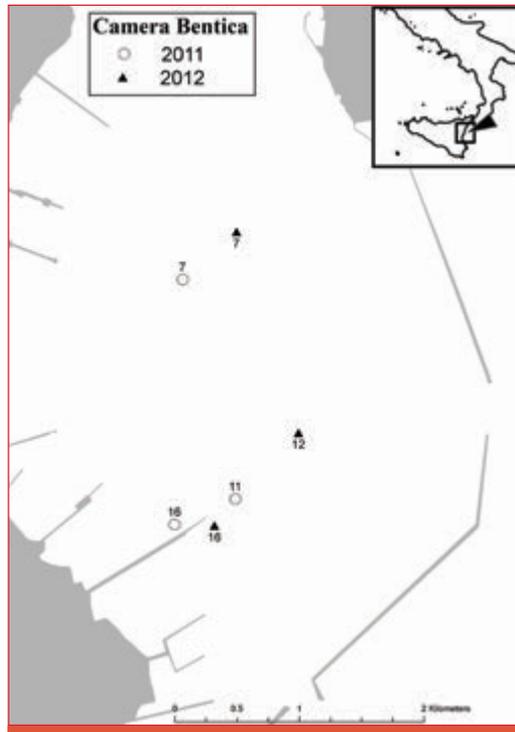


Figura 11.4: Stazioni di posizionamento della camera benthica nei campionamenti di settembre 2011 e giugno 2012.

11.4. Preparazione ed analisi

Tutte le fasi di preparazione ed analisi dei campioni sono state effettuate presso il laboratorio di biogeochimica dell'IAMC-CNR di Capo Granitola, seguendo le metodiche previste dalla USEPA, per la determinazione del Hg presente in fase disciolta (HgD) nelle acque di mare. I campioni sono stati scongelati, "shakerati", filtrati utilizzando filtri in policarbonato da 0.45 μm , e poi stabilizzati con una soluzione di BrCl 0,05% w/v (50 μl in un 10 ml) (EPA 1631, Horvat et al., 2003). I campioni così trattati sono stati conservati a T_{ambiente} , protetti dalla luce, ed analizzati dopo 12-24 h. Le concentrazioni di Hg totale sono state determinate in spettrometria ad assorbimento atomico, utilizzando un analizzatore diretto (Milestone-DMA80). Le procedure analitiche (metodo USEPA 7473) sono descritte dettagliatamente nel Capitolo 9.

11.5. Risultati e discussioni

11.5.1. Flussi di mercurio dal sedimento alla colonna d'acqua

I valori delle concentrazioni di Hg disciolto nelle acque prelevate dalla camera bentica a differenti intervalli di tempo sono riportati in Tab. 111 e Fig. 11.5a,b. Per entrambe le campagne ed in tutte le stazioni di campionamento le concentrazioni di Hg rilevate durante il tempo di incubazione sono più alte di quelle misurate al momento del posizionamento della camera bentica sul fondale (t_0) (Tab. 111, Fig. 11.5a,b), dimostrando l'esistenza di fenomeni biogeochimici in grado di rimobilizzare il metallo dal sedimento.

Tabella 11.1: Concentrazioni di HgD nelle acque prelevate dalla camera bentica durante le due campagne di campionamento e corrispondenti valori dei flussi giornalieri stimati.

	Stazione	Tempo (h)	HgD (ng L^{-1})	Flusso ($\mu\text{g m}^{-2} \text{giorno}^{-1}$)
Settembre 2011	7	0	(3.3)	22.6
		1	19.4	
		6	20.8	
		10	23.0	
	11	0	11.7	55.6
		1	35.4	
		6	28.9	
		10	26.3	

	Stazione	Tempo (h)	HgD (ng L ⁻¹)	Flusso (μg m ⁻² giorno ⁻¹)
Settembre 2011	16	0	15.3	8.72
		1	16.2	
		6	22.2	
		10	31.3	
Giugno 2012	7	0	<d.l.	22.7
		1	<d.l.	
		4	6.3	
		6	21.2	
		12	30.0	
Giugno 2012	12	0	29.7	91.9
		1	69.7	
		4	86.7	
		6	95.4	
		12	113.2	
Giugno 2012	16	0	<d.l.	20.5
		1	12.0	
		4	34.1	
		6	38.7	
		12	55.6	

*d.l.= 5.7 ngL⁻¹ (3*σ blank)

() = valore indicativo

Nella campagna di settembre 2011, nella stazione St16 è stato registrato un incremento costante della concentrazione di HgD per tutto il periodo di monitoraggio, con valori compresi tra 15.3 (t₀) e 31.3 ng L⁻¹(t₁₀) (Tab. 111, Fig. 11.4a), mentre, nelle altre due stazioni le concentrazioni aumentano durante la prima ora, passando da 3.3 ngL⁻¹ (t₀) a 19.4 ng L⁻¹(t₁) nella St7 e da 11.7 ng L⁻¹ (t₀) a 35.4 ng L⁻¹(t¹) nella St11, e poi si mantengono, rispettivamente, pressoché costanti o leggermente decrescenti (Tab. 111, Fig. 11.5a). Anche i risultati relativi alla campagna di giugno 2012 evidenziano la presenza di un flusso di Hg dal sedimento alla colonna d'acqua. Nella stazione St16 la variazione della concentrazione nel tempo è pressoché lineare, come già osservato nell'anno precedente, con un incremento di HgD da 12.0 ng L⁻¹ (t₁) a 55.6 ng L⁻¹ (t₁₂) (Tab. 111, Fig. 11.5b). Nella stazione più settentrionale (St7), durante le prime due ore di monitoraggio la concentrazione di Hg risulta essere inferiore al limite di detezione, poi aumenta significativamente sino a raggiungere il valore di

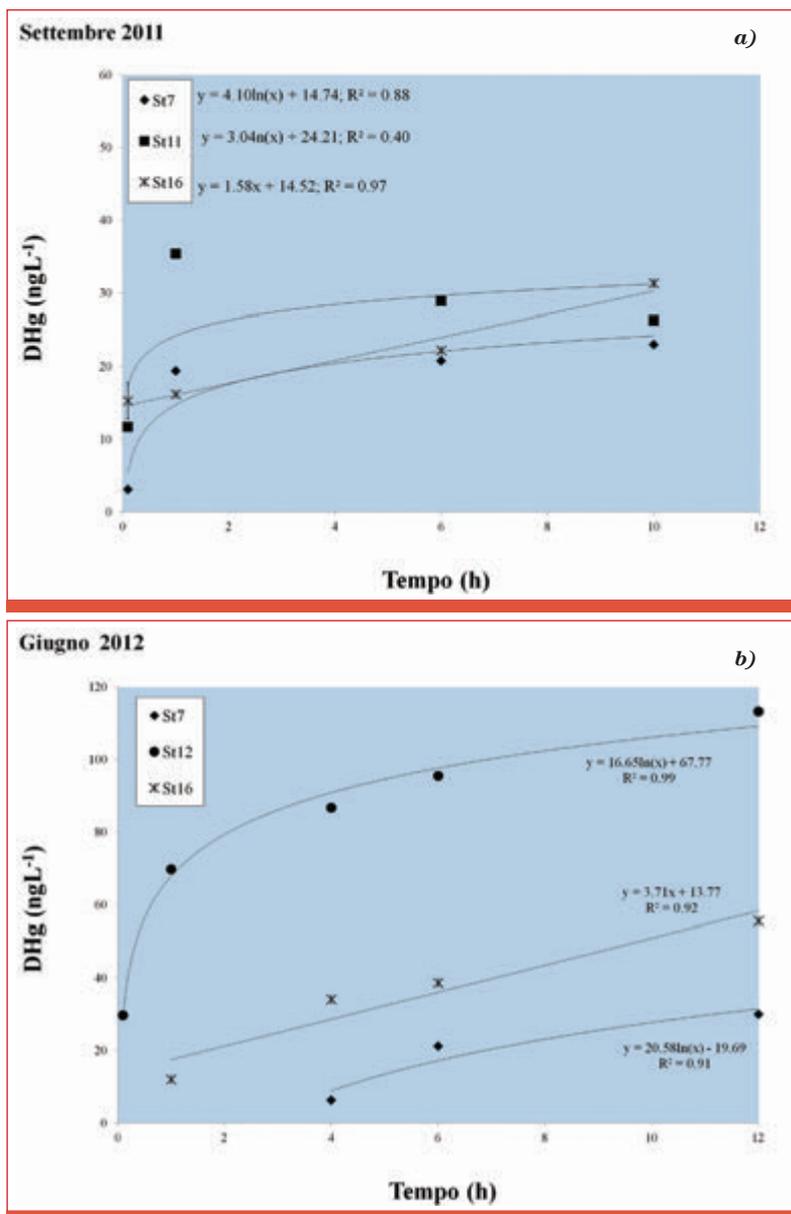


Figura 11.5: Variazioni delle concentrazioni di HgD durante il tempo di incubazione della camera bentica nelle campagne di campionamento di Settembre 2011 (a) e Giugno 2012 (b).

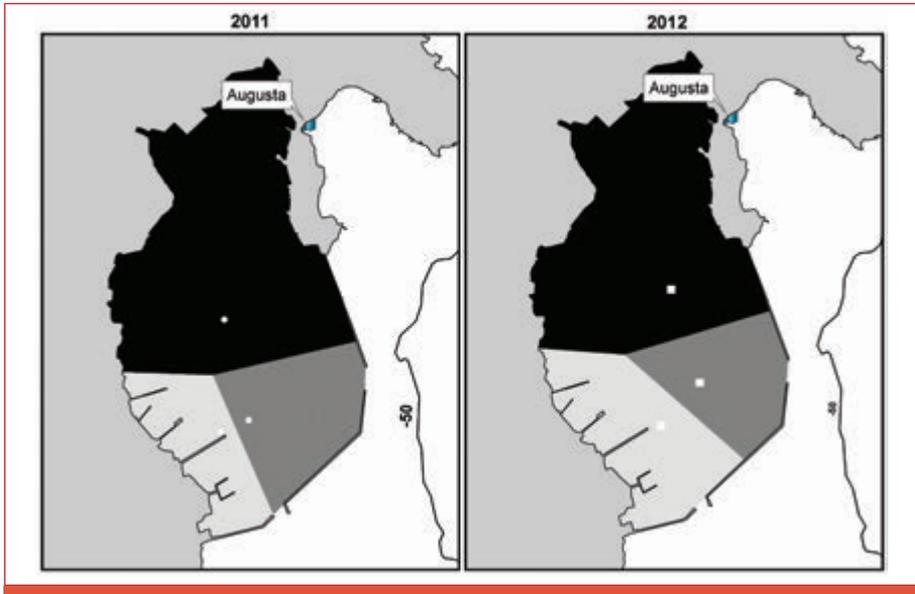


Figura 11.6: Modello di distribuzione territoriale dei Poligoni di Voronoi applicato per la stima del flusso medio per l'intera area del bacino Augustano.

30.0 ng L⁻¹ (t₁₂) (Fig. 11.5b, Tab. 11.1). Nella stazione St12, si registra una impennata della concentrazione dopo la prima ora (29.7 ngL⁻¹ (t₀) - 69.7 ng L⁻¹ (t₁), a cui segue un andamento crescente, ma graduale, sino al raggiungimento del valore di 113 ng L⁻¹ (t₁₂), il più elevato tra i valori di concentrazione misurati nelle acque della camera bentica (Fig. 11.5b, Tab. 11.1).

Interpolando opportunamente le concentrazioni di HgD misurate nei vari intervalli di tempo, sono stati ricostruiti per ciascuna stazione, gli andamenti medi di concentrazione-tempo nelle 10-12 ore di monitoraggio (Fig. 11.5a,b). Sulla base delle curve ottenute sono stati eseguiti i calcoli per la determinazione dei flussi di Hg (Φ_{Hg}) all'interfaccia sedimento-acqua, applicando la seguente equazione (1) (Santschi et al., 1990):

$$\Phi_{Hg} = \left(\frac{\delta C}{\delta t} \times \frac{V}{A} \right) \quad (1)$$

dove:

$\delta C/\delta t$ = derivata della curva di interpolazione concentrazione-tempo;

V = volume della camera bentica (57.5 L);

A = area della superficie di interfaccia ricoperta dalla camera bentica (0.25 m²).

In tutte le stazioni, tranne per la St16, in cui la variazione della concentrazione nel tempo è di tipo lineare, è stato considerato il valore della derivata ($\delta C/\delta t$) nel punto (t) corrispondente al significativo cambiamento nell'andamento della curva, indicativo della diminuzione o annullamento del gradiente chimico di HgD tra l'acqua della camera bentica e l'acqua interstiziale del sedimento. I valori dei flussi così calcolati sono stati estesi alle 24h e i valori ottenuti riportati in Tab. 11.1.

I flussi stimati per la Rada di Augusta (8.72-91.9 $\mu\text{g m}^{-2}\text{g}^{-1}$) risultano essere più elevati di quelli riportati per altri siti fortemente contaminati, come il Golfo di Trieste (Covelli et al., 1999), la Baia di Arcachon (Bouchet et al., 2011) e la Baia di Bellingham (Bothner et al., 1980), mentre sono comparabili a quelli calcolati per la Laguna di Grado (Covelli et al., 2008) (Tab. 11.2).

Tabella 11.2: Flussi di Hg stimati nella Rada di Augusta e confrontati con quelli relativi ad altri siti contaminati.

Sito contaminato	Φ $\mu\text{g m}^{-2}\text{giorno}^{-1}$	Ref.
Rada di Augusta	8.7-91.9	Questo lavoro
Golfo di Trieste	5-6	Covelli et al., 1999
Baia di Bellingham	10	Bothner et al., 1980
Baia di Arcachon	5	Bouchet et al., 2011
Laguna di Grado	37-77	Covelli et al., 2008

In linea generale, i flussi di rilascio di Hg seguono un gradiente spaziale crescente spostandosi dalla parte settentrionale a quella meridionale della Rada di Augusta. I valori più alti sono relativi all'area centro-meridionale antistante il pontile superpetroliere, nell'area comunemente nota come "Vallone della Neve" ($\varphi = 55.6 \mu\text{g m}^{-2}\text{g}^{-1}$ nella St11 e $\varphi = 91.9 \mu\text{g m}^{-2}\text{g}^{-1}$ nella St12) (Tab. 11.1). Tale risultato concorda con le alte concentrazioni di Hg misurate in questa area, sia nei sedimenti superficiali di fondo ($\sim 14 \text{ mg/Kg}$ tra 0-5 cm di profondità) (Capitolo 8), che nella parte più profonda della sovrastante colonna d'acqua ($\sim 30 \text{ ng L}^{-1}$) (Capitolo 9). I flussi calcolati nell'area nord (St7) sono molto simili nei due periodi di campionamento ($\Phi = 22.6 \mu\text{g m}^{-2}\text{g}^{-1}$ a Settembre 2011; $\Phi = 22.7 \mu\text{g m}^{-2}\text{g}^{-1}$ a Giugno 2012), a differenza di quelli relativi alle due stazioni meridionali (St16) ($\Phi = 8.72 \mu\text{g m}^{-2}\text{g}^{-1}$ a Settembre 2011; $\Phi = 20.5 \mu\text{g m}^{-2}\text{g}^{-1}$ a Giugno 2012) (Tab. 11.1, Fig. 11.5a,b), dove probabilmente, la diversa composizione granulometrica dei sedimenti (descritta dettagliatamente nei Capitolo 7) influenza la capacità di scambio, significativamente legata alla presenza della frazione siltosa/argillosa.

Al fine di valutare la variabilità stagionale sono stati elaborati i dati acquisiti dalla stazione meteo, mettendo in evidenza delle sostanziali differenze tra le condizioni meteorologiche presenti nelle giornate del primo campionamento (19-21 settembre 2011; T: 23.5 °C; vento: 2.35 km/h NW; precipitazioni: 0.15 mm) e quelle del secondo campionamento e (23-26 giugno 2012; T: 26.4 °C; vento: 2.65 km/h W-E; precipitazioni: 0.00 mm). Tuttavia, è difficile ipotizzare che tali differenze possano avere influenzato le condizioni ambientali (temperatura, salinità, luminosità) all'interfaccia sedimento-acqua considerata nei nostri campionamenti, data la profondità (~20m) a cui sono state poste le camere bentiche. Di conseguenza, la differenza tra i flussi di rilascio stimati a settembre 2011 e a giugno 2012 non è il risultato dell'effetto stagionale, ma è probabilmente dovuta alla ubicazione delle camere bentiche che ha interessato punti di campionamento differenti nelle due campagne (Fig. 11.4).

Con l'obiettivo di stimare il flusso complessivo di Hg dai sedimenti alla colonna d'acqua, i flussi puntuali sono stati estesi all'intera superficie della Rada di Augusta (~23.5 km²), utilizzando il modello della distribuzione territoriale dei "Poligoni di Voronoi" (Aurenhammer, 1991) (Fig. 11.6a,b), che permette di suddividere l'intera superficie dell'area considerata in poligonali caratterizzati da differenti valori di flusso. I flussi così calcolati sono stati estesi ai 360 giorni, ottenendo una stima annuale, di 111 kmol anno⁻¹ nel 2011 e 143 kmol anno⁻¹ nel 2012 (media= 1.27 kmol anno⁻¹), che risulta essere quasi di due ordini di grandezza superiore a quella riportata da Sprovieri et al., 2012 (7.33x10⁻² Kmol anno⁻¹) per la stessa area di indagine. L'impiego della camera bentica e della camera d'accumulo ha permesso di determinare simultaneamente i flussi di Hg alle due principali interfacce di scambio: sedimento-colonna d'acqua e colonna d'acqua-atmosfera. Il flusso stimato all'interfaccia sedimento-colonna d'acqua (0.25 t anno⁻¹) supera di quasi due ordini di grandezza il flusso di evasione in atmosfera (~0.004 t anno⁻¹) calcolato da Bagnato et al. (2013) ed è dunque ipotizzabile che gran parte del Hg rilasciato dai sedimenti venga "riciclato" nell'ambito dei processi che coinvolgono i sedimenti, la colonna d'acqua e il comparto biotico e/o che subisca processi di outflow attraverso le imboccature di Levante e di Scirocco che collegano la Baia di Augusta al mare aperto.

11.5.2. Bilancio di massa

Gli elevati flussi di rilascio di Hg dai sedimenti alla colonna d'acqua, il collegamento diretto della Rada di Augusta con il mare aperto e l'anomala concentrazione di Hg nei pesci pelagici catturati nell'area antistante le dighe foranee spingono ad un'approfondita esplorazione dei possibili effetti della contaminazione a più larga scala. Del resto, la peculiare posizione dell'area, prossima ad una scarpata continentale stretta e ripida ed interessata dal complesso

sistema circolatorio che coinvolge la costa ionica (Raffa and Hopkins 2004; Napolitano et al., 2003), rendono la Rada di Augusta una potenziale sorgente di Hg per il bacino Mediterraneo. Rajar et al. (2007) hanno stimato per il Mediterraneo un *input* di Hg da sorgenti antropogeniche di $\sim 12.5 \text{ kmol anno}^{-1}$, trascurando il ruolo della Rada di Augusta come rilevante “*point source*”. La stima del reale flusso di Hg dai sedimenti alla colonna d'acqua offre la preziosa opportunità di calcolare il *budget* di Hg per l'intero bacino e di aggiornare il *box model* utilizzato da Sprovieri et al. (2011). Considerando la Rada di Augusta come un “comparto ambientale” con margini ben definiti e idrodinamismo costante, il bilancio di massa è stato calcolato sulla base della seguente relazione (Sprovieri et al., 2011):

$$I + A + AD + R = O + D + V$$

dove:

I= *input* di Hg dalla superficie marina del Mediterraneo alla Rada ($8.48 \times 10^{-7} \text{ kmol anno}^{-1}$; Kotnik et al., 2007);

A= *input* diretto di Hg da attività antropiche ($1.80 \times 10^{-2} \text{ kmol anno}^{-1}$; EPER database);

AD= deposizione atmosferica di Hg ($4.19 \times 10^{-3} \text{ kmol anno}^{-1}$; Bagnato et al., 2013);

R= flusso di Hg dai sedimenti di fondo alla colonna d'acqua ($0.25 \text{ kmol anno}^{-1}$; questo studio);

O= *out-flow* di Hg dal bacino;

D= *uptake* del Hg con la deposizione sedimentaria (valore trascurato perché non noto);

V= flusso evasione di Hg dalla superficie marina ($1.99 \times 10^{-2} \text{ kmol anno}^{-1}$; Bagnato et al., 2013).

In Fig. 11.7 viene riportato lo schema concettuale adottato per il calcolo del bilancio di massa del Hg nella Rada di Augusta. Il flusso in uscita calcolato (*outflow*) sulla base dell'equazione precedentemente riportata è risultato pari a $2.16 \text{ kmol anno}^{-1}$, quasi due ordini di grandezza superiore rispetto a quello calcolato da Sprovieri et al. (2011), e corrispondente a circa il 17% dell'emissione di Hg in ambiente da parte di tutte le attività antropiche del Mediterraneo (Rajar et al., 2007).

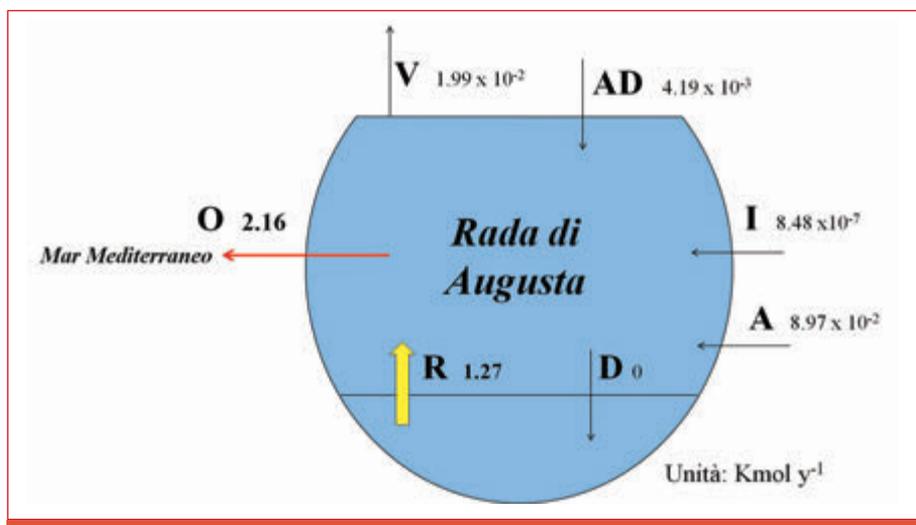


Figura 11.7: Schema concettuale del bilancio di massa del mercurio nella Rada di Augusta.

12. Mercurio e microbiologia dei sedimenti: pathways geochimici di trasferimento

Elvira Oliveri

IAMC-CNR, UOS di Capo Granitola, Italia

Simone Cappello, Santina Santisi

IAMC-CNR, UOS di Messina, Italia

12.1. Introduzione

Il calcolo dei flussi di mercurio all'interfaccia sedimento-acqua indica che l'intero comparto sedimentario della Rada di Augusta rilascia circa 1,2 Kmol anno⁻¹ nell'ambiente marino (vedi Capitolo II). Pertanto, i sedimenti sono una sorgente di contaminazione di Hg attiva sia per la colonna d'acqua che per gli organismi marini che vivono all'interno e all'esterno della Rada di Augusta (Bonsignore et al., 2013).

Il rilascio di Hg da parte dei sedimenti è un processo naturale che riflette la capacità del sistema sedimentario di riciclare gli elementi attraverso una serie di reazioni bio-geochimiche che, a loro volta, vedono attivamente coinvolti batteri nelle trasformazioni di specie chimiche attraverso fini regolazioni delle cinetiche di reazione. Il Hg, come gli altri metalli, si accumula nei sedimenti attraverso il flusso di particolato organico, ossidi di Fe-Mn e altri minerali meno abbondanti che lo contengono all'interno del reticolo (es., solfuri) o che lo adsorbono sulle superfici cristalline (es., minerali argillosi). Nel caso della Rada di Augusta, oltre la naturale deposizione di Hg, la maggior parte di questo elemento si è accumulato nei sedimenti attraverso l'azione antropica dovuta agli sversamenti dell'impianto cloro-soda ivi presente già a partire dagli anni cinquanta. Questa frazione di Hg è essenzialmente costituita da specie come Hg⁰, Hg₂Cl₂ (calomelano), prodotti tipici di reflui industriali di impianti cloro-soda.

Lungo la colonna sedimentaria l'attività batterica può rimobilizzare il Hg depositato attraverso una serie di processi bio-geochimici che caratterizzano parte del cosiddetto fenomeno di diagenesi, ovvero l'insieme dei processi chimico-fisici che trasformano l'originale sistema sedimentario. Durante la diagenesi, la chimica delle acque interstiziali e dei sedimenti varia in relazione alla riduzione, spesso frutto di un'intensa e specifica azione batterica, di specie disciolte (O₂, NO³⁻, SO₄²⁻, CO₂) o di idrossidi di metalli, che si comportano come accettori finali di elettroni (terminal electron acceptor, TEA) nel processo di degradazione della materia

organica (Froelich, 1979). La sequenza di reazioni redox all'interno dei sedimenti produce una vera e propria zonazione bio-geochimica verticale che si riflette a sua volta in differenti comunità microbiche dominanti e attive a specifiche profondità lungo il sedimento, con evidenti fenomeni di sovrapposizione (Fig 12.1). La "respirazione aerobica" è la prima via metabolica con cui gli organismi degradano la sostanza organica in prossimità dell'interfaccia sedimento-acqua; nei sedimenti circa il 90% del carbonio organico è ossidato in presenza di O₂. Quando la quantità di ossigeno comincia a diminuire (zona subossica) i batteri denitrificatori utilizzano il nitrato (NO₃⁻) come principale accettore di elettroni per la degradazione della sostanza organica; successivamente vengono utilizzati gli ossidi di Fe e Mn fino ad arrivare alla zona di riduzione del solfato (SO₄²⁻) e alla zona di metanogenesi (Fig. 12.1). Durante questa sequenza di reazioni la speciazione chimica dei metalli

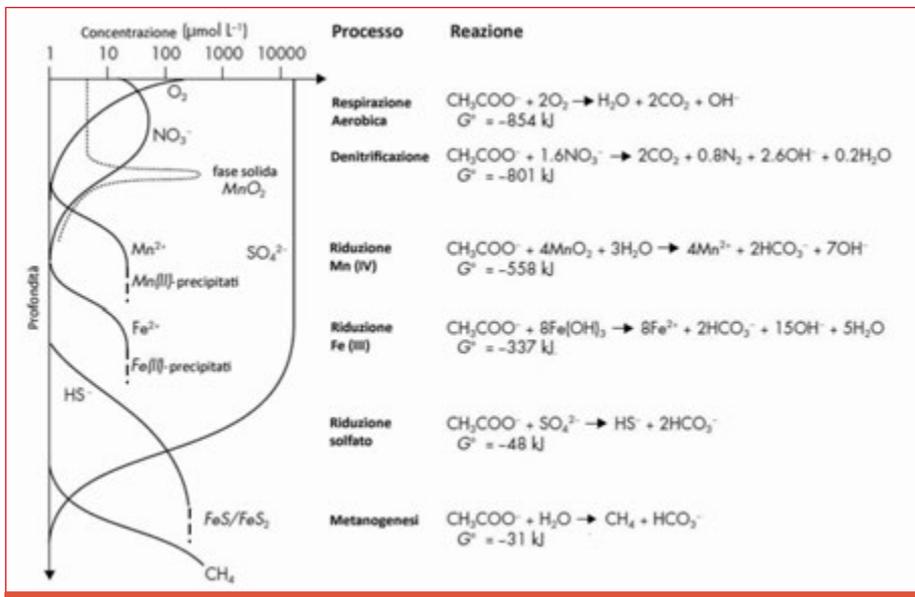


Figura 12.1: Rappresentazione schematica della zonazione biogeochimica all'interno dei sedimenti a seguito dei processi di degradazione della sostanza organica (modificata da Konhauser, 2007).

all'interno dei sedimenti cambia, con conseguente formazione di nuove forme più o meno mobili che possono attraversare l'interfaccia sedimento-acqua ed entrare quindi nuovamente nel ciclo bio-geochimico degli elementi. Le variazioni chimiche di alcune specie (O₂, NO₃⁻, Fe²⁺, Mn²⁺, SO₄²⁻) disciolte nelle acque interstiziali dei

sedimenti, aiutano pertanto a delineare i principali processi di trasformazione chimica dei sedimenti che comportano il rilascio di metalli e la precipitazione di minerali di neoformazione (Froelich, 1979).

I microorganismi sono intimamente coinvolti nei processi di speciazione del Hg (Trevors, 1986) e pertanto lo studio microbiologico in ambito sedimentario di un'area caratterizzata da elevate concentrazioni di Hg, offre la possibilità di investigare le principali vie metaboliche che influenzano le reazioni bio-geochimiche alla base della mobilità del Hg in questo tipo di comparti ambientali.

In questo capitolo vengono discussi i risultati della chimica delle acque interstiziali lungo la colonna sedimentaria e la microbiologia dei sedimenti al fine di delineare i principali meccanismi bio-geochimici che regolano la chimica del Hg all'interno dei sedimenti nella Rada di Augusta.

12.1.1. Speciazione e Microbiologia del Mercurio

In natura, la forma inorganica del mercurio più importante è il cinabro (HgS) che si trova in abbondanza nelle zone vulcanicamente attive, per esempio lungo la dorsale medio-atlantica e nella cintura di fuoco circumpacifica (Oceano Pacifico). Il solfuro di Hg è una forma essenzialmente insolubile ($k_{ps}=10^{-36,8}$), sebbene la sua solubilità può aumentare in ambienti anossici dove la produzione di elevate concentrazioni di solfuri sposta l'equilibrio verso il rilascio di elevate concentrazioni di Hg disciolto (Ravichandran et al., 1998). Nell'acqua di mare il mercurio può essere presente sotto forma di mercurio elementare (Hg⁰) che, in ragione della sua estrema volatilità, evade rapidamente verso l'atmosfera. Inoltre, sempre in ambiente marino, il mercurio inorganico disciolto può trovarsi come ione libero Hg²⁺, che può essere complessato dai cloruri (Cl⁻), dallo ione ossidrilico (OH⁻) e bicarbonato (CO₃²⁻) (Stumm and Morgan, 1995); alternativamente può essere adsorbito sul particolato (sostanza organica, idrossidi di Fe-Mn, minerali argillosi) o sulla frazione colloidale in sospensione (Jonasson, 1970). Tra le forme organiche del Hg, il metilmercurio (MMHg, CH₃Hg⁺), forma estremamente tossica per l'ecosistema e l'uomo, riveste una grande importanza perché, a causa della sua liposolubilità, può venire bioaccumulato e biomagnificato lungo la catena trofica. All'interno dei sedimenti, il Hg può essere trasformato in metilmercurio (Westöö, 1966; Clarkson, 1997; 2002) ad opera di specifici microorganismi che trasformano, come risultato di un'azione detossificante (Trevors, 1986; Jensen and Jernelöv, 1969) i composti di mercurio inorganico (Hg²⁺) in composti organici più volatili. I primi studi sulla metilazione del Hg hanno evidenziato come tale processo sia legato ad un meccanismo non enzimatico in cui i metilcorrinoidei (vitamina B12) mediano il trasferimento del gruppo -CH₃ al Hg²⁺ in condizioni anaerobiche (Jensen and Jernelöv, 1969), associando il processo di metilazione principalmente a batteri metanogeni (Wood et al., 1968). Studi recenti hanno

consolidato l'opinione comune che i batteri solfo-riduttori (Sulphate Reducing Bacteria, SRB) agiscono come principali metilatori del Hg; in particolare la presenza di *Desulfovibrio desulfuricans* in alcuni sedimenti anossici è stata associata alla produzione di MMHg (Compeau and Bartha, 1985; Benoit et al., 2001). Nella metilazione enzimatica del Hg, il gruppo metile $-CH_3$ è trasferito al Hg attraverso un complesso cobalamina-proteina, dove la cobalamina è l'agente che trasferisce e la proteina è l'agente che catalizza (enzima) il trasferimento (Berman et al., 1990; Choi and Bartha, 1993). Parimenti, altri studi suggeriscono che i batteri ferro-riduttori (FeRB) appartenenti al genere *Geobacter* e *Desulfuromonas* hanno la capacità di operare la metilazione del mercurio durante il processo di riduzione del Fe^{3+} (Fleming et al., 2006, Kerin et al., 2006). Esiste inoltre la possibilità che la metilazione del Hg avvenga attraverso processi abiotici in cui gli acidi umici e fulvici, acidi carbossilici e composti organostannici guidano in una qualche misura la formazione di questo composto (Cerrati et al., 1992; Weber, 1993; Celo et al., 2006).

Alcuni generi di batteri (es., *Pseudomonas*, *Acidithiobacillus*, *Flavobacterium*, etc.) hanno la capacità di resistere a concentrazioni elevate di mercurio attraverso la riduzione da Hg^{2+} alla specie volatile Hg^0 (Komura et al., 1970; Nelson and Cowell, 1974; Summers and Lewis, 1973; Baldi et al. 1997; Barkay and Wagner-Döbler, 2005). Questi batteri possiedono il "mer operon" che consiste in una serie di geni che codificano la sintesi di specifici enzimi per la regolazione (merR), il trasporto (merT, merP e/o merC, merF), la riduzione (merA) ed in alcuni casi, anche la resistenza (merB) ad alcuni composti organomercuriali (es., metilmercurio e fenilmercurio) la cui trascrizione è riattivata in presenza di una concentrazione limite di Hg^{2+} (Nascimento and Chartone-Souza, 2003)

In presenza di cloro, avviene la reazione di ossidazione dalla specie Hg^0 ad Hg^{2+} (Amyot et al., 1997) che rientra nel ciclo bio-geochimico come nuovo substrato per i processi batterici di trasformazione. Una classe di enzimi (MerB, organo mercurio-liasi) codificati sempre dal "mer operon" sono responsabili della trasformazione del MMHg in Hg^0 (Oremland et al., 1991, 1995). Il mercurio in forma ionica Hg^{2+} prodotto dalla de-metilazione viene riciclato e probabilmente può venire nuovamente metilato (Barkay et al., 2003).

12.2. Metodi analitici

12.2.1. Acque interstiziali

La determinazione di Hg, Fe e Mn disciolto nelle acque interstiziali è stata effettuata nelle carote 7, 12, 16 prelevate durante la campagna di campionamento 2012.

La carota 7, di lunghezza pari a 37 cm, è stata suddivisa ad intervalli di 1 cm fino alla profondità di 14 cm e 2 cm fino alla profondità di 37 cm, ottenendo così un totale di 25 sub-campioni. La carota 12, di lunghezza pari a 24 cm, è stata suddivisa ad intervalli di 2 cm, ottenendo così un totale di 12 sub-campioni. La carota 16, di lunghezza pari a 36 cm, è stata suddivisa ad intervalli di 2 cm, ottenendo così un totale di 18 sub-campioni. Dopo il sub campionamento delle carote, l'acqua interstiziale è stata estratta dal sedimento mediante centrifugazione a 3500 rpm per 40 minuti. A centrifugazione avvenute, la fase liquida è stata filtrata e trattata secondo la procedura descritta nel Capitolo 9.

1.2.2.2. *Microbiologia*

Le analisi microbiologiche sono state realizzate su due campioni di sedimento prelevati durante la campagna di campionamento 2012. I campioni sono stati scelti sulla base del differente grado di contaminazione da Hg; uno è il campione del livello sedimentario 13-14 della carota 7 che rappresenta il sedimento con relativamente basse concentrazione di Hg (8,6 mg/Kg) e l'altro è il livello sedimentario 15-16 della carota 16 che rappresenta il sedimento con i valori elevati (55,3 mg/Kg) osservati nell'ambito dell'indagine qui eseguita.

Al fine di monitorare l'abbondanza quantitativa della popolazione microbica presente nei sedimenti in studio sono state realizzate misure di conta batterica totale (DAPI count), misura dei batteri coltivabili (CFU count) e del Most Probable Number (MPN count). La struttura della popolazione microbica è stata determinata usando un'analisi tassonomica (libreria dei cloni del crDNA 16S).

1.2.2.3. *Procedura di dispersione e conteggio dei batteri (DAPI count)-*

Prima della dispersione, i campioni sono stati incubati per 15 min con Tween 80 (concentrazione finale, 1 mg L^{-1}). In accordo con Kuwae and Hosokawe (1999), i campioni sono stati incubati in bagnetto ad ultrasuoni per 20 minuti. I campioni così preparati sono stati centrifugati (8 min a 8000 g/min) ed il surnatante (fase acqua-tween 80) è stato utilizzato per il conteggio cellulare. I campioni fissati con formaldeide (2%) sono stati colorati con colorante fluorescente DAPI (Sigma-Aldrich S.r.L., Milan, Italy) in accordo con quanto riportato in letteratura (Porter and Feig 1980; Zampino et al, 2004; Cappello et al., 2006).

In accordo con la metodologia riportata dal Porter (Porter e Feig, 1980), l'abbondanza batterica è stata misurata tramite conta diretta al microscopio ad epifluorescenza.

L'abbondanza delle cellule batteriche è stata stimata filtrando dei sub-volumi di campione su filtri in polycarbonato Black Costar con porosità di $0.2 \mu\text{m}$ e 25 mm di diametro (Nucleopore, Corning Costar Corp., Cambridge, MA). Una media

di 200 cellule (cell ml⁻¹) per filtro è stata contata su 20 campi utilizzando un microscopio Axioplan 2 Imaging (Zeiss), equipaggiato con filtri appositi.

12.2.4. *Conta dei batteri coltivabili (CFU count)*

Il conteggio dei batteri eterotrofi coltivabili e dei batteri che degradano gli idrocarburi sono stati realizzati su terreno Marine Agar 2216 (Difco S.p.a., Milan, Italy) ed ONR7a addizionato con petrolio come unica fonte di carbonio ed energia. Aliquote pari a 100 ml della dispersione batterica dei campioni di sedimento in studio sono stati seminati in doppio su piastre tramite diluizioni seriali. Le piastre così preparate sono state incubate alla temperatura di 25±1°C per sette giorni. Per il conteggio e il calcolo delle colonie sviluppate sono state scelte le diluizioni che hanno prodotto fra 30 e 150 colonie per piastra. I risultati sono stati espressi come Unità Formanti Colonia (CFU) ml⁻¹ del campione.

12.2.5. *MPN (Most Probable Number)*

I batteri che degradano gli idrocarburi sono stati numerati con il metodo MNP (Brown and Braddock, 1990) modificato da Cappello et al (2006). I microorganismi sono stati determinati con appropriate tavole MNP in accordo con American Public Health (A.P.H.A., 1992).

12.2.6. *Analisi molecolare e tassonomica (libreria dei cloni del crDNA 16S).*

L'estrazione degli acidi nucleici (RNA) è stata realizzata usando il Kit Master Pure Complete DNA&RNA Purification (Epicenter, Biotechnologies, Madison, WI) in accordo con le istruzioni della casa fornitrice. Il quantitativo di RNA ottenuto è stato esaminato tramite elettroforesi su gel di agarosio e la sua concentrazione è stata determinata spettrofotometricamente (Biophotometer, Eppendorf). Per evitare la possibilità di ottenere delle false amplificazioni positive, l'RNA ottenuto è stato sottoposto a trattamento con la DNase I come descritto dal Mills et al., (2004). L'rRNA-crDNA eteroduplex è stato sintetizzato tramite trascrizione inversa utilizzando un reverse primer universale Uni_1492R (5'-TACGYTACCTTGTTACGACTT-3') (Lane, 1991) e la SuperScript II RNase H-free reverse transcriptase (Life Technologies) secondo il protocollo della casa fornitrice. L'RNA totale è stato inizialmente denaturato tramite riscaldamento a 70°C per 10 minuti. La miscela per la trascrizione inversa è stata costituita da 5 µM di 16S rRNA reverse primer 1492R, specifico per l'amplificazione della maggior parte degli organismi procariotici (Yakimov et al., 2005), 50 o 100 ng di RNA denaturato e 200 µM di una miscela di deossinucleotiti trifosfato. La miscela di retrotrascrizione è stata incubata per 5 min a 65°C e 2 min a 4°C,

prima dell'aggiunta del 1X first-strand buffer (50 mM Tris-HCl [pH 8.3], 75 mM KCl, 3 mM MgCl₂) e di 75-U dell'RNase inhibitor e del riscaldamento a 37°C per 2 min. Un aliquota di 200U di SuperScript II RNaseH-free Reverse Transcriptase (Life Technologies) è stata aggiunta prima dell'incubazione per 50 min a 42°C. La reazione di trascrizione inversa è stata bloccata tramite riscaldamento della soluzione a 80°C per 5 min. Il crDNA così ottenuto è stato utilizzato come template per l'amplificazione PCR. Possibili contaminazioni di DNA nell'RNA template sono state monitorate tramite amplificazione PCR di sub-campioni di RNA non trattati con la reazione di trascrizione inversa. Nessuna contaminazione di DNA è stata rilevata in queste reazioni. I primer utilizzati per l'amplificazione PCR includono, il 530 F (5'-GTGCCAGCMGCCGCGG-3') specifico per i batteri e il primer universale Uni_1492 R (5'-TACGGYTACCTTGTTACGACT-3'). La miscela di PCR è stata costituita con 50 ng di crDNA, 1X Qiagen reaction buffer, 1X solution Q (Qiagen), 1 pM dei primer sovradescritti, 200 μM dNTPs (Gibco) e 2.5 U di Qiagen Taq Polymerase. La reazione di PCR è stata realizzata in un Mastercycler Gradient (Eppendorf), secondo le seguenti condizioni: 95°C per 5 min (1 ciclo), 94°C per 1 min, 50°C per 1 min e 72°C per 2 min (35 cicli), con un'estensione finale di 72°C per 10 min.

Gli ampliconi purificati, rappresentanti le sequenze del 16S crDNA sono stati clonati in un vettore pGEM T-easy vector System II (Promega) e inseriti tramite elettroporazione (Multiporator Eppendorf) in cellule ElettoMAX Competent Cells 10β (Invitogen). I trasformanti positivi sono stati isolati su terreno selettivo LB agar addizionato con X-gal (Bromo-4-Chloro-3-Indolyl-β-Galactopyranoside), IPTG (Isopropyl-Thio-β-D-Galactopyranoside) e Ampicillina. Gli inserti sono stati successivamente amplificati tramite PCR delle colonie lisate utilizzando primers specifici del vettore M13F (5'-GTAAAACGACGGCCAG-3') and M13R (5'-CAGGAAACAGCTATGAC-3). Gli ampliconi positivi sono stati sequenziati utilizzando il servizio MacroGen (MacroGen, Korea). Le sequenze parziali dell'rRNA 16S rRNA degli isolati sono state analizzate tramite il Ribosomal Database Project Sequence Match e Similarity Matrix (Yakimov et al., 2004).

12.3. Risultati e discussione

12.3.1. Acque interstiziali

Le concentrazioni di Hg, Fe e Mn disciolto nelle acque interstiziali e le loro variazioni lungo la colonna sedimentaria delle carote analizzate sono mostrate in Fig. 12.2.

Le concentrazioni di Hg disciolto (HgD) nelle acque interstiziali variano da 5,6 a 73,8 ng L⁻¹ (valore medio 31,0 ng L⁻¹) nei sedimenti della carota 7, da 40,5 a 101 ng L⁻¹

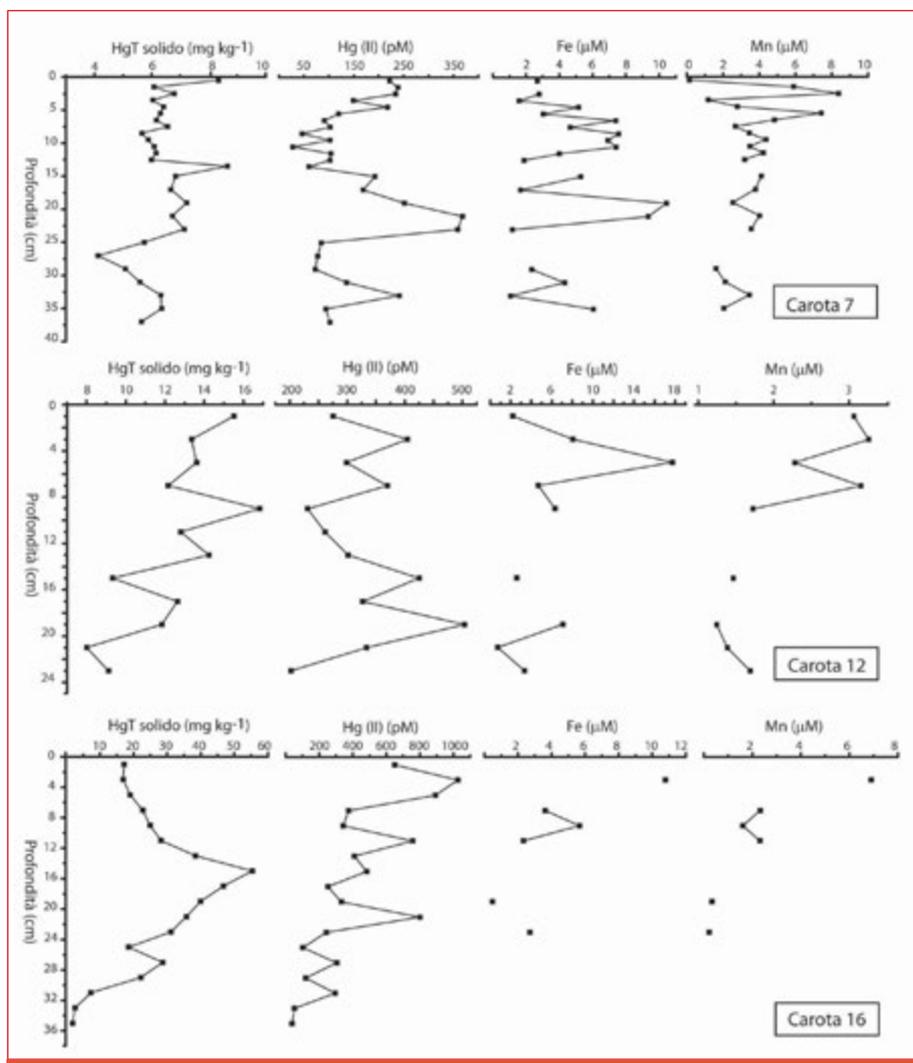


Figura 12.2: Profili di concentrazione di Hg nei sedimenti e di Hg, Fe e Mn disciolti nelle acque interstiziali lungo le carote di sedimento studiate.

(valore medio 65,7 ng L⁻¹) nei sedimenti della carota 12 e da 7,6 a 205,8 ng L⁻¹ (valore medio 83,2 ng L⁻¹) nei sedimenti della carota 16. In particolare, la carota 7 mostra nell'intervallo sedimentario 0-5 cm piccole variazioni delle concentrazioni di HgD,

attorno ad un valore medio di $43,6 \text{ ng L}^{-1}$, invece nell'intervallo sedimentario 5-13,5 cm i contenuti di HgD cominciano a diminuire fino ad un valore di concentrazione pari a $12,0 \text{ ng L}^{-1}$ (Fig. 12.2). Le concentrazioni di HgD crescono nuovamente fino ad un valore di $73,8 \text{ ng L}^{-1}$ nell'intervallo sedimentario 13,5-25 cm, mentre nei livelli sedimentari che stanno sotto i 25 cm di profondità le concentrazioni di HgD mostrano un trend di decremento fino ad un valore pari a $14,5 \text{ ng L}^{-1}$ (Fig. 12.2). La carota 12 mostra concentrazioni di HgD più elevate negli intervalli sedimentari 0-7 cm e 15-21 cm (da $55,2$ a $81,1$ e da $65,5$ a $101,1 \text{ ng L}^{-1}$, rispettivamente; Fig. 12.2), mentre nell'intervallo 7-15 cm le concentrazioni di HgD esibiscono una diminuzione fino ad un valore pari $46,4 \text{ ng L}^{-1}$. La carota 16 mostra concentrazioni di HgD più elevate da $130,3$ a $205,8 \text{ ng L}^{-1}$ nei sedimenti superficiali (intervallo sedimentario 0-5 cm), mentre i valori di HgD diminuiscono mediamente nell'intervallo 5-23 cm anche se sono presenti 2 massimi di concentrazione di $151,8 \text{ ng L}^{-1}$ a 11 cm e $160,3 \text{ ng L}^{-1}$ a 21 cm (Fig. 12.2). Sotto il livello sedimentario di 21 cm, le concentrazioni di HgD diminuiscono raggiungendo i valori più bassi lungo la colonna di sedimento (Fig. 12.2).

Le concentrazioni di HgD sono mediamente più elevate nelle carote 12 e 16, dove i sedimenti hanno un contenuto maggiore di Hg (Fig. 12.2); i contenuti di Hg nei sedimenti e le concentrazioni di HgD nelle acque interstiziali mostrano un valore di correlazione positiva ($R=0,5$, $n=56$, $p\text{-value} \sim 0$) suggerendo che i sedimenti più contaminati rilasciano un quantitativo maggiore di mercurio nelle acque interporo.

Le variazioni di concentrazione di Fe disciolto (FeD) e Mn disciolto (MnD) nelle acque interstiziali lungo la colonna di sedimento danno indicazione sui processi biogeochimici attivi durante la degradazione della sostanza organica (Froelich et al., 1979). Il profilo di concentrazione di FeD nella carota 7 (Fig. 12.2) mostra un picco superficiale a 1,5 cm ($554,3 \text{ ng L}^{-1}$), e due trend di incremento negli intervalli 6,5-10,5 cm (valori compresi tra $259,1$ a $421,9 \text{ ng L}^{-1}$) e 19-21 cm (fino a $582,6 \text{ ng L}^{-1}$). Il profilo di MnD mostra un andamento più lineare in cui dopo i picchi di elevata concentrazione in corrispondenza dei livelli 2,5 cm ($459,1 \text{ ng L}^{-1}$) e 5,5 cm ($407,2 \text{ ng L}^{-1}$), i valori diminuiscono con la profondità lungo la colonna di sedimento (fino a $88,7 \text{ ng L}^{-1}$; Fig. 12.2). Nella carota 12, i profili di FeD e MnD sono caratterizzati da valori più elevati nell'intervallo sedimentario 0-7 cm (fino a $990,8 \text{ ng L}^{-1}$ e $179,2 \text{ ng L}^{-1}$ per il FeD e il MnD, rispettivamente) e subiscono un progressivo decremento con la profondità (Fig. 12.2). In maniera simile, nella carota 16 si osservano concentrazioni elevate di FeD ($602,3 \text{ ng L}^{-1}$) e MnD ($379,3 \text{ ng L}^{-1}$) nel livello 3 cm, seguite da un repentino decremento dei valori con la profondità (Fig. 12.2). In generale, i picchi di concentrazione di FeD e MnD presenti negli intervalli sedimentari 0-5 cm suggeriscono che già nei primi centimetri di sedimento sono attivi processi di riduzione e dissoluzione degli ossidi di Fe e Mn (Froelich et al., 1979). Il trend di decremento che si osserva negli intervalli più profondi delle carote 12 e 16 potrebbe indicare il passaggio alla zona redox successiva ovvero a

quella di riduzione del SO_4^{2-} (Fig. 12.1); coerentemente la presenza di pirite (> 1%) nei livelli sedimentari più profondi suggerisce meccanismi di produzione di HS^- dovuti all'attività di batteri solfo riduttori (Berner, 1970). Tuttavia la mancanza di dati sulle variazioni di concentrazione di SO_4^{2-} lungo la colonna di sedimento non permette di identificare in maniera definitiva la zona di riduzione del solfato. La precipitazione e la dissoluzione degli idrossidi di Fe e Mn o delle loro forme legate ai solfuri (pirite) può influenzare la distribuzione di Hg tra acque interporo e sedimento (Bloom et al., 1999, 2003); tali fasi solide rappresentano la porzione reattiva del sedimento che attraverso processi di ossido-riduzione possono adsorbire o rilasciare specie del Hg che sono associate ai minerali (Huerta-Diaz and Morse, 1990). I profili di HgD, FeD e MnD della colonna sedimentaria mostrano che nei sedimenti superficiali (0-5cm) esiste una corrispondenza tra i valori più elevati di HgD e picchi di concentrazione di MnD e FeD (Fig. 12.2). Tuttavia soltanto tra le concentrazioni di HgD e FeD esiste una correlazione statisticamente significativa ($R=0,7$, $n=10$, $p\text{-value}=0,032$). Questa correlazione suggerisce che il processo di dissoluzione degli ossidi di Fe regola, almeno in parte, il rilascio di HgD nelle acque interporo. Tuttavia gli incrementi di HgD nei livelli sedimentari più profondi della carota 7 (13,5-25 cm), della carota 12 (15-21 cm) e i massimi di concentrazione della carota 16 (11 cm, 21 cm) non sono associati ad un aumento di FeD e MnD, anzi sembra siano accompagnati da una diminuzione del FeD nelle acque interstiziali (Fig. 12.2). Questo risultato suggerisce che oltre ai processi legati alla dissoluzione degli ossidi di Fe e Mn esistono altri meccanismi che influenzano il rilascio di Hg dai sedimenti alle acque interporo.

12.3.2. *Microbiologia*

Risultati sull'abbondanza microbica presente nella carota 7 (livello sedimentario 13-14 cm) e nella carota 16 (livello sedimentario 15-16 cm) sono illustrati in Tab. 1, Fig. 12.3.

Lo studio della popolazione microbica, realizzato tramite analisi tassonomica del 16S rRNA rivela come nel campione con elevata concentrazione di Hg (livello sedimentario 15-16 della carota 16) la popolazione microbica dominante (43% dell'abbondanza totale) risulta correlata al genere *Thioalkalispira* (Gamma-Proteobacteria, ordine Chromatiales) che risulta essere parte del gruppo di batteri litoautotrofici zolfo-ossidanti (Sorokin, 2002). Per contro, nei sedimenti con concentrazioni inferiori di Hg (carota 7, livello sedimentario 13-14 cm) la popolazione microbica risulta caratterizzata dalla presenza dominante (44% dell'abbondanza totale) di batteri appartenenti al genere *Sulfurovum* (Epsilon-Proteobacteria; Inagaki et al., 2004) e *Thioalkalispira* (27% dell'abbondanza totale) (Fig. 12.4). I batteri correlati ai generi di *Thioalkalispira* e *Sulfurovum* rappresentano la popolazione caratterizzante i sedimenti in studio. Entrambi sono microorganismi

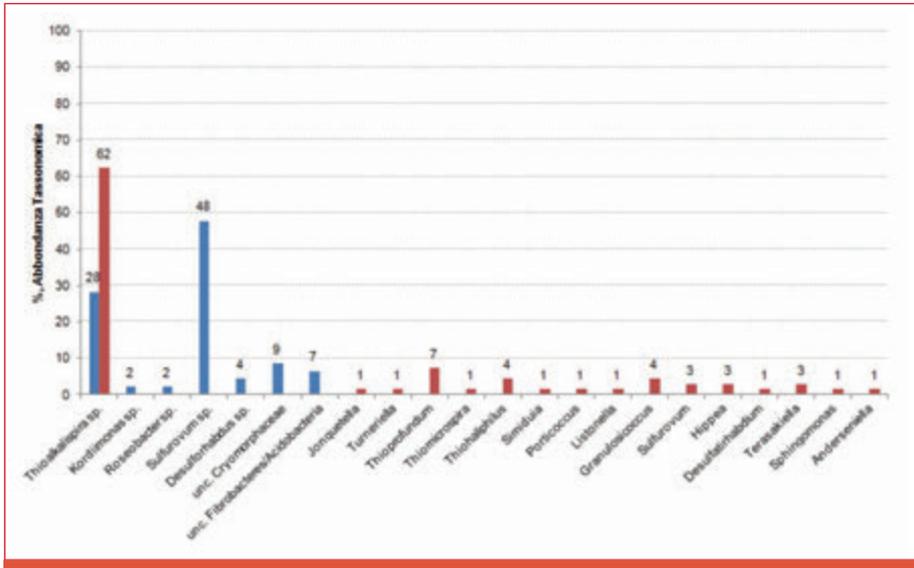


Figura 12.4: Abbonanza tassonomica delle popolazioni microbiche presenti nei campioni studiati.

e aree aerobiche, dove il basso contenuto di ossigeno e l'alta concentrazione di solfuri rende possibile la competizione per l'ossidazione dei solfuri; ii) a zone che insistono su aree idrotermali, dove la concentrazione di solfuri geogenici è elevata; iii) a zone alterate dall'impatto antropico dove l'ecosistema risulta contaminato da reflui industriali o da prodotti di trattamento dei materiali di risulta delle miniere. In particolare, il genere *Thioalkalispira* rappresenta un gruppo di batteri alcalofili (pH di crescita tra 8 e 10) e moderatamente alofili che vivono in condizioni microaerobiche (1-2% di O_2). La presenza di questo microorganismo potenzialmente estremofilo (laghi alcalini e ipersalini, Sorokin, et al., 2011) potrebbe essere correlata alla natura dei contaminanti sversati nei sedimenti della Rada di Augusta. Infatti, i reflui industriali di un impianto cloro-soda sono identificabili come brine fangose (salamoie) ricche in composti di sodio (Na^+) che contengono elevate quantità di Hg (Basu et al., 2013). Pertanto, i sedimenti contaminati della Rada potrebbero essere ricchi in altri prodotti industriali come i carbonati/bicarbonati di sodio (Busa et al., 2013) che probabilmente creano un ambiente ideale per la crescita di popolazioni microbiche afferenti al genere *Thioalkalispira* (Sorokin, 2002).

I SOB giocano un ruolo essenziale del ciclo dello zolfo perché rappresentano la parte della comunità microbica che ossida i composti dello zolfo ridotto prodotti dalla contro parte riduttiva (Muyzer et al. 2013). Da una parte, il solfato (SO_4^{2-}) e

a volte lo zolfo elementare (S^0), funziona come accettore di elettroni nei pathways metabolici di un ampio range di batteri anaerobi (SRB), tendendo alla produzione di solfuri. In contrasto i composti di zolfo ridotto (S^{2-} , HS^- , H_2S , $S_2O_3^{2-}$) servono come elettroni donatori per i SOB che ossidando i solfuri portando comunemente alla formazione di zolfo e solfato (Sorokin et al., 2011; Muyzer et al. 2013). Sebbene la maggior parte dei SOB richiede l'ossigeno (O_2) come accettore finale di elettroni (TEA-terminal electron acceptor) alcuni sono abili a crescere utilizzando altri TEA come per esempio i nitrati (NO_3^{2-}) o intermedi organici. La presenza dei SOB (Thioalkalispira e Sulfurovum) nei sedimenti in studio indica un ambiente solfurico dove è attivo il processo metabolico di ossidazione dei composti dello zolfo.

12.3.3. Meccanismi di rilascio di Hg nei sedimenti della Rada di Augusta

I fattori che influenzano la mobilità del mercurio all'interno dei sedimenti sono molteplici e soltanto alcuni di questi possono essere identificati. Nel caso in studio, il rilascio di Hg all'interfaccia sedimento-acqua sembra influenzato, almeno in parte, dai processi biogeochimici associati alla degradazione della sostanza organica, ma probabilmente l'attività microbica dei SOB gioca un ruolo importante nei processi di mobilizzazione del Hg.

Il mercurio, come altri metalli, ha un'alta affinità per la sostanza organica in quanto può legarsi con una classe di gruppi funzionali che va sotto il nome di gruppi tiolici (Xia et al., 1999; Hesterberg et al., 2001). Questa proprietà spiega perché la distribuzione e la successiva mineralizzazione della sostanza organica nei sedimenti possa controllare il rilascio di Hg all'interfaccia sedimento-acqua (Ravichandran, 2004; Hollweg et al., 2009). I dati sul contenuto di sostanza organica totale (Capitolo 7) mostrano che soltanto in un caso esiste una correlazione significativa tra i contenuti di TOC e le concentrazioni Hg nei sedimenti in studio (carota 16; $R=0,8$; $n=18$, $p\text{-value}\sim 0$), mentre per gli altri sedimenti analizzati la correlazione non è statisticamente significativa. Inoltre, i dati della Sequential Extraction Procedure (SEP; Capitolo 8) indicano che la frazione di Hg legata alla sostanza organica sembra essere molto bassa se paragonata alle altre forme "meno reattive" (HgS , Hg^0 , Hg_2Cl_2) che rappresentano più del 90% della frazione di Hg nei sedimenti campionati. Questi risultati non escludono la possibilità che la sostanza organica possa essere uno dei meccanismi che regolano la distribuzione del Hg tra sedimento e acque interporo, ma suggeriscono che la mineralizzazione della sostanza organica non ha un ruolo predominante nel rilascio di Hg dai sedimenti in studio.

Allo stesso modo del particolato organico, gli ossidi di Fe e Mn hanno un'elevata capacità di adsorbire e co-precipitare composti di Hg, e rappresentano un veicolo per il trasporto e l'accumulo di questo elemento nei sedimenti

marini (Jenne, 1968; Farrah and Pickering, 1978; Gagnon et al., 1996; Guentzel et al., 1996; Quemerais et al., 1998). All'interno dei sedimenti dove le condizioni diventano anaerobiche, gli ossidi di Fe e Mn vengono destabilizzati dai processi di riduzione microbica, come conseguenza dei processi di mineralizzazione della sostanza organica ed il mercurio ad essi associato può essere rilasciato nelle acque interstiziali (Gobeil and Cossa, 1993). Il metodo utilizzato per la SEP, non considera una frazione mineralogica specifica legata agli ossidi di Fe e Mn e quindi non permette di stabilire inequivocabilmente l'associazione del Hg con gli ossidi di Fe e Mn; comunque, nei sedimenti superficiali (0-5cm), la correlazione tra la concentrazioni HgD e FeD ($R=0,7$, $n=10$, $p\text{-value}=0,032$) lascia supporre che in questa zona della colonna sedimentaria il meccanismo principale di rilascio di Hg dai sedimenti sia la riduzione/dissoluzione degli ossidi di Fe (Fig. 12.2). In altre aree costiere fortemente influenzate da un intensa attività industriale degli impianti cloro-soda, come la zona del Fjord Saguenay (Gagnon et al., 1997), la depressione sottomarina Laurenziana nella piattaforma continentale canadese (Gobeil and Cossa, 1993) e l'Estuario Tanguis in Portogallo (Canario et al., 2003) i meccanismi di adsorbimento e rilascio di Hg nei sedimenti sono principalmente relazionati al riciclo degli ossidi di Fe in prossimità dell'interfaccia sedimento-acqua. In maniera simile, il rilascio di Hg da parte degli ossidi di Fe nella zona di riduzione del Fe^{3+} (Froelich, 1979) rappresenta un meccanismo in atto nei sedimenti superficiali della Rada di Augusta.

I risultati della SEP indicano che la seconda forma di Hg più abbondante nei sedimenti in studio è legata ai solfuri (il range è 5÷18%, Capitolo 8), e questa porzione sembra essere più abbondante nei sedimenti campionati nella zona sud della Rada di Augusta, dove sono state riscontrate le concentrazioni maggiori di Hg (Capitolo 8) e dove i flussi di Hg all'interfaccia sedimento-acqua sono più elevati (Capitolo 11). La presenza di pirite diffusa in tutti i sedimenti campionati (vedi Capitolo 8) indica che il processo di formazione di solfuri è particolarmente attivo nei sedimenti della Rada di Augusta e che i batteri solfato riduttori (SRB) sono probabilmente coinvolti nel processo di genesi dei solfuri. In aree contaminate da mercurio spesso le specie mercurifere più abbondanti sono i solfuri, esempi sono la Baia di Tokuyama (Giappone) dove il 50÷90% della frazione di Hg contenuta nei sedimenti è legata ai complessi dello zolfo (Nakaniski et al., 1989) e i sedimenti dell'area inquinata dell'Almadean in Spagna (Martin-Doimeadios et al., 2000). Il mercurio ha un forte affinità per lo zolfo che ne controlla in maniera significativa la biogeochimica; in condizioni anaerobiche, le specie di mercurio dominanti sono i complessi HgS , HgS_2H_2 , HgS_2H e HgS_2^{-2} (Paquette and Heltz, 1997). Il solfuro di mercurio (HgS) è poco solubile, ma l'incremento di ioni S^{2-} ne aumenta la solubilità (Jay et al., 2000). In sedimenti ricchi in Fe, i processi di dissoluzione e precipitazione dei minerali di Fe possono influenzare gli equilibri di speciazione dei complessi solforici del mercurio inorganico (Mehrotra et al., 2003). Un aumento

di Fe^{2+} nelle acque interstiziali produce un decremento della concentrazione di S^{2-} che comporta un duplice effetto i) la diminuzione della concentrazione totale dei complessi del mercurio inorganico $\text{Hg}(\text{HS})_2^0$, HgHS^+ , HgS^0_{aq} , HgHS^{2-} , HgS_2^{2-} in fase disciolta, e ii) la formazione di FeS (pirite) che può sottrarre Hg dalle acque interporo (Coles et al., 2000; Morse and Akaki, 1993). L'associazione mineralogica Pirite-Siderite e la presenza di abbondante Ematite nei sedimenti in studio (Capitolo 8) indica che i processi sopra descritti possono avere un peso sulla solubilità dei solfuri di mercurio e quindi sulla mobilità del Hg. Il processo di formazione dei solfuri sembra avere un ruolo importante nei sedimenti della Rada di Augusta e questa evidenza è confermata dallo studio microbiologico che indica come le popolazioni microbiche dominanti nei sedimenti siano batteri che vivono esclusivamente in presenza di solfuri (Sorokin, 2011). Come descritto precedentemente, i SOB ricavano energia ossidando i composti di zolfo ridotto (S^{2-} , HS^- , H_2S , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) che rappresentano il substrato inorganico da cui ricavano elettroni; questo processo prevede la presenza di un accettore finale di elettroni (TEA) per la produzione di ATP che in alcuni casi possono essere composti inorganici come i nitrati o anche intermedi organici (Wood, 1968). In tal modo, i SOB rappresentano il fattore biochimico che può aumentare la mobilità del Hg attraverso il processo di ossidazione microbica dei solfuri nei sedimenti in studio.

Riassumendo, si possono delineare due principali meccanismi di rilascio di Hg dai sedimenti: i) la riduzione/dissoluzione degli ossidi di Fe e ii) l'ossidazione dei solfuri mediata dall'attività metabolica dei SOB. In particolare, nella zona di riduzione del Fe^{3+} , identificata nei primi centimetri di sedimento (0-5cm), la destabilizzazione degli ossidi di Fe rilascia Hg nelle acque interporo come evidenziato dall'associazione tra concentrazioni FeD e HgD. Questo risultato è in accordo con altri studi, condotti in altre aree impattate dagli impianti cloro-soda, che identificano un'intima correlazione tra il ciclo del Fe e la biogeochimica del Hg nei sedimenti (Gobeil and Cossa, 1993). Nei livelli sedimentari più profondi (sotto i 5 cm), dove probabilmente esiste un'intensa attività dei batteri solfato riduttori (SRB), la produzione di elevate concentrazioni di solfuri genera un ambiente ideale per la crescita e il sostentamento di comunità microbiche appartenenti al gruppo dei SOB. Ragionevolmente, la dissoluzione dei solfuri di Hg (HgS) o altri solfuri che adsorbono Hg durante la precipitazione (FeS) dovuta all'attività microbica dei SOB potrebbe rappresentare il meccanismo principale di rilascio di Hg nei livelli sedimentari più profondi. Questo risultato suggerisce che probabilmente l'intenso ciclo dello zolfo particolarmente attivo nei sedimenti della Rada di Augusta gioca un ruolo fondamentale nel processo di rilascio di Hg dai sedimenti alla colonna d'acqua.

12.4. Conclusioni

I sedimenti della Rada di Augusta rappresentano una sorgente attiva di Hg per l'ecosistema marino della zona. Il meccanismo di rilascio di Hg dai sedimenti alle acque interporo non è unico ma un connubio di processi bio-geochimici sembrano regolare la mobilità del mercurio dalla matrice sedimentaria a quella della colonna d'acqua. Nei sedimenti superficiali il ciclo degli ossidi di Fe e Mn che naturalmente regola i processi di diagenesi dei sedimenti, sembra il meccanismo che in prevalenza determina il rilascio di Hg dai sedimenti alle acque interporo. Contemporaneamente, nei livelli più profondi la presenza di comunità microbiche appartenenti al gruppo dei batteri zolfo ossidanti (generi *Thioalkalispira* e *Solfurovum*) suggerisce un attivo ciclo sedimentario legato al metabolismo dello zolfo che favorisce la mobilizzazione del Hg. Tali ceppi batterici, non metilano mercurio, ma presumibilmente lo liberano quando lo stesso è associato ai solfuri.

13. Parametri atmosferici

Marcello Bitetto

DiSTeM-UNIPA, Palermo, Italia

Marco Barra

IAMC-CNR, Napoli, Italia

L'analisi dei flussi di mercurio all'interfaccia aria/acqua non poteva ovviamente non contemplare la misura dei principali parametri atmosferici nell'area di indagine, poiché l'efficienza dei processi che permettono il passaggio di mercurio dall'acqua all'atmosfera ed il successivo trasporto vengono influenzati anche dalla temperatura, dall'intensità e direzione dei venti. Nello specifico, attraverso l'installazione di una stazione meteo (DAVIS – Vantage Pro 2 Wi-Fi) completa di pluviometro (collocati sul tetto della Capitaneria di Porto di Augusta; Fig. 13.1), sono stati misurati:

- Velocità (m/s) e direzione (gradi da nord) del vento
- Temperatura (°C)
- Umidità (%)
- Heat-index (°C)
- Pressione atmosferica (mbar)
- Piovosità (mm)
- Tasso di piovosità (mm/h)

Le misurazioni relative a tali parametri si sono protratte per circa un anno (Luglio 2011 - Giugno 2012), permettendo di ottenere (limitatamente al periodo investigato) un certo numero di informazioni in relazione a diverse scale temporali. Per ciascuno dei parametri citati, sono stati ricavati i valori medi e i relativi andamenti su base annuale e trimestrale, distinguendo inoltre tra periodo diurno e notturno, questi ultimi definiti sulla base degli orari medi su scala mensile di alba e tramonto relativi alla città di Catania.

Su scala annuale (intero periodo di misura e senza distinguere tra valori misurati durante il giorno o durante la notte) l'analisi del diagramma a rosa mostra che nel 45% circa dei casi la direzione del vento è relativa al settore NW mentre solo il 25% delle osservazioni evidenzia venti provenienti da E (Fig. 13.2).



Figura 13.1: Posizione della stazione meteo.

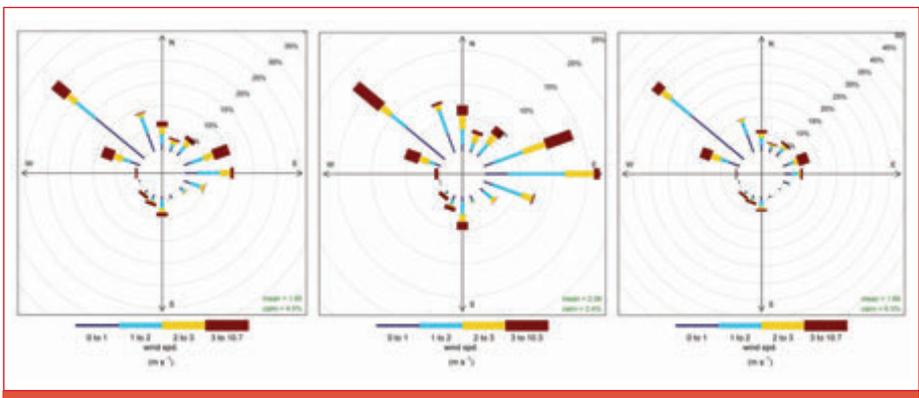


Figura 13.2: Diagrammi dei venti relativi all'intero periodo di misura. In particolare l'immagine a sinistra riporta la direzione e l'intensità del vento nel periodo Luglio 2011 - Ottobre 2012 senza distinguere le ore notturne da quelle diurne. Le immagini al centro e a destra invece si riferiscono allo stesso periodo ma distinguendo rilevazioni diurne (centro) e notturne (destra).

Considerando separatamente le ore diurne e notturne si può inoltre osservare che il maggior contributo, per quanto riguarda i venti provenienti dal settore orientale, è dato dai venti che spirano durante il giorno, mentre nelle ore notturne si osserva una netta prevalenza dei venti da NW, evidenziando dunque la tipica alternanza presente nelle zone costiere. Per quanto riguarda gli altri parametri rilevati, nella Tab. 13.1, vengono riportati i principali descrittori statistici relativi all'intero periodo di osservazione.

Tabella 13.1: Statistiche descrittive per temperatura, heat index, umidità pressione atmosferica, piovosità.

	Media	Mediana	Min.	Max.	Percentile (25)	Percentile (75)	Quartile Range	Std.Dev.
<i>Temperatura (°C)</i>	18.969	18.400	5.100	34.900	14.200	23.900	9.700	6.110
<i>Umidità (%)</i>	70.041	71.000	24.000	95.000	62.000	80.000	18.000	12.941
<i>Heat Index (°C)</i>	19.300	18.400	4.800	38.600	13.800	24.700	10.900	6.845
<i>Pressione atmosferica (mbar)</i>	1016.475	1016.000	992.900	1035.000	1012.600	1020.200	7.600	5.891
<i>Piovosità (mm)</i>	2.253	0.600	0.200	48.000	0.200	2.000	1.800	4.895
<i>Tasso di piovosità (mm/h)</i>	33.619	6.400	0.800	1645.800	2.600	20.400	17.800	143.359

L'analisi della direzione e dell'intensità dei venti su scala trimestrale evidenzia modificazioni significative nei pattern di direzione, intensità e variabilità nell'arco del periodo di misura. Durante i 4 trimestri considerati infatti i valori mediani di direzione si modificano sensibilmente ed in modo differente tra giorno e notte (Tab. 13.1). In particolare, dall'analisi dei diagrammi dei venti costruiti su base trimestrale risulta evidente durante il primo trimestre (mesi Dicembre, Gennaio e Febbraio) una netta prevalenza dei venti provenienti da NW, sia durante il giorno che durante la notte, con temperature comprese tra i 5 e i 20 °C (Fig. 13.3). Durante il secondo trimestre (mesi Marzo, Aprile e Maggio), si osserva durante le ore diurne un incremento della frequenza dei venti provenienti da E, ed una drastica riduzione di quelli provenienti da NW, mentre durante le ore notturne la situazione in termini di direzione non subisce grosse variazioni rispetto a quanto visto nelle ore notturne del trimestre precedente. Nel secondo trimestre i valori di temperatura rilevati sono compresi tra un minimo di 8°C ed un massimo di 27.8°C. Nei mesi di Giugno, Luglio e Agosto (terzo trimestre) il pattern osservato nel trimestre precedente durante le ore diurne si rafforza ulteriormente, mostrando una forte prevalenza dei venti da E, unitamente ad un'ulteriore riduzione della frequenza di quelli provenienti da NW rispetto a quanto visto nel secondo trimestre. In tale periodo inoltre durante le ore notturne si osserva un lieve aumento delle frequenze

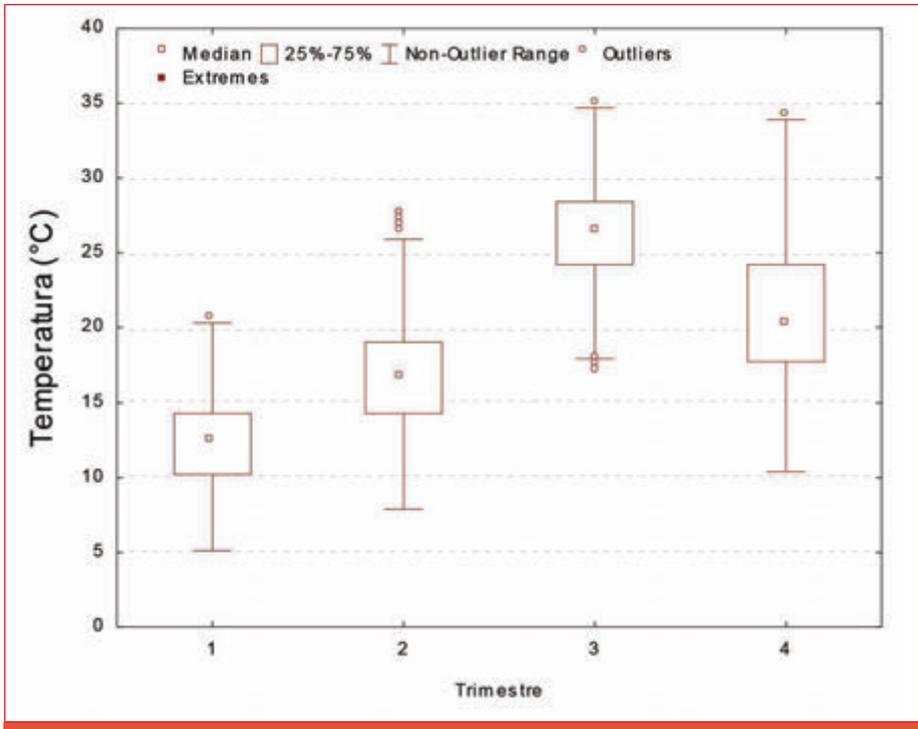


Figura 13.3: Box plot relativo ai valori di temperatura rilevati nei 4 trimestri considerati.

relative ai venti da N-NE accompagnato da una riduzione delle velocità. In tale periodo le temperature minime e massime rilevate sono rispettivamente 17 e 35°C. Infine nel corso del quarto trimestre (Settembre, Ottobre e Novembre) si osserva durante le ore diurne una notevole variabilità in termini di direzione dei venti, e sebbene le direzioni prevalenti tornino ad essere molto simili a quanto visto nel corso del secondo trimestre (E e NW), si rileva un aumento della frequenza dei venti provenienti da S. In tale periodo inoltre, durante la notte, pur dominando i venti da NW si osserva rispetto ai trimestri precedenti una maggior frequenza di quelli orientali. Le temperature minime e massime registrate in tale periodo sono rispettivamente 10 e 34°C. In definitiva dunque la direzione dei venti mostra una maggiore variabilità durante le ore diurne rispetto alla notte. In particolare sebbene durante il giorno i venti dominanti provengano prevalentemente da NW ed E, si osserva una certa variabilità stagionale nei loro rapporti percentuali, ben evidenziata dai valori medi e mediani riportati in Tab. 13.2.

Tabella 13.2: Statistiche descrittive di intensità e direzione dei venti calcolate su base trimestrale.

Trimestre	Fascia oraria	Direzione media (Gradi da Nord)	Rho (m/s)	Direzione mediana (Gradi da Nord)	Deviazione (Gradi)	Velocità minima (m/s)	Velocità massima (m/s)
<i>(Gradi da Nord)</i>	Rho	-25.757	0.473	-44.979	0.882	0.000	9.800
	(m/s)	Direzione mediana	0.638	-45.007	0.630	0.000	9.800
<i>(Gradi da Nord)</i>	Deviazione	46.605	0.347	67.485	1.103	0.000	10.300
	(Gradi)	Velocità minima	0.543	-44.990	0.775	0.000	10.700
<i>(m/s)</i>	Velocità massima	61.540	0.439	67.512	0.994	0.000	8.000
	(m/s)	-18.016	0.557	-22.521	0.817	0.000	7.200
<i>IV (autunno)</i>	Osservazioni diurne	42.911	0.383	67.473	1.066	0.000	7.600
	Osservazioni notturne	-10.705	0.394	-44.945	1.039	0.000	6.700

Le direzioni rilevate durante le ore notturne mostrano invece una netta dominanza dei venti da NW. Tale pattern rimane piuttosto stabile durante tutto l'anno, sebbene durante il periodo estivo ed autunnale si osservi un lieve aumento della frequenza dei venti provenienti da N-NE.

14. Flussi di evasione marina del mercurio elementare gassoso (Hg⁰) nell'atmosfera della Rada di Augusta

Emanuela Bagnato

IAMC-CNR, UOS di Capo Granitola, Italia

Sergio Calabrese, Marcello Bitetto, Francesco Parello

DiSTeM-UNIPA, Palermo, Italia

Marco Barra

IAMC-CNR, Napoli, Italia

14.1. Introduzione

Il mercurio (Hg) è uno dei principali inquinanti emessi in atmosfera. La sua complessità geochemica, unitamente alla tossicità e agli effetti persistenti della sua presenza nell'ecosistema terrestre, lo hanno inserito nella lista delle priorità di un numero sempre crescente di accordi internazionali rivolti alla tutela ambientale e della salute umana (The Arctic Monitoring and Assessment Program, AMAP, United Nations – Economic Commission for Europe: Heavy Metals Protocol, UNECE, The Helsinki Commission, HELCOM, la convenzione OSPAR). I progressi raggiunti nell'ultimo decennio sullo studio del Hg come 'global pollutant' (Pirrone et al., 2001; Hedgecock et al, 2006; Pacyna et al, 2006; Bullock and Jaegle, 2009; Dastoor e Davignon, 2009; Friedli et al., 2009; Jaegle et al, 2009; Jung et al, 2009; Seigneur et al, 2009; Travnikov and Ilyin, 2009) hanno contribuito a fornire una valutazione aggiornata delle emissioni di Hg a scala globale provenienti sia da fonti antropogeniche che naturali. A oggi, le sorgenti antropiche sono responsabili di circa il 30% delle emissioni annue di mercurio in atmosfera. Un altro 10% proviene da fonti geologiche naturali, mentre il restante 60% dalla "ri-emissione" di mercurio precedentemente depositatosi nell'ecosistema terrestre (Kocman et al., 2013). E' stato stimato che circa 5207 t di Hg vengono emesse annualmente da parte dei processi naturali (emissioni primarie di mercurio + ri-emissioni). Nel complesso, di queste 5207 t anno⁻¹, circa 2429 t anno⁻¹ di Hg vengono emessi dalle superfici terrestri (47% del totale delle emissioni naturali di Hg), mentre l'evasione oceanica contribuisce con un flusso di ~ 2778 anno⁻¹ (Pirrone et al. 2010). Per mitigare il rischio associato a tali emissioni è necessario conoscere a fondo le dinamiche che regolano lo scambio di Hg tra la sorgente e il recettore. In che misura è possibile quindi prevedere la futura evoluzione del Hg rilasciato in atmosfera? L'incapacità

di rispondere a questa domanda nasce dal fatto che le emissioni antropiche spesso si sovrappongono ai flussi di Hg di varia origine naturale, la cui entità è ancora in larga parte scarsamente definita. Infatti, esistono prove inequivocabili che attestano come la quantità di Hg in atmosfera sia più che raddoppiata dall'avvento della rivoluzione industriale a oggi (Fig. 14.1; Mason et al., 1994; Schuster et al., 2002).

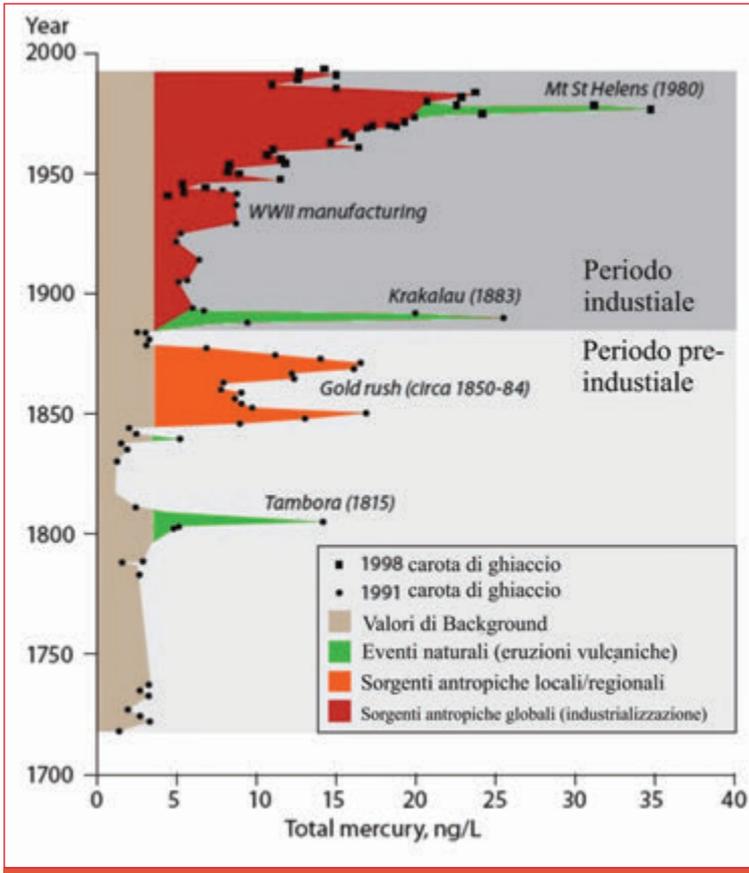


Figura 14.1: Concentrazioni di Hg (ng/l) misurate all'interno delle carote di ghiaccio campionate nel Wyoming, USA. Il grafico evidenzia due momenti nella storia della diffusione del Hg nell'ecosistema terrestre: l'era pre e post-industriale. Gli elevati picchi di Hg evidenziati nel grafico sono probabilmente associabili al periodo della Corsa all'oro (Stati Uniti d'America, 1850-1884), e a tre importanti eruzioni cataclismatiche a carattere esplosivo relative ai vulcani St Helens, Krakatoa e Tambora (fonte UNEP 2013; Schuster et al., 2002).

Il bacino di Augusta (Fig. 14.2), una delle aree più inquinate del Mediterraneo, è stato caratterizzato da rilascio incontrollato di mercurio all'interno della baia da parte dell'intensa e mal gestita attività industriale, sviluppatasi lungo le coste meridionali della Sicilia a partire dal 1950 (Sprovieri et al, 2011; Magazzù et al., 1995).

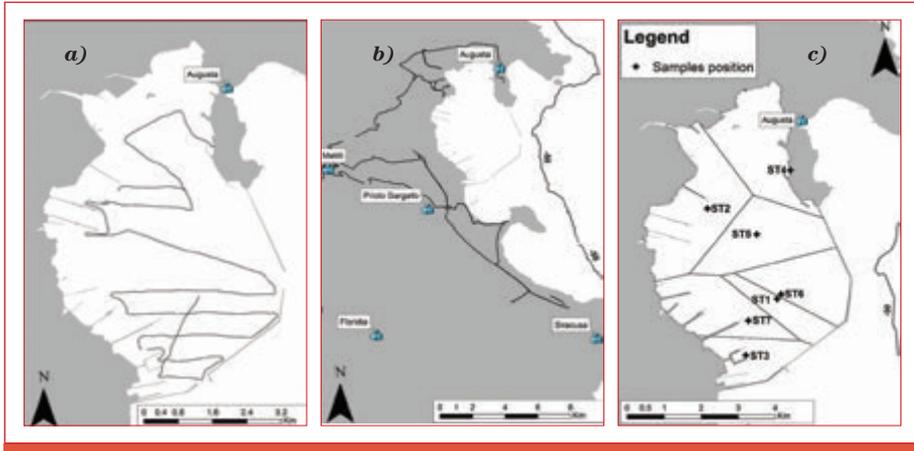


Figura 14.2: Mappe illustranti (a) le rotte di navigazione seguite durante le campagne oceanografiche per la determinazione del Hg_{atm} sulla Rada di Augusta, (b) le traiettorie dei percorsi seguiti via terra per la misura del Hg_{atm} lungo la linea di costa e nel centro abitato della città di Augusta, (c) le stazioni di ubicazione della camera d'accumulo per la stima dei flussi di Hg da evasione (ST1-7). La mappa di fig. c riporta inoltre la suddivisione dell'intero bacino in Poligoi di Voronoi (vedi il testo per maggiori dettagli).

Elevate concentrazioni di Hg sono state infatti rinvenute all'interno dei sedimenti profondi della baia (ICRAM, 2005; Romano et al., 2009; Sprovieri et al., 2011) e nei tessuti di varie specie bentoniche e pelagiche che popolano le acque del bacino (Bonsignore et al., 2013). Studi recenti (Sprovieri et al., 2011) hanno stimato un deflusso medio di mercurio totale (HgT) dalla baia alle acque costiere dell'ordine di 0.162 kmol/anno ($\sim 0.032 \text{ anno}^{-1}$). Considerato che questi valori corrispondono all'1-2 % dell'importo calcolato per l'intera area del Mediterraneo ($12,5 \text{ kmol/anno}$; Rajar et al, 2007), il bacino di Augusta rappresenta quindi una potenziale sorgente di mercurio per le aree limitrofe. Un tale disastro ecologico, ha spinto il governo italiano a includere il bacino di Augusta nel Piano Nazionale di Bonifica delle aree a maggiore rischio ambientale. Tenuto conto della sua estesa diffusione su tutto il pianeta, il mercurio rappresenta oggi una seria minaccia per la salute e per l'ambiente, come lo dimostrano i dati raccolti nell'edizione 2013 del Global Mercury

Assessment pubblicata dall'UNEP. Si tratta di un inquinante a scala globale poiché nella sua forma elementare reagisce abbastanza lentamente con la maggior parte degli ossidanti atmosferici, venendo trasportato dalle sorgenti di emissione fino alle aree più remote del pianeta (Schroeder e Munthe, 1998). Lo scambio di mercurio tra gli oceani e l'atmosfera influenza in maniera significativa il ciclo biogeochimico di questo elemento. Studi relativamente recenti hanno suggerito che l'oceano, oltre a rilasciare circa 1/3 delle emissioni globali totali in atmosfera (circa il 30% del bilancio totale del mercurio atmosferico su scala globale; Mason et al., 1994), ne riceve ~ il 30-70 % dalla deposizione atmosferica globale (Fig. 14.3; Lamborg et al., 2002; Mason e Sheu, 2002; Strode et al., 2007). I sedimenti marini e pelagici sono considerati importanti reservoir di Hg per la colonna d'acqua sovrastante in cui il metallo si ri-distribuisce attraverso processi di diffusione, risospensione e bioturbazione (Gagnon et al., 1997; Bloom et al., 1999; Mason and Lawrence, 1999).

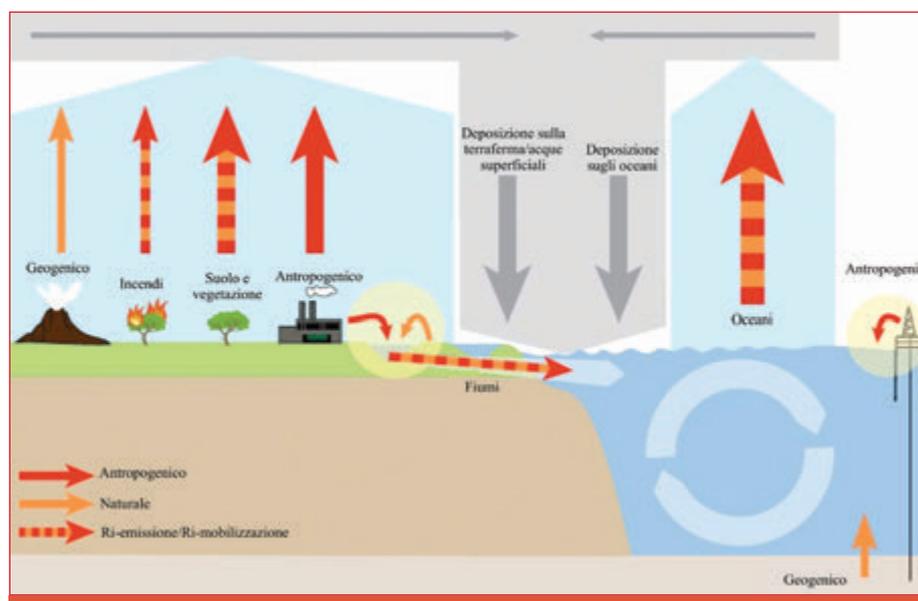


Figura 14.3: Illustrazione schematica del ciclo del mercurio che mostra i principali mezzi di trasporto e deposizione del Hg nell'ecosistema terrestre. Dalla figura si evince come le emissioni di Hg in atmosfera avvengono sia da parte di sorgenti antropiche che naturali, così come attraverso la ri-emissione di Hg precedentemente depositatosi dall'atmosfera al suolo, alle acque superficiali e sulla vegetazione (fonte UNEP 2013).

Il presente studio, inserito all'interno del programma IAMC-CNR/ASP, e finanziato dal Dipartimento della Salute della Regione Siracusa, è stato finalizzato alla stima dei flussi di evasione del Hg all'interfaccia mare/atmosfera all'interno del bacino di Augusta. Il data set proposto ha così contribuito a delineare il ruolo rivestito dal bacino di Augusta come potenziale sorgente di ri-emissione atmosferica di Hg antropogenico per le aree limitrofe dell'intero Mediterraneo.

14.2. Metodologia di indagine

14.2.1. La natura dell'inquinamento da mercurio: l'atmosfera

L'atmosfera è il principale mezzo di trasporto e di trasformazione del mercurio (Hg) una volta emesso dalle svariate sorgenti naturali (vulcani, acque superficiali, suolo, vegetazione) e antropiche (centrali termoelettriche a combustibili fossili, estrazione di metalli non-ferrosi, impianti di soda caustica ed inceneritori) (Mason et al., 1994; Fitzgerald et al., 1998) (Fig. 14.3). In atmosfera, il Hg va incontro ad una serie di trasformazioni chimico-fisiche che ne regolano i tempi di residenza nella bassa troposfera. Maggiori informazioni sulla sua speciazione chimica in atmosfera agevolano lo studio del ciclo bio-geochimico del Hg e la sua dispersione areale una volta emesso (scala locale e/o regionale e/o globale). La principale forma di Hg presente in atmosfera è rappresentata dal mercurio elementare gassoso (Hg_g^0 o GEM), caratterizzato da un'alta pressione di vapore e da una scarsa solubilità in acqua. Per questa specie, il trasporto può avvenire su lunghe distanze ed essere depositato in regioni molto lontane da quelle di emissione (Sprovieri et al., 2002). In atmosfera il mercurio si trova anche nella forma divalente, sia in fase gassosa che di particolato atmosferico (Hg^{II} e Hg_p). La maggiore reattività chimica e l'elevata solubilità in acqua delle sue forme ossidate ne favoriscono la rimozione dall'atmosfera principalmente attraverso processi di deposizione umida, riducendo così i tempi di residenza (da giorni a settimane) rispetto a quelli specifici del mercurio elementare gassoso (circa 0.5-1 anno; Ariya et al., 2008; Lindberg and Stratton, 1998).

Tra le sorgenti di Hg in atmosfera l'evasione da parte delle superfici acquatiche ricopre una certa importanza in termini di ri-emissione di Hg precedentemente depositato. A oggi le dinamiche che regolano tale rilascio in atmosfera all'interfaccia acqua-aria sono ancora poco chiare, ma si pensa siano favorite (i) dall'esistenza di un gradiente di concentrazione di mercurio tra lo strato superficiale della colonna d'acqua e lo strato d'aria sovrastante, (ii) dall'azione di foto-riduzione del Hg disciolto all'interfaccia acqua-aria, e (iii) dalla temperatura dello strato d'acqua superficiale (Hedgecock et al., 2006; Schroeder and Munthe, 1998; Mason, 2009; Andersson et al., 2007; Fantozzi et al., 2007; Xiao et al., 1995; Costa and Liss, 1999).

Una volta rilasciato in atmosfera, il processo di trasformazione più importante che interessa la chimica del Hg è l'ossidazione della sua forma elementare ad opera di specie quali il cloro ed il bromo, quest'ultimo naturalmente prodotto dall'aerosol marino all'interno del Marine Boundary Layer (MBL) (Vogt et al., 1996).

14.2.2. Misure in tempo reale di mercurio in atmosfera

Tre campagne oceanografiche appositamente organizzate nei mesi di Novembre e Luglio 2011 e nel Giugno 2012, hanno consentito la stima delle concentrazioni di Hg nel comparto atmosferico che sovrasta la Rada di Augusta. A bordo della Luigi Sanzo del CNR, le rotte di navigazione e le stazioni di indagine sulla superficie marina della Rada (Fig. 14.2a,b,c), sono state scelte secondo precisi criteri pratici e logistici, previa consultazione di recenti lavori di letteratura sullo stato di contaminazione dell'area in esame (ICRAM 2005; Romano et al., 2009; Sprovieri et al., 2011). Le misure sono state effettuate in tempo reale con l'ausilio del Lumex RA-915+, uno spettrometro ad adsorbimento atomico, le cui specifiche tecniche e i principi di funzionamento sono ampiamente descritti in Sholupov et al. (2004). Il Lumex consente la determinazione della sola fase elementare gassosa del mercurio (GEM), pertanto, per motivi di semplicità, le sigle GEM, Hg_{atm} e Hg⁰_g sono state utilizzate indistintamente all'interno di questo capitolo, se non dove diversamente specificato. Le misure del GEM in atmosfera, acquisite al secondo, hanno permesso di raccogliere una discreta popolazione di dati. Durante il campionamento l'inlet dell'analizzatore è stato installato sulla prua dell'imbarcazione ad un'altezza di circa 3 m s.l.m., per evitare eventuali contaminazioni da parte dei gas di scarico (Fig. 14.4). In

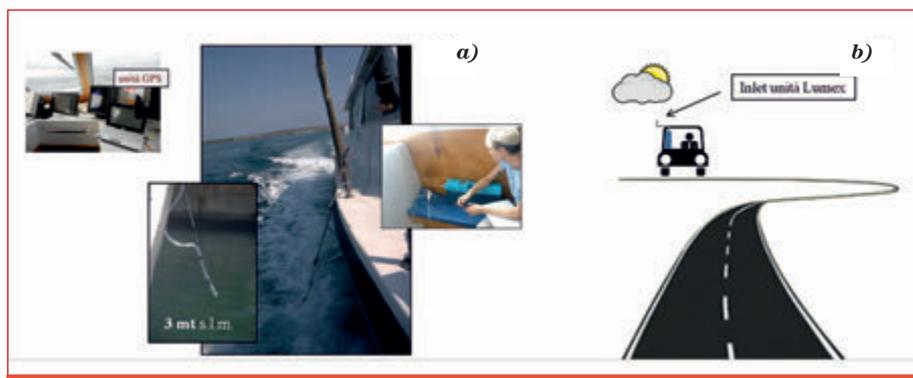


Figura 14.4: Sistema di monitoraggio atmosferico effettuato con l'unità Lumex (a) via mare e (b) via terra.

totale sono state realizzate centinaia di acquisizioni, su uno spazio percorso di circa 60 km lungo la superficie marina ad una velocità media di ~10 km/h. Sempre con l'ausilio del Lumex, è stato possibile stimare il valore di background del Hg_{atm} presente sulla terraferma. Sono stati così realizzati svariati transetti di misura in auto lungo la linea di costa adiacente al bacino di Augusta (Fig. 14.2b), disponendo l'inlet dell'unità Lumex al di fuori di uno dei finestrini posteriori del veicolo. Le concentrazioni di GEM sono state misurate in continuo a intervalli di acquisizione di 5s, percorrendo circa 20 km di costa ad una velocità media di ~20 km/h.

14.2.3. Stima dei flussi di mercurio da evasione all'interfaccia mare-atmosfera

Per la prima volta in questa location, sono stati stimati i flussi di evasione del Hg all'interfaccia acqua di mare-atmosfera utilizzando la tecnica della camera d'accumulo (50×50×50cm) connessa al Lumex-RA 915+. Le misure sono state effettuate in 7 siti di indagine (Fig. 14.2c), ampiamente distribuiti sulla superficie marina del bacino e rappresentativi di aree caratterizzate da un variabile grado di contaminazione dei sedimenti profondi (Sprovieri et al., 2011).

La camera d'accumulo è stata progettata e costruita dallo staff tecnico del laboratorio di elettronica dell'IAMC-CNR di Capo Granitola, secondo gli schemi proposti in letteratura (Kim and Lindberg, 1995; Carpi and Lindberg, 1998). Come materiale di costruzione è stato scelto il Plexiglas poiché consente il passaggio di circa l'89% ed il 64% delle radiazioni UV-A e UV-B, rispettivamente (Wang et al., 2007), responsabili dei processi di foto-riduzione del Hg disciolto negli strati più superficiali della colonna d'acqua. La camera in plexiglass è stata connessa al Lumex RA-915+ attraverso degli appositi tubi in silicone collegati all'inlet ed all'outlet dello strumento (Fig. 14.5).

Una camera d'accumulo con queste specifiche è funzionale in condizioni di relativa calma del mare, quando l'influenza del vento e del moto ondoso sulle stime di flusso è da ritenersi pressoché trascurabile. Per ciascuna misura acquisita tramite questa tecnica, il flusso di Hg che evade attraverso la superficie marina confinata all'interno della camera d'accumulo, è stato stimato utilizzando l'Eq. (1):

$$\Phi_{\text{GEM}} = dC/dt * V/A \quad (1)$$

dove Φ_{GEM} è il flusso del mercurio elementare gassoso ($\text{ng m}^{-2} \text{sec}^{-1}$), V è il volume della camera (m^3), A è l'area di superficie racchiusa dalla camera (m^2) e dC/dt è la variazione della concentrazione del Hg gassoso nel tempo all'interno della camera. Per una stima appropriata del flusso, il δC misurato e utilizzato nel calcolo deve essere maggiore del valore di concentrazione del bianco di sistema. Pertanto, la camera è stata pulita prima dell'uso in un bagno di acido

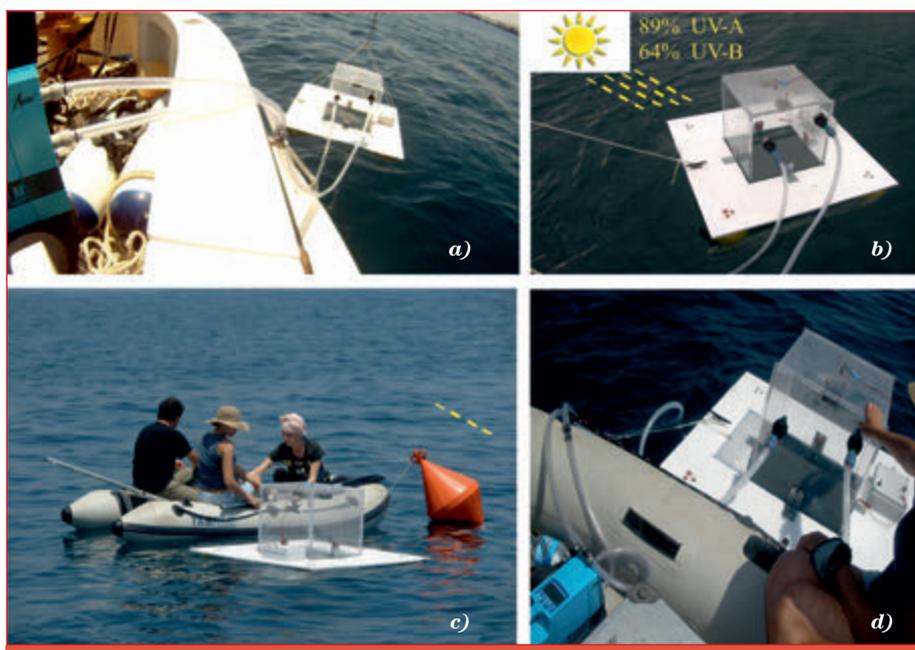


Figura 14.5: Posizionamento (a-b), test (c) e misurazioni in tempo reale (d) del GEM all'interfaccia mare-aria per la stima del flusso con l'ausilio della camera di accumulo. La camera è stata usata in combinazione con il Lumex RA-915 + (vedi figura (a)) collegato all'ingresso e all'uscita della camera d'accumulo attraverso appositi inlet e outlet ubicati a circa 20 cm dalla superficie marina.

citrico 20% (24 h) e un bagno di acido cloridrico 10% (24 h) e successivamente fatto il controllo del bianco di sistema posizionando la camera su una superficie di policarbonato precedentemente pulita. Le misure del bianco di sistema hanno dato valori di Hg trascurabili ($\sim 0.15 \text{ ng Hg m}^{-3}$), ma comparabili con quelli riportati in letteratura da vari autori ($\sim 0.2 \text{ ng GEM m}^{-3}$; Gustin et al., 1999; Eckley et al., 2010; Carpi and Lindberg, 1998). Infine, esperimenti per testare la qualità del protocollo di indagine hanno evidenziato un'accuratezza raggiunta con un rapporto QA/QC del 99%.

14.3. Risultati e discussione

14.3.1. Distribuzione del mercurio atmosferico

Le misure del Hg_{atm} all'interno del MBL nel bacino di Augusta sono state condotte nei mesi di Novembre e Luglio 2011, e nel Giugno 2012 (Fig. 14.2a,b). Nel periodo di acquisizione dei dati, la stazione meteo ubicata sul tetto della Capitaneria di Porto di Augusta (Fig. 14.2), ha registrato una velocità del vento variabile da 4.5 a 9.8 $m\ s^{-1}$ ed una temperatura esterna compresa tra i 12 ed i 25 °C (Fig. 14.6). Le misure di GEM in atmosfera hanno fornito valori medi di concentrazione dell'ordine di 1.5 ± 0.4 (da 0.9 a 3.1) e 2.1 ± 0.98 (da 1.1 a 3.1) $ng\ m^{-3}$, rispettivamente nei mesi invernali ed estivi.

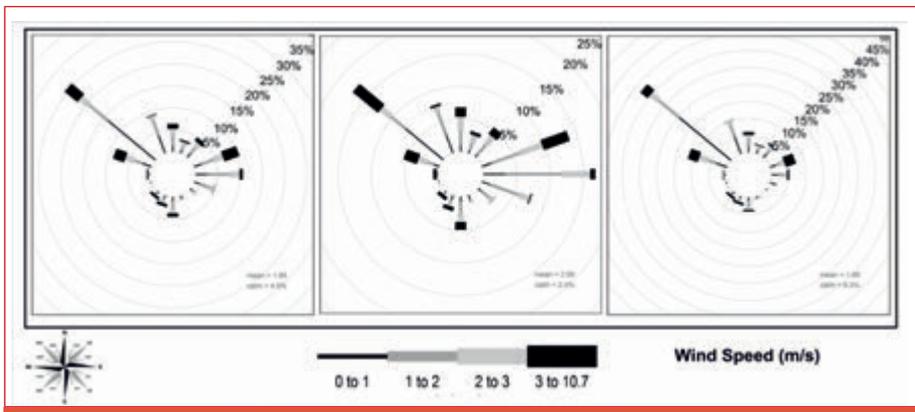


Figura 14.6: Rosa dei venti per l'intero periodo di osservazione. Il grafico evidenzia che i venti provenienti dal settore NW rappresentavano il 50% delle osservazioni totali, con una direzione dominante da NW (25%); mentre quelli provenienti dal settore NE (che costituiscono circa il 35% delle totali osservazioni), mostrano una direzione prevalente E-NE.

I risultati ottenuti sono elencati in Tab. 14.1 e le relative serie temporali illustrate in Fig. 14.7a,b. I tassi medi di Hg_{atm} stimati complessivamente nelle campagne oceanografiche effettuate, hanno evidenziato delle modeste variazioni stagionali, come riportato in letteratura per altre aree geografiche (Sprovieri et al., 2003; Sprovieri and Pirrone, 2008; Wangberg et al., 2008). Tale variabilità stagionale può essere attribuita alla diversa intensità della radiazione solare tra la stagione invernale e quella estiva, che rappresenta un fattore chiave di controllo nel rilascio del GEM dagli strati marini più superficiali verso l'atmosfera (Costa and Liss, 1999). I dati raccolti sono leggermente superiori al valore medio di background del Hg_{atm}

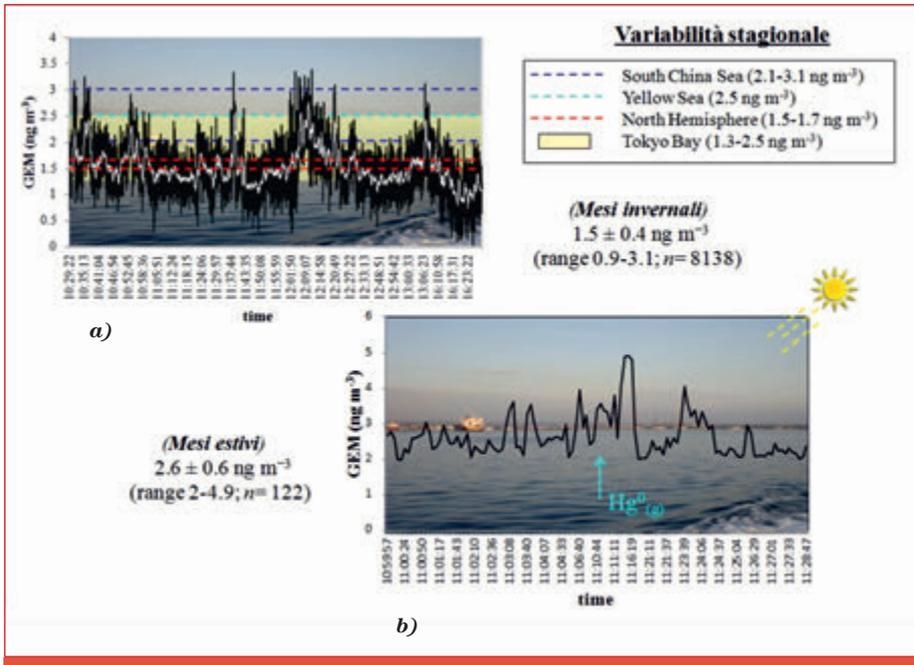


Figura 14.7: Serie temporali della distribuzione del Hg atmosferico all'interno del Marine Boundary Layer che sovrasta la Rada di Augusta misurate (a) nei mesi invernali ed (b) estivi. I dati ottenuti nelle tre campagne oceanografiche hanno evidenziato una modesta variabilità stagionale, con valori medi di concentrazione dell'ordine di 1.5 ± 0.4 (range: 0.9-3.1; n= 8138) e 2.6 ± 0.6 (range: 2-4.9; n= 122) ng m⁻³, rispettivamente nei mesi invernali ed estivi. I valori medi di Hg_{atm} misurati all'interno del MBL nel bacino di Augusta rientrano negli intervalli proposti per il comparto atmosferico dell'Emisfero Nord ($1.5-1.7 \text{ ng m}^{-3}$; Lindberg et al., 2007), e per altre aree marine inquinate, come la Baia di Tokyo, il Mar Cinese Meridionale ed il Mar Giallo (1.9 ± 0.6 , 2.6 ± 0.5 e 2.6 ng m^{-3} , rispettivamente; Narukawa et al., 2006; Fu et al., 2010; Ci et al., 2011). La media mobile dei nostri dati (SMA) è inoltre riportata (linea bianca).

misurato presso il centro urbano dell'abitato di Augusta (valore medio $0.9 \pm 0.5 \text{ ng m}^{-3}$; Fig. 14.8a), mentre sono comparabili ai valori rilevati in atmosfera lungo la linea di costa in prossimità di una fitta area industriale (range $1.5 \pm 1.4 - 2 \pm 1.6 \text{ ng m}^{-3}$). In quest'ultimo caso sono stati inoltre misurati sporadici picchi di Hg intorno agli $8-10 \text{ ng m}^{-3}$ (Fig. 14.8a). Le stime di background dei livelli di Hg atmosferico sulla terraferma circostante la baia, tuttavia non suggeriscono una significativa tossicità acuta, poiché generalmente il limite minimo di contaminazione è stato fissato per concentrazioni dell'ordine dei $15-30 \times 10^3 \text{ ng m}^{-3}$ (Kazantzis, 2002). In generale, i nostri dati suggeriscono che i valori medi di Hg_{atm} misurati all'interno

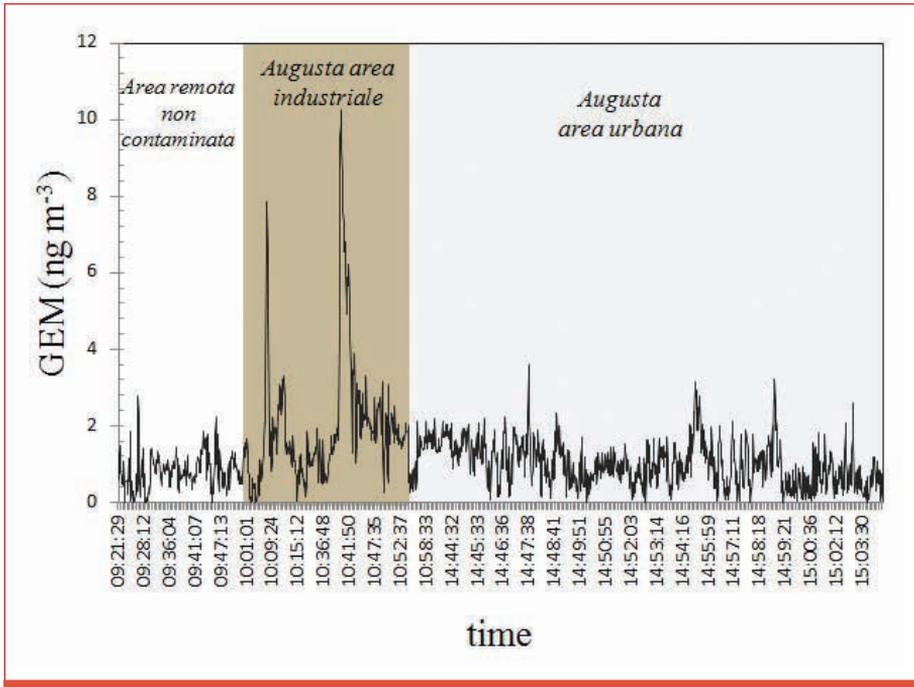


Figura 14.8: Serie temporale e spaziale della distribuzione del Hg atmosferico sulla terraferma, attraversando un'area remota lontana da contaminazione, un'area industriale ed il centro urbano dell'abitato di Augusta. Le misure hanno evidenziato bassi livelli di Hg_{atm} di background in aree remote e nel centro abitato di Augusta (0.9 ± 0.5 e 1.2 ± 0.3 ng m⁻³, rispettivamente), mentre sono stati rilevati picchi sporadici di Hg dell'ordine degli 8-10 ng m⁻³ lungo la linea di costa in prossimità di un'area fortemente industrializzata della zona.

del MBL nel bacino di Augusta sono superiori a quelli riportati per il comparto atmosferico dell'Emisfero Nord ($1.5-1.7$ ng m⁻³; Lindberg et al., 2007; evidenziato dalle linee rosse tratteggiate in Figura 14.7b), mentre sono comparabili ai valori di Hg_{atm} documentati per altre aree marine inquinate, come la Baia di Tokyo, il Mar Cinese Meridionale ed il Mar Giallo (1.9 ± 0.6 , 2.6 ± 0.5 e 2.6 ng m⁻³, rispettivamente; Narukawa et al., 2006; Fu et al., 2010; Ci et al., 2011; 14.7b e Tab. 14.1). Inoltre, i tassi di Hg_{atm} rilevati sulla Rada sono simili a quelli proposti per altri mari e oceani della Terra, come il Mar Mediterraneo ($1.5-2.0$ ng m⁻³, Sprovieri et al., 2003, 2010), il Mar Adriatico (1.6 ± 0.4 ng m⁻³, Sprovieri e Pirrone, 2008), l'Oceano Atlantico ($1.5-2.5$ ng m⁻³, Temme et al., 2003; Laurier and Mason, 2007; Soerensen et al., 2010) e l'Oceano Pacifico del Nord (2.5 ± 0.5 ng m⁻³, Laurier et al., 2003), mentre sono

superiori rispetto al Hg_{atm} misurato nell'Oceano Pacifico Equatoriale (1.0±0.1 ng m⁻³, Kim and Fitzgerald, 1986) (Tab. 14.1). I nostri dati trovano inoltre conferma in uno studio recente realizzato da Fantozzi et al., (2012) nell'area del Mediterraneo Orientale (1.3 - 1.8 ng m⁻³, valore medio: 1.6 ng m⁻³; Tab. 14.1).

Tabella 14.1: Concentrazioni di mercurio gassoso misurate nel MBL che sovrasta il bacino di Augusta. Dati di letteratura sono inoltre riportati.

Location	GEM (ng m ⁻³)	Bibliografia
<i>Bacino di Augusta (MBL)</i>		
Periodo invernale	1.5±0.4 (0.9-3.1)	Questo studio
Periodo estivo	2.1±0.98 (1.1-3.1)	Questo studio
<i>Background città Augusta</i>		
Aree costiere (diversi siti)	0.9±0.5 1.5-4	Questo studio Brosset, 1992
Oceano Atlantico	1.5-2.5	Temme et al., 2003; Laurier and Mason, 2007; Soerensen et al., 2010
Atlantico del Sud	1.2-1.9	Lamborg et al., 2009
Oceano Pacifico del Nord	2.5±0.5	Laurier et al., 2003
Oceano Pacifico Equatoriale	1.0±0.1	Kim and Fitzgerald, 1986
Oceano Indiano	1-1.5	Witt et al., 2010
Oceano Antartico	1.3-1.5	Slemr et al., 2003
Mar Mediterraneo	1.5-2	Sprovieri F. et al., 2003; 2010
Est Mediterraneo	1.6	Fantozzi et al., 2012
Mar Baltico	1.7	Wangberg et al., 2001
Mar Adriatico	1.6±0.4	Sprovieri F. and Pirrone, 2008
Baia di Tokyo	1.9±0.6	Narukawa et al., 2006
Mar Cinese meridionale	2.6±0.5	Fu et al., 2010
Mar Giallo	2.6	Ci et al., 2011

La Fig. 14.9 mette in relazione i valori di GEM (questo studio) con la latitudine in un contesto di altri dati di letteratura relativi a varie aree marine/oceaniche della Terra (Fantozzi et al., 2012; Wangberg et al., 2001; Narukawa et al., 2006; Ci et al., 2011; Fu et al., 2010; Kim and Fitzgerald, 1986; Fitzgerald, 1995; Mason et al., 1998; Slemr and Langer, 1992; Lamborg et al., 1999; Witt et al., 2010). La Fig. 14.8 è

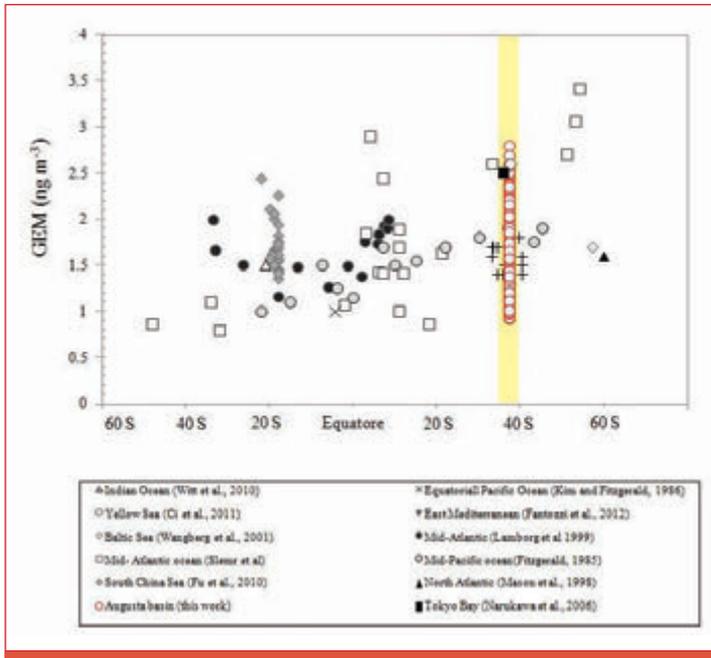


Figura 14.9: Concentrazioni di Hg atmosferico misurate sulla Rada di Augusta (triangoli grigi) riportate in funzione della latitudine, in un contesto di altre aree marine della Terra (vedi testo per la bibliografia). E' evidente un modesto gradiente inter-emisferico, che risulta da una maggiore emissione di Hg da parte delle aree maggiormente industrializzate dell'Emisfero Nord. L'area evidenziata in giallo racchiude le misure confinate all'interno della latitudine a cui si trova il bacino di Augusta.

stata elaborata considerando che il mercurio elementare gassoso (GEM) è la forma chimicamente più stabile nelle condizioni standard atmosferiche (rappresentando circa il 95-98% del TGM=GEM+RGM; Ci et al., 2011; Slemr et al., 1985; Brosset, 1992), mentre il RGM viene facilmente assorbito dalla superficie marina; di conseguenza, abbiamo assunto che i dati di letteratura riportati nel diagramma come TGM, possono essere compatibilmente comparati con le nostre misure di GEM. In Fig. 14.10 è evidente la presenza di un moderato gradiente di concentrazione inter-emisferico nelle concentrazioni di mercurio, dovuto probabilmente ad un maggior rilascio in atmosfera nelle aree più industrializzate dell'emisfero nord (Slemr and Langer, 1992). Nel dettaglio, le misure effettuate all'interno del bacino di Augusta, non hanno evidenziato significative variazioni nelle concentrazioni

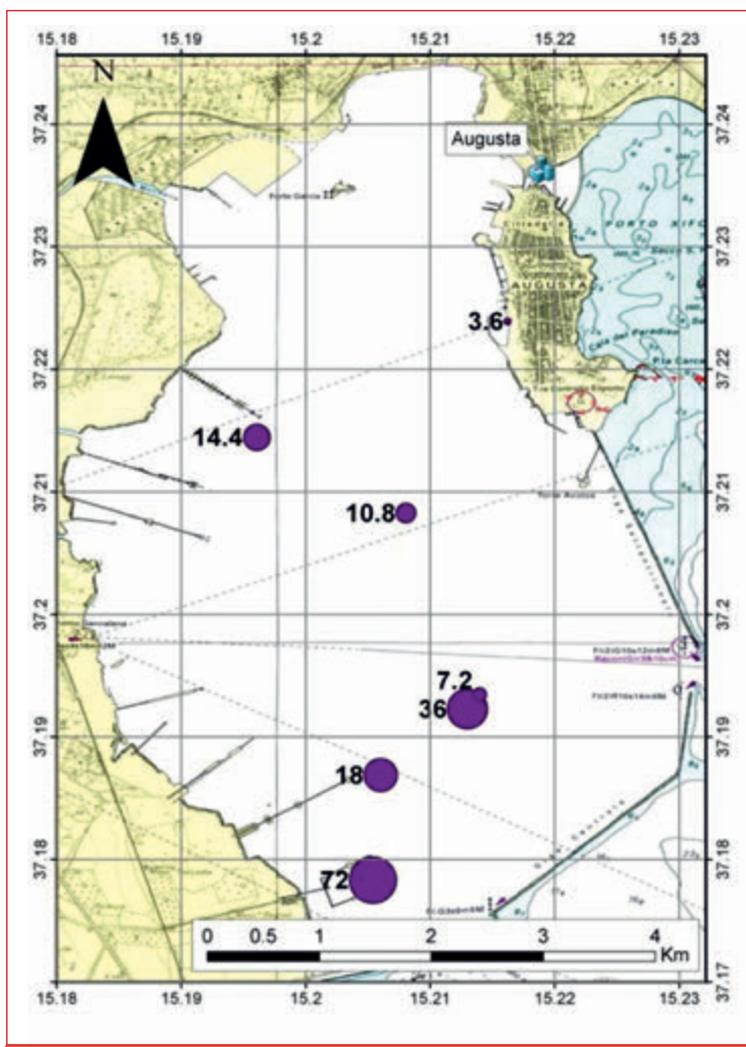


Figura 14.10: Bubble map illustrante la distribuzione spaziale dei flussi di Hg stimati all'interfaccia acqua mare/atmosfera all'interno del bacino di Augusta tramite il sistema camera d'accumulo+Lumex. La mappa ha evidenziato due end-members rappresentativi dei siti a minor e maggior grado di contaminazione 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 (Tabella 2). I dati di flusso nel settore meridionale e settentrionale del bacino riflettono i contenuti di Hg all'interno dei sedimenti profondi proposti in letteratura.

di GEM con la latitudine poiché quest'ultima è pressoché costante all'interno dell'intera area di indagine (da 37.18° a 37.21°N). Tuttavia, i nostri risultati rientrano nel campo dei valori riportati in letteratura per il Mar Mediterraneo orientale e per la Baia di Tokyo (0.9-3 ng GEM m⁻³; Tab. 14.1 e Fig. 14.9), due importanti aree geografiche localizzate a latitudini simili (rispettivamente 37°-40°N e 36°N).

14.3.2. Flussi di evasione di GEM all'interfaccia mare-atmosfera

In ambiente acquatico, la causa principale che regola il meccanismo di evasione del mercurio ridotto gassoso in atmosfera è la condizione di sovrassaturazione delle acque superficiali (Kim and Fitzgerald, 1986; Amyot et al., 1997; Andersson et al., 2007). 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; 14.2c). Le condizioni meteo incontrate nel corso delle campagne oceanografiche effettuate sono state ottimali, pertanto fattori quali l'effetto del vento, delle onde e la presenza o meno di nubi, non sono stati presi in considerazione nella discussione finale dei risultati. 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 (Tab. 14.2). 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. 14.2c), con flussi di evasione di circa 3.6 (sito debolmente contaminato) e 72 (sito fortemente contaminato) ng Hg m⁻² h⁻¹, rispettivamente (Tab. 14.2). Questi valori, calcolati su un intervallo di tempo più ampio, si traducono in un flusso medio annuo variabile da circa 315 a 631 mg m⁻² yr⁻¹, rispettivamente. I flussi di evasione più alti sono stati registrati nella parte meridionale del bacino (stazioni di campionamento ST1 e ST3; Fig. 14.2c e Tab. 14.2), che rappresenta l'area maggiormente contaminata in termini di contenuto di Hg nei sedimenti profondi (0.1-527.3 mg Hg kg⁻¹; valore medio 23.8 mg Hg kg⁻¹; Sprovieri et al., 2011). Di contro, il minor flusso di evasione di Hg è stato stimato nell'area più settentrionale del bacino, in prossimità della zona portuale (ST4, 3.6 ng Hg m⁻² h⁻¹; Fig. 14.2c e Tab. 14.2), in cui i sedimenti del fondo contengono i livelli di Hg tra i più bassi rinvenuti all'interno della Rada (da 0.1 a 12.7 mg kg⁻¹; valore medio 11 mg kg⁻¹; Sprovieri et al., 2011). Questi risultati confermano che i sedimenti profondi possono fungere da serbatoi di Hg per l'ecosistema marino e rappresentare una potenziale sorgente secondaria di Hg per l'atmosfera.

Tabella 14.2: Flussi di evasione di Hg all'interfaccia mare/atmosfera, stimati in ogni stazione di monitoraggio con la camera d'accumulo (ST1-7) nel bacino di Augusta. Il flusso cumulativo per l'intero bacino è anche riportato.

Stazione	LNG E	LAT N	Data	Area dei poligini di Voronoi (km ²)	Flusso di Hg da evasione puntuale (ng m ² h ⁻¹)	Flusso di Hg da evasione per ciascuna superficie (g day ⁻¹)
ST1	15°12.455'	37°19.352'	29/11/11	1.42	36	1.23
ST2	15°19.763'	37°21.569'	29/11/11	5.07	14.4	1.75
ST3	15°20.695'	37°17.957'	30/11/11	2.01	72	3.48
ST4	15°21.778'	37°22.514'	29/11/11	4.14	3.6	0.36
ST5	15°20.962'	37°20.951'	24/06/12	3.72	10.8	0.97
ST6	15°21.552'	37°19.470'	23/06/11	2.86	7.2	0.5
ST7	15°20.757'	37°18.814'	25/06/11	3.30	18	1.42
<i>Flusso cumulativo di Hg</i>						9.71

In linea generale, i flussi di Hg stimati all'interno del bacino di Augusta sono circa un ordine di grandezza superiori rispetto ai valori riportati in letteratura per la maggior parte delle aree marine a scala globale, inquinate e non, come ad esempio la Baia di Tokyo (0.8-11 ng m⁻² h⁻¹; Narukawa et al., 2006) (Tab. 14.3). Di contro, i nostri dati risultano comparabili con i valori di flusso di Hg che evade dalla superficie del Mar Giallo (area interessata da intensa industrializzazione con valori di flusso di Hg nell'intervallo 6.5-31 ng m⁻² h⁻¹; Ci et al., 2011) e dell'Oceano Atlantico (20-80 ng m⁻² h⁻¹; Mason et al., 1998; Lamborg et al., 1999) (Tab. 14.3).

Per stimare il flusso di evasione del Hg dall'intera superficie marina contenuta all'interno del bacino di Augusta (circa 23.5 km²), abbiamo applicato il modello di distribuzione territoriale proposto da Aurenhammer (1991) (metodo dei Poligoni di Voronoi). Tale approccio ha permesso di calcolare un flusso totale di Hg dall'intera Rada di ~ 0.004 t anno⁻¹ (~ 9.7 ± 0.1 g giorno⁻¹). Sebbene tale stima rappresenti solo lo 0.0002% del flusso globale di Hg da evasione oceanica (~ 2778 t anno⁻¹) proposto di recente da Pirrone et al. (2010), questo dato risulta essere molto significativo se si considera che l'estensione areale della baia di Augusta (~23.5 km²) è solo una porzione trascurabile (0.0001%) dell'intera superficie oceanica presente sulla Terra (3.6108 km²; Eakins and Sharman, 2010).

Tabella 14.3: Flussi di evasione di mercurio in atmosfera all'interfaccia mare/atmosfera stimati con l'ausilio della tecnica della camera d'accumulo nel bacino di Augusta (questo lavoro) e in altre aree marine della Terra (dati di letteratura).

Location	Flusso di Hg ($ng\ m^{-2}\ h^{-1}$)	Bibliografia
<i>Bacino di Augusta</i>	3.6-72	Questo studio
Oceano Pacifico equatoriale	3.3	Kim and Fitzgerald, 1986; Mason and Fitzgerald, 1993
Mar Mediterraneo	1.52-4.92	Andersson et al., 2007
Ovest Mediterraneo	2.5	Gardfeld et al., 2003
Est Mediterraneo	7.9	Gardfeld et al., 2003
Est Mediterraneo	0.7-3.7	Fantozzi et al., 2012
Mar Tirreno	4.2	Gardfeld et al., 2003
Mar Baltico	0.8-1.6	Wangberg et al., 2001
Oceano Artico	2.4	Andersson et al., 2008
Mar del Nord	2.0-6	Baeyens and Leermakers, 1998
Mar Cinese meridionale	4.5-3.4	Fu et al., 2010
Baia di Tokyo	0.8-11	Narukawa et al., 2006
Mar Giallo	6.5-31	Ci et al., 2011
Oceano Atlantico	20-80	Mason et al., 1998; Lamborg et al., 1999

14.4. Conclusioni

Il nuovo data set proposto in questo studio ha aggiunto un'opportunità unica ed originale per studiare il potenziale rilascio di Hg all'interfaccia acqua di mare-atmosfera, per la prima volta investigato nel bacino di Augusta. In generale, i flussi di Hg stimati all'interno del bacino sono risultati essere circa un ordine di grandezza superiori rispetto a quelli riportati in letteratura per la maggior parte delle aree marine a scala globale, contaminate e non. Questo conferisce alla Rada di Augusta il ruolo di potenziale sorgente di Hg per il comparto atmosferico dell'intero Mediterraneo.

15. Il mercurio nel suolo e in ambiente terrestre

Sergio Calabrese, Marcello Bitetto, Francesco Parello

DiSTeM-UNIPA, Palermo, Italia

Emanuela Bagnato

IAMC-CNR, UOS di Capo Granitola, Italia

15.1. Introduzione

Le interazioni del Hg con l'ambiente costituiscono il ciclo geochimico di questo elemento che si esplica per mezzo di complessi processi fisico-chimici differenti per ciascun comparto geochimico. Si stima che circa i due terzi del mercurio presente in ambiente sia stato prodotto durante il ventesimo secolo, e che il carico di mercurio immesso attualmente sia aumentato di circa 3 volte rispetto agli inizi del 1900 (Mason et al., 1994). Il comparto ambientale certamente più coinvolto dalle emissioni di mercurio è quello atmosferico, da cui poi l'elemento si diffonde anche negli altri comparti, suolo e sedimenti compresi (Fitzgerald & Clarkson, 1991).

L'Atmosfera costituisce un importante reservoir temporaneo di mercurio. Infatti, i processi chimici che avvengono in atmosfera trasformano il mercurio dallo stato elementare allo stato bivalente, influenzandone così le modalità di trasporto e la velocità di deposizione di questo metallo sulla superficie terrestre. Il mercurio è rilasciato in atmosfera da una varietà di sorgenti naturali (Siegel e Siegel, 1983; Fitzgerald, 1986; Xiao et al., 1991; Mason et al., 1994; Lindberg et al., 1995) ed antropogeniche (Lindqvist et al., 1991; Ferrara et al., 1992; Pirrone et al., 2010; Carpi e Lindberg, 1997; Lacerda, 1997). Le sorgenti naturali includono i vulcani, i suoli, le foreste, i laghi, gli oceani aperti per un input totale di circa 2000 ton/anno (Mason et al., 1994); le sorgenti antropogeniche sono principalmente legate alla produzione energetica mediante l'utilizzo di carboni fossili, la combustione e l'incenerimento dei rifiuti, e ad alcuni processi industriali-metallurgici, determinando un flusso totale di circa 4000 ton/anno (Porcella et al., 1997). Il trend delle emissioni di mercurio antropogenico su scala globale è in crescita, soprattutto a causa delle emissioni dai Paesi in forte via di sviluppo (es., Cina, India). La forma predominante di mercurio in atmosfera è la sua forma elementare gassosa ($Hg^0 >90\%$) (Slemr & Langer, 1992; Schroeder et al., 1991). Una volta immesso nella troposfera, il mercurio elementare ha un tempo di residenza atmosferico di circa 1-2 anni (Lindqvist e Rodhe, 1985; Slemr & Langer, 1992), che

gli consente un'ampia dispersione areale anche a grandi distanze dalle sorgenti di emissione (Lindqvist e Rodhe, 1985; Nriagu, 1994). Nonostante il lungo tempo di residenza, il mercurio elementare in atmosfera possiede comunque una certa reattività, e nel lungo periodo subisce fenomeni di ossidazione; in forma ossidata il Hg diminuisce il suo tempo di residenza (Ray & Selvakumar, 1998). In ultimo, il mercurio atmosferico ritorna sulla superficie terrestre attraverso i processi di deposizione atmosferica sui recettori terrestri e acquatici, determinando un notevole impatto sugli ecosistemi terrestri. La circolazione del mercurio fra l'atmosfera, la vegetazione e i suoli include differenti vie di trasferimento che coinvolgono numerosi processi fisici, chimici e biologici. Il mercurio atmosferico raggiunge la superficie dei suoli e della vegetazione per mezzo della deposizione umida o secca (wet and dry deposition). Il mercurio intercettato dalla vegetazione può ritornare al suolo per mezzo delle successive piogge (troughfall e steamfall), ed una parte può entrare nel metabolismo delle piante ed essere riemesso in atmosfera successivamente. Il mercurio accumulato nei suoli può subire fenomeni di solubilizzazione e successiva lisciviazione, soprattutto nella sua forma organicata. Inoltre, sia nei suoli sia nella vegetazione il mercurio può essere coinvolto nella "circolazione biologica" attraverso l'azione di batteri e funghi.

Il mercurio presente negli ecosistemi terrestri può trovarsi in forma gassosa, in soluzione acquosa o in forma particolata e i meccanismi di trasferimento fra i diversi comparti comprendono diversi meccanismi: l'assorbimento passivo da parte delle superfici di piante e suoli; l'assorbimento intracellulare diretto per via stomatica dall'atmosfera o tramite le radici per assorbimento dai suoli. L'assorbimento o uptake da parte della vegetazione non è quindi soltanto un meccanismo passivo legato alla deposizione atmosferica, ma è un processo attivo integrante del metabolismo delle piante. Il mercurio intercettato dagli ecosistemi terrestri può rimanere nella biomassa e nei suoli per periodi più o meno lunghi, può essere trasportato dalle acque superficiali o di falda, o può essere trasferito direttamente nelle catene trofiche agli organismi superiori, o può ritornare in atmosfera per mezzo dell'evaporazione o ri-emissione dai suoli. Questi processi sono governati non soltanto da parametri fisico-chimici che condizionano la speciazione del mercurio e quindi la sua mobilità geochemica, ma anche da numerosi fattori biologici ed ecologici.

15.2. Geochimica del mercurio nei suoli

Il suolo è una risorsa essenzialmente non rinnovabile e un sistema molto dinamico, che svolge numerose funzioni e fornisce servizi essenziali per le attività umane e la sopravvivenza degli ecosistemi. I terreni inquinati possono rappresentare seri pericoli sia per la salute dell'uomo, sia per le risorse

ecologiche e tra le cause principali d'inquinamento del suolo, vi è la presenza dei metalli pesanti, che hanno pericolose caratteristiche di tossicità, persistenza e bioaccumulabilità.

Il mercurio nel suolo e nei sedimenti è molto reattivo e trova l'ambiente ideale per combinarsi con altre sostanze, perciò la biogeochimica del mercurio nei suoli e nei sedimenti è molto complessa e articolata. Se dispersi in ambiente, infatti, il mercurio e i suoi composti, sono soggetti a cambiamenti significativi nella speciazione chimica; essa dipende da un ampio spettro di variabili fisiche, geologiche e antropogeniche.

La concentrazione di mercurio nei suoli inquinati dipende, principalmente, dalla distanza delle sorgenti di emissione e dalla geologia locale. Oltre alle fonti d'inquinamento locale, i livelli di mercurio nel suolo dipendono dal tipo di rocce presenti, dal pH del suolo, dalla capacità di scambio cationico, dalla presenza di acqua e da come essa si muove nel suolo, da processi biologici e di erosione (Pirrone et al., 2001).

Le forme di mercurio più diffuse nei suoli e nei sedimenti si possono classificare in base alla loro mobilità biogeochimica, distinguendo inoltre tra forme inorganiche e organiche, nel modo seguente:

- Composti alchilmercuriali: i cationi organometallici CH_3Hg^+ (metilmercurio) o $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ (etilmercurio) si combinano con vari donatori di elettroni a dare composti molto tossici e dall'elevata mobilità, quali ad esempio $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, CH_3HgCl , CH_3HgOH , $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.
- Mercurio inorganico solubile: si tratta di sali perlopiù mercurici, come ad esempio HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, HgSO_4 , HgO (adsorbito) e Hg^{2+} associato ad acidi organici del suolo.
- Mercurio "semi-mobile": comprende composti organometallici, mercurici o mercuriosi, con gli atomi di mercurio uniti da legami covalenti; si tratta principalmente di complessi di Hg^{2+} legato ad atomi di S in sostanze umiche, oppure mercurio in forma elementare Hg^0 o in forma Hg-M (ossia amalgame di mercurio metallico).
- Mercurio "non-mobile": comprende le specie non reattive, quali HgS e HgSe .

La maggior parte del mercurio presente nei suoli e sedimenti non contaminati è legata alla materia organica del suolo (soprattutto acidi organici, umici e fulvici). In suoli dal pH acido c'è una stretta correlazione tra mercurio e materia organica, mentre in suoli neutri o debolmente acidi ($\text{pH} > 6$) si ha un'affinità più forte tra mercurio e ossidi o idrossidi di ferro. Quella legata alla materia organica rimane comunque la forma predominante di mercurio, principalmente in ragione dell'elevata affinità tra Hg^{2+} e i suoi composti inorganici con i gruppi funzionali

contenenti zolfo e presenti in abbondanza negli acidi organici del terreno. La formazione di legami molto forti, danno origine a composti stabili, inerti e non prontamente disponibili per trasformazioni chimiche e biologiche (Shoham-Frider et al., 2007).

Una volta diffuso in suoli o sedimenti, il mercurio va incontro a processi di trasformazione in prossimità della superficie, dove il suolo è costituito da una miscela di rocce, terra, acqua, aria e microrganismi. I processi interessano la forma atomica dell'elemento (speciazione) e perciò la sua solubilità, mobilità, biodisponibilità e tossicità. Se una sostanza poco solubile in ambiente, come il mercurio elementare, è trasformata in sostanze più solubili, gli effetti possono essere molto dannosi per gli ecosistemi e per l'uomo. Il principale apporto di mercurio nei suoli e nei sedimenti è dovuto alla deposizione di mercurio elementare dall'atmosfera. Il comportamento del mercurio trattenuto dal suolo è inizialmente governato da processi chimico-fisici, che provocano la diffusione nel comparto, la reazione con altri elementi a formare nuovi composti e la sua solubilizzazione, grazie alla quale il mercurio riesce a entrare a far parte anche di soluzioni acquose. Una volta disciolto in soluzione, il mercurio è soggetto inizialmente a reazioni di adsorbimento-desorbimento, e in seguito anche a trasformazioni biologiche. L'equilibrio finale delle forme di mercurio dipende complessivamente dalla quantità e qualità di materia organica, dalla granulometria e dalla mineralogia del suolo coinvolto e dalla chimica e dalla reattività delle sostanze disciolte in soluzione (Renneberg e Dudas, 2001). Nel caso di sversamenti accidentali e puntuali, la concentrazione di Hg^0 nei suoli continua a diminuire nel tempo fino ad annullarsi, in favore di altri composti e forme del mercurio. Una conferma a quanto detto viene dall'analisi di suoli incontaminati, dove la maggioranza del mercurio è organico o comunque legato a materia organica (Kohut et al., 1995). Nei processi di adsorbimento-desorbimento o precipitazione-solubilizzazione entrano in gioco anche la granulometria e la mineralogia del terreno; il mercurio tende a concentrarsi nella frazione argillosa, dove è assorbito mediante scambio ionico o su siti attivi delle particelle che compongono l'argilla.

Spesso laddove si registrano alte concentrazioni di mercurio nel suolo, in aree caratterizzate dalla presenza di grossi impianti industriali, a volte l'inquinamento da mercurio nel terreno è associato a contemporaneo inquinamento da idrocarburi. Le interazioni tra mercurio e idrocarburi sono simili a quelle che si instaurano tra mercurio e sostanza organica in un suolo non contaminato; tuttavia, le cinetiche di reazione sono molto accelerate per le elevate concentrazioni e quindi la maggior disponibilità di materia organica (Runneberg & Dudas, 2001).

15.3. La normativa italiana

Il riferimento in assoluto più importante in Italia per la valutazione delle concentrazioni di inquinanti presenti in ambiente è il Decreto Legislativo 152/06, “Testo unico in materia ambientale”; le successive disposizioni correttive e integrative si possono trovare nel Decreto Legislativo 4/08. La normativa di riferimento per i suoli è contenuta nella parte quarta del Dlgs 152/06 (“Norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinati”), dove sono definiti, inoltre, il concetto di CSC (Concentrazione Soglia di Contaminante) e i valori limite nel suolo e nelle acque sotterranee per ciascun inquinante; il decreto vieta lo scarico di mercurio nel suolo e nel sottosuolo in qualsiasi modo. I valori contenuti nell’Allegato 5 del Titolo V del Decreto per il suolo sono riportati di seguito:

- Siti ad uso commerciale e industriale: 5 mg/Kg
- Siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale: 1 mg/Kg

15.4. Il mercurio nella vegetazione e il biomonitoraggio

Molti metalli pesanti, fra cui il mercurio, sono considerati pericolosi per l’ambiente a causa della loro elevata tossicità e per la loro tendenza ad accumularsi nel biota. In generale, il biomonitoraggio può essere definito come “la misura della risposta degli organismi viventi rispetto ai cambiamenti dell’ambiente in cui vivono” (Burton, 1986). In ambienti terrestri molte specie vegetali possono essere utilizzate per il monitoraggio ambientale di aree contaminate. Licheni, muschi e piante vascolari sono stati utilizzati con successo come accumulatori passivi (biomonitors) per valutare l’inquinamento da metalli pesanti proveniente dalla deposizione atmosferica e una vasta letteratura scientifica ha confermato che tali studi possono fornire accurate informazioni sulla distribuzione spaziale di mercurio in aree prossime a fonti d’inquinamento (Bargagli et al., 2003; Martin et al., 2012; Higuera et al., 2012).

Il trasferimento di mercurio dall’atmosfera alla vegetazione avviene per mezzo della deposizione secca (gas e particolato) e/o della deposizione umida (pioggia e neve). Lo scambio fra la vegetazione e l’atmosfera è parzialmente bidirezionale e dipende da differenti fattori chimico-fisici e biologici. I fattori che governano i flussi di mercurio negli ecosistemi terrestri includono: le concentrazioni di mercurio in aria, nella vegetazione e nei suoli; la speciazione del mercurio; le condizioni meteorologiche al contorno (temperatura, umidità, precipitazioni, intensità e direzione del vento, irradiazione solare); tipo e densità della vegetazione (morfologia, fisiologia, areazione, copertura boschiva). In generale,

il mercurio è primariamente assorbito dalle piante nella sua forma gassosa ed è trattenuto nei tessuti vegetali in misura significativa (Steinnes et al., 2003; De Temmerman et al., 2007, 2009). Studi precedenti hanno dimostrato che, sebbene le radici possano assorbire mercurio dai suoli, il trasporto dalle radici alle parti aeree delle piante è basso o trascurabile (Millhollen et al., 2006; De Temmerman et al., 2009; Wang et al., 2012). Conseguentemente, la quantità di mercurio contenuto nelle parti aeree delle piante vascolari è principalmente derivante dall'atmosfera.

Le piante vascolari accumulano il mercurio principalmente attraverso le foglie e solo una piccola parte proviene dal suolo tramite le radici (Ericksen et al., 2003; Han et al., 2006; Sierra et al., 2009), e conseguentemente sono state largamente utilizzate come bioindicatori per studi sull'inquinamento atmosferico di mercurio. Alcune superfici fogliari sono spesse e lisce, come nel caso degli delle conifere, ma più comunemente consistono di strutture biologiche complesse che comprendono le superfici stomatiche e una sottile peluria esterna; queste strutture hanno la capacità di intrappolare le particelle, i liquidi e i gas in modo efficace, sebbene le attuali conoscenze circa i meccanismi chimico-fisici di assorbimento sono ancora limitate. Nei siti particolarmente inquinati, le concentrazioni di mercurio nelle piante vascolari possono essere molto elevate (Huckabee et al., 1983; Lodenius et al., 2005), ma in questi casi non è ancora del tutto chiaro in quale misura il mercurio provenga dall'atmosfera e/o dal suolo. In ogni caso, la differente capacità di accumulare mercurio nelle piante vascolari è probabilmente legata alla superficie, morfologia e spessore delle foglie. (Huckabee et al., 1983; Lodenius et al., 2005; Molina et al., 2006). Gli aghi delle conifere sono spesso stati utilizzati per il monitoraggio dell'inquinamento ambientale poiché sono facilmente campionabili, e poiché è possibile campionare aghi di età differenti. Di contro, gli aghi delle conifere hanno la superficie liscia rivestita di cera, diminuendo la capacità di assorbire le sostanze in forma gassosa o particolata, con conseguenti basse concentrazioni anche in aree inquinate (Lodenius and Laaksovirta, 1979).

15.5. Campionamento e metodi analitici

Nell'ambito del progetto multidisciplinare incentrato sullo studio del mercurio nella Rada di Augusta, è stata condotta un'indagine preliminare al fine di valutare le concentrazioni di mercurio nell'ecosistema terrestre e individuare eventuali anomalie geochimiche dovute all'inquinamento industriale. Al fine di valutare quantitativamente la distribuzione areale di mercurio, sono stati campionati e analizzati suoli provenienti da differenti siti (industriali, urbani e rurali) nell'area oggetto di studio; parallelamente, nei medesimi siti sono stati prelevati campioni di vegetazione al fine di affiancare uno studio di biomonitoraggio e valutare l'eventuale bioaccumulo di mercurio nel tempo. In particolare è stato campionato

lo strato più superficiale di suolo, topsoil, poiché maggiormente rappresentativo dell'inquinamento da metalli, e le foglie di ulivo e di pino, rispettivamente *Olea europea* e *Pinus pinea*, due specie vegetali arealmente ben distribuite nell'area d'indagine (Fig. 15.1).



Figura 15.1: Foto delle specie campionate (*Olea europea* e *Pinus pinea*), del campionamento di suolo, e della preparazione delle polveri per l'analisi di mercurio.

15.5.1. Strategia di campionamento

Il campionamento di suoli e piante è stato condotto durante una campagna di prelievo nel Novembre 2011 durante la quale sono stati raccolti 20 campioni di suoli, 29 campioni di foglie di ulivo e 21 campioni di aghi di pino, per un totale di 41 siti di campionamento (Fig. 15.2). Per tutti i punti di campionamento è stata

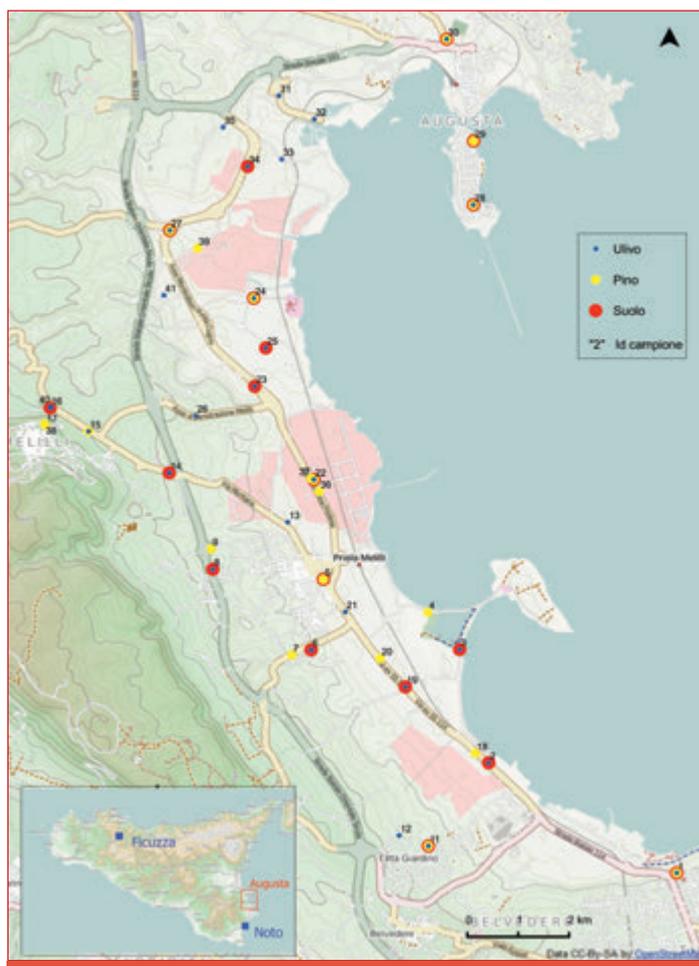


Figura 15.2: Mappa dei siti di campionamento. Nell'inserto in basso a sinistra sono riportati i siti di campionamento rappresentativi di ambienti rurali (Ficuzza e Noto).

rilevata la posizione geografica con l'ausilio di un sistema GPS, con l'accuratezza di circa 2 metri; le coordinate metriche sono riferite al sistema UTM WGS84.

Vista l'eterogeneità del tessuto urbano dell'area di studio con la presenza di centri abitati, zone industriali, aree militari e zone agricole, non è stato possibile campionare tutte le specie vegetali e i suoli per ogni punto di campionamento; è per questo che la maglia di campionamento non risulta regolare e uniforme. A tal fine i punti di campionamento sono stati così classificati:

- Industriali: in prossimità di poli industriali, centrali elettriche e stabilimenti.
- Urbani: centri abitati, parchi e giardini.
- Rurali locali: prati, pascoli e campi coltivati all'interno dell'area di studio.
- Rurali: aree poco antropizzate e lontane dalla Rada di Augusta (Noto, Ficuzza).

L'area campionata, circa 65 Km², comprende i comuni di Augusta, Melilli, Priolo-Gargallo, Siracusa e Noto; sono presenti diversi siti industriali (zona industriale Melilli-Priolo Gargallo), zone militari terrestri e portuali (Augusta), aree portuali commerciali e una riserva naturale lungo la costa di Priolo (Riserva Naturale orientata Saline di Priolo). Al fine di differenziare un valore di background dei campioni dell'area di studio, sono state campionate le medesime specie di vegetazione e di suoli da due diversi siti distanti dalla zona industriale: il primo si trova a circa 25 km a sud di Augusta, nelle campagne dei Lidi di Noto (sito AUG-10), mentre la seconda area si trova nella Sicilia centrale nei pressi del Bosco della Ficuzza; nell'area boschiva sono stati effettuati 4 campionamenti (FIC-01, FIC-02, FIC-03, FIC-04). Tali siti sono stati denominati rurali (Tab. 15.1 e Fig. 15.2).

Per ogni sito di campionamento dal suolo è stata rimossa la lettiera superficiale (non sempre presente) intorno all'area di prelievo. Il campione è stato omogeneizzato prelevando il suolo da tre quadrati di circa un metro quadro, distanziati l'uno dall'altro circa dieci metri. Si è dunque raccolto circa un chilo di campione prelevando 1/3 di suolo dallo strato superficiale (circa 10 centimetri - top soil) di ogni quadrato (Fig. 15.1). In questa fase, è stata eseguita una prima operazione di setacciatura manuale al fine di eliminare la parte più grossolana (radici, foglie e frammenti di roccia). Il suolo è stato conservato in sacchetti di plastica preventivamente siglati ed etichettati. Il campionamento è stato eseguito per mezzo di una spatola in teflon e guanti in nitrile, per evitare contaminazioni del campione durante le operazioni di prelievo. I campioni di vegetazione sono stati campionati con l'ausilio di una lunga tronchesina da giardinaggio e guanti in nitrile, e in seguito riposti in sacchetti di carta etichettati.

Tabella 15.1: Siti di campionamento e risultati ottenuti.

ID	UTM WGS84		Altitudine (m s.l.m.)	Sito	Suolo			Ulivo Hg (n/g)	Pino I Hg (n/g)	Pino II Hg (n/g)	Pino III Hg (n/g)
	Est	Nord			Hg (n/g)	TOC (%)	pH				
AUG-31	515903	4121665	37	Industriale				107.1			
AUG-32	516596	4121207	5	Industriale				159.2			
AUG-33	515960	4120411	34	Industriale				354.5			
AUG-34	515295	4120267	38	Industriale	34.5	2.3	7.7	157.9			
AUG-35	514814	4121043	57	Industriale				114.0			
AUG-36	516703	4113843	18	Industriale					63.8	119.1	131.2
AUG-37	516549	4114096	21	Industriale					50.6	107.1	121.9
AUG-39	514316	4118650	42	Industriale					23.3	77.5	84.9
AUG-18	519776	4108685	11	Industriale					28.0	99.8	
AUG-02	520034	4108499	8	Industriale	124.7	4.2	7.5	74.2			
AUG-22	516601	4114077	22	Industriale	325.9	3.0	7.6	228.0	88.0	93.0	
AUG-24	515419	4117662	23	Industriale	45.1	3.1	7.7	52.0	24.0	33.7	58.1
AUG-27	513774	4119001	30	Industriale	49.6	2.6	7.8	76.8	28.5	77.5	
AUG-13	516092	4113253	36	Industriale				60.3			
AUG-19	518400	4109998	17	Industriale	57.6	3.6	7.7	50.6			
AUG-03	519461	4110740	3	Industriale	23.2	3.3	7.6	50.8			
AUG-23	515441	4115919	26	Industriale	48.8	2.8	7.6	60.4			
AUG-25	515655	4116679	21	Industriale	38.9	2.7	7.8	50.7			
AUG-38	511331	4115171	252	Urbano					17.4	62.6	86.1
AUG-01	523722	4106327	50	Urbano	34.2	2.7	7.5	34.0	15.3	43.8	
AUG-05	516790	4112124	25	Urbano	46.8	2.0	7.5		18.4	23.5	
AUG-17	511345	4115143	255	Urbano					17.2	26.8	
AUG-28	519710	4119516	11	Urbano	47.9	1.5	8.1	77.5	30.6	51.1	
AUG-29	519711	4120780	17	Urbano	98.1	2.0	7.9		21.9		
AUG-30	519180	4122794	9	Urbano	71.6	1.9	8.1	31.2	15.0	25.1	
AUG-04	518839	4111478	2	Rurale locale					15.5	20.0	
AUG-07	516176	4110623	78	Rurale locale					14.1	26.3	30.9
AUG-09	514596	4112719	93	Rurale locale					18.1	26.4	
AUG-11	518858	4106849	77	Rurale locale	46.1	3.8	7.5	36.6	22.4	28.0	
AUG-15	512190	4115023	155	Rurale locale				36.4	15.9	29.8	
AUG-16	511437	4115486	151	Rurale locale	87.2	3.7	7.7	39.2			
AUG-21	517219	4111478	24	Rurale locale				29.8			
AUG-40	511462	4115516	146	Rurale locale				30.6			
AUG-41	513660	4117717	53	Rurale locale				28.2			

ID	UTM WGS84		Altitudine (m s.l.m.)	Sito	Suolo			Ulivo Hg (n/g)	Pino I Hg (n/g)	Pino II Hg (n/g)	Pino III Hg (n/g)
	Est	Nord			Hg (n/g)	TOC (%)	pH				
AUG-06	516553	4110726	62	Rurale locale	52.3	4.8	7.6	34.3			
AUG-08	514626	4112316	93	Rurale locale	39.0	2.3	7.6	27.2			
AUG-12	518285	4107055	85	Rurale locale				22.5			
AUG-14	513770	4114204	109	Rurale locale	16.2	0.9	7.6	64.9			
AUG-20	517908	4110560	22	Rurale locale					17.2	24.2	
AUG-26	514289	4115335	100	Rurale locale				65.5			
AUG-10	509567	4079610	22	Rurale	37.7	3.0	7.6	28.5	12.7	21.7	
FIC-01	357900	4192473	833	Rurale	54.0	4.2			7.6	30.6	
FIC-02	358095	4191943	947	Rurale	26.1	1.8			9.1	19.3	26.6
FIC-03	358095	4191943	947	Rurale					8.4	20.6	22.4
FIC-04	356699	4194713	629	Rurale	21.0	2.4		59.7			
FIC-05	356875	4194797	626	Rurale	31.7	2.2		49.4			
AUG											
<i>min</i>					16.2	0.9	7.5	22.5	14.1	20.0	30.9
<i>median</i>					47.9	2.7	7.6	51.4	20.1	33.7	85.5
<i>mean</i>					67.8	2.8	7.7	76.9	27.2	52.4	85.5
<i>max</i>					325.9	4.8	8.1	354.5	88.0	119.1	131.2
Rurale											
<i>min</i>					21.0	1.8	-	28.5	7.6	19.3	22.4
<i>median</i>					31.7	2.4	7.6	49.4	8.8	21.1	24.5
<i>mean</i>					34.1	2.7	-	45.9	9.5	23.0	24.5
<i>max</i>					54.0	4.2	-	59.7	12.7	30.6	26.6

15.5.2. Trattamento preliminare dei campioni e metodi analitici

I campioni di suolo e vegetazione raccolti sono stati trasportati presso i laboratori del Dipartimento di Scienze della Terra e del Mare (DiSTeM) dell'Università degli Studi di Palermo e sono stati sottoposti ad un trattamento preliminare necessario per la successiva analisi del campione, cercando di evitare ogni possibile contaminazione esterna. Alla descrizione morfologica l'habitus della pianta di *P. pinea* presenta una chioma a cupola, corteccia marrone-arancio con profonde spaccature verticali, lunghi aghi grigiastri (10-20 cm) disposti a coppie e raggruppati nei brachiblasti i quali sono adesi ai macroblasti. Gli strobili maschili sono piccoli e arancioni mentre quelli femminili a maturazione hanno un aspetto a pigna tondeggiante di colore marrone intenso. Questa specie ogni anno emette nuovi brachiblasti in posizione distale rispetto il caule e sono nettamente

suddivisi da quelli emessi negli anni precedenti da una porzione di macroblasto priva di foglie; questo consente di suddividere gli aghi nei differenti anni di crescita al fine di ottenere informazioni circa il bioaccumulo di mercurio nel tempo. Sono stati ottenuti quindi due o tre sub-campioni per ogni sito di indagine: aghi di primo anno (2011), aghi di secondo anno (2010) e in alcuni casi aghi di terzo anno (2009). In questa fase si è contemporaneamente proceduto alla rimozione dei brachiblasti dagli aghi. Le foglie di ulivo sono state separate dai rami e ripulite da eventuali residui estranei.

I campioni di suolo sono stati asciugati preliminarmente su carta filtro sotto cappa per diversi giorni al fine di ridurre l'umidità dei campioni. Terminata la fase di asciugatura si è proceduto ad omogeneizzare e quartare i campioni al fine di ottenere più parti statisticamente comparabili dello stesso campione. Una sub-aliquota ottenuta dalla setacciatura è stata setacciata tramite vibrosetaccio di acciaio per separare la porzione di suolo con diametro inferiore ai 2 mm. I campioni di suoli e foglie sono stati essiccati in stufa per 48 ore a 40°C e il campione secco è stato polverizzato con l'ausilio di un mulino planetario, con sfere e giara in agata al fine di evitare contaminazione da metalli (Fig. 15.1); l'elevata velocità di rotazione (fra 200 e 400 giri al minuto) permette di tritare e omogeneizzare il campione e il risultato di questo processo meccanico è la riduzione del campione a dimensioni micrometriche. Le polveri così ottenute sono state conservate in laboratorio in assenza di luce dentro apposite provette in polipropilene specifiche per l'analisi di elementi in tracce.

Un'aliquota di campione polverizzato è stata pesata per mezzo di bilancia analitica, previa ulteriore essiccazione a 40°C per 24 ore. Le analisi delle concentrazioni di mercurio totale sono state eseguite presso i laboratori del IAMC-CNR di Capo Granitola tramite analizzatore automatico di mercurio totale (DMA-80). Il metodo analitico si basa su un procedimento di decomposizione termica cui il campione è sottoposto, che porta alla riduzione chimica del mercurio in qualsiasi forma esso sia contenuto nel campione stesso, ed essere poi misurato quantitativamente in Assorbimento Atomico. La metodologia analitica è in accordo con la procedura US-EPA 7473. L'accuratezza delle analisi di mercurio è stata valutata analizzando differenti standard certificati di suoli e vegetazione (DC77301, DC77302, DC87102, DC87104, DC87105, NIST1515) con concentrazioni di mercurio differenti (Fig. 15.3). Per valutare la riproducibilità delle misure, sono state eseguite diverse repliche dei campioni e di uno standard certificato (NIST1515). Il valore certificato è 44.0 ± 4 ng/g di Hg (peso secco) e il valore misurato è stato 39.8 ± 0.2 ng/g di Hg.

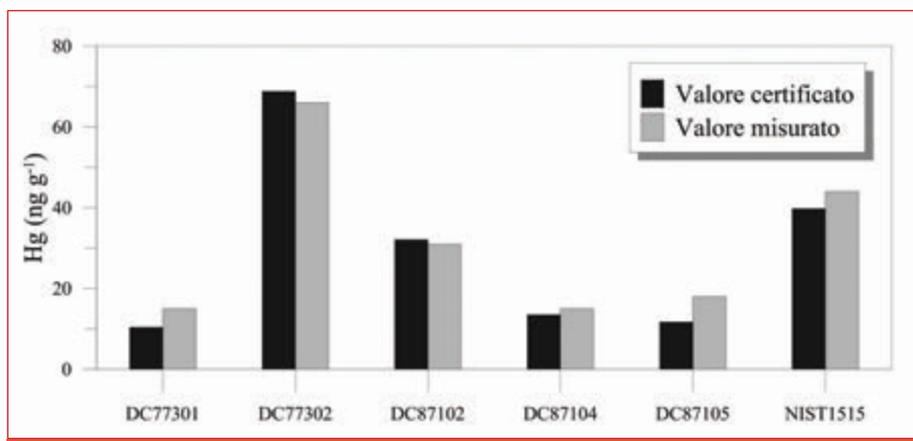


Figura 15.3: Comparazione fra i valori di mercurio certificati e misurati negli standard di riferimento.

15.6. Risultati e discussioni

In Fig. 15.4 e in Tab. 15.1 sono riportati i valori delle concentrazioni di mercurio totale misurate nei campioni di suolo e vegetazione dell'area oggetto di studio. Le concentrazioni di mercurio nei suoli analizzati ricadono in un range variabile fra 16.2 e 326 ng/g, con un valore medio di circa 70 ng/g; i valori più elevati (125 e 326 ng/g) sono relativi ai campioni di suolo prelevati in prossimità delle aree industrializzate, sebbene anche alcuni siti in zone urbane (abitati di Augusta e Priolo) mostrano valori relativamente elevati (72 e 98 ng/g). In generale, le concentrazioni misurate nell'area del triangolo Melilli-Priolo-Augusta sono mediamente più elevate rispetto ai valori ottenuti nei siti rurali inclusi in questo studio (siti AUG-10 e FIC-01/FIC-05) e che possono essere considerati rappresentativi del background in aree non contaminate. Le concentrazioni misurate nei suoli dei siti rurali variano tra 21 e 54 ng/g, con un valore medio di 34 ng/g. Le concentrazioni di mercurio misurate nelle foglie degli ulivi e negli aghi di pino sono molto variabili (rispettivamente 22-355 ng/g e 14-131 ng/g) con un valore medio di circa 77 ng/g per gli ulivi e 55 ng/g per i pini. Così come per i suoli, anche la vegetazione riflette la contaminazione da mercurio nei differenti siti: le concentrazioni più elevate sono state misurate nei siti industriali e in alcuni siti urbani presso cui le abbondanze medie di Hg sono generalmente più elevate rispetto ai siti rurali, scelti come rappresentativi dei livelli di background locale dell'elemento.

Nella Fig. 15.5 sono rappresentate le concentrazioni di mercurio per mezzo di istogrammi relativi ad ogni sito di campionamento e alle differenti matrici

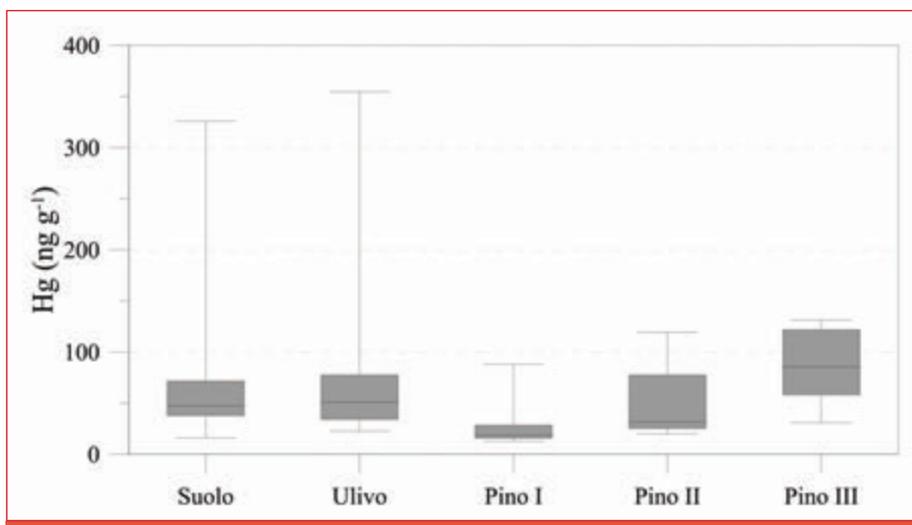


Figura 15.4: Box-plot delle concentrazioni di mercurio misurate nei campioni di suoli e foglie di ulivo e pino campionati nell'area Augusta-Melilli-Priolo.

ambientali investigate: suolo, foglie di ulivo e aghi di pino. Per i pini è stato possibile inoltre distinguere gli aghi di primo anno (I), rappresentativi dell'anno di campionamento (2011), e gli aghi di secondo e terzo anno (II e III), rispettivamente rappresentativi degli anni 2010 e 2009. I pini sono conifere non-caducifoglie e gli aghi più antichi continuano ad accumulare nel tempo il mercurio e altri metalli, a differenza degli ulivi in cui le foglie sono rappresentative dell'anno di campionamento. In generale, come evidenziato in Fig. 15.5, le concentrazioni più elevate sono state ritrovate nei siti industriali e in alcuni siti urbani; sebbene non in tutti i siti è stato possibile campionare contemporaneamente le due specie arboree, è stata trovata una corrispondenza fra le elevate concentrazioni di mercurio nei suoli e nelle piante campionate (sito AUG-22). Ancora un'volta, i valori più bassi di mercurio sono stati misurati nei siti rurali.

I pini si confermano eccellenti specie per gli studi di biomonitoraggio, poiché specie cosmopolite ad ampia distribuzione, ottimi bioaccumulatori e quindi resistenti a elevati livelli d'inquinamento ambientale da metalli pesanti e idonei a fornire informazioni a lungo termine sull'accumulo di inquinanti. In Fig. 15.6 sono riportate le concentrazioni di Hg misurate negli aghi di pino prelevati dal triangolo industriale Augusta-Melilli-Priolo. I siti di campionamento sono stati suddivisi per evidenziare le aree con i livelli di mercurio più elevati (industriali e urbane) rispetto alle aree rurali. In generale, si nota un chiaro trend temporale

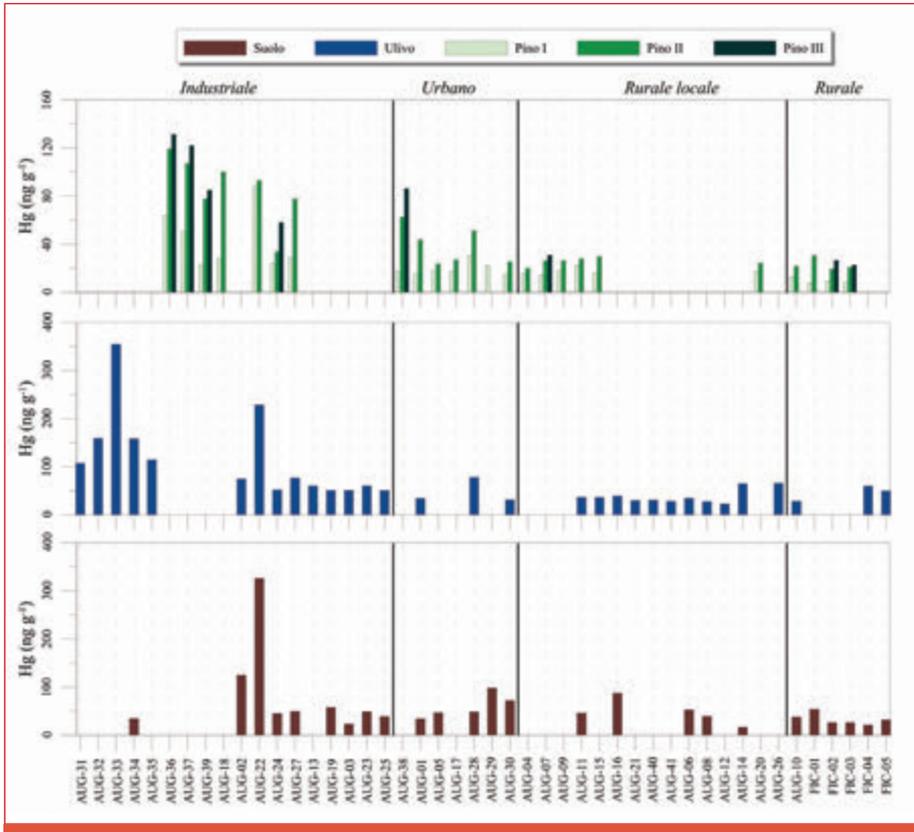


Figura 15.5: Concentrazioni di mercurio nei campioni di suoli, foglie di ulivo e aghi di pino di primo, secondo e terzo anno (I, II, III).

di accumulo di mercurio nelle foglie di differenti età, e rilevanti differenze di bioaccumulo nelle differenti aree campionate: le foglie più giovani hanno sempre valori più bassi (aghi di I anno) rispetto alle foglie dei precedenti anni (aghi di II e III anno); nella maggior parte dei campioni si nota un significativo incremento fra gli aghi di primo anno e secondo anno; i pini provenienti dalle aree industriali sono sensibilmente più arricchiti in Hg rispetto ai pini campionati in aree rurali, anche nel caso delle foglie giovani (aghi di I anno). È importante rilevare che nel caso del sito in prossimità dello stabilimento Priolo-Gargallo, statale SS114 (AUG-22) si nota un particolare arricchimento sia negli aghi di primo che di secondo anno. Fra i siti urbani si distinguono i campioni provenienti dalle aree di Melilli

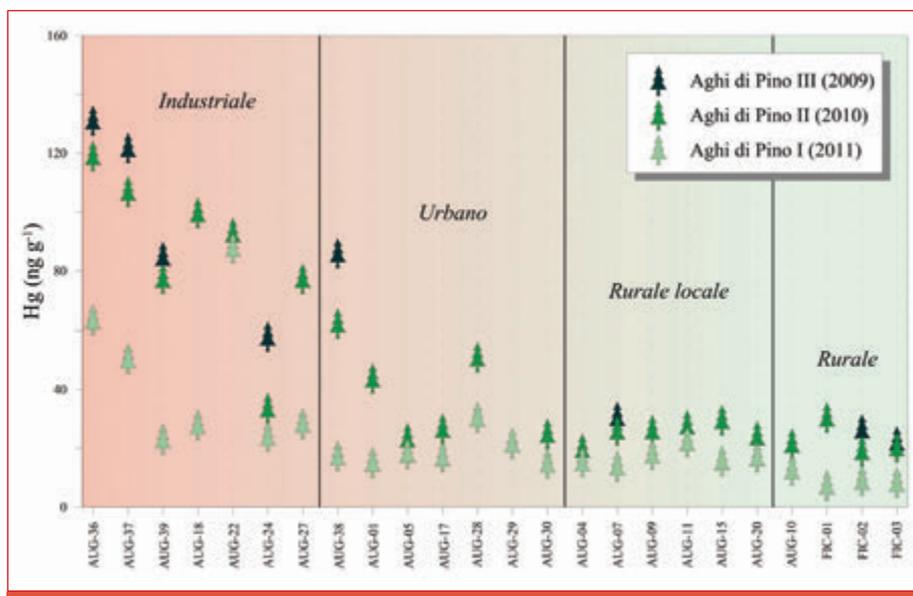


Figura 15.6: Il bioaccumulo di mercurio negli aghi di pino.

e Augusta (nei pressi della capitaneria di porto), rispettivamente AUG-38 e AUG-28, che mostrano alte concentrazioni ed elevati tassi di bioaccumulo di mercurio.

Quanto detto in precedenza è riassunto nella Fig. 15.7, nella quale sono riportati i valori mediani relativi al trend temporale di bioaccumulo di mercurio nei pini delle aree industriali, urbane e rurali. Dalla figura si nota un trend di bioaccumulo abbastanza costante nei siti rurali a differenza delle aree industriali e urbane, nelle quali si nota un brusco aumento delle concentrazioni di mercurio fra gli aghi dei primi anni rispetto ai successivi.

Nel box-plot in Fig. 15.8 sono comparate le concentrazioni di Hg nei suoli (top soils) degli stati europei (Ottesen et al., 2013 – EuroGeoSurveys, FOREGS Geochemical Baseline Database) con i valori ottenuti in questo studio per la zona di Augusta. In figura sono riportati i valori di concentrazione limite accettabili in funzione della destinazione d'uso: uso privato o industriale. I valori di concentrazione del presente lavoro (IT AUG) riflettono i valori mediani italiani e sono mediamente alti rispetto agli altri stati europei; gli elevati valori non superano, comunque, i limiti di legge consentiti. Spagna, Italia, Slovacchia e Inghilterra mostrano valori estremi superiori al limite previsto dalla legge (D.Lgs 152/06).

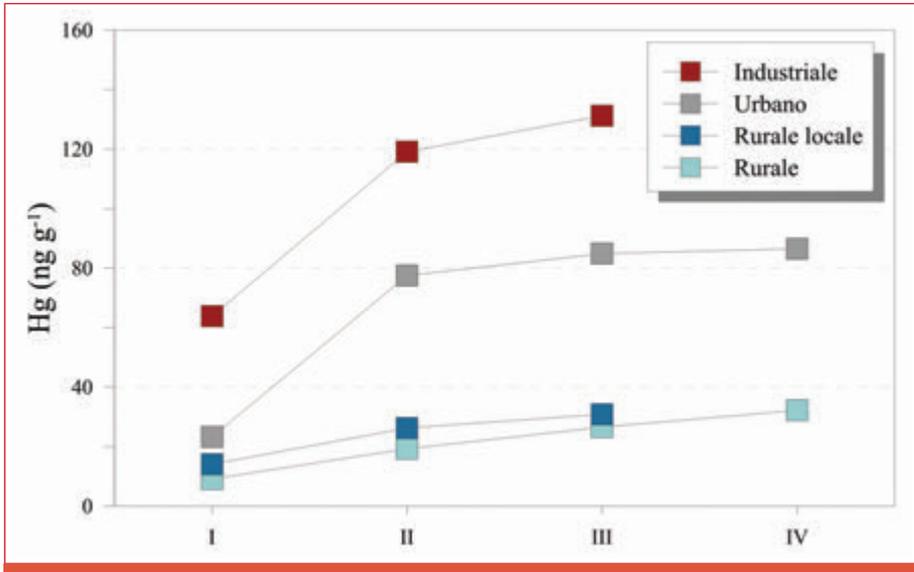


Figura 15.7: Trend temporale di accumulo del mercurio negli aghi di pino nelle differenti aree investigate.

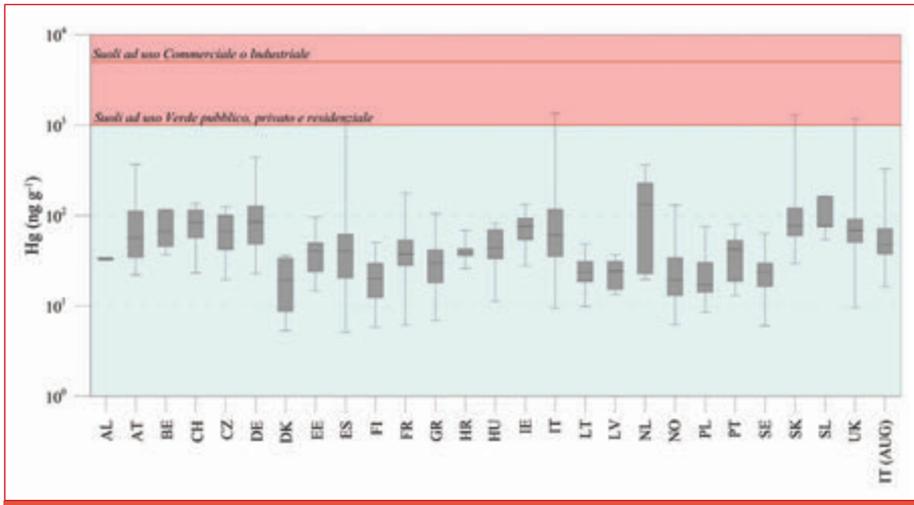


Figura 15.8: Confronto delle concentrazioni di mercurio nei suoli europei (Ottesen et al., 2013). In rosso sono riportati i valori di concentrazione limite accettabili nel suolo in relazione alla specifica destinazione d'uso del sito (D.Lgs 152/06).

Al fine di valutare la relazione esistente fra le concentrazioni di Hg nei suoli e nelle foglie analizzate, in Fig. 15.9 sono riportati i rapporti elementari pianta/soilo per ogni sito di campionamento. Tale rapporto può fornire importanti informazioni circa l'accumulo del mercurio nella vegetazione e indicare se tale accumulo può essere legato a un apporto dal suolo o alla sola sorgente atmosferica. Valori di fattore di accumulo prossimi all'unità indicano che le concentrazioni di Hg misurate nelle foglie e nei relativi suoli sono molto simili. La Fig. 15.9 mette in evidenza che quasi tutti i campioni di questo studio presentano valori inferiori all'unità, e quindi le foglie non risultano arricchite rispetto ai rispettivi suoli; soltanto alcuni campioni di foglie di ulivo hanno un elevato fattore di accumulo. Questo suggerisce che la quantità di mercurio presente nella vegetazione è direttamente proporzionale alle concentrazioni misurate nei suoli.

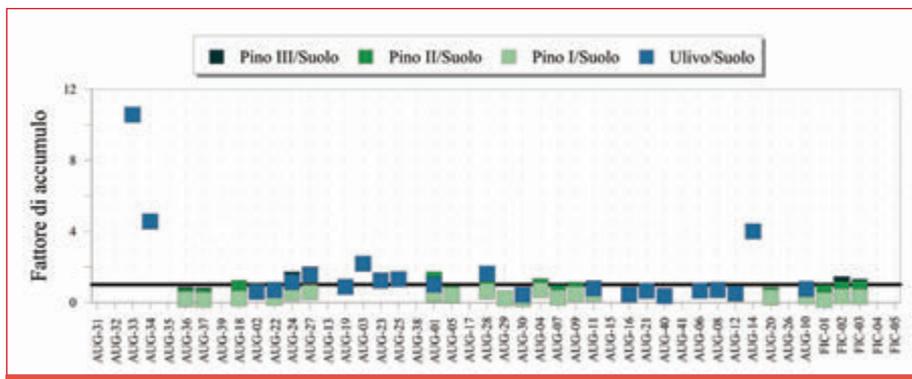


Figura 15.9: Fattore di accumulo e rapporti suolo pianta.

In Fig. 15.10 sono rappresentate le mappe di concentrazione di Hg nei suoli, foglie di ulivo e aghi di pino del I e II anno nell'area di Augusta. I campioni sono stati classificati in 4 classi con il criterio Natural Breaks (metodo di ottimizzazione di Jenks), che effettua una classificazione ottimale per intervalli tali per cui la somma delle varianze dei valori del campo per le singole classi risulti minima. Tale operazione classifica gli oggetti della popolazione in N classi in modo da ridurre la dispersione all'interno di ogni classe. Una seconda classificazione è stata collegata al simbolo che risulta proporzionale alla concentrazione di Hg del sito; in questo modo è possibile discriminare la diversa concentrazione anche all'interno di una stessa classe. Dall'analisi della distribuzione spaziale delle diverse matrici campionate è possibile osservare che le classi ad alta concentrazione di Hg si rinvengono principalmente in prossimità della zona

Inquinamento ambientale e salute umana

il caso studio della Rada di Augusta.

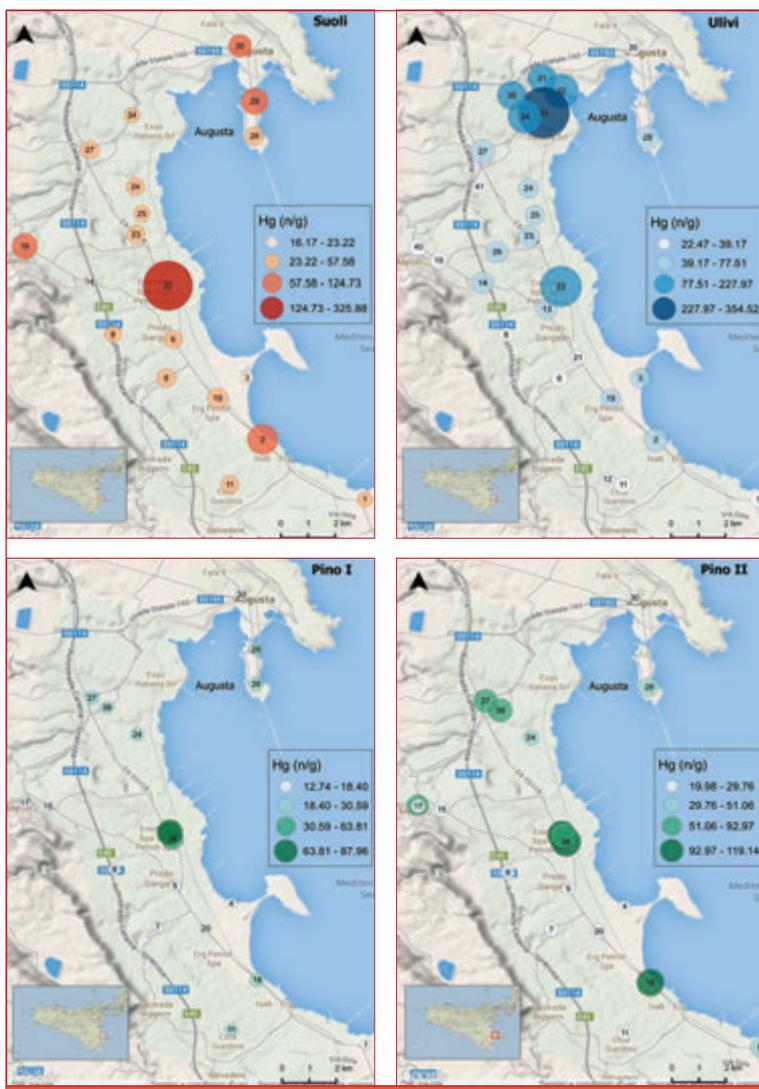


Figura 15.10: Mappe delle concentrazioni di mercurio nei campioni di suoli, foglie di ulivo e aghi di pino (I e II anno).

industriale di Priolo-Gargallo lungo la statale SS114 (sito AUG-22). Nel caso degli ulivi, le classi ad alta concentrazione si ritrovano, principalmente, nei pressi del

porto commerciale di Augusta, con la massima concentrazione nel sito AUG-33; in quest'ultima area non sono stati campionati suoli e pini pertanto non è possibile effettuare un confronto. I suoli a medio-alta concentrazione di mercurio sono localizzati a Melilli, Augusta e periferia e nella zona marina di Città Giardino a sud dell'isola Magnisi; in quest'ultima area si riscontrano anche le concentrazioni medio-alte degli aghi di pino II anno (sito AUG-18), oltre a quelli presenti a Melilli e ad ovest della raffineria Esso di Augusta.

15.7. Conclusioni

Questo studio, parte del più ampio progetto multidisciplinare incentrato sullo studio del mercurio nella Rada di Augusta e riassume i risultati ottenuti durante un'indagine preliminare sulla distribuzione delle concentrazioni di questo elemento nei suoli e nella vegetazione della zona industriale Augusta-Priolo-Melilli. Nello specifico, sono state determinate le concentrazioni di mercurio totale contenuto in 20 suoli e 50 campioni di foglie di *Olea europea* e *Pinus pinea*. I campioni analizzati presentano una considerevole differenza nelle abbondanze di Hg fra le aree industrializzate e le aree rurali: sia i campioni di suolo sia di vegetazione, hanno valori anomali nei siti limitrofi alle zone industriali e in alcune zone urbane, se confrontati con le aree rurali. Le principali anomalie di mercurio sono state localizzate nella zona portuale di Augusta (porto commerciale) e nei pressi dello stabilimento Priolo-Gargallo, dove alcuni campioni raggiungono concentrazioni di mercurio superiori ai valori medi del background locale. Le concentrazioni di mercurio determinate nelle foglie di ulivo e pino riflettono le anomalie riscontrate nei suoli, confermando che tali specie risultano effettivamente idonee per studi di biomonitoraggio ambientale. Inoltre, lo studio degli aghi di pino suddivisi per differenti anni di accrescimento ha permesso di riconoscere un chiaro trend temporale di bioaccumulo del Hg, rimarcando un elevato tasso di incremento nelle zone maggiormente antropizzate e in presenza di suoli con concentrazioni più elevate dell'elemento. I dati a disposizione non consentono di definire in quale percentuale il Hg accumulato nei tessuti vegetali provenga dal suolo o direttamente dall'atmosfera. Tuttavia, in base ai risultati ottenuti dai siti rurali locali e dalle anomalie puntuali di Hg riscontrate in alcune aree, è lecito escludere una diffusione atmosferica ad ampia scala. Tali anomalie potrebbero essere dovute ad apporti atmosferici locali (impianti industriali), ma non si può escludere l'eventuale rimaneggiamento di suoli, la presenza di terreni di riporto, e lo sversamento accidentale di suoli contaminati da mercurio elementare. In ogni caso, il rapporto unitario fra le concentrazioni di mercurio misurate nei suoli e nelle piante (fattore di accumulo) suggerisce che le abbondanze di mercurio nella vegetazione sono direttamente

attribuibili a fenomeni di trasferimento dell'elemento dai suoli. Questo è coerente con gli studi effettuati in aree fortemente inquinate: le concentrazioni di mercurio nella vegetazione sono principalmente dipendenti dai livelli di Hg in atmosfera, e quindi dalla deposizione atmosferica, ma molteplici studi mostrano che gli strati superficiali dei terreni fortemente inquinati da Hg hanno immediate ripercussioni sulle abbondanze di questo metallo anche nella vegetazione adiacente.

Questo studio preliminare intende fornire degli spunti per futuri e più approfonditi studi sul ciclo del Hg nell'ecosistema terrestre che insiste nel territorio Augusta-Priolo-Melilli. La complessità dell'area di studio è dovuta alla forte antropizzazione del territorio, in cui tessuto urbano e industriale sono strettamente compenetrati. La presenza di alcuni valori anomali riscontrati, suggerisce la necessità di uno studio più esteso, di indagini puntuali che richiedono una maglia di campionamento più fitta e regolare al fine di individuare le possibili effettive sorgenti di mercurio nell'area, e una mappa di dettaglio delle eventuali anomalie. Il monitoraggio continuo e ripetuto nel tempo aiuterebbe sicuramente ad ottenere un quadro più completo, necessario per discriminare gli apporti di Hg attuali e le possibili sorgenti. Estendere le analisi dei campioni investigati ad altri metalli pesanti, quali possibili marker dell'inquinamento industriale, permetterebbe di discriminare con maggiore precisione le sorgenti di inquinamento che insistono nell'area.

16. Applicazione degli isotopi stabili di mercurio come traccianti di sorgenti e processi nella Rada di Augusta

Maria Bonsignore, Stella Tamburrino, Elvira Oliveri, Salvatore Mazzola
IAMC-CNR, UOS di Capo Granitola, Italia

16.1. Introduzione

L'applicazione degli isotopi stabili del mercurio come traccianti ambientali è una materia relativamente recente ma che sta subendo una rapidissima espansione grazie all'enorme potenziale che questo strumento offre nella comprensione di molti processi biogeochimici. La pericolosità del Hg impone infatti la conoscenza delle sorgenti di emissione e dei processi di trasformazione che l'elemento subisce nell'ambiente.

Gli isotopi del Hg offrono l'opportunità di tracciare la provenienza dell'inquinante e di indagarne il comportamento nell'ambiente, registrando in maniera unica e specifica i processi coinvolti nelle matrici investigate. L'utilizzo degli isotopi di Hg come traccianti ambientali deriva dall'evidenza che i specifici pattern di reazione producono la modifica delle abbondanze isotopiche naturali dell'elemento offrendo l'opportunità di ricondurre i fenomeni di frazionamento a specifici processi biogeochimici e di rintracciare le sorgenti di mercurio nell'ambiente (Bergquist and Blum, 2007, 2009; Sherman et al., 2013; Blum et al., 2014; Laffont et al., 2009; Perrot et al., 2010).

Un isotopo è un atomo di uno stesso elemento chimico avente lo stesso numero di protoni, ma differente numero di neutroni. In natura i sette isotopi stabili di mercurio hanno le seguenti abbondanze relative ^{196}Hg (0.16%), ^{198}Hg (10.0%), ^{199}Hg (16.9%), ^{200}Hg (23.1%), ^{201}Hg (13.2%), ^{202}Hg (29.7%), ^{204}Hg (6.8%) (Blum and Bergquist 2007), riferite al rapporto del $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ nello standard certificato NIST SRM-997, dato che l'abbondanza assoluta del Hg non è ancora stata accuratamente determinata.

Gli isotopi di Hg possono subire frazionamenti, ovvero variazioni nella distribuzione relativa, a causa delle piccole differenze in masse atomica, delle diverse velocità di diffusione atomiche e delle differenti energie di legame. Si parla in questo caso di frazionamenti massa dipendenti (MDF). Poiché il ^{196}Hg è in natura scarsamente abbondante e il ^{204}Hg soffre di un'interferenza isobarica col ^{204}Pb , il rapporto $^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ è solitamente utilizzato per descrivere i MDF, comunemente espressi come ^{202}Hg , notazione che indica la deviazione del rapporto isotopico in parti per mille rispetto a quello di uno standard o matrice di riferimento:

$$\delta_{xxx} = \left\{ \frac{({}^{xxx}\text{Hg}/{}^{198}\text{Hg})_{\text{sample}}}{({}^{xxx}\text{Hg}/{}^{198}\text{Hg})_{\text{SRM3133}}} - 1 \right\} * 1000$$

I frazionamenti massa dipendenti più comuni sono principalmente riconducibili a processi di metilazione ad opera di microrganismi (Rodriguez-Gonzalez, 2009), a reazioni di riduzione (Kritee et al., 2007, 2008, 2009) e di demetilazione (Bergquist and Blum, 2007; Kritee et al., 2009) e al trasferimento trofico (Perrot et al., 2010).

Sorgenti di Hg differenti mostrano firme isotopiche analiticamente distinguibili. Questo permette l'impiego dei frazionamenti MDF come preziosi traccianti di sorgenti.

I frazionamenti indipendenti dalla massa (MIF), sono invece stati osservati esclusivamente per gli isotopi di numero dispari; in questo caso, il frazionamento isotopico risulta dovuto ad effetti magnetici e/o a variazioni del volume nucleare degli atomi (Zheng and Hintelmann 2010b).

I frazionamenti MIF, espressi come $\Delta^{199}\text{Hg}$ e $\Delta^{201}\text{Hg}$, sono calcolati utilizzando il valore di ${}^{202}\text{Hg}$ per predire i valori teorici di ${}^{199}\text{Hg}$ e ${}^{201}\text{Hg}$ seguendo la legge di frazionamento massa-dipendente, derivata dalla teoria dello stato di transizione di Biegelsein (Yang, 2003):

$$\begin{aligned} \Delta^{199}\text{Hg} &= \delta^{199}\text{Hg} - (\delta^{202}\text{Hg} * 0.2520) \\ \Delta^{201}\text{Hg} &= \delta^{201}\text{Hg} - (\delta^{202}\text{Hg} * 0.7520) \end{aligned}$$

La maggior parte dei frazionamenti MIF avvengono per reazione di fotoreduzione del mercurio inorganico ed organico (MMHg) nella colonna d'acqua. Questo tipo di frazionamento viene ben registrato dai muscoli dei pesci (Bergquist and Blum, 2007; Zheng and Hintelmann, 2009) e documentato fedelmente nella catena trofica marina (Blum et al., 2014; Sherman and Blum, 2013; Senn et al., 2010) fino all'uomo, che "eredita" i MIF positivi mediante il consumo di pesce (Blum et al., 2014). Di conseguenza le "firme" MIF possono essere impiegate per discriminare la provenienza dei pesci e per caratterizzare le diverse sorgenti umane di esposizione a MMHg (Laffont et al., 2011; Sherman et al., 2013).

Insieme alle variazioni di intensità dei rapporti isotopici, specifici trend di variazioni nei medesimi rapporti, ad esempio $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ e $\Delta^{201}\text{Hg}/{}^{202}\text{Hg}$ e la combinazione dei frazionamenti massa-dipendenti e massa-indipendenti, sono generalmente utilizzati come strumenti diagnostici di specifici processi (Bergquist and Blum 2007), rendendo gli isotopi del Hg un potentissimo

strumento di indagine ambientale. In Fig. 16.1 viene riportato un breve schema dei principali pattern di frazionamento isotopico osservati sperimentalmente.

Lo studio degli isotopi di Hg in diverse matrici prelevate nella Rada di Augusta si pone come obiettivo quello di supportare i modelli interpretativi emersi dai diversi approcci investigativi utilizzati. In particolare, lo studio isotopico di sedimenti, pesci e capelli umani provenienti da popolazioni residenti nell'area limitrofa alla Rada, offre un'opportunità senza precedenti per determinare in maniera inequivocabile sorgenti e sistemi di trasferimento del Hg nei diversi comparti ambientali analizzati.

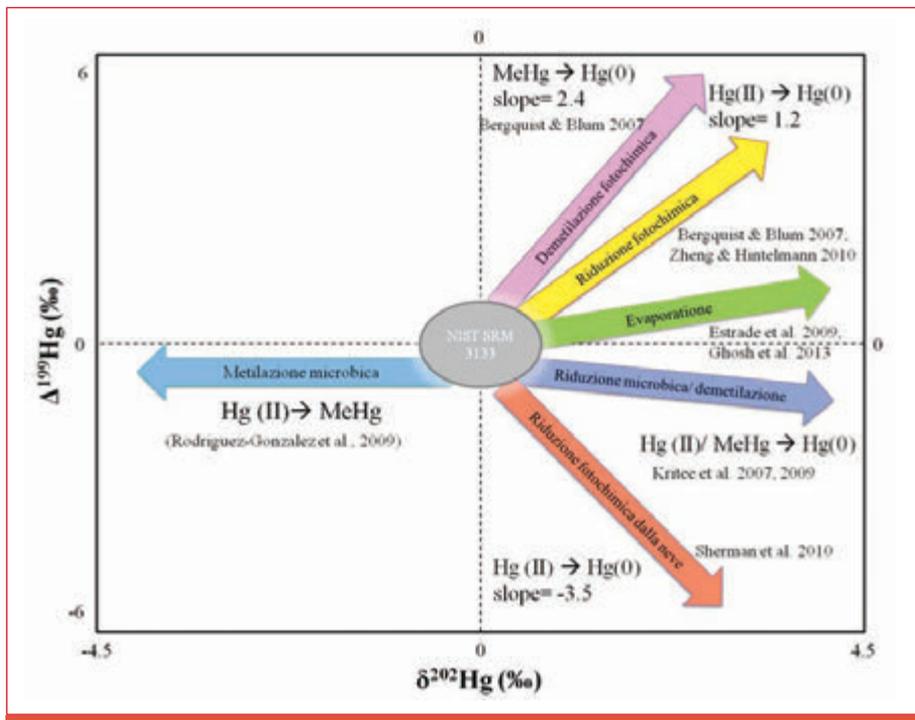


Figura 16.1: Schema dei principali pattern di frazionamento isotopico osservati sperimentalmente (Blum et al., 2013 modificato).

16.2. Materiali e metodi

16.2.1 Campionamento

Il campionamento di sedimenti, pesci e capelli è stato ampiamente descritto nei paragrafi di questo libro (Capitoli 8, 10, 19). Per l'analisi isotopica sono stati selezionati, con modalità casuale, 28 sezioni di sedimento (10 dalla stazione 7, 9 dalla stazione 12 e 9 dalla stazione 16, campionamento del 2012), 21 campioni di capelli prelevati da individui con età variabile tra 30 e 40 anni, e 21 esemplari di pesce, sei di specie pelagiche catturate al di fuori della Rada (C1, C2; 10.1) e 15 di specie demersali e bentoniche catturati all'interno della Rada (C3, C4; Fig. 10.1, Tab. 16.1).

16.2.2. Trattamento dei campioni

Per l'analisi isotopica, campioni e matrici certificate (TORT-2, PACS-2 and NCS ZC 81002b) sono stati sottoposti a digestione acida secondo la procedura US-EPA Metodo 3052. Il sedimento è stato mineralizzato a 180°C per 45 minuti aggiungendo con una miscela di 9 ml di HNO₃ e 3 ml di HCl. Circa 2 ml di HNO₃ (ANALPURE™ SD acid, Analytika®) e 1 ml di acqua deionizzata (18 MΩ) sono invece stati aggiunti a ~0.3 g di muscolo fresco, mentre ~0.1 g di capelli non trattati sono stati "digeriti" in 2 ml di HNO₃ e 0.5 ml di H₂O₂ a 160°C per due ore. Campioni duplicati (otto sedimenti e otto pesci) sono stati digeriti mediante mineralizzatore Milestone UltraWAVE al fine di verificare la compatibilità dei risultati ottenuti con due differenti metodi di mineralizzazione. Poiché i risultati ottenuti con i diversi metodi di digestione sono risultati statisticamente confrontabili, abbiamo considerato per il risultato finale i loro valori medi. Tutti i campioni sono stati filtrati (a 0.45 µm) prima dell'analisi isotopica.

16.2.3. Misure dei rapporti isotopici

Le analisi isotopiche sono state effettuate presso il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università degli studi di Modena e Reggio Emilia mediante lo spettrometro multicollettore MC-ICP/MS (Neptune, ThermoFinnigan, Bremen, Germany). La correzione del mass bias, o effetto spazio-carica della strumentazione, è stata effettuata misurando simultaneamente gli standard isotopici per il Tallio (NIST SRM 997; ²⁰⁵Tl/²⁰³Tl rapporto di 2.38714) (Blum and Bergquist, 2007). L'incertezza, espressa come il doppio della deviazione standard associata alla misura dei rapporti isotopici misurati, è stata calcolata su analisi di replicati (n=14) dello standard Merck ICP. Inoltre, il calcolo della precisione associata all'intera procedura analitica (trattamento e misure), è stato realizzato tramite analisi di cinque aliquote di (i) sedimento (PACS), (ii), pesce (PE C2-

3) e (iii) capelli umani (A35FT1423). Le incertezze associate ai sedimenti sono riportata in Tab. 16.1.

Tabella 16.1: Elenco dei campioni di sedimenti, pesce e capelli selezionati per l'analisi isotopica con relative concentrazioni di Hg ed incertezze analitiche.

Sedimenti					
Incertezza (2σ) = ± 0.24 per $\delta^{202}\text{Hg}$; ± 0.08 per $\Delta^{199}\text{Hg}$; 0.14 per $\Delta^{201}\text{Hg}$					
Campione	Profondità (cm)	THg (mgKg ⁻¹)	$\delta^{202}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{199}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{201}\text{Hg}$ (‰)
S7 (Nord)	0-1	8.34	-0.26	-0.10	-0.02
	2-3	6.79	-0.66	0.00	0.00
	4-5	6.42	-0.30	-0.04	-0.02
	13-14	8.66	-0.17	-0.02	-0.01
	14-16	6.84	-0.55	0.00	0.00
	18-20	7.23	-0.32	-0.03	0.02
	24-26	5.74	-0.27	-0.06	-0.02
	26-28	4.12	-0.13	-0.04	0.01
	30-32	5.59	-0.38	-0.03	-0.03
	36-37	5.64	-0.36	-0.02	-0.06
S12 (Centro)	0-1	14.3	-0.35	-0.05	-0.07
	2-4	16.0	-0.35	-0.05	-0.07
	6-8	13.4	-0.24	-0.01	0.01
	8-10	12.2	-0.24	-0.01	-0.01
	10-12	12.8	-0.11	-0.01	0.03
	14-16	9.33	-0.52	-0.05	-0.05
	18-20	40.0	-0.50	-0.05	-0.05
	20-22	8.01	-0.14	0.04	-0.01
	22-24	9.12	-0.37	-0.01	-0.03
S16 (Sud)	0-2	17.1	-0.64	-0.04	-0.03
	4-6	19.0	-0.68	0.00	0.00
	10-12	28.1	-0.16	0.00	-0.06
	12-14	38.4	-0.28	0.03	0.02
	14-16	55.3	-0.61	-0.01	0.04
	18-20	40.0	-0.65	-0.01	-0.04
	24-26	18.5	-0.65	0.00	-0.03
	28-30	22.1	-0.91	-0.03	-0.03
	34-36	1.78	-0.23	-0.04	0.01

Pesci						
Incertezza (2σ) = ± 0.32 per $\delta^{202}\text{Hg}$; ± 0.22 per $\Delta^{199}\text{Hg}$; 0.10 per $\Delta^{201}\text{Hg}$						
Specie	Modalità di campionamento		THg (mgKg^{-1})	$\delta^{202}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{199}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{201}\text{Hg}$ (‰)
<i>Sardina pilchardus</i>	→	Pelagici	0.09	0.09	1.48	1.42
<i>Sardina pilchardus</i>	→	Pelagici	0.11	-0.30	0.92	1.06
<i>Sphyraena sphyraena</i>	→	Pelagici	2.27	-0.15	1.44	1.09
<i>Boops boops</i>	→	Pelagici	0.13	-0.22	1.83	1.52
<i>Trachurus trachurus</i>	→	Pelagici	0.33	-0.81	1.35	1.16
<i>Trachurus trachurus</i>	→	Pelagici	0.31	0.05	1.26	1.10
<i>Diplodus annularis</i>	□	Demersali	0.33	-0.65	0.48	0.43
<i>Diplodus annularis</i>	□	Demersali	1.42	-0.22	0.41	0.36
<i>Pagellus acarne</i>	□	Demersali	0.26	-1.31	0.56	0.44
<i>Pagellus acarne</i>	□	Demersali	1.69	-0.35	0.24	0.40
<i>Pagellus acarne</i>	□	Demersali	0.26	0.18	0.54	0.63
<i>Pagellus acarne</i>	□	Demersali	0.26	-0.42	0.13	0.36
<i>Pagellus erythrinus</i>	□	Demersali	0.35	-0.64	0.28	0.29
<i>Pagellus erythrinus</i>	□	Demersali	0.42	-0.30	-0.02	0.10
<i>Pagellus erythrinus</i>	□	Demersali	0.47	-0.77	0.04	0.11
<i>Mullus barbatus</i>	□	Bentonici	0.71	-0.82	0.23	0.16
<i>Mullus barbatus</i>	□	Bentonici	0.71	-0.70	0.06	0.11
<i>Mullus surmuletus</i>	□	Bentonici	0.60	-0.18	0.23	0.14
<i>Scorphaena notata</i>	□	Bentonici	1.65	-0.37	0.13	0.09
<i>Scorphaena scrofa</i>	□	Bentonici	1.42	-1.18	-0.04	-0.04

Capelli						
Incertezza (2σ) = ± 0.22 per $\delta^{202}\text{Hg}$; ± 0.09 per $\Delta^{199}\text{Hg}$; 0.16 per $\Delta^{201}\text{Hg}$						
Sesso	Consumo di pesce locale (settimanale)	Età	THg (mgKg^{-1})	$\delta^{202}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{199}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{201}\text{Hg}$ (‰)
Donna	1-2	30	1.34	1.90	1.07	0.91
Donna	1-2	30	1.46	2.10	1.10	0.87
Donna	Raramente	35	0.45	1.96	1.13	0.92
Donna	Raramente	35	0.72	1.12	1.10	0.85
Uomo	1-2	35	3.06	1.72	1.34	1.07
Donna	Raramente	40	2.32	1.79	1.54	1.28
Donna	Raramente	40	1.20	1.84	1.41	1.18

Uomo	Raramente	40	2.60	1.82	1.33	1.12
Donna	1-2	40	1.37	1.46	0.99	0.80
Donna	1-2	40	3.43	2.06	1.32	1.15
Donna	1-2	40	3.42	1.15	1.07	0.86
Donna	1-2	40	1.49	1.46	1.01	0.81
Donna	1-2	40	1.47	1.86	1.15	1.05
Uomo	1-2	40	1.83	1.71	1.25	1.06
Uomo	1-2	40	1.42	1.59	1.36	1.20
Uomo	1-2	40	5.07	1.80	1.26	0.99
Uomo	1-2	40	1.97	1.30	0.73	0.64
Uomo	1-2	40	2.74	1.51	1.23	0.98
Uomo	1-2	40	1.28	1.58	1.14	1.03
Uomo	3-4	40	5.28	1.87	1.17	0.93
Uomo	>4	40	4.81	3.36	1.51	1.33

→ Pesci collezionati mediante rete pelagica

□ Pesci catturati mediante rete da posta

16.3. Risultati e discussioni

16.3.1. Frazionamenti massa dipendenti

I sedimenti della Rada di Augusta esibiscono frazionamenti MDF negativi (range $\delta^{202}\text{Hg}$: $-0.91\div-0.07\%$; media $-0.39\pm 0.21\%$) (Tab. 16.1; Fig. 16.2a).

L'intensità del $\delta^{202}\text{Hg}$ nei sedimenti risulta connessa con la distribuzione geografica delle carote di sedimento considerate. Nello specifico, i valori di $\delta^{202}\text{Hg}$ misurati sono inferiori (media $\delta^{202}\text{Hg} = -0.53\pm 0.25\%$) nel sito più a sud (St. 16), dove la concentrazione media di Hg è di 26.70 ± 15.80 mg/Kg (Tab. 16.1), mentre i valori medi di $\delta^{202}\text{Hg}$ risultano paragonabili nelle stazioni posizionate al centro (St. 12) e a nord della Rada (St. 7) ($-0.31\pm 0.14\%$ e $-0.34\pm 0.16\%$, rispettivamente) dove le concentrazioni di Hg sono inferiori (15.02 ± 9.72 mg/Kg e 6.54 ± 1.36 mg/Kg rispettivamente). Picchi di concentrazione di Hg sono stati misurati in S12 a 19 cm di profondità (39.96 mg Kg^{-1}) e in S16 nell'intervallo di profondità 12-30 cm (media: 34.80 ± 14.89 mg Kg^{-1}) (Tab. 16.1), riconducibili ad importanti eventi di sversamento di Hg da parte del cloro-soda. I valori di $\delta^{202}\text{Hg}$ misurati in questi strati (range: $-0.30\div-0.91$; media: $-0.60\pm 0.21\%$) sono risultati in perfetto accordo con quelli riportati per i sedimenti superficiali del Lago Baikal (range $\delta^{202}\text{Hg}$: $-1.99\div-0.83\%$; media: -0.64 ± 0.35) (Perrot et al., 2010) e di Skutskär (range $\delta^{202}\text{Hg}$: $1.40\div-0.60\%$) (Wiederhold et al., 2014), due località affette da sversamenti di Hg da parte di impianti cloro-soda.

Questo permette di caratterizzare la specifica firma isotopica del Hg proveniente dal cloro-soda, con valori di $\delta^{202}\text{Hg}$ di $\sim -0.6\%$.

I valori di $\delta^{202}\text{Hg}$ misurati nei pesci (media: $-0.47\pm 0.40\%$; range: $-1.31\div 0.18\%$) risultano paragonabili a quelli dei pesci tropicali della Bolivian Esse Ejjas (Laffont et al., 2009) e del pesce persico del fiume Crystal (Sherman and Blum, 2013) ed inferiori rispetto a quelli riportati per i pesci della Baia di San Francisco (Gehrke et al., 2011a). I valori medi di $\delta^{202}\text{Hg}$ degli esemplari bentonici ($-0.65\pm 0.39\%$) e demersali ($-0.50\pm 0.41\%$) sono paragonabili, mentre sono maggiori negli organismi pelagici ($-0.22\pm 0.32\%$) (Fig. 16.2). Quest'evidenza sottolinea la diversità nell'habitat e nell'ecologia tra le specie. La differente composizione isotopica di pesci costieri ed oceanici è già stata documentata in vari studi (Li et al., 2014, e da Perrot et al., 2012, Senn et al., 2010) che hanno riportato arricchimenti in isotopi pesanti ($\sim 1\%$) nelle specie oceaniche rispetto alle costiere. Queste differenze sono attribuite alle diverse sorgenti di MMHg delle specie e ai sostanziali processi di fotodegradazione che subisce il MMHg oceanico prima dell'ingresso nella catena trofica marina.

La più interessante evidenza che emerge dall'analisi dei valori di frazionamento MDF nei campioni analizzati è la comparabilità tra i valori di $\delta^{202}\text{Hg}$ misurati in sedimenti e pesci (Fig. 16.2). Fonti differenti di Hg devono infatti avere firme isotopiche di Hg analiticamente distinguibili. Questo supporta i risultati riportati dall'analisi del comparto biotico (Capitolo 10), ovvero che il sedimento marino della Rada di Augusta rappresenta un'attiva sorgente di Hg per il sovrastante comparto ittico.

D'altro canto i risultati relativi ai campioni di capelli mostrano una firma isotopica significativamente differente, con un valore medio di $\delta^{202}\text{Hg}$ di $1.76\pm 0.45\%$ (range: $1.12\div 3.36\%$) (Fig. 16.2; Tab. 16.1). I campioni di capelli considerati in questo studio mostrano un arricchimento dell'1.7% rispetto ai pesci. La relazione tra queste due matrici è stata per la prima volta osservata da Laffont et al. (2009), che osservano una differenza del 2% tra capelli e pesce, giustificata con effetti metabolici umani post-assunzione che determinano l'eliminazione di isotopi del Hg più leggeri mediante feci ed urine (Sherman et al., 2013). Studi successivi eseguiti su un gruppo di professionisti odontoiatrici nordamericani (Sherman et al., 2013) e su un gruppo di lavoratori balenieri delle Faroe (Li et al., 2014) hanno confermato una sistematica differenza dell' 1.7% e dell' 1.9% rispettivamente tra i due comparti. Il 76% del campione di capelli analizzato in questo studio appartiene ad individui che hanno dichiarato di consumare abitualmente pesce locale (Tab. 16.1), inteso come pesce pescato nella Rada di Augusta e le più elevate concentrazioni di Hg sono state misurate negli individui che consumano pesce locale con maggiore frequenza ($r^2=0.42$). Quest'evidenza, unitamente alla sistematica differenza osservata tra i MDF di capelli e pesci, indica che il frazionamento osservato nei capelli è ragionevolmente attribuibile all'assunzione di pesce locale.

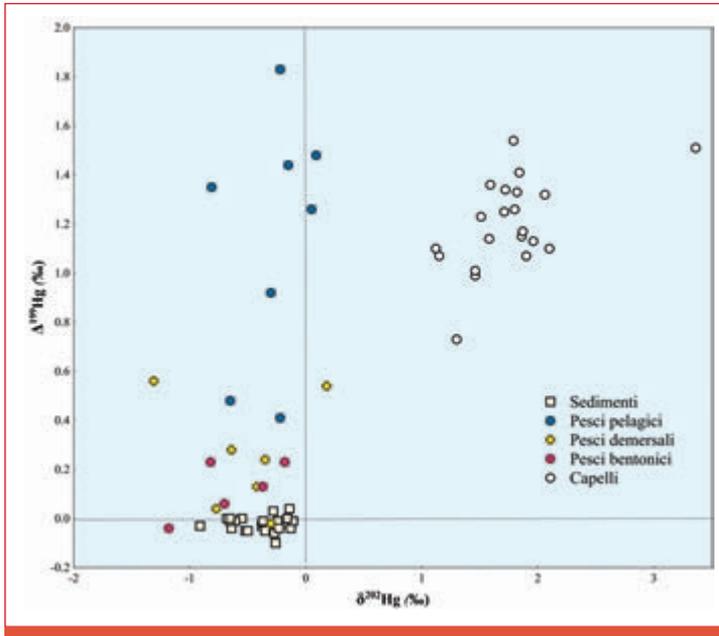


Figura 16.2: Frazionamenti MDF (a) e MIF (b) misurati nei campioni di sedimento, pesci (divisi in pelagici, demersali e bentonici) e capelli prelevati da individui residenti nelle aree limitrofe alla Rada di Augusta.

16.3.2. Frazionamenti massa indipendenti

I frazionamenti MIF dei campioni analizzati esibiscono un ampio range di variazione, con valori minimi nei sedimenti (media $\Delta^{199}\text{Hg} = \Delta^{201}\text{Hg} = -0.02 \pm 0.03\text{‰}$) e nelle specie bentoniche (media: $\Delta^{199}\text{Hg} = 0.12 \pm 0.11\text{‰}$; media $\Delta^{201}\text{Hg} = 0.09 \pm 0.08\text{‰}$), valori leggermente più elevati nelle specie demersali (media: $\Delta^{199}\text{Hg} = 0.26 \pm 0.23\text{‰}$; media $\Delta^{201}\text{Hg} = 0.32 \pm 0.18\text{‰}$) e valori maggiori negli organismi pelagici (media: $\Delta^{199}\text{Hg} = 1.38 \pm 0.11\text{‰}$; media $\Delta^{201}\text{Hg} = 1.23 \pm 0.08\text{‰}$). Il trend di MIF osservato nei pesci descrive chiaramente un gradiente lungo la colonna d'acqua direttamente correlato con i processi di riduzione che il MMHg subisce prima dell'uptake nella catena trofica marina.

In accordo con quanto prima discusso per i MDF, le specie pelagiche risultano arricchite in isotopi leggeri rispetto alle specie demersali e bentoniche (Fig. 16.3), testimoniando effetti diretti di fotoreduzione lungo la colonna d'acqua. Le specie più profonde (bentoniche e pelagiche) catturate dentro la Rada risentono invece meno

del processo di fotoriduzione, probabilmente perché l'elevata torbidità dell'acqua impedisce la penetrazione della luce. Esperimenti di laboratorio testimoniano che il coefficiente angolare della regressione $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ è diagnostico della forma di Hg che viene ridotta. Nello specifico un coefficiente angolare di ~ -1.0 indica processi di fotoriduzione del Hg inorganico (Bergquist and Blum, 2007), mentre la fotiriduzione del MMHg determina coefficienti di 1.2-1.36 (Bergquist and Blum, 2007; Zeng and Hintelmann, 2009, 2010) (Fig. 16.1). Il rapporto osservato per i pesci prelevati all'interno della Rada di Augusta ($r^2= 0.95$; slope: 1.17 ± 0.07) indica che il processo "driver" dei frazionamenti MIF osservati è la fotoriduzione del Hg inorganico nella colonna d'acqua (Fig. 16.3).

I massimi frazionamenti MIF sono infine stati registrati per i campioni di capelli (Fig. 16.3; Tab. 16.1), con valori medi di $\Delta^{199}\text{Hg}$ e $\Delta^{201}\text{Hg}$ di $1.20 \pm 0.18\%$ e $1.00 \pm 0.17\%$, rispettivamente. Considerando che i frazionamenti MIF non si verificano lungo la catena trofica (Li et al., 2014; Sherman et al., 2013; Kwon et al., 2012; Laffont et al., 2009, 2011), il frazionamento MIF fortemente positivo osservato nei capelli è riconducibile al medesimo processo di fotoriduzione ($\Delta^{199}\text{Hg}$ vs. $\Delta^{201}\text{Hg}$: $r^2=0.93$; slope: 1.05 ± 0.14) ed è quindi da assumersi ereditato dal pesce consumato.

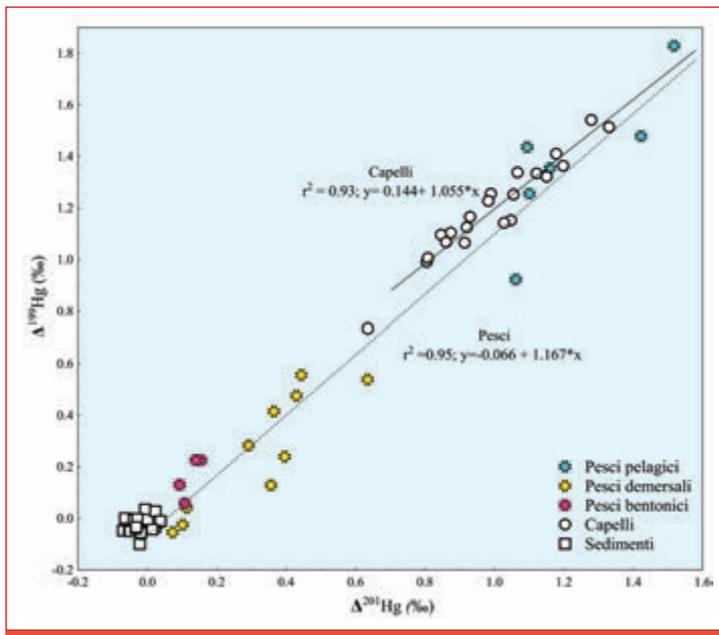


Figura 16.3: Trend dei frazionamenti MIF misurati nei campioni di sedimento, pesci (divisi in pelagici, demersali e bentonici) e capelli.

17. Biomonitoraggio e somministrazione di un questionario ad un campione di residenti ad Augusta-Priolo-Melilli

Anselmo Madeddu, Francesco Tisano, Nunzia Andolfi
ASP, Siracusa, Italia

Marco Barra
IAMC-CNR, Napoli, Italia

17.1. Introduzione

17.1.1. Aspetti tossicologici legati all'esposizione da mercurio

Come già riportato nei capitoli precedenti, il mercurio nell'ambiente marino subisce trasformazioni, bioticamente mediate, in composti organici, come il mono- e di-metilmercurio (MMHg e DMHg), il primo particolarmente tossico per la salute umana. L'apporto prevalente di Hg per l'uomo è fornito dagli alimenti, in particolare dal comparto ittico (Baldini et al., 1994), in cui la maggior parte del Hg contenuto è presente nella forma metilata. La capacità dei composti organo-mercuriali di attraversare le membrane cellulari è alla base del loro accumulo negli organismi acquatici eucariotici (Lindqvist et al., 1984). L'accumulo di Hg cresce lungo i livelli della catena alimentare e assume un'importanza fondamentale nei predatori all'apice della piramide alimentare, al vertice della quale si colloca l'uomo. Il MMHg entra nella catena alimentare attraverso il plancton, gli invertebrati ed i pesci fino ai grandi predatori che manifestano le concentrazioni maggiori perché eliminano l'elemento con maggiore difficoltà.

Le ragioni dell'accumulo sono legate alla capacità delle molecole metilate di mercurio di penetrare senza difficoltà attraverso le membrane biologiche grazie alle piccole dimensioni ed al loro specifico carattere lipofilo, ovvero alla specifica affinità per molecole di grassi. All'interno delle cellule queste molecole subiscono trasformazioni che danno vita a nuove specie chimiche capaci di fissarsi agli amminoacidi e alle proteine. La tossicità di questi composti è dovuta alla loro affinità sia per i gruppi sulfidrilici delle proteine (elementi calcofili), dei quali causano la denaturazione, sia per le basi uracile e la timina degli acidi nucleici (Khera, 1979). L'affinità lipofila del MMHg in ambiente acquatico e l'idrofilia delle specie mercurio in ambiente cellulare provoca effetti significativi di bioaccumulo di questo elemento.

Le specie chimiche del mercurio tossiche per gli esseri viventi sono rappresentate dal mercurio elementare, presente nell'aria in elevate concentrazioni in alcuni ambienti di lavoro, e dal MMHg, assunto per via alimentare (Schweinsberg, 1994). Nel primo caso, i vapori di mercurio, gas monoatomico, non polare e solubile nei lipidi, è in grado di attraversare le membrane biologiche, penetrare attraverso gli alveoli polmonari e dissolversi nel plasma (Clarkson, 1997). Nelle cellule il mercurio atomico viene ossidato a mercurio divalente dall'enzima catalasi (Clarkson, 1997) e, una volta intrappolato nelle cellule, raggiunge il cervello molto lentamente (Lipfert et al., 1995).

Il punto d'ingresso del MMHg è invece il sistema digerente, da cui passa nel sistema sanguigno e diffonde in tutti gli organi (Ishihara and Urushiyama, 1994). Il metilmercurio è infatti 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. Nello specifico, nel plasma il metilmercurio si lega alla cisteina (amminoacido che deriva dall'idrolisi del glutatione), formando il complesso metilmercurio-cisteina, molto stabile e strutturalmente simile all'amminoacido metionina; la similitudine permette al metilmercurio di ingannare i sistemi di difesa immunitari e di penetrare attraverso le cellule endoteliali. Nelle cellule della barriera emato-encefalica il MMHg si separa dalla cisteina e si lega al glutatione formando il complesso glutatione-metilmercurio, che esce dalle cellule. Una volta nel cervello il legame con il glutatione si rompe ed il metilmercurio si lega nuovamente alla cisteina; il complesso, così mascherato, può penetrare nelle cellule nervose dove interferisce con la sintesi proteica (Clarkson, 1997) e favorisce la sintesi di catene polipeptidiche errate, a causa della sostituzione dell'amminoacido metionina col complesso metilmercurio-cisteina. Il complesso glutatione-metilmercurio viene escreto con la bile. A differenza del mercurio inorganico che viene in gran parte trattenuto a livello della membrana cellulare, il MMHg viene rapidamente riassorbito nella bile e nell'intestino creando un circolo entero-epatico (Schweinsberg, 1994). Anche l'escrezione renale è limitata dato che il MMHg viene poi riassorbito in gran parte nei tubuli renali (Ishihara and Urushiyama, 1994). Le principali vie di escrezione sono rappresentate dalla bile e dalle feci. L'escrezione della forma ionizzata a seguito del processo di demetilazione non avviene nel neonato. Il range di emi-vita di eliminazione è stimato in 45-90 giorni (più veloce nelle donne che allattano). Gli individui regolarmente esposti raggiungono un carico corporeo stabile (steady-state body burden) in circa 5 emi-vite pari a circa 1 anno. Mediamente, una quota compresa tra l'1% e il 10% del MMHg assorbito nel tratto gastrointestinale passa nel sangue ed è distribuito ai tessuti in pochi giorni, raggiungendo la massima concentrazione nel cervello in circa 5-6 giorni.

Il MMHg è inoltre in grado di attraversare la membrana placentare, causando avvelenamento prenatale e gravi ed irreversibili disturbi al sistema nervoso centrale dei nascituri.

Il problema dell'intossicazione da Hg ha interessato il comparto alimentare in seguito a ripetuti episodi epidemici verificatisi negli ultimi 40 anni che hanno spinto le autorità sanitarie a promuovere una serie di misure precauzionali atte a prevenire l'eccessiva assunzione di questo elemento (Harada, 1995). L'apporto prevalente di Hg è fornito dagli alimenti, in particolare quelli ittici (Baldini et al., 1994), che contengono principalmente MMHg. I tempi di dimezzamento del metilmercurio per effetto di ingestione di organismi marini prelevati in aree non contaminate, vanno da 6 mesi per i mitili a 2 anni per il luccio (Majori et al., 1967).

17.1.2. Effetti di intossicazione da Hg

Nell'uomo, il mercurio risulta tossico a partire da livelli di concentrazione considerati critici e per effetto di assunzione prolungata nel tempo. Quando il tasso di eliminazione dell'elemento non riesce a compensare il tasso di assunzione, il mercurio si accumula e comincia a produrre effetti tossici. In funzione della via d'assunzione e della durata dell'esposizione possono distinguersi:

- intossicazione acuta: indica gli effetti di una singola dose o di poche dosi ravvicinate nel tempo (comunque entro le 24 ore) ma con rapido assorbimento. Se la via di assunzione è l'inalazione, il Hg penetra attraverso l'apparato respiratorio causando tracheobronchite, tosse ed ipertermia; se la via di ingresso è rappresentata dall'assunzione per via alimentare i possibili effetti sono a carico del sistema digerente (gastroenterite ulceroemorragica acuta);
- intossicazione subacuta: affinché si realizzi sono necessarie esposizioni frequenti o ripetute nell'arco di parecchi giorni o settimane. L'intossicazione si manifesta con tosse o irritazione bronchiale, vomito, diarrea, stomatite, ulcerazioni orali, eritrodermatite mercuriale, proteinuria e nefrite;
- l'intossicazione cronica ("idrargirismo" o "mercurialismo") si verifica quando l'organismo è esposto a dosi di Hg che singolarmente non sarebbero in grado di causare effetti tossici, ma che, ripetute nel tempo, determinano l'accumulo. Gli effetti riscontrati comprendono tremori, forme di allucinazioni, danni renali, neurotossicità a livello della corteccia cerebrale (una delle zone del cervello deputata all'attività cognitiva) e del cervelletto (parte impiegata nell'attività motoria), alterazioni motorie e digestive, debolezza muscolare, perdita della vista e dell'udito.

Essendo il cervello l'organo bersaglio del MMHg, la sintomatologia deriva dalle disfunzioni del sistema nervoso centrale (SNC) che in età adulta può provocare danni focali (danno parenchimale macroscopico) mentre nei periodi prenatali può causare danni generalizzati.

Nelle donne gravide il Hg, una volta attraversata la placenta, può aumentare la sua concentrazione nel feto fino al 30%, mentre in età neonatale, il Hg modifica il “turnover” di due neurotrasmettitori prodotti dal sistema nervoso centrale e periferico ed ormoni sintetizzati nella midollare del surrene, la dopamina e la norepinefrina, indicando l’alterazione sinaptica delle centrali neuroniche catecolaminergiche. Il metilmercurio causa, infine, un aumento generalizzato negli organi dell’ornitina decarbossilasi, enzima coinvolto nei processi teratogeni.

17.1.3. Sistemi di protezione

L’uomo sembra avere difese minori nei confronti del MMHg rispetto ad altre specie animali (Subcommttee on Mineral Toxicity in Animals, 1980).

Il primo fondamentale processo di protezione nei confronti del Hg è rappresentato dalla reazione di detossificazione che si realizza nel fegato mediante l’ossidazione dei vapori di mercurio ad opera dell’enzima catalasi, che permette l’escrezione con le feci attraverso la bile (Clarkson, 1997), una volta che il mercurio ossidato si è legato con la glutatione reduttasi. Altra importante reazione è rappresentata dalla superossido dismutasi, che riduce il mercurio divalente nel fegato, in modo che i vapori di mercurio dal fegato vengano condotti tramite il sistema sanguigno ai polmoni per essere eliminati (Khera, 1979).

Alcuni importanti meccanismi di difesa sono attuati dal selenio (Se), presente nel lievito di birra, cereali, molluschi e integratori alimentari specifici che può formare complessi insolubili con il mercurio ionico. L’azione protettiva del Se è stata dimostrata in diverse specie di alghe, invertebrati acquatici, pesci e mammiferi (Bellante et al., 2011; Magos and Webb, 1979; Heisinger, 1979; Chang et al., 198; Lawrence and Holoka, 1981; Das et al., 1982; Gotsis, 1982; Eisler, 1985; Satoh et al., 1985). La protezione del Se contro la tossicità del mercurio si può ricondurre ad uno o più di questi meccanismi:

- formazione di un complesso Hg – Se;
- competizione tra Hg e Se per i siti leganti;
- conversione dei composti tossici del Hg in forme più tollerate per l’organismo;
- eliminazione degli effetti inibitori del MMHg, tramite l’attività della glutatione perossidasi.

Altri antagonisti del Hg sono rappresentati da resine, sali di selenio, vitamina E, e il 2,3-dimercaptopropanolo (Nriagu et al., 1979; Magos and Webb, 1979; Elhassani, 1983).

Se il mercurio è presente in concentrazioni elevate, i meccanismi di difesa

risultano insufficienti ed esso si accumula nei polmoni e nel cervello, con gravi danni al sistema nervoso centrale e affezioni alle vie respiratorie (Magos and Webb, 1979)

17.2. Stato di salute della popolazione augustana

Gli studi epidemiologici in siti inquinati in Italia hanno subito un grande impulso negli ultimi anni (Cori e Siciliano, 2009). Lo studio epidemiologico, unito ai fattori di rischio per le patologie pertinenti, può fornire un importante strumento per indicare le priorità del monitoraggio ambientale e biologico (es: Caso di Gela; Bianchi et al., 2006). In Sicilia le aree industriali di Augusta-Priolo (Siracusa), Gela (Caltanissetta) e Milazzo (Messina) sono le più studiate, essendo state dichiarate dalla legislazione nazionale e regionale “ad elevato rischio di crisi ambientale” per via della presenza di fonti di inquinamento diffuse e di diversa natura. Per questa ragione la ASP di Siracusa negli ultimi decenni ha condotto approfondite analisi sui tassi di ricoveri e mortalità dei residenti e sulle relative cause, evidenziando dati allarmanti in merito all’aumento di nati con malformazioni congenite e agli elevati tassi di mortalità (Madeddu et al., 2001, 2003) riscontrati nell’intera provincia. Le prime evidenze degli effetti dell’inquinamento ambientale sulla salute umana emergono a partire dagli anni ‘80 dai dati forniti dall’ospedale Muscatello che riporta incrementi di malformazioni neonatali (Franco, 2001) rispetto agli anni precedenti e che ha spinto il Ministero della Sanità ad inviare una Commissione d’inchiesta, in cui si è deciso di mettere sotto controllo i nati con malformazioni, facendo entrare tutta la provincia di Siracusa nel programma di monitoraggio Indagine Policentrica Italiana Malformazioni Congenite (IPIMC).

Nel 1990 ad oggi è stato istituito in Sicilia il Registro delle Malformazioni Congenite (ISMAC), finanziato dall’Assessorato alla Salute, in cui affluiscono tutti i dati dei Punti Nascita Regionali.

Dai dati del centro nascite di Augusta emerge un aumento progressivo del numero di nati con difetti congeniti; si passa dall’1,5% del 1980 al 3% dei primi anni ‘90, al 3,5% del 96-97-98 fino ad un picco del 5,6% dell’anno 2000. I dati regionali dal 1990 al 1998 per la Sicilia Occidentale sono 2,12%, per la Sicilia Orientale 2,16% e per l’intera Provincia di Siracusa 3,12%. Tra le malformazioni congenite prevale l’ipospadia (Bianchi, 2004; Bianca et al., 2001) nel periodo 1990-1998 (132% delle nascite contro il 79% della Sicilia orientale), di particolare interesse in relazione a potenziali associazioni con fattori ambientali con azione di disturbo del metabolismo endocrino (Budnick et al., 1984; Fielder et al., 2001) e da mettere potenzialmente in relazione all’inquinamento da diossine, furani e metalli pesanti. Le malformazioni registrate sono principalmente a carico del sistema cardiocircolatorio (valore locale 221,43% contro il 143,65% nazionale), dell’apparato digerente (valore locale

164,29‰ contro il 93,20‰ nazionale) e del sistema uro-genitale (214,29‰ valore locale contro il 100,48‰ nazionale). Studi del RTP di Siracusa segnarono nel 2001 le più elevate incidenze di malformazioni congenite nell'area di Augusta e dintorni, in un cluster comprendente la zona costiera da Augusta a Siracusa fino ai comuni del più vicino retroterra.

Nei primi anni 2000 la perizia effettuata dal Dr. Madeddu, nel corso dell'inchiesta "Mare Rosso", quale consulente della Procura per l'inquinamento marino da Hg da parte di un impianto cloro-soda, oltre a dimostrare elevate concentrazioni di Hg, Esaclorobenzene e Policlorobifenili nei sedimenti e nel pesce della Rada di Augusta ed elevate concentrazioni di Hg nel latte e nei capelli delle puerpere, riporta un'elevata incidenza delle interruzioni di gravidanza ad Augusta, con valori doppi rispetto al resto della provincia e quadrupli rispetto al riferimento nazionale. Viene inoltre dimostrato che un terzo delle interruzioni risulta imputabile ad difetti malformativi del SNC (Sistema Nervoso Centrale).

Le concentrazioni di Hg nei capelli prelevati da un campione di donne augustane (concentrazioni medie di 1,45 µg/g) sono risultate maggiori dei valori relativi alla provincia di Catania (concentrazioni medie di 1,14 µg/g) con differenze statisticamente significative ($p=0.01$). I valori osservati ad Augusta si collocano tra quelli osservati a Minamata (concentrazioni medie di 1,76 µg/g) e ad Elubo in Ghana (concentrazioni medie di 1,21 µg/g). I danni provocati dal mercurio sul SNC del nascituro sono talmente gravi da non essere compatibili con la vita, e determinano aborti spontanei o, comunque, IVG (Interruzioni Volontarie di Gravidanza) a seguito di diagnosi prenatali del danno. I dati dello studio (2000-2004) indicarono proprio ad Augusta il tasso più elevato di IVG (di cui 1/3 per difetti del SNC), con valori doppi rispetto al resto della Provincia e quadrupli rispetto al riferimento Nazionale.

Alcuni studi hanno inoltre avanzato l'ipotesi di una relazione tra il rapporto dei sessi alla nascita (sex ratio: nati maschi/nate femmine x 100) e l'esposizione ad agenti inquinanti di origine industriale presenti nell'aria (James, 1994; Mackenzie et al., 2005). Altri ancora hanno messo in evidenza l'associazione tra l'esposizione delle madri ad inquinanti ambientali e il peso alla nascita della prole (Bobak, 1999b; Wilhelm and Ritz, 2003); gli esiti sono risultati comunque controversi.

Oltre all'incremento di malformazioni congenite riscontrate nella provincia di Augusta, è stato osservato anche un aumento della mortalità per tumore. Dai valori dell'8,9% registrati nel quinquennio 1951-1955 si è passati al 23,7% per il quinquennio 1976-1980, con punte del 28% nel 1978 e del 29,9% nel 1980.

L'aumento ha riguardato soprattutto il sesso maschile, principalmente per quanto riguarda i casi di morte per tumori polmonari, passato dal 9,1% per il quinquennio 51-55 al 36,7% per il quinquennio 76-80. Anche nelle donne la percentuale ha subito una crescita, ma nettamente inferiore a quella per gli uomini (5%). Nelle donne si è invece registrato un eccesso statisticamente significativo di mortalità per cirrosi epatica (+28%) (ENEA, 2001).

Nel 2005 anche l'Osservatorio Epidemiologico dell'Assessorato Sanità della Regione Sicilia ha pubblicato uno studio sull'analisi della mortalità dal 1995 al 2000 e dei ricoveri ospedalieri dal 2001 al 2003 riguardante la popolazione residente nelle aree di Augusta-Priolo, Gela, Milazzo.

Dai risultati, in accordo con gli studi precedenti è emerso, per l'area di Augusta-Priolo, un eccesso di patologie tumorali sia negli uomini che nelle donne, con un'incidenza differente e generalmente maggiore per gli uomini, per cause tumorali, soprattutto nelle zone più vicine al petrolchimico rispetto alle zone circostanti. L'analisi delle singole sedi tumorali ha mostrato, negli uomini, una maggiore occorrenza di tumore del polmone della pleura e del colon retto.

Tra le patologie non tumorali sono stati osservati, per entrambi i sessi, eccessi di ricoveri per malattie cardiovascolari riconducibili ad esposizioni a particolato atmosferico (Brook et al., 2004), rame e ferro (Salonen et al., 1992), mercurio (Salonen et al., 1995; Guallar et al., 2002), arsenico (Tseng et al., 1996), esposizioni professionali a diossine/furani e PCB (Flesch-Janys et al., 1995; Vena et al., 1998), che rendono plausibile la responsabilità della contaminazione ambientale nell'area di Augusta Priolo sugli effetti a livello cardiovascolare.

Negli uomini, inoltre, è stato osservato un eccesso di ricoveri per malattie del rene. Come nel caso della patologia neoplastica del polmone, anche in questo caso l'esposizione in ambiente di lavoro, in particolare a sostanze neurotossiche e metalli pesanti (mercurio, arsenico, nickel e cromo) può giocare un ruolo importante nella genesi delle malattie renali.

Nell'ambito del comune di Augusta, nel periodo 1999-2002, si sono osservate le frequenze tumorali più elevate, con TSI (Tassi Standardizzati di Incidenza, ossia numero di nuovi casi annui per 100.000 abitanti) di 608,4 per gli uomini (superiori rispetto ai valori riportati nei Registri del sud Italia, ma anche rispetto alla media del pool Italia, equivalente a 552,8) e di 433,8 per le donne (il più alto della Provincia di Siracusa). Le differenze tra i due sessi fanno ipotizzare la responsabilità delle attività professionali sui livelli di esposizione ai contaminanti. In particolare l'eccesso di patologie polmonari degli uomini è probabilmente imputabile all'esposizione lavorativa all'interno degli impianti industriali (petrolchimico, raffinerie, cementerie, produzione di cemento-amianto), mentre gli eccessi osservati nelle donne fanno ipotizzare un ruolo eziologico degli inquinanti ambientali (Fano et al., 2004).

Nell'Atlante pubblicato a marzo 2009, i dati del Registro Tumori della provincia di Siracusa relativi al periodo 2002-2005 confermano le statistiche degli anni precedenti su Augusta, e rilevano altresì incrementi dei tumori a fegato e tiroide in entrambi i sessi, di tumori a pleura e vescica negli uomini ed all'utero nelle donne.

17.3. Il biomonitoraggio effettuato nell'ambito del progetto di ricerca

La fondamentale fase del biomonitoraggio effettuato sulla popolazione residente nei tre Comuni di Priolo, Augusta e Melilli è stata affidata all'Azienda Sanitaria di Siracusa e realizzata attraverso il rilevamento delle concentrazioni di mercurio su campioni biologici, accompagnato dalla somministrazione ed analisi di un questionario utile a rilevare informazioni su stili di vita, storia medica individuale e percezione del rischio.

Per la realizzazione delle diverse attività, l'Azienda Sanitaria ha ritenuto inoltre utile avvalersi delle competenze di altri istituti universitari e centri di ricerca. In particolare, il Dipartimento di Igiene e Medicina Preventiva dell'Università degli Studi di Catania ha elaborato il protocollo dello studio ed effettuato la stesura e distribuzione del questionario alla popolazione. L'Istituto di Biologia e Biotecnologia Agraria IBBA-CNR di Pisa si è invece occupato dell'esecuzione di analisi di mutagenesi su campioni di aria, al fine di ottenere informazioni sul potenziale effetto genotossico della miscela aria nell'area della Rada di Augusta.

17.3.1. Protocollo d'azione e linee generali del biomonitoraggio

Lo scopo principale dell'indagine è stato quello di effettuare uno studio epidemiologico trasversale sulla popolazione residente mediante indagine campionaria per il rilevamento del livello di accumulo di mercurio nelle popolazioni presenti nei Comuni di Augusta, Melilli e Priolo Gargallo, in prossimità del Polo Petrochimico augustano. Lo studio ha previsto la realizzazione di un'indagine mediante distribuzione e analisi di questionari e biomonitoraggio del mercurio per la valutazione dell'esposizione recente e pregressa su campioni di urine, capelli e sangue di soggetti selezionati sulla base di criteri che garantiscano la rappresentatività della popolazione residente. In particolare, l'analisi dei livelli corporei dell'inquinante assorbito si propone di definire la reale concentrazione di tale sostanza, tenendo conto delle trasformazioni metaboliche e dei processi di bioaccumulo nel corpo umano. I soggetti sottoposti ad indagine analitica sono parte di un campione più ampio intervistato mediante questionario il cui obiettivo è stato finalizzato all'ottenimento di informazioni sull'esposizione a rischi ambientali e occupazionali, sullo stato di salute e su fattori di confondimento dell'associazione tra fattori individuali e collettivi di rischio all'esposizione da mercurio.

Il disegno concettuale dell'indagine è stato di tipo trasversale con un campionamento dei residenti i cui nominativi sono stati ricavati dagli archivi delle Anagrafi Comunali di Augusta, Melilli e Priolo Gargallo, selezionati con modalità atte a garantire la rappresentatività territoriale e permettere utili

valutazioni su: rischi associati alla distanza della residenza dal sito industriale, ii) possibile impatto del traffico veicolare, iii) impatto da altre fonti inquinanti puntuali e diffuse, iv) impatto dell'attività lavorativa, v) abitudini alimentari, vi) eventuali attività individuali come potenziali fattori di rischio.

Lo studio ha previsto la definizione di un campione della popolazione residente, intervistato mediante questionario (N=400) e di un sottocampione studiato mediante biomonitoraggio con analisi di campioni di sangue, urine e capelli (N=200).

1.7.3.2. Il questionario: protocollo, distribuzione ed interpretazione dei risultati

L'intervista mediante questionario è stata principalmente finalizzata all'accertamento:

- dell'esposizione a Hg;
- di alcune patologie potenzialmente associate con l'esposizione al Hg (malattie del sistema nervoso e dell'apparato genitale, malattie renali, disfunzioni della fertilità, malattie respiratorie presenti e pregresse);
- di indicatori della salute riproduttiva delle donne (storia riproduttiva e alterazioni del ciclo mestruale);
- di abitudini di vita (specie alimentari), fattori socio-economici e altri potenziali confondenti;
- di parametri indicativi della percezione del rischio.

Le informazioni contenute nel questionario sono state utilizzate come variabili di aggiustamento dei risultati delle analisi. La popolazione di riferimento per l'indagine campionaria è costituita dal totale dei soggetti maschi e femmine di età compresa tra 20-44 anni, residenti nei tre comuni di Augusta, Melilli, Priolo Gargallo come risultanti dalle Anagrafi comunali. Dall'elenco degli eleggibili sono stati esclusi i soggetti che non aderivano a criteri di inclusione precisati nel protocollo di studio. I risultati analitici sono stati confrontati al proprio interno tra comuni e gruppi definiti sulla base di variabili ambientali e con dati provenienti da studi analoghi condotti in Italia e all'estero. È stata prevista la presentazione da parte dell'intervistatore di una informativa per la tutela della riservatezza dei dati personali e di modulo di consenso informato. La partecipazione e la corretta comunicazione sono stati assicurati attraverso la conduzione di incontri preparatori con i Medici di Medicina Generale (MMG).

L'intervista mediante questionario è stata effettuata su 400 soggetti residenti nei comuni di Augusta, Melilli e Priolo Gargallo, mentre solo a 200 degli stessi è

stato richiesto l'assenso ad un prelievo di sangue, urine e capelli per il dosaggio di mercurio. La ripartizione del campione nei tre comuni è stata stabilita su base proporzionale rispetto al numero di residenti di età compresa tra 20 e 44 anni. La scelta della classe di età è motivata dal fatto che le concentrazioni di mercurio sono fortemente correlate con l'età (accumulo crescente) e inoltre per i soggetti di sesso femminile particolare importanza viene dato al periodo di fertilità, per il quale vi è una elevata percezione di rischio, anche in relazione alle preoccupazioni esistenti da anni per la presenza, nell'area di indagine, di eccessi di nascite con malformazioni congenite. Ai fini della significatività statistica del campione prescelto, si richiama l'attenzione sul fatto che studi effettuati su una popolazione di Pavia e di Novafeltria (Turci et al., 2006) hanno dimostrato la significatività e robustezza statistica di una popolazione di 200 soggetti (100 maschi e 100 femmine), anche tenendo conto delle variabili fisiologiche, alimentari e voluttuarie. Tale valutazione è stata effettuata anche confrontando lo specifico questionario di raccolta dei dati informativi che risulta molto simile a quello adottato per il presente studio. Dall'altro lato, la disponibilità di risultati analitici riguardanti variabili quantitative permette l'uso di test parametrici che garantiscono ai confronti una notevole significatività statistica. Riguardo la numerosità del campione si rileva inoltre che la gran parte degli studi di biomonitoraggio effettuati sulla popolazione italiana ha riguardato dimensioni campionarie di gran lunga più ridotte dello studio in oggetto (De Felip et al., 2004) mentre indagini ancora in corso in aree a rischio hanno dimensioni simili (es: Valle del Sacco, Campania) e altre campagne effettuate in Europa e Stati Uniti a scopo di sorveglianza dell'andamento dei contaminanti ambientali assorbiti dalla popolazione, pur essendo di dimensioni maggiori, riguardano aree geografiche vaste, diventando di dimensioni confrontabili o inferiori quando si scende di scala geografica.

Per la costituzione del campione si è operata una estrazione di tipo casualizzato dagli elenchi dell'anagrafe comunale all'interno di ciascuna delle 10 classi di sesso ed età: 20-24, 25-29, 30-34, 35-39, 40-44 anni, con età calcolata al 1 gennaio 2011.

Al fine di garantire il raggiungimento del numero programmato, all'interno di ciascuna classe si è proceduto ad una estrazione di un numero doppio di soggetti, che in totale sono stati quindi 800, per essere pronti a sostituire i soggetti scelti, in caso di rifiuto della convocazione o di non eleggibilità.

I criteri di esclusione sono stati: a) residenza nell'area da meno 10 anni, b) patologia tumorale in atto, c) perdita di più di 10 Kg di peso nell'arco dell'ultimo anno, in assenza di dieta dimagrante o terapeutica, d) obesità diagnosticata. Nel caso di presenza di almeno uno di questi criteri il soggetto è stato rimosso dall'elenco degli eleggibili per il prelievo.

La ripartizione del campione all'interno di ciascuno dei tre comuni è stata definita su base proporzionale rispetto alla distribuzione della popolazione per sesso e classi quinquennali di età 20-24, 25-29, 30-34, 35-39, 40-44 anni (Tab. 17.1 e 17.2).

Tabella 17.1: Popolazione di età 20-44 anni residente nei Comuni di AMP al 01/01/11 (ISTAT) con relative frazioni % sul totale dei 3 Comuni. Dimensione campionaria di estrazioni, interviste e prelievi.

	POPOL.	%	DIMENSIONE CAMPIONARIA		
			PRELIEVI	INTERVISTE	ESTRAZIONI
AUGUSTA	12545	57,6	115	230	460
MELILLI	4891	22,4	45	90	180
PRIOLO	4360	20,0	40	80	160
AMP	21796	100,0	200	400	800

Tabella 17.2: Popolazione di età 20-44 anni residente nei Comuni di AMP al 01/01/11 (Fonte ISTAT), per sesso e fasce d'età con rispettive frazioni % .

	ETA'	MASCHI	FEMMINE	TOTALE	M %	F%	M+F%
AUGUSTA	20-24	1069	996	2065	8,5	7,9	16,5
	25-29	1117	1153	2270	8,9	9,2	18,1
	30-34	1337	1318	2655	10,7	10,5	21,2
	35-39	1498	1491	2989	11,9	11,9	23,8
	40-44	1291	1275	2566	10,3	10,2	20,5
	20-44	6312	6233	12545	50,3	49,7	100,0
MELILLI	20-24	395	408	803	8,1	8,3	16,4
	25-29	468	477	945	9,6	9,8	19,3
	30-34	541	493	1034	11,1	10,1	21,1
	35-39	535	583	1118	10,9	11,9	22,9
	40-44	511	480	991	10,4	9,8	20,3
	20-44	2450	2441	4891	50,1	49,9	100,0
PRIOLO	20-24	447	401	848	10,3	9,2	19,4
	25-29	421	383	804	9,7	8,8	18,4
	30-34	400	398	798	9,2	9,1	18,3
	35-39	472	488	960	10,8	11,2	22,0
	40-44	461	489	950	10,6	11,2	21,8
	20-44	2201	2159	4360	50,5	49,5	100,0
AMP	20-24	1911	1805	3716	8,8	8,3	17,0
	25-29	2006	2013	4019	9,2	9,2	18,4
	30-34	2278	2209	4487	10,5	10,1	20,6
	35-39	2505	2562	5067	11,5	11,8	23,2
	40-44	2263	2244	4507	10,4	10,3	20,7
	20-44	10963	10833	21796	50,3	49,7	100,0

In Tab. 17.3 sono invece specificati i dati relativi ai soggetti sottoposti a prelievo e intervista, dei sottoposti ad intervista (includenti i primi) e di quelli estratti dagli archivi.

Tabella 17.3: Popolazione di età 20-44 anni residente nei Comuni di AMP al 01/01/11 (Fonte ISTAT), per sesso e fasce d'età con rispettive frazioni %.

	ETA*	PRELIEVI (1)			INTERVISTE (2)			ESTRAZIONE (3)		
		MASCHI	FEMMINE	TOT	MASCHI	FEMMINE	TOT	MASCHI	FEMMINE	TOT
AUGUSTA	20-24	10	9	19	20	18	38	40	36	76
	25-29	10	11	21	20	22	42	40	44	84
	30-34	13	12	25	26	24	50	52	48	100
	35-39	14	13	27	28	26	54	56	52	108
	40-44	11	12	23	22	24	46	44	48	92
	20-44	58	57	115	116	114	230	232	228	460
MELILLI	20-24	4	4	8	8	8	16	16	16	32
	25-29	4	5	9	8	10	18	16	20	36
	30-34	4	5	9	8	10	18	16	20	36
	35-39	5	5	10	10	10	20	20	20	40
	40-44	5	4	9	10	8	18	20	16	36
	20-44	22	23	45	44	46	90	88	92	180
PRIOLO	20-24	4	4	8	8	8	16	16	16	32
	25-29	4	3	7	8	6	14	16	12	28
	30-34	4	4	8	8	8	16	16	16	32
	35-39	4	5	9	8	10	18	16	20	36
	40-44	4	4	8	8	8	16	16	16	32
	20-44	20	20	40	40	40	80	80	80	160
AMP	20-24	18	17	35	36	34	70	72	68	140
	25-29	18	19	37	36	38	74	72	76	148
	30-34	21	21	42	42	42	84	84	84	168
	35-39	23	23	46	46	46	92	92	92	184
	40-44	20	20	40	40	40	80	80	80	160
	20-44	100	100	200	200	200	400	400	400	800

Nel caso di rifiuto alla convocazione è stata richiesta la motivazione e i soggetti sono stati inclusi nel gruppo dei rifiuti di adesione allo studio (gruppo A); i soggetti che non sono invece risultati rintracciabili e che non hanno risposto alle convocazioni sono stati inseriti nel gruppo dei non rispondenti (gruppo B); nel caso di mancata presentazione alla convocazione (gruppo C) sono stati proposti nuovi incontri o indagate le cause del rifiuto mediante domande strutturate tramite posta o telefono; i soggetti sono stati quindi inclusi nel gruppo A nel

caso fosse stata rilevata la volontà di non aderire e nel gruppo B nel caso di non rintracciabilità o non risposta. Nel caso di rifiuto al prelievo di sangue, ma di assenso all'intervista il soggetto è stato inserito nel campione degli intervistati, ma anche nel gruppo dei rifiutanti il prelievo (gruppo D). Non è stato ammesso il prelievo in assenza di intervista in quanto molte informazioni contenute nel questionario risultano necessarie per la comprensione dei valori di assorbimento del mercurio misurati nei diversi individui.

17.4. Le fasi dell'attività di biomonitoraggio

Prima dell'avvio del biomonitoraggio sono stati organizzati degli incontri con i MMG dei tre Comuni al fine di:

- a) ottenere collaborazione nel sensibilizzare il campione di popolazione alla partecipazione allo studio;
- b) coinvolgere i MMG nella fase di informazione ai soggetti sottoposti a biomonitoraggio sull'interpretazione dei risultati analitici e sulla gestione e presa in carico dei soggetti con eventuali valori di Hg in eccesso.

Personale del Registro Territoriale di Patologia (RTP) ha curato l'estrazione del campione rappresentativo della popolazione dei tre Comuni dalle Anagrafi comunali, dopo la trasmissione della documentazione da parte dei relativi uffici comunali alla ASP.

Le fasi di contatto dei soggetti, informativa per la tutela dei dati sensibili, acquisizione del consenso informato, esecuzione dei prelievi e consegna dei referti, sono state condotte ad Augusta presso la UO di Igiene e Ambienti di Vita da personale medico e parasanitario.

La somministrazione dei questionari, che ha preceduto i prelievi, è stata effettuata da personale appositamente formato del Dipartimento di Igiene dell'Università degli Studi di Catania.

Il trasporto dei campioni da Augusta al Laboratorio di Sanità Pubblica di Siracusa (LSP) è stato effettuato dai Tecnici della Prevenzione e dell'Ambiente dell'UOS SIAV di Augusta; la conservazione dei campioni, le determinazioni analitiche e l'emissione dei rapporti di prova sono stati effettuati dal personale del LSP. Il Laboratorio si è anche interessato di tenere i rapporti con l'Istituto di Biologia e Biotecnologia Agraria IBBA-CNR di Pisa per l'esecuzione delle analisi di mutagenesi su campioni di aria. La fase della rappresentazione statistica-epidemiologica dei risultati del biomonitoraggio e delle risultanze dei questionari è stata curata da personale del RTP, con il supporto statistico-informatico di personale del IAMC-CNR di Capo Granitola. A tale riguardo si è ritenuta appropriata la rappresentazione dei dati

analitici, utilizzando gli indicatori dello studio italiano PROBE, curato dall'Istituto Superiore di Sanità e pubblicato nel rapporto ISTISAN 11/9 del 2011.

Per ogni comune e per il loro pool, i valori di mercurio rilevati in sangue e urine (in $\mu\text{g/L}$) e capelli (in $\mu\text{g/g}$) sono espressi con i seguenti parametri: percentili 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, valore massimo, AM= media aritmetica, GM= media geometrica, CI-GM= intervallo di confidenza al 95% per la media geometrica.

Al fine di verificare la correlazione di eventuali eccessi con alcune variabili del questionario, detti valori saranno riportati:

- per la totalità dei soggetti biomonitorati (indicando il totale);
- per genere (indicando i relativi totali);
- per le fasce di età 20-24, 25-29, 30-34, 35-39, 40-44 anni (indicando i relativi totali)
- per body mass index(BMI), ovvero indice di massa corporea (<22, tra 22 e 26 e >26)
- per presenza e/o sostituzione otturazioni dentarie (da < 1 anno, da 1 a 5 anni, da 5+ anni)
- per numero di pasti a base di pesce e/o molluschi e/o crostacei a settimana (0, 1-2 volte, 3+ volte).

E' stata eseguita l'analisi di regressione multipla usando i valori analitici come variabile dipendente ed adottando come variabili indipendenti il sesso, l'età, il BMI, il consumo di pesce e la presenza di otturazioni dentarie.

Sulla base delle indicazioni del protocollo si è quindi proceduto alla:

1. selezione da parte delle anagrafi comunali dei soggetti di età 20-44 al 01-01-2011, con residenza nel comune da almeno 10 anni;
2. estrazione, con procedura randomizzata, entro la classe sesso-età del doppio di soggetti necessari per intervista (N totale=800) secondo lo schema sopra riportato; ai soggetti estratti è stato attribuito un codice utilizzato come codice identificativo durante tutte le fasi dello studio, anche ai fini dell'anonimato dei dati sensibili, nel rispetto della normativa sulla "privacy";
3. ricerca dei soggetti eleggibili nell'archivio degli assistiti al fine di identificare il medico curante;
4. contatto con il medico curante per la richiesta di collaborazione e per fornire ai suoi assistiti una corretta informazione, nel caso venisse da questi contattato;

5. comunicazione e convocazione dei soggetti per prelievo e intervista, secondo l'ordine di estrazione, tramite lettera inviata via posta; in caso di mancato riscontro è stata prevista la chiamata telefonica e, in caso di mancato reperimento, il contatto mediante il medico curante;
6. sostituzione del soggetto non rintracciato o non rispondente con soggetto della stessa classe di sesso-età tra quelli eleggibili;
7. richiesta di adesione alla proposta di prelievo e di intervista mediante questionario;
8. somministrazione della sola intervista in caso di rifiuto al prelievo, con richiesta su motivazioni del rifiuto;
9. sostituzione del rifiuto con soggetto della stessa classe di sesso-età tra quelli elèggibili;

Qualora esauriti i soggetti di riserva, si è proceduto ad una nuova estrazione casualizzata da elenco completo (punto 1).

17.5. Intervista mediante questionario

Ad ogni partecipante è stato distribuito un questionario in modo diretto da parte di intervistatori. Detta intervista si è svolta in locali dell'ASP ubicati in presidi territoriali siti nei tre comuni. Allo scopo di ridurre il più possibile l'errore sistematico tra gli intervistatori, sono stati individuati quattro operatori, resi disponibili dal Dipartimento di Igiene dell'Università di Catania tra i medici specializzandi in Igiene, specificamente addestrati. Sono state raccolte informazioni utili per l'accertamento dell'esposizione e per il controllo del confondimento in fase di analisi, quali le esposizioni ambientali, le attività professionali, lo stile di vita, la dieta, la storia residenziale, i dati antropometrici, le condizioni socio-economiche, la percezione del rischio, etc. Per i soggetti di sesso femminile, è stata posta particolare attenzione alla salute riproduttiva, dedicando una sezione del questionario a fertilità, abortività spontanea, ciclo mestruale, patologie specifiche dell'apparato riproduttivo e genitourinario. Inoltre per il prelievo di capelli, ai fini della eleggibilità, sono state richieste informazioni sulla natura dei capelli e sul loro trattamento (uso di coloranti, tipo di shampoo, etc.). Infine, nel questionario è inserita una sezione sulla percezione del rischio e propensione all'accettazione di rischi e benefici.

Il questionario è stato definito sulla base della precedente esperienza di biomonitoraggio effettuata nell'area di Gela (studio SEBIOMAG-*Epidemiologia e Prevenzione*, anno 33(3) maggio-giugno 2009. Supplemento I).

In dettaglio, i contenuti del questionario hanno riguardato:

- i) Dati personali (tipiche domande su dati anagrafici per descrizione);
- ii) Condizioni ambientali (localizzazione dell'abitazione di residenza rispetto a discariche e siti industriali, abitazioni precedenti, se residente da meno di 20 anni, tipo e stato dell'abitazione, presenza di animali domestici, tipo di acqua utilizzata per bere e per altri usi domestici); le informazioni di cui sopra sono state utilizzate come variabili sia per una descrizione e caratterizzazione rispetto ad altre sezioni indagate mediante questionario (es.: condizioni di salute) sia per la standardizzazione dei risultati delle analisi del mercurio (es. lontananza da siti pericolosi e durata di residenza correlati ai dati di carico corporeo);
- iii) Attività lavorativa ed esposizione ad agenti chimici e fisici (tipo di lavoro svolto nel passato e nel presente, tipo di esposizioni lavorative croniche e acute ad agenti tossici, domande specifiche su occupazione in impianti di trattamento rifiuti, agricoltura, uso di sostanze tossiche fuori orario di lavoro);
- iv) Abitudini individuali (fumo attivo e passivo da utilizzare come classici confondenti o modificatori di effetto rispetto a eventi principali [marcatori] o secondari [condizioni, sintomi, fattori di rischio];
- v) Attività ricreative e sportive;
- vi) Storia medica (richiesta di elenco di malattie o condizioni cliniche diagnosticate dal medico, quali allergie, sintomi e malattie respiratorie [classiche domande su tosse, catarro, sibili e fischi, episodi di raffreddore, bronchite, polmonite, febbre da fieno], eventuale presenza di otturazioni dentarie, pressione arteriosa, uso di farmaci; queste variabili sono finalizzate alla descrizione di caratteristiche non ricavabili dai flussi informativi sanitari correnti e sono utili per incroci con altre variabili del questionario (fattori di rischio occupazionali, ambientali, residenziali, fattori di rischio individuali, tenendo conto dei periodi di potenziale efficacia e tempi di latenza);
- vii) Dieta (consumo di cibi, con specificazione di quantità, frequenza, luogo e modalità di produzione, adesione a diete e perdita di peso; le informazioni di questa sezione sono di importanza fondamentale per caratterizzare alcuni fattori di rischio alimentari che a livello locale rivestono grande importanza, sia in sede di descrittiva che di valutazione di associazioni con gli end-points, anche in associazione con altri fattori;
- viii) Storia riproduttiva (per le donne storia degli esiti delle gravidanze precedenti, storia di fertilità e terapie connesse, metodi contraccettivi e

ultima gravidanza; domande sull'allattamento; storia del ciclo mestruale per le donne in età fertile; per gli uomini, sterilità o infertilità e cause conosciute). Queste informazioni sono di interesse generale ed in particolare a livello locale sono di rilievo in relazione ad una forte preoccupazione sulle possibili ricadute sulla sfera riproduttiva e loro esiti;

- ix) Scheda ambulatoriale (domande sul prelievo [motivazione del rifiuto], peso attuale, altezza, pressione arteriosa);
- x) Scheda su percezione di pericoli e rischi. A valle della definizione di pericolo e rischio sono state richieste priorità su elenchi di fattori e loro presenza nell'area, mezzo d'informazione abitualmente consultato, giudizio sull'ambiente di vita. Queste informazioni hanno avuto come obiettivo quello di descrivere la percezione di pericolo e rischio da parte delle comunità e sono utili ad interpretare i risultati di elaborazioni precedentemente richiamate.

17.6. Metodi di prelievo e conservazione di sangue, capelli e urine

I soggetti rispondenti al questionario e consenzienti al prelievo, hanno ricevuto una lettera con data e ora di convocazione per sottoporsi al biomonitoraggio, presso gli stessi locali dell'intervista.

Sangue. Sono stati eseguiti prelievi da personale parasanitario della Azienda Sanitaria Provinciale di Siracusa, utilizzando una provetta di sangue intero eparinato (provette specifiche per analisi dei metalli contenenti litio eparina).

Capelli. E' stato asportato un minimo di 1 gr. di capelli prelevati il più possibile vicino alla radice con forbici in acciaio, dalla zona nucale o temporale e conservati in idonei contenitori.

Urine. La raccolta del campione è stata eseguita al domicilio dal soggetto. I contenitori dei campioni recano il codice identificativo del soggetto già assegnato durante l'estrazione randomizzata dall'anagrafe comunale. I campioni, conservati in congelatore a -20 °C presso i locali ASP sono stati inviati al Laboratorio di Sanità Pubblica (LSP) della ASP di Siracusa, mediante personale specializzato (TPALL) con trasporto in frigocongelatore portatile, a temperatura controllata di -20°C. Presso il Laboratorio i campioni, dopo la registrazione, sono stati conservati in frigocongelatore a -20°C fino al momento dell'analisi.

I soggetti nei quali i risultati delle analisi hanno evidenziato valori di mercurio superiori ai valori di riferimento stabiliti, sono stati indirizzati al proprio MMG per i provvedimenti diagnostico-terapeutici di competenza, esperiti i quali è stata offerta loro la possibilità di ripetere il prelievo per un ulteriore controllo.

In Tab. 17.4 vengono sintetizzate le attività di biomonitoraggio eseguite.

Tabella 17.4: Popolazione di età 20-44 anni residente nei Comuni di AMP al 01/01/11 (Fonte ISTAT), per sesso e fasce d'età con rispettive frazioni %.

	AUGUSTA	MELILLI	PRIOLO	TOTALE
N° LETTERE INVIATE	362	266	290	918
N° CONTATTI TELEFONICI	248	283	142	673
N° DESTINATARI SCONOSCIUTI	29	4	16	49
N° DESTINATARI DECEDUTI	0	0	1	1
N° DESTINATARI TRASFERITI	12	2	8	22
N° INDIRIZZI INSUFFICIENTI	9	3	1	13
N° INDIRIZZI INESISTENTI	1	0	3	4
N° INDIRIZZI INESATTI	2	1	1	4
N° FUORI SEDE	32	15	8	55
N° NON RESIDENTI	3	2	0	5
N° NON DISPONIBILI	79	83	39	201
N° INTERVISTATI	132	51	51	234
N° NON RECLUTABILI	6	7	1	14
N° CAMPIONATI	125	48	51	224
N° CAMPIONI	371	142	150	663
N° CAMPIONI SANGUE	123	47	51	221
N° CAMPIONI URINE	124	48	51	223
N° CAMPIONI CAPELLI	124	47	48	219

Le concentrazioni rilevate nei campioni di sangue, capelli e urine sono state messe a confronto con valori di riferimento ricavati da studi simili effettuati in Italia. I valori ottenuti, analizzati con il supporto delle risultanze del questionario sono stati sottoposti ad analisi statistica per valutare l'associazione con l'appartenenza dei soggetti a gruppi definiti su base geografica e con altre variabili rilevate tramite questionario, relative al profilo di salute, all'esposizione ambientale ed occupazionale ed alle abitudini di vita. L'associazione tra valori di tossicità equivalente, assorbimento giornaliero, *dailyintake*, e carico corporeo complessivo,

body burden e informazioni ottenute mediante questionario, è stata valutata utilizzando modelli di analisi statistica multivariata.

17.7. Metodiche per le analisi di Hg in capelli, sangue e urine

La determinazione del mercurio nei campioni biologici è stata effettuata utilizzando l'analizzatore Milestone DMA 80. Il DMA 80 si basa sul principio della decomposizione termica del campione e successiva determinazione tramite assorbimento atomico integrato, in accordo al metodo US-EPA 7473, 2007 e permette di analizzare campioni solidi, liquidi e gassosi.

Il campione viene pesato su una navicella e caricato nell'alloggiamento, dove viene asciugato e decomposto termicamente in atmosfera di ossigeno. In queste condizioni il mercurio, insieme ad altre sostanze presenti, viene rilasciato e trasportato dal flusso di gas all'interno di un catalizzatore, dove le sostanze interferenti (alogeni, ossidi di zolfo e azoto) vengono eliminate. Il mercurio viene quindi intrappolato selettivamente su un amalgamatore contenente oro, mentre i fumi di decomposizione vengono flussati via per evitare oscuramenti del segnale.

L'amalgamatore viene quindi riscaldato in modo da rilasciare rapidamente il mercurio che raggiunge la cella di lettura per la determinazione in Assorbimento Atomico alla lunghezza d'onda di 253.65 nm. Il DMA 80 riesce ad analizzare concentrazioni di mercurio nell'intervallo di 0.001-30.000ng di mercurio, equivalenti ad una concentrazione di 300 mg/Kg, considerando una pesata di 100 mg. Il sistema non risente di alcun effetto matrice e viene calibrato con standard a base acquosa; per consentire il controllo dell'accuratezza dei risultati vengono utilizzate matrici certificate, per ogni tipologia di campione. Lo strumento è dotato infine di software per il caricamento dei campioni e l'archiviazione dei risultati. Nel rapporto di prova, a lato del valore di mercurio riscontrato, è stata prevista, per ogni matrice, una colonna con i valori di riferimento ricavati dalla letteratura scientifica, attraverso studi effettuati sulla popolazione generale in Italia, con i relativi riferimenti bibliografici. In particolare, per le matrici sangue e urine, i valori di riferimento sono espressi come AM per sangue e GM per urina (con 5° e 95° percentile) mentre per i capelli il valore di riferimento sarà la media, con indicazione dei valori minimi e massimi, ottenuta nello studio di Madeddu et al. (2004) sulle puerpere di Catania, secondo lo schema seguente indicato in Tab. 17.5.

Tabella 17.5: Valori di riferimento di mercurio per la popolazione italiana riportati in diversi studi scientifici.

Campioni	Valori di riferimento popolazione generale in italia	Studi scientifici e/o riferimenti bibliografici
SANGUE	1,68 µg/L	STUDIO PROBE, Alimonti <i>et al.</i> , 2011 [1423 soggetti: 0,35 µg/L (5° percentile) -5,16 µg/L (95° percentile). AM: 1,68 µg/L]. AM=Media Aritmetica
URINE	3,50 µg/L	Minoia <i>et al.</i> , 1990 [380 soggetti: 0,1 µg/L (5° percentile) -6,9 µg/L (95° percentile) GM: 3,50 µg/L]. GM=Media Geometrica
CAPELLI	1,14 µg/g	Madeddu <i>et al.</i> , 2004 [100 soggetti F res. CT: 0,18 µg/g (val. minimo)-4,181 µg/g (val. massimo). Media 1,14 µg/g]

17.8. Metodologie applicate per i test di mutagenesi

I test di mutagenesi a breve termine, indicati dai Criteri Guida della Legislazione Internazionale, permettono lo studio dell'effetto genotossico di potenziali cancerogeni/mutageni presenti nelle miscele complesse, costituendo un valido elemento d'integrazione all'analisi chimica e fornendo informazioni non ottenibili con il solo approccio chimico. La collaborazione con l'Istituto di Biologia e Biotecnologia Agraria IBBA-CNR di Pisa ha permesso l'esecuzione di test di mutagenesi a breve termine su campioni di aria, utilizzando il ceppo D7 di *lievito Saccharomyces cerevisiae*, un organismo eucariotico modello per analisi di genetica e biologia molecolare, in grado di fornire informazioni dettagliate oltre a permette di valutare contemporaneamente tre diversi end-points: la sopravvivenza, la conversione genica e la mutazione puntiforme.

La sopravvivenza misura l'effetto citotossico del mix sulla crescita delle cellule di lievito e viene espressa come % di cellule contate su piastra rispetto al controllo.

La conversione genica rileva le mutazioni genetiche originatesi, rappresentate da trasferimenti di materiale genetico tra geni o alleli e viene espressa come frequenza di convertanti/10⁵ cellule sopravvissute

Per mutazione puntiforme si intendono le variazioni nella sequenza del DNA che possono interessare uno o più nucleotidi, espressa come frequenza di revertanti/10⁶ cellule sopravvissute.

Lo scopo di questo studio è stato quello di valutare l'effetto genotossico del particolato solido sospeso sulle cellule del ceppo D7 di *lievito Saccharomyces cerevisiae*, durante la fase di crescita esponenziale, durante la quale è riscontrabile la maggiore concentrazione di citocromo P-450.

Il citocromo P-450 rappresenta un enzima presente in tutti gli organismi viventi, coinvolto nei processi di biotrasformazione, capace di indurre la trasformazione di sostanze promutagene in metaboliti mutageni. A tal proposito sono stati effettuati dei campionamenti su filtri di cellulosa, attraverso campionatori posizionati in punti prescelti, con flusso di 20 lt/min. Il particolato contenuto nei filtri è stato determinato con metodo gravimetrico, quindi estratto in 150 ml di acetone, posto per 17 ore a 25°C in agitazione e successivamente filtrato con carta whatman; quindi concentrato a 10 ml con evaporatore rotante e portato a secco con flusso di azoto, infine risospeso in dimetilsolfossido (DMSO) secondo la metodica descritta da Krishna et al. (1983) per essere utilizzato nel test di mutagenesi. Sono state effettuate 2 campagne di campionamenti: una nel mese di giugno 2012 e una a marzo 2013.

Nella 1° campagna di campionamenti le pompe sono state posizionate presso la Baia Augusta e la città di Augusta. Nel corso della 2° campagna del marzo 2013, i campionamenti, in numero di 9, sono stati effettuati solo presso la Baia di Augusta.

Solo sui campioni della campagna del 2012 è stata inoltre effettuata la ricerca dei metalli (Hg, Cr, Pb) con strumento ICP ottico accoppiato (Varian 240) con generatore di idruri (VGA77) e Assorbimento Atomico ContraAA300 (Analytical Jena). Le determinazioni chimiche dei metalli sono state effettuate nei laboratori dell'Istituto per lo Studio degli Ecosistemi (ISE) dell'Area di Ricerca del CNR di Pisa. I saggi di mutagenesi sono stati eseguiti nei laboratori dell'Unità Operativa dell'Istituto di Biologia e Biotecnologia Agraria dell'Area di Ricerca del CNR di Pisa.

Per ogni campione è stato inoltre allestito: un bianco di controllo (piastra di coltura senza campione) un controllo con DMSO, un controllo positivo con perossido di idrogeno (H₂O₂).

Su tutti i campioni sono state eseguite n.3 prove di mutagenesi e l'analisi statistica dei risultati è stata effettuata con *il test t di Student* per dati non appaiati, su n.6 prove indipendenti.

17.9. Test statistici

Al fine di allinearsi alla recente pubblicazione dello studio PROBE (A. Alimonti, B. Bocca, D. Mattei, A. Pino – 2011 - ISSN 1123-3117) l'analisi dei dati è stata effettuata utilizzando i medesimi test ed indicatori statistici qui adottati al fine di poter operare un confronto con una "popolazione generale" più ampia, sia in termini di numerosità del campione sia in termini di distribuzione geografica. I test utilizzati per verificare la significatività delle differenze osservate (Mann-

Whitney U-test e Kruskal Wallis ANOVA) appartengono tutti alla categoria dei test non parametrici. Il valore soglia scelto per valutare la significatività dei test è $p < 0.05$ e nei casi in cui sono state riscontrate differenze significative viene riportato il test utilizzato e il valore di p , per cui la differenza risulta significativa. Si è scelto di utilizzare test non-parametrici anche sulla base dell'analisi delle distribuzioni di frequenza dei dati di concentrazione di mercurio, che mostrano una forte asimmetria positiva. Per l'analisi multivariata è stata utilizzata la regressione lineare multipla. Nell'analisi di regressione, data la distribuzione skewed positiva dei valori di concentrazione nelle tre matrici analizzate, tali valori sono stati trasformati utilizzando gli operatori logaritmo o radice cubica. L'analisi statistica è stata effettuata utilizzando il software R (<http://www.r-project.org/>).

17.10. Sintesi dei principali risultati emersi dallo studio dei questionari

17.10.1. Consumo di pesce

Alcuni soggetti (circa 50 sul totale delle osservazioni) dichiarano di aver consumato pesce nei giorni precedenti il prelievo. Per questo gruppo di soggetti, le concentrazioni di Hg rilevate nelle tre matrici biologiche analizzate mostrano in molti casi valori elevati, mentre per alcuni i valori rilevati risultano essere molto bassi. E' chiaro che molti di questi soggetti rientrano tra quelli che dichiarano di mangiare pesce con frequenza superiore a due volte la settimana. Risulta quindi impossibile stabilire se i valori rilevati siano da imputare al breve intervallo di tempo intercorso tra l'ultimo pasto a base di pesce e il prelievo o siano legati alla frequenza con cui vengono consumati i prodotti ittici.

17.10.2. Categorie professionali

Gran parte della popolazione analizzata appartiene alle categorie "Operaio", "Operaio spec." e "Tecnico qualificato". Analizzando in dettaglio i risultati ottenuti in ciascuno dei comuni, si nota che ad Augusta i tecnici e/o impiegati qualificati sono più frequenti rispetto agli operai semplici e qualificati. Tale relazione si inverte invece nei comuni di Melilli e Priolo, dove gli operai semplici costituiscono rispettivamente il 19% e il 33% della popolazione campionata rappresentando inoltre la categoria più abbondante.

17.10.3. Livello di istruzione

In merito al livello di istruzione si rileva una sostanziale differenza tra Augusta e gli altri due comuni riguardo al numero di soggetti che hanno conseguito il diploma universitario. Infatti mentre ad Augusta il 23% dei soggetti dichiara di aver frequentato l'Università, a Melilli e Priolo le percentuali sono rispettivamente pari al 10% e 8%. Va inoltre rilevato che nel comune di Priolo il 47% degli intervistati dichiara di aver conseguito esclusivamente il diploma di scuola media inferiore, mentre nei comuni di Melilli ed Augusta le percentuali relative a tale categorie sono notevolmente più basse e pari rispettivamente al 35% e 21%.

17.10.4. Percezione del rischio

Una sezione specifica del questionario ha investigato inoltre la percezione del pericolo e del rischio da parte della popolazione (sezione K: "Percezioni riguardo ai pericoli e ai rischi ambientali"). All'intervistato sono state in prima istanza fornite le definizioni di pericolo e rischio definiti rispettivamente come:

- ✓ Il pericolo è una condizione che può causare conseguenze indesiderabili.
- ✓ Il rischio è la misura quantitativa della probabilità che un pericolo si manifesti con effetti negativi per la salute, l'ambiente, la proprietà.

Successivamente è stato chiesto all'intervistato di esprimere la propria opinione/preoccupazione in relazione ad alcuni pericoli/rischi di tipo ambientale e sanitario. Dalle risposte si evince una chiara preoccupazione della popolazione per i pericoli relativi all'inquinamento atmosferico e a quelli derivanti dalla presenza di industrie pericolose. Va notato che per quanto riguarda l'inquinamento delle falde acquifere il livello di preoccupazione è minore rispetto a quanto riportato per i pericoli derivanti da grandi impianti industriali e dovuti all'inquinamento atmosferico e comparabile al livello di preoccupazione per eventi sismici. Tale tendenza viene confermata anche quando si chiede agli intervistati di indicare in ordine di importanza quali siano i pericoli a cui ci si sente maggiormente esposti. L'analisi delle risposte fornite dai residenti nei singoli comuni non mostra in media deviazioni significative rispetto a quanto visto nel caso generale, fatta eccezione per il comune di Augusta, in cui il grado di preoccupazione per l'inquinamento delle acque è maggiore che negli altri due comuni e comparabile a quello relativo all'inquinamento atmosferico. Si rileva infine in tutti i casi una scarsa preoccupazione per quanto concerne il trasporto di materiali pericolosi. In relazione al grado di informazione circa i pericoli che insistono nell'area di residenza, circa la metà della popolazione sente di non essere sufficientemente informata (campione totale). Analizzando le risposte date per

singolo comune, nell'abitato di Priolo la percentuale di soggetti che sente di non avere un'informazione completa raggiunge il 60%. Nei comuni di Augusta e Melilli, la situazione rimane invece sostanzialmente simile a quanto emerso considerando la totalità degli intervistati, dove detta percentuale si attesta attorno al 50%. In merito alla consapevolezza della popolazione circa i pericoli presenti nell'area di residenza, gran parte della popolazione pensa esista in modo concreto un pericolo derivante da inquinamento atmosferico, inquinamento delle acque, presenza di industrie pericolose ed eventi sismici. Rispetto al primo l'inquinamento delle acque sembra essere meno considerato (fatta eccezione per il comune di Augusta), soprattutto nel Comune di Priolo. Buona parte della popolazione mostra inoltre una certa preoccupazione per la presenza di pericoli legati ai rifiuti, anche di tipo speciale. Per quanto riguarda i mezzi di informazione principalmente utilizzati dai cittadini emerge in tutti i casi una sostanziale preferenza per TV (locali e nazionali) ed internet. Dall'analisi delle risposte fornite a tale quesito sembra che la popolazione non ritenga di essere sufficientemente informata in merito all'importanza dei rischi cui si ritiene esposta. La parte di popolazione che non ritiene di essere sufficientemente informata vorrebbe esserlo principalmente dai mezzi di informazione di massa, associazioni locali e amministrazioni locali quali comune, provincia e regione, nonché dalle associazioni.

La parte di popolazione che invece ritiene di essere sufficientemente informata riferisce di essere esposta in particolare a inquinamento ambientale e rischio sanitario. I mezzi di comunicazione di massa costituiscono le principali fonti di informazione per quanto concerne i rischi. Tuttavia nel comune di Priolo rispetto agli altri comuni la popolazione individua anche le istituzioni e i lavoratori delle fabbriche quali soggetti di riferimento per l'informazione sul rischio. Nei comuni di Melilli ed Augusta invece si osserva rispetto al comune di Priolo una maggiore frequenza della categoria "Altro". Tra tutti Internet (58%) spicca tra i sistemi di comunicazioni considerati di riferimento per la popolazione, sebbene anche amici, parenti e conoscenti occupano una discreta porzione della percentuale rimanente.

L'opinione degli intervistati riguardo la situazione ambientale nell'area investigata, denota una buona consapevolezza riguardo le problematiche esistenti. Sul totale dei soggetti, il 91% ritiene la situazione grave, sebbene il 41% di questi pensa che sia risolvibile. Solo il 6% ritiene la situazione accettabile e il 3% ritiene di non sapere nulla a riguardo. Osservando le risposte date in ciascun comune, per Augusta non si rileva alcuna importante differenza rispetto a quanto appena detto, mentre alcune differenze si osservano nei comuni di Melilli e Priolo, in merito alla possibilità che il problema possa essere risolto. In particolare mentre a Priolo il 49% degli intervistati crede che la situazione sia irreversibile e solo il 39% ritiene possa essere risolta, nel comune di Melilli le relative percentuali sono rispettivamente del 22% e 57%. Inoltre Melilli è l'unico comune in cui una percentuale degli intervistati superiore al 10% ritiene la situazione "Accettabile".

In linea con quanto precedentemente osservato, i risultati del questionario indicano che la popolazione ha sentito parlare dell'esistenza di problemi di carattere ambientale nell'area di residenza. Nel comune di Melilli si osserva una lieve diminuzione delle risposte positive che risultano essere in ogni caso pari all'86%. La maggior parte degli intervistati (57%) riferisce inoltre di averne sentito parlare principalmente da media nazionali (26%) conoscenti (19%) e concittadini (16%). Analizzando le risposte per comune quanto appena detto rimane valido per i comuni di Augusta e Melilli, mentre a Priolo il ruolo dei media è molto meno influente (6%) e rivestono un ruolo fondamentale i cittadini (46%) i conoscenti (13%) e i lavoratori delle fabbriche (8%).

Gran parte della popolazione individua nella politica (locale e nazionale) e negli stessi cittadini i soggetti maggiormente responsabili della tutela della salute. In particolare, nel comune di Priolo si rileva una drastica diminuzione delle percentuali relative a soggetti politici ed un aumento di quelle relative alla categoria "non sa".

Gran parte della popolazione ritiene che sia molto probabile incorrere in gran parte delle patologie elencate vivendo in prossimità di un'area inquinata. La maggiore preoccupazione sembra essere inoltre quella delle malformazioni congenite, leucemia e tumori per i quali si osservano le percentuali più alte nella categoria "Certo". Tuttavia anche le allergie e le patologie respiratorie acute e croniche hanno un peso elevato, poiché per tali patologie si rilevano le più alte percentuali della categoria "Molto probabile". L'analisi dei dati per comune non mostra variazioni significative rispetto al caso generale.

17.1.1. Risultati delle analisi sulle concentrazioni di mercurio in sangue, urine e capelli

L'analisi integrata dei questionari con i risultati delle analisi relative alle concentrazioni di mercurio in sangue, urine e capelli ha permesso di investigare le relazioni esistenti tra alcune caratteristiche/abitudini della popolazione ed i livelli di mercurio nelle tre matrici analizzate. Alcuni indici statistici di base sono stati calcolati sia per il totale della popolazione, sia suddividendola per comune, sesso e classe di età.

La recente pubblicazione dello studio PROBE (Alimonti et al., 2011) ha inoltre permesso un confronto di massima tra i valori rilevati nel presente studio e quelli relativi ad una plausibile "popolazione generale" italiana. Bisogna tuttavia considerare che la fascia di età investigata nello studio PROBE (18-65) è più ampia rispetto a quella considerata nell'ambito di questo progetto (20-44).

Va precisato che il campione dello studio PROBE era composto da adulti residenti in zone urbane di 5 Regioni (Calabria, Umbria, Lazio, Emilia Romagna,

Piemonte), escludendo casi di esposizione occupazionale o dovuta a particolari condizioni ambientali.

Di ciò va tenuto conto in sede di confronto dei risultati.

La tabella di seguito riportata (Tab. 17.6) presenta in modo sintetico i risultati dello studio PROBE sulle concentrazioni di Hg nel sangue. Il confronto con i valori riportati sarà grossomodo possibile solo per la popolazione totale ed in relazione al sesso, ma non per le classi di età (che risultano differenti tra i due studi). Come si può osservare dal confronto tra le medie geometriche (GM) relative al presente studio (Tab. 17.7) e quelle relative allo studio PROBE (Tab. 17.6) i valori riscontrati nell'area investigata risultano sistematicamente più alti (si noti inoltre che gli intervalli di confidenza non si sovrappongono in nessuno dei casi).

Tabella 17.6: Risultati relativi alla concentrazione di Hg totale nel sangue riportati nello studio PROBE (Alimonti et al. 2011).

<i>Mercurio: concentrazioni (µg/L) in adulti (18-65 anni) in Italia</i>											
Classe (numerosità)	P5	P10	P25	P50	P75	P90	P95	MAX	AM	GM	CI-GM
Totale 1423 individui	0.35	0.47	0.72	1.15	1.95	3.4	5.16	15	1.68	1.19	1.15-1.25
Sesso 1423 * (p<0.001)											
Uomini (953)	0.36	0.48	0.76	1.25	2.15	3.71	5.5	15	1.81	1.27	1.21-1.34
Donne (470)	0.34	0.45	0.65	1	1.67	2.6	3.71	11.3	1.41	1.05	0.98-1.12

Tabella 17.7: Medie geometriche e relativi intervalli di confidenza rilevati nel sangue (µg/L) della popolazione investigata nel seguente studio.

		GM	CI GM
Popolazione totale	Tot	4.75	4.12-5.48
	Donne	4.43	3.7-5.3
	Uomini	5.23	4.15-6.59
Popolazione di Augusta	Donne	6.10	4.95-7.52
	Uomini	8.27	6.01-11.37
Popolazione di Melilli	Donne	2.47	1.75-3.48
	Uomini	3.76	2.61-5.42
Popolazione di Priolo/Gargallo	Donne	3.01	1.96-4.63
	Uomini	3.01	1.97-4.6

Viene di seguito riportato il dettaglio dei principali parametri statistici per il totale della popolazione, per comune e per sesso (Tab. 17.8). Seguendo la medesima suddivisione vengono riportati in appendice A gli stessi parametri per ciascuna delle classi di età considerate.

Tabella 17.8: Parametri statistici per contenuti di Hg in sangue ($\mu\text{g/l}$), urine ($\mu\text{g/l}$) e capelli ($\mu\text{g/g}$) utilizzati per il totale della popolazione, solo per le donne e solo per gli uomini dei comuni di Augusta, Melilli e Priolo.

TOTALE POPOLAZIONE											
	P5	P10	P25	P50	P75	P90	P95	MAX	AM	GM	CI.GM
Sangue	0.80	1.20	2.50	4.90	10.10	18.30	22.80	39.70	7.67	4.75	4.12-5.48
Urine	0.20	0.20	0.40	0.80	1.80	3.10	5.49	24.90	1.49	0.85	0.75-0.98
Capelli	0.30	0.47	0.77	1.47	2.88	4.91	6.32	10.53	2.12	1.42	1.25-1.62

Totale popolazione DONNE											
	P5	P10	P25	P50	P75	P90	P95	MAX	AM	GM	CI.GM
Sangue	0.84	1.17	2.38	4.55	9.43	15.93	19.07	39.70	7.00	4.43	3.7-5.3
Urine	0.20	0.20	0.40	0.80	1.80	3.80	5.78	24.90	1.63	0.87	0.73-1.05
Capelli	0.32	0.46	0.76	1.37	2.43	3.51	4.83	7.08	1.80	1.30	1.12-1.52

Totale popolazione UOMINI											
	P5	P10	P25	P50	P75	P90	P95	MAX	AM	GM	CI.GM
Sangue	0.84	1.34	2.90	5.40	12.70	22.10	23.50	33.60	8.60	5.23	4.15-6.59
Urine	0.20	0.20	0.40	0.80	1.68	2.47	3.61	7.80	1.30	0.83	0.68-1.01
Capelli	0.29	0.52	0.84	1.75	3.46	5.75	7.37	10.53	2.58	1.61	1.28-2.04

AUGUSTA Totale popolazione											
	P5	P10	P25	P50	P75	P90	P95	MAX	AM	GM	CI.GM
Sangue	1.12	1.80	3.80	7.30	15.30	21.54	26.05	39.70	10.15	6.83	5.72-8.17
Urine	0.20	0.20	0.50	0.95	2.10	3.80	6.50	8.40	1.67	1.00	0.84-1.21
Capelli	0.31	0.53	1.08	1.90	3.44	5.52	7.04	10.53	2.61	1.78	1.49-2.13

AUGUSTA Totale popolazione DONNE											
	P5	P10	P25	P50	P75	P90	P95	MAX	AM	GM	CI.GM

Sangue	1.10	1.80	3.60	6.90	11.90	18.12	22.18	39.70	8.91	6.10	4.95-7.52
Urine	0.20	0.26	0.50	0.90	2.10	4.82	6.62	8.40	1.78	1.03	0.81-1.31
Capelli	0.30	0.50	1.06	1.51	2.92	3.57	5.45	7.08	2.04	1.48	1.22-1.81

AUGUSTA Totale popolazione UOMINI

	P5	P10	P25	P50	P75	P90	P95	MAX	AM	GM	CI GM
Sangue	1.65	2.50	4.75	10.40	18.20	23.15	25.68	33.60	12.23	8.27	6.01-11.37
Urine	0.20	0.20	0.60	1.10	1.80	2.78	3.71	7.80	1.49	0.96	0.73-1.28
Capelli	0.48	0.74	1.48	3.04	5.23	6.97	8.21	10.53	3.58	2.43	1.76-3.35

MELILLI Totale popolazione

	P5	P10	P25	P50	P75	P90	P95	MAX	AM	GM	CI GM
Sangue	0.73	1.14	1.85	2.90	5.25	8.18	10.27	23.90	4.34	3.01	2.33-3.88
Urine	0.20	0.27	0.38	0.55	1.23	2.10	2.56	24.90	1.35	0.67	0.51-0.88
Capelli	0.34	0.42	0.70	1.24	1.83	3.25	3.61	6.26	1.56	1.16	0.92-1.47

MELILLI Totale popolazione DONNE

	P5	P10	P25	P50	P75	P90	P95	MAX	AM	GM	CI GM
Sangue	0.72	0.84	1.60	2.40	3.80	5.72	9.44	19.10	3.59	2.47	1.75-3.48
Urine	0.23	0.30	0.30	0.55	1.08	1.75	2.55	24.90	1.71	0.68	0.46-1.02
Capelli	0.34	0.40	0.67	1.14	1.83	3.25	3.61	6.26	1.55	1.15	0.85-1.57

MELILLI Totale popolazione UOMINI

	P5	P10	P25	P50	P75	P90	P95	MAX	AM	GM	CI GM
Sangue	1.32	1.63	2.43	4.25	5.78	8.53	10.12	23.90	5.20	3.76	2.61-5.42
Urine	0.20	0.21	0.40	0.55	1.28	2.10	2.29	2.70	0.94	0.66	0.45-0.95
Capelli	0.37	0.57	0.70	1.27	1.95	2.77	3.49	5.06	1.58	1.18	0.81-1.72

PRIOLO Totale popolazione

	P5	P10	P25	P50	P75	P90	P95	MAX	AM	GM	CI GM
Sangue	0.55	1.00	1.55	3.70	6.85	9.70	13.40	22.20	4.77	3.01	2.23-4.06
Urine	0.15	0.20	0.35	0.70	1.50	2.60	3.45	6.70	1.18	0.72	0.55-0.96
Capelli	0.29	0.47	0.63	1.00	1.54	2.55	3.50	7.53	1.37	0.96	0.74-1.25

PRIOLO Totale popolazione DONNE											
	P5	P10	P25	P50	P75	P90	P95	MAX	AM	GM	CI GM
Sangue	0.58	0.95	1.63	3.90	6.88	9.60	11.88	14.20	4.63	3.01	1.96-4.63
Urine	0.13	0.20	0.33	0.70	1.70	2.45	2.75	4.50	1.12	0.69	0.46-1.04
Capelli	0.40	0.50	0.64	1.02	1.55	2.49	3.35	4.44	1.33	0.99	0.71-1.39

PRIOLO Totale popolazione UOMINI											
	P5	P10	P25	P50	P75	P90	P95	MAX	AM	GM	CI GM
Sangue	0.68	1.00	1.50	3.50	6.50	9.38	15.74	22.20	4.92	3.01	1.97-4.6
Urine	0.20	0.24	0.40	0.70	1.50	2.70	3.78	6.70	1.25	0.76	0.51-1.13
Capelli	0.25	0.47	0.64	0.91	1.46	2.54	3.25	7.53	1.41	0.92	0.6-1.4

Il confronto delle concentrazioni di Hg nel sangue (Fig. 17.1) e nei capelli (Fig. 17.2) mostra che esistono differenze significative (Kruskal-Wallis ANOVA test: $p < 0.01$) tra i tre comuni considerati ed in particolare il comune di Augusta è caratterizzato da concentrazioni di Hg generalmente maggiori rispetto a Melilli e Priolo, per i quali invece non viene rilevata alcuna differenza significativa.

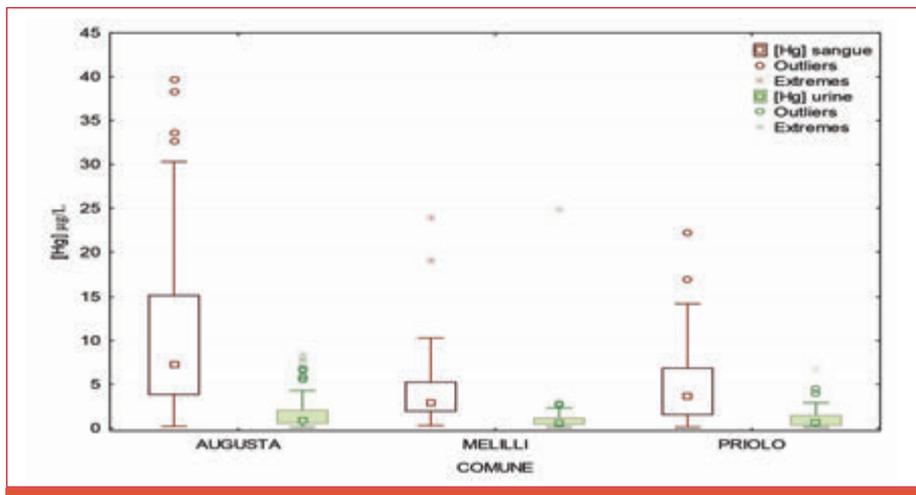


Figura 17.1: Differenze tra le concentrazioni di Hg_{tot} nel sangue e nelle urine per comune di residenza.

Anche il confronto tra le concentrazioni rilevate nelle urine per comune di appartenenza mostra che esistono differenze significative (Kruskal-Wallis ANOVA test: $p < 0.05$) tra i tre comuni considerati (Fig. 17.2).

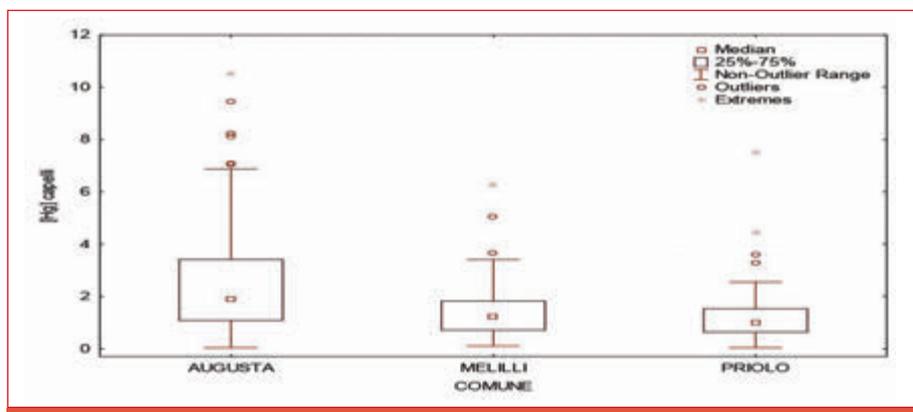


Figura 17.2: Concentrazioni rilevate nei capelli per i tre comuni investigati.

L'analisi delle concentrazioni di mercurio nelle matrici considerate e frazionando la popolazione in funzione del sesso risulta evidente che nei comuni di Melilli e Priolo nessuna differenza significativa esiste tra i due gruppi in nessuna delle matrici analizzate. Nel comune di Augusta invece si rileva una differenza significativa solo per quanto riguarda il contenuto di Hg nei capelli (Mann-Whitney U test, $p < 0.01$) e nel sangue (Mann-Whitney U test, $p < 0.05$).

17.12. Concentrazioni di mercurio in relazione al consumo di prodotti ittici

Uno degli aspetti investigati dal questionario somministrato ai soggetti coinvolti nello studio ha riguardato le abitudini alimentari ed in particolare il consumo di prodotti ittici differenziando tra prodotti ittici locali e non locali. In primo luogo si è valutato se il consumo di prodotti ittici fosse omogeneo tra i tre comuni investigati. La Tab. 17.9 riporta la frequenza di consumo di ciascuno dei prodotti ittici considerati nei tre comuni.

Come si può osservare nel comune di Augusta il numero di soggetti che dichiarano di mangiare pesce proveniente dal mercato locale con una frequenza maggiore alle 2 volte a settimana, è sensibilmente più alto rispetto agli altri

comuni. Nel caso dei molluschi invece gran parte della popolazione dichiara di farne un consumo piuttosto ridotto ed in particolare raramente superiore alle 2 volte settimana. In merito al consumo di prodotti ittici va considerato inoltre che circa il 22% degli intervistati dichiara di avere mangiato pesce nei giorni precedenti il prelievo e circa il 9% di aver consumato molluschi. E' comunque chiaro che data l'alta frequenza di assunzione media di prodotti ittici rilevata, la probabilità che qualcuno dei soggetti avesse ingerito pesce/crostacei/molluschi nei 3 giorni precedenti il prelievo è piuttosto elevata.

Tabella 17.9: Frequenza di consumo dei principali prodotti ittici per ciascuno dei comuni considerati.

		mai/ raramente	1,2 volte sett.	3,4 volte sett.	>4 volte sett.
Pesce locale	Augusta	22%	58%	18%	2%
	Melilli	38%	58%	4%	0%
	Priolo	28%	63%	9%	0%
Pesce non locale	Augusta	65%	31%	3%	1%
	Melilli	70%	30%	0%	0%
	Priolo	70%	30%	0%	0%
Molluschi/crostacei locali	Augusta	68%	28%	3%	1%
	Melilli	88%	12%	0%	0%
	Priolo	64%	34%	2%	0%
Molluschi/crostacei non locali	Augusta	87%	12%	1%	0%
	Melilli	94%	4%	2%	0%
	Priolo	84%	16%	0%	0%

Si è quindi valutata l'esistenza di differenze significative tra le concentrazioni rilevate nelle tre matrici, in funzione del consumo di prodotti ittici ("pesce" e/o "molluschi-crostacei") nei giorni precedenti il prelievo. Nel caso di consumo di pesce una differenza significativa è stata rilevata nel comune di Augusta per sangue (Mann-Whitney U test, $p < 0.001$) e capelli (Mann-Whitney U test, $p < 0.01$) mentre nel comune di Priolo la differenza tra i due gruppi risulta significativa solo nel caso del sangue (Mann-Whitney U test, $p < 0.01$). Nessuna differenza significativa viene rilevata nel comune di Melilli. Nel caso dei crostacei in nessuno dei tre comuni e per nessuna delle matrici viene rilevata una differenza significativa. Va comunque specificato che nel caso dei molluschi il confronto tra i due gruppi risulta molto sbilanciato, ovvero il numero di osservazioni in uno dei gruppi è sensibilmente

inferiore rispetto all'altro. Per cercare di ovviare a tale problema il confronto viene ripetuto aggregando consumo di pesce e molluschi/crostacei. Il risultato nel caso dei comuni di Augusta e Melilli rimane lo stesso di quanto visto nel caso del consumo di pesce, mentre per il comune di Priolo nessuna differenza significativa viene rilevata tra i gruppi.

Si è infine valutato l'esistenza di differenze significative in relazione alla frequenza del consumo di prodotti ittici, concentrando l'attenzione in modo particolare sul consumo di "pesce locale" che rappresenta, relativamente ai prodotti considerati, quello maggiormente consumato nei tre comuni. A tal proposito va inoltrespecificato che il "pesce non locale" e i molluschi locali e non locali sembrano costituire una "dieta accessoria" rispetto al pesce locale e dunque solo pochi soggetti hanno dichiarato di consumare esclusivamente "pesce non locale". Inoltre ove il numero di osservazioni relativo alle categorie "3,4 volte sett." e ">4 volte sett." era molto basso, queste categorie sono state aggregate a quella più vicina.

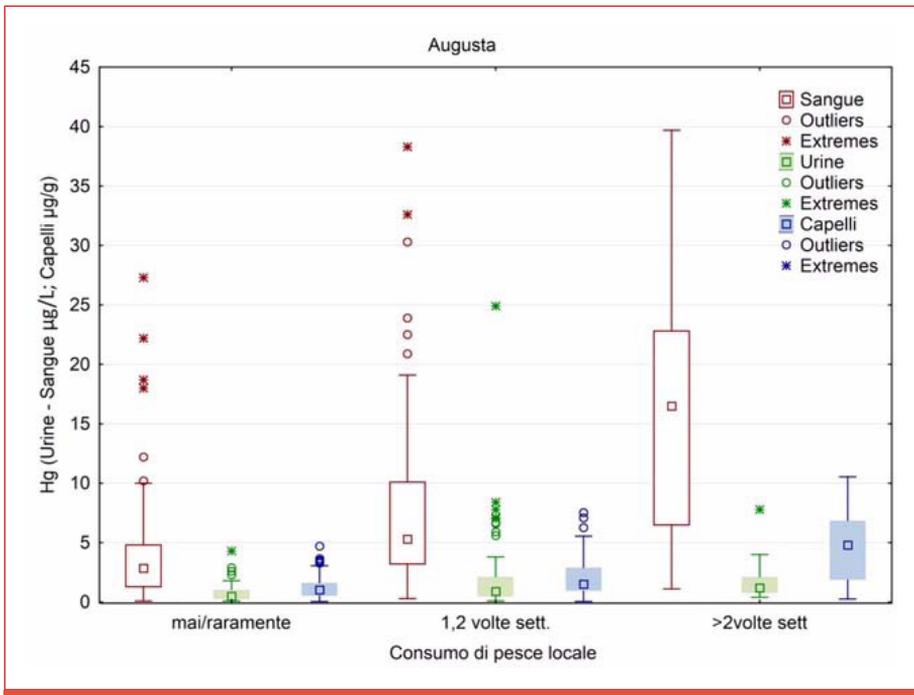


Figura 17.3: Concentrazioni di Hg in sangue (µg/L), urine (µg/L) e capelli (µg/g) in relazione al consumo di pesce locale nel comune di Augusta. Si noti che la categoria ">4 volte sett." è stata aggregata alla categoria "3-4 volte sett." a causa del ridottissimo numero di osservazioni .

Nel comune di Augusta (Fig. 17.3) differenze significative vengono rilevate per sangue (K-W ANOVA; $p < 0.01$) capelli (K-W ANOVA; $p < 0.01$) e urine (K-W ANOVA; $p < 0.01$). In particolare nel caso del sangue differenze significative vengono rilevate tra le tre categorie, mentre nel caso delle urine la categoria “mai/raramente” risulta differente dalle altre due che invece sono comparabili. Infine nel caso dei capelli la sola categoria “>2 volte sett.” risulta significativamente differente dalle altre due che invece sono comparabili.

Nel comune di Melilli (Fig. 17.4) una differenza significativa tra le prime due categorie viene rilevata per sangue (M-W U test, $p < 0.05$) e urine (M-W U test, $p < 0.05$), mentre nel comune di Priolo (Fig. 23) differenze significative vengono individuate per sangue (M-W U test, $p < 0.05$) e capelli (M-W U test, $p < 0.01$).

Essendo state riscontrate differenze significative in relazione al consumo di pesce nei giorni precedenti il prelievo, l’analisi relativa al consumo di pesce locale è stata ripetuta eliminando i soggetti che avevano consumato prodotti ittici prima del prelievo. Nel caso del comune di Augusta nessuna modifica sostanziale si osserva rispetto a quanto visto prima, mentre nel caso di Melilli nessuna differenziazione viene rilevata tra i due gruppi e a Priolo si rileva una differenza significativa solo per i capelli (M-W U test, $p < 0.01$).

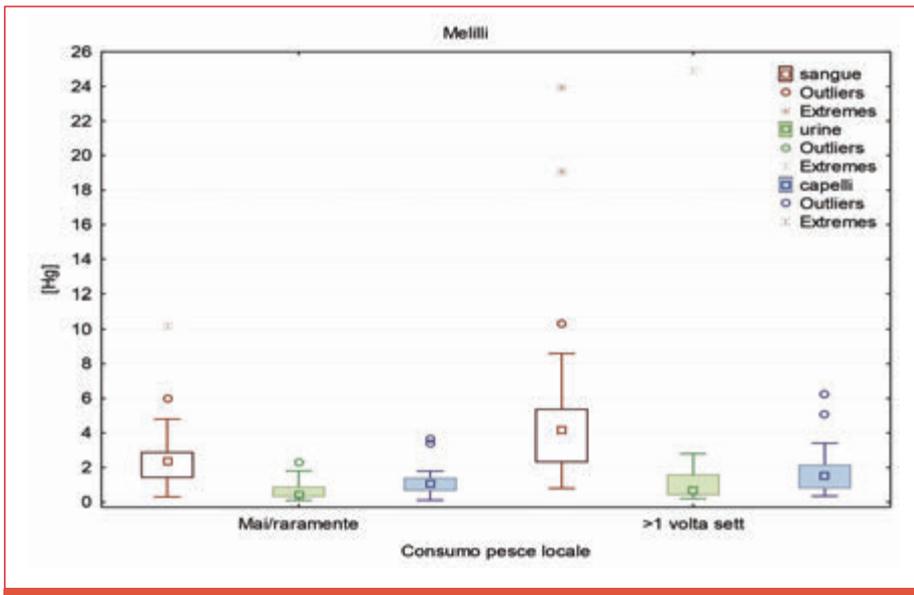


Figura 17.4: Concentrazioni di Hg nelle tre matrici analizzate in relazione al consumo di pesce locale nel comune di Melilli. Si noti che le categorie “3-4 volte sett.” e “>4 volte sett.” sono state aggregate alla categoria “1,2 volte sett.” a causa del ridottissimo numero di osservazioni.

17.12.1. Concentrazioni di mercurio in relazione alla presenza di otturazioni dentarie

Oltre ai fattori precedentemente considerati si è anche provveduto a valutare l'effetto della presenza di otturazioni dentarie tenendo conto anche del fattore tempo. In particolare a ciascuno dei partecipanti allo studio è stato chiesto se e da quanto tempo avesse otturazioni dentarie. Le possibili risposte erano "1 mese", "più di 6 mesi", "da più di un anno", "da 1 a 5 anni fa" e "da più di 5 anni". Sono stati quindi confrontati i valori di Hg relativi alle diverse matrici in relazione alla presenza di otturazioni e al tempo di impianto delle otturazioni. Per quanto riguarda il tempo di impianto sono state considerate le seguenti classi: "nessuna otturazione", "<1 anno", "da 1 a 5 anni", "da 5+ anni". Nessuna differenza significativa è emersa sia considerando la presenza/assenza di otturazioni sia considerando il tempo di impianto.

17.12.2. Concentrazioni di mercurio in relazione al consumo di tabacco

Le concentrazioni di Hg in funzione al consumo di tabacco sono state analizzate estraendo dal questionario i soggetti che hanno dichiarato di essere fumatori attivi e quelli che invece non hanno mai fumato attivamente. Il confronto tra le due categorie non mostra nessuna differenza significativa in nessuno dei tre comuni.

17.12.3. Neuropatie e nefropatie in relazione alle concentrazioni di Hg

Per valutare se esistessero differenze significative, in termini di concentrazioni di Hg nelle matrici considerate in relazione a neuropatie e nefropatie, sono state estratte dai questionari le informazioni relative alla storia clinica dei soggetti. In particolare per le neuropatie sono state aggregate le informazioni relative a "emicrania persistente", "Parkinson", "Disturbi neuropsichici" e "altre patologie neurologiche". Nessuna differenza significativa è emersa nel confronto tra i due gruppi. Tuttavia dato lo scarso numero di osservazioni e il forte sbilanciamento tra i gruppi il risultato di tale test va interpretato con estrema cautela.

17.12.4. Aborti spontanei e malformazioni congenite

Per quanto riguarda gli aborti spontanei sul totale delle donne che hanno avuto una gravidanza (79 in totale) circa il 17% hanno avuto almeno un aborto spontaneo. Per quanto riguarda le malformazioni congenite invece si rilevano 3 casi su 79 soggetti. Per gli aborti spontanei si rileva una differenza significativa solo in merito alle concentrazioni di Hg nelle urine (Fig. 17.5), mentre nessuna differenza significativa si rileva per sangue e capelli. Tuttavia dato lo scarso

numero di osservazioni e il forte sbilanciamento tra i gruppi, il risultato di tale test va interpretato con estrema cautela. Dato lo scarso numero di osservazioni riguardanti le malformazioni congenite positive non si ritiene utile procedere al confronto.

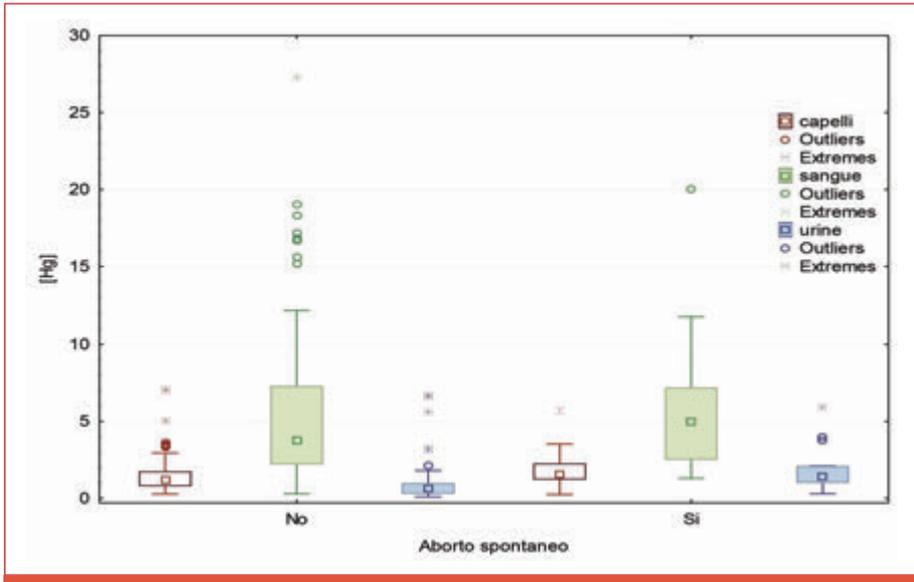


Figura 17.5: Concentrazioni nelle tre matrici in relazione alla presenza/assenza di aborto spontaneo.

17.12.5. Analisi multivariata

Quanto fin qui visto ha permesso di esplorare l'effetto dei fattori considerati attraverso un approccio uni-variato, considerando dunque di volta in volta ciascuno dei fattori singolarmente. Quindi al fine di valutare complessivamente l'effetto di alcuni dei fattori sulla concentrazione di Hg rilevata nelle diverse matrici è stata effettuata un'analisi di regressione multipla.

Nello specifico le concentrazioni di Hg nelle diverse matrici sono state trasformate utilizzando gli operatori logaritmo o radice cubica (al fine di ridurre la skewness positiva che le caratterizzava) ed utilizzate come variabile dipendenti, mentre come predittori sono stati utilizzati l'età, il consumo di pesce/molluschi/crostacei locali e non locali, l'indice di massa corporea, il sesso e la

presenza di otturazioni dentarie (considerando il tempo da cui queste ultime sono presenti). Ovviamente le variabili qualitative ordinali come quelle relative a consumo di pesce sono state trasformate in valori numerici. Bisogna considerare che, a causa delle “mancate risposte” ad alcuni dei quesiti ed essendo necessario in un’analisi multivariata, la presenza di un valore per ciascuna osservazione e variabile, il numero di osservazioni disponibili per l’analisi non è pari al numero di prelievi effettuati, ma leggermente inferiore. Per la scelta del miglior modello approssimante si è utilizzato il metodo della “stepwise regression” (forward e backward).

Per quanto riguarda il comune di Augusta nel caso del sangue (Tab. 17.10) sono significativamente associati alle concentrazioni di Hg il consumo di “pesce locale”, il BMI, l’età ed il consumo di pesce nei 3 giorni precedenti il prelievo. Il BMI in particolare è associato negativamente, ovvero la concentrazione di Hg sembra aumentare al diminuire del BMI.

Tabella 17.10: Risultati dell’analisi di regressione multipla per il comune di Augusta (matrice sangue).

<i>Augusta: sangue</i>					
	Estimate	Std.	Error	tvalue	Pr(> t)
(Intercept)	1.123771	0.331541	3.39	0.000978	***
Consumo pesce locale	0.291327	0.080396	3.624	0.000444	***
BMI	-0.22769	0.071072	-3.204	0.001784	**
Età	0.02348	0.008397	2.796	0.00612	**
Consumo di pesce nei gg prec. Il prelievo	0.443837	0.116247	3.818	0.000225	***
Signif. codes: 0 ‘***’ 0.001 ‘**’ 0.01 ‘*’ 0.05 ‘.’ 0.1 ‘ ’ 1					
Residual standard error: 0.5069 on 108 degrees of freedom					
Multiple R-squared: 0.3464, Adjusted R-squared: 0.3161					
F-statistic: 11.45 on 5 and 108 DF, p-value: 7.061e-09					

Nel caso delle urine (Tab. 17.11) invece risultano significativamente associati la frequenza nel consumo di “pesce locale”, il consumo di molluschi non locali, l’età e il tempo da cui sono presenti le otturazioni, ma queste ultime due sono associate negativamente, ovvero la concentrazione aumenta al diminuire dell’età e del tempo di impianto delle otturazioni.

Nel caso dei capelli (Tab. 17.12) infine sono significativamente associati il “pesce locale”, il BMI, l’età, il sesso ed il consumo di pesce nei giorni precedenti il prelievo.

Tabella 17.11: Risultati dell'analisi di regressione multipla per il comune di Augusta (matrice urine).

<i>Augusta: urine</i>					
	Estimate	Std.	Error	tvalue	Pr(> t)
(Intercept)	1.31082	0.61059	2.147	0.03405	*
Consumo pesce locale	0.35345	0.14462	2.444	0.01614	*
Consumo molluschi non locali	0.52691	0.24509	2.15	0.0338	*
Presenza otturazioni	1.1208	0.53931	2.078	0.04006	*
Età	-0.04739	0.01595	-2.971	0.00366	**
Tempo impianto otturazioni	-0.4041	0.18533	-2.18	0.0314	*
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1					
Residual standard error: 0.9646 on 108 degrees of freedom Multiple R-squared: 0.1905, Adjusted R-squared: 0.1531 F-statistic: 5.084 on 5 and 108 DF, p-value: 0.0003176					

Tabella 17.12: Risultati dell'analisi di regressione multipla per il comune di Augusta (matrice capelli).

<i>Augusta: capelli</i>					
	Estimate	Std.	Error	tvalue	Pr(> t)
(Intercept)	0.76378	0.211347	3.614	0.000463	***
Consumo pesce locale	0.229944	0.050621	4.542	1.48E-05	***
BMI	-0.0916	0.046189	-1.983	0.049933	*
Età	0.01108	0.005328	2.08	0.03998	*
Sesso	0.170292	0.065109	2.615	0.010209	*
Consumo di pesce nei gg prec. Il prelievo	0.149436	0.07305	2.046	0.043266	*
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1					
Residual standard error: 0.318 on 106 degrees of freedom Multiple R-squared: 0.3478, Adjusted R-squared: 0.3047 F-statistic: 8.074 on 7 and 106 DF, p-value: 7.569e-08					

Nel caso di Priolo e Melilli invece l'utilizzo della regressione multipla non fornisce alcuna indicazione coerente, salvo che nel caso di Priolo per sangue e capelli (Tab. 13 e tab. 14). Nel comune di Priolo, infatti, in particolare nel caso del sangue sono significativamente collegati al mercurio il consumo di "pesce locale" ed il consumo di pesce nei gg precedenti il prelievo. Per i capelli invece l'unico fattore con una certa influenza sembra essere il consumo di "pesce locale".

Tabella 17.13: Risultati dell'analisi di regressione multipla per il comune di Priolo (matrice sangue).

<i>Priolo: Sangue</i>					
	Estimate	Std.	Error	tvalue	Pr(> t)
(Intercept)	1.2236	0.1242	9.855	1.33E-10	***
Consumo pesce locale	0.3272	0.15	2.181	0.037719	*
Consumo di pesce nei gg prec. Il prelievo	0.7389	0.1979	3.734	0.000854	***
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1					
Residual standard error: 0.4194 on 28 degrees of freedom Multiple R-squared: 0.4097, Adjusted R-squared: 0.3464 F-statistic: 6.477 on 3 and 28 DF, p-value: 0.001811					

Tabella 17.14: Risultati dell'analisi di regressione multipla per il comune di Priolo (matrice capelli).

<i>Priolo: Capelli</i>					
Coefficients:	Estimate	Std.	Error	tvalue	Pr(> t)
	(Intercept)	1.07696	0.151	7.132	7.55E-08
Consumo pesce locale	0.21523	0.08972	2.399	0.0231	*
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1					
Residual standard error: 0.2648 on 29 degrees of freedom Multiple R-squared: 0.1964, Adjusted R-squared: 0.1409 F-statistic: 3.543 on 2 and 29 DF, p-value: 0.04201					

In ogni caso, in particolare per Priolo dato lo scarso numero di osservazioni e l'estrema complessità del fenomeno investigato, il risultato dei modelli di regressione va interpretato con estrema cautela.

Di seguito vengono riportati i risultati relativi all'analisi di regressione multipla effettuata utilizzando l'intero dataset, evitando quindi di considerare ciascun comune singolarmente.

Nel caso della matrice sangue (Tab. 17.15) si riscontra una correlazione positiva significativa con consumo di pesce e molluschi locali, età, consumo di pesce nei giorni precedenti il prelievo, mentre il BMI è negativamente correlato.

Tabella 17.15: Risultati relativi all'analisi di regressione multipla matrice sangue.

<i>Tot dataset: urine</i>					
	Estimate	Std.	Error	tvalue	Pr(> t)
(Intercept)	0.957862	0.222015	4.314	2.62E-05	***
Consumo pesce locale	0.301706	0.064245	4.696	5.20E-06	***
Consumo molluschi locale	0.170429	0.0769	2.216	0.027915	*
classe BMI	-0.15567	0.055488	-2.806	0.00557	**
Eta	0.021296	0.005914	3.601	0.000409	***
Consumo di pesce nei gg prec. Il prelievo	0.373415	0.091246	4.092	6.41E-05	***
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1					
Residual standard error: 0.5104 on 182 degrees of freedom Multiple R-squared: 0.3213, Adjusted R-squared: 0.3027 F-statistic: 17.23 on 5 and 182 DF, p-value: 6.052e-14					

Nel caso della matrice urine come nel caso precedente risultano significativamente influenti il consumo di pesce locale (correlazione positiva) e l'età (correlazione negativa); in questo caso anche il consumo di molluschi non locali viene individuato come fattore influente sulla concentrazione di mercurio nella matrice considerata (Tab. 17.16).

Tabella 17.16: Risultati relativi all'analisi di regressione multipla matrice urine.

<i>Tot dataset: urine</i>					
	Estimate	Std.	Error	tvalue	Pr(> t)
(Intercept)	0.27568	0.3899	0.707	0.48043	
Consumo pesce locale	0.54819	0.11375	4.819	3.01E-06	***
Consumo molluschi non locale	0.59808	0.20798	2.876	0.00451	**
eta	-0.02602	0.01104	-2.357	0.01946	*
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1					
Residual standard error: 0.9715 on 183 degrees of freedom Multiple R-squared: 0.152, Adjusted R-squared: 0.1334 F-statistic: 8.198 on 4 and 183 DF, p-value: 4.204e-06					

Nel caso della matrice capelli (Tab. 1717) gli unici fattori che sono significativamente associati alle concentrazioni di mercurio sono il consumo di pesce locale e l'età.

Tabella 17.17: Risultati relativi all'analisi di regressione multipla matrice capelli.

<i>Tot dataset: capelli</i>					
	Estimate	Std.	Error	tvalue	Pr(> t)
(Intercept)	0.785401	0.134827	5.825	2.56E-08	***
Consumo pesce locale	0.242113	0.037792	6.406	1.25E-09	***
Età	0.007188	0.0036	1.997	0.0473	*
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1					
Residual standard error: 0.3129 on 181 degrees of freedom Multiple R-squared: 0.2754, Adjusted R-squared: 0.2513 F-statistic: 11.46 on 6 and 181 DF, p-value: 7.455e-11					

Nelle appendici vengono riportati i percentili, la media aritmetica e geometrica dei valori di Hg rilevati nelle diverse matrici per classe di età nei vari comuni (Appendice A), i principali indici statistici in relazione al consumo di "pesce locale" (Appendice B), gli indici statistici in relazione all'indice di massa corporea (BMI) (Appendice C) e le tabelle riassuntive dei principali indici statistici in relazione alla presenza di otturazioni dentarie e al tempo di impianto (Appendice D).

17.13. Risultati relativi ai test di mutagenesi

In Tab. 1718 e 1719 vengono riportati i risultati relativi alla genotossicità del particolato aereo in cellule in fase di crescita logaritmica del ceppo D7 di lievito *Saccharomyces cerevisiae*. L'analisi statistica è stata effettuata con test t di Student * $p \leq 0,05$ rispetto al controllo.

Dai risultati ottenuti dai test di mutagenesi della campagna del 2012 emerge che il particolato non è citotossico per le cellule di lievito, visto che non ha avuto influenza sulla sopravvivenza.

I campioni effettuati ad Augusta e Baia di Augusta hanno indotto significativamente la frequenza di conversione genica.

Solo il campione effettuato presso la Baia di Augusta ha incrementato significativamente la frequenza di mutazione puntiforme.

Tabella 17.18: Risultati dei test di mutagenesi effettuati sui campioni della campagna del 2012.

Tipo di campione	Sopravvivenza(%)	Conversione genica conv./10 ⁵ sopravvissuti	Mutazione puntiforme revert./10 ⁶ sopravvissuti
Controllo	100	2.16±0.03	0.68±0.13
Controllo + DMSO	90±10	2.41±0.24	0.67±0.04
Augusta	75±22	3.14±0.24*	0.64±0.13
Baia Augusta	91±10	4.35±0.06*	2.83±0.61*
Bianco 2	87±23	2.24±0.47	0.96±0.26
Bianco 3	85±13	2.95±0.50	0.61±0.30
H ₂ O ₂ 213 mM	28±3.00*	16.71±1.30*	7.48±1.80*

Tabella 17.19: Risultati dei test di mutagenesi effettuati sui campioni della campagna del 2013.

Tipo di campione	Sopravvivenza crescita % (a)	Sopravvivenza piastra % (b)	Conversione genica conv./10 ⁵ sopravvissuti (c)	Mutazione puntiforme revert./10 ⁶ sopravvissuti (d)
Controllo	//	100.00	1.05±0.26	0.41±0.08
Controllo + DMSO	93.00±4.56	90.16±8,04	1.17±0.24	0.48±0.13
Baia Augusta Camp. 1	100	91.60±11.52	1.18±0.31	0.37±0.10
Baia Augusta Camp. 2	95.17±5.91	97.83±4.40	0.95±0.18	0.40±0.12
Baia Augusta Camp. 3	95.67±4.23	91.50±9.05	1.02±0.33	0.67±0.20***
Baia Augusta Camp. 4	95,67±6,28	88.33±12.14	1.14±0.29	0,49 ±0,11
Baia Augusta Camp. 5	96.17±5.25	90.50±12.37	1.26±0.32	0.70±0.23***
Baia Augusta Camp. 6	98.67±1.63	100.00	1.46±0.80	0.74±0.07***
Baia Augusta Camp. 7	96.33±5.99	95.33±8.82	0.92±0.26	0.46±0.11

Tipo di campione	Sopravvivenza crescita % (a)	Sopravvivenza piastra % (b)	Conversione genica conv./10 ⁵ sopravvissuti (c)	Mutazione puntiforme revert./10 ⁶ sopravvissuti (d)
Baia Augusta Camp. 8	99.80±0.44	93.60±6.19	1.18±0.34	0.53±0.09***
Baia Augusta Camp. 9	96.67±8.16	94.67±11.62	1.10±0.25	0.46±0.15
H ₂ O ₂ 213 mM	45.40±14.09***	37.67±7.09***	9.01±1.41***	4.19±0.63***

Sopravvivenza crescita (a): % di cellule contate al microscopio dopo la crescita, rispetto al controllo.

Sopravvivenza piastra (b): % di cellule contate in piastra dopo la crescita, rispetto al controllo.

Conversione genica (c): frequenza di conversione genica espressa come n. convertanti / 105 cellule sopravvissute.

Mutazione puntiforme (d): frequenza di mutazione puntiforme espressa come n. revertanti / 106 cellule sopravvissute.

Dai risultati ottenuti dai test di mutagenesi della campagna del 2013 (*test t di Student. ***p*≤0,001) rispetto al controllo emerge che il particolato non è citotossico per le cellule di lievito, visto che non ha avuto influenza sulla sopravvivenza.

I campioni n. 3, 5, 6 e 8 prelevati presso la Baia di Augusta hanno indotto significativamente la frequenza di mutazione puntiforme, rispetto al controllo.

Nessun campione ha influenzato la frequenza di conversione genica.

In generale, confrontando i risultati ottenuti con altri lavori presenti in letteratura, emerge una significativa attività genotossica del particolato aereo, soprattutto dell'area circostante la Baia di Augusta, tenuto anche conto della brevità dei tempi di esposizione del filtro (solo 8 ore) e quindi della ridotta quantità di particolato testata.

17.14. Conclusioni

Lo studio effettuato ha evidenziato valori di mercurio in eccesso rispetto ad analoghi studi effettuati a livello nazionale, soprattutto sul sangue, dove sono stati riscontrati valori, espressi come media geometrica (GM) da tre (Comune di Melilli) a otto volte (Comune di Augusta) superiori ai valori di GM dello studio PROBE. Valori in eccesso sono stati riscontrati anche nei capelli di soggetti maschi residenti nel Comune di Augusta.

L'elaborazione statistica delle informazioni raccolte attraverso i questionari, ha permesso di correlare i livelli di concentrazione con alcuni fattori, quali l'alimentazione, gli stili di vita e la storia medica individuale, ecc.

Dall'analisi multivariata emerge una correlazione positiva tra valori elevati di mercurio e consumo di pesce locale, evenienza già nota in letteratura, mentre scarsamente influente si è dimostrata la presenza di amalgame dentarie. Alla luce di quanto emerso dalle indagini svolte, le strategie di intervento da adottare, in termini di sanità pubblica, si collocano su due livelli:

- *Strategie di intervento in ambito di popolazione generale.*
- *Strategie di intervento per i soggetti partecipanti allo studio.*

L'immagine ambientale che emerge da questo studio è infatti quella di un'area fortemente contaminata da mercurio e compromessa dal punto di vista ambientale, di conseguenza risulta indispensabile prevedere interventi tesi a ridurre le patologie connesse, quali malformazioni congenite e nefropatie.

A tal riguardo si sottolinea che la ASP di Siracusa ha già avviato degli interventi nell'ambito del *Piano straordinario di interventi sanitari nelle Aree a rischio ambientale della Sicilia*, su input del DASOE dell'Assessorato Regionale Sanità.

In particolare sono programmate la:

-Linea di intervento 3: Biomonitoraggio, che prevede la presa in carico delle ricadute assistenziali ed etiche, in collaborazione con i MMG, nei confronti dei cittadini facenti parte del campione testato a cui sono stati riscontrati valori anomali.

Quanto sopra allo scopo di offrire ai MMG ed ai loro assistiti partecipanti, un percorso di follow-up che includa interventi tesi a ridurre l'esposizione al mercurio attraverso consigli igienico-dietetici, il controllo di otturazioni dentarie; la ripetizione degli esami di biomonitoraggio, l'eventuale consulenza di tossicologia medica e genetica medica.

-Linea di intervento 7: Miglioramento della qualità dell'offerta diagnostico-assistenziale, che comprende il **punto 7 A. 1 Consulenza genetica**

L'ASP di Siracusa ha infatti in programma di attivare, presso il P.O. di Augusta, un percorso facilitato per l'accesso alla consulenza genetica preconcezionale e prenatale rivolto sia alle coppie che programmano una gravidanza e che risiedono nell'area ad alto rischio ambientale oggetto del progetto, sia alle gravidanze in cui sia stata posta o sospettata la diagnosi di anomalia congenita. E' prevista inoltre la diagnosi e presa in carico di bambini ed adulti con anomalie congenite.

-Nella stessa linea di intervento al **punto 7.C Offerta servizio ambulatoriale di nefrologia medica per i soggetti con insufficienza renale**, come altro intervento di sanità pubblica, è prevista l'apertura, sempre nel PO di Augusta, di un ambulatorio per i soggetti con insufficienza renale.

La rilevanza dei problemi ambientali e sanitari evidenziati impone inoltre l'intervento di altre Autorità e Organi istituzionali per la messa in atto di strategie per la riduzione dell'impatto inquinante e dei rischi per la salute correlati, come l'estensione del divieto di pesca tuttora vigente all'intera Rada di Augusta ed aree costiere limitrofe con connessa sorveglianza del rispetto di detto divieto, interventi di bonifica, nonché un appropriato controllo dell'immissione delle sostanze inquinanti nell'ambiente.

18. Conclusioni

Le attività di ricerca svolte nell'ambito del 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”* hanno offerto un'occasione importante di approfondimento scientifico e metodologico finalizzato alla comprensione di fenomeni di inquinamento ambientale, specificatamente in sistemi marino-costieri e di impatto sulla salute di popolazioni residenti in aree limitrofe.

Le risultanze emerse dallo studio offrono anche importanti indicazioni per una pianificazione di appropriati orientamenti gestionali all'impatto antropico in ambiente marino-costiero e alla mitigazione di effetti di inquinamento sulle popolazioni che vivono in aree limitrofe alle zone inquinate.

Lo studio è stato finalizzato allo studio del ciclo biogeochimico e agli effetti sull'ecosistema e sulla salute umana di un solo contaminante, il mercurio, che, a causa di un incontrollato sversamento all'interno della Rada negli anni passati, rappresenta, per le concentrazioni documentate, un'evidente e specifica peculiarità per l'impatto antropico dell'area di interesse. E' anche da considerare che un approccio così fortemente selettivo allo studio di inquinamento ambientale in un'area caratterizzata dalla presenza di uno dei più grandi petrolchimici d'Europa, con immissione in ambiente di inquinanti di diversa tipologia, risulta ovviamente limitato in termini di comprensione generale dei fenomeni di inquinamento della Rada di Augusta. Si ritiene pertanto prematuro potere addebitare al singolo mercurio l'intero spettro di problematiche epidemiologiche riscontrate nell'area di studio, ma l'approccio seguito offre certamente un rigoroso approccio metodologico e scientifico utile per la pianificazione di indagini sulla molteplicità di contaminanti e sulle loro potenziali negative sinergie che possano avere un impatto rilevante sull'ecosistema e la salute umana nell'area di studio.

Un primo elemento emerso dall'analisi delle diverse componenti del ciclo biogeochimico del mercurio nei vari comparti ambientali analizzati evidenzia la necessità per un'adeguata comprensione dei fenomeni e processi che guidano i meccanismi di trasferimento e accumulo del contaminante dalla sorgente al recettore finale e/o al punto terminale di accumulo. Nel caso specifico, il

meccanismo di interazione del mercurio e delle sue diverse forme chimiche presenti nei sedimenti della Rada di Augusta, è stato dimostrato essere la sorgente primaria di mercurio per l'intero sistema e rappresenta pertanto una fonte di informazione cruciale per un'appropriata pianificazione degli step conoscitivi seguenti. In particolare, lo studio degli isotopi del mercurio nelle diverse matrici ambientali investigate, chiaramente mostra proprio il ruolo dei sedimenti inquinati come sorgente del contaminante per l'intero sistema, fino all'uomo. Inoltre, la mobilità del Hg a partire dalla sorgente rappresenta la base su cui "appoggiare" la previsione dei fenomeni di evasione del contaminante dalla sua sorgente primaria. Nel caso specifico, i risultati dell'estrazione sequenziale del sedimento hanno permesso di evidenziare una scarsa "disponibilità" del mercurio ma hanno anche permesso di chiarire che i sedimenti sono caratterizzati dalle medesime specifiche fisiche in termini di legame del mercurio con le particelle e quindi di stabilire che l'evasione del Hg risulta regolata da medesimi fenomeni di interazione chimico-fisica con le particelle e l'acqua interporo. L'analisi puntuale dei flussi all'interfaccia sedimento-acqua e acqua-atmosfera è risultata elemento chiave per indagare quantitativamente il trasferimento del mercurio dalla fase solida a quella liquida e aeriforme e quindi il trasferimento in parte del ciclo biogeochimico in cui fenomeni di accumulo e trasporto risultano "contigui" all'uomo. E' su questa base che poggiano i bilanci di massa eseguiti e che vedono la Rada di Augusta come input di mercurio in fase disciolta per l'intero bacino Mediterraneo per un valore macroscopico ed inatteso di circa il 20% dell'intero budget a larga scala. Tale risultato pone in sé un problema di specifica complessità e che va a di là delle problematiche di gestione alla scala regionale e/o locale.

La specifica dinamica tridimensionale del bacino Mediterraneo e la caratteristica posizione geografica della Rada di Augusta pongono un problema di ridistribuzione ad ampia scala che richiede interventi significativi ed immediati in grado di limitare l'output di mercurio e l'interazione con dinamiche di contaminazione ad una scala ben al di là di quella locale.

Discorso diverso è da farsi per quanto riguarda i fenomeni di bioaccumulo e biomagnificazione del mercurio, nella sua forma metilata, negli organi target di pesci bentonici, demersali e pelagici; tale effetto immediatamente pone un problema specifico di impatto sulla salute delle popolazioni che risiedono nelle aree limitrofe della Rada; sebbene infatti un numero di ordinanze emanate dalla Capitaneria di Porto di Augusta vietino la pesca in aree specifiche della Rada, è da sottolineare l'importanza di estendere tali restrizioni all'intera baia. Risultati inequivocabili dimostrano l'impatto del trasferimento del mercurio dai pesci all'uomo, soprattutto per residenti che hanno dichiarato di basare la propria dieta su pesci pescati in ambito locale. E' certamente questo uno degli aspetti più significativi emersi dallo studio effettuato e che chiaramente evidenziano, in termini di mitigazione degli effetti di contaminazione da mercurio, la necessità

di eliminare in maniera definitiva l'assunzione di pesce pescato legalmente ed illegalmente all'interno del bacino e nelle aree costiere limitrofe alla zona esterna della Rada di Augusta.

Lo studio effettuato rappresenta un momento di sintesi importante ed uno strumento di approfondimento metodologico scientifico che viene offerto a coloro che in maniera appropriata sono interessati e/o sono preposti a comprendere i meccanismi e processi chimico-fisici legati al trasferimento di contaminati dal comparto abiotico a quello biotico e infine all'uomo.

Agli organi preposti la responsabilità di far propri i risultati dello studio e agire per una tutela efficace della salute umana.

Ringraziamenti

Questo studio è stato stimolato e fortemente voluto dal Dr. Massimo Russo, ex assessore alla Salute della Regione Siciliana che ha creduto nella possibilità che una comprensione profonda dei processi e meccanismi che regolano il comportamento e il potenziale trasferimento degli inquinanti dall'ambiente all'uomo rappresenta uno strumento indispensabile per un'adeguata programmazione di interventi finalizzati al miglioramento delle condizioni della salute umana. Desideriamo ringraziare i colleghi dell'ASP di Siracusa, la Dr.ssa Maria Lia Contrino, la Dr.ssa Maria Michela Uccello, il Dr. Giuseppe Baffo, il Dr. Vincenzo Ingallinella, la Dr.ssa Rita Orlando che hanno creduto in questa avventura scientifica e che hanno collaborato continuativamente e fattivamente alla sua realizzazione.

Si ringrazia il Prof. Salvatore Sciacca, Direttore del Dipartimento di Igiene dell'Università di Catania, per il supporto scientifico alla definizione del questionario ed al biomonitoraggio umano, nonché per la delicata fase di somministrazione dei questionari attraverso l'attività di quattro medici specializzandi che si ringraziano.

Si ringraziano altresì il Dr. Roberto Bollini, il Dr. Vincenzo Longo e la Dr.ssa Clara Maria della Croce dell'Istituto di Biologia e Biotecnologia Agraria IBBA-CNR di Pisa per l'esecuzione delle analisi di mutagenesi.

Ringraziamo i tecnici dell'Istituto per l'Ambiente Marino Costiero, Vincenzo Di Stefano, Carlo Patti, Carmelo Buscaino, il Dr. Gaspare Buffa e il sig. Igor Bisulli che hanno supportato con un'azione incisiva la realizzazione di strumentazione ad hoc ed il prelievo spesso complesso di campioni all'interno della Rada di Augusta. Ringraziamo il Dr. Fabio D'Agostino che ha supportato l'azione analitica sul comparto umano permettendo lo start up della fase analitica presso il Laboratorio di Sanità Pubblica della ASP di Siracusa. Ringraziamo il Comandante della Capitaneria di Porto di Augusta, il Capo servizio operativo della Capitaneria di Augusta (Salvatore Di Grande) e tutti coloro che in Capitaneria hanno facilitato e spesso reso possibile l'azione sul campo per il necessario prelievo di campioni in un'area difficile e che ci hanno protetto durante questa fase complessa del lavoro. Ringraziamo il sig. Prisutto che a bordo della sua Caterina AU1877 ci ha permesso il campionamento della fauna ittica all'interno della baia e il personale

della N/O “Dalla Porta” che ha consentito il campionamento biologico nella zona esterna alla Rada di Augusta. Vogliamo ringraziare il Prof. Franco Parello del Dipartimento di Scienze della Terra e del Mare dell’Università di Palermo che ha creduto fin dall’inizio nel progetto e lo ha supportato durante tutte le sue fasi realizzative. Ringraziamo il Direttore dell’IAMC-CNR, Dott. Salvatore Mazzola, che ha creduto e supportato personalmente e costantemente l’azione legata alla realizzazione di questo progetto di ricerca.

Un ringraziamento va anche al Comando dei Carabinieri di Priolo, particolarmente al Maresciallo Santo Parisi, per il supporto alle attività del campionamento atmosferico.

Infine, vogliamo ringraziare chi, in maniera invisibile, ci ha protetto in questa avventura difficile e ricca d’incognite e che ci ha assicurato serenità e concentrazione necessarie per un lavoro che consideriamo “importante”.

Riferimenti bibliografici

Accordi, B., "Rapporti fra il Milazziano della costa iblea (Sicilia sud-orientale) e la comparsa di *Elephas mnaidriensis*". *Geologica Romana*, (1963), 2, pp. 295-304.

Adorno, S., Aloscari, P., Salerno, F., "L'industria, la memoria, la storia: il polo petrolchimico nell'area costiera tra Melilli, Augusta e Siracusa (1949-2000)", *Siracusa, Morrone*, (2008).

Adorno, S., Boccazzi, Varotto, C., "La grande trasformazione – Immagini del polo petrolchimico siracusano e Marina di Melilli". *Siracusa, Morrone*, (2007- c).

Adorno, S., "Il polo industriale di Augusta-Siracusa. Risorse e crisi ambientale (1949-2000)", in Corona G., Neri Serneri S., Storia e ambiente. *Città risorse e territori nell'Italia contemporanea*, Roma, Carocci, (2007 – b).

Adorno, S., "L'inquinamento dell'aria e dell'acqua nel polo petrolchimico di Augusta – Siracusa nella seconda metà degli anni settanta", in I Frutti di Demetra – *Bollettino di storia e ambiente - Rivista quadrimestrale n° 15*, (2007-a), pp. 43-57.

Alimonti A., Bocca B., Mattei D., Pino A. Programma per il biomonitoraggio dell'esposizione della popolazione italiana (PROBE): dose interna dei metalli. Rapporti ISTISAN 11/9 IT

Allard, B., Arsenie, I., Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic systems—an important process for the mercury cycle. *Water, Air and Soil Pollution* (1991), 56, 457-464.

American Public Health Association (A.P.H.A.). Standard methods for the examination of water and waste water, 18th edition. Washington, DC: *American Public Health Association* (1992).

Amore, C., D'Alessandro, L., Giuffrida, E., Lo Giudice, A. & Zanini, A., Dinamica litorale tra Capo Peloro e Capo Passero (Sicilia orientale). *Boll. Acc. Gioenia Sci. Nat.*, (1992), 25, 69-114.

Amyot, M., Mierle, G., Learn, D., Mc Queen, D., Effect of solar radiation on the formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes, *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1997), 61, Issue 5, pp. 975-987.

Amyot, M., Gill, G.A., Morel, F.M.M., "Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal sea water". *Environmental Science and Technology* (1997), 31, pp.3606-3611.

Amyot, M., Morel, F. M. M., Ariya, P. A., "Dark oxidation of dissolved and liquid elemental mercury in aquatic environments", in *Environ. Sci. Technol.*, (2005), 39, pp. 110.

Andersson, M. E., Gardfeldt, K., Wangberg, I., Sprovieri, F., Pirrone, N., Lindqvist, O., "Seasonal and daily variation of mercury evasion at coastal and off shore sites from the Mediterranean Sea". *Marine Chemistry* (2007) 104, pp. 214-226.

Ariya, P.A., Skov, H., Grage, M.M.L., Goodsite, M.E., "Gaseous elemental mercury in the ambient atmosphere: review of the application of theoretical calculations and experimental studies for determination of reaction coefficients and mechanisms with halogens and other reactants". *Advances in Quantum Chemistry* (2008), 55, 43-55.

Armstrong, F.A.J. "Effects of mercury compounds on fish. Pages 657-670 in J.O. Nriagu (ed.). The biogeochemistry of mercury in the environment". *Elsevier/North-Holland Biomedical Press, New York* (1979).

Assessorato Sanità Regione Sicilia Dipartimento Osservatorio Epidemiologico: "Stato di salute della popolazione residente nelle aree ad elevato rischio ambientale e nei siti di interesse nazionale della Sicilia" (2005).

Atlante Patologia ASL 8 Siracusa. anno 1995-2002.

Atwell, L., Hobson, K.A., Welch, H.E., "Biomagnification and bioaccumulation of mercury in an arctic marine food web: insights from stable nitrogen isotope analysis". *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* (1998) 55, pp. 1114-1121.

Aurenhammer, F., "Voronoi diagrams—a survey of a fundamental geometric data structure". *ACM Computing Surveys* (1991). 23 (3), 345-405.

Ausili, A., Gabellini, M., Cammarata, G., Fattorini, D., Benedetti, M., Pisanelli, B., Gorbi, S., Regoli, F., “Ecotoxicological and human health risk in a petrochemical district of southern Italy”. *Mar. Environ. Res.* (2008), 66, 215–217.

Bacha, M., Moali, A., Benmansour, N.E., Brylinski, J.M., Mahe, K., Amara, R., “Relationships between age, growth, diet and environmental parameters for anchovy (*Engraulis encrasicolus* L.) in the Bay of Benisaf (SW Mediterranean, west Algerian coast)”. *Cybium* (2012) 34 (1), 47–57.

Baines, S.B., Fisher, N.S., Stewart, R., “Assimilation and retention of selenium and other trace elements from crustacean food by juvenile striped bass (*Morone saxatilis*)”. *Limnol. Oceanogr.* (2002), 47, 646–655.

Baldi, F., “Microbial transformation of mercury species and their importance in the biogeochemical cycle of mercury”. In: *Sigel A, Sigel H, eds. Metal Ions in Biological Systems. New York: Marcel Dekker, (1997), pp. 213–257.*

Baldi, F., Bargagli, R., Focardi, S., Fossi, C., “Mercury and chlorinated hydrocarbons in sediments from the bay of Naples and adjacent marine areas”. *Marine Pollution Bulletin*, (1983) 14, 108–111

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*, (1994), 23 (2), pp. 177-182.

Barahona, E., Huertas, F., Pozzuoli, A., Linares, J., “Mineralogia e genesi dei sedimenti della provincia di Granada (Spagna)”. *Mineralogica et Petrographica Acta*, (1982), 26, pp. 61–90.

Bargagli, R., Monaci, F., Agnorelli, C. “Oak leaves as accumulators of airborne elements in an area with geochemical and geothermal anomalies”. *Environmental Pollution* (2003), 124, 2, pp. 321-329.

Barkay, T. and Wagner-Döbler, I, “Microbial Transformations of Mercury: Potentials, Challenges, and Achievements in Controlling Mercury Toxicity in the Environment”, in *Advances in applied microbiology*, (2005), 57, pp. 1-52.

Barkay, T., Miller, S.M., Summer, A.O., “Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems”. *FEMS Microbiol Rev*, (2003), 27, pp. 355–384.

Basilone, G., Bonanno, A., Patti, B., Gancitano, S., Caruana, L., Bonsignore, M.,

Aronica, S., ranchida, G., “Juvenile Anchovy, *Engraulis encrasicolus*, Habitat Conditions and Daily Growth in the Central Mediterranean Sea”. *Marine research Fishery and Sea Resources, Volume speciale Mare – CNR Dipartimento Terra e Ambiente* (2011), 2057.

Basu, S., Mukhopadhyay, S.K., Gangopadhyay A., and Dastidar, S.G., “Characteristic change of effluent from a chlor-alkali industry of India due to process modification”. *International Research Journal of Environment Sciences*, (2013), 2, pp.44-47.

Bellante, A., Sprovieri, M., Buscaino, G., Buffa, G., Di Stefano, V., Salvagio Manta, D., Barra, M., Filiciotto, F., Bonanno, A., Giacoma, C., and Mazzola, S. “Stranded cetaceans as indicators of mercury pollution in the Mediterranean Sea”. (2011).

Benoit, J. M., Gilmour, C. C., Mason, R. P., and Heyes, A. “Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters”. *Environ. Sci. Technol.* (1999a), 33, pp. 951–957.

Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P., “Aspects of bioavailability of mercury for methylation in pure cultures of *Desulfobulbus propionicus* (1pr3)”. *Applied and Environmental Microbiology* (2001), 67, 51-58.

Bergquist, B.A.; Blum, J.D. “Mass dependent and independent fractionation of mercury isotopes”, *Elements* (2009), 5, pp. 353–357.

Bergquist, B.A.; Blum, J.D. “Mass-dependent and –independent fractionation of Hg isotopes by photo-reduction in aquatic systems”, *Science* (2007), 318, pp. 417–420.

Berman, M., Chase, Jr., T., and Bartha, R., “Carbon flow in mercury biomethylation by *Desulfovibrio desulfuricans*”, in *Appl. Environ. Microbiol.* (1990) 56, pp. 298-300.

Berner, R. A., “Sedimentary pyrite formation”. *American Journal of Science* (1970), 268, pp1–23.

Bianca, M., Monaco, C., Tortorici, L.& Cernobori, L., “Quaternary normal faulting in southeastern Sicily (Italy):a sismic source for the 1693 large earthquake”. *Geophys. J. Int.*, (1999), 139, pp. 370-394.

Bianca, S., Madeddu, A., Contrino, M.L., Ettore, G., Sciacca, S. “Cluster of birthdefects in industrial area of Sicily”. *VI European Symposium on the prevention congenital anomalies*. June 1-2 (2001), Catania, Italy.

Bianchi, F., Bianca, S., Dardanoni, G., Linzalone, N., Pierini, A. “Malformazioni congenite nei nati residenti nel Comune di Gela (Sicilia, Italia)”. *Epidemiol Prev* (2006). 30, pp. 19-26.

Bianchi, F., Bianca, S., Linzalone, N., Madeddu, A. “Surveillance of congenital malformations in Italy: an investigation in the province of Siracusa”. *Epidemiol Prev* (2004), 28, pp. 87-93.

Bianchi, F., Bianca, S., Dardanoni, G., Linzalone, N., Pierini, A.,. “Malformazioni congenite nei nati residenti nel Comune di Gela (Sicilia, Italia)”. *Epidemiol. Prev.* (2006), 30 (1), 19–26.

Bilandic´, N., Dokic´, M., Sedak, M., “Metal content determination in four fish species from the Adriatic Sea”. *Food Chem.* (2011), 124, pp. 1005–1010.

Birge, W.J., J.A. Black, A.G. Westerman, and J.E. Hudson. “The effect of mercury on reproduction of fish and amphibians. Pages 629-655 in J.O. Nriagu (ed.). *The biogeochemistry of mercury in the environment*”. *Elsevier/North-Holland Biomedical Press* (1979). New York.

Biswas, A., Blum, J. D., Bergquist, B. A.; Keeler, G. J.; Xie, Z. Q. “Natural Mercury Isotope Variation in Coal Deposits and Organic Soils”. *Environmental Science & Technology* (2008), 42, pp. 8303-8309.

Bloom, N.S., Gill, G.A., Cappellino, S., Dobbs, C., McShea, L., Driscoll, C., Mason, R., Rudd, J., “Speciation and cycling of mercury in Lavaca Bay, Texas, sediments”. *Environmental Science and Technology* 1999. 33 (1), pp. 7–13.

Bloom, N.S., Preus, E., Katon, J., Hiltner M., “Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils”. *Analytica Chimica Acta* (2003), 479,233–248.

Blum, J. D., Sherman, L. S., J. M.W. “Mercury Isotopes in Earth and Environmental Sciences”. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* (2014), 42, pp. 249-269.

Blum, J.D., Bergquist, B.A. “Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury”. *Anal. Bioanal. Chem.* (2007), 233, pp.353–359.

Bobak, M., Leon, D.A. “Pregnancy outcomes and outdoor air pollution: an ecological study in districts of the Czech Republic”. *Occup. Environ. Med.*, (1999b), 56, pp. 539–543.

Boening, D.W. "Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review". *Chemosphere*, (2000), 40, pp. 1335–1351

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", in *Food and Chemical Toxicology* (2013), 56, pp.184–194

Bothner, M.H., Jahnke, R.A., Peterson, M.L., Carpenter, R., "Rate of loss from contaminated estuarine sediments". *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1980), 44, pp. 273– 285.

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)". *J. Environ. Monit.*, (2011), 13, 1351

Boudou, A., and F. Ribeyre. "Contamination of aquatic biocenoses by mercury compounds: an experimental toxicological approach". in J.O. Nriagu (ed.). John Wiley, New York. *Aquatic toxicology*. (1983), pp. 73-116

Brankart, J. M., *The MODB local quality control*, Technical Report. 1994. 5 pp.

Brook, R.D, Franklin, B., Cascio, W., Hong, Y, Howard, G., Lipsett, M., Luepker, R., Mittleman, M., Samet, J., Smith, S.C. Jr, Tager, I. "Expert Panel on Population and Prevention Science of the American Heart Association. Air pollution and cardiovascular disease: a statement for healthcare professionals from the Expert Panel on Population and Prevention Science of the American Heart Association". *Circulation* (2004), 109(21), pp. 2655-71.

Brosset, C., "Total airborne mercury and its possible origin". *Water, Air, and Soil Pollution* (1992),17, 37-50.

Brown, E.J., Braddock, J.F., "Sheen Screen, a miniaturized Most-Probable-Number method for enumeration of oil-degrading microorganisms". *Appl. Environ. Microbiol.* (1990), 56, pp. 3895-3896.

Budnick, L.D., Sokal, d.C., Falk, H., Logue, J.N., Fox, J.M. "Cancer and birth defects near the Drake Superfund site, Pennsylvania". *Arch Environ Health* (1984), 39(6), pp. 409-13.

Bullock, O.R., Jaegle, L., “Importance of a global scale approach to using regional models in the assessment of source-receptor relationships for mercury”. In: Pirrone, N., Mason, R. (Eds.), *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Emissions, Measurements and Models*. Springer, New York, (2009), pp. 503–517.

Burger, J., Gaines, K.F., Gochfeld, M., “Ethnic differences in risk from mercury among Savannah River fishermen”. *Risk Anal.* (2001), 21, pp. 533–544.

Burger, J., Gochfeld, M., “Mercury and selenium levels in 19 species of saltwater fish from New Jersey as a function of species, size, and season”. *Sci. Total Environ.* (2011), 409, pp. 1418–1429.

Burger, J., Gochfeld, M., “Selenium and mercury molar ratios in saltwater fish from New Jersey: individual and species variability complicate use in human health fish consumption advisories”. *Environ. Res.* (2012), 114, pp. 12–23.

Burger, J., Gochfeld, M., Jeitner, C., Burke, S., Stamm, T., Snigaroff, R., “Mercury levels and potential risk from subsistence foods from the Aleutians”. *Sci. Total Environ.* (2007), 384, 93–105.

Burton, M. A. S., “Biological monitoring of environmental contaminants (plants). In *Biological monitoring of environmental contaminants (plants)*” ISBN 0-905918-29-0 (1986) pp. viii + 247.

Calatayud, M., Devesa, V., Virseda, J.R., Barbera, R., Montoro, R., Velez, D., “Mercury and selenium in fish and shellfish: occurrence, bioaccessibility and uptake by Caco-2 cells”. *Food Chem. Toxicol.* (2012), 50, pp. 2696–2702.

Canario, J., Vale, C., Caetano, M., Madureira, M.J., “Mercury in contaminated sediments and pore waters enriched in sulphate (Tagus Estuary, Portugal)”. *Environmental Pollution* (2003), 126, pp. 425–433.

Canfield, D. E., “Reactive iron in marine sediments”, in *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53, pp. 619–632.

Carignan, J., Estrade, N., Sonke, J.E. et al. “Odd isotope deficits in atmospheric Hg measured in lichens”. *Environ Sci Technol.* (2009), 43, pp. 5660–5664.

Cappello, S., Caruso, G., Zampino, D., Monticelli, L.S., Maimone, G., Denaro, R., Tripodo, B., Troussellier, M., Yakimov, M.M. and Giuliano L. “Microbial community

dynamics during assays of harbour oil spill bioremediation: a microscale simulation study". *J. Appl. Microb.*, (2006),102, pp. 184-194.

Carbone, S., Di Geronimo, I., Grasso, M., Iozzia, S. & Lentini, F. "I terrazzi marini quaternari dell'area iblea (Sicilia Sud-Orientale). CNR, P. F". *Geodinamica*, (1982), 506, pp. 1-35, 1 carta f.t..

Carbonell, G., Bravo, J.C., Fernandez, C., Tarazona, J.V. "A new method for total mercury and methyl mercury analysis in muscle of seawater fish". *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* (2009), 83,pp. 210–213.

Carlino Firetto, M., Di Stefano A., Budillon, F, "Seismic facies and seabed morphology in a tectonically controlled continental shelf: The Augusta Bay (offshore eastern Sicily, Ionian Sea)", *Marine Geology*, (2013), 335, pp. 35-51

Carpì, A. and Lindberg, S. E. "The sunlight mediated emission of elemental mercury from soil amended with municipal sewage sludge". *Envir. Sci. & Technol.* (1997), 31, pp. 2085-2091

Carpì, A., Lindberg, S. E., "Application of a Teflon (TM) dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: Tests and results over background soil". *Atmospheric Environment* (1998), 32(5), pp. 873– 882.

CAS (2011). "Specialized Substance Collections Count: CHEMLIST. Chemical Abstracts Service, American Chemical Society". Available at: <http://www.cas.org/content/regulated-chemicals> [accessed 24 October 2011].

Catalano, S., De Guidi, D., Romagnoli, G., Torrisi, S., Tortorici, G. & Tortorici, L., "Evidence of a late Quaternary tectonic inversion along the Scicli Line: implication for the sismotectonics of SE Sicily". Riassunti estesi, 25° Convegno GNGTS, Roma 28-29 Novembre (2008), pp. 286-289.

Celo, V., Lean, D.R.S., Scott, S.L., "Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment". *Science of the Total Environment* (2006), 368, pp. 126-137.

Cerrati, G., Bernhard, M., Weber, J. H., "Model reactions for abiotic mercury(II) methylation: kinetics of mercury(II) by mono-, di-, and tri-methylation in seawater". *Applied Organometallic Chemistry* (1992), 6, pp. 587-595.

Chang, P.S.S., D.F. Malley, N.E. Strange, and J.F. Klaverkamp. "The effects of low pH, selenium and calcium on the bioaccumulation of ²⁰³Hg by seven tissues of

the crayfish, *Orconectes virilis*". *Canad. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci.* (1981), 1151, pp. 45-67.

Choi, S. C., and Bartha, R. "Cobalamin-mediated mercury methylation by *Desulfovibrio desulfuncans* LS." *Appl. Environ. Microbiol.* (1993), 59, pp. 290-295.

Ci, Z. J., Zhang, X. S., Wang, Z. W., Niu, Z. C., Diao, X. Y., Wang, S. W., "Distribution and air-sea exchange of mercury (Hg) in the Yellow Sea". *Atmospheric Chemistry and Physics* (2011), 11, pp. 2881-2892.

Clarckson, T. W., "The three modern faces of mercury", in *Environmental Health Perspectives*, (2002), 110, pp. 11-23.

Clarkson, T. W. "The toxicology of mercury". *Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.* (1997) 34(4), pp. 369-403.

Clarkson, T.W., Hamada, R. and Amin-Zaki, L., "Mercury", in *J.O. Nriagu* (ed.). *Changing metal cycles and human health*. Berlin: Springer-Verlag. 1984. pp. 285-309

Coles, C. A., Rao, S. R., Yong, R. N. "Lead and Cadmium Interactions with Mackinawite: Retention Mechanisms and the Role of pH". *Environ. Sci. Technol.* (2000), 34, pp. 996-1000.

Compeau, G. C., and Bartha, R. "Sulfate-reducing bacteria: Principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment". *Appl. Environ. Microbiol.* (1985). 50, pp. 498-502.

Compeau, G.C., Bartha, R. "Effect of salinity on mercury-methylating activity of sulphate-reducing bacteria in estuarine sediments". *Applied Environmental Microbiology* (1987), 53, pp. 261-265.

Copat, C., Bella, F., Castaing, M., Fallico, R., Sciacca, S., Ferrante, M. "Heavy metals concentrations in fish from Sicily (Mediterranean Sea) and evaluation of possible health risks to consumers". *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* (2012), 88, pp. 78-83.

Cori, L., Siciliano, T. "Comunicazione e rapporto con il territorio", in *Sezione di Epidemiologia, Istituto di Fisiologia Clinica CNR, Roma*, (2009).

Cossa, D. and Coquery, M. "The Mediterranean Mercury Anomaly, a Geochemical or a Biological Issue." *Hdb Env Chem* (2005), 5, Part K, pp. 177-208.

Cossa, D., Martin, J.-M., Takayanagi, K., and Sanjuan, J. "The distribution and cycling of mercury species in the western Mediterranean". *Deep-Sea Res.* (1997), II 44(3- 4), pp. 721-740.

Costa, M., Liss, P., "Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for Hg₀ air-sea fluxes". *Marine Chemistry* (1999), 68, pp. 87-95.

Costa, M., Liss, P., "Photoreduction and evaluation of mercury from seawater". *Science of the Total Environment* (2000), 261, pp. 125-135.

Covelli, S., Faganeli, J., Horvat, M. and Brambati, A. "Porewater Distribution and Benthic Flux Measurements of Mercury and Methylmercury in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea)". *Estuarine, Coastal and Shelf Science* (1999), 48, pp. 415-428.

Covelli, S., Faganeli, J., Horvat, M., Brambati, A., "Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea)". *Appl. Geochem.* (2001), 16, pp. 541-558.

Covelli, S., Faganeli, J., De Vittor, C., Predonzani, S., Acquavita, A. and Horvat, M., "Benthic fluxes of mercury species in a lagoon environment (Grado Lagoon, Northern Adriatic Sea, Italy)". *Appl. Geochem.*, (2008), 23, pp. 529-546.

Dang, F., Wang, W.X. "Antagonistic interaction of mercury and selenium in a marine fish is dependent on their chemical species". *Environ. Sci. Technol.* (2011), 45, pp. 3116-3122.

Dang, F., Wang, W.X. "Why mercury concentration increases with fish size? Biokinetic explanation". *Environ. Pollut.* (2012), 163, pp. 192-198.

Das, S.K., Sharma, A., Talukder, G. "Effects of mercury on cellular systems in mammals - a review". *Nucleus* (Calcutta) (1982), 25, pp. 193-230.

Dastoor, A.P., Davignon, D. "Global mercury modelling at Environment Canada". In: Pirrone, N., Mason, R. (Eds.), *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Emissions, Measurements and Models*. Springer, New York, (2009), pp. 519-532.

Dati Registro tumori 1999-2002, relativo alla provincia di Siracusa.

Dati Registro tumori 2002-2005, relativo alla provincia di Siracusa.

Davis, A., Bloom, N.S., Hee, S.Q. "The environmental geochemistry and bioaccessability of inorganic mercury in soils and sediments", in *Risk Anal.*, (1997), 17, pp. 557-569.

De Felip, E., Porpora, M.G., di Domenico, A., Ingelido, A.M., Cardelli, M., Cosmi, E.V., et al. "Dioxin-like compounds and endometriosis: a study on Italian and Belgian women of reproductive age", in *Toxicol Lett* (2004), 150, pp. 203-209.

De Flora, S., Bennicelli, C., Bagnasco, M. "Genotoxicity of mercury compounds: a review". *Mutat. Res.* (1994), 317, pp. 57-79.

De Temmerman, L., Claeys, N., Roekens, E., Guns, M. "Biomonitoring of airborne mercury with perennial ryegrass cultures". *Environmental Pollution*, (2007), 116(2), pp. 458-462.

De Temmerman, L., Waegeneers, N., Claeys, N., Roekens, E. "Comparison of concentrations of mercury in ambient air to its accumulation by leafy vegetables: An important step in terrestrial food chain analysis". *Environmental Pollution*, (2009), 117(4), pp. 1337-1341.

Di Leonardo, R., Tranchida, G., Bellanca, A., Neri, R., Angelone, M., Mazzola S. "Mercury levels in sediments of central Mediterranean Sea: a 150+ year record from box-cores recovered in the Strait of Sicily". *Chemosphere*, (2006), 65, pp. 2366-76.

Di Leonardo, R., Bellanca, A., Angelone, M., Leonardi, M., Neri, R. "Impact of human activities on the central Mediterranean offshore: evidence from Hg distribution in box-core sediments from the Ionian Sea". *Appl. Geochem.* (2008), 23, pp. 3756-3766.

Domingo, J.L., Perello, G., Bordonaba, J.G. "Dietary intake of metals by the population of tarragona County (Catalonia, Spain): results from a duplicate". *Biol. Trace Elem. Res.* (2012), 146, 420-425.

Bagnato, E., Sproveri, M., Barra, M., Bitetto, M., Bonsignore, M., Calabrese, S., Di Stefano, V., Oliveri, E., Parello, F. and Mazzola, S. "The sea-air exchange of mercury (Hg) in the marine boundary layer of the Augusta basin (southern Italy): concentrations and evasion flux". *Chemosphere* (2013), 93, pp. 2024-2032.

Eakins, B.W., Sharman, G.F. "Volumes of the World's Oceans from ETOPO1, NOAA National Geophysical Data Center, Boulder", CO, 2010.

EC (2008). DIRECTIVE 2008/56/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 17 June 2008 establishing a framework for community action in the field of marine environmental policy (Marine Strategy Framework Directive).

Eckley, C. S., Gustin, M., Lin, C. J., Li, X., Miller, M. B. "The influence of dynamic chamber design and operating parameters on calculated surface-to-air mercury fluxes". *Atmospheric Environment* (2010), 44, pp. 194–203.

Eisler, R. "Mercury hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review". *Contaminant Hazard Reviews* April (1987) Report No. 10.

Eisler, R. "Selenium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review". *U.S. Fish Wildl. Serv. Biol. Rep.* (1985), 85(15), pp.57.

Elhassani, S.B., "The many faces of methylmercury poisoning", in *J. Toxicol.*, (1983), 19, pp. 875-906.

Elhassani, S.B. "The many faces of methylmercury poisoning". *J. Toxicol.* (1983), 19, pp. 875-906.

Mastrantonio, M., Altavista, P., Binazzi A., Uccelli R. "Indagine sullo stato di salute delle popolazioni residenti nell'area di Augusta-Priolo". ENEA. (2001).

ENVIRON International Team, "Appendix A Sediment Investigation Activities Performed by ENVIRON Summer and Fall (2008) Augusta Bay, Sicily, Italy".

EPA (Environmental Protection Agency), Method 1631, Revision E: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry (2002).

EPA (Environmental Protection Agency), Method 1631 *Total Mercury in Tissue, Sludge, Sediment, and Soil by Acid Digestion and BrCl Oxidation*. 2001.

EPA (Environmental Protection Agency). Method 7473. "Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry" (2007).

EPA (US Environmental Protection Agency). "Air quality criteria for particulate matter. Washington, DC" (<http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/>) (2004).

EPA. Ambient water quality criteria for mercury. U.S. Environ. Protection Agency Rep. 440/5-80-058. Avail. from Natl. Tech. Infor. Serv., 5285 Port Royal Road, Springfield, Virginia 22161 (1980).

Epov, V.N., Rodriguez-Gonzalez, P., Sonke, J.E. et al. "Simultaneous determination of species-specific isotopic composition of Hg by gas chromatography coupled to multicollector ICPMS". *Anal. Chem.* (2008), 80, pp. 3530–3538.

Erickson, J. A., M. S. Gustin, D. E. Schorran, D.W. Johnson, S. E. Lindberg, and J. S. Coleman,. "Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage" *Atmos. Environ.*, (2003), 37, 1613– 1622.

Directive EU 2000/60.EC of the European Parliament and of the Council for the Community action in the field of water policy (Water Framework Directive). <http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework> (2000).

European Marine Board. Linking Oceans and Human Health: A Strategic Research Priority for Europe. Position paper 19 of the European Marine Board, Ostend, Belgium (2013).

Faganeli, J., Horvat, M., Covelli, S., Fajon, V., Logar, M., Lipej, L., Cermelj, B. "Mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea)". *Sci. Total Environ.* (2003), 304, pp. 315–326.

Fano, V., Michelozzi, P., Ancona, C., Capon, A., Forastiere, F., Perucci, C.A. "Occupational and environmental exposures and lung cancer in an industrialised area in Italy". *Occup Environ Med* (2004), 61(9), pp. 757-63.

Fano, V., Cernigliano, A., Scondotto, S. "Stato di salute nella popolazione delle aree a rischio di crisi ambientale e nei siti di interesse nazionale della Sicilia: analisi della mortalita (aa 1995–2000) e dei ricoveri ospedalieri (aa 2001– 2003)", in *O.E. Notiziario della Regione Sicilia Assessorato Sanita (numero monografico)*, (2005).

Fano, V., Cernigliano, A., Scondotto, S., Pollina Addario, S., Caruso, S., Mira, A., Forastiere, F., Perucci, C.A., "Analisi della mortalita (1995–2000) e dei ricoveri ospedalieri (2001–2003) nell'area industriale di Gela", in *Epidemiol. Prev.* (2006), 30 (1), pp. 27–32.

Fantozzi, L., Manca, G., Ammoscato, I., Pirrone, N., Sprovieri, F. "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* (2013), 448, pp. 151–162.

Fantozzi, L., Ferrara, R., Frontini, F., and Dini, F. "Factors influencing the daily behaviour of dissolved gaseous mercury concentration in the Mediterranean Sea". *Marine Chemistry* (2007) 107, pp. 4–12.

Farrah, H., Pickering, W.F. "The sorption of mercury species by clay minerals". *Water Air Soil Pollut.* (1978), 9, pp. 23-31.

Ferrara, R., Maserti B.E, Edner, H., Ragnarson P., Svanberg S., Wallinder E. "Mercury emissions into the atmosphere from a chlor-alkali complex measured with the lidar technique". *Atmospheric Environment*, (1992), A26 (1992), pp. 1253–1258

Fielder, H.M., Palmer, S.R., Poon-King, C., Moss, N., Coleman, G. "Addressing environmental health concerns near Trecatti landfill site, United Kingdom". *Arch Environ Health* (2001), 56(6), 529-35.

Fitzgerald, W. F. "Cycling of Mercury Between the Atmosphere and Oceans", in P. Buat-Mrnard (ed.), *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, (1986), pp. 363-408

Fitzgerald, W. F. "Atmospheric and oceanic cycling of mercury". In *Chemical Oceanography* (Riley, J. P. & Chester, R., eds). Academic Press, London, (1989), 10, pp. 151–186.

Fitzgerald, W. F., Clarkson, T.W. "Mercury and Monomethylmercury: Present and Future Concerns". *Environmental Health Perspective*, (1991), 96, pp. 159-166.

Fitzgerald, W. F., "Is mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmospheric mercury network (AMNET)", in *Water Air and Soil Pollution* (1995), 28, pp. 245–254.

Fitzgerald, W., Engstrom, D.M., Mason, R.P., Nater, E.A. "The Case for Atmospheric Mercury Contamination in Remote Areas". *Environmental Science and Technology*, (1998), 32, 1, pp. 1-7.

Fitzgerald, W.F., Vandal, G.M., Mason, R.P., Dulac, F. "Air-water cycling of mercury in lakes". In: C.J. Watras and J.W. Huckabee (Eds.), *Mercury as Global Pollutant: Towards Integration and Synthesis*, Lewis Publishers, (1994), pp. 203–220.

Fitzgerald, W. F., Lamborg, C. H., and Hammerschmidt, C. R. "Marine Biogeochemical Cycling of Mercury". *Chem. Rev.* (2007), 107, pp. 641-662.

Fleming, E. J., Mack, E. E., Green, P. G., Nelson, D. C. "Mercury methylation from unexpected sources: Molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium". *Applied and Environmental Microbiology* (2006), 72, pp. 457-464.

Flesch-Janys, D., Berger, J., Gurn, P., Manz, A., Nagel, S., Waltsgott, H., Dwyer, J.H. "Exposure to polychlorinated dioxins and furans (PCDD/F) and mortality in a cohort of workers from a herbicide-producing plant in Hamburg, Federal Republic of Germany". *Am J Epidemiol* (1995), 142(11), pp. 1165-75.

Folk, R.L. and Ward, W.C. "Brazos River Bar: a study in the significance of grain size parameters". *Journal of Sedimentary Research*, (1957), 27, pp. 3-26.

Franco, G., *Dati relativi alla "sorveglianza epidemiologica delle malformazioni congenite nell'Ospedale di Augusta dal 1980 al 2000"*. 2001

Friedli, H.R., Arellano Jr., A.F., Cinnirella, S., Pirrone, N. "Initial estimates of mercury emissions to the atmosphere from global biomass burning". *Environmental Science Technology*, (2009), 43 (10), pp. 3507-3513.

Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, Dauphin Paul, Hammond Doug, Hartman Blayne. "Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis". *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1979), 43, pp. 1075-1090

Fu, X., Feng, X., Zhang, G., Xu, W., Li, X., Yao, H., Liang, P., Li, J., Sommar, J., Yin, R., and Liu, N. "Mercury in the marine boundary layer and seawater of the South China Sea: Concentrations, sea/air flux, and implication for land outflow". *Journal of Geophysical Research* (2010), 115, D06303.

Futter, M.N. "Pelagic food-web structure influences probability of mercury contamination in lake trout (*Salvelinus namaycush*)". *Sci. Total Environ.* (1994), 145, pp. 7- 12.

Gagnon, C., Mucci, A., Pelletier, E., "Vertical distribution of dissolved sulphur species in coastal marine sediments", *Marine Chemistry*, (1996), 52, pp. 195-209.

Gagnon, C., Pelletier, E., Mucci, A., "Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediments", *Marine Chemistry*, (1997), 59, pp. 159-176.

Gehrke, G. E., Blum, J. D., Meyers, P. A. "The geochemical behavior and isotopic composition of Hg in a midPleistocene western Mediterranean sapropel". *Geochimica Et Cosmochimica Acta* (2009), 73, pp. 1651-1665.

Gehrke, G.E., Blum, J.D., DiPasquale, M. "Sources of mercury to San Francisco Bay surface sediment as revealed by mercury stable isotopes". *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2011a), 75, pp. 691-705.

Gewurtz, S. B., Bhavsar, S. P., Fletcher, R., "Influence of fish and sex on mercury/PCB concentration importance for fish consumption advisories", *Environment International*, (2011), 37, pp. 425-434.

Gibiar, D., Horvat, M., Logar, M., Fajon, V., Falnoga, I., Ferrara, R., Lanzillotta, E., Ceccarini, C., Mazzolai, B., Denby, B., Pacyna, J., "Human exposure to mercury in the vicinity of chlor-alkali plant", *Environmental Research*, (2009), 109, pp. 355-367.

Gilmour, C. C., Henry, E. A., "Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition", *Environmental Pollution*, (1991), 71 (2-4), pp.131-169.

Gobeil, C., Cossa, D., "Mercury in sediments and sediment pore water in the Laurentian Trough", *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, (1993), 50, pp.1794-1800.

Goss, C. J. *The kinetics and reaction mechanism of the goethite to hematite transformation*. Mineralogical Magazine. (1987) 51, 437-51 pp.

Gotsis, O., "Combined effects selenium/mercury and selenium/copper on the cell population of the alga *Dunaliella minuta*", *Marine Biology*, (1982), 71, pp. 217-222.

Commission of the European Communities, Green Paper "Towards a future Maritime Policy for the Union: A European vision for the oceans and seas", Brussels, (2006), 7.6.2006, 275 final.

Green, N. W., Knutzen, J., "Organohalogen and metals in marine fish and mussels and some relationships to biological variables at reference localities in Norway", *Marine Pollution Bulletin*, (2003), 46, 362-377.

Guallar, E., Sanz-Gallardo M. I., van't Veer P., Bode P., Aro A., Gomez-Aracena J., Kark J. D., Riemersma R. A., Martin-Moreno J. M., Kok F. J., Heavy Metals and

Myocardial Infarction Study Group, “Mercury, fish oils, and the risk of myocardial infarction”, *The New England Journal of Medicine*, (2002), 347, (22), pp.1747-54.

Guentzel, J. L., Powell, R. T., Landing, W. M., Mason, R. P., “Mercury associated with colloidal material in an estuarine and an open ocean environment”, *Marine Chemistry*, (1996), 55, pp. 177-188.

Guglielmino, S., *La litoralizzazione delle politiche di sviluppo dopo la seconda guerra mondiale*.

Adorno, S., Aloscari, P., Salerno, F., *L'industria, la memoria, la storia: il polo petrolchimico nell'area costiera tra Melilli, Augusta e Siracusa (1949-2000)*. Siracusa, Morrone, 2008.

Gustin, M. S., Lindberg, S., Marsik, F., Casimir, A., Ebinghaus, R., Edwards, G., et al, “Nevada STORMS project: measurement of mercury emissions from naturally enriched surfaces”, *Journal of Geophysical Research Atmosphere*, (1999), 104 (21), pp. 831-44.

Han, F. X., Su, Y., Monts, D. L., Waggoner, A. C., Plodinec, J. M., “Binding, distribution, and plant uptake of mercury in a soil from Oak Ridge, Tennessee, USA”, *Science of the Total Environment* (2006), 368, pp. 753-768.

Harada, M., “Minamata disease: Methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution”, *Critical Reviews in Toxicology*, (1995), 25, pp.1-24.

Harakeh, M. S., Acra, A., Jurdi, M., Karahagopian, Y., “Mercury levels in some species of fish from the coast of Lebanon”, *Marine Environmental Research*, (1985), 16, pp. 13-22.

Hedgecock, I. A., Pirrone, N., Trunfio, G. A., Sprovieri, F., “Integrated mercury cycling, transport, and air-water exchange (MECAWEX) model”, *Journal of Geophysical Research*, (2006), 111, pp. 4721-4724.

Heisinger, J. F., Hansen, C. D., Kim, J. H., “Effect of selenium dioxide on the accumulation and acute toxicity of mercuric chloride in goldfish”, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, (1979), 8, pp. 279-283.

Henry, F., Amara, R., Courcot, L., Lacouture, D., Bertho, M.L., “Heavy metals in four fish species from the Southern Bight of the North Sea”, *Environment International*, (2004), 30, pp. 675-683.

Hesterberg, D., Chou, J.W., Hutchinson, K.J., Sayers, D.E., "Bonding of Hg(II) to reduced organic sulphur in humic acid as affected by S/Hg ratio", *Environmental Science Technology*, (2001), 35, pp. 2741.

Higueras, P., Llanos, W., Garcí'a, M.E., Milla'n, R., Serrano, C., "Mercury vaporemisions from the Ingenios in Potosí (Bolivia)", *Journal of Geochemical Exploration*, (2012), 116-117, pp. 1-7.

Hines, M. E., Horvat, M., Faganeli, J., "Methylmercury formation and degradation in sediments of the Gulf of Trieste RMZ-Materials", *Geoenvironment*, (2001), 48, pp. 157-164.

Hines, M. E., Horvat, M., Faganeli, J., Bonzongo, J. C. J., Barkey, T., Major, E.B., Scott, K.J., Bailey, E.A., Warwick, J. J., Lyons, W. B., "Mercury biogeochemistry in the Idrija River, Slovenia, from above the Mine into the Gulf of Trieste", *Environmental Research*, (2000), 83, pp. 129-139.

Hollweg, T. A., Gilmour, C. C., Mason, R. P., "Methylmercury production in sediments of Chesapeake Bay and the mid-Atlantic continental margin", *Marine Chemistry*, (2009), 114, pp. 86-101.

Holsbeek, L., Das, H. K., Joiris, C. R., "Mercury in human hair and relation to fish consumption in Bangladesh", *Science of the Total Environment*, (1996), 186, pp. 181-188.

Hornung, H., Zismann, L., Oren, O. H., "Mercury in 12 Mediterranean Trawl fishes of Israel", *Environment International*, (1980) 3, pp. 243-248.

Horvat, M., Kotnik, J., Logar, M., Fajon, V., Zvonarić, T., Pirrone, N., "Speciation of mercury in surface and deepsea waters in the Mediterranean sea", *Atmospheric Environment*, (2003). 37, S93-S108.

Horvat, M., Covelli, S., Faganeli, J., Logar, M., Mandić, V., Rajar, R., irca, A., Žagard, D., "Mercury in contaminated coastal environments; a case study: the Gulf of Trieste", *Science of the Total Environment*, (1999), 237 (238), pp. 43-56.

Huckabee, J. W., Sanz Diaz, F., Janzen, S. A., Solomon, J., "Distribution of mercury in vegetation at Almadén, Spain", *Environmental Pollution - Series A: Ecological and Biological* (1983), 30 (3), pp. 211-224.

Huckabee, J. W., Elwood, J. W., Hildebrand, S. G., "Accumulation of mercury in

freshwater biota”, *The biogeochemistry of mercury in the environment*, (ed J.O. Nriagu), Elsevier/North-Holland Biomedical Press, New York, (1979), pp. 277-302.

Hudson, R. J. M., Gherini, S. A., Fitzgerald, W. F., and Porcella, D. B., “Perturbation of the global mercury cycle: a model-based analysis”, in *Water Air Soil Pollut.* (1995), 80, pp. 192– 208.

Huerta-Diaz, M. A., Morse, J. W., “A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite”, *Marine Chemistry*, (1990), 29, pp. 119-144.

ICRAM. *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. 2005.

ICRAM. *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, 2008. 182 p.

Inagaki, F., Takai, K., Nealson, K. H., Horikoshi, K., “Sulfurovum lithotrophicum gen. nov., sp. nov., a novel sulfur-oxidizing chemolithoautotroph within the Proteobacteria isolated from Okinawa Trough hydrothermal sediments”, *International Journal of Systematic and Evolutionary* (2004), 54, pp. 1477-1482.

IREPA, 2010. “Osservatorio economico sulle strutture produttive della pesca marittima in Italia 2010. Edizioni Scientifiche Italiane, pp. 184; 29,7 cm ISBN 978-88-495-2235-8 (accessed 3.12.12).

IREPA. *Osservatorio economico sulle strutture produttive della pesca marittima in Italia 2010.* Napoli: Edizioni Scientifiche Italiane, 2011, pp. 120 (accessed 3.12.12).

Isaacs, J. D., “Potential trophic biomasses and trace-substance concentrations in unstructured marine food webs”, *Marine Biology*, (1973), 22, pp. 97-104.

Ishihara, N., 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*, (1994), 51(10), pp. 660-662.

Islam, M. S., Tanaka, M. Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis. *Marine Pollution Bulletin*, (2004), 48, pp. 624-649.

ISPRA, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale. *Base scientifica per la predisposizione dei Piani di gestione locale: pesca artigianale della regione Sicilia*. 2006.

ICRAM, Istituto Centrale per la ricerca scientifica e tecnologica applicata al mare. *Elaborazione e valutazione dei risultati della caratterizzazione ambientale della Rada di Augusta - aree prioritarie ai fini della progettazione degli interventi di messa in sicurezza di emergenza-Sito di interesse nazionale di Priolo*. BoI-Pr-SI-PR-Rada di Augusta-0104. 2005. 92 p.

Istituto Sperimentale Talassografico CNR MESSINA. *Sistema integrato per il monitoraggio automatico della rada di Augusta. - Studi preliminari per il posizionamento di boe oceanografiche*. Rapporti. 1992. 1-120 p.

Jaegle, L., Strode, S. A., Selin, N. E., Jacob, D. J., "The Geos-Chem model. In: Pirrone, N., Mason, R. (Eds.), *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Emissions, Measurements and Models*". Springer, New York, (2009), pp. 533-545.

James, W. H. "Sex ratio of offsprings as a criterion of occupational hazard, with reference to welding", *Scand J Work Environ Health*, (1994), 20, pp. 466-7.

Jarman, W. M., Hobson, K. A., Sydeman, W. J., Bacon, C. E., McLaren, E. B., "Influence of trophic position and feeding location on contaminant levels in the Gulf of the Farallones food web revealed by stable isotope analysis", *Environmental Science & Technology*, (1996), 30, pp. 654-660.

Jay, J. A., Morel F. M. M., Hemond H. F., Mercury speciation in the presence of polysulfides. *Environmental Science & Technology*, (2000), 34, pp. 2196.

Jenne, E. A., "Controls of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: Gould, R.F. (Ed.), *Trace Inorganics in Water*", *Advanc. Chem. Ser. 73. Am. Chem. Soc. Washington*, 1968, DC, 337-387.

Jensen, S., Jernelov, A., "Biological methylation of mercury in aquatic organisms", *Nature*, (1969), 223, pp. 753-754

Jezierska, B., Witeska, M., “Metal Toxicity to Fish”, *Reviews in Fish Biology and Fisheries*, (2001), 11(3), pp. 279.

Joiris, C. R., Holsbeek, L., Moatemri, N. L., “Total and methylmercury in Sardines *Sardinella aurita* and *Sardina pilchardus* from Tunisia”, *Marine Pollution Bulletin*, (1999), 38 (3), pp. 188-192.

Jonasson, I. R., “Mercury in the Natural Environment: A Review of Recent Work”, *Geological Survey of Canada*, (1970), pp.70-57.

Jung, G., Hedgecock, I.H., Pirrone, N., “The ECHMERIT model. In: Pirrone, N., Mason, R. (Eds.), *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Emissions, Measurements and Models*”, *Springer, New York*, (2009), pp. 547–569.

Kazantzis, G., “Mercury exposure and early effects: an overview”, *La Medicina del Lavoro* 93, (2002), 3, pp. 139-147.

Kerin, E. J., Gilmour, C. C., Roden, E., Suzuki, M. T., Coates, J. D., Mason, R. P., “Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria”, *Applied and Environmental Microbiology*, (2006), 72, pp. 7919-7921.

Keskin, Y., Baskaya, R., Ozyaral, O., Yurdun, T., Luleci, N.E., Hayran, O., Cadmium, lead, mercury and copper in fish from the Marmara sea, Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, (2007), 78, pp. 258–261.

Khera, K. S., “Teratogenic and genetic effects of mercury toxicity N. Nriagu (Ed.)”, *The Biogeochemistry of Mercury of the Environment*, Elsevier, Amsterdam (1979), pp. 503–518.

Kim J. P., Fitzgerald W. F. “Sea-air partitioning of mercury over the equatorial Pacific Ocean”, *Science*, (1986), 231, pp. 1131-1133.

Kim, J., Fitzgerald, W., “Gaseous mercury profiles in the tropical Pacific Ocean”, *Geophysical Research Letters*, (1988), 15 (1), pp. 40-43.

Kim, K. H., Lindberg, S., “Design and initial tests of dynamic enclosure chamber for measurements of vapour-phase mercury fluxes over soils. *Water, Air and Soil Pollution*, (1995), 80, pp. 1059-1068.

Kocman, D., Horvat, M., Pirrone, N., Cinnirella, S. “Contribution of contaminated sites to the global mercury budget”, *Environmental Research*, (2013), 125, pp. 160-170.

Kohut C., Dudas M. J., Luther S. M. *Investigation of soil mercury and distribution at the turner valley gas plant*. Alberta Environmental Protection, Alberta Community Development Report #HG003-95. 1995.

Komura, I., Izaki, K., Takahashi, H., “Vaporization of inorganic mercury by cell-free extracts of drug-resistant *Escherichia coli*”, *Agricultural and Biological Chemistry*, (1970), 34, pp. 480-482.

Kotnik, J., Fajon, V., Gibiar, D., Logar, L., Horvat, N., Ogrinc, N., Horvat, M., Amouroux, D., Monperrus, M., Sprovieri F., Pirrone N., “Mercury speciation in surface and deep waters of the Mediterranean and Adriatic seas”, *Marine Chemistry*, (2007). 107, 13–30.

Krishna, G., Nath, J., Whong, W. Z., Ong, T., “Mutagenicity studies of ambient airborne particles. II. Comparison of extraction methods”, *Mutation Research*, (1983), 124(2), pp. 121-128.

Kritee, K., Barkay, T., Blum J.D. “Mass dependent stable isotope fractionation of mercury during microbial degradation of methylmercury”. *Geochim. Cosmochim. Acta* (2009), 73, pp. 1285–1296.

Kritee, K., Blum, J.D., Barkay, T. “Constraints on the extent of mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg (II) by different microbial species”. *Environ Sci. Technol.* (2008); 42, pp. 9171–9177.

Kritee, K., Blum, J.D., Johnson, M.W., et al. “Mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg(II) to Hg(0) by mercury resistant bacteria”. *Environ Sci. Technol.* (2007), 41, pp. 1889–1895

Krumbein, W. C., “Size frequency distribution of sediments”, *Journal of Sedimentary Petrology*, (1934), 4, pp. 65–77.

Kuwae, T., Hosokawa, Y., “Determination of abundance and biovolume of bacteria in sediments by dual staining with 4,6-Diamidino-2-Phenylindole and Acridine Orange: relationship to dispersion treatment and sediment characteristics”, *Applied and Environmental Microbiology*, (1999), 65, pp. 3407-3412.

Kwon, S. Y., Blum, J. D., Chen, C. Y., Meattley, D. E., Mason, R. P. “Mercury isotope study of sources and exposure pathways of methylmercury in estuarine food webs in the northeastern US”. *Environ. Sci. Technol.* (2014), 48, pp. 1008910097.

La Mesa, M., Donato, F., Giannetti, G., Arneri, E., “Growth and mortality rates of European anchovy (*Engraulis encrasicolus*) in the Adriatic Sea during the transition from larval to juvenile stages”, *Fisheries Research*, (2009), 96, pp. 275–280.

La Rocca M. *Modelli di industrializzazione e salute umana*. Lo sviluppo tra benessere e rischio nei poli petrolchimici della Sicilia, Roma, Franco Angeli. 2010.

Lacerda, L. D., “Global mercury emissions from gold and silver mining”, *Water, Air, & Soil Pollution*, (1997), 97, pp. 209-221.

Laffont, L., Sonke, J.E., Maurice, L., Monroy, S.L., Chincheros, J., et al. “Hg speciation and stable isotope signatures in human hair as a tracer for dietary and occupational exposure to mercury”. *Environ. Sci. Technol.* (2011), 45, pp. 9910–16.

Laffont, L., Sonke, J.E., Maurice, L., et al. “Anomalous mercury isotopic compositions of fish and human hair in the Bolivian Amazon”. *Environ. Sci. Technol.* (2009), 43, pp. 8985–8990.

Lambertsson, L., Nilsson, M., “Organic material: The primary control on mercury methylation and methyl mercury concentrations in estuarine sediments”, *Environmental Science & Technology*, (2006), 40, pp. 1822-1829.

Lamborg, C. H., Fitzgerald, W. F., O'Donnell, J., Torgersen, T., “A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with inter-hemispheric atmospheric gradients”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (2002), 66 (7), pp. 1105-1118.

Lamborg, C. H., Rolffhus, K. R., Fitzgerald, W. F., Kim, G., “The atmospheric cycling and air-sea exchange of mercury species in the South and equatorial Atlantic Ocean”, *Deep-Sea Research II*, (1999), 46, pp. 957-977.

Lane D. J., “16/23S rRNA sequencing. In: Stackerbrandt, E., Goodfellow, M. (Eds.), *Nucleic acid techniques in bacterial systematic*”, *Wiley: New York*, (1991), pp. 115-175.

Lange, T. R., Royals, H. E., Connor, L. L., “Mercury accumulation in largemouth bass (*Micropterus salmoides*) in a Florida lake”, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, (1994), 9 (27), pp. 466-471.

Langer, C. S., Fitzgerald, W. F., Visscher, P. T., Vandal, G. M., “Biogeochemical cycling of methylmercury at barn Island Salt Marsh, Stonington, CT, USA”, *Wetlands Ecology and Management*, (2001), 9, pp. 395-410.

Laurier, F. J. G., Mason, R. P., Whalin, N., Kato, S., “Reactive gaseous mercury formation in the North Pacific Ocean’s marine boundary layer: A potential role of halogen chemistry”, *Journal of Geophysical Research*, (2003), 108, pp. 4529-4541.

Laurier, F., Mason, R., “Mercury concentration and speciation in the coastal and open ocean boundary layer”, *Journal of Geophysical Research*” (2007), 112.

Lawrence, S. G., Holoka, M. H. “Effect of selenium on impounded zooplankton in a mercury contaminated lake. Canad”, *Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences*, (1981), 1151, pp. 83-92.

Le Donne, K., Ciafani, S., “Monitoraggio dell’inquinamento atmosferico da mercurio nei principali impianti cloro-soda italiani”, in *Ingegneria Ambientale*, (2008) 37, pp. 45-52.

Leermakers, M., Meuleman, C., Baeyens, W., “Mercury speciation in the Scheldt estuary”, *Water, Air and Soil Pollution*, (1995), 80, 641-652.

Lemire, M., Fillion, M., Frenette, B., Mayer, A., Philibert, A., Passos, C. J. S., Guimaraes, J. R. D., Barbosa Jr., F., Mergler, D., “Selenium and mercury in the Brazilian Amazon: opposing influences on age-related cataracts”, *Environmental Health Perspect*”, (2010), 118 (11), 1584-1589.

Leonzio, C., Bacci, E., Focardi, S., Renzoni, A., “Heavy metals in organisms from the northern Tyrrhenian sea”, *Science Total Environmental*, (1981), 20, pp. 131-146.

Li M., Sherman L.S., Blum J. D., Grandjean P., Mikkelsen B., Weihe P., Sunderland E. M., Shine J. P. Assessing Sources of Human Methylmercury Exposure Using Stable Mercury Isotopes. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 88008806

Ligero, R. A., Barrera, M., Casas-Ruiz, M., Sales, D., Lòpez-Aguayo, F., “Dating of marine sediments and time evolution of heavy metal concentrations in the Bay of Cádiz, Spain”, *Environmental Pollution*, (2002), 118, pp. 97-108.

Lindberg, S. E., Kim, K. H., Meyers, T. P., Owens, J. G., “Micrometeorological gradient approach for quantifying air/surface exchange of mercury vapor: tests over contaminated soils”, in *Environmental Science and Technology*, (1995), 29, pp. 126-135.

Lindberg, S., Bullock, R., Ebinghaus, R., Engstrom, D., Feng, X. B., Fitzgerald, W., Pirrone, N., Prestbo, E., Seigneur, C., "A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition", *Ambio*, (2007), 36 (1), pp. 19-32.

Lindberg, S.E., Stratton, W.J., "Atmospheric mercury speciation: concentrations and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air", *Environmental Science and Technology*, (1998), 32, pp. 49-57.

Lindqvist, O., Johansson, K., Aastrup, M., Andersson, A., Bringmark, L., Hovsenius, G., Haakanson, L., Iverfeldt, Å., Meili, M., Timm, B., "Mercury in the Swedish environment-recent research on causes, consequences and corrective methods", *Water Air Soil Pollution*, (1991), 55, (1-2), pp. 1-261.

Lindqvist, O., Johansson, M., Aastrup, A., Andersson, L., Bringmark, G., Hovsenius, L., Hakanson, Å., Iverfeldt, M., Meili, B., Timm, "Mercury in the Swedish environment: recent research on causes, consequences and corrective methods", *Water Air and Soil Pollution*, (1991), 55 pp. 23-32.

Lindqvist, O., Rodhe, H., "Atmospheric Mercury - A Review", *Tellus*, (1985), 37, pp. 136-159.

Lindqvist, O., Jernelöv, A., Johansson, K., Rodhe, H., "Mercury in the Swedish Environment: Global and Local Sources", *National Swedish Environment Protection Board*, (1984).

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, & Soil Pollution*, 80 (1995), pp. 1139-1148.

Lodenius, M., Laaksovirta, K., "Mercury Content of Hypogymnia Physodes and Pine Needles Affected by a Chlor-Alkali Works at Kuusankoski, Se Finland", *Annales Botanici Fennici*, (1979), 16, nr 1, s. 7-10.

Lodenius, M., Nuorteva, P., Nuorteva, S-L., "Mercury in vascular, terrestrial plants - comparison between Finland and Slovenia in the years 1979-1981'Acta Universitatis Carolinae", in *Environmentalica*, (2005), vol 19, pp. 91-96.

Mackenzie, C., A., "Lockridge A, Keith M. Declining sex ratio in a first nation community", *Environ Health Perspect*, (2005), 113 (10), PP. 1295-8.

Madeddu, A., Contrino, L., Tisano, F., Sciacca, S., *La peste, gli untori e l'immaginario*. Atlante della mortalità per tumori e per le patologie cronico degenerative in provincia di Siracusa dal 1995. II volume. Aggiornamento triennio 2000-2002. Siracusa: Arti Grafiche Fratantonio ed. 2003.

Madeddu, A., Contrino, L., Tisano, F., Sciacca, S. *La salute di Aretusa e i padroni del tempo*. Atlante della mortalità per tumori e per le patologie cronico degenerative in provincia di Siracusa nel quinquennio 1995-1999. Siracusa: Arti Grafiche Fratantonio ed. 2001.

Madeddu, A., Bianchi, F., Comba, P., Gilli, G., Sciacca, S. *Monitoraggio di Hg, HCB e PCBs in latte e capelli di un campione di madri di Augusta*. Documento inedito (anno 2004) agli atti della Procura della Repubblica di Siracusa. 2004.

Madeddu, A., Bianchi, F., Comba, P., Gilli, G., Sciacca, S. *Studio sulle IVG da causa malformativa del feto in Provincia di Siracusa dal 2000 al 2004*. Documento inedito (anno 2004) agli atti della Procura della Repubblica di Siracusa. 2004.

Madeddu, A., Gilli, G., Miceli, M.G., Sciacca, S. *Studio caso controllo sui fattori di rischio per malformazioni congenite in provincia di Siracusa*. Documento inedito (anno 2002) agli atti della Procura della Repubblica di Siracusa. 2002.

Madeddu, A. *La peste, gli untori e gli equilibristi. La storia delle indagini epidemiologiche nell'area industriale di Augusta, Priolo e Melilli dal dopoguerra ai nostri giorni*. Adorno, S., Aloscari, P., Salerno, F. *L'industria, la memoria, la storia: il polo petrolchimico nell'area costiera tra Melilli, Augusta e Siracusa (1949-2000)*. Siracusa, Morrone. 2008.

Madeddu, A., Contrino, L., Tisano, F., Sciacca, S., Milisenna, Rerum, V. *Conoscere Causas*. Atlante della Mortalità e dei Ricoveri per i tumori e per la patologie cronico degenerative in Provincia di Siracusa 2003-2005. 2006.

Madeddu A., Contrino M.L., Tisano F., Sciacca S., *L'incidenza e la mortalità delle malformazioni congenite in provincia di Siracusa negli anni 1995-2000 nello studio della commissione istituita dall'O.E.R.* O.E. Notiziario periodico del D.O.E. Sicilia. Regione Siciliana, Assessorato Sanità, Dipartimento Osservatorio Epidemiologico della Prevenzione e Formazione, Palermo. 2003. n.l. 79-91 pp.

Madeddu A., Contrino M.L., Tisano F., Sciacca S. *Rerum cognoscere causas ...: Atlante della mortalità e dei ricoveri per tumori e patologie cronico-*

degenerative in Provincia di Siracusa dal 1995 – Aggiornamento triennio 2003-05. Provincia di Siracusa. 2007. 347 pp.

Madeddu A., Contrino M.L., Tisano F., Sciacca S., “I Tumori in Provincia di Siracusa dal 1999 al 2002” – Edito da Università degli Studi di Catania, Dipartimento di Igiene e Registro Tumori Integrato Me-Ct-Sr – Volume di 188 pagine – Marzo 2007 (Madeddu come autore di riferimento).

Madeddu A., Contrino M.L., Tisano F., Sciacca S., “Cancer in Italy, Syracuse Province”. In “Cancer Incidence in Five Continents”, Vol. IX”, IARC Scientific Publications. Lyon (France) 2007.

Madeddu A., Sciacca S., “Biological tracking on the presence of Hg, PCB and HCG in milk and hair of women resident in a region with high incidence of children born with malformation (Augusta)”, in *Annali di Igiene*, (2008), 20 (3 Suppl 1), pp. 59-64.

Madeddu A., Contrino M.L., Tisano F., Sciacca S., “Incidenza delle malformazioni congenite in provincia di Siracusa”. In Atti del “XII Congresso Interregionale di Igiene”, Selinunte 28-30 settembre 2001 (Madeddu come autore di riferimento).

Magazzù, G., Romeo, G., Azzaro, F., Decembrini, F., Oliva, F., Piperno, A., Chemical pollution from urban and industrial sewages in Augusta Bay (Sicily). *Water Science Technology*, (1995), 32, (9), pp. 221-229.

Magos, L., Webb M., “Synergism and antagonism in the toxicology of mercury J.O. Nriagu (Ed.), *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, North Holland Biomedical, (1979), p. 581-599.

Majori, L., Nedoclan, G., Modonutti, G. B., “Inquinamento da mercurio nell’alto Adriatico”, *Acqua Aria*, (1967), 3, pp. 167-172.

Martin-Doimeadios, R. C. R., Wasserman, J. C., Belmeyo L. F. G., Amuroux, D., Nevado, J. J. B., Donardo, F. X., “Chemical availability of mercury in stream sediments from the Almaden area Spain”, *Journal of Environmental Monitoring*, (2000), 2, p. 360.

Martin, R. S., Witt, M. L. I., Sawyer, G. M., Thomas, H. E., Watt, S. F. L., Bagnato, E., Calabrese, S., Aiuppa, A., Delmelle, P., Pyle, D.M., Mather, T.A., “Bioindication of volcanic mercury (Hg) deposition around Mt. Etna (Sicily)”, *Chemical Geology*, (2012), 310-311, pp.12-22.

Martorell, I., Perello, G., Marti-Cid, R., Llobet, J.M., Castell, V., Domingo, J.L., "Human exposure to arsenic, cadmium, mercury, and lead from foods in Catalonia, Spain: temporal trend", *Biological Trace Element Research*, (2011), 142, pp. 309-322.

Martuzzi, M., Mitis, F., Biggeri, A., Terracini, B., Bertollini, R., "Ambiente e stato di salute nella popolazione delle aree a rischio di crisi ambientale in Italia", *Epidemiologia & Prevenzione*, (2006), 26 (6), pp. 1-53.

Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., "Alkylmercury species in the equatorial Pacific", *Nature*, (1990) 347, pp. 457-459.

Mason, P. R., Lawson, N. M., Sheu, G. R., "Mercury in the Atlantic Ocean: factors controlling air-sea exchange of mercury and its distribution in the upper waters", *Deep-Sea Research II*, (2001), 48, pp. 2829-2853.

Mason, R. P., Rolffhus, K. R., Fitzgerald, W. F., "Mercury in the North Atlantic", *Marine Chemistry*, (1998), 61, pp. 37-53.

Mason, R. P. *Mercury emissions from natural processes and their importance in the global mercury cycle*, in: *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Emissions, Measurements and Models*. Springer, Pirrone, N., Mason, R. P. 2009. chap. 7, 173-191 p.

Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., "Mercury speciation in open ocean waters", *Water Air Soil Pollution*, (1991), 56, pp. 745-767.

Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., "Alkylmercury species in the equatorial Pacific", *National London*, (1990), 347, 457-459.

Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., "The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean", *Deep-Sea Research II*, (1993), 40 (9), pp. 1897-1924.

Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., Hurley, J., Hanson, A. K., Donaghay, P. L., Sieburth, J., "Mercury biogeochemical cycling in a stratified estuary", *Limnology and Oceanography*, (1993), 38, pp. 1227-1241.

Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., Morel, F. M. M., "The biogeochemical cycling of elemental mercury-anthropogenic influences", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (1994), 58, pp. 3191-3198.

Mason, R. P., Lawrence, A. L., "The concentration, distribution and bioavailability of mercury and methylmercury in sediments of Baltimore Harbor and the Chesapeake Bay", *Environmental Toxicological Chemistry*, (1999), 18, pp. 2438-2447.

Mason, R. P., Morel, F. M. M., Hemond, H. F., "The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters", *Water, Air and Soil Pollution*, (1995) 80, pp. 775-789.

Mason, R. P., Reinfelder, J. R., Morel, F. M. M., "Methylated and elemental mercury cycling in surface and deep ocean waters of the North Atlantic", *Air and Soil Pollution*, (1995), 80, pp. 665-677.

Mason, R. P., Sheu, G. R., "Role of the ocean in the global mercury cycle", *Global Biogeochemical Cycles*, (2002), 28(4), p. 1093.

Mason, R. P., Sullivan, K. A., "The distribution and speciation of mercury in the South and equatorial Atlantic", *Deep-Sea Research II*, (1999), 46, pp. 937-956.

Mehrotra, A. S., Horne, A. J., Sedlak, D. L., "Reduction of net mercury methylation by iron in *Desulfobulbus propionicus* (Ipr3) cultures: implications for engineered wetlands", *Environmental Science and Technology*, (2003), 37, pp. 3018-3023.

Mikac, N., Picer, M., Stegnar, P., Žnidarič, T., "Mercury distribution in a polluted marine area, ratio of total mercury, methyl mercury and selenium in sediments, mussels and fish", *Water Research*, (1984), 19 (II), pp. 1387-1392.

Millhollen, A. G., Gustin, M. S., Obrist, D., "Foliar mercury accumulation and exchange for three tree species", *Environmental Science and Technology*, 40, (2006), pp. 6001-6006.

Mills, H.J., Martinez, R.J., Story, S., Sobecky, P.A. (2004). Identification of members of the metabolically active microbial populations associated with *Beggiatoa* species mat communities from Gulf of Mexico cold-seep sediments. *Appl Environ Microbiol* 70, 5447-5458.

Molina, J. A., Oyarzun, R., Esbri, J. M., Higuera, P., "Mercury accumulation in soils and plants in the Almadén mining district, Spain: One of the most contaminated sites on Earth", *Environmental Geochemistry and Health*, (2006), 28 (5), pp. 487-498.

Moore, M. N., Owen, R., Depledge, M. H. "Scientific challenges and policy needs", *Marine Environment & Human Health*, Eds. R. Hester & R. Harrison, Issues in *Environmental Science & Technology*, (2011), 34, pp. 128-163, *Royal Society of Chemistry*, London.

Moore, M. N., Depledge, M. H., Fleming, L., Hess, P., Lees, D., Leonard, P., Madsen, L., Owen, R., Pirlet, H., Seys, J., Vasconcelos, V., Viarengo, A., "Oceans and human health (OHH): a European perspective from the Marine Board of the European Science Foundation (Marine Board-ESF)", *Microbial Ecology*, (2013), 65 (4), pp. 889-900.

Morse, J. W., Arakaki, T., "Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS)", *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, (1993), 57, pp. 3635-3640.

Murray, J. W., "Iron oxides", In *Marine Minerals* (Burns, R. G., ed.), *Mineralogical Society of America*, (1979), pp.49-98.

Muyzer, G., Kuenen, J.G., Robertson, L. A., "Colorless Sulfur Bacteria. In: Rosenberg et al. (eds.)" *The Prokaryotes-Prokaryotic Physiology and Biochemistry*, (2013), pp. 556-588.

Nakagawa, R., Yumita, Y., Hiromoto, M., "Total mercury intake from fish and shellfish by Japanese people", *Chemosphere*, (1997), 35, 2909-2913.

Nakaniski, H., Ukita, M., Sekine, M., Murakami, S., "Mercury pollution in Tokuyama Bay", *Hydrobiologia*, (1989), 176/177, p. 197.

Napolitano, E., Sannino, G., Artale, V., Marullo S., "Modelling the baroclinic circulation in the area of the Sicily channel: The role of stratification and energy diagnostics", *Journal of Geophysical Research*, (2003), 108 (C7), p. 3230.

Narukawa, M., Sakata, M., Marumoto, K., Asakura, K., "Air-sea exchange of mercury in Tokyo Bay", *Journal of Oceanography*, (2006), 62, pp. 249-257.

NAS. *An assessment of mercury in the environment*. National Academy of Sciences, Washington, DC. 1978.185 pp.

Nascimento, A. M. A., Chartone-Souza, E. "Operon mer: Bacterial resistance to mercury and potential for bioremediation of contaminated environments", *Genetics and Molecular Research*, (2003), 2, pp. 92-101.

Nelson, J. D., Colwell, R. R., "Metabolism of mercury compounds by bacteria in Chesapeake Bay", *In: Acker RF, Brown BF, De Palma JR, eds. Proceedings of the Third International Congress on Marine Corrosion Fouling, 1972*. Evanston, IL: Northwestern University Press, (1974), pp. 767-777.

Nicosia, E. *Cause di rischio e sostenibilità urbana nella città di Augusta*. Atti delle Giornate della Geografia "Rischi e territorio nel Mondo Globale", 24-26 maggio 2006, Udine, 2006.

Nieuwenhuize, J., Maas, Y.E.M., Middelburg, J.J., "Rapid analysis of organic carbon and nitrogen in particulate materials", *Marine Chemistry*, (1994), 45, pp. 217-224.

Nigro, F., Renda, P., "Un modello di evoluzione tettono-sedimentaria dell'Avanfossa Neogenica Siciliana", *Boll. Soc. Geol. It.*, (2000), 119, pp. 667-686

Nriagu, J. O., "Mechanistic steps in the photoreduction of mercury in natural waters", *Science of the Total Environment*, (1994), 154, pp. 1-8.

Nriagu, J. O., "Production and uses of mercury", *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, (1979), pp. 23-40.

Nriagu, J. O. "A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals", *Nature*, (1989) 338, pp.47-49.

Odzak, N., Zvonaric, T., Horvat, M., "Mercury distribution in the surface sediments of the Kastela Bay", *Abstracts IV International Conference "Mercury as a Global Pollutant*, 4-8 August 1996, Hamburg, Germany, p. 493.

Oremland, R. S., Miller, L. G., Dowdle, P., Connell, T., Barkay, T., "Methylmercury oxidative degradation potentials in contaminated and pristine sediments of the Carson River, Nevada", *Applied and Environmental Microbiology*, (1995), 61, pp. 2745-2753.

Oremland, R. S., Culbertson, C. W., Winfrey, M. R., "Methylmercury decomposition in sediments and bacterial cultures: Involvement of methanogens and sulfate reducers in oxidative demethylation", *Applied and Environmental Microbiology*, (1991), 57, pp. 130-137.

Ottesen, Rolf Tore, Manfred, Birke, Tor, Erik Finne, Mateja, Gosar, Juan, Locutura, Clemens, Reimann, Timo, Tarvainen, the GEMAS Project Team, "Mercury in European agricultural and grazing land soils", *Applied Geochemistry*, 33 (2013) pp. 1-12.

Pacyna, E. G., Pacyna, J. M., Steenhuisen, F., Wilson, S., “Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000”, *Atmos. Environ.*, (2006), 40, pp. 4048-4063.

Panfili, M., Donato, F., Morello, E.B., Arneri, E., “Growth rates of early life stages of *Engraulis encrasicolus* and *Sardina pilchardus* in the Adriatic sea (Italy)”, *Rapp. Commun. Int. Mer. Medit.*, (2010), 39.

Papetti, P., Rossi, G., “Heavy metals in the fishery products of low Lazio and the use of metallothionein as a biomarker of contamination”, *Environ. Monit. Assess.*, (2009), 159, pp. 589-598.

Paquette, K. E., Heltz, G. R., “Inorganic speciation of mercury in sulfidic waters-the importance of zero-valent sulphur”, in *Environ.Sci. Technol.*, (1997), 31, p. 2148.

Parizek, J., Ostadalova, I., “The protective effect of small amounts of selenite in sublimate intoxication”, *Experientia*, (1967), 23, pp. 142-143.

Park, J. G., Curtis, L. R., “Mercury distribution in sediments and bioaccumulation by fish in two Oregon reservoirs: point-source and nonpoint source impacted systems”, in *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, (1997), 33, pp. 423-429.

Pastor, A., Hernandez, F., Peris, M. A., Beltran, J., Sancho, J. V., Castillo, M. T., “Levels of heavy metals in some marine organisms from the Western Mediterranean Area (Spain)”, *Mar. Poll. Bull.*, (1994), 28 (1), pp. 50-53.

Perrot, V., Pastukhov, M. V., Epov, V. N., Husted, S., Donard, O. F., Amouroux, D. “Higher Mass-Independent Isotope Fractionation of Methylmercury in the Pelagic Food Web of Lake Baikal (Russia)”, *Environ. Sci. Technol.* (2012), 46 (11), pp. 59025911

Perrot, V., Epov, V.N., Pastukhov, M.V., Grebenshchikova, V.I., Zouiten, C., Sonke, J.E., Husted, S.R., Donard, O.F.X., Amouroux, D. “Tracing Sources and Bioaccumulation of Mercury in Fish of Lake Baikal Angara River Using Hg Isotopic Composition”. *Environmental Science & Technology* (2010), 44, pp. 80308037.

Pirrone, N., Munthe, J., Barregard, L., Ehrlich, H. C., Petersen, G., Fernandez, R., Hansen, J. C., Grandjean, P., Horvat, M., Steinnes, E., Ahrens, R., Pacyna, J. M., Borowiak, A., Boffetta, O., Wichmann-Flebig, M. *Ambient air polluton by mercury (Hg) – Position paper*. Office for official publications of the european communities. 2001

Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R. B., Friedli, H. R., Leaner, J., Mason, R., Mukherjee, A. B., Stracher, G. B., Streets, D. G., Telmer, K., “Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, (2010), 10, pp. 5951–5964.

Pirrone, N., Costa, P., Pacyna, J. M., and Ferrara, R., “Mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources in the Mediterranean region”, *Atmos. Environ.*, (2001), 35, pp. 2997-3006.

Porcella, D. B., Ramel, C., Jernelov, A., “Global Mercury Pollution and the Role of Gold Mining: An Overview.”, *Water, Air, and Soil Pollution*, (1997), 97 (3-4), pp. 205-207.

Porter, K.G. and Feig, Y.S., “The use of DAPI for identifying and counting aquatic microflora”, *Limnol. Oceanogr.*, (1980), 25, pp. 943-948.

Quemerais, B., Cossa, D., Rondeau, B., Pham, T.T., Fortin B., “Mercury distribution in relation to iron and manganese in the waters of St. Lawrence river”, *Sci. Total Environ.*, (1998), 213, p.193.

Raffa F. and Hopkins T. S., “Circulation and water mass structure over a narrow shelf, Augusta Gulf (Sicily)” in *Chem. Ecol.*, (2004), 20(1), pp. 249–266.

Rajar, R., Cetina, M., Horvat, M., Zagar, D., “Mass balance of mercury in the Mediterranean Sea”, in *Marine Chemistry*, (2007), 107, pp. 89–102.

Ralston, N.V.C., “Introduction to 2nd issue on special topic: selenium and mercury as interactive environmental indicators”, in *Environ. Bioindic.*, (2009), 4, pp. 286–290.

Ralston, N.V.C., Ralston, C.R., Blackwell III, J.L., Raymond, L.J., “Dietary and tissue selenium in relation to methylmercury toxicity”, in *Neurotoxicology*, (2008), 29, pp. 802–811.

Ravichandran, M., “Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review”, in *Chemosphere*, (2004), 55, pp. 319–331.

Ravichandran, M., Aiken, G. R., Reddy, M. M., Ryan, J. N., “Enhanced dissolution of cinnabar (mercuric sulfide) by dissolved organic matter isolated from the Florida Everglades”, in *Environmental Science and Technology*, (1998), 32, pp. 3305-3311.

Ray A.B., Selvakumar A., “Laboratory studies on the remediation of mercury contaminated sites”, *Remediation Journal* (1998), Vol. 10, Issue 4, pp. 49-56.

Renneberg A.J., Dudas M.J., “Transformation of elemental mercury to inorganic and organic forms in mercury and hydrocarbon co-contaminated soils”, in *Chemosphere* (2001), 45, pp. 1103-1109.

Renzoni, A., Zino, F., Franchi, E., “Mercury levels along the food chain and risk for exposed populations”, in *Environ. Res.* (1998), 77, pp. 68–72.

Riisgard, H.U., Hansen, S., “Biomagnification of mercury in a marine grazing food-chain: algal cells *Phaeodactylum tricornutum*, mussel *Mytilus edulis* and flounders *Platichthys flesus* studied by means of a stepwise-reduction-CVAA method”, in *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, (1990), 62, pp. 259–270.

Rodriguez-Gonzalez, P.; et al. “Species-specific stable isotope fractionation of mercury during Hg(II) methylation by an anaerobic bacteria (*Desulfobulbus propionicus*) under dark conditions”. *Environmental Science and Technology* (2009), 43 (24), pp. 9183–9188.

Rolfhus, K.R., Fitzgerald, W.F., “Mechanisms and temporal variability of dissolved gaseous mercury production in coastal sea water”, in *Mar. Chem.*, (2004), 90, pp. 125.

Romano, E., Bergamin, L., Finoia, M. G., Celia Magno, M., Ausili, A., Gabellini, M., “The Effects of Human Impact on Benthic Foraminifera in the Augusta Harbour (Sicily, Italy)”, in *Integrated Coastal Zone Management*, E. Moksness, E. Dahl and J. Støttrup, Wiley-Blackwell, Chichester, (2009), pp. 97–115.

Roose P., Albaigés J., Bebianno M.J., Camphuysen C., Cronin M., de Leeuw J., Gabrielsen G., Hutchinson T., Hylland K., Jansson B., Jenssen B.M., Schulz-Bull D., Szefer P., Webster L., Bakke T., Janssen C. “Chemical Pollution in Europe’s Seas: Programmes, Practices and Priorities for Research” in *Marine Board Position Paper 16*. Calewaert, J.B., McDonough N. (Eds.). Marine Board-ESF, Ostend, Belgium, (2011).

Ruggieri R. & Unti M., “Pliocene e Pleistocene nell’entroterra di Marsala”, in *Boll. Soc. Geol. It.*, (1974), 93, pp. 723-733.

Ruggieri, R. & Unti, M., “Il Quaternario del Pianoro di S. Margherita di Belice (Sicilia)”, *Boll. Soc. Geol. It.*, (1977), 96, pp. 803-812.

Salonen, J.T., Nyssönen, K., Korpela, H., Tuomilehto, J., Seppanen, R., Salonen, R., “High stored iron levels are associated with excess risk of myocardial infarction in Eastern Finnish men., in *Circulation*, (1992), 86, pp. 803-811.

Salonen, J.T., Seppanen, K., Nyssonen, K., Korpela, H., Kauhanen, J., Kantola, M., Tuomilehto, J., Esterbauer, H., Tatzber, F., Salonen, R., “Intake of mercury from fish, lipid peroxidation, and the risk of myocardial infarction and coronary, cardiovascular, and any death in eastern Finnish men”, in *Circulation* (1995), 91(3), pp. 645-55.

Santschi, P., Hohener, P., Benoit, G. & Bucholtz-ten Brink, M. “Chemical processes at the sediment–water interface”, in *Marine Chemistry*, (1990), 30, pp. 315–369.

Satoh, H., Yasuda, N. and Shimai, S., “Development of reflexes in neonatal mice prenatally exposed to methylmercury and selenite”, in *Toxicol. Lett.*, (1985), 25, pp. 199-203.

Schneider, W., *FAO species identification sheets for fishery purposes. Field Guide to the Commercial Marine Resources of the Gulf of Guinea*. Prepared and Published with the Support of the FAO Regional Office for Africa, Rome: FAO. 1990. 268 p.

Schroeder W.H., Yarwood, G., Niki, H., “Transformation processes involving mercury species in the atmosphere – results from a literature survey”, in *Water Air and Soil Pollution*, (1991), 56, pp. 653–666

Schroeder, W.H., Munthe, J. “Atmospheric mercury—an overview”, in *Atmospheric Environment* (1998), 32, pp. 809–822.

Schultz, L.G., “Quantitative Interpretations of Mineralogic Composition from X-ray and Chemical Data for the Pierre Shale, 391-C”. US Geological Survey Professional Paper, (1964), pp. 1–31.

Schuster, P.F., Krabbenhoft, D.P., Naftz, D.L., Cecil, L.D., Olson, M.L., Dewild, J.F., et al., “Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: a glacial ice core record of natural and anthropogenic sources”, in *Environment Science Technology*, (2002), 36, pp. 2303–2310.

Schweinsberg F., *Risk estimation of mercury intake from different sources*. Volume 72, Issues 1–3, June 1994, pp. 345–351.

Scollo P., *Società e Industria in Sicilia nel Secondo Novecento: lavoratori chimici del Siracusano – quindici storie di vita*. Siracusa: Morrone. 2011

Scudder, B.C., Chaser, L.C., Wentz, D.A., Bauch, N.J., Brigham, M.E., Moran, P.W., *Mercury in fish, bed sediment, and water from streams across the United States, 1998–2005*. US Dept of Interior, Report 2009–5109, Virginia: Reston. 2009. 74 p.

Seigneur, C., Vijayaraghavan, K., Lohman, K., Levin, L., *The AER/EPRI global chemical transport model for mercury (CTM-Hg)*, in Pirrone, N., Mason, R. (Eds.), *Mercury Fate and transport in the Global Atmosphere: Emissions, Measurements and Models*. Springer, New York. 2009. pp. 589–602.

Senn, D.B., Chesney, E. J., Blum, J.D., et al. “Stable isotope (N, C, Hg) study of methylmercury sources and trophic transfer in the northern Gulf of Mexico”, in *Environ. Sci. Technol.*, (2010) 44, pp. 1630–1637.

Shepard, F., “Nomenclature based on sand-silt-clay ratios”. *Journal of Sediment Petrology*, (1954), 24, pp. 151-158.

Sherman, L.S., Blum, J.D., Franzblau, A., Basu, N. “New insight into biomarkers of human mercury exposure using naturally occurring mercury stable isotopes”. *Environ. Sci. Technol.* (2013), 47, pp. 3403–9.

Sherman, L.S., Blum, J. D. “Mercury stable isotopes in sediments and largemouth bass from Florida lakes, USA”. *Science of the Total Environment* (2013), 448, pp. 163–175.

Sherman, L.S., Blum, J.D., Johnson, K. P., et al. “Use of mercury isotopes to understand mercury cycling between Arctic snow and atmosphere” in *Nat. Geosci.*, (2010), 3, pp. 173–177.

Shi, J., Lianga, L., Jianga, G., Jina, X., “The speciation and bioavailability of mercury in sediments of Haihe River, China”, in *Environment International*, (2005), 31, pp. 357–365

Shoham-Frider E., Shelef G., Kress N., “Mercury speciation in sediments at a municipal sewage sludge marine disposal site”, in *Marine Environmental Research*, (2007), 64, pp. 601-615.

Sholupov, S., Pogarev, S., Ryzhov, V., Mashyanov, N., Stroganov, A., “Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in

air and complex matrix Samples”, in *Fuel Processing Technology*, (2004), 85, pp. 473–485.

Siegel, S. M. and Siegel, B.Z., “Vegetation and the Atmospheric Cycling of Mercury”, in *Adv. Space Res.*, (1983), 3, pp. 135–139.

Sierra M.J., Millan R., Esteban E., “Mercury uptake and distribution in *Lavandula stoechas* plants grown in soil from Almaden mining district (Spain)”, in *Food and Chemical Toxicology*, (2009), 47, pp. 2761–2767.

Silvestroni, P., *Fondamenti di Chimica*. Milano: Masson editoriale Veschi. 1992.

Simonin, H.A., Loukmas, J.J., Skinner, L.C., Roy, K.M., “Lake variability: key factors controlling mercury concentrations in New York state fish”, in *Environ. Pollut.*, (2008), 154, pp.107–115.

Slemr, F., Schuster, G., Seiler, W., “Distribution, Speciation and Budget of Atmospheric Mercury”, in *Journal of Atmospheric Chemistry*, (1985), 3, pp. 407–434.

Slemr, F., Langer, E., “Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean”, in *Nature*, (1992), 355, pp. 434–436.

Soerensen, A.L., Sunderland, E. M., Holmes, C.D., Jacob, D.J., Yantosca, R.M., Skov, H., Christensen, J.H., Strode, S.A., Mason, R.P., “An Improved Global Model for Air-Sea Exchange of Mercury: High Concentrations over the North Atlantic”, *Environ. Sci. Technol.*, (2010), 44 (22), pp. 8574–8580.

Sorokin, D.Y., Kuenen, J.G., and Muyzer, G., “The microbial sulphur cycle at extremely haloalkaline conditions of soda lake”, in *Frontiers in Microbiology*, (2011), 2, pp. 1–15.

Sorokin, D.Y., Tourova, T.P., Kolganova, T.V., K.A., Sjollema, and Kuenen, J.G., “*Thioalkalispira microaerophila* gen. nov., sp. nov., a novel lithoautotrophic, sulfur-oxidizing bacterium from a soda lake”, in *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, (2002), 52, pp. 2175–2182.

Sprovieri, F., Pirrone, N., “Spatial and temporal distribution of atmospheric mercury species over the Adriatic Sea”, in *Environmental Fluid Mechanics*, (2008), 8, pp. 117–128.

Sprovieri, F., Pirrone, N., Gardfeldt, K., Sommar, J., “Mercury speciation in the Marine Boundary Layer along a 6000 km cruise path around the Mediterranean Sea”, in *Atmospheric Environment*, (2003), 37, pp. 63–71

Sprovieri, F., Pirrone, N., Hedgecock, I. M., Landis, M. S., and Stevens, R. K., “Intensive atmospheric mercury measurements at Terra Nova Bay in Antarctica during November and December 2000”, in *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, (2002), 107(D23), pp. 4722.

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., Saggiomo, V., “The key role played by the Augusta basin (southern Italy) in the mercury contamination of the Mediterranean sea”, in *Journal of Environmental Monitoring*, (2011), 13, p. 1753-1760.

Stafford, C.P., Haines, T.A., “Mercury contamination and growth rate in two piscivore populations”, in *Environ. Toxicol. Chem.*, (2001), 20, pp. 2099–2101

Steinnes, E., Berg, T., Sjøbakk, T.E. Wang et al., “Temporal and spatial trends in Hg deposition monitored by moss analysis”, in *Science of the Total Environment*, (2003), Volume 304, Issue 1-3, pp. 215-219

Storelli, M., Barone, G., Piscitelli, G., Marcotrigiano, G.O., “Mercury in fish: concentrations vs. fish size and estimates of mercury intake”, in *Food Addit. Contam.*, (2007), 24, pp. 1353–1357.

Storelli, M.M., “Potential human health risks from metals (Hg, Cd, and Pb) and polychlorinated biphenyls (PCBs) via seafood consumption: estimation of target hazard quotients (THQs) and toxic equivalents (TEQs)”, in *Food Chem. Toxicol.*, (2008), 46, pp. 2782–2788.

Storelli, M.M., Barone, G., Cuttone, G., Giungato, D., Garofalo, R., “Occurrence of toxic metals (Hg, Cd and Pb) in fresh and canned tuna: public health implications”, in *Food Chem. Toxicol.*, (2010), 48, pp. 3167–3170.

Storelli, M.M., Marcotrigiano, G.O., “Total mercury levels in muscle tissue of swordfish (*Xiphias gladius*) and bluefin tuna *Thunnus thynnus*) from the Mediterranean sea”, in *J. Food Protect.*, (2001), 64, pp. 1058–1061.

Storelli, M.M., Storelli, A., Giacomini-Stuffler, R., Marcotrigiano, G.O., “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”, in *Food Chemistry*, (2005), 89, pp. 295– 300.

Storelli, M.M., Stuffer, R.G., Marcotrigiano, G.O., “Total and methylmercury residues in tunafish from the Mediterranean sea”, in *Food Addit. Contam.*, (2002), 19, pp. 715– 720.

Streftaris, N., Zenetos, A., “Alien marine species in the Mediterranean – the 100 ‘Worst Invasives’ and their impact”, in *Med. Mar. Sci.*, (2006), 7 (1), pp. 87–118.

Strode, S., Jaegle´, L., Selin, N. E., Jacob, D. J., Park, R. J., Yantosca, R. M., Mason, R. P., Slemr, F., “Air-sea exchange in the global mercury cycle”, in *Global Biogeochemical Cycles*, (2007), 21, GB1017.

Stumm, W., Morgan, J. J. *Aquatic Chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*. 3rd Edition. John Wiley & Sons, Inc. 1995.

Stumm, W., Morgan, J.J. (Eds.) (1996). *Aquatic Chemistry– Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd Edition. New York: Wiley Interscience. 1996, Chapter 10.

Subcommttee on mineral toxicity in animals. “*Mineral tolerance of domestic animals*” *National Academy of Sciences*. Washington, D. C. 1980. 304- 327 pp.

Summers AO, Lewis E., “Volatilization of mercuric chloride by mercury-resistant plasmid-bearing strains of *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, and *Pseudomonas aeruginosa*”, in *J Bacteriol* (1973), 113, pp. 1070–1072.

Summers, A.O., Barkay, T., *Metal resistance genes in the environment*. In: Levy, S.B., Miller, R.V. (Eds.), *Gene Transfer in the Environment*. New York: McGraw-Hill. 1989. 287–308 pp.

Temme, C., Slemr, F., Ebinghaus, R., and Einax, J. W., “Distribution of mercury over the Atlantic Ocean in 1996 and 1999-2001”, in *Atmos. Environ.*, (2003), 37, pp. 1889-1897.

Thain, J.E., “Effects of mercury on the prosobranch mollusc *Crepidula fornicata*: acute lethal toxicity and effects on growth and reproduction of chronic exposure”, in *Mar. Environ. Res.* (1984), 12, pp. 285-309.

Tomasello, B., Copat, C., Pulvirenti, V., Ferrito, V., Ferrante, M., Renis, M., Sciacca,

S., Tigano, C., “Biochemical and bioaccumulation approaches for investigating marine pollution using Mediterranean rainbow wrasse, *Coris julis* (Linnaeus 1798)”, in *Ecotoxicol. Environ. Safe*, (2012), 86, pp. 168–175.

Tranchida, G., Bellanca, A., Angelone, M., Bonanno, A., Langone, L., Mazzola, S., Neri, R., Patti, B., “Chronological records of metal deposition in sediments from the Strait of Sicily, central Mediterranean: assessing natural fluxes and anthropogenic alteration”, in *J. Mar. Syst.*, (2010), 79, pp. 157–172.

Travnikov, O., Ilyin, I., *The EMEP/MSC-E mercury modelling system. In: Pirrone, N., Mason, R. (Eds.), Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Emissions, Measurements and Models*. New York: Springer. 2009. 571–587 pp.

Trevors J.R., “Mercury methylation by bacteria”, in *J Basic Microbiol*, (1986), 26, pp. 499–504.

Trudel, M., Rasmussen, J.B., “Modeling the elimination of mercury by fish”, in *Environ. Sci. Technol.*, (1997), 31, pp. 1716–1722.

Tseng CH, Chong CK, Chen CJ, Tai TY. “Dose-response relationship between peripheral vascular disease and ingested inorganic arsenic among residents in blackfoot disease endemic villages in Taiwan”, in *Atherosclerosis*, (1996), 120(1-2), pp. 125-33.

Turci R., Sottani C., Schierl R., Minoia C.” Validation protocol and analytical quality in biological monitoring of occupational exposure to antineoplastic drugs”, in *Toxicology Letters* 162 (2006), pp. 256–262.

Tuzen, M., “Toxic and essential trace elemental contents in fish species from the Black sea, Turkey”, in *Food Chem. Toxicol.*, (2009), 47, pp. 1785–1790.

Uriarte, A., Duenas, C., Duhamel, E., Grellier, P., Rico, I., Villamor, B., “Anchovy Otolith Workshop. Working Document to the 2007 ICES Planning Group on Commercial Catch”, in *Discards and Biological Sampling* (PGCCDBS), (2007).

USEPA 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 10.12.12).

Vena, J., Boffetta, P., Becher, H., Benn, T., Bueno-de-Mesquita, H.B., Coggon, D., Colin, D., Flesch-Janys, D., Green, L., Kauppinen, T., Littorin, M., Lynge, E., Mathews, J.D., Neuberger, M., Pearce, N., Pesatori, A.C., Saracci, R., Steenland, K., Kogevinas, M., “Exposure to dioxin and nonneoplastic mortality in the expanded IARC international cohort study of phenoxy herbicide and chlorophenol production workers and sprayers”, in *Environ Health Perspect.*, (1998), 106, Suppl 2, pp. 645-53.

Vogt, R., Crutzen, P. J., Sander, R., “A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer”, in *Nature*, (1996), 383, pp. 327-330.

Waldron, M.E., Kerstan, M., “Age validation in horse mackerel (*Trachurus trachurus*) otoliths”, in *ICES J. Mar. Res.*, (2001), 58, pp. 806–813.

Wang, S., Feng, X., Qiu, G., Fu, X., Wei, Z., “Characteristics of mercury exchange flux between soil and air in the heavily air-polluted area, eastern Guizhou, China”, in *Atmospheric Environment*, (2007), 41, pp. 5584–5594.

Wang, W.X., “Biodynamic understanding of mercury accumulation in marine and freshwater fish”, in *Adv. Environ. Res.*, (2012), 1 (1), pp. 15–35.

Wang, W.X., Fisher, N.S., “Delineating metal accumulation pathways for aquatic invertebrates”, in *Sci. Total Environ.*, (1999), 237 (238), pp. 459–472.

Wang, W.X., Wong, R.S.K., “Bioaccumulation kinetics and exposure pathways of inorganic mercury and methylmercury in a marine fish, the sweetlips *Plectorhinchus gibbosus*”, in *Mar. Ecol-Prog. Ser.*, (2003), 261, pp. 257–268.

Wang, W.X., Griscom, S.B., Fisher, N.S., “Bioavailability of Cr(III) and Cr(VI) to marine mussels from solute and particulate pathways”, in *Environ. Sci. Technol.*, (1997), 31, pp. 603–611.

Wang, W.X., Stupakoff, I., Gagnon, C., Fisher, N.S., “Bioavailability of inorganic and methylmercury to a marine depositfeeding polychaete”, in *Environ. Sci. Technol.*, (1998), 32, pp. 2564–2571.

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., “Atmospheric mercury at mediterranean coastal stations”, in *Environmental Fluid Mechanics*, (2008), 8, pp. 101–116, doi:10.1007/s10652-007-9047-2.

Wangberg, I., Munthe, J., Pirrone, N., Iverfeldt, A., Bahlman, E., Costa, P., Ebinghaus, R., et al., “Atmospheric mercury distribution in Northern Europe and in the Mediterranean region”, in *Atmospheric Environment*, (2001), 35(17), pp. 3019–3025.

Watanabe, C., “Modification of mercury toxicity by selenium: practical importance”, in *Tohoku J. Exp. Med.*, (2002), 196, pp. 71–77.

Watras, C.J., Bloom, N.S., “Mercury and methylmercury in individual zooplankton: implications for bioaccumulation”, in *Limnol. Oceanogr.*, (1992), 37, pp. 1313–1318.

Weber, J.H., “Review of possible paths for abiotic methylation of mercury(II) in the aquatic environment”, in *Chemosphere*, (1993), 26, pp. 2063–2077.

Westöö, G., “Determination of methylmercury compounds in foodstuffs. I. Methylmercury compounds in fish, identification, and determination”, in *Acta Chem. Scand.*, (1966), 20, pp. 2131–2137.

Whitehead, P.J.P., Clupeidae. In: Quero, J.C., Hureau, J.C., Karrer, C., Post, A., Saldanha, L. (Eds.), Check-list of the Fishes of the Eastern Tropical Atlantic (CLOFETA), vol. 1, JNICT, Lisbon; SEI, Paris; and UNESCO, Paris, 1990, pp. 208–227.

WHO. “Poverty, social exclusion and health systems in the WHO European Region”. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe (2010). p. 40.

WHO. “Summary and Conclusions of the Sixty Seventh Meeting of the Joint FAO/WHO Export Committee on Food Additives, Rome, 20–29 June 2006”. Geneva, WHO Regional Office for Europe (2006).

Wiederhold, J. G., Skyllberg, U., Drott, A., Jiskra, M., Jonsson, S., Björn, E., Bourdon, B., Kretzschmar, R. “Mercury Isotope Signatures in Contaminated Sediments as a Tracer for Local Industrial Pollution Sources”, in *Environ. Sci. Technol* (2015), 49(1), pp. 177–85.

Wilhelm, M, Ritz, B., “Residential proximity to traffic and adverse birth outcomes in Los Angeles County, California, 1994–1996”, in *Environ Health Perspect*, (2003), 111, pp. 207–216.

Winfrey, M.R., Rudd, J.W.M., “Environmental factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes”, in *Environ. Toxicol. Chem.*, (1990), 9, pp. 853–869.

Wirszubski, A., “On the biology and biotope of the red mullet *Mullus barbatus*”, in *Bull. Sea Fish. Res. Sin, HaOCa*, (1953), 7, pp. 20.

Witt, M. L. I., Mather, T. A., Baker, A. R., De Hoog, J., Pyle, D.M., “Atmospheric trace metals over the south-west Indian Ocean: Total gaseous mercury, aerosol trace metal concentrations and lead isotope ratios”, in *Marine Chemistry*, (2010), 121, pp. 2–16.

Wolfgang, S., “Mercury content of fishery products: data from the last decade” in *Sci. Total Environ.*, (1983), 31, pp. 283–300.

Wood, J. M., Scott Kennedy, F., Rosen, C. G., “Synthesis of methyl-mercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium”, in *Nature*, (1968), 220, pp. 173-174.

Xia, K., Skyllberg, U.L., Blead, W.F., Bloom, R.P., Nater, E.A., Helmke, P.A., “X-ray absorption spectroscopic evidence for the complexation of Hg(II) by reduced sulphur in soil humic substances”, in *Environ. Sci. Technol.*, (1999), 33, pp. 257.

Xiao, Z. F., Munthe, J., Schroeder, W. H. and Lindqvist, O., *Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden*. Volume 43, Issue 3. 1991. 267–279 pp.

Xiao, Z.F., Stromberg, D., Lindqvist, O., “Influence of humic substances on photolysis of divalent mercury in aqueous solution”, in *Water, Air and Soil Pollution*, (1995), 80, pp. 789–798.

Xu, Y., Wang, W.X., “Exposure and food chain transfer factor of Cd, Se, and Zn in a marine fish, *Lutjanus argentimaculatus*”, in *Mar. Ecol-Prog. Ser.*, (2002), 238, pp. 173–186.

Yakimov, M. M., Denaro, R., Genovese, M., Cappello, S., D’Auria, G., Chernikova, T. N., Timmis, K. T., Golyshin, P. N., & Giuliano, L., “Natural microbial diversity

in superficial sediments of Milazzo Harbour (Sicily) and community successions during microcosm enrichment with various hydrocarbons”, in *Environ. Microbiol.*, (2005), 7, pp. 1426-1441.

Yakimov, M.M., Gentile, G., Bruni, V., Cappello, S., D’Auria, G., Golyshin, P.N. and Giuliano, L., “Crude oil-induced structural shift of coastal bacterial communities of Rod Bay (Terra Nova Bay, Ross Sea, Antarctica) and characterization of cultured cold-adapted hydrocarbonoclastic bacteria”, in *FEMS Microbiol. Ecol.* (2004), 49, pp. 419-432

Yamamoto, M., “Stimulation of elemental mercury oxidation in the presence of chloride ion in aquatic environments”, in *Chemosphere*, (1996), 32, pp. 1217–1224.

Yang L, Sturgeon, R.E., “Comparison of mass bias correction models for the examination of isotopic composition of mercury using sector field ICP-MS”, in *J Anal At Spectrom*, (2003), 18, pp. 1452–1457.

Yin, R., Feng, X., Shi, W., “Application of the stable-isotope system to the study of sources and fate of Hg in the environment: a review”, in *Applied Geochemistry* (2010), 25, pp. 1467–1477.

Yin, R., Feng, X., Wang, J., Li, P., Liu, J., Zhang, Y., Chen, J., Zheng, L., Hu, T., “Mercury speciation and mercury isotope fractionation during ore roasting process and their implication to source identification of downstream sediment in the Wanshan mercury mining area, SW China”, *Chemical Geology*, (2013), 336, pp. 72–79.

Zampino, D., Zaccone, R., and La Ferla, R., “Determination of living and active bacterioplankton: a comparison of methods”, in *Chemistry and Ecology*, (2004), 20, pp. 411-42.

Zheng, W., Hintelmann, H. “Nuclear field shift effect in isotope fractionation of mercury during abiotic reduction in the absence of light”. *Journal of Physical Chemistry A.* (2010b), 114 (12), pp. 4238–4245.

Zheng, W., Hintelmann, H., “Nuclear field shift effect in isotope fractionation of mercury during abiotic reduction in the absence of light”, in *Journal of Physical Chemistry*, (2004), A. 2010b, 114 (12), pp. 4238–4245.

Appendice A

Percentili, media aritmetica e geometrica dei valori di Hg rilevati in sangue ($\mu\text{g/L}$), urine ($\mu\text{g/L}$) e capelli ($\mu\text{g/g}$) per classe d'età nei tre comuni investigati.

Analisi per classi di età sul totale					
Sangue					
	20-24	25-29	30-34	35-39	40-44
P5	0.4	0.3	1.1	1.6	1.1
P10	1.0	0.5	1.2	1.8	1.3
P25	2.2	1.8	2.8	3.7	3.4
P50	4.1	3.5	5.4	5.6	6.7
P75	7.2	6.3	9.8	9.8	14.7
P90	12.8	10.5	21.9	16.3	18.3
P95	19.7	19.1	22.9	20.3	21.0
MAX	26.3	38.3	39.7	30.3	33.6
AM	6.2	5.4	8.5	7.8	9.1
GM	3.5	2.9	5.2	5.6	6.0
CI.GM	2.1-5.8	1.94 - 4.21	3.93 - 6.97	4.43 - 7.15	4.66 - 7.76

Analisi per classi di età comune di Augusta					
Sangue					
	20-24	25-29	30-34	35-39	40-44
P5	4.7	0.3	1.7	2.7	1.3
P10	4.9	0.3	1.8	3.3	2.6
P25	5.4	1.4	3.5	4.4	4.0
P50	7.0	4.1	7.3	7.9	10.3
P75	16.9	9.7	16.8	13.8	16.5
P90	23.1	16.0	22.8	17.1	18.7
P95	24.7	24.6	28.3	23.5	21.7
MAX	26.3	38.3	39.7	30.3	33.6
AM	11.8	7.6	10.8	9.7	10.8
GM	9.4	3.1	7.1	7.7	7.7
CI.GM	5.52 - 15.93	1.37 - 6.9	5.06 - 10.04	6-9.77	5.79 - 10.36

Urine					
	20-24	25-29	30-34	35-39	40-44
P5	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1
P10	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2
P25	0.4	0.3	0.6	0.5	0.4
P50	1.4	0.8	1.1	0.8	0.7
P75	2.5	1.8	2.4	1.4	1.2
P90	5.0	2.9	4.1	2.4	2.1

Urine					
	20-24	25-29	30-34	35-39	40-44
P5	0.6	0.2	0.4	0.2	0.1
P10	0.9	0.2	0.5	0.4	0.2
P25	2.0	0.4	0.8	0.5	0.3
P50	3.1	1.3	1.4	0.9	0.8
P75	6.7	2.0	3.4	1.4	1.3
P90	7.8	3.0	4.5	3.0	2.2

Appendice A

P95	7.4	4.6	6.4	4.4	2.4
MAX	7.8	7.1	24.9	8.4	3.8
AM	2.0	1.4	2.2	1.3	0.9
GM	1.1	0.8	1.2	0.8	0.6
CI.GM	0.69 - 1.75	0.54 - 1.11	0.89 - 1.6	0.64 - 1.07	0.51 - 0.81

P95	7.8	4.0	6.3	6.0	2.5
MAX	7.8	7.1	7.0	8.4	3.8
AM	4.1	1.6	2.2	1.5	1.0
GM	2.6	0.9	1.5	0.9	0.7
CI.GM	0.99 - 6.69	0.5-1.6	1.1 - 2.08	0.67 - 1.29	0.5 - 0.93

Capelli					
	20-24	25-29	30-34	35-39	40-44
P5	0.2	0.05	0.4	0.5	0.5
P10	0.6	0.2	0.4	0.5	0.7
P25	0.8	0.6	0.7	1.0	1.0
P50	1.4	1.1	1.3	1.6	1.9
P75	2.0	1.9	3.4	3.1	3.1
P90	3.0	3.4	6.4	5.1	4.6
P95	3.8	4.4	7.8	5.9	5.1
MAX	8.2	7.5	10.5	7.1	7.1
AM	1.8	1.6	2.5	2.3	2.2
GM	1.2	0.9	1.6	1.7	1.7
CI.GM	0.76 - 1.79	0.6 - 1.34	1.18 - 2.04	1.33 - 2.11	1.39 - 2.09

Capelli					
	20-24	25-29	30-34	35-39	40-44
P5	1.3	0.0	0.5	0.5	0.5
P10	1.5	0.1	0.9	0.7	0.7
P25	1.8	0.4	1.1	1.2	1.3
P50	2.8	1.1	1.5	1.9	2.0
P75	3.5	2.7	5.0	3.6	3.2
P90	5.6	3.7	7.2	5.4	4.9
P95	6.9	4.4	8.9	6.3	5.6
MAX	8.2	4.7	10.5	7.1	7.1
AM	3.3	1.6	3.1	2.7	2.4
GM	2.7	0.8	2.0	2.1	1.9
CI.GM	1.69 - 4.33	0.37 - 1.65	1.44 - 2.86	1.59 - 2.71	1.46 - 2.43

Inquinamento ambientale e salute umana

il caso studio della Rada di Augusta

Analisi per classi di età comune di Melilli					
Sangue					
	20-24	25-29	30-34	35-39	40-44
P5	0.7	1.7	1.1	0.6	0.9
P10	1.1	1.8	1.3	0.9	1.1
P25	1.6	2.3	2.0	2.9	1.5
P50	2.4	2.7	2.9	3.8	4.6
P75	5.4	3.8	6.2	4.3	7.6
P90	6.2	4.9	10.2	5.3	15.7
P95	7.0	5.5	14.7	7.0	19.8
MAX	7.9	6.0	19.1	8.6	23.9
AM	3.4	3.2	5.3	3.7	6.7
GM	2.3	2.9	3.5	2.8	3.6
CI.GM	1.15 - 4.79	2.23 - 3.77	2.02 - 6.15	1.64 - 4.88	1.44 - 9.03

Analisi per classi di età comune di Priolo					
Sangue					
	20-24	25-29	30-34	35-39	40-44
P5	0.4	0.4	1.0	1.6	1.2
P10	0.7	0.5	1.1	1.6	1.2
P25	1.6	1.3	1.1	1.7	2.1
P50	3.3	3.9	3.4	6.5	4.3
P75	3.7	5.1	5.2	7.1	7.3
P90	11.1	7.4	6.2	8.2	12.9
P95	11.8	12.6	6.7	8.8	15.2
MAX	12.6	22.2	7.2	9.5	17.0
AM	4.3	4.7	3.5	5.0	5.6
GM	2.3	2.6	2.6	3.9	3.9
CI.GM	0.89 - 5.96	1.35 - 5.04	1.37 - 4.92	2.11 - 7.16	2.43 - 6.3

Urine					
	20-24	25-29	30-34	35-39	40-44
P5	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4
P10	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4
P25	0.3	0.4	0.3	0.4	0.4
P50	0.5	0.6	0.7	0.8	0.5
P75	1.8	0.9	1.8	1.2	0.6
P90	2.2	1.7	2.8	1.4	1.2
P95	2.5	1.9	13.9	1.6	1.7
MAX	2.7	2.1	24.9	1.7	2.1
AM	1.0	0.8	3.1	0.8	0.7
GM	0.7	0.6	0.9	0.7	0.6
CI.GM	0.34 - 1.31	0.33 - 0.97	0.39 - 2.02	0.43-1	0.37 - 0.89

Urine					
	20-24	25-29	30-34	35-39	40-44
P5	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
P10	0.4	0.2	0.3	0.3	0.3
P25	0.4	0.3	0.5	0.4	0.3
P50	1.3	0.9	0.6	0.7	0.6
P75	1.8	2.4	1.4	1.6	0.9
P90	2.6	4.0	1.4	2.6	1.9
P95	3.3	5.3	1.5	2.7	2.2
MAX	4.0	6.7	1.5	2.8	2.3
AM	1.4	1.7	0.9	1.1	0.8
GM	0.9	0.8	0.7	0.7	0.6
CI.GM	0.5 - 1.78	0.41 - 1.63	0.37 - 1.22	0.29 - 1.56	0.37 - 0.9

Capelli					
	20-24	25-29	30-34	35-39	40-44
P5	0.3	0.8	0.3	0.4	0.6
P10	0.5	0.8	0.4	0.6	0.7
P25	0.7	0.9	0.4	1.1	0.8

Capelli					
	20-24	25-29	30-34	35-39	40-44
P5	0.3	0.2	0.6	0.4	0.6
P10	0.5	0.3	0.6	0.4	0.6
P25	0.7	0.6	0.7	0.5	0.7

Appendice A

P50	1.4	1.2	0.7	1.5	1.2
P75	1.8	1.3	2.2	2.0	2.6
P90	2.0	2.0	3.4	2.8	4.1
P95	2.1	2.8	4.8	2.9	4.6
MAX	2.3	3.7	6.3	3.0	5.1
AM	1.3	1.4	1.7	1.6	1.9
GM	1.0	1.2	1.0	1.3	1.4
CI.GM	0.48 - 1.89	0.91 - 1.63	0.57 - 1.9	0.8 - 2.11	0.78 - 2.65

P50	0.8	1.0	0.7	0.9	1.5
P75	1.2	1.4	1.2	1.3	2.4
P90	2.0	3.1	1.7	1.9	3.4
P95	2.2	5.2	2.0	2.3	3.9
MAX	2.4	7.5	2.3	2.6	4.4
AM	1.0	1.6	1.0	1.0	1.8
GM	0.7	0.8	0.9	0.9	1.4
CI.GM	0.35 - 1.49	0.4 - 1.76	0.63 - 1.34	0.52 - 1.41	0.96 - 2.07

Analisi per classi di età comune di Melilli Sangue					
	20-24	25-29	30-34	35-39	40-44
P5	0.7	1.7	1.1	0.6	0.9
P10	1.1	1.8	1.3	0.9	1.1
P25	1.6	2.3	2.0	2.9	1.5
P50	2.4	2.7	2.9	3.8	4.6
P75	5.4	3.8	6.2	4.3	7.6
P90	6.2	4.9	10.2	5.3	15.7
P95	7.0	5.5	14.7	7.0	19.8
MAX	7.9	6.0	19.1	8.6	23.9
AM	3.4	3.2	5.3	3.7	6.7
GM	2.3	2.9	3.5	2.8	3.6
CI.GM	1.15 - 4.79	2.23 - 3.77	2.02 - 6.15	1.64 - 4.88	1.44 - 9.03

Analisi per classi di età comune di Priolo Sangue					
	20-24	25-29	30-34	35-39	40-44
P5	0.4	0.4	1.0	1.6	1.2
P10	0.7	0.5	1.1	1.6	1.2
P25	1.6	1.3	1.1	1.7	2.1
P50	3.3	3.9	3.4	6.5	4.3
P75	3.7	5.1	5.2	7.1	7.3
P90	11.1	7.4	6.2	8.2	12.9
P95	11.8	12.6	6.7	8.8	15.2
MAX	12.6	22.2	7.2	9.5	17.0
AM	4.3	4.7	3.5	5.0	5.6
GM	2.3	2.6	2.6	3.9	3.9
CI.GM	0.89 - 5.96	1.35 - 5.04	1.37 - 4.92	2.11 - 7.16	2.43 - 6.3

Urine					
	20-24	25-29	30-34	35-39	40-44
P5	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4
P10	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4
P25	0.3	0.4	0.3	0.4	0.4
P50	0.5	0.6	0.7	0.8	0.5
P75	1.8	0.9	1.8	1.2	0.6
P90	2.2	1.7	2.8	1.4	1.2
P95	2.5	1.9	13.9	1.6	1.7
MAX	2.7	2.1	24.9	1.7	2.1

Urine					
	20-24	25-29	30-34	35-39	40-44
P5	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
P10	0.4	0.2	0.3	0.3	0.3
P25	0.4	0.3	0.5	0.4	0.3
P50	1.3	0.9	0.6	0.7	0.6
P75	1.8	2.4	1.4	1.6	0.9
P90	2.6	4.0	1.4	2.6	1.9
P95	3.3	5.3	1.5	2.7	2.2
MAX	4.0	6.7	1.5	2.8	2.3

Inquinamento ambientale e salute umana

il caso studio della Rada di Augusta

AM	1.0	0.8	3.1	0.8	0.7
GM	0.7	0.6	0.9	0.7	0.6
CI.GM	0.34 - 1.31	0.33 - 0.97	0.39 - 2.02	0.43-1	0.37 - 0.89

AM	1.4	1.7	0.9	1.1	0.8
GM	0.9	0.8	0.7	0.7	0.6
CI.GM	0.5 - 1.78	0.41 - 1.63	0.37 - 1.22	0.29 - 1.56	0.37 - 0.9

Capelli					
	20-24	25-29	30-34	35-39	40-44
P5	0.3	0.8	0.3	0.4	0.6
P10	0.5	0.8	0.4	0.6	0.7
P25	0.7	0.9	0.4	1.1	0.8
P50	1.4	1.2	0.7	1.5	1.2
P75	1.8	1.3	2.2	2.0	2.6
P90	2.0	2.0	3.4	2.8	4.1
P95	2.1	2.8	4.8	2.9	4.6
MAX	2.3	3.7	6.3	3.0	5.1
AM	1.3	1.4	1.7	1.6	1.9
GM	1.0	1.2	1.0	1.3	1.4
CI.GM	0.48 - 1.89	0.91 - 1.63	0.57 - 1.9	0.8 - 2.11	0.78 - 2.65

Capelli					
	20-24	25-29	30-34	35-39	40-44
P5	0.3	0.2	0.6	0.4	0.6
P10	0.5	0.3	0.6	0.4	0.6
P25	0.7	0.6	0.7	0.5	0.7
P50	0.8	1.0	0.7	0.9	1.5
P75	1.2	1.4	1.2	1.3	2.4
P90	2.0	3.1	1.7	1.9	3.4
P95	2.2	5.2	2.0	2.3	3.9
MAX	2.4	7.5	2.3	2.6	4.4
AM	1.0	1.6	1.0	1.0	1.8
GM	0.7	0.8	0.9	0.9	1.4
CI.GM	0.35 - 1.49	0.4 - 1.76	0.63 - 1.34	0.52 - 1.41	0.96 - 2.07

Appendice B

Tablette riassuntive dei principali indici statistici relativi a sangue ($\mu\text{g/L}$), urine ($\mu\text{g/L}$) e capelli ($\mu\text{g/g}$) in relazione al consumo di **“pesce locale”** nei tre comuni investigati.

Popolazione totale			
Sangue			
	mai/ raramente	1,2 volte sett	>2 volte sett
P5	0.29	1.13	2.00
P10	0.44	1.60	3.20
P25	1.30	3.25	4.65
P50	2.85	5.40	12.90
P75	4.75	10.20	21.20
P90	10.06	16.78	23.80
P95	18.11	19.07	29.95
MAX	27.30	38.30	39.70
AM	4.59	7.75	13.69
GM	2.46	5.44	9.70
CI.GM	1.8-3.37	4.66-6.35	6.98-13.48

Augusta			
Sangue			
	mai/ raramente	1,2 volte sett	>2 volte sett
P5	0.48	1.80	3.38
P10	1.02	2.30	4.10
P25	2.00	4.45	6.50
P50	3.80	7.60	16.50
P75	7.45	14.00	22.80
P90	14.52	17.30	25.30
P95	18.49	21.70	32.14
MAX	27.30	38.30	39.70
AM	6.07	9.75	15.68
GM	3.59	7.18	11.89
CI.GM	2.32-5.55	5.87-8.78	8.47-16.69

Urine			
	mai/ raramente	1,2 volte sett	>2 volte sett
P5	0.10	0.20	0.45
P10	0.20	0.20	0.60
P25	0.30	0.40	0.80
P50	0.50	0.80	1.40
P75	0.98	2.10	2.20
P90	1.59	3.56	3.30

Urine			
	mai/ raramente	1,2 volte sett	>2 volte sett
P5	0.13	0.20	0.44
P10	0.20	0.20	0.60
P25	0.30	0.58	0.80
P50	0.80	1.15	1.20
P75	1.00	2.40	2.10
P90	1.34	5.60	3.60

Appendice B

P95	2.35	6.66	3.90
MAX	4.30	24.90	7.80
AM	0.79	1.71	1.78
GM	0.54	0.93	1.35
CI.GM	0.43-0.68	0.77-1.12	1.04-1.76

P95	1.47	6.84	3.96
MAX	4.30	8.40	7.80
AM	0.83	1.95	1.77
GM	0.59	1.12	1.30
CI.GM	0.43-0.82	0.86-1.45	0.96-1.76

Capelli			
	mai/ raramente	1,2 volte sett	>2 volte sett
P5	0.07	0.47	0.73
P10	0.22	0.59	0.76
P25	0.54	1.02	1.62
P50	1.03	1.54	3.24
P75	1.59	2.84	6.37
P90	2.99	4.22	8.12
P95	3.43	5.34	8.85
MAX	4.71	7.53	10.53
AM	1.24	2.09	4.01
GM	0.79	1.58	2.86
CI.GM	0.6-1.06	1.37-1.82	2.07-3.97

Capelli			
	mai/ raramente	1,2 volte sett	>2 volte sett
P5	0.11	0.48	0.96
P10	0.22	0.66	1.30
P25	0.65	1.08	1.90
P50	1.13	1.90	4.81
P75	2.12	3.36	6.83
P90	2.99	4.33	8.19
P95	3.37	5.39	9.22
MAX	4.71	7.08	10.53
AM	1.49	2.35	4.56
GM	0.97	1.79	3.42
CI.GM	0.63-1.49	1.47-2.17	2.41-4.84

Melilli Sangue			
	mai/ raramente	1,2 volte sett	>2 volte sett
P5	0.30	1.02	1.90
P10	0.58	1.48	2.00
P25	1.48	2.60	2.30
P50	2.35	4.30	2.80
P75	2.88	5.65	3.30
P90	5.16	9.28	3.60
P95	6.63	16.46	3.70
MAX	10.20	23.90	3.80
AM	2.78	5.50	2.80
GM	2.00	3.99	2.62
CI.GM	1.31-3.04	2.94-5.42	1.26-5.44

Priolo Sangue			
	mai/ raramente	1,2 volte sett	>2 volte sett
P5	0.16	1.10	2.40
P10	0.26	1.18	2.59
P25	0.60	2.10	3.18
P50	1.20	4.10	5.20
P75	3.70	7.20	8.73
P90	9.06	9.90	12.01
P95	14.58	11.84	13.11
MAX	22.20	17.00	14.20
AM	4.02	4.92	6.70
GM	1.50	3.69	5.24
CI.GM	0.65-3.48	2.76-4.92	2.36-11.63

Inquinamento ambientale e salute umana

il caso studio della Rada di Augusta

Urine			
	mai/ raramente	1,2 volte sett	>2 volte sett
P5	0.19	0.24	0.56
P10	0.20	0.30	0.62
P25	0.30	0.40	0.80
P50	0.40	0.65	1.10
P75	0.88	1.38	1.40
P90	1.52	2.28	1.58
P95	1.88	2.77	1.64
MAX	2.30	24.90	1.70
AM	0.66	1.82	1.10
GM	0.47	0.82	0.92
CI.GM	0.32-0.69	0.57-1.19	0.28-3.06

Urine			
	mai/ raramente	1,2 volte sett	>2 volte sett
P5	0.16	0.14	1.51
P10	0.20	0.28	1.61
P25	0.20	0.40	1.93
P50	0.40	0.60	2.20
P75	1.30	1.30	2.43
P90	2.44	1.90	2.65
P95	2.72	2.36	2.73
MAX	2.90	6.70	2.80
AM	0.89	1.01	2.15
GM	0.52	0.65	2.09
CI.GM	0.29-0.94	0.46-0.91	1.57-2.78

Capelli			
	mai/ raramente	1,2 volte sett	>2 volte sett
P5	0.25	0.44	0.87
P10	0.32	0.60	0.99
P25	0.65	0.81	1.32
P50	1.06	1.55	1.89
P75	1.41	1.99	2.45
P90	2.44	3.06	2.79
P95	3.46	4.65	2.90
MAX	3.66	6.26	3.01
AM	1.22	1.76	1.89
GM	0.89	1.36	1.51
CI.GM	0.58-1.35	1.03-1.81	0.39-5.83

Capelli			
	mai/ raramente	1,2 volte sett	>2 volte sett
P5	0.05	0.49	0.71
P10	0.09	0.60	0.72
P25	0.38	0.78	0.75
P50	0.61	1.23	1.15
P75	0.77	2.21	2.05
P90	1.10	2.55	2.99
P95	1.98	3.97	3.31
MAX	3.28	7.53	3.62
AM	0.76	1.68	1.65
GM	0.46	1.31	1.31
CI.GM	0.24-0.88	1.01-1.7	0.62-2.77

Appendice C

Tabelle riassuntive dei principali indici statistici relativi a sangue ($\mu\text{g/L}$), urine ($\mu\text{g/L}$) e capelli ($\mu\text{g/g}$) in relazione all'indice di massa corporea nei tre comuni investigati.

Popolazione totale			
Sangue			
	<22	22-26	>26
P5	0.72	1.10	0.48
P10	1.15	1.30	1.04
P25	2.38	2.75	1.98
P50	5.35	5.00	4.35
P75	12.68	10.52	7.23
P90	22.07	17.28	12.61
P95	31.79	21.74	16.81
MAX	39.70	32.60	23.80
AM	9.34	7.64	5.89
GM	5.23	5.00	3.69
CI.GM	3.79-7.22	4.18-5.99	2.68-5.09

Augusta			
Sangue			
	<22	22-26	>26
P5	1.92	1.15	1.31
P10	3.11	1.95	1.80
P25	4.18	3.70	3.35
P50	8.00	8.55	5.40
P75	18.60	15.35	10.20
P90	30.63	20.35	16.46
P95	36.19	22.73	21.50
MAX	39.70	32.60	23.80
AM	12.88	9.89	7.76
GM	8.34	6.80	5.53
CI.GM	5.68-12.24	5.31-8.71	3.97-7.72

Urine			
	<22	22-26	>26
P5	0.30	0.10	0.20
P10	0.30	0.20	0.20
P25	0.50	0.40	0.40
P50	0.85	0.80	0.80
P75	1.65	1.95	1.40
P90	3.07	3.53	2.30
P95	6.10	5.94	2.79

Urine			
	<22	22-26	>26
P5	0.35	0.10	0.20
P10	0.49	0.20	0.20
P25	0.70	0.50	0.58
P50	0.90	1.00	0.95
P75	1.55	2.33	2.03
P90	3.98	4.70	2.61
P95	6.43	6.68	3.69

Appendice C

MAX	8.40	24.90	4.30
AM	1.51	1.66	1.09
GM	0.94	0.86	0.76
CI.GM	0.72-1.22	0.71-1.06	0.59-0.97

MAX	8.40	7.80	4.30
AM	1.72	1.81	1.30
GM	1.13	1.00	0.89
CI.GM	0.83-1.54	0.75-1.33	0.63-1.26

Capelli			
	<22	22-26	>26
P5	0.40	0.35	0.14
P10	0.54	0.47	0.44
P25	0.85	0.79	0.72
P50	1.57	1.51	1.32
P75	2.61	3.18	2.30
P90	4.33	5.20	3.59
P95	5.97	7.07	5.05
MAX	7.53	10.53	6.53
AM	2.06	2.31	1.74
GM	1.46	1.53	1.16
CI.GM	1.13-1.87	1.28-1.83	0.85-1.57

Capelli			
	<22	22-26	>26
P5	0.55	0.32	0.34
P10	1.03	0.50	0.59
P25	1.12	1.09	1.07
P50	1.71	2.15	1.90
P75	3.19	3.64	2.86
P90	4.71	6.64	4.77
P95	6.12	7.86	5.52
MAX	6.87	10.53	6.53
AM	2.34	2.88	2.25
GM	1.72	1.87	1.65
CI.GM	1.23-2.41	1.44-2.42	1.18-2.3

Melilli Sangue			
	<22	22-26	>26
P5	0.63	0.90	1.02
P10	0.97	1.30	1.74
P25	1.75	1.70	2.08
P50	2.35	3.80	3.20
P75	3.48	5.40	4.20
P90	5.92	9.62	5.88
P95	6.86	17.34	8.04
MAX	7.90	23.90	10.20
AM	3.00	5.25	3.67
GM	2.25	3.58	2.75
CI.GM	1.37-3.69	2.53-5.06	1.55-4.88

Priolo Sangue			
	<22	22-26	>26
P5	0.73	1.04	0.15
P10	0.95	1.18	0.20
P25	1.25	2.10	0.95
P50	4.95	3.50	3.30
P75	7.25	6.50	5.20
P90	13.56	9.54	7.20
P95	17.88	12.40	7.25
MAX	22.20	17.00	7.30
AM	6.32	4.58	3.34
GM	3.56	3.32	1.79
CI.GM	1.66-7.6	2.46-4.48	0.75-4.26

Inquinamento ambientale e salute umana

il caso studio della Rada di Augusta

Urine			
	<22	22-26	>26
P5	0.26	0.22	0.20
P10	0.30	0.30	0.20
P25	0.30	0.40	0.40
P50	0.70	0.50	0.70
P75	1.65	1.00	1.25
P90	2.61	1.94	2.10
P95	2.75	2.10	2.20
MAX	2.80	24.90	2.30
AM	1.07	1.68	0.93
GM	0.74	0.64	0.68
CI.GM	0.44-1.24	0.42-0.96	0.41-1.13

Urine			
	<22	22-26	>26
P5	0.19	0.14	0.20
P10	0.28	0.28	0.20
P25	0.30	0.40	0.30
P50	0.80	0.80	0.60
P75	1.58	2.10	1.05
P90	2.74	2.82	1.40
P95	4.72	3.56	1.45
MAX	6.70	4.50	1.50
AM	1.43	1.30	0.71
GM	0.73	0.80	0.55
CI.GM	0.34-1.56	0.54-1.18	0.35-0.87

Capelli			
	<22	22-26	>26
P5	0.32	0.40	0.33
P10	0.38	0.49	0.55
P25	0.64	0.76	0.76
P50	0.83	1.24	1.28
P75	1.71	2.30	1.54
P90	2.26	3.33	1.99
P95	2.92	4.90	2.70
MAX	3.66	6.26	3.41
AM	1.27	1.82	1.31
GM	0.98	1.36	0.99
CI.GM	0.64-1.51	0.99-1.88	0.56-1.76

Capelli			
	<22	22-26	>26
P5	0.53	0.40	0.05
P10	0.54	0.47	0.05
P25	0.57	0.68	0.66
P50	1.33	1.02	0.77
P75	2.33	1.55	1.13
P90	4.75	2.55	1.40
P95	6.14	3.10	1.84
MAX	7.53	3.62	2.27
AM	2.13	1.29	0.88
GM	1.39	1.03	0.56
CI.GM	0.78-2.5	0.79-1.34	0.26-1.21

Appendice D

Tablette riassuntive dei principali indici statistici relativi a sangue ($\mu\text{g/L}$), urine ($\mu\text{g/L}$) e capelli ($\mu\text{g/g}$) in relazione alla presenza di otturazioni dentarie e al tempo di impianto nei tre comuni investigati.

Analisi per classi di età sul totale				
Sangue				
	nessuna	< 1 anno	1-5 anni	>5anni
P5	1.1	0.7	0.6	0.9
P10	1.5	1.0	1.1	1.1
P25	2.7	1.7	2.3	2.6
P50	5.7	3.6	3.7	4.7
P75	10.6	8.6	9.8	10.1
P90	19.6	13.3	17.2	17.0
P95	22.8	15.0	20.1	22.7
MAX	33.6	16.8	30.3	39.7
AM	8.2	5.9	7.0	7.6
GM	5.3	3.0	3.7	4.8
Cl.GM	4.08-6.81	0.95-9.73	2.03-6.7	3.99-5.7

Analisi per classi di età comune di Augusta				
Sangue				
	nessuna	< 1 anno	1-5 anni	>5anni
P5	1.3	2.6	12.3	1.1
P10	2.6	3.3	12.4	1.8
P25	5.2	5.6	12.7	3.6
P50	8.3	9.3	16.7	6.2
P75	16.4	13.1	19.0	13.8
P90	22.2	15.3	25.8	20.7
P95	24.2	16.1	28.0	23.8
MAX	33.6	16.8	30.3	39.7
AM	10.8	9.3	18.2	9.4
GM	7.5	5.5	17.2	6.2
Cl.GM	5 . 3 3 - 10.58	0 . 6 2 - 49.08	1 2 . 4 3 - 23.7	5.01-7.74

Urine				
	nessuna	< 1 anno	1-5 anni	>5anni
P5	0.2	0.2	0.1	0.2
P10	0.3	0.3	0.2	0.3
P25	0.5	0.4	0.3	0.4
P50	1.0	0.7	0.6	0.8

Urine				
	nessuna	< 1 anno	1-5 anni	>5anni
P5	0.2	1.2	0.6	0.2
P10	0.3	1.3	0.7	0.2
P25	0.6	1.7	0.9	0.5
P50	1.2	2.2	2.1	0.8

Appendice D

P75	2.1	1.0	1.2	1.6
P90	4.0	2.2	2.4	3.0
P95	6.3	2.8	3.2	4.1
MAX	24.9	3.3	8.4	7.1
AM	1.9	1.0	1.2	1.3
GM	1.0	0.6	0.6	0.8
CLGM	0.77-1.3	0.25-1.58	0.36-1.01	0.71-0.99

P75	2.3	2.8	2.4	1.7
P90	5.0	3.1	6.0	3.5
P95	7.0	3.2	7.2	5.5
MAX	7.8	3.3	8.4	7.1
AM	2.0	2.2	2.9	1.5
GM	1.2	1.9	1.8	0.9
CLGM	0.82-1.68	0.65-5.59	0.7-4.62	0.71-1.12

Capelli				
	nessuna	< 1 anno	1-5 anni	>5anni
P5	0.3	0.2	0.2	0.4
P10	0.5	0.3	0.5	0.5
P25	1.0	0.8	0.7	0.7
P50	1.7	1.7	1.0	1.4
P75	3.1	2.4	1.9	2.8
P90	5.3	4.8	3.8	4.4
P95	6.5	5.9	5.1	6.0
MAX	8.2	7.1	5.4	10.5
AM	2.3	2.3	1.7	2.1
GM	1.6	1.2	1.1	1.4
CLGM	1.21-1.98	0.39-3.84	0.66-1.76	1.21-1.68

Capelli				
	nessuna	< 1 anno	1-5 anni	>5anni
P5	0.3	1.7	2.5	0.4
P10	0.6	2.0	2.8	0.5
P25	1.2	2.9	3.4	1.1
P50	2.7	4.3	3.4	1.6
P75	3.7	5.7	5.1	3.1
P90	6.1	6.5	5.3	5.3
P95	7.2	6.8	5.3	6.8
MAX	8.2	7.1	5.4	10.5
AM	2.9	4.3	3.9	2.3
GM	2.0	3.2	3.8	1.6
CLGM	1.45-2.84	0.68 - 15.07	2.78-5.07	1.27-1.97

Analisi per classi di età comune di Melilli Sangue				
	nessuna	< 1 anno	1-5 anni	>5anni
P5	1.3	0.6	1.7	0.7
P10	1.6	0.8	1.7	1.1
P25	2.3	1.6	1.9	1.7
P50	3.9	2.8	2.4	2.9
P75	5.5	4.1	3.1	4.8
P90	7.0	4.8	3.6	9.6
P95	10.7	5.1	3.7	10.3
MAX	19.1	5.3	3.9	23.9
AM	4.7	2.8	2.6	4.5

Analisi per classi di età comune di Priolo Sangue				
	nessuna	< 1 anno	1-5 anni	>5anni
P5	0.9	2.1	0.3	0.8
P10	1.3	2.5	0.6	1.0
P25	1.9	3.7	1.5	1.1
P50	3.7	5.7	3.4	4.3
P75	6.7	7.7	4.0	7.2
P90	12.8	8.9	5.1	8.9
P95	16.6	9.3	6.2	12.1
MAX	22.2	9.7	7.3	17.0
AM	5.8	5.7	3.1	4.8

Inquinamento ambientale e salute umana

il caso studio della Rada di Augusta

GM	3.6	1.3	2.4	3.0
CI.GM	2.46-5.19	0.08 - 21.03	1.66-3.56	2.06-4.31

GM	3.5	4.1	2.0	3.2
CI.GM	1.94-6.25	0.74 - 22.38	0.91-4.44	2.14-4.7

Urine				
	nessuna	< 1 anno	1-5 anni	>5anni
P5	0.2	0.5	0.1	0.2
P10	0.3	0.5	0.2	0.3
P25	0.3	0.6	0.3	0.4
P50	0.5	0.7	0.5	0.6
P75	1.6	0.7	0.6	1.3
P90	2.3	0.8	0.7	2.0
P95	7.1	0.8	0.7	2.3
MAX	24.9	0.8	0.7	2.8
AM	2.3	0.7	0.5	0.9
GM	0.8	0.6	0.4	0.7
CI.GM	0.42-1.34	0.4-1	0.15-0.86	0.51-0.94

Urine				
	nessuna	< 1 anno	1-5 anni	>5anni
P5	0.3	0.1	0.1	0.3
P10	0.3	0.1	0.2	0.3
P25	0.4	0.2	0.2	0.4
P50	0.9	0.3	0.4	0.8
P75	2.1	0.3	0.7	1.5
P90	3.4	0.4	1.5	2.7
P95	4.2	0.4	2.1	2.9
MAX	4.5	0.4	2.6	6.7
AM	1.5	0.3	0.7	1.3
GM	0.9	0.2	0.4	0.9
CI.GM	0.56-1.58	0.05-0.78	0.23-0.79	0.58-1.24

Capelli				
	nessuna	< 1 anno	1-5 anni	>5anni
P5	0.3	0.2	0.6	0.4
P10	0.5	0.3	0.7	0.5
P25	0.7	0.6	0.8	0.7
P50	1.4	1.1	1.0	1.2
P75	1.8	1.5	1.3	2.2
P90	3.0	1.8	1.3	3.3
P95	4.3	1.9	1.3	3.4
MAX	6.3	2.0	1.3	5.1
AM	1.7	1.1	1.0	1.6
GM	1.3	0.5	0.9	1.2
CI.GM	0.86-1.85	0.03-8.17	0.66-1.35	0.91-1.69

Capelli				
	nessuna	< 1 anno	1-5 anni	>5anni
P5	0.3	0.7	0.1	0.5
P10	0.5	0.8	0.2	0.5
P25	0.8	1.1	0.6	0.6
P50	1.1	1.6	0.8	0.8
P75	1.5	2.0	1.0	2.2
P90	2.3	2.3	1.4	3.2
P95	2.9	2.4	1.5	4.4
MAX	3.6	2.5	1.6	7.5
AM	1.3	1.6	0.8	1.6
GM	1.0	1.2	0.6	1.1
CI.GM	0.56-1.7	0.27-5.25	0.32-1.14	0.81-1.59

Allegato I

**PROTOCOLLO DI STUDIO PER IL BIOMONITORAGGIO
DEL MERCURIO SU SANGUE, URINE E CAPELLI DI
UN CAMPIONE DI POPOLAZIONE RESIDENTE NEI
COMUNI DI AUGUSTA, MELILLI E PRIOLO GARGALLO**

Progetto finanziato dall' Assessorato Regionale della salute,

QUESTIONARIO

Data (gg,mm,aa) I _ I _ I I _ I _ II _ I _ I **Orario inizio intervista** I _ I _ I, I _ I _ I
Luogo dell'intervista _____ **Intervistatore** _____

SEZIONE A. DATI PERSONALI

Codice individuale I _ I _ I I _ I _ I _ I _ I _ I

A1. Data di nascita I _ I _ I I _ I _ II _ I _ I gg, mm, aa

A2. Sesso

- 1 Maschio
- 2 Femmina

A3. Stato civile

- 1 Celibe/Nubile
- 2 Coniugato/a
- 3 Vedovo/a
- 4 Separato/a
- 5 Divorziato/a

A4. Cittadinanza _____

A5. Qual è l'ultimo titolo di studio che ha conseguito?

- 1 Non ha titoli di studio
- 2 Licenza elementare
- 3 Diploma di scuola media inferiore o avviamento professionale
- 4 Diploma di scuola media superiore
- 5 Laurea/diploma universitario
- 6 Specializzazione post-universitaria, master, altro

SEZIONE B. CONDIZIONI AMBIENTALI

L'abitazione

B1. Indirizzo - Via/Viale/Piazza _____
n. civico _____

B2. Quanto è distante la sua abitazione da

a. discarica di rifiuti? km I_I_I_I specificare luogo o tipo

b. Area industriale? km I_I_I_I

c. Strada ad intenso traffico? metri I_I_I_I_I_I

B3. In prossimità della sua abitazione si verificano incendi all'aria aperta?

1 No

2 Sì, qualche volta

3 Sì, frequentemente

B4. Da quanti anni vive all'attuale indirizzo? I_I_I_I

B5. Se da meno di 20 anni, indicare gli indirizzi precedenti ed il periodo

Indirizzo	Città	Provincia	dal	al
_____	_____	_____	I_I_I_I	
_____	I_I_I_I	_____	I_I_I_I	
_____	I_I_I_I	_____	I_I_I_I	
_____	I_I_I_I	_____	I_I_I_I	

B6. Da quante stanze è composta la sua abitazione? (esclusi cucina, bagno, corridoi, sgabuzzini, disimpegni)

I_I_I_I

B7. Quante persone abitano nella sua casa (compreso lei)?

I_I_I_I

B8. Nella sua casa, sulle pareti o sui soffitti, ci sono macchie di umidità oppure muffe o funghi?

a. In passato 1 No 2 Sì

b. Attualmente 1 No 2 Sì

L'acqua

B11. Che tipo di acqua beve abitualmente in casa?

1 Acquedotto pubblico

2 Pozzo privato

3 Imbottigliata (minerale) da che anno I_I_I

4 Altro tipo _____

5 Non sa

B12. Che tipo di acqua utilizza abitualmente per cucinare?

1 Acquedotto pubblico

2 Pozzo privato

3 Imbottigliata (minerale) da che anno I_I_I

4 Altro tipo _____

5 Non sa

B13. Quanto spesso beve acqua fuori casa?(al bar, al lavoro, presso familiari e amici)

(Sono possibili risposte multiple)

Raramente

I_I_I numero di volte a settimana di acquedotto pubblico

I_I_I numero di volte a settimana di pozzo

I_I_I numero di volte a settimana imbottigliata

Non sa

SEZIONE C. ATTIVITÀ LAVORATIVA

C1. Ha mai lavorato?

1 No

2 Sì

Se ha risposto NO passare alla domanda C4

1 Sì, ma ha smesso anno di inizio I _ I _ I _ I _ I anno di fine I _ I _ I _ I _ I

2 Sì, lavora ancora anno di inizio I _ I _ I _ I _ I

C2. Se sì, qual è (o era) la sua condizione lavorativa?

1 Lavoratore a tempo pieno

2 Lavoratore a tempo parziale

3 Lavoratore occasionale

4 In cerca di prima occupazione

5 Disoccupato (lavorava in precedenza)

6 Pensionato

7 Inabile al lavoro

8 Studente

9 Casalinga

10 Altro (*specificare, per es. lavoro irregolare, due lavori part-time*)

C3. Qual è la categoria professionale che meglio descrive il suo attuale lavoro (o ultimo lavoro svolto)?

a) alle dipendenze come

1 Dirigente

2 Direttivo/quadro/funzionario (*inclusi i docenti di scuola secondaria*)

3 Tecnico o impiegato ad alta/media qualificazione (*analisti di dati, geometri, periti tecnici, impiegati amministrativi, infermieri, docenti di scuola materna ed elementare, sottufficiali in pubblica sicurezza*)

4 Impiegato esecutivo (*segretaria, personale di sportello*)

5 Capo operaio, operaio specializzato

6 Operaio generico, lavoratore manuale, personale ausiliario (*bracciante, usciere, commesso, manovale, cameriere*)

7 Lavoratore agricolo

8 Altra posizione dipendente _____

b) in modo autonomo come

- 9 Imprenditore
- 10 Libero professionista
- 11 Lavoratore in proprio (*commerciante, artigiano, coadiuvante e socio di cooperativa*)
- 12 Coltivatore, allevatore
- 13 Altra posizione autonomo _____

C4. Per quale motivo ha smesso di lavorare o non ha mai lavorato?

- 1 Malattia/inabilità specificare _____
- 2 Licenziamento/dimissioni dal I__I__I
- 3 Pensionamento dal I__I__I
- 4 Altro _____

C5. In quale località svolge la sua attività lavorativa

Città _____

Località _____

C6. Quale è l'ultimo titolo di studio conseguito da sua moglie/marito/convivente?

- 1 Non ha conviventi
- 2 Non ha titoli di studio
- 3 Licenza elementare
- 4 Diploma di scuola media inferiore o avviamento professionale
- 5 Diploma di scuola media superiore
- 6 Laurea/diploma universitario
- 7 Specializzazione post-universitaria, master, altro

D4. Ha mai lavorato in una azienda agricola?

1 No

2 Sì

Tipo di lavoro

Mansione

Attività produttiva

Prodotti chimici utilizzati

Nome della ditta e sede

Periodo dal I__I__I al I__I__I

D5. Ha mai utilizzato pesticidi al di fuori dell'orario di lavoro?

1 No

2 Sì

Tipo di utilizzo

Periodo dal I__I__I al I__I__I

D6. *Hai mai lavorato in un'industria di prodotti chimici?*

1 No

2 Sì

Che tipo di industria

Periodo dal I__I__I al I__I__I

D7. **Ha mai lavorato con condensatori, bobine di motori elettrici, altri strumenti contenenti oli dielettrici o isolanti o fluidi idraulici?**

1 No

2 Sì

Che tipo di azienda/attività?

Periodo (*anno di inizio*) I__I__I__I__I (*anno di fine*) I__I__I__I__I

SEZIONE E. ATTIVITÀ RICREATIVE E SPORTIVE

E1. Pratica regolarmente passatempi?

1 No

2 Sì

E1a. Sesi, quali?

1 Modellismo

2 Bricolage

3 Pittura

4 Giardinaggio

5 Cucito

6 Collezionismo

7 Fotografia

8 Altro

E1b. Dove li pratica?

1 Al chiuso

I _ I _ I

2 All'aperto

I _ I _ I

E1c. Se all'aperto, specificare la città e località dove li pratica?

Città _____

Località _____

E2. Pratica attività sportiva?

1 No

2 Sì

E2a. Sesi,

quale? _____

E2b. Quante ore a settimana I _ I _ I

1 Al chiuso

2 All'aperto

SEZIONE F. FUMO

Fl. Ha mai fumato sigarette? (almeno 100 nella vita)

1 No

2 Sì **F1a.** Sì, ma ha smesso da più di 6 mesi

In quale anno ha iniziato a fumare I _ I _ I

Quante sigarette fumava in media al giorno I _ I _ I

In quale anno ha smesso di fumare I _ I _ I

F1b. Sì, fuma ancora (o ha smesso da meno di 6 mesi)

In quale anno ha iniziato a fumare I _ I _ I

Quante sigarette fumava in media al giorno I _ I _ I

F2A. Vive o ha vissuto con persone che fumano regolarmente?

1 No

2 Sì **F2a.** Mediamente quante persone fumano in casa sua? I _ I

F2b. Chi fuma in casa sua?

1 Nessuno

2 Padre

3 Madre

4 Fratello/sorella

5 Coniuge/convivente

6 Figli

7 Altro _____

F2c. Come giudica la sua esposizione al fumo in casa?

1 Lieve

2 Moderata

3 Elevata

F2B. Vive o ha vissuto con persone che fumavano regolarmente?

1 No

2 Sì **F2a.** Mediamente quante persone fumavano in casa sua? I__I

F2b. Chi fumava in casa sua?

1 Nessuno

2 Padre

3 Madre

4 Fratello/sorella

5 Coniuge/convivente

6 Figli

7 Altro _____

F2c. Come giudicava la sua esposizione al fumo in casa?

1 Lieve

2 Moderata

3 Elevata

SEZIONE G. STORIA MEDICA E CONDIZIONI CLINICHE

G1 Le sono mai state diagnosticate alcune delle seguenti malattie o condizioni cliniche?

		Età
a. Asma bronchiale	<input type="checkbox"/>	
b. Bronchite cronica o enfisema polmonare, o dispnea o fibrosi polmonare	<input type="checkbox"/>	
c. Bronchite asmatica o polmonite nei primi anni di vita	<input type="checkbox"/>	
d. Epilessia	<input type="checkbox"/>	
e. Emicrania (persistente)	<input type="checkbox"/>	
f. Morbo di Parkinson	<input type="checkbox"/>	
g. Altre patologie del sistema nervoso (SM, SLA)	<input type="checkbox"/>	
h. Malattie renali (sindromi nefrosiche, glomerulo nefriti) e/o eccesso di glucosio e/o proteine nelle urine) pproteine	<input type="checkbox"/>	
i. Vene varicose	<input type="checkbox"/>	
j. Emorroidi	<input type="checkbox"/>	
k. Infezioni ricorrenti delle vie urinarie (più di 1 volta in un anno??)	<input type="checkbox"/>	
l. Incontinenza (dopo i 5 anni di età)	<input type="checkbox"/>	
m. Ipertensione arteriosa-Tachicardia	<input type="checkbox"/>	
n. Eccesso di colesterolo	<input type="checkbox"/>	
o. Eccesso di trigliceridi	<input type="checkbox"/>	
p. Diabete	<input type="checkbox"/>	
q. Malattie di cuore	<input type="checkbox"/>	
r. Malattie della tiroide	<input type="checkbox"/>	
s. Artrite reumatoide	<input type="checkbox"/>	
t. Osteoporosi	<input type="checkbox"/>	
u. Ulcere gastriche- Crampi addominali-Diarrea	<input type="checkbox"/>	
v. Tumori benigni	<input type="checkbox"/>	
w. Tumori maligni, pregressi (attualmente non fa controlli e non prende farmaci) specificare sede _____	<input type="checkbox"/>	
x. Psoriasi- Acrodinia- Dermatiti	<input type="checkbox"/>	
y. Bulimia o anoressia	<input type="checkbox"/>	

		Età
z. Disturbi neuropsichici rilevanti (depressione, distimia, sindrome maniaco-depressiva, tremori, ipereccitabilità, insonnia, ansietà, perdita di memoria, astenia, parestesie, iperreflessia tendinea, etc.)	<input type="checkbox"/>	
za. Epatite	<input type="checkbox"/>	
zb. Cirrosi epatica	<input type="checkbox"/>	
zc. Sterilità	<input type="checkbox"/>	
zd. Disturbi del ciclo mestruale	<input type="checkbox"/>	
ze. Carie	<input type="checkbox"/>	
zf. Altro	<input type="checkbox"/>	

G2. Ha otturazioni?

1 No

2 Sì

G2a. Se sì, da quanto tempo?

1 1 mese

2 più di 6 mesi

3 da più di un anno

4 da 1 a 5 anni fa

5 Da più di 5 anni

G2b. Ha sostituito delle otturazioni?

1 No

2 Sì

G2a. Se sì, da quanto tempo?

1 1 mese

2 più di 6 mesi

3 da più di un anno

4 da 1 a 5 anni fa

5 Da più di 5 anni

G3. Saprebbe dire se è allergico ?

1 No

2 Sì

G3a. Se sì, a cosa?

1 Animali

2 Alimenti

3 Polline

4 Polvere

5 Punture di insetti

6 Altro _____

G4. Prende abitualmente farmaci? (sistematicamente e per tempi prolungati)

1 No

2 Sì

G4a. Quali?

(classe farmacologica) _____

Sintomi e malattie respiratorie

G5. Ha abitualmente tosse, al di fuori dei comuni raffreddori, per alcuni periodi dell'anno?

1 No

2 Sì

G5a. Ha tosse per la maggior parte dei giorni della settimana (4 o più) e che dura almeno 3 mesi l'anno?

1 No

2 Sì Da quanti anni I_I_I

G5b. Respirando ha mai prodotto sibili o fischi, al di fuori dei comuni raffreddori?

1 No

2 Sì Da quanti anni I_I_I

G6. Ha abitualmente catarro per alcuni periodi dell'anno?

1 No

2 Sì

G4a. Ha catarro per 4 o più giorni alla settimana per almeno 3 mesi l'anno?

1 No

2 Sì Da quanti anni I_I_I

G7. Durante gli ultimi 3 anni, quanti episodi dei seguenti disturbi ha avuto?

a. Bronchite 1 Mai 2 1-2 3 >2

b. Polmonite 1 Mai 2 1-2 3 >2

G8. Negli ultimi 3 anni, al di fuori dei comuni raffreddori, ha mai avuto febbre da fieno o qualche altra condizione allergica che determina naso che cola o naso chiuso?

1 No

2 Sì

1 Raramente

2 Spesso

3 Sempre

Sintomi e malattie cardiache

G9. Il medico le ha mai diagnosticato pressione del sangue alta (ipertensione arteriosa)?

1 No

2 Sì

G8a. Prende abitualmente farmaci per controllare la pressione?

1 No

2 Sì

G10. Il medico le ha mai diagnosticato:dispnea/mancanza di fiato

1 No

2 Sì

G11. Il medico le ha mai diagnosticato:dolore al petto tipico (angina)

1 No

2 Sì

G12. Il medico le ha mai diagnosticato:palpitazioni (tachicardia/battito accelerato)

1 No

2 Sì

G13. Il medico le ha mai diagnosticato:facile affaticabilità

1 No

2 Sì

G14. Il medico le ha mai diagnosticato:risveglio improvviso per mancanza di fiato (dispnea parossistica notturna)

1 No

2 Sì

SEZIONE H. DIETA

H1 Quanto spesso consuma i seguenti cibi?
(se il luogo di produzione non è conosciuto o è un prodotto della rete commerciale non si compila l'ultima colonna)

Tipo Cibo	Mai/ Raramente	1-2 volte a settimana	3-4 volte a settimana	>4 volte a settimana	Produzione in proprio(P)/ locale(L)
a. Latte intero	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
b. Latte scremato	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
c. Yogurt	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
d. Bevande a base di latte	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
e. Formaggio	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
f. Mozzarella	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
g. Burro	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
h. Pollami	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
i. Manzo	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
j. Maiale	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
k. Agnello	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
l. Cavallo	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
m. Prodotti a base di maiale	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
n. Fegato	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
o. Pesce fresco/congelato mercato locale	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
o. Pesce fresco/congelato mercato non locale	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
p. Molluschi e crostacei freschi /congelati mercato locale	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
p. Molluschi e crostacei freschi/congelati mercato non locale	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
q. Uova	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
r. Verdure fresche	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
r. Funghi	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
s. Verdure cotte	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I

Tipo Cibo	Mai/ Raramente	1-2 volte a settimana	3-4 volte a settimana	>4 volte a settimana	Produzione in proprio(P)/ locale(L)
t. Frutta	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
u. Oli e grassi vegetali (olio di oliva, margarina)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
v. Oli e grassi animali (strutto, burro)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
w. Cereali	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
x. Pasta, pane	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
y. Biscotti, dolci	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
z. Vino	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I__I
	1	2	3	4	

H2. Fa uso di integratori alimentari?

1 No

2 Sì

H2a. Quali?(anche nome commerciale)_____

H3. Ha mai seguito diete particolari?

1 No

2 Sì

H3a. Quali? (es. dimagrante, disintossicante, terapeutica)_____

H4. Ha mai perso più di 10 kg nell'arco di 6 mesi?

1 No

2 Sì

H4a. A che età? I__I__I

SEZIONE I. STORIA RIPRODUTTIVA (COMPILARE: SE DONNA 9.A, SE MASCHIO 9.B)

9a) Donne

I1. Ha mai fatto uso di contraccettivi orali?

1 No

2 Sì

I1a. Per quanti anni__I__I

I2. Le è mai stata diagnosticata qualcuna delle seguenti condizioni?

1 No

2 Sì

I2a. Quale?

Ipotiroidismo

Patologie apparato genitale _____

Malformazioni apparato genitale _____

Malattie ereditarie _____

Endometriosi

I3. Ha mai avuto difficoltà a rimanere incinta?

1 No

2 Sì

3 Non so

Se ha risposto NO passare alla domanda I4

I3a. Se sì, ha consultato un medico per questo?

1 No

2 Sì

I3b. Qual è stata la motivazione diagnosticata?

1 **Motivo sconosciuto**

2 **Disfunzione ormonale (anovulazione, deficienza fase luteinica, etc)**

3 **Problema meccanico (tube occluse, malformazione, ecc)**

4 **Disfunzione immunitaria (autoanticorpi, ecc)**

5 **Problemi a carico del partner**

I3c. E' stata mai sottoposta ad una terapia per la fertilità?

1 No

2 **Sì, terapia medica** _____

3 **Sì, terapia chirurgica** _____

I3d. Ha usato qualche tipo di trattamento per favorire il verificarsi di una gravidanza?

1 No

2 Sì

18. Se non prendeva alcuna precauzione per evitare la gravidanza, quanto tempo è trascorso tra l'inizio dei rapporti non protetti ed il concepimento?

Mesi I__I__I

19. Esito della gravidanza

Parto gemellare

1 No

2 Sì

Allattamento

110. Ha mai allattato al seno?

1 No

2 Sì

110a. L'allattamento è in corso

Quanto tempo è passato dall'ultima volta che ha allattato?

aa

I__I__I mm I__I__I

Per quanto tempo ha allattato in quella occasione?

mm

I__I__I gg I__I__I

111. Qual è stato il numero totale di allattamenti?

I__I__I

112. Durata media di ogni periodo di allattamento

allattamento 1° figlio settimane I__I__I

allattamento 2° figlio settimane I__I__I

allattamento 3° figlio settimane I__I__I

9 b) Uomini

II2. Le è mai stato diagnosticato un problema di sterilità o infertilità?

1 No

2 Non so

3 Sì

II2a. Se sì, quale era la causa del problema?

1 Prostatite

2 Varicocele

3 Criptorchidismo

4 Ipogonadismo endocrino

5 Ostruzione delle vie seminali

6 Anticorpi antispermatozoi

7 Disfunzione erettile e/o eiaculatoria

8 Altro _____

SEZIONE J. STORIA DEL CICLO MESTRUALE

J1. A quanti anni ha avuto il primo ciclo mestruale?

|_|_| anni Non ricorda

J2. Attualmente è in menopausa?

1 No 2 Sì

Nell'ultimo anno / nell'anno prima della gravidanza in corso / nell'anno prima dell'allattamento in corso

J3. Quanti giorni dura in media il suo ciclo (cioè il periodo tra una mestruazione e l'altra)?

I_|_|

J4. Direbbe che i suoi cicli sono mediamente

1 Regolari 2 Irregolari

J5. Ha avuto almeno un ciclo mestruale della durata di meno di 21 giorni?

1 No

2 Sì **Quante volte** I_|_|

J6. Ha avuto almeno un ciclo mestruale della durata di più di 40 giorni?

1 No

2 Sì **Quante volte** I_|_|

J7. Ha mai avuto periodi ripetuti in cui saltava 1 o più cicli?

1 No

2 Sì **Quante volte** I_|_|

J8. Come descriverebbe mediamente il flusso del suo ciclo ?

1 Abbondante 2 Medio 3 Scarso

J9. Per quanti giorni dura in media il flusso?

I_|_|

J10. Se ha avuto problemi di dismenorrea (dolori mestruali), come la descriverebbe?

- 1 Mai avuta
- 2 Leggera (dolori lievi senza bisogno di farmaci)
- 3 Moderata (dolori con bisogno di farmaci senza interrompere le normali attività)
- 4 Grave (dolori con bisogno di farmaci, riposo a letto e astensione dal lavoro)

5 anni fa

J11. Direbbe che i suoi cicli erano normalmente

- 1 Regolari
- 2 Irregolari

J12. Ha avuto almeno un ciclo mestruale della durata di meno di 21 giorni?

- 1 No
- 2 Sì **Quante volte I_I_I**

J13. Ha avuto almeno un ciclo mestruale della durata di più di 40 giorni?

- 1 No
- 2 Sì **Quante volte I_I_I**

J14. Ha mai avuto periodi ripetuti in cui saltava il ciclo?

- 1 No
- 2 Sì

J15. Come descriverebbe il flusso del ciclo che aveva (abituamente)?

- 1 Abbondante
- 2 Medio
- 3 Scarso

J16. Per quanti giorni durava in media il flusso?

I_I_I

J17. Se ha mai avuto problemi di dismenorrea (dolori mestruali), come la descriverebbe?

- 1 Mai avuta
- 2 Leggera (dolori lievi senza bisogno di farmaci)
- 3 Moderata (dolori con bisogno di farmaci senza interrompere le normali attività)
- 4 Grave (dolori con bisogno di farmaci, riposo a letto e astensione dal lavoro)

SEZIONE K. PERCEZIONI RIGUARDO AI PERICOLI E AI RISCHI AMBIENTALI

LEGGERE *Definizione di pericolo*

Il pericolo è una condizione che può causare conseguenze indesiderabili.

K1. Ha di fronte una lista di pericoli diversi. In quale misura si sente personalmente esposto ad ognuno di essi? moltissimo, molto, poco, per niente?

(Mettere una crocetta nella casella corrispondente alla risposta dell'intervistato. Se l'intervistato dice di non sapere o non risponde, barrare la casella **non so** sulla riga corrispondente alla domanda).

	Moltissimo	Molto	Poco	Per niente	Non so	Ordine
a. Le inondazioni	<input type="checkbox"/>					
b. Il rumore	<input type="checkbox"/>					
c. Il trasporto di materiale pericoloso	<input type="checkbox"/>					
d. I rifiuti	<input type="checkbox"/>					
e. I rifiuti pericolosi (chimici, radioattivi)	<input type="checkbox"/>					
f. L'inquinamento atmosferico	<input type="checkbox"/>					
g. Fenomeni meteorologici gravi (uragani, alluvioni, trombe d'aria)	<input type="checkbox"/>					
h. Gli incendi (di qualunque tipo)	<input type="checkbox"/>					
i. L'inquinamento dell'ambiente acquatico (mare, corsi d'acqua, acqua di falda sotterranea, laghi..)	<input type="checkbox"/>					
j. Le industrie pericolose	<input type="checkbox"/>					
k. Un terremoto	<input type="checkbox"/>					
l. Una frana / una colata di fango	<input type="checkbox"/>					
	1	2	3	4	5	

K.2. Mi può indicare in ordine di importanza i 3 pericoli ai quali si sente più esposto?

Compilare l'ultima colonna della tabella precedente.

K3. Si ritiene sufficientemente informato sulla presenza di pericoli che esistono nell'area in cui vive?

1 No

2 Sì

3 Non so

K4. Tra i pericoli sopra elencati quali secondo lei sono presenti nell'area dove vive?

a <input type="checkbox"/>	b <input type="checkbox"/>	c <input type="checkbox"/>	d <input type="checkbox"/>	e <input type="checkbox"/>	f <input type="checkbox"/>	g <input type="checkbox"/>	h <input type="checkbox"/>	i <input type="checkbox"/>	j <input type="checkbox"/>	k <input type="checkbox"/>	l <input type="checkbox"/>
----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------

K5. Quale mezzo d'informazione preferisce ed ha l'abitudine di consultare?

Mettere una crocetta nella casella corrispondente alla risposta dell'intervistato (segnare l'ordine delle risposte).

Non anticipare le risposte.

- | | |
|--|---|
| 1 <input type="checkbox"/> Televisione nazionale | 2 <input type="checkbox"/> Televisione locale |
| 3 <input type="checkbox"/> Giornali nazionali | 4 <input type="checkbox"/> Giornali locali |
| 5 <input type="checkbox"/> Radio | 6 <input type="checkbox"/> Internet |
| 7 <input type="checkbox"/> Informazioni dai comitati locali di cittadini | |
| 8 <input type="checkbox"/> Familiari | |
| 9 <input type="checkbox"/> Altro _____ | |

LEGGERE

Definizione di rischio

Il rischio è la misura quantitativa della probabilità che un pericolo si manifesti con effetti negativi per la salute, l'ambiente, la proprietà.

K6. Nella vita di tutti i giorni siamo normalmente esposti a rischi di diversa natura, siritiene sufficientemente informato sulla grandezza dei rischi a cui ritiene di essere esposto ?

- 1 No 2 Sì 3 Non so

K6a. Se no, come vorrebbe essere meglio informato sui rischi ?

K6b. Se sì, quali? _____

K7. Normalmente a chi fa riferimento per informarsi sui rischi a cui è esposto?

Si possono scegliere più risposte. (5 al massimo e segnare l'ordine di citazione).

a. Mezzi di comunicazione nazionali (TV, giornali, radio)	<input type="checkbox"/>
b. Mezzi di comunicazione locali (TV, giornali, radio)	<input type="checkbox"/>
c. Enti locali (comune, provincia...)	<input type="checkbox"/>
d. Politici locali (rappresentanti istituzioni locali, es. consiglieri comunali)	<input type="checkbox"/>
e. Prefettura o altre istituzioni statali (per es. protezione civile)	<input type="checkbox"/>

f. I pompieri	<input type="checkbox"/>
g. Forze dell'ordine (polizia, carabinieri, etc..)	<input type="checkbox"/>
h. Organizzazioni sanitarie e personale medico (USL, ospedale..)	<input type="checkbox"/>
i. Scienziati (esperti, ingegneri, ecc.)	<input type="checkbox"/>
j. Associazioni locali di cittadini	<input type="checkbox"/>
k. Dirigenza di industrie	<input type="checkbox"/>
l. Lavoratori delle fabbriche	<input type="checkbox"/>
m. Organizzazioni ambientaliste (Legambiente, Amici della Terra, WWF, altre)	<input type="checkbox"/>
n. Organizzazioni sindacali e di categoria	<input type="checkbox"/>
o. Parrocchia	<input type="checkbox"/>
p. Altro (<i>specificare</i>)	<input type="checkbox"/>
q. Persona particolare(<i>precisare</i>).....	<input type="checkbox"/>
r. Persona particolare(<i>precisare</i>).....	<input type="checkbox"/>

K8. Come giudica la situazione ambientale nel comune in cui vive?

Ottima	Accettabile	Grave ma risolvibile	Grave ed irreversibile	Non so
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
1	2	3	4	5

K9. Ha sentito parlare di problemi ambientali esistenti nella sua zona?

1 No

2 Sì

K9a. Se sì, da chi, o dove? (sono possibili risposte multiple)

K10. Ha sentito parlare di problemi di salute esistenti nella sua zona?

1 No

2 Sì

K10a. Se sì, da chi, o dove? (sono possibili risposte multiple)

K12. Secondo Lei chi è responsabile della tutela della salute? (sono possibili risposte multiple)

K13. Secondo lei, quanto è probabile per chi vive in prossimità di una area inquinata ammalarsi di:
(una sola risposta per riga)

	Certo	Molto probabile	Mediamente probabile	Per nulla probabile	Non so
a. Allergie	<input type="checkbox"/>				
b. Malattie respiratorie acute	<input type="checkbox"/>				
c. Malattie respiratorie croniche	<input type="checkbox"/>				
d. Danni temporanei ai diversi organi	<input type="checkbox"/>				
e. Danni permanenti ai diversi organi	<input type="checkbox"/>				
f. Danni al fegato	<input type="checkbox"/>				
g. Varie forme di cancro	<input type="checkbox"/>				
h. Leucemia	<input type="checkbox"/>				
i. Malformazioni congenite in nati da genitori esposti a inquinamento	<input type="checkbox"/>				
	1	2	3	4	5

K14. Quanto è d'accordo con le seguenti definizioni di rischio?

	Perfettamente d'accordo	Molto d'accordo	Poco d'accordo	Per niente d'accordo	Non so
a. Il rischio può essere definito come probabilità del verificarsi di un evento sfavorevole	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
b. Il rischio indica la conseguenza di un comportamento individuale o di gruppo	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
c. Non è possibile definire in modo preciso il rischio poiché esso dipende dalla natura dell'evento (terremoto, incidente, inquinamento,...)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
d. Il rischio è associato ad una situazione di perdita di risorse finanziarie	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	1	2	3	4	5

SEZIONE L. SCHEDA AMBULATORIALE

L1 E' disponibile al prelievo di 8ml di sangue, da realizzarsi nei prossimi giorni?

1 No

2 **Si**

L1a. A quale recapito preferisce essere reperito per un appuntamento?

Codice individuale

I _ I

Orario termine intervista

I _ I _ I , I _ I _ I

L'Intervistatore _____

EVENTUALI NOTE DELL'INTERVISTATORE

SEZIONE L. SCHEDA AMBULATORIALE PRELIEVO

Al momento del prelievo

L2. Il prelievo è stato eseguito?

1 No

2 Sì

L2a. Se no, per quale motivo?

1 Non rispondeva ai criteri di selezione

2 Ha rifiutato

3 Altro _____

L2b. Se sì, il prelievo è riuscito?

1 Sì

2 No, per difficoltà nell'esecuzione

3 No, per altri motivi _____

L3. Ha consumato pesci nei tre giorni precedenti il prelievo?

1 No

2 Sì

L3a. Se sì, quali?

L3b. Se sì, che quantità? (1 porzione gr....)

L4. Ha consumato crostacei nei tre giorni precedenti il prelievo?

1 No

2 Sì

L4a. Se sì, quali?

L4b. Se sì, che quantità? (1 porzione gr....)



Codice individuale

I _ I

L'Intervistatore _____

EVENTUALI NOTE DELL'INTERVISTATORE

SEZIONE L. SCHEDA AMBULATORIALE PRELIEVO

Al momento dell'effettuazione del prelievo.

L5. Altezza **I_I_I_I cm**

L6. Peso attuale **I_I_I_I kg**

L7. Pressione arteriosa **Massima I_I_I_I mmHg**

Minima I_I_I_I mmHg

L8. Circonferenza addome **I_I_I_I cm**

Codice individuale **I_I_I_I_I_I_I_I_I_I**

L'Intervistatore _____

EVENTUALI NOTE DELL'INTERVISTATORE

Allegato 2

Modulo Di Consenso Informato

Io sottoscritto/a accetto di partecipare allo studio promosso da CNR, Università di Catania e Azienda Sanitaria Provinciale di Siracusa "BIOMONITORAGGIO DEL MERCURIO SU SANGUE, URINE E CAPELLI DI UN CAMPIONE DI POPOLAZIONE RESIDENTE NEI COMUNI DI AUGUSTA, MELILLI E PRIOLO GARGALLO"

Lo studio si propone di verificare l'esistenza e l'eventuale concentrazione di mercurio nel sangue, nelle urine e nei capelli.

La ricerca prevede:

- una intervista tramite questionario, con domande che riguardano la sua storia medica, alcune informazioni sull'ambiente in cui vive, sulle sue abitudini di vita, inclusa la dieta alimentare, sulla sua storia lavorativa, infine se donna la sua storia di gravidanza;
- il prelievo di campioni di sangue, urine e capelli sui quali verranno effettuate analisi per la determinazione del mercurio.

Lo studio si propone di verificare se la contaminazione del terreno, delle acque e degli alimenti locali di varia origine abbia determinato un'aumentata esposizione della popolazione e un aumentato carico corporeo di inquinamento. Queste informazioni sono indispensabili per individuare possibili relazioni tra fattori nocivi per l'ambiente, esposizione umana e malattie specifiche. I risultati di questo tipo di ricerche sono importanti anche per programmare interventi di riqualificazione e protezione ambientale, come le bonifiche, e di prevenzione di malattie.

Il presente studio non ha interessi commerciali.

I prelievi verranno fatti su volontari, selezionati per sorteggio dall'elenco dei residenti risultanti all'anagrafe comunale e scelti per sesso e età, che abitano in aree selezionate dai responsabili della presente ricerca, individuate come potenzialmente inquinate.

I dati saranno utilizzati per la ricerca scientifica e per fini statistici ed epidemiologici.

L'intervista attraverso un questionario durerà circa 30 minuti.

L'indagine si svolgerà nel 2012.

Lo studio è condotto dal Dr. Anselmo Madeddu, dall'Università di Catania, dal CNR eda personale qualificato dell'Azienda Sanitaria Provinciale di Siracusa.

Mi è stato spiegato che per partecipare a questo studio consegnerò un campione delle mie urine e mi saranno prelevati pochi capelli e 8 ml di sangue, che serviranno esclusivamente per la ricerca del mercurio.

Sono a conoscenza del fatto che per lo studio saranno raccolte alcune informazioni personali; queste informazioni e i campioni biologici verranno identificati solo da un numero di codice non riporteranno il mio nome. Il risultato delle mie analisi, se presentato in relazioni e pubblicazioni scientifiche, non sarà corredato da elementi che permettano di ricondurlo alla mia persona.

Dichiarazione di Consenso Informato

Il sottoscritto/a, contattato/a da, delegato/a dal responsabile dello studio, ha acconsentito a partecipare allo studio le cui finalità sono descritte nel premesso "Modulo di Consenso Informato".

La mia firma indica che ho avuto l'opportunità di fare domande circa lo studio e che ho ricevuto risposte esaurienti e chiarificatrici, nonché copia del presente testo esplicativo.

I risultati della ricerca relativi alla mia persona, confrontati con gli altri che fanno parte della stessa ricerca, potranno essermi illustrati su mia richiesta.

Si No

I risultati della ricerca relativi alla mia persona mi saranno illustrati tramite un medico mia di fiducia

Si No

Firma dell'interessato _____

Firma dell'operatore che ha fornito l'informazione _____

Data e luogo _____

Allegato 3

Informativa Tutela della Riservatezza dei Dati Personali (Dl.vo 196/03)

Gentile Signore/a,

il Codice in materia di protezione dei dati personali (Decreto Legislativo n. 196/2003), sancisce a favore degli interessati una serie di diritti. Lei, in quanto interessato/a ai trattamenti effettuati presso l'Azienda Sanitaria Provinciale di Siracusa, titolare del trattamento, ha il diritto di essere informato/a sulle caratteristiche del trattamento dei suoi dati personali e sui diritti che la legge Le riconosce. Per quanto sopra, ai sensi dell'Art. 13 del Codice in materia di protezione dei dati personali, Le forniamo le seguenti informazioni.

I dati personali che Lei fornirà, cioè le informazioni personali e sanitarie che La riguardano, contribuiranno all'individuazione e alla valutazione del rischio per la salute dei cittadini che abitano in zone potenzialmente esposte al mercurio

Il progetto si propone di verificare la concentrazione di tale sostanza nelle urine, nei capelli e nel sangue umano, prelevati da volontari che abitano in aree selezionate dai responsabili della presente ricerca, individuate come potenzialmente inquinate.

I dati saranno utilizzati per la ricerca scientifica e per fini statistici ed epidemiologici.

Il prelievo sarà preceduto da un'intervista attraverso un questionario, che durerà circa 30 minuti.

I dati saranno utilizzati proteggendo la Sua riservatezza.

Secondo quanto previsto dalla normativa, il trattamento dei Suoi dati è improntato ai principi di correttezza, liceità, e trasparenza. I Suoi dati saranno utilizzati, nei modi previsti dalla legge e nel rispetto del segreto professionale. Essi potranno essere comunicati, solo se necessario, agli altri soggetti che partecipano al progetto.

I suoi dati sono al sicuro:

L'Azienda Sanitaria Provinciale di Siracusa custodirà i Suoi dati in archivi cartacei o informatici, e proteggerà questi ultimi con misure di sicurezza in grado di garantire che solo il personale autorizzato e tenuto al segreto possa conoscere le informazioni che La riguardano.

Lei ha diritto di avvalersi dell'Art. 7 del Decreto Legislativo n. 196/2003 per l'esercizio dei suoi diritti.

Garanzie sulla riservatezza dei dati:

Qualunque informazione che Lei vorrà fornirci sarà considerata assolutamente confidenziale. Ai dati avranno accesso esclusivamente i ricercatori che stanno conducendo l'indagine e i risultati verranno resi noti in forma rigorosamente anonima. I dati verranno trattati per le sole finalità della presente ricerca, non saranno comunicati né diffusi a terzi se non in forma anonima.

● **Allegato 3**

Titolare del trattamento è l'Azienda Sanitaria Provinciale di Siracusa con sede in Siracusa, Corso Gelone, 17.

Responsabile del trattamento dei dati è il Dr. Anselmo Madeddu, che è disponibile a fornire ulteriori informazioni.

Grazie per la sua collaborazione.

Consenso all'utilizzo dei dati personali

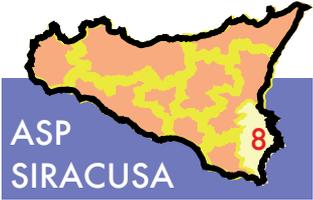
Sono stato/a informato/a e acconsento, ai sensi degli Artt. 7 e 23 del DL.vo n. 196/03 affinché i miei dati personali possano essere esaminati dalle autorità competenti e da persone appositamente autorizzate.

Sono al corrente che tali informazioni saranno trattate come strettamente confidenziali ed in modo anonimo.

Data e luogo _____

Firma dell'interessato/a _____

Allegato 4

 <p>ASP SIRACUSA</p> <p>AZIENDA SANITARIA PROVINCIALE</p>	<p>Regione Siciliana AZIENDA SANITARIA PROVINCIALE – SIRACUSA Corso Gelone, 17 - C.F. 01661590891 U.O.C. LABORATORIO di SANITA' PUBBLICA Via Emilio Bufardeci, 22 – 96100 Siracusa Tel. 0931- 484424/28 Fax 0931- 759050 E-mail : laboratorio.sp@asp.sr.it Pec : lsp@pec.asp.sr.it</p>
--	---

RAPPORTO DI PROVA N° DEL / /

***DETERMINAZIONE DEL MERCURIO
SU MATRICI BIOLOGICHE***

Nominativo:

Comune:

Motivo di analisi: PROGETTO OBIETTIVO “Studio impatto mercurio popolazioni residenti Augusta-Priolo-Melilli”

Prelevato da: Personale SEMP-Augusta

Data prelievo:

Data accettazione: / / Data inizio analisi: / / Data fine analisi: / /

MATRICE	UNITA' DI MISURA	RISULTATO	METODO	VALORE DI RIFERIMENTO*
SANGUE	µg/L		US EPA Method 7473 2007	1,68 (1)
URINE	µg/L		US EPA Method 7473 2007	3,50 (2)
CAPELLI	µg/g		US EPA Method 7473 2007	1,14 (3)

*I valori di riferimento rappresentano i valori medi riscontrati nella popolazione italiana nei seguenti studi scientifici:

- (1) Studio PROBE, Alimonti et al., 2011 [(1423 soggetti: 0,35µg/L (5° percentile) -5,16µg/L (95° percentile)
AM= 1,68 µg/L] AM= media aritmetica
- (2) Minoia et al., 1990 [(380 soggetti: 0,1 µg/L (5° percentile) -6,9µg/L (95° percentile)
GM= 3,50 µg/L] GM= media geometrica
- (3) Madeddu et al., 2004 [(100 soggetti: 0,18µg/g (valore minimo) -4,181 µg/g (valore massimo)
Media= 1,14 µg/g]

BetMultimedia

Editing, grafica e stampa

www.betmultimedia.it

+39 06 86216255 - info@betmultimedia.it