



PROCURA DELLA REPUBBLICA PRESSO IL TRIBUNALE DI SIRACUSA

Proc. n. 5010/08 RGNR



**RELAZIONE DI CONSULENZA TECNICA IN MERITO AGLI ACCERTAMENTI
SVOLTI SUI FONDALI DELLA RADA DI AUGUSTA**

PERIODO DI INDAGINE

Luglio - Novembre 2008

C.T.U. Dott. Antonella Ausili, Dott. Eros Bacci, Dott. Massimo Gabellini

A. Ausili *E. Bacci* *M. Gabellini*

INDICE GENERALE

1	PREMESSA.....	8
2	INTRODUZIONE.....	9
3	INDAGINI PREGRESSE SUI SEDIMENTI E ORGANISMI	10
3.1	Indagini della Procura della Repubblica presso il Tribunale di Siracusa.....	10
3.2	Attività di caratterizzazione del Commissario per le Emergenze della Regione Sicilia. 13	
3.2.1	Caratteristiche morfobatimetriche del fondale	14
3.2.2	La distribuzione della contaminazione nei sedimenti	17
3.2.3	Trasferimento dei contaminanti negli organismi acquatici	22
4	ATTIVITÀ DI CARATTERIZZAZIONE DEI SEDIMENTI MARINI.....	23
4.1	Piano di campionamento per i sedimenti marini.....	23
4.2	Analisi chimico-fisiche previste sui campioni di sedimenti marini	25
4.3	Datazione dei sedimenti marini	25
4.4	Metodiche analitiche utilizzate per i sedimenti marini.....	26
4.4.1	Granulometria.....	26
4.4.2	Determinazione del Mercurio (Hg)	26
4.4.3	Determinazione del Vanadio (V)	27
4.4.4	Determinazione del Bario (Ba).....	28
4.4.5	Determinazione del Cromo esavalente (Cr VI).....	29
4.4.6	Determinazione dei composti organoclorurati (PCB, PCB209, HCB, ECS, OCS)	29
4.4.7	Composti organici aromatici.....	30
4.4.8	Idrocarburi Policiclici Aromatici	30
4.4.9	Idrocarburi C _{≤12}	30
4.4.10	Idrocarburi C _{>12}	30
4.4.11	Idrocarburi aromatici (da C ₆ a C ₂₅).....	30
4.4.12	Idrocarburi alifatici (da C ₆ a C ₄₀)	30
4.5	Attività di campionamento dei sedimenti marini.....	31
4.6	Risultati e discussioni delle analisi sui sedimenti marini	38
4.6.1	Granulometria.....	38
4.6.2	Datazione dei sedimenti	45
4.6.3	Parametri chimici	46
5	STUDIO DEGLI ORGANISMI MARINI.....	58
5.1	Campionamento degli organismi marini	60
5.1.1	Campionamento dei mitili	60
5.1.2	Trapianto dei mitili	60
5.1.3	Campionamento delle specie ittiche	61
5.2	Analisi chimiche ed ecotossicologiche previste sugli organismi marini.....	61
5.3	Metodologie analitiche utilizzate per gli organismi marini.....	62

5.3.1	Determinazione del mercurio (Hg)	62
5.3.2	Determinazione del metil Mercurio.....	63
5.3.3	Determinazione dei composti organoclorurati (PCB, PCB209, OCS, ECS, HCB)	64
5.3.4	Analisi ecotossicologiche	69
5.4	Risultati e discussioni delle analisi sugli organismi marini	73
5.4.1	Mitili	73
5.4.2	Specie ittiche	80
6	CONCLUSIONI.....	92
7	INDAGINI ESEGUITE CON VIBROCAROTIERE ROSSFELDER	95
7.1	Risultati delle determinazioni analitiche sui sedimenti marini.....	95
7.1.1	Granulometria.....	95
7.1.2	Parametri chimici	98
8	RISPOSTE ALLE OSSERVAZIONI SULLE ATTIVITÀ DI CAMPIONAMENTO PRESENTATE DAI CTP.....	100
9	BIBLIOGRAFIA CITATA	103

Elenco allegati e appendici

Allegato 1:	Protocollo di campionamento per l'esecuzione delle attività di caratterizzazione dei sedimenti e degli organismi marini nella Rada di Augusta presentato nel corso della riunione dei CTU con i CT delle parti del 18 giugno 2008
Allegato 2:	Verbale riunione del 2 luglio 2008 presso gli uffici della Procura della Repubblica presso il Tribunale di Siracusa
Allegato 3:	Schede di campionamento dei sedimenti
Allegato 4:	Schede riepilogative dei risultati granulometrici
Allegato 5:	Documentazione fotografica dei campioni osservati al microscopio binoculare
Allegato 6:	Risultati granulometrici e profili verticali
Allegato 7:	Report "Investigation of submarine sediment cores from Augusta Harbour Sicily for 137Cs, 210Pb and other radionuclides". GAU – Radioanalytical. National Oceanography Centre, Southampton
Allegato 8:	Risultati dei parametri chimici con relativi profili verticali
Allegato 9:	Tracciati gascromatografici relativi agli Idrocarburi
Allegato 10:	Schede riepilogative dei risultati granulometrici delle carote eseguite con vibrocarotiere ROSSFELDER
Allegato 11:	Risultati dei parametri granulometrici e chimici con relativi profili verticali delle carote eseguite con vibrocarotiere ROSSFELDER
Allegato 12:	Schede riepilogative dei risultati granulometrici delle carote "in continuo" eseguite da ISPRA nel corso della caratterizzazione del Commissario Delegato per la Regione Sicilia

- Allegato 13: Risultati dei parametri granulometrici e chimici con relativi profili verticali delle carote “in continuo” eseguite da ISPRA nel corso della caratterizzazione del Commissario Delegato per la Regione Sicilia
- Allegato 14: Osservazioni dei CTP sulle attività di campionamento di sedimenti

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1: Curve di concentrazione del Mercurio (Hg) nelle carote analizzate durante l'indagine per conto della Procura della Repubblica presso il Tribunale di Siracusa nel 2004	11
Figura 2: Curve di concentrazione di Esaclorobenzene (HCB) nelle carote analizzate durante l'indagine per conto della Procura della Repubblica presso il Tribunale di Siracusa nel 2004	12
Figura 3: Batimetria di dettaglio della Rada.....	15
Figura 4: Spessore della coltre sedimentaria	16
Figura 5: Aree soggette a dragaggio ed anno di esecuzione	17
Figura 6: Campionamento dei sedimenti marini eseguito nel corso delle diverse fasi di caratterizzazione ambientale eseguita dal Commissario Delegato per la regione Sicilia	18
Figura 7: Risultati della caratterizzazione del Commissario nel primo metro di spessore di sedimento	20
Figura 8: Risultati della caratterizzazione del Commissario nel secondo metro di spessore di sedimento	21
Figura 9: Punti di campionamento e trapianto degli organismi marini	22
Figura 10: Posizione delle stazioni di campionamento delle carote.....	23
Figura 11: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU01	32
Figura 12: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU02	33
Figura 13: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU03	33
Figura 14: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU04	34
Figura 15: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU05	34
Figura 16: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU06	35
Figura 17: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU07	35
Figura 18: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU08	36
Figura 19: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU09	36
Figura 20: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU10	37
Figura 21: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti.....	38
Figura 22: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti.....	39
Figura 23: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti.....	39
Figura 24: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti.....	40
Figura 25: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti.....	41
Figura 26: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti.....	41
Figura 27: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti.....	42
Figura 28: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti.....	43
Figura 29: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti.....	43
Figura 30: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti (comprensiva della frazione ghiaiosa)	44
Figura 31: Andamento dei profili di Hg, PCB 209 e HCB nella stazione AU10 SW	50
Figura 32: Andamento dei profili di Hg, PCB 209 e HCB nella stazione AU09 SW	51
Figura 33: Andamento dei profili di Hg, PCB 209 e HCB nella stazione AU06 SW	52
Figura 34: Andamento dei profili di Hg, PCB 209 e HCB nella stazione AU03 SW	53
Figura 35: Andamento dei profili di Hg, PCB 209 e HCB nella stazione AU02 SW	54
Figura 36: Andamento dei profili di Hg, PCB 209 e HCB nella stazione AU07 SW	55
Figura 37: Andamento dei profili di Hg nella stazione P8 e nella carota AU10 SW	56
Figura 38: Punti di campionamento e trapianto degli organismi marini	59
Figura 39: Concentrazioni di Hg, metilHg, PCB e PCB209 nei mitili nativi campionati da un sito di controllo e all'interno della Rada di Augusta.	75
Figura 40: Concentrazioni di OCS, ECS, HCB e livelli di micronuclei nei mitili nativi campionati da un sito di controllo e all'interno della Rada di Augusta.	76
Figura 41: Concentrazioni di mercurio, metilmercurio, PCB e PCB209 nei mitili trapiantati da un sito di controllo all'interno della Rada di Augusta.	78
Figura 42: Concentrazioni di OCS, ECS, HCB e livelli di micronuclei nei mitili trapiantati da un sito di controllo all'interno della Rada di Augusta.	79
Figura 43: Concentrazioni di mercurio analizzate nel fegato e nel muscolo delle diverse specie ittiche campionate nel sito di riferimento e all'interno della Rada di Augusta.	83
Figura 44: Concentrazioni di PCB e PCB209 analizzate nel muscolo delle diverse specie ittiche campionate nel sito di riferimento e all'interno della Rada di Augusta.....	84
Figura 45: Concentrazioni di OCS e ECS analizzate nel muscolo delle diverse specie ittiche campionate nel sito di riferimento e all'interno della Rada di Augusta.	85
Figura 46: Concentrazioni di HCB analizzate nel muscolo delle diverse specie ittiche campionate nel sito di riferimento e all'interno della Rada di Augusta.	86
Figura 47: Concentrazioni di PCB, PCB209, OCS, ECS ed HCB analizzate nel fegato e nel muscolo dei trigoni (M. aquila) campionati all'interno della Rada di Augusta.	87

Figura 48: Induzione del citocromo P450 (attività enzimatica EROD) e livelli di metaboliti aromatici nella bile di alcune diverse specie ittiche campionate nel sito di riferimento e all'interno della Rada di Augusta.....	88
Figura 49: Confronto tra una nucleo normale ed uno con micronucleo	89
Figura 50: Frequenza di micronuclei nelle branchie di alcune specie ittiche campionate nel sito di riferimento e all'interno della Rada di Augusta	89
Figura 51: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti.....	96
Figura 52: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti (comprensiva della frazione ghiaiosa).....	96
Figura 53: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti (comprensiva della frazione ghiaiosa).....	97
Figura 54: Particolare del livello contaminato a 100-120 cm nella carota AU03 VBR.	99

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1: Descrizione attività di campionamento svolte tra il 23 giugno e il 28 luglio 2008.....	9
Tabella 2: condizioni operative per la determinazione del mercurio	27
Tabella 3: condizioni operative per la determinazione del mercurio	27
Tabella 4: parametri strumentali	28
Tabella 5: Dettaglio delle carote campionate con recupero e l'uso specifico cui sono state destinate (dove non presente il recupero perché le carote non sono state aperte).....	31
Tabella 6: Concentrazioni di Mercurio (Hg) attese ed ottenute sui materiali standard di riferimento	63
Tabella 7 (1/3): Elenco dei campioni analizzati: Mitili Nativi.....	65
Tabella 8: Elenco dei campioni analizzati per l'attività del citocromo P450 (EROD).	70
Tabella 9: Elenco dei campioni analizzati per la presenza di metaboliti aromatici nella bile.	70
Tabella 10: Elenco dei campioni di mitili analizzati per la frequenza di micronuclei nell'emolinfa.	71
Tabella 11: Elenco dei campioni di pesci analizzati per la frequenza di micronuclei nelle branchie.	72
Tabella 12: Concentrazioni di mercurio, metilmercurio, PCB, PCB209, OCS, ECS, HCB e livelli di micronuclei nei mitili nativi campionati da un sito di controllo e all'interno della Rada di Augusta.	77
Tabella 13: Concentrazioni di mercurio, metilmercurio, PCB, PCB209, OCS, ECS, HCB e livelli di micronuclei nei mitili trapiantati da un sito di controllo all'interno della Rada di Augusta.	80
Tabella 14: Concentrazioni di mercurio, PCB, PCB209, OCS, ECS, HCB, attività EROD e livelli di micronuclei nelle diverse specie ittiche campionate nel sito di controllo e all'interno della Rada di Augusta.	90

1 PREMESSA

La presente relazione presenta un quadro di sintesi dei risultati emersi dalle indagini svolte nell'ambito del Procedimento n. 5010/RGNG, nel periodo compreso dal conferimento dell'incarico fino al 20 novembre 2008, dai C.T.U. Dott. Massimo Gabellini, Dott.ssa Antonella Ausili e Dott. Eros Bacci.

Le indagini ambientali sono state condotte al fine di rispondere ai quesiti oggetto dell'incarico conferito dal Pubblico Ministero in data 6 giugno 2008, che si riportano nel seguito per intero:

- ***procedano i c.t.u. alla caratterizzazione dei sedimenti della Rada di Augusta al fine di accertare l'eventuale presenza di fenomeni di stratificazione dei sedimenti marini e procedano, altresì alla datazione dei contaminanti organici ed inorganici;***
- ***procedano i c.t.u. all'esame della biodisponibilità reale ed attuale dei residui dei contaminanti presenti nei sedimenti della rada di Augusta attraverso il passaggio dei contaminanti medesimi in rappresentanti stanziali della fauna marina.***

Al fine di corrispondere a quanto richiesto, i Consulenti Tecnici hanno eseguito nella Rada di Augusta un campionamento di sedimenti ed organismi marini, tenendo conto di tutte le informazioni derivanti da indagini pregresse effettuate nell'area e utilizzando strategie di campionamento condivise con i Consulenti Tecnici degli indagati.

Il P.M. ha inizialmente concesso 60 giorni a partire dalla data del primo incarico per il completamento dei predetti lavori. Successivamente, a fronte dell'enorme carico analitico da eseguire, sono state concesse due proroghe di 60 e 30 giorni rispettivamente. Un'ultima proroga, di 15 giorni, è stata concessa al fine di ultimare la relazione.

2 INTRODUZIONE

La Rada di Augusta è stata oggetto di numerose indagini ambientali a causa della forte presenza di numerose attività industriali e dell'intensa attività di trasporto marittimo ad esse collegate.

I dati più recenti e completi, disponibili sulla rada, sono quelli derivati dalle indagini eseguite per conto della procura della Repubblica di Siracusa e per conto del Commissario Delegato per l'emergenza della Regione Sicilia, indagini queste ultime finalizzate alla valutazione della contaminazione dei fondali marini ed alla definizione delle procedure di bonifica da attuare.

Attraverso le indagini eseguite dal Commissario delegato è stato possibile avere, oltre alle informazioni sulla qualità ambientale della rada, aggiornamenti sulla batimetria dell'area e sul reale spessore sedimentario recente dei fondali.

In base a tutte queste informazioni, i CTU hanno definito una strategia di campionamento dei sedimenti ed organismi marini e le determinazioni analitiche da eseguire sulle due matrici ambientali.

In considerazione delle specifiche esigenze di campionamento per ciascuna matrice ambientale, le indagini eseguite (Tabella 1) sono state articolate in più fasi con tempi di esecuzione differenti.

Tabella 1: Descrizione attività di campionamento svolte tra il 23 giugno e il 28 luglio 2008.

Data	Attività svolta
23-25 giugno 2008	Prelievo e trapianto di organismi bivalvi e prelievo di pesci all'interno della Rada di Augusta e in un'area di riferimento
14-19 luglio 2008	Campionamento di sedimenti marini all'interno della Rada di Augusta mediante carotaggi
28 luglio 2008	Recupero degli organismi marini trapiantati all'interno della Rada e in un'area di riferimento

3 INDAGINI PREGRESSE SUI SEDIMENTI E ORGANISMI

Nella predisposizione della strategia di campionamento dei sedimenti marini, al fine di rispondere in modo esaustivo ai quesiti del Procuratore, si è tenuto in conto dei risultati derivanti da precedenti attività di caratterizzazione eseguite nell'area.

In particolare si è tenuto conto delle indagini ambientali relative ai fondali e agli organismi marini della Rada di Augusta eseguite dalla Procura della Repubblica presso il Tribunale di Siracusa relativamente al proc. penale n. 8388/01/RG del 10 aprile 2003 e per il proc. penale n. 8388/01/RG del 20 febbraio 2004.

Inoltre, sono state utilizzate informazioni provenienti dalla caratterizzazioni eseguite dal Commissario per le Emergenze della Regione Sicilia, in attuazione di quanto previsto dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare per il Sito di Interesse nazionale di Priolo, nel 2005 e 2006 (rif. doc. ICRAM # Bol-Pr-SI-PR-Rada di Augusta-03.22).

3.1 Indagini della Procura della Repubblica presso il Tribunale di Siracusa

Una prima indagine della Procura della Repubblica presso il Tribunale di Siracusa risale al **2003**. Tale indagine era finalizzata ad accertare la presenza di contaminanti nei sedimenti e negli organismi marini del tratto di mare compreso tra il porto di Augusta e il porto di Siracusa. L'indagine prevedeva, inoltre, la ricerca degli stessi contaminanti negli organismi prelevati in un'area di controllo per un opportuno confronto.

Nel corso dell'indagine sono state effettuate complessivamente n. 28 stazioni di campionamento, di cui n. 12 carotaggi, eseguiti con carotiere a gravità SW104, da cui sono stati prelevati n. 55 campioni per la determinazione analitica dei contaminanti utili a rispondere ai predetti quesiti.

Una seconda indagine, sempre a cura della Procura della Repubblica presso il Tribunale di Siracusa, è stata eseguita dai medesimi CTU **nel 2004** ad integrazione dell'indagine precedente e volta ad accertare se l'inquinamento del tratto marino tra la rada di Augusta e il seno di Priolo e degli organismi marini ivi presenti fosse già esistente in periodi precedenti, verificando, in particolare il periodo 1960-2000, ha previsto una verifica dei livelli di contaminanti presenti nei sedimenti ed accumulati dagli organismi.

Nel corso dell'indagine sono stati eseguiti n. 9 carotaggi, eseguiti con carotiere a gravità SW104, per un numero complessivo di n. 51 campioni su cui sono state eseguite analisi per la determinazione di specifici contaminanti necessari per rispondere ai predetti quesiti.

Dai risultati di entrambe le indagini è emerso un grave stato di contaminazione ad opera del Mercurio (Hg) ed Esaclorobenzene (HCB) nei sedimenti presenti nell'area meridionale della rada (Figura 1, Figura 2) ed una preoccupante presenza di elevate concentrazioni di Mercurio (Hg) negli organi e nei tessuti degli organismi marini prelevati all'interno della rada.

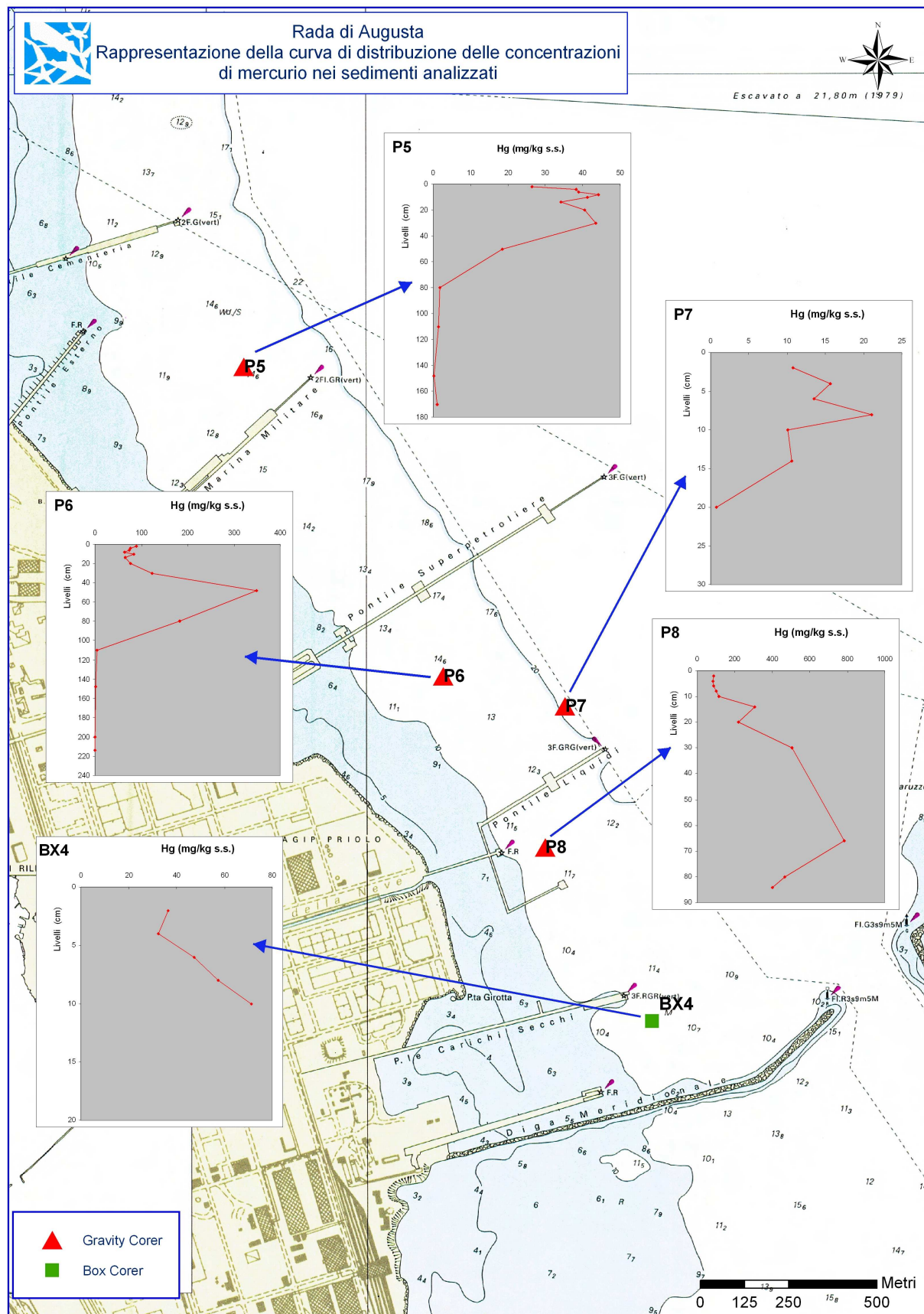


Figura 1: Curve di concentrazione del Mercurio (Hg) nelle carote analizzate durante l'indagine per conto della Procura della Repubblica presso il Tribunale di Siracusa nel 2004

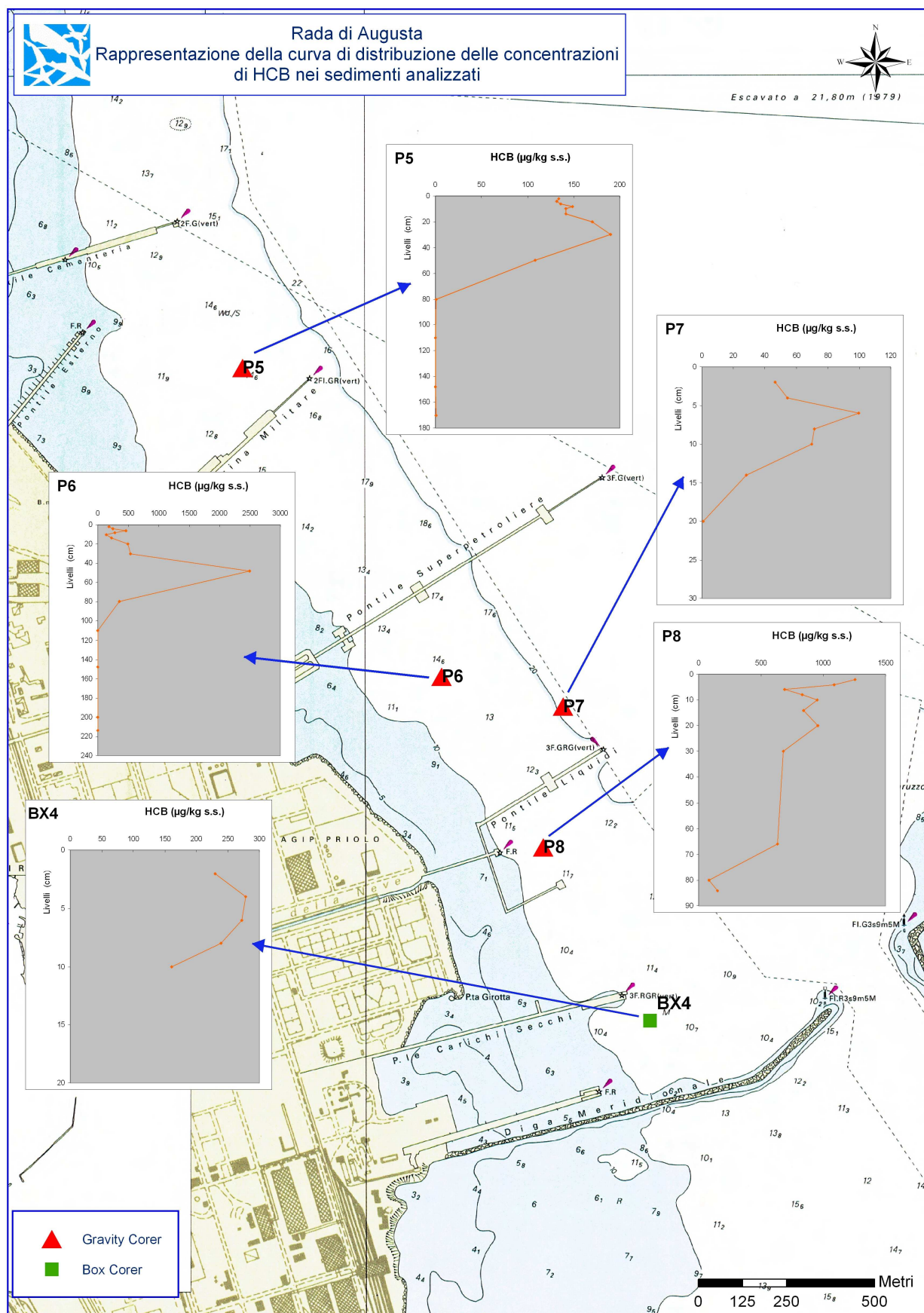


Figura 2: Curve di concentrazione di Esaclorobenzene (HCB) nelle carote analizzate durante l'indagine per conto della Procura della Repubblica presso il Tribunale di Siracusa nel 2004

3.2 Attività di caratterizzazione del Commissario per le Emergenze della Regione Sicilia

La Rada di Augusta si trova all'interno della perimetrazione del Sito di Interesse Nazionale di Priolo delimitato con il Decreto del Ministero dell'Ambiente, 10 gennaio 2000 e 10 marzo 2006, emanati in attuazione della legge n. 426. Nell'ambito del Programma Nazionale di Bonifica e di Ripristino Ambientale (D.M. 18 settembre 2001 n. 468), ICRAM (ora ISPRA) è stato incaricato della caratterizzazione ambientale ai fini della bonifica delle aree marine e salmastre incluse nelle perimetrazioni dei Siti di Interesse Nazionale.

ICRAM (ora ISPRA) ha pertanto predisposto un "Piano di Caratterizzazione Ambientale dell'area marino costiera prospiciente il sito di interesse nazionale di Priolo" finalizzato alla successiva bonifica dell'area e presentato al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare in data 6 novembre 2003. Tale documento è stato approvato senza prescrizioni nella Conferenza dei Servizi decisoria del 18 novembre 2003.

La caratterizzazione ambientale è stata eseguita da Sviluppo Italia Aree Produttive (SIAP), su incarico del Commissario per le Emergenze della Regione Sicilia ed è stata attuata per stralci successivi.

Un primo stralcio relativo alle aree contermini i pontili (Fase I - Primo Stralcio - aree prioritarie), è stata eseguita nel periodo compreso tra gennaio 2005 e maggio 2005. La caratterizzazione delle rimanenti aree marine incluse nella Rada di Augusta previste dalla Fase I viene conclusa nel novembre 2005.

Sulla base dei risultati emersi dalla Fase I di caratterizzazione, ICRAM (ora ISPRA) ha predisposto un "Progetto preliminare di bonifica della Rada di Augusta-Fase I" che è stato presentato al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare nel marzo 2006.

Gli stessi risultati sono stati utilizzati da ICRAM (ora ISPRA) per aggiornare la strategia di caratterizzazione originariamente prevista per la fase successiva (Fase II).

Tale aggiornamento ha comportato un infittimento della caratterizzazione al limite esterno delle aree prioritarie, in cui le concentrazioni dei contaminanti risultavano molto elevate, e un'integrazione della caratterizzazione nei livelli intermedi di sedimenti già caratterizzati.

Tale strategia, descritta nel documento "Piano di caratterizzazione ambientale della Rada di Augusta nel sito di interesse nazionale di Priolo - Fase II", è stata eseguita sempre da Sviluppo Italia Aree Produttive (SIAP), incaricata dal Commissario per le Emergenze della Regione Sicilia nel Giugno-Luglio 2006. I risultati analitici sono stati trasmessi e resi disponibili da SIAP nell'Aprile 2007.

Le due fasi di caratterizzazione hanno permesso di acquisire numerose informazioni su:

1. caratteristiche morfobatimetriche del fondale, come una batimetria di dettaglio dell'intera Rada e gli spessori dei sedimenti presenti;
2. la distribuzione, sia orizzontale che verticale, della contaminazione nei sedimenti;
3. il trasferimento dei contaminanti negli organismi acquatici.

Di seguito viene riportata una sintesi dei risultati emersi da tale caratterizzazione relativamente ai suddetti aspetti ambientali così come riportato nel "Progetto preliminare di bonifica della Rada di Augusta – fase I e II. Elaborazione definitiva" (rif. Doc. ICRAM # BoI-Pr-SI-PR-Rada di Augusta-03.22).

3.2.1 Caratteristiche morfobatimetriche del fondale

Alla luce della carenza di informazioni emersa relativa a dati batimetrici e agli spessori di sedimenti marini presenti nell'intera rada, nel corso dell'esecuzione di Fase II, sono state condotte indagini geofisiche di dettaglio con Multibeam (MB), Sub Bottom Profiler (SBP), Side Scan Sonar (SSS) e Magnetometria.

Dall'elaborazione di tali dati è stato possibile ricostruire una batimetria di dettaglio dell'intera area (Figura 3) e il reale assetto dei fondali con i relativi spessori di sedimento potenzialmente contaminato (Figura 4), che forniscono un'immagine inedita dei fondali e rappresentano uno strumento indispensabile per i futuri progetti di risanamento, recupero e riqualificazione ambientale della Rada.

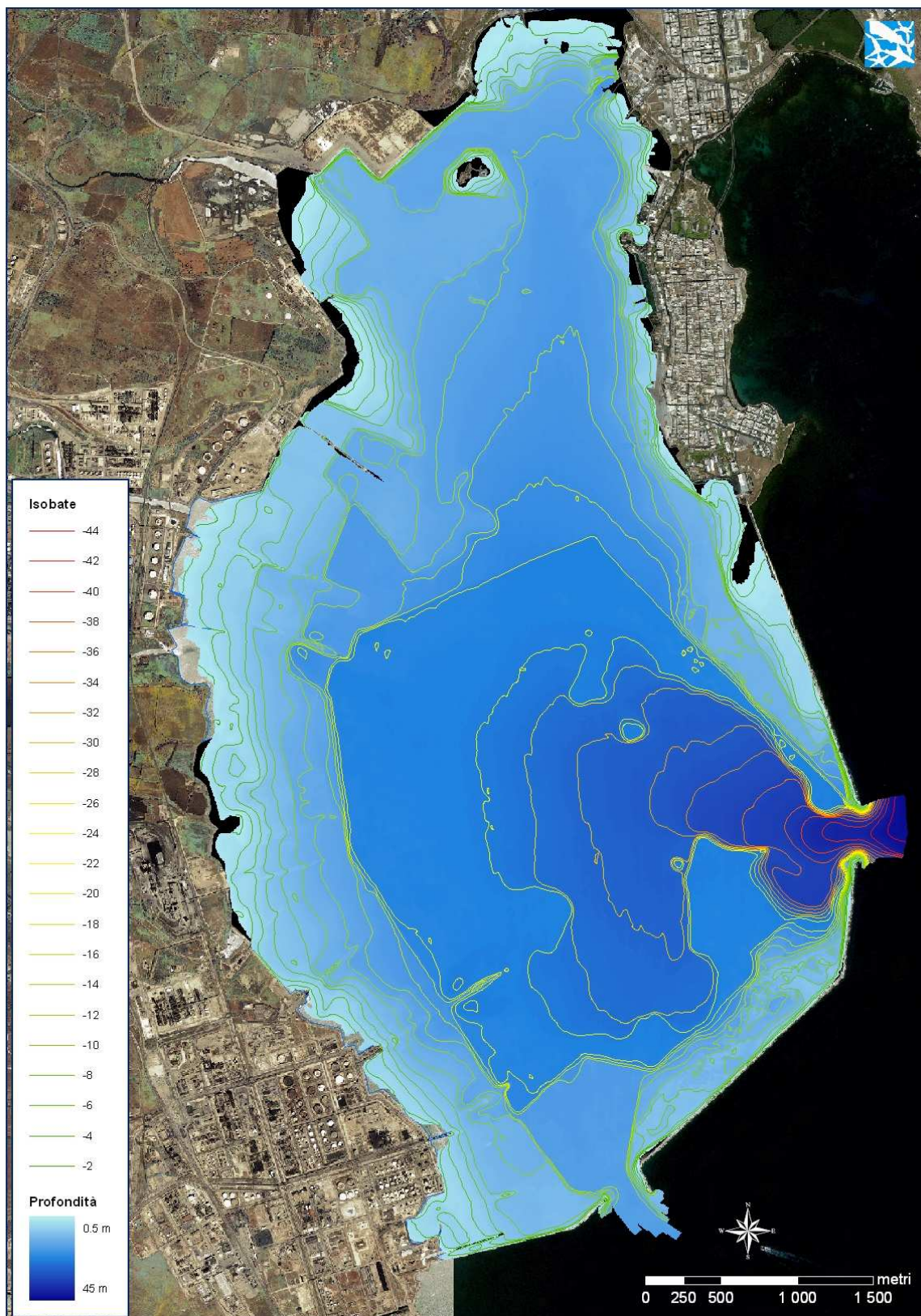
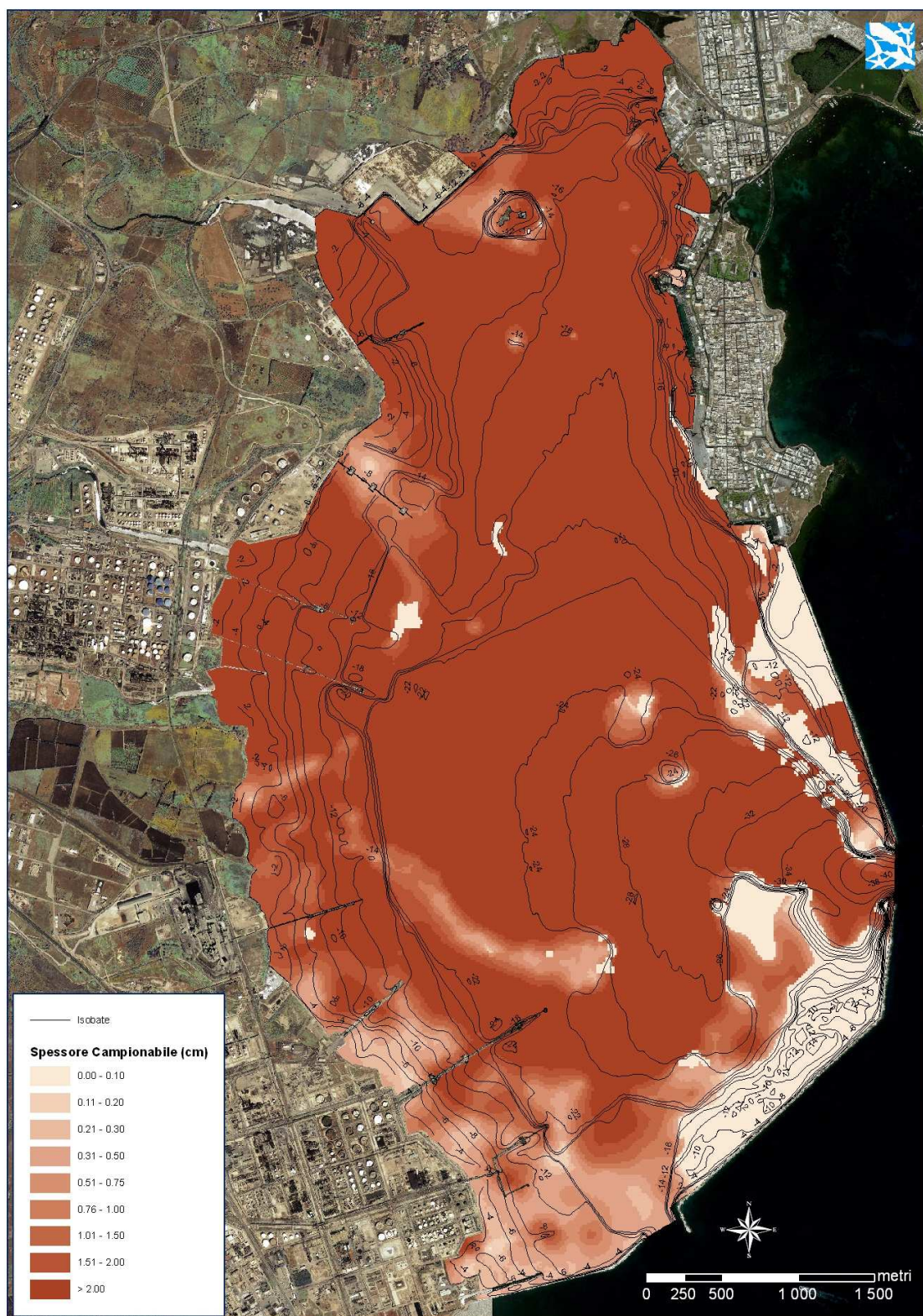


Figura 3: Batimetria di dettaglio della Rada



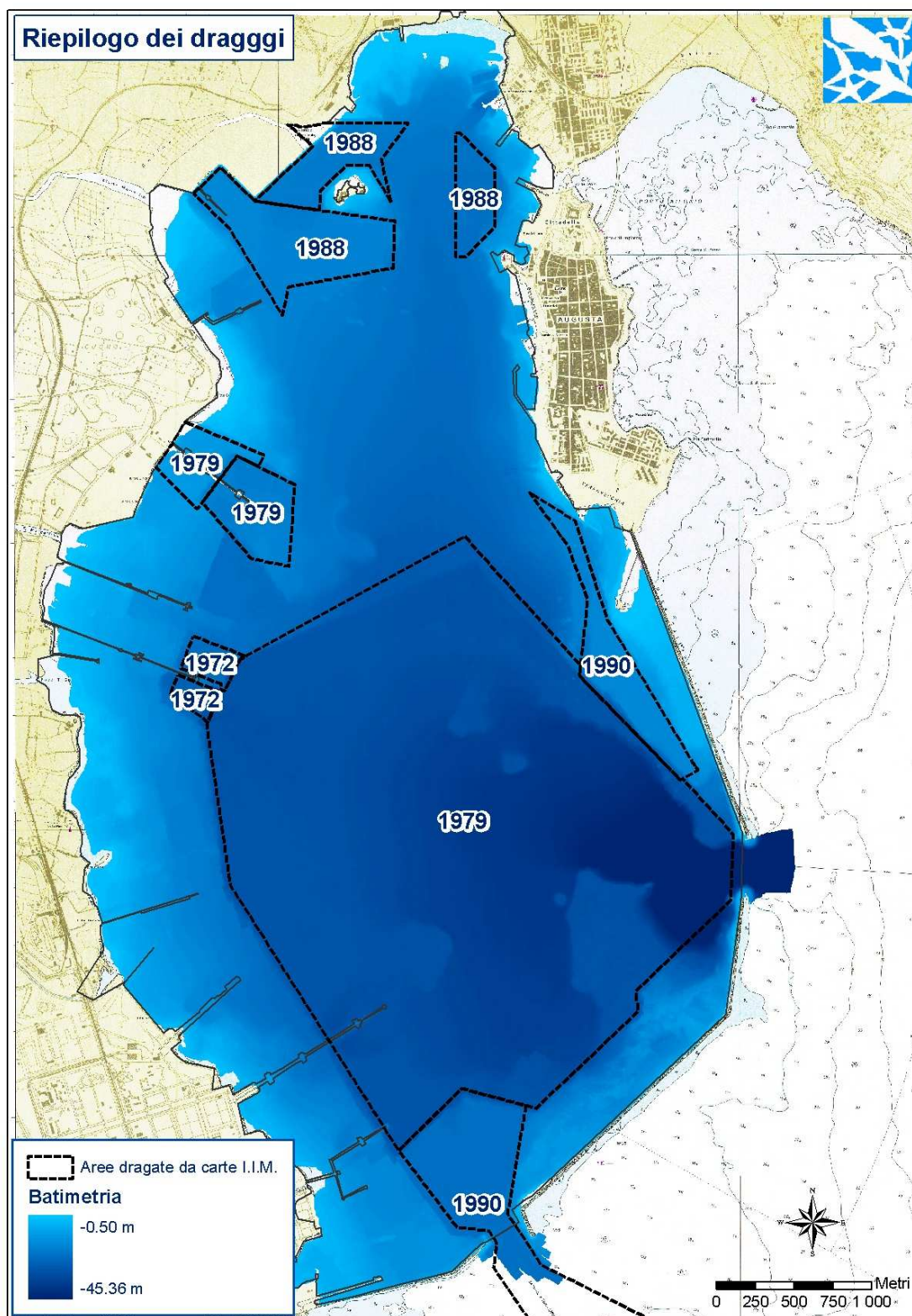


Figura 5: Aree soggette a dragaggio ed anno di esecuzione

3.2.2 La distribuzione della contaminazione nei sedimenti

Nel corso della caratterizzazione ambientale, eseguita attraverso le diverse fasi di attuazione, sono state prelevate complessivamente n. 530 carote, di lunghezza variabile tra 2 e 3 m, e n. 39 campioni superficiali, laddove non è stato possibile eseguire carotaggi

a causa delle caratteristiche del substrato (Figura 6). In totale sono stati analizzati n. 2068 campioni di sedimento. Sono, inoltre, state prelevate ed analizzate n. 6 carote “in continuo” per la definizione dei valori di riferimento dell'area.

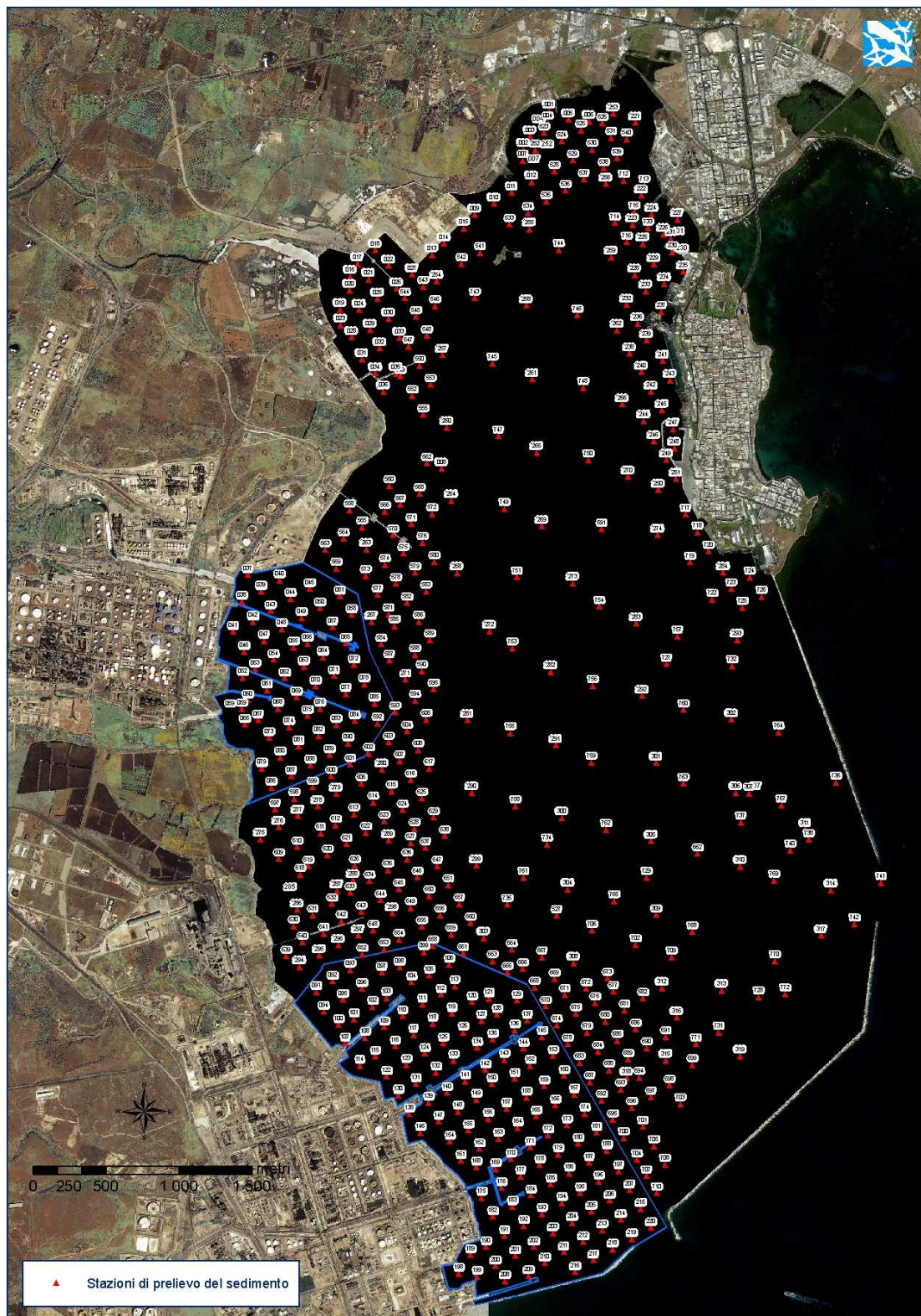


Figura 6: Campionamento dei sedimenti marini eseguito nel corso delle diverse fasi di caratterizzazione ambientale eseguita dal Commissario Delegato per la regione Sicilia

Su tutte le aliquote di sedimento campionate sono stati determinati i seguenti parametri analitici:

- Granulometria;
- Metalli ed elementi in tracce (Al, As, Cd, Cr tot, Fe, Hg, Ni, Pb, Cu, Sn, Zn, V);
- IPA;
- PCB;
- Esaclorobenzene (HCB);
- Azoto e Fosforo;
- TOC;
- Cianuri;
- Idrocarburi C>12;
- Idrocarburi C≤12;
- Solventi aromatici (BTEX);
- Pesticidi organoclorurati;
- Solventi alifatici cancerogeni;
- Composti organostannici (TBT);
- Diossine e furani.

Sono, inoltre, state svolte indagini ecotossicologiche su n. 41 campioni di sedimento prelevati all'interno della rada con l'esecuzione in particolare di:

- biotest cronico sull'alga verde monocellulare *Dunaliella tertiolecta* applicata all'acqua interstiziale;
- biotest acuto sul batterio marino *Vibrio fischeri* applicato all'acqua interstiziale e alla fase solida.

I risultati della caratterizzazione ambientale hanno evidenziato una forte contaminazione dei sedimenti marini da **Mercurio** (Hg) ed **Idrocarburi pesanti** (C>12); in misura inferiore anche da **Esaclorobenzene** (HCB), **Piombo** (Pb), **Policlorobifenili** (PCB), **Rame** (Cu), **Zinco** (Zn), e **Diossine e Furani**.

La contaminazione risulta diffusa in tutta l'area investigata, anche se le criticità maggiori sono state individuate in corrispondenza delle aree denominate “**prioritarie**”, con particolare riferimento a quella meridionale in cui sono state determinate le concentrazioni più elevate in assoluto, per la maggior parte dei contaminanti (Figura 7, Figura 8). In generale, il maggior grado di contaminazione e la maggiore estensione è stata riscontrata nel **primo metro di spessore**.

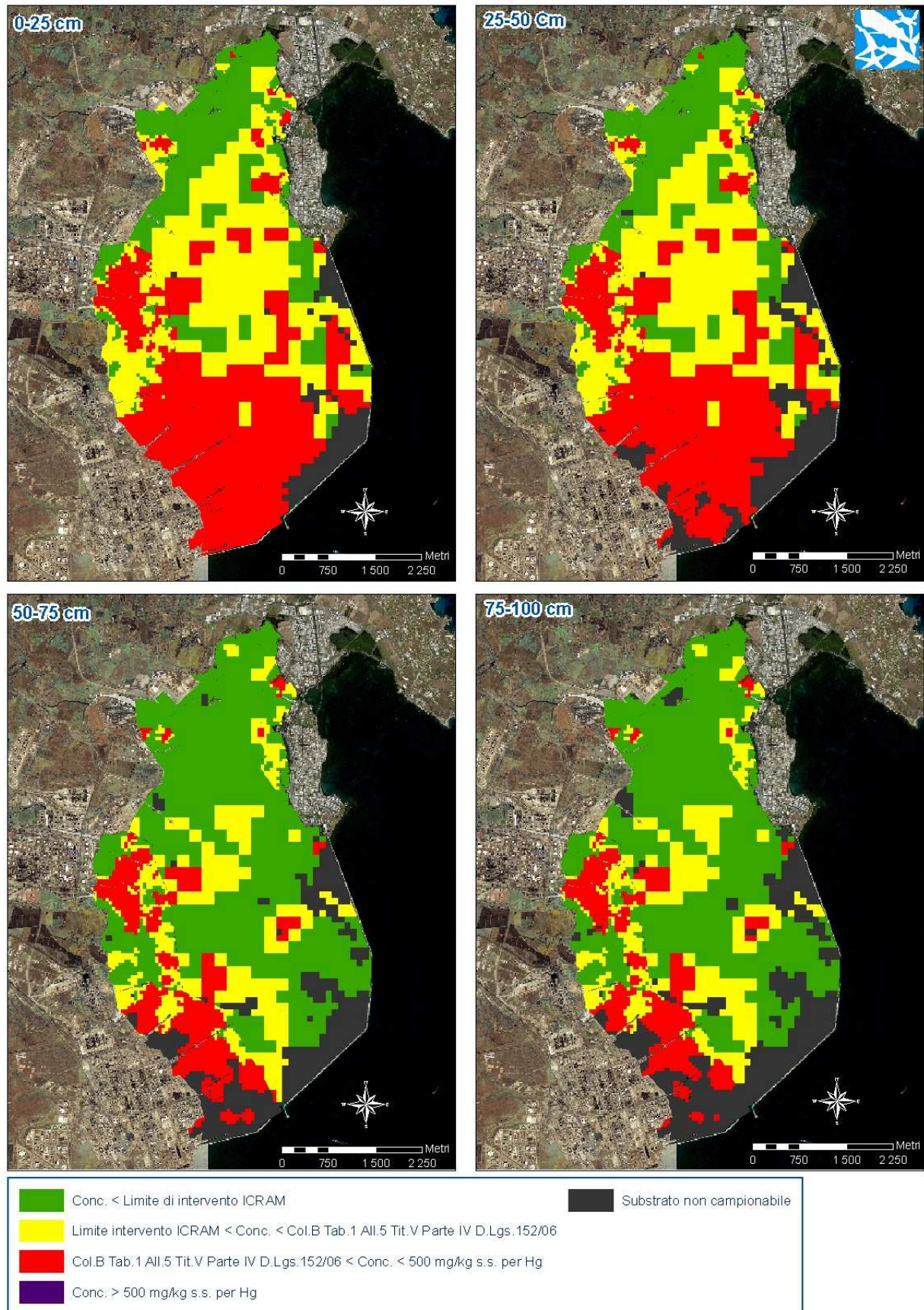


Figura 7: Risultati della caratterizzazione del Commissario nel primo metro di spessore di sedimento

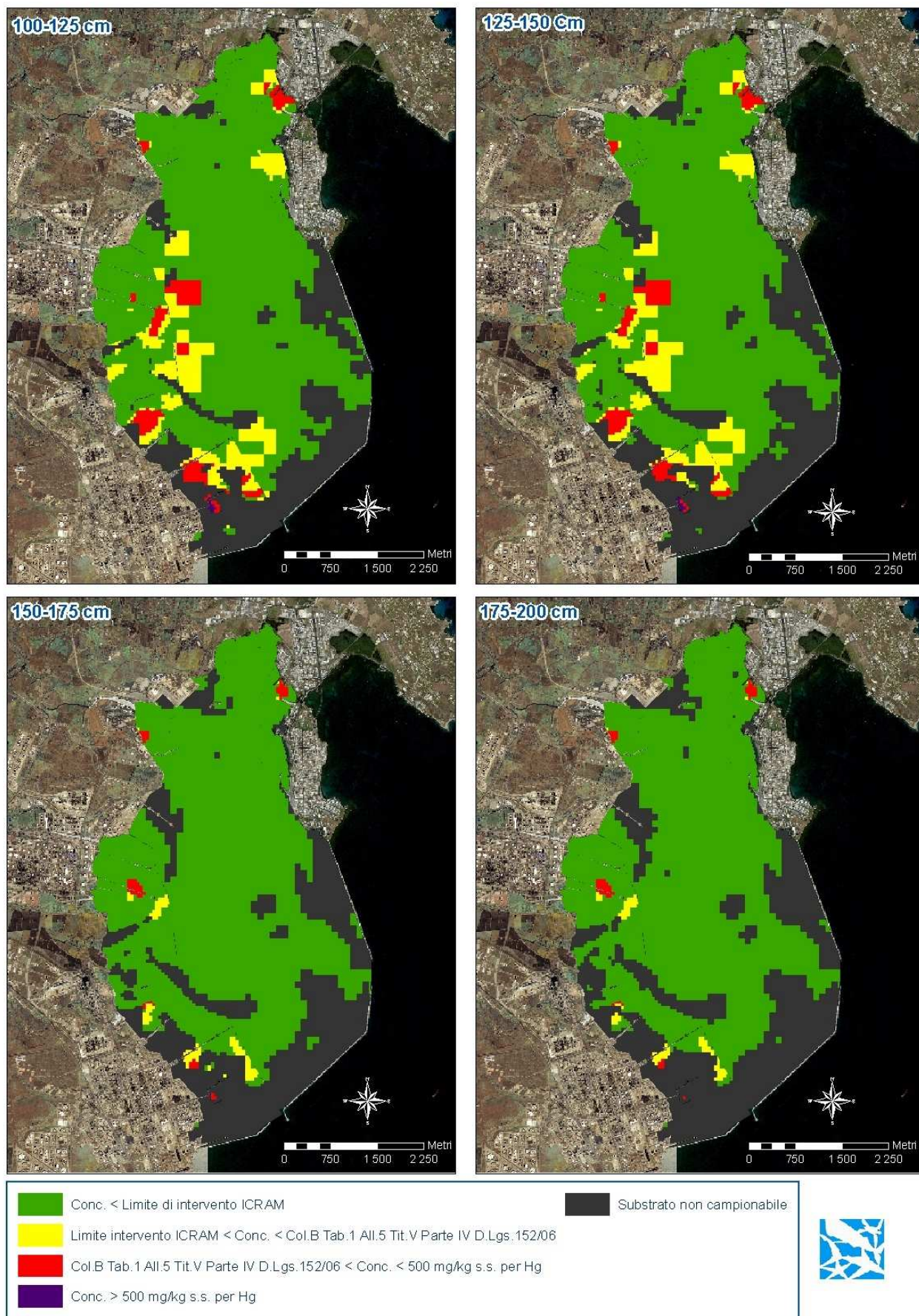


Figura 8: Risultati della caratterizzazione del Commissario nel secondo metro di spessore di sedimento

3.2.3 Trasferimento dei contaminanti negli organismi acquatici

Per una valutazione quantitativa e qualitativa del potenziale trasferimento dei contaminanti riscontrati nell'area, sono stati prelevati (Figura 9) ed analizzati esemplari di organismi marini, quali pesci e mitili, sui quali sono stati ricercati i seguenti analiti:

- Metalli ed elementi in tracce (As, Cd, Cr tot, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn);
- Policlorobifenili (PCB);
- Esaclorobenzene (HCB);
- Composti organoclorurati (esaclorobutadiene, pp'-DDE)
- Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA).

Le concentrazioni di **Mercurio** (Hg) determinate nei muscoli e nei fegati di tutte le specie ittiche campionate all'interno della Rada (quali triglie, saraghi e boghe) risultano **considerevolmente più elevate** di quelle misurate negli esemplari appartenenti alla stesse specie ma provenienti dall'area di riferimento.

Le concentrazioni di **Mercurio** (Hg) riscontrate nei mitili trapiantati, hanno indicato una elevata biodisponibilità di questo contaminante.

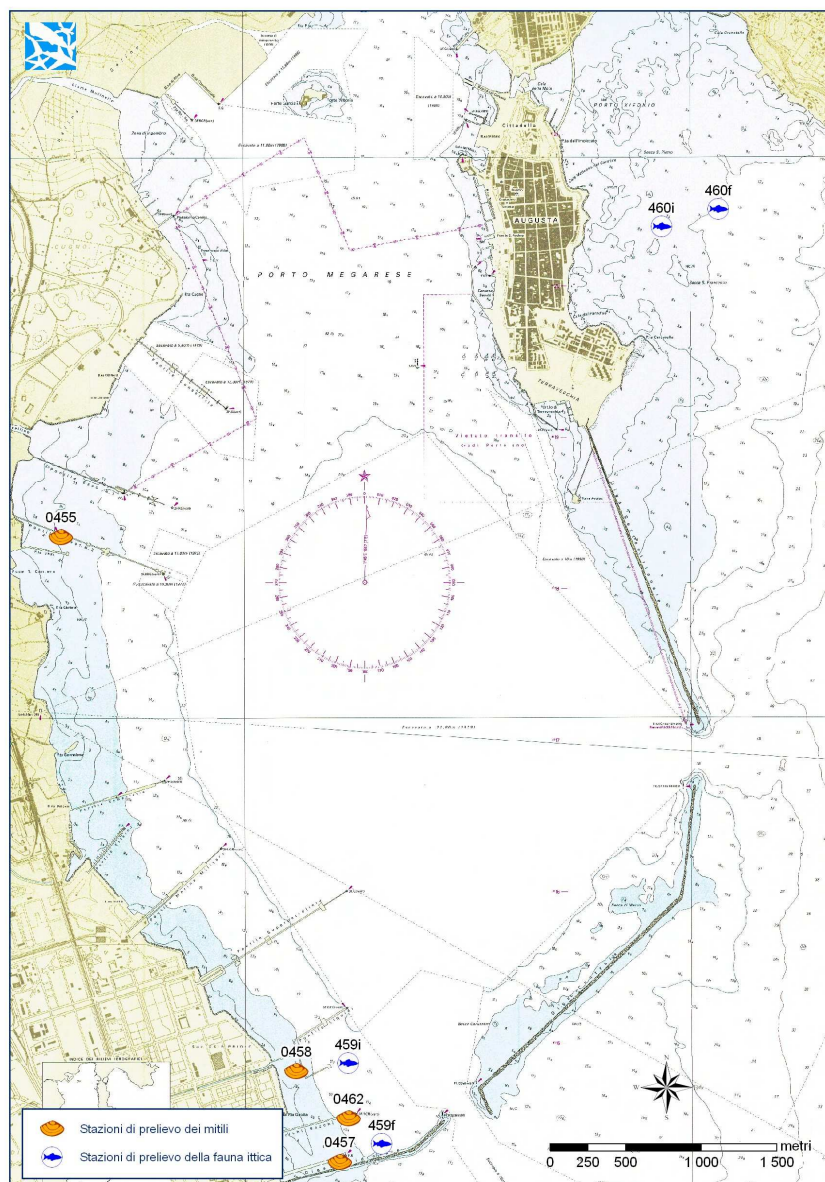


Figura 9: Punti di campionamento e trapianto degli organismi marini

4 ATTIVITÀ DI CARATTERIZZAZIONE DEI SEDIMENTI MARINI

4.1 Piano di campionamento per i sedimenti marini

Nella predisposizione della strategia di campionamento dei sedimenti marini, al fine di rispondere in modo esaustivo ai quesiti del Procuratore, si è tenuto in conto dei risultati derivanti dalle precedenti attività di caratterizzazione riportate nel capitolo precedente.

Sulla base di tali risultati è stata, pertanto, definita una strategia di campionamento che ha previsto il prelievo di n. 10 carote (Figura 10), posizionate in modo da individuare settori della rada diversi tra loro per grado e stratificazione della contaminazione.

A tal fine, si è tenuto inoltre conto dei risultati di alcune carote (Figura 10) analizzate con un maggiore dettaglio nel corso della caratterizzazione del Commissario Delegato (par. 3.2) per ottenere la stratificazione di metalli ed elementi in tracce, Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) e Policlorobifenili (PCB).

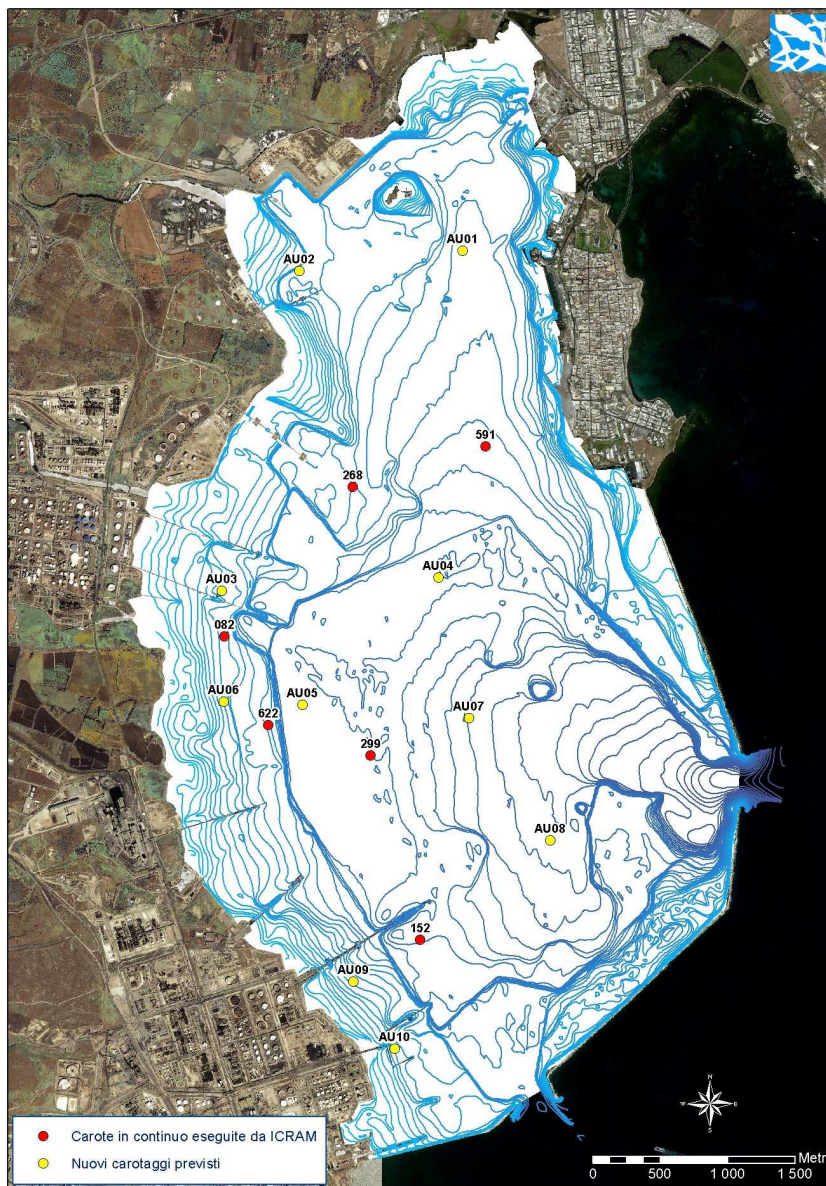


Figura 10: Posizione delle stazioni di campionamento delle carote

La strumentazione di campionamento da utilizzare e la metodologia da seguire per lo studio della distribuzione degli inquinanti e della datazione, sono state condivise con i CT della controparte nella riunione del 2 luglio 2008, di cui si allega verbale (Allegato 2). E' stata pertanto concordata l'esecuzione, come riassunto in Tabella 5, in:

- n. 7 stazioni di campionamento di n. 2 carotaggi ciascuna eseguiti con carotiere a gravità SW104, di cui una destinata all'analisi e l'altra alla conservazione;
- n. 3 stazioni di campionamento di n. 3 carotaggi ciascuna eseguiti con carotiere a gravità SW104 di cui una destinata all'analisi, una alla conservazione ed una allo studio delle datazioni.

Le carote prelevate sono state destinate alla determinazione di parametri chimico-fisici secondo lo schema riportato nel paragrafo seguente. Per 3 stazioni in particolare (AU10, AU03, AU02), oltre alla determinazione dei parametri chimico-fisici è stata eseguita l'analisi per la datazione dei sedimenti.

Le modalità di prelievo dei campioni sono state eseguite secondo quanto riportato nello specifico protocollo di campionamento (Allegato 1). Il prelievo delle aliquote destinate alle analisi chimico-fisiche è stato concordato in livelli di 3 cm di spessore, secondo lo schema riportato di seguito. Per le aliquote destinate allo studio della datazione dei sedimenti il subcampionamento è stato pari a livelli di 1 cm per tutto lo spessore della carota. Lo schema di prelievo è quello riportato nella tabella seguente.

SW104		ROSSFELDER	
Livello (cm)	livelli da analizzare	Livello (cm)	livelli da analizzare
(0-3)		(0-3)	
(3-6)		(3-6)	
(6-9)		(6-9)	
(9-12)		(9-12)	
(12-15)		(12-15)	
(15-18)		(15-18)	
(18-21)		(18-21)	
(21-24)		(21-24)	
(24-27)		(24-27)	
(27-30)		(27-30)	
(30-33)		(30-33)	
(33-36)		(33-36)	
(36-39)		(36-39)	
(39-42)		(39-42)	
(42-45)		(42-45)	
(45-48)		(45-48)	
(48-51)		(48-51)	
(51-54)		(51-54)	
(54-57)		(54-57)	
(57-60)		(57-60)	
(60-63)		(60-63)	
(63-66)		(63-66)	
(66-69)		(66-69)	
(69-72)		(69-72)	
(72-75)		(72-75)	
(75-78)		(75-78)	
(78-81)		(78-81)	
(81-84)		(81-84)	
(84-87)		(84-87)	
(87-90)		(87-90)	
(90-93)		(90-93)	
(93-96)		(93-96)	
(96-99)		(96-99)	
(99-102)		(99-102)	

[illegible]

4.2 Analisi chimico-fisiche previste sui campioni di sedimenti marini

Anche la scelta dei parametri da ricercare nei sedimenti della Rada di Augusta ha tenuto conto l'esito delle caratterizzazioni precedenti (cap. 3) andando quindi a cercare solo quei parametri che sono risultati essere maggiormente significativi o quelli non ricercati in precedenza ma potenzialmente associati a questi ultimi.

È stata prevista, pertanto, la determinazione dei seguenti parametri:

- Granulometria
- Mercurio (Hg)
- Vanadio (V)
- Cromo VI, limitatamente al 20% dei campioni
- Esaclorobenzene (HCB)
- Policlorobifenili (PCB)
- PCB 209
- Octaclorostirene (OCS)
- Composti organici aromatici (BTEXS): Benzene, Toluene, Etilbenzene, Xileni, Stirene
- Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA): Naftalene, Acenaftilene, Acenaftene, Fluorene, Fenantrene, Antracene, Fluorantene, Pirene, Benz(a)antracene, Crisene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(j)fluorantene, Benzo(a)pirene, Benzo(e)pirene, Dibenzo(a,h)antracene, Benzo(g,h,i)perilene, Indeno(1,2,3-cd)pirene, Dibenzo(a,l)pirene, Dibenzo(a,e)pirene, Dibenzo(a,i)pirene, Dibenzo(a,h)pirene
- Idrocarburi C_{≤12}
- Idrocarburi C_{>12}
- Idrocarburi aromatici (da C₆ a C₂₅)
- Idrocarburi alifatici (da C₆ a C₄₀)

Rispetto all'elenco degli analiti previsti in fase progettuale sono stati determinati ulteriori parametri, la cui significatività è emersa nel corso dell'esecuzione delle analisi chimiche:

- Bario (Ba)
- Eptaclorostirene (ECS)

Le analisi sono state eseguite in diversi laboratori, a secondo della disponibilità analitica. La suddivisione è stata la seguente:

- nei laboratori ICRAM per la determinazione di granulometria, Mercurio, Vanadio, Bario, Esaclorobenzene, PCB totali, PCB 209, Eptaclorostirene ed Octaclorostirene;
- nei laboratori dell'Istituto Superiore di Sanità per la determinazione del Cromo VI;
- nei laboratori Chelab s.r.l. di Resana (TV) per la determinazione di Composti organici aromatici (BTEXS), Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), Idrocarburi C_{≤12} ed Idrocarburi C_{>12}, Idrocarburi aromatici (da C₆ a C₂₅) ed alifatici (da C₆ a C₄₀).

4.3 Datazione dei sedimenti marini

Le analisi per la datazioni dei sedimenti marini sono state affidate al Laboratorio GAU Radioanalytical (Geosciences Advisory Unit) presso il national Oceanography Centre di Southampton (Inghilterra).

Lo studio è stato condotto attraverso la determinazione del ¹³⁷Cs e del ²¹⁰Pb sulle carote AU02 SW, AU03 SW e AU10 SW prelevate rispettivamente a Nord del pontile Esso, nell'area compresa tra i due pontili Esso e in prossimità del pontile Liquidi (Figura 10).

La determinazione è stata eseguita mediante spettrometria a raggi gamma con metodica accreditata ISO 17025:2005 (Reference 2758). Gli altri dati ottenuti sono soggetti a controllo di qualità anche se non formalmente accreditati. Il dettaglio delle metodiche applicate è riportato nella relazione predisposta dal laboratorio stesso (Allegato 7).

4.4 Metodiche analitiche utilizzate per i sedimenti marini

4.4.1 Granulometria

La metodologia adottata per la determinazione delle caratteristiche granulometriche dei sedimenti prevede l'individuazione delle principali frazioni dimensionali (ghiaia, sabbia, silt e argilla) secondo le classi riportate nella seguente tabella.

Frazioni dimensionali		Dimensioni
Ghiaia		> 2 mm
Sabbia		2 mm > x > 0,063 mm
Pelite	Silt	0,063 mm > x > 0,004 mm
	Argilla	> 0,004 mm

La caratterizzazione della frazione pelitica nelle frazioni silt e argilla è richiesta per tutti i campioni aventi percentuali di frazione pelitica maggiore del 10%. Ogni campione è trattato per 2 volte, con una soluzione di perossido di idrogeno (30%) ed acqua distillata in proporzione 1:3 per 24 - 48 ore a temperatura ambiente, quindi lavato con acqua naturale, sempre per due volte, al fine di rimuovere i sali presenti.

I campioni vengono separati ad umido in due frazioni granulometriche, tramite setaccio con vuoto di maglia da 63 µm. Le frazioni, grossolana (>63 µm) e fine (<63 µm), sono in seguito essiccate in stufa e quindi pesate.

La frazione >63 µm è vagliata con setacciatore meccanico su pila di setacci serie ASTM con maglie di dimensioni variabili da -1 a +4 φ, ad intervalli di 0,5 φ (φ = -log₂ del rapporto: diametro dei granuli espresso in mm/diametro unitario di 1 mm). Dopo aver pesato il sedimento trattenuto da ogni setaccio viene calcolato il peso dell'intera frazione grossolana.

La frazione fine (<63 µm), essiccata in forno a 40°C, è quartata e messa in sospensione in una soluzione di acqua distillata ed esametafosfato di sodio (0.05%), in ragione di 0,5 g di campione per 80 mL di soluzione. Dalla soluzione viene estratta, tramite pipetta, una quantità variabile tra i 10 ed i 15 mL che successivamente è analizzata con granulometro laser. Prima dell'analisi la soluzione è sottoposta a ultrasuoni per 10 secondi.

La frazione grossolana viene, infine, osservata al microscopio binoculare (Leica MZ 9₅) per la determinazione qualitativa dei principali costituenti terrigeni ed organogeni.

4.4.2 Determinazione del Mercurio (Hg)

Per il Mercurio si utilizza la tecnica della concentrazione su amalgama d'oro, desorbimento e rivelazione con spettrofotometro UV mediante uno strumento dedicato (spettrofotometro con sistema di concentrazione ad amalgama-DMA-80), che consente di lavorare direttamente sulla matrice tal quale senza nessun pretrattamento.

Circa 100 mg di sedimento precedentemente essiccato (35°C per 48 ore circa) e omogeneizzato vengono introdotti nello strumento e, per evaporazione, il mercurio viene concentrato su una lamina d'oro; la concentrazione è determinata da uno spettrofotometro

a singolo raggio con lampada a vapori di mercurio alla lunghezza d'onda di 254 nm. Le condizioni operative sono riportate in Tabella 2.

Tabella 2: condizioni operative per la determinazione del mercurio

	Fase	Temperatura (°C)	Tempo (s)
Step 1	Asciugatura	300	60
Step 2	Decomposizione	850	180
Step 3	Attesa		60
Step 4	Amalgamatura		12
Step 5	Registrazione dati		30

I risultati, ottenuti come media di tre letture, vengono espressi in mg/kg di sostanza secca e sono riferiti ad un kg di sedimento essiccato a 105°C. Il limite di quantificazione è di 0,0005 mg/kg.

Il controllo di qualità sui risultati viene effettuato mediante l'analisi di materiali di riferimento certificati, aventi composizione il più possibile simile ai campioni reali esaminati.

I materiali di riferimento certificati di sedimento marino usati sono: PACS-2 e MESS-3 certificati dal National Research Council Canada e GBW 07314 certificato dal China National Analysis Center for Iron and Steel.

Nel caso di concentrazioni elevate (> 5 mg/kg) è necessario procedere alla mineralizzazione del sedimento e successivamente proseguire come sopra riportato per la lettura. Il campione, essiccato e omogeneizzato, viene sottoposto a digestione acida con 3 ml di HNO₃ e 9 ml di HCl. Per la dissoluzione della matrice sedimento, l'uso del forno a microonde ad alta pressione è quello consigliato, poiché permette di diminuire i tempi di trattamento mantenendo una resa di mineralizzazione molto buona anche senza l'uso di acido fluoridrico.

4.4.3 Determinazione del Vanadio (V)

Il metodo prevede la digestione dei campioni con opportune soluzioni acide mediante sistema chiuso, a microonde o sistema a riflusso. Il contenuto del metallo è determinato per spettrofotometria in emissione mediante plasma induttivamente accoppiato (ICP-OES).

Si trasferiscono circa 0,5 g di campione (sostanza essiccata a 35°C per 48 ore) nei reattori di teflon, dove si aggiungono acido nitrico e acido cloridrico in rapporto di 1:3. I contenitori prima di essere inseriti nel mineralizzatore a microonde, vengono chiusi utilizzando una coppia serraggio di 22 m/N. Ciò permette alla miscela acido-campione di raggiungere una temperatura molto elevata. Il ciclo operativo impiegato per la mineralizzazione prevede una rampa iniziale di temperatura di 10 minuti fino a 210°C e 1000 W di potenza e successivamente uno step di 15 minuti a 210°C e 1000 W di potenza. Da ultimo ci sono 20 minuti di ventilazione e raffreddamento.

La prova in bianco viene effettuata con le stesse modalità operative sulla soluzione composta da 3 ml di HNO₃ e 9 ml di HCl. Le condizioni operative sono riportate in Tabella 3.

Tabella 3: condizioni operative per la determinazione del mercurio

Condizioni	Unità di misura	Valori
Power	kW	1,20
Plasma flow	L/min	16,5
Auxiliary flow	L/min	2,25
Nebulizer pressure	kPa	200
Replicate read time	s	3

Instrument stabilization delay	s	30
PMT Voltage	V	650

La lunghezza d'onda raccomandata è 311,071 nm. I risultati, ottenuti come media di tre letture, vengono espressi in mg/kg di sostanza secca e sono riferiti ad un kg di sedimento essiccato a 105°C. Il limite di quantificazione è di 1 mg/kg.

Il controllo di qualità sui risultati viene effettuato mediante l'impiego l'analisi di materiali di riferimento certificati, aventi composizione il più possibile simile ai campioni reali esaminati.

I materiali di riferimento certificati di sedimento marino usati sono: PACS-2 e MESS-3 certificati dal National Research Council Canada e GBW 07314 certificato dal China National Analysis Center for Iron and Steel. Per ogni serie di campioni analizzati sono eseguite prove di bianco di processo.

4.4.4 Determinazione del Bario (Ba)

Il metodo prevede la digestione totale del sedimento mediante mineralizzazione con miscela di acidi forti a caldo.

Una volta essiccato e omogeneizzato, il campione viene sottoposto a digestione acida per la dissoluzione totale della matrice. Le migliori tecniche di dissoluzione oggi disponibili sono quelle che si basano sull'utilizzo di forni a microonde ad alta e/o a bassa pressione. Per la dissoluzione della matrice sedimento l'uso del forno a microonde ad alta pressione è quello consigliato, poiché permette di diminuire i tempi di trattamento mantenendo una resa di mineralizzazione molto buona anche senza l'uso di acido fluoridrico, unico acido che permette la completa mineralizzazione del sedimento nel caso di non utilizzo di un forno a microonde ad alta pressione.

Il contenuto totale di Bario è determinato mediante spettrometria di emissione a plasma induttivamente accoppiato (ICP-OES) con rilevatore ottico: ICP-OES Sequenziale Assiale (Liberty AX-VARIAN).

L'accuratezza è stata valutata mediante l'analisi di materiali di riferimento certificati, aventi composizione il più possibile simile ai campioni reali esaminati. I materiali di riferimento certificati di sedimento marino utilizzati sono stati: PACS-2 e MESS-3 certificati dal National Research Council Canada. Il limite di quantificazione per il Bario è di 1 mg/kg s.s.

Dal sedimento essiccato (a 30°C per 48 ore) e successivamente omogeneizzato vengono prelevati 0,5 g circa e trasferiti in reattori di teflon, dove si aggiungono acido nitrico e acido cloridrico in rapporto di 1:3. I contenitori prima di essere inseriti nel forno a microonde, vengono chiusi utilizzando una coppia serraggio di 22 m/N. Ciò permette alla miscela acido-campione di raggiungere una temperatura molto elevata.

Il ciclo operativo impiegato per la mineralizzazione prevede una rampa iniziale di temperatura di 10 minuti fino a 210°C e 1000 watt di potenza e successivamente uno step di 15 minuti a 210°C e 1000 watt di potenza. Da ultimo ci sono 20 minuti di ventilazione e raffreddamento.

La lunghezza d'onda utilizzata è 455,403 nm. I parametri strumentali sono riportati in Tabella 4.

Tabella 4: parametri strumentali

Condizioni	setting
Power	1,20 kW
Plasma gas flow	16,5 L/min
Auxiliary gas flow	2,25 L/min

Spraychamber type	Sturman-Masters
Torch	Standard axial torch
Nebulizer type	V-groove nebulizer
Nebulizer pressure	200 Kpa
Pump speed	15 rpm
Sample uptake	2,5 mL
Replicate read time	3 s
Number of replicates	3
Sample uptake delay	25 s
Rinse time	10 s
Fast pump	on
Correlation coefficient	0,995
Background correction	polynomial

4.4.5 Determinazione del Cromo esavalente (Cr VI)

La determinazione del Cromo esavalente, eseguita presso i Laboratori dell'Istituto Superiore di Sanità (ISS) è stata effettuata mediante digestione alcalina e misura spettrofotometrica EPA 3060 A E 7196 A (revisione ISS/ARPAL).

Viene impiegata la digestione alcalina che consente di estrarre i composti solubili ed insolubili di Cromo VI. Successivamente il Cromo VI viene determinato nell'estratto chiarificato mediante reazione colorimetrica con difenilcarbazide (DFC) alla lunghezza d'onda di 540 nm in ambiente acido.

Per la digestione è stato usato il metodo EPA 3060A rev 1 dicembre 96 mentre per la determinazione spettrofotometrica con DFC il metodo EPA 7196A rev 1 luglio 92.

4.4.6 Determinazione dei composti organoclorurati (PCB, PCB209, HCB, ECS, OCS)

I campioni di sedimento sono sottoposti a liofilizzazione prima dell'analisi vera e propria. L'estrazione dei composti organoclorurati è effettuata mediante l'impiego di un estrattore a fluido pressurizzato (Dionex ASE 200). L'estrazione avviene con una miscela etere di petrolio/diclorometano in celle da 22 mL in cui, oltre al campione di sedimento, viene posto uno strato di florisil per realizzare una prima parziale purificazione da composti polari ed uno strato di rame attivato ed asciugato per realizzare la purificazione dallo zolfo.

L'estratto è evaporato con evaporatore multiplo automatico e ricostituito in isoottano, dibattuto con acido solforico concentrato per la rimozione di eventuali composti organici interferenti e quindi trasferito in vial per autocampionatore GC.

La determinazione quali-quantitativa è effettuata per gascromatografia con rivelazione a cattura di elettroni nelle microcelle (GC-μECD). L'analisi è effettuata in modalità dual column impiegando una colonna RTX-PCB ed una colonna RTX-CLP, utilizzando elio come gas di trasporto e azoto come gas di make-up per il rivelatore.

L'identificazione degli analiti avviene tramite l'individuazione del picco all'interno della finestra dei tempi di ritenzione in entrambe le colonne.

La quantificazione è effettuata mediante standard esterno con retta di taratura a 6 punti. Il risultato espresso è il più basso fra i due risultati derivanti dalle due colonne.

I risultati vengono espressi in ng/g sul sedimento secco o in unità di misura equivalenti (μg/kg). Il limite di quantificazione è di 0,1 ng/g.

Il controllo di qualità sui risultati viene effettuato mediante l'impiego di standard surrogati per ogni campione e mediante l'esecuzione, ad ogni *batch* analitico, di repliche, fortificazioni e bianchi di procedimento. Periodicamente vengono inoltre analizzati materiali certificati e, con cadenza semestrale, campioni incogniti nell'ambito di un circuito interlaboratorio internazionale.

4.4.7 Composti organici aromatici

Per la determinazione di Composti aromatici leggeri è stato utilizzato il metodo EPA 5021 1996 + EPA 8260 C 2006.

4.4.8 Idrocarburi Policiclici Aromatici

Per la determinazione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici è stato utilizzato il metodo EPA 3550 B 1996 + EPA 8270 D 1998.

4.4.9 Idrocarburi C_{≤12}

Per la determinazione degli Idrocarburi C _{≤12} è stato utilizzato il metodo ISO 16703:2004.

4.4.10 Idrocarburi C_{>12}

Per la determinazione degli Idrocarburi C _{>12} è stato utilizzato il metodo EPA 5021 A 2003 + EPA 8015 D 2003.

4.4.11 Idrocarburi aromatici (da C₆ a C₂₅)

Per la speciazione della frazione idrocarburica C₆, C₇-C₈, C₉-C₁₀ è stato utilizzato il metodo EPA 5021 1996 + EPA 8260 C 2006.

Per la speciazione della frazione idrocarburica C₁₁-C₁₂, C₁₃-C₁₅, C₁₆-C₁₈, C₁₉-C₂₁, C₂₂-C₂₅ verrà utilizzato il metodo EPA 3550 B 1996 + EPA 8015 D 2003.

4.4.12 Idrocarburi alifatici (da C₆ a C₄₀)

Per la speciazione della frazione alifatica C₅-C₆, C₇-C₈, C₉-C₁₀ è stato utilizzato il metodo EPA 5021 A 2003 1996 + EPA 3510 C 1996 + EPA 8015 D 2003.

Per la speciazione della frazione alifatica C₁₃-C₁₆, C₁₇-C₁₈, C₁₉-C₃₅, C₃₆-C₄₀ è stato utilizzato il metodo ISO 16703:2004.

4.5 Attività di campionamento dei sedimenti marini

La campagna di campionamento dei sedimenti marini è stata condotta nel periodo compreso tra i giorni 14 e 19 Luglio 2008. Per il prelievo di tutte le carote è stato utilizzato un carotiere a gravità (SW104) e, limitatamente ad alcune stazioni (AU03, AU09 e AU10), anche un vibrocarotiere (ROSSFELDER).

Per ogni stazione sono state prelevate n. 2 carote da destinare alle analisi ed alla conservazione del campione, ad eccezione della stazione AU08 in cui ne è stata prelevata una soltanto. Per le stazioni in cui si è utilizzato anche il vibrocarotiere ROSSFELDER è stato adottato lo stesso criterio di prelievo. Inoltre, nelle stazioni AU10, AU03 e AU02 ne è stata prelevata una aggiuntiva per la specifica analisi sulla datazione dei sedimenti.

Il dettaglio delle carote prelevate e destinate ad usi diversi, con gli specifici recuperi e la strumentazione utilizzata, è riportato in Tabella 5 mentre il posizionamento reale di ciascuna carota campionata è riportato nelle figure seguenti (da Figura 11 a Figura 20).

Le diverse operazioni di campionamento, apertura delle carote, subacampionamento delle aliquote e conservazione dei campioni sono riportate in dettaglio nei verbali giornalieri redatti dai CTU e controfirmati dai CT delle aziende.

Tabella 5: Dettaglio delle carote campionate con recupero e l'uso specifico cui sono state destinate (dove non presente il recupero perché le carote non sono state aperte)

Stazione	Carotiere	Recupero (cm)	Da Analizzare	Da conservare	Datazioni
AU 01 I	SW 104	117	X		
AU 01 II	SW 104	98		X	
AU 02 I	SW 104	73			X
AU 02 II	SW 104	82	X		
AU 02 III	SW 104	67		X	
AU 03 I	SW 104	72		X	
AU 03 II	SW 104	83			X
AU 03 III	SW 104	84	X		
AU 03 I	ROSSFELDER	-		X	
AU 03 II	ROSSFELDER	200	X		
AU 04 I	SW 104	98	X		
AU 04 II	SW 104	102		X	
AU 05 I	SW 104	66		X	
AU 05 II	SW 104	66	X		
AU 06 I	SW 104	115	X		
AU 06 II	SW 104	83		X	
AU 07 I	SW 104	102		X	
AU 07 II	SW 104	105	X		
AU 08 I	SW 104	39	X		
AU 08 II	SW 104	29		X	
AU 09 I	SW 104	115	X		
AU 09 II	SW 104	85		X	
AU 09 I	ROSSFELDER	183	X		
AU 09 II	ROSSFELDER	-		X	
AU 10 II	SW 104	124		X	
AU 10 III	SW 104	127	X		
AU 10 IV	SW 104	124			X
AU 10 I	ROSSFELDER	-		X	
AU 10 III	ROSSFELDER	222	X		

In Allegato 3 vengono riportate le singole schede di campionamento con i dati relativi a ciascuna stazione (coordinate, quota batimetrica, recupero, ecc) insieme alla descrizione macroscopica delle diverse carote prelevate.

Nei locali messi a disposizione dal laboratorio CHELAB di Priolo, le carote sono state estruse, decorticate della superficie a contatto con il liner e soggette prioritariamente al prelievo dei composti volatili. Per ciascun livello, dopo l'omogeneizzazione si è proceduto alla suddivisione nelle aliquote previste ed i campioni sono stati etichettati ed inseriti in buste sigillate. I campioni sono stati conservati a temperatura inferiore a -18°C fino all'arrivo nei laboratori di destinazione.

I campioni destinati all'analisi degli IPA e degli idrocarburi volatili e semivolatili sono stati consegnati al rappresentante del laboratorio CHELAB, mentre quelli destinati ad analisi per la determinazione della granulometria, dei metalli e dei composti organoclorurati (OCs) sono stati presi in consegna dai rappresentanti ICRAM.

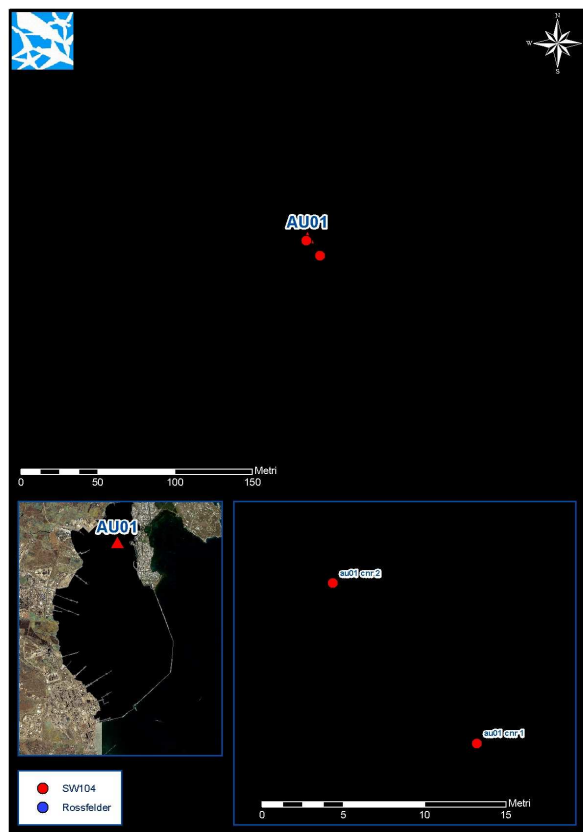


Figura 11: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU01

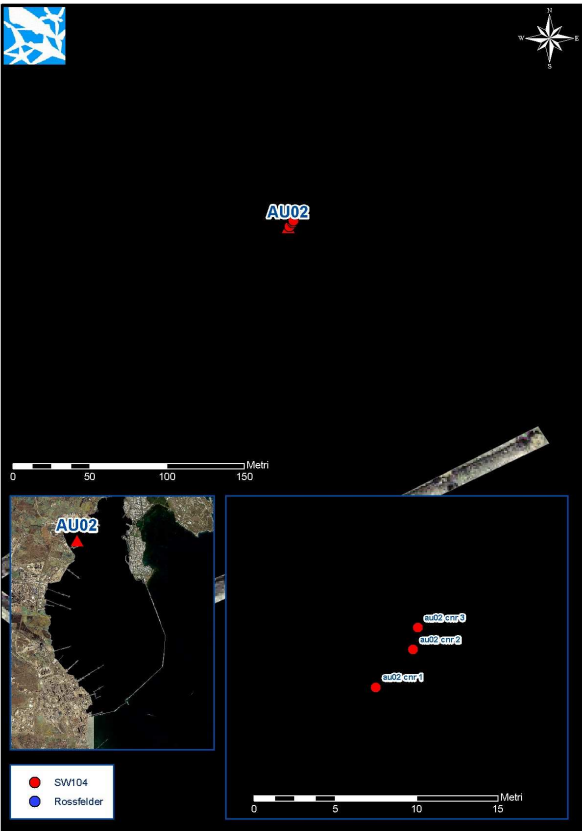


Figura 12: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU02

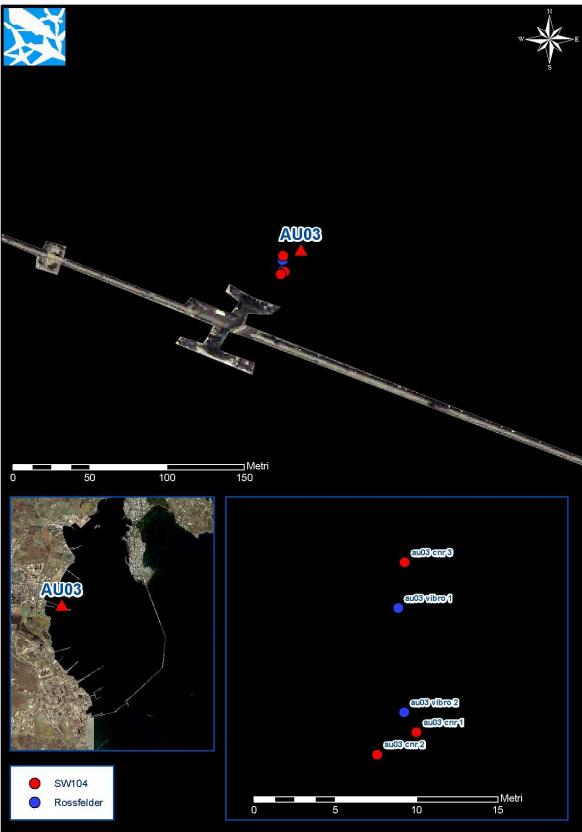


Figura 13: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU03

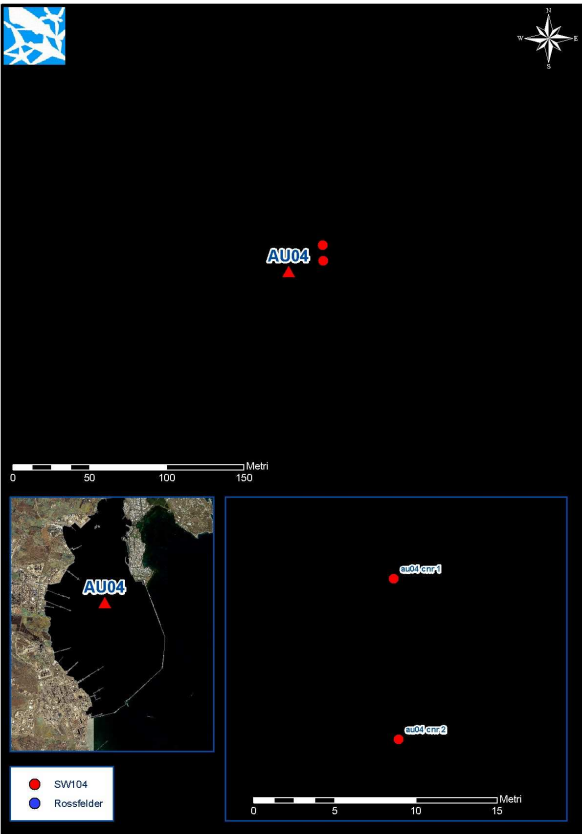


Figura 14: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU04

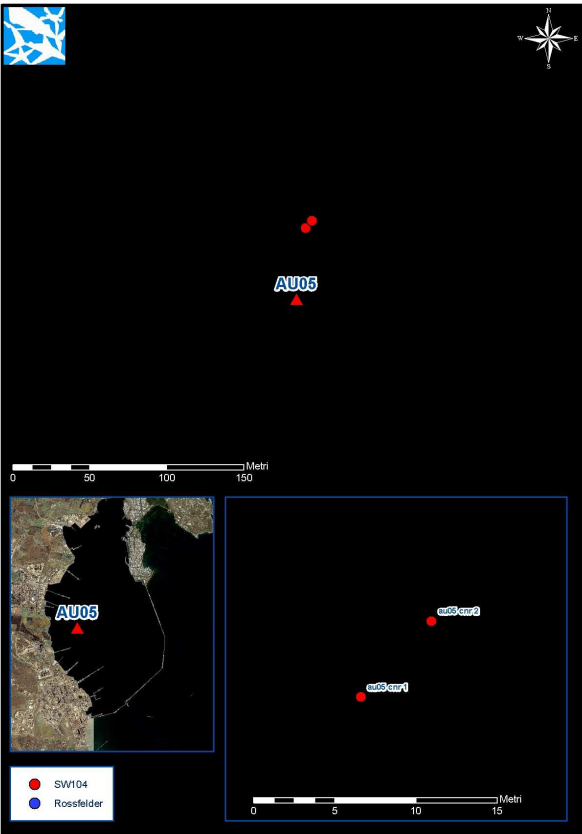


Figura 15: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU05

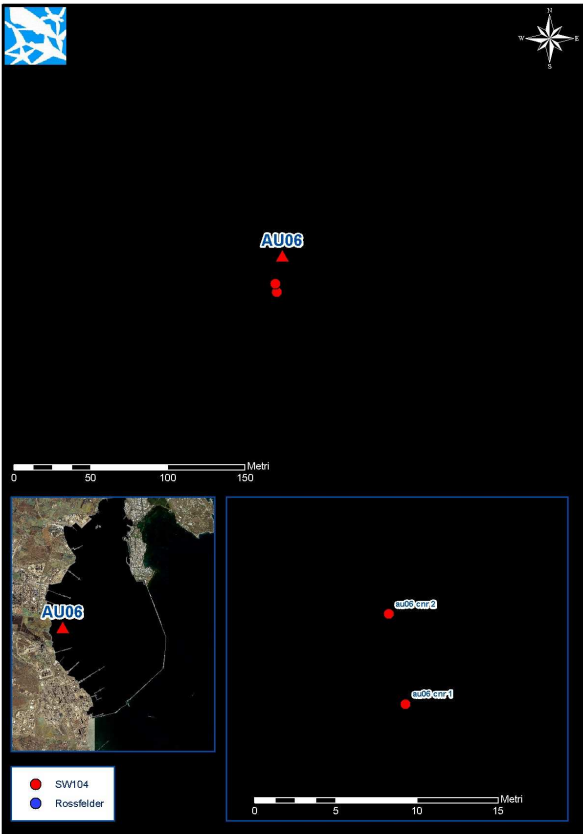


Figura 16: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU06

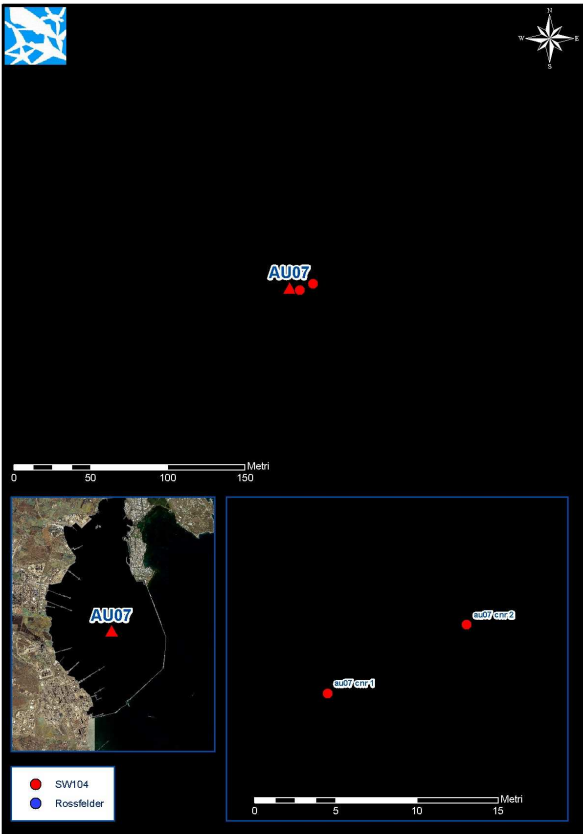


Figura 17: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU07

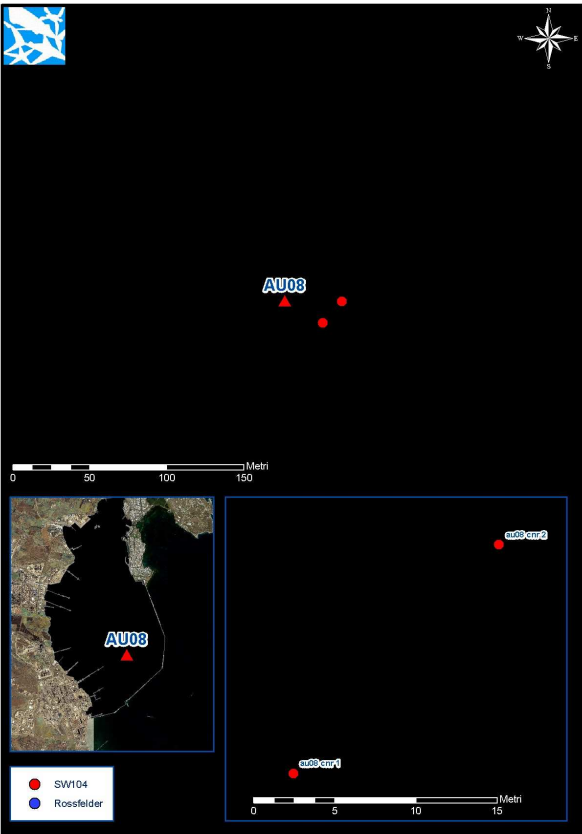


Figura 18: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU08

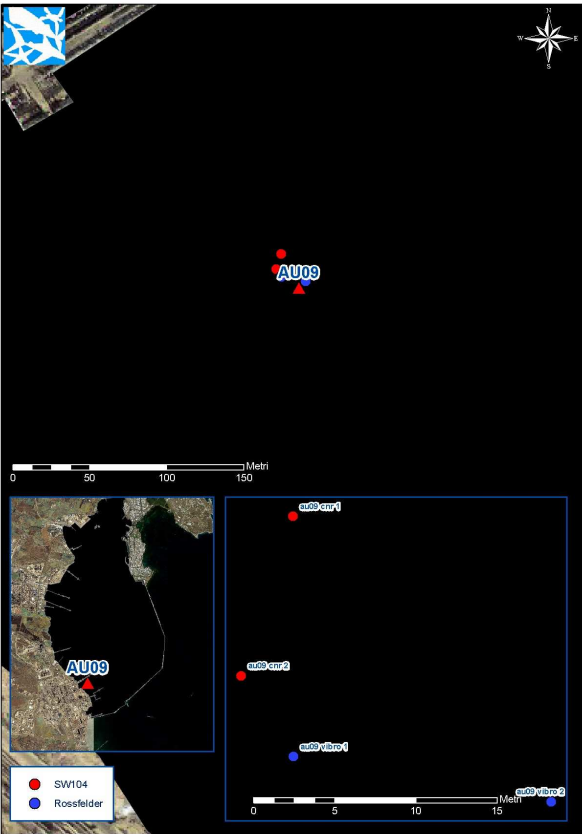


Figura 19: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU09

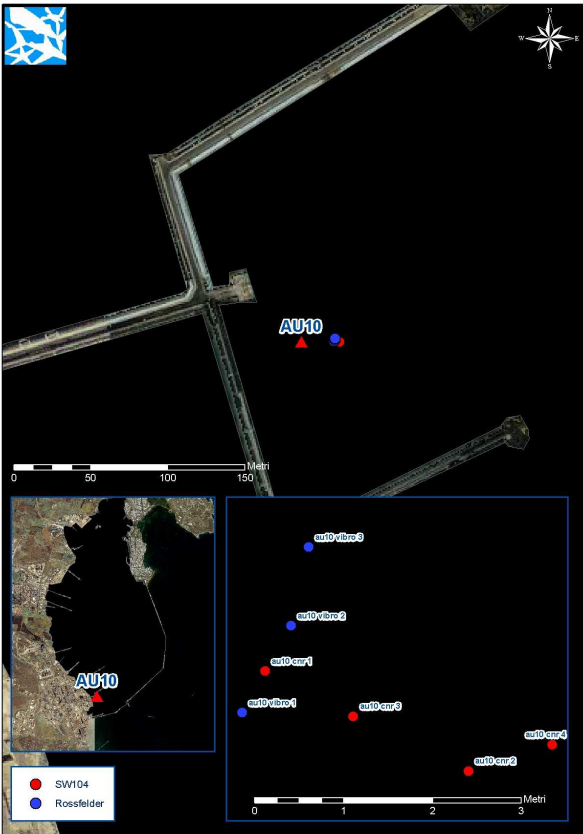


Figura 20: Posizione reale delle diverse carote campionate per la stazione AU10

4.6 Risultati e discussioni delle analisi sui sedimenti marini

Di seguito sono riportati i risultati delle analisi eseguite sui campioni di sedimento.

4.6.1 Granulometria

Si riportano per ogni singolo campione i dati granulometrici e la descrizione macroscopica dei sedimenti e la classificazione secondo Shepard (1954), basata su un diagramma ternario, i cui vertici corrispondono rispettivamente al 100% di sabbia, limo e argilla.

Nell'Allegato 4 vengono fornite le schede riepilogative dei vari campioni, con la tipologia del sedimento secondo Shepard (1954) e Nota (1958), l'istogramma di frequenza semplice, la curva di distribuzione cumulata ed i principali parametri statistici (secondo Folk e Ward, 1957).

Nell'Allegato 5 in particolare si riportano le tavole fotografiche relative ai diversi livelli di sedimento campionato nelle carote, utili nella lettura di quanto emerso dall'osservazione al microscopio e relativo alle particolari caratteristiche dei sedimenti analizzati.

In Allegato 6 si riportano, inoltre, i risultati granulometrici per ciascun livello analizzato in ogni carota ed i relativi profili verticali.

AU01 SW

La carota è costituita fino a 66 cm da Argilla limosa, che successivamente passa a Limo argilloso fino al bottom (Figura 21).

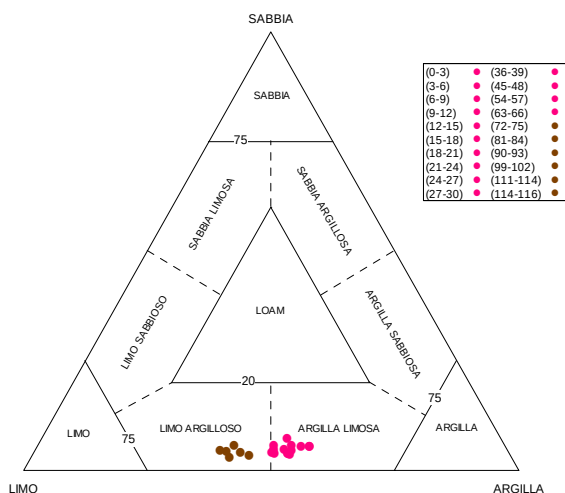


Figura 21: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti

Dall'andamento delle principali frazioni granulometriche con la profondità, si evidenzia che la percentuale di sabbia è pressoché costante per l'intera lunghezza della carota, rimanendo compresa tra il 3% e il 7%, mentre le frazioni limosa e argillosa risultano speculari e sempre maggiori del 37%.

L'analisi al microscopio ha evidenziato sedimenti di colore marrone scuro, a grana finissima, costituiti in modo predominante da aggregati terrosi pulverulenti, fragili, che inglobano o ricoprono di patine bioclasti (gusci, frammenti e minuto tritume di bivalvi, gasteropodi, echinidi, briozoi, poriferi, anellidi, ostracodi, foraminiferi), frustoli vegetali e frammenti di probabile natura antropica (granuli nerastri scoriacei, carbone). Tra gli sporadici terrigeni si rinvenivano granuli di quarzo, calcite e feldspato.

AU02 SW

La carota è costituita da Argilla limosa nei primi 9 centimetri, mentre al di sotto il sedimento è classificabile come Limo argilloso (Figura 22).

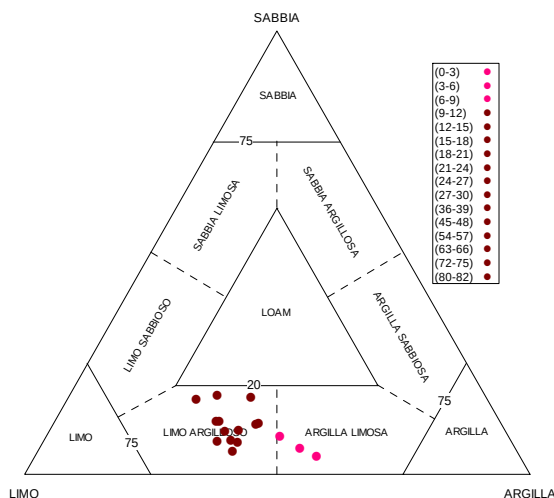


Figura 22: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti

Dall'andamento delle principali frazioni granulometriche con la profondità si evidenzia la prevalenza di limo e argilla sulla frazione sabbiosa, che si mantiene sempre al di sotto del 20%.

L'analisi al microscopio ha evidenziato sedimenti di colore marrone scuro, a grana finissima, costituiti in prevalenza da bioclasti (gusci e frammenti di bivalvi, gasteropodi, echinidi, briozoi, poriferi, anellidi, ostracodi, foraminiferi) e frustoli vegetali. Tra i terrigeni si osservano granuli di quarzo, feldspato, calcite, miche, sporadici pirosseni e litici vulcanoclastici. Si rinvenivano inoltre granuli nerastri informi, di probabile natura antropica.

AU03 SW

La carota è costituita nella parte superiore, fino a 12 cm da Limo argilloso, oltre da Loam con alternati livelli di Limo argilloso e Limo sabbioso (Figura 23).

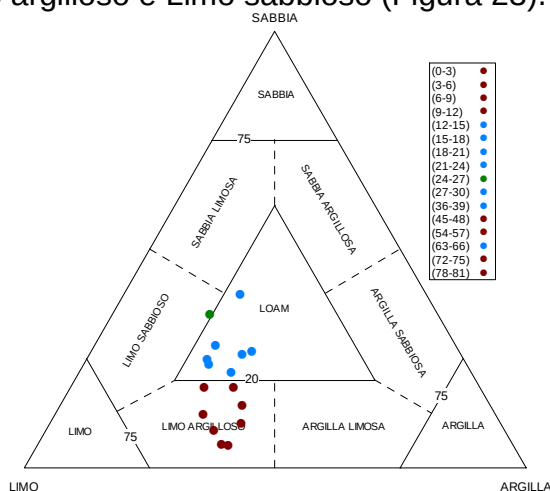


Figura 23: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti

L'andamento delle principali frazioni granulometriche con la profondità mostra una rilevante variabilità. In particolare il limo prevale in tutta la carota (max 58%), ad eccezione

del livello 15-18 cm in cui la frazione sabbiosa mostra un massimo del 40%. La frazione argillosa raggiunge il valore massimo del 38% nel livello 54-57 cm.

L'analisi al microscopio ha evidenziato da 0 a 3 cm un sedimento di colore marrone scuro, a grana finissima, costituito quasi esclusivamente da aggregati terrosi pulverulenti, che ricoprono di patine bioclasti, frustoli vegetali e frammenti nerastri di probabile natura antropica. I terrigeni sono caratterizzati da sporadici granuli di quarzo, calcite e feldspato.

Tra 3 e 12 cm il sedimento è di colore marrone scuro, a grana finissima, costituito in modo predominante da tritume bioclastico (gusci e frammenti di bivalvi, gasteropodi, echinidi, briozoi, poriferi, anellidi, ostracodi, foraminiferi), frustoli vegetali e aggregati terrosi. Tra i terrigeni si osservano granuli di quarzo, calcite e feldspato e frammenti nerastri di probabile natura antropica.

Tra 12 e 81 cm il sedimento si presenta di colore grigio scuro, a grana finissima, costituito in prevalenza da bioclasti (gusci e frammenti di bivalvi, gasteropodi, echinidi, briozoi, poriferi, anellidi, ostracodi, foraminiferi) e frustoli vegetali. Tra i terrigeni si osservano granuli di quarzo, calcite e feldspato. Si osservano inoltre frammenti nerastri di probabile natura antropica.

AU04 SW

La carota è costituita da Argilla limosa e Limo argilloso (Figura 24). Nella porzione superiore (fino a 39 cm) prevale nettamente l'Argilla limosa, mentre al di sotto è presente esclusivamente il Limo argilloso.

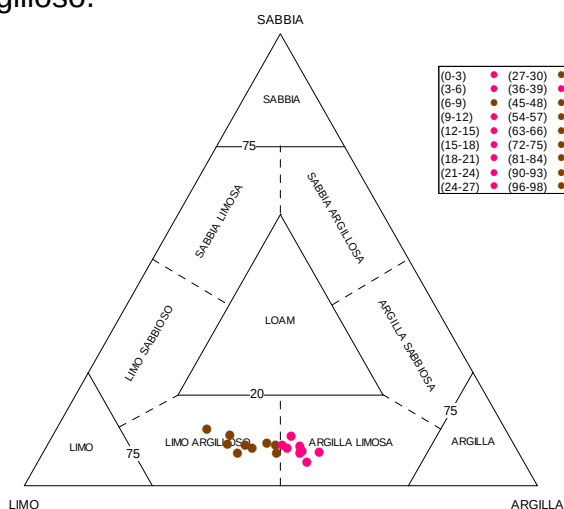


Figura 24: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti

L'andamento delle principali frazioni granulometriche con la profondità, evidenzia un'oscillazione della percentuale di sabbia in un range compreso tra il 5% e il 12%, mentre limo e argilla risultano speculari e sempre maggiori del 29%.

L'analisi al microscopio ha evidenziato sedimenti di colore marrone scuro, a grana finissima, costituiti quasi esclusivamente da tritume organogeno (gusci e frammenti di bivalvi, gasteropodi, echinidi, briozoi, poriferi, anellidi, ostracodi, foraminiferi), frustoli vegetali e aggregati terrosi pulverulenti. Tra i terrigeni si rinvenivano granuli di quarzo, feldspato e calcite. Si osserva inoltre qualche frammento nerastro di probabile natura antropica.

AU05 SW

La carota è costituita dall'alternanza di Limo argilloso e Argilla limosa, con la prevalenza del Limo argilloso fino a 18 cm di profondità (Figura 25).

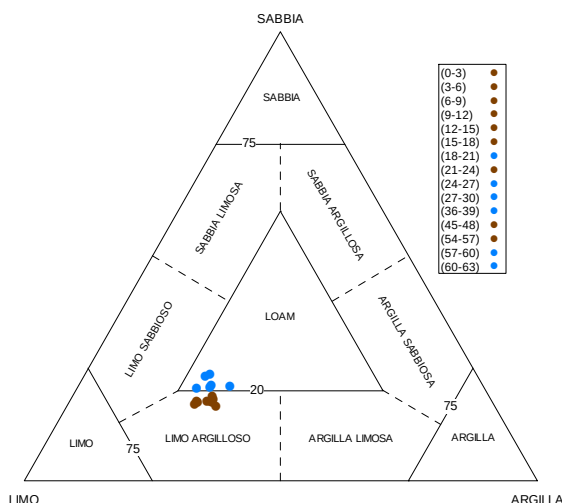


Figura 25: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti

Dal trend verticale delle principali frazioni granulometriche, si evidenzia la scarsa variabilità delle frazioni, con prevalenza di quella limosa, che raggiunge il valore massimo del 58% in corrispondenza del livello 54-57 cm. Sabbia e argilla mostrano percentuali simili, con prevalenza di quest'ultima, e comunque sempre al di sotto del 30%.

L'analisi al microscopio ha evidenziato sedimenti di colore grigiastro, a grana finissima, costituiti in modo predominante da bioclasti (frammenti di bivalvi, gasteropodi, echinidi, briozoi, poriferi, anellidi, ostracodi, foraminiferi) e frustoli vegetali. Tra i terrigeni si rinvenivano granuli di quarzo, feldspato, calcite, sporadici pirosseni e miche. Si osservano inoltre granuli nerastri di probabile natura antropica.

AU06 SW

La carota è costituita fino alla profondità di 48 cm da Limo argilloso. Al di sotto si ha un'alternanza di Loam e Sabbia limosa (Figura 26).

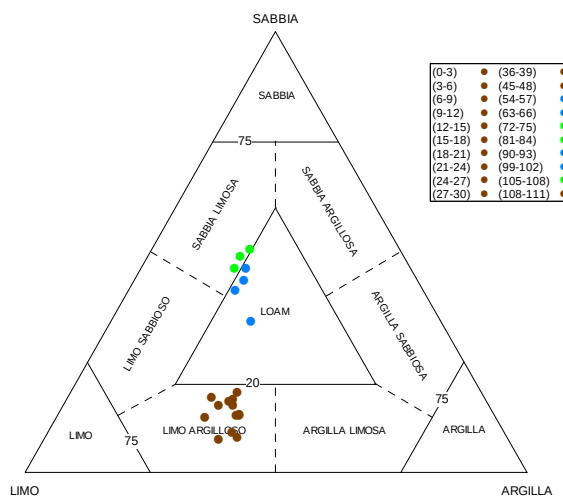


Figura 26: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti

Dal profilo verticale delle componenti granulometriche si evidenzia, nella porzione superiore della carota e al bottom, la prevalenza di limo fino ad un massimo del 58% nel livello 45-48 cm. L'argilla risulta sempre subordinata al limo e raggiunge un massimo del

39% nel livello 36-39 cm. La sabbia raggiunge il valore massimo di 50% in prossimità del bottom (105-108 cm).

L'analisi al microscopio ha evidenziato, tra 0 e 48 cm, sedimenti di colore marrone, a grana finissima, con abbondanti bioclasti (gusci e frammenti di bivalvi, gasteropodi, echinidi, briozoi, poriferi, anellidi, ostracodi, foraminiferi) e frustoli vegetali. Tra i terrigeni si rinvenivano in prevalenza granuli di quarzo, calcite, feldspato, rari pirosseni e frammenti vulcanoclastici. Si osservano inoltre frequenti granuli di probabile natura antropica (frammenti nerastri informi, carbone).

Tra 54 e 111 cm i sedimenti sono di colore grigiastro, a grana finissima e a predominante composizione bioclastica (gusci, frammenti e minuto tritume di bivalvi, gasteropodi, echinidi, briozoi, poriferi, anellidi, ostracodi, foraminiferi). Si rinvenivano inoltre frustoli vegetali, qualche granulo antropico e, tra i terrigeni, sporadici frammenti di quarzo, calcite, feldspato e mica.

AU07 SW

La carota risulta costituita, dal top fino a 75 cm, da Limo argilloso, mentre al di sotto prevale il Loam, con una intercalazione di Limo sabbioso nel livello (102-103 cm), come rappresentato in Figura 27.

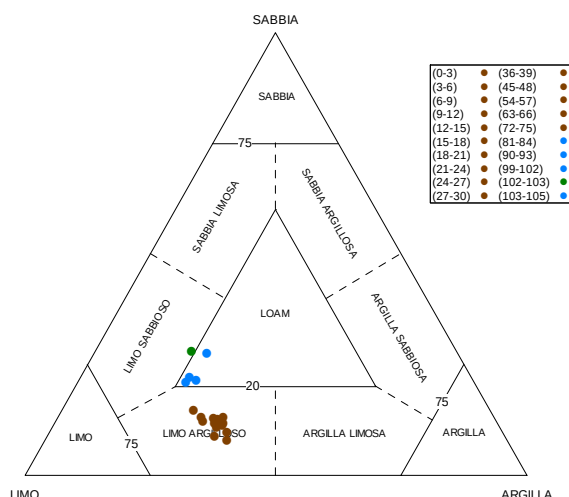


Figura 27: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti

Le frazioni granulometriche mostrano scarsa variabilità con la profondità con prevalenza della componente limosa per tutto lo spessore. E' da evidenziare l'incremento della frazione sabbiosa al di sotto degli 81 cm, fino al bottom.

L'analisi al microscopio ha evidenziato sedimenti di colore marrone scuro, a grana finissima, costituiti quasi esclusivamente da aggregati terrosi pulverulenti, frustoli vegetali e minuto tritume bioclastico (frammenti di bivalvi, gasteropodi, echinidi, briozoi, poriferi, anellidi, ostracodi, foraminiferi). Tra i terrigeni si osservano granuli di quarzo, calcite e feldspato. Si rinvenivano inoltre sporadici frammenti nerastri di probabile natura antropica. Nell'intervallo 63-105 cm diminuisce l'abbondanza degli aggregati terrosi.

AU08 SW

La carota è costituita interamente da Loam (Figura 28). Le frazioni granulometriche presentano percentuali simili, con la predominanza della frazione limosa in tutta la carota, ad eccezione dell'intervallo 9-18 cm, in cui prevale la frazione sabbiosa.

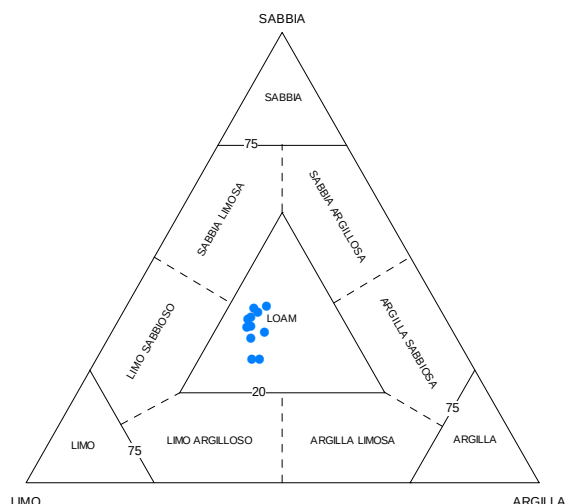


Figura 28: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti

L'analisi al microscopio ha evidenziato sedimenti di colore grigiastro, a grana variabile da fine a finissima, costituiti quasi esclusivamente da bioclasti (gusci e frammenti di bivalvi, gasteropodi, echinidi, briozoi, poriferi, anellidi, ostracodi, foraminiferi) in gran parte rimaneggiati. Tra i terrigeni si rinvenivano calcite e litici calcarei, quarzo, feldspato, sporadiche miche, pirosseni e frammenti vulcanici.

AU09 SW

La carota è costituita interamente da Limo argilloso, ad eccezione dell'intervallo 12-18 cm, costituito da Loam (Figura 29).

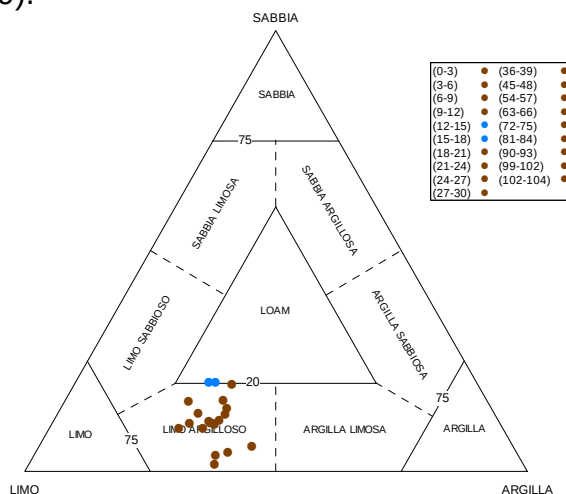


Figura 29: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti

L'andamento delle tre frazioni granulometriche con la profondità è scarsamente variabile. In particolare il limo prevale sempre, fino ad un massimo del 64% (livello 99-102 cm), mentre la sabbia non supera mai le altre due frazioni, raggiungendo al massimo valori del 20%, nell'intervallo compreso tra 12 e 18 cm. L'argilla raggiunge il massimo valore di 38% nel livello 27-30 cm.

L'analisi al microscopio ha evidenziato sedimenti di colore marrone scuro, a grana finissima, costituiti quasi esclusivamente da frustoli vegetali, tritume bioclastico (frammenti di bivalvi, gasteropodi, echinidi, briozoi, poriferi, anellidi, foraminiferi) e granuli di probabile natura antropica (sferule da compatte a spugnose, di colore variabile dal chiaro al giallo arancione, particolarmente diffuse nell'intervallo 90-104 cm; granuli nerastri informi,

scoriacei, talora sub arrotondati). Tra gli sporadici terrigeni si rinvenivano granuli di quarzo, calcite, feldspato e miche.

AU10 SW

La carota, che risulta piuttosto eterogenea, è costituita da una alternanza di Limo sabbioso, Loam e Limo argilloso, con un livello (90-93 cm) costituito da Sabbia limosa (Figura 30).

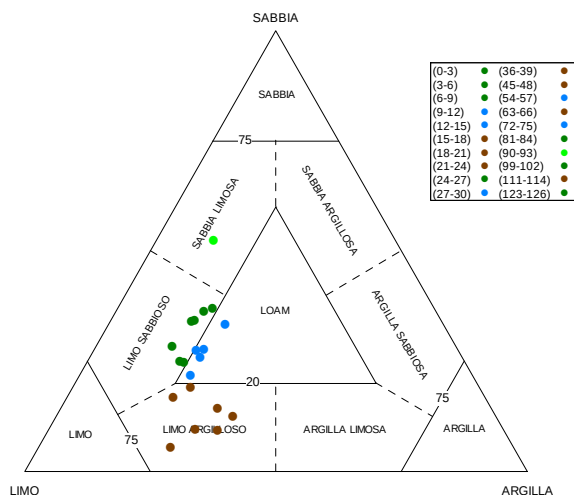


Figura 30: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti (comprensiva della frazione ghiaiosa)

L'eterogeneità granulometrica è evidenziata anche dall'andamento delle frazioni con la profondità. Il limo risulta sempre predominante (massimo di 68% nel livello 111-114 cm), ad eccezione del livello 90-93 cm, in cui prevale la sabbia, che raggiunge il 52%. Per quanto riguarda la frazione argillosa, questa raggiunge la massima percentuale di 35% nel livello 36-39 cm.

L'analisi al microscopio ha permesso di riconoscere, nell'intervallo compreso tra 0 e 93 cm, sedimenti di colore grigio marrone, a grana finissima, costituiti in modo predominante da tritume organogeno (gusci e frammenti di bivalvi, gasteropodi, echinidi, briozoi, poriferi, anellidi, ostracodi, foraminiferi), frustoli vegetali, aggregati terrosi e frammenti di probabile natura antropica (granuli nerastri scoriacei; sferule da compatte a spugnose, spesso di colore arancione, particolarmente diffuse nel livello 18-21). Tra i terrigeni si rinvenivano sporadici granuli di quarzo, calcite e feldspato.

Nell'intervallo 99-138 cm i sedimenti sono di colore grigiastro, a grana finissima, costituiti quasi esclusivamente da frustoli vegetali, aggregati terrosi pulverulenti e bioclasti (tritume di bivalvi, gasteropodi, echinidi, briozoi, poriferi, anellidi, ostracodi, foraminiferi), in parte rimaneggiati. Tra i terrigeni si rinvenivano sporadici granuli di quarzo, calcite e feldspato.

I risultati delle analisi sedimentologiche evidenziano nel loro complesso una notevole variabilità nella distribuzione granulometrica dei campioni analizzati.

In generale, le analisi granulometriche delle carote hanno evidenziato la prevalenza della frazione pelitica su quella sabbiosa e ghiaiosa (quando presente). In particolare, il limo prevale sull'argilla con poche eccezioni. Nelle carote analizzate lo spessore della copertura pelitica varia all'incirca tra i 60 e i 160 cm, mentre al di sotto si registra un forte incremento della frazione sabbiosa. I livelli costituiti da materiale grossolano sono stati rinvenuti nelle carote prelevate tramite vibrocarotiere. L'elevato contenuto in sabbia rinvenuto nella porzione superiore della carota AU08 SW è giustificato dalla vicinanza

della stazione di campionamento all'apertura della diga foranea, che mette in comunicazione la Rada di Augusta con il mare aperto.

I granuli antropici si rinvenivano sporadicamente nella maggior parte dei campioni analizzati. Tuttavia questi divengono molto abbondanti nelle carote AU9 SW e AU10 SW, prelevate in prossimità dei pontili Syndial, fino almeno ad 1 metro di profondità. Queste ultime due carote presentano proprietà emergenti lontane da tutte le altre (che si presentano, a prima vista, come un normale sedimento marino) e denunciano un'origine "artificiale" più vicina a sversamento industriali che ad ordinari processi di sedimentazione.

4.6.2 Datazione dei sedimenti

Le analisi per le datazioni dei sedimenti marini sono state affidate al Laboratorio GAU Radioanalytical (Geosciences Advisory Unit) presso il National Oceanography Centre di Southampton (Inghilterra).

Lo studio è stato condotto attraverso la determinazione del ^{137}Cs e del ^{210}Pb sulle carote AU02 SW, AU03 SW e AU10 SW prelevate rispettivamente in prossimità del pontile Sasol, nell'area compresa tra i due pontili Esso e in prossimità del pontile Liquidi (Figura 10). La determinazione è stata eseguita mediante spettrometria a raggi gamma al fine ottenere una cronologia dei profili dei contaminanti. Si riporta di seguito una sintesi dei risultati emersi, mentre la relazione completa è riportata in Allegato 7.

Per quanto riguarda il ^{137}Cs , si tratta di un radionuclide di esclusiva origine antropica, immesso in atmosfera dalle esplosioni nucleari. I livelli di riferimento utilizzati da questo metodo sono la prima comparsa del ^{137}Cs che risale al 1954 (primi test nucleari in atmosfera) e due picchi corrispondenti rispettivamente al massimo dei test nucleari del 1963 e all'incidente di Chernobyl del 1986.

Per quanto riguarda il ^{210}Pb , si tratta di un radionuclide a breve emivita (22,4 anni). L'eccesso di ^{210}Pb declina a zero in circa 5 emivite, corrispondenti a 112 anni.

Oltre ai due radionuclidi citati, sono stati indagati alcuni parametri geochimici utili all'interpretazione dei risultati. In particolare, sono stati ricercati K_2O e Rb, indicativi dei minerali argillosi, Sr, indicativo dei carbonati e Ba, di esclusiva origine antropica.

Dai profili degli analiti è stato possibile ottenere alcune deduzioni di carattere generale:

- nelle carote analizzate vi sono significative variazioni composizionali e granulometriche che influenzano la distribuzione di ^{137}Cs e ^{210}Pb . In particolare, i due radionuclidi mostrano una correlazione positiva con la frazione argillosa. È stato, pertanto, necessario tenere conto di tali variazioni composizionali nell'interpretare i profili dei radionuclidi e non è stato possibile riconoscerne i loro profili tipici;
- l'accumulo di ^{137}Cs e ^{210}Pb nelle carote sembra dovuto a deposizione secondaria, piuttosto che derivare direttamente da fall-out;
- la preservazione delle variazioni composizionali nelle carote indica che il sedimento analizzato è relativamente indisturbato.

Tenuto conto di tali caratteristiche sono stati individuati alcuni strumenti utili alla determinazione delle velocità di sedimentazione, in assenza dei profili caratteristici utilizzati comunemente per la datazione:

- nelle carote AU02 SW e AU03 SW è stato possibile identificare il livello di prima comparsa del ^{137}Cs , databile 1954, mentre nella carota AU10 SW lo stesso radionuclide risulta presente fino al *bottom*, ad indicare un'età *post*1954;

- con la cautela dovuta al fatto che il profilo del ^{137}Cs mostra una certa correlazione con la componente argillosa, è stato possibile riconoscere nelle 3 carote il picco dovuto al massimo *fall-out* del 1963.
- I risultati ottenuti dai profili del ^{137}Cs si sono rivelati maggiormente affidabili rispetto a quelli ottenuti dallo studio del ^{210}Pb . Infatti, utilizzando questo secondo metodo si sono ricavate, per taluni livelli, età anteriori al 1954, non compatibili con la contemporanea presenza del ^{137}Cs .
- La carota AU10 SW, in particolare, mostra l'apporto di contaminati antropogenici (Ba e idrocarburi) per tutta la sua lunghezza, ma soprattutto tra i 60 e i 97 cm di profondità, con un massimo a 94 cm. Anche il ^{137}Cs è presente fino al *bottom* della carota e quindi il tasso di sedimentazione è stato calcolato esclusivamente in base al riconoscimento del picco del massimo *fall-out* del 1963. Per tale carota quindi, sarebbe opportuno indagare livelli più profondi di quanto indagato (>1 m) per individuare la prima comparsa del ^{137}Cs .

L'applicazione di tali principi ha portato al calcolo delle seguenti velocità di sedimentazione:

- AU02 SW: 6-7 mm/a
- AU03 SW: 10 mm/a
- AU10 SW: 18 mm/a

La velocità di sedimentazione relativa alla carota AU02 SW risulta compatibile con le caratteristiche sedimentarie di quell'area della Rada di Augusta ed è molto vicina a quella misurata nel corso di studi precedenti sull'estuario del Torrente Mulinello (Cundy et al., 2003) adiacente alla stazione campionata. Le altre due velocità, e la terza in particolar modo, appaiono anomale per eccesso ed evidenziano apporti non riconducibili ai normali processi di sedimentazione.

4.6.3 Parametri chimici

In Allegato 8 si riportano i risultati analitici dei diversi parametri chimici determinati con i rispettivi profili verticali rappresentanti l'andamento delle concentrazioni in funzione della profondità. Sono riportati, inoltre, valori di riferimento ed alcuni limiti normativi vigenti, quali:

- D.M. 6 novembre 2003, n. 367. Regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell'articolo 3, comma 4, del decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152;
- valori d'intervento ICRAM per il Sito di Interesse Nazionale di Priolo, limitatamente alle sostanze per le quali questi sono stati formulati;
- valore limite della colonna B della Tab. 1 dell'All. 5 al Titolo V alla Parte Quarta del D.Lgs. 152/06 (nel seguito, colonna B Tab. 1 D. Lgs. 152/06) per tutti i parametri analizzati;
- valore limite per la classificazione delle sostanze pericolose, in linea con l'Allegato D del D.Lgs 152/2006 Parte IV - Titolo I e II, come indicato dall'art. 1 comma 996 della Legge n. 296 del 27 dicembre 2006.

Dai risultati si evidenzia un gradiente di contaminazione che diminuisce allontanandosi dall'area industriale in termini di valori assoluti di concentrazione e di spessori coinvolti. Si osserva, inoltre, una contaminazione diffusa e significativa nei sedimenti più superficiali

delle aree centrali della rada. Per molte stazioni di campionamento, causa lo scarso recupero del carotiere utilizzato, non è stato possibile ricostruire la completa stratificazione della contaminazione raggiungendo il “livello preindustriale”.

I parametri maggiormente significativi sono risultati essere il Mercurio (Hg) e il Bario (Ba) per i metalli, i Policloribifenili (PCB), in particolare il PCB209 che è risultato essere pari a circa l'80% dei congeneri, l'Esaclorobenzene (HCB) e l'Octaclorostirene (OCS).

Si riportano di seguito le osservazioni sui risultati di ciascuna carota, partendo dall'area più contaminata (area meridionale) e spostandosi verso le aree meno inquinate. Vengono, inoltre, fatte alcune considerazioni sui diversi andamenti della stratificazione dei contaminanti nelle carote prelevate in aree diverse della rada.

AU10 SW

Le concentrazioni di Mercurio (Hg), Bario (Ba), Idrocarburi IC<12, Idrocarburi IC>12, Policloribifenili (PCB), Esaclorobenzene (HCB), Octaclorostirene (OCS), Eptaclorostirene (ECS) sono risultate estremamente elevate lungo tutta la carota prelevata (127 cm). In particolare, nello strato superficiale, corrispondente ai primi 20-25 cm, dove il sedimento risulta maggiormente idrato e soggetto a potenziale risospensione, le concentrazioni dei principali inquinanti risultano comprese, dal *top* al *bottom*, tra:

- Hg: 62-310 mg/kg p.s.
- Ba: 679-2806 mg/kg p.s.
- IC<12: 55-210 mg/kg p.s.
- IC>12: 1550-10240 mg/kg p.s.
- PCB: 1,5-7,1 mg/kg p.s. di cui il congenere PCB209 con concentrazioni pari a 1,05-6,44 mg/kg p.s.
- HCB: 2,1-3,2 mg/kg p.s.
- OCS: 0,7-9,7 mg/kg p.s.
- ECS: 0,4-2,2 mg/kg p.s.

Sono state determinate concentrazioni mediamente alte anche di Cromo VI, BTEXS ed Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA).

Per tutte le sostanze ricercate, si è ottenuto un profilo dell'andamento delle concentrazioni, con la profondità estremamente variabile, in accordo con le caratteristiche granulometriche del sedimento. Le concentrazioni più elevate si riscontrano in generale in presenza di elevate percentuali di sedimento fine.

AU09 SW

Le concentrazioni di Mercurio (Hg), Bario (Ba), Idrocarburi IC<12, Idrocarburi IC>12, Esaclorobenzene (HCB), Octaclorostirene (OCS), Eptaclorostirene (ECS), Policloribifenili (PCB) determinate in questa carota, sono risultate estremamente elevate lungo tutta la carota (115 cm).

Negli strati più superficiali (primi 20 cm), dove il sedimento risulta maggiormente idrato e soggetto ad una potenziale risospensione, le concentrazioni sono molto elevate con tenori che dal *top* verso il *bottom* vanno da:

- Hg: 72-142 mg/kg p.s.
- Ba: 679-1112 mg/kg p.s.
- IC<12: 50 mg/kg p.s.
- IC >12: 2190-3000 mg/kg p.s.

- PCB: 2,3-3,0 mg/kg p.s. di cui il congenere PCB 209 con concentrazioni pari a 1,96-2,5 mg/kg p.s.
- HCB: 2,9-2,1 mg/kg p.s.
- OCS: 2,2-2,0 mg/kg p.s.
- ECS: 1,1-1,8 mg/kg p.s.

Sono state determinate concentrazioni mediamente alte anche di Cromo VI, BTEXS ed Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA).

Anche in questa carota si osserva un aumento delle concentrazioni in funzione della profondità e comunque in funzione delle caratteristiche granulometriche del sedimento; infatti, ad 1 metro le concentrazioni determinate sono estremamente elevate.

AU08 SW

La carota AU08 SW, nonostante la distanza dall'area industriale e la sua posizione al centro della Rada ad una profondità batimetrica di circa 29 m, ha rilevato alte concentrazioni di Mercurio (Hg), in particolare, nei primi 18 cm con una concentrazione media di 11 mg/kg p.s. Sono presenti, inoltre, concentrazioni discrete di Bario (Ba) e Idrocarburi IC>12 lungo tutto lo spessore campionato e anche di Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), Policlorobifenili (PCB), Esaclorobenzene (HCB), Toluene e Xileni. Lo scarso recupero della carota (soli 39 cm) non ha consentito di ricostruire, per il Mercurio e il Bario, la stratificazione della contaminazione non permettendo di identificare un "livello preindustriale".

AU07 SW

In questa carota, campionata ad una profondità di circa 27 m, sono stati ricercati soltanto metalli e composti organoclorurati. I risultati evidenziano nei primi 9 cm concentrazioni di Mercurio (Hg) molto più elevate di quelle registrate nei livelli sottostanti fino ad un massimo di 15,4 mg/kg nel livello 0-6 cm. Analogo comportamento si è osservato anche per il Bario (Ba), i Policlorobifenili (PCB), l'Esaclorobenzene (HCB), l'Octaclorostirene (OCS) e l'Eptaclorostirene (ECS).

AU06 SW

Intorno ai 50 cm si osserva una significativa presenza di diversi contaminanti che raggiungono il valore massimo di 37 mg/kg p.s. per il Mercurio (Hg), 521 mg/kg p.s. per il Bario (Ba), 7370 mg/kg p.s. per gli Idrocarburi C>12, 0,3 mg/kg p.s. per l'Esaclorobenzene (HCB) e l'Octaclorostirene (OCS). Per tutti questi parametri si riscontra lo stesso andamento del profilo di concentrazione lungo la verticale della carota. Relativamente agli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) si riscontrano concentrazioni medio-basse ad eccezione del livello 54-57 cm in cui i valori arrivano a 11 mg/kg p.s.

AU05 SW

In questa carota sono stati ricercati soltanto metalli e composti organoclorurati. Si osserva un andamento delle concentrazioni lungo la verticale abbastanza irregolare ma molto simile per Mercurio (Hg), Bario (Ba), Policlorobifenili (PCB) ed Esaclorobenzene (HCB). In particolare per il Mercurio si osservano, nei primi 20 cm, concentrazioni più elevate (5,6-8,7 mg/kg p.s.) rispetto al resto della carota.

AU04 SW

In questa carota sono stati ricercati soltanto metalli e composti organoclorurati. Si riscontrano concentrazioni alte di Mercurio (Hg), con valori che, anche nei livelli più superficiali, si aggirano intorno ai 10 mg/kg p.s.. Si osservano, inoltre, tenori discreti di composti organoclorurati con profili delle concentrazioni coincidenti con quelli del Mercurio.

AU03 SW

Nei livelli più superficiali di questa carota, il cui recupero complessivo è stato di 84 cm, si osservano concentrazioni medio-alte di Mercurio (Hg) e Idrocarburi C>12 che aumentano in maniera significativa tra i 12 ed i 30 cm di profondità. Sono, inoltre, state rilevate concentrazioni discrete di composti organoclorurati e di Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA).

AU02 SW

Le concentrazioni misurate risultano intorno ad 1 mg/kg p.s. per il Mercurio (Hg) nei primi 21 cm. Si osservano, relativamente ai composti organoclorurati e agli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), tenori relativamente bassi.

AU01 SW

Questa carota, esaminata solo per i metalli ed i composti organoclorurati, presenta un andamento delle concentrazioni decisamente diverso dalle altre. Le concentrazioni di Mercurio (Hg) risultano piuttosto alte (intorno ai 5 mg/kg p.s.) in corrispondenza dei primi 50 cm.

Dall'esame complessivo dei risultati delle analisi chimiche si evidenzia un trasporto della contaminazione a partire dall'area in cui ricadono le carote AU 10 SW e AU 09 SW.

In particolare, risulta evidente un gradiente di concentrazione che dalla zona meridionale, lungo la fascia batimetrica compresa entro i 20 metri, si sposta verso nord come registrato nei profili delle carote AU06 SW, AU03 SW e AU02 SW. Tale gradiente interessa oltre che l'entità della contaminazione anche gli spessori di sedimenti coinvolti.

Un secondo gradiente si riscontra nella zona centrale e coinvolge le carote AU08 SW, AU07 SW e AU04 SW. Anche per quest'ultimo gruppo la contaminazione risulta, con tutta probabilità, derivante dall'area identificata dalle carote AU10 SW e AU09 SW.

La contaminazione riscontrata invece per la carota AU01 SW potrebbe derivare dalla vicinanza dell'area portuale e militare della città di Augusta piuttosto che dal trasporto proveniente dalla zona meridionale della Rada, come evidenziato dai profili di concentrazione dei diversi parametri.

Andando ad analizzare in dettaglio tali risultati si vede come, confrontando i profili di concentrazione di Mercurio (Hg), Esaclorobenzene (HCB) e PCB209, si riscontri una perfetta corrispondenza nell'andamento di queste concentrazioni lungo il tratto di costa che va dalla carota AU10 SW alla carota AU02 SW (da Figura 31 a Figura 35). Infatti, la contaminazione si sposta, secondo un meccanismo probabilmente dovuto a trasporto sedimentario e alla risospensione del sedimento stesso nella colonna d'acqua, dalla zona meridionale verso quella settentrionale: è infatti evidente come il picco massimo di

concentrazione per tutti e tre i parametri si sposti da livelli più profondi (nella zona meridionale) a livelli via via più superficiali (nell'area settentrionale).

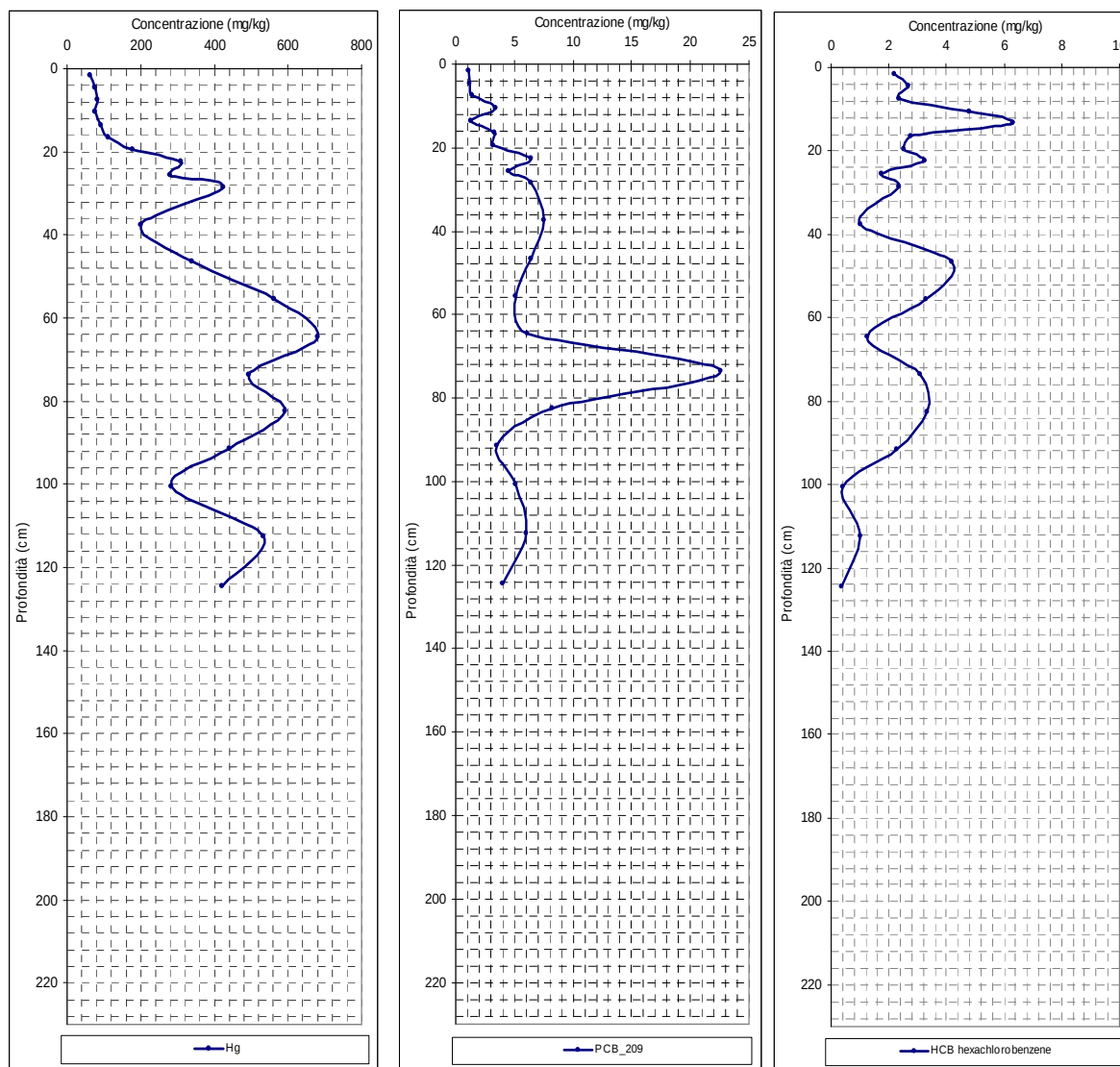


Figura 31: Andamento dei profili di Hg, PCB 209 e HCB nella stazione AU10 SW.

In particolare, nelle carote AU10 SW e AU09 SW (Figura 31, Figura 32) il **Mercurio** raggiunge le concentrazioni più elevate in corrispondenza dei 70-80 cm di profondità con tenori rispettivamente superiori a 600 e a 300 mg/kg p.s.. Spostandoci verso Nord, nella carota AU06 SW (Figura 33), il massimo di concentrazione di questo contaminante lo ritroviamo a 45 cm di profondità con tenori dell'ordine di 40 mg/kg p.s.. Continuando ad allontanarsi dalla sorgente, nella carota AU03 SW (Figura 34) il massimo di concentrazione di circa 10 mg/kg si ritrova a circa 20 cm di profondità mentre nella AU02 SW (Figura 35), ancora più distante, il massimo di 1,8 mg/kg p.s. si riscontra a circa 6 cm di profondità.

Le concentrazioni registrate nei livelli più superficiali, manifestano in modo più evidente questo gradiente, diminuendo da circa 60-70 mg/kg p.s. nella zona meridionale a circa 2 mg/kg p.s. in quella settentrionale.

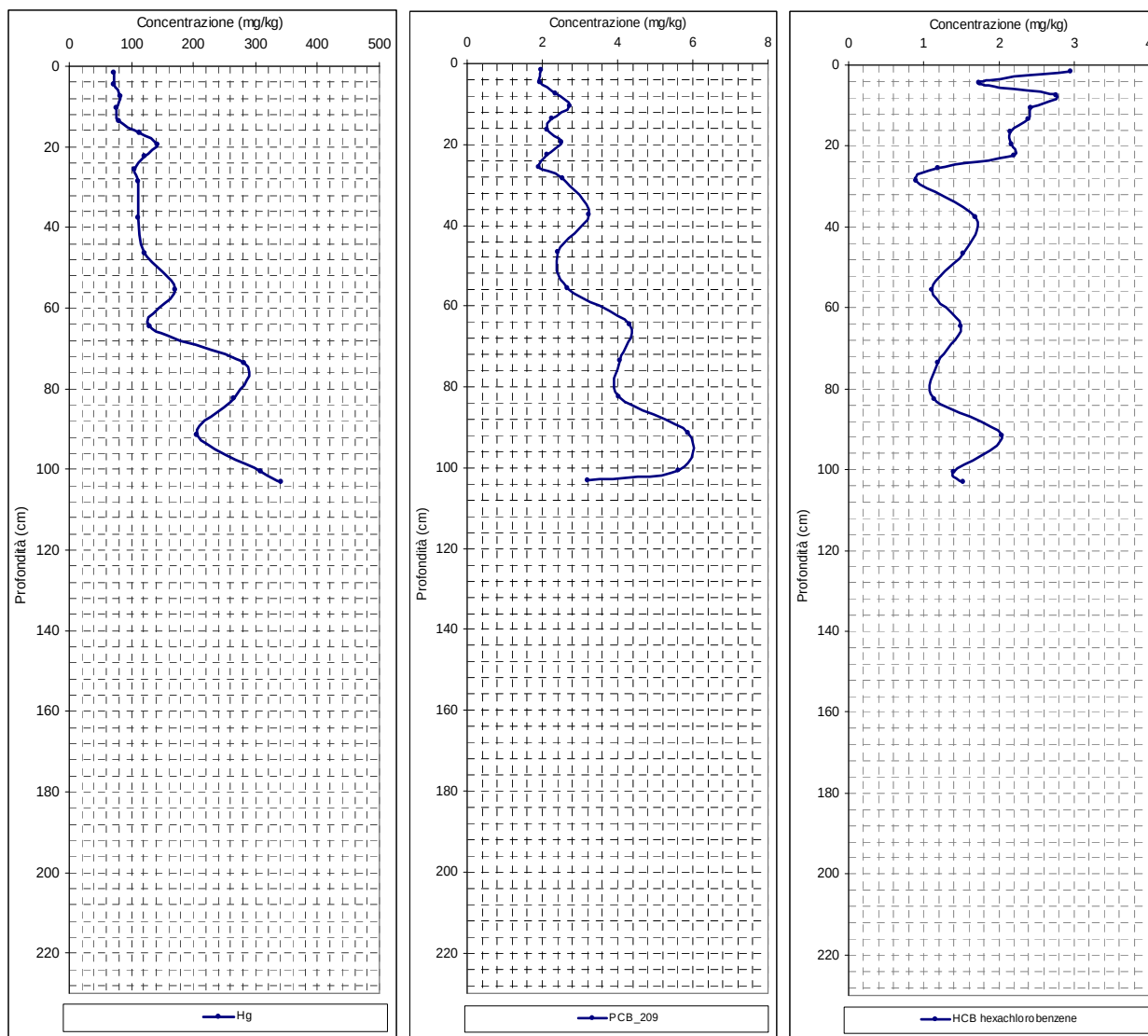


Figura 32: Andamento dei profili di Hg, PCB 209 e HCB nella stazione AU09 SW.

Analogo comportamento si riscontra per il **PCB 209**, che in tutti i campioni analizzati è risultato pari all'80% circa dei PCB totali. I livelli massimi di concentrazione si riscontrano in corrispondenza degli 80 cm di profondità delle carote AU10 SW e AU09 SW, con valori rispettivamente di circa 20 mg/kg e 6 mg/kg. Allontanandoci troviamo nella carota AU06 SW, ad una profondità di circa 50 cm, il valore massimo di circa 0,4 mg/kg. Questo valore tende ulteriormente a diminuire nelle carote AU03 SW e AU02 SW dove troviamo livelli di concentrazione rispettivamente di 0,170 mg/kg a 20 cm di profondità e di 0,032 mg/kg in superficie (0-3 cm) come evidente da Figura 31 a Figura 35.

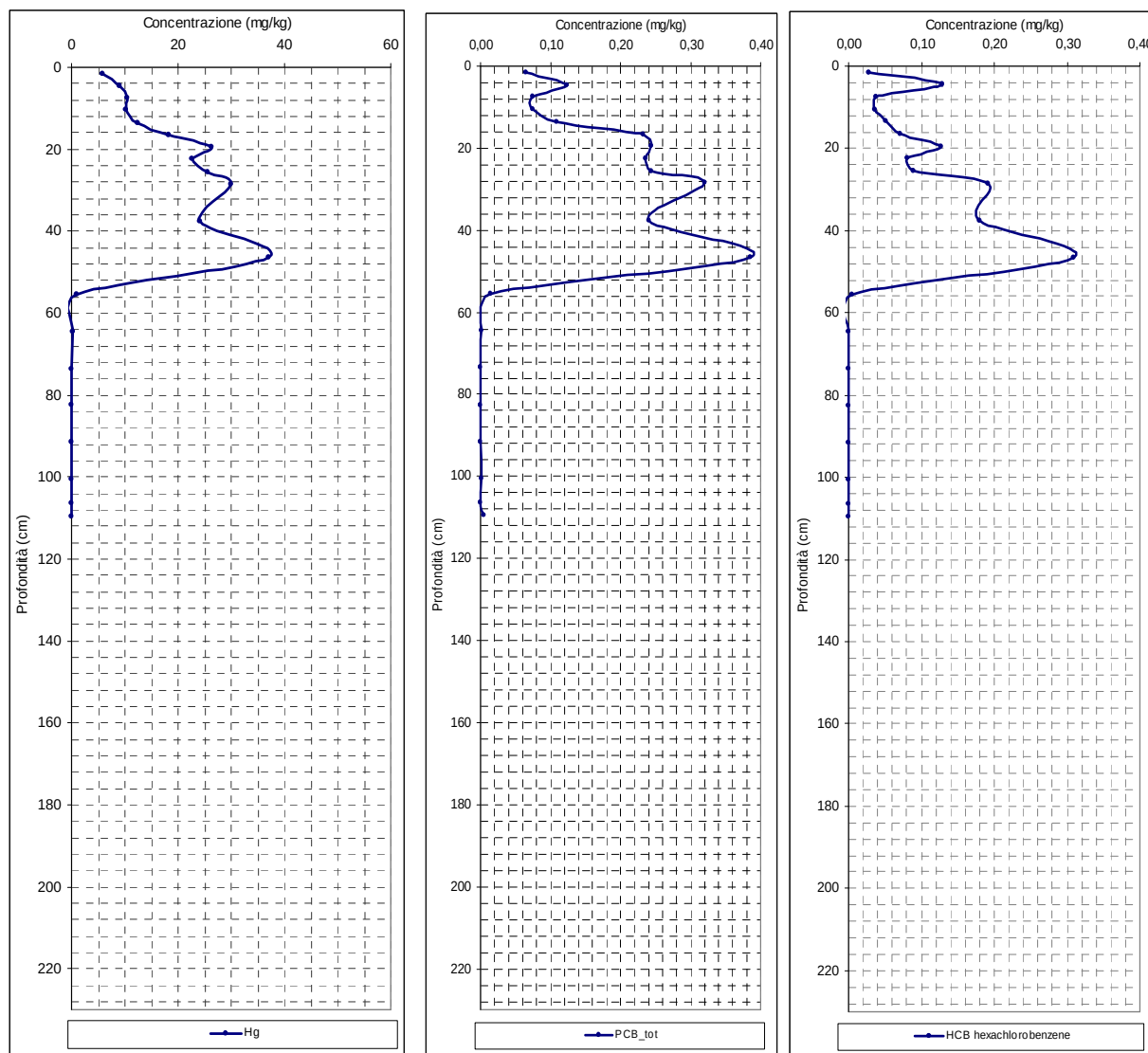


Figura 33: Andamento dei profili di Hg, PCB 209 e HCB nella stazione AU06 SW.

Anche per l'**Esaclorobenzene** (HCB) si passa da valori superiori ai 6 mg/kg in corrispondenza del livello 12-15 cm riscontrato nella carota AU10 SW al valore massimo di 0,0072 mg/kg in corrispondenza del livello 0-3 cm nella carota AU02 SW (da Figura 31 a Figura 35).

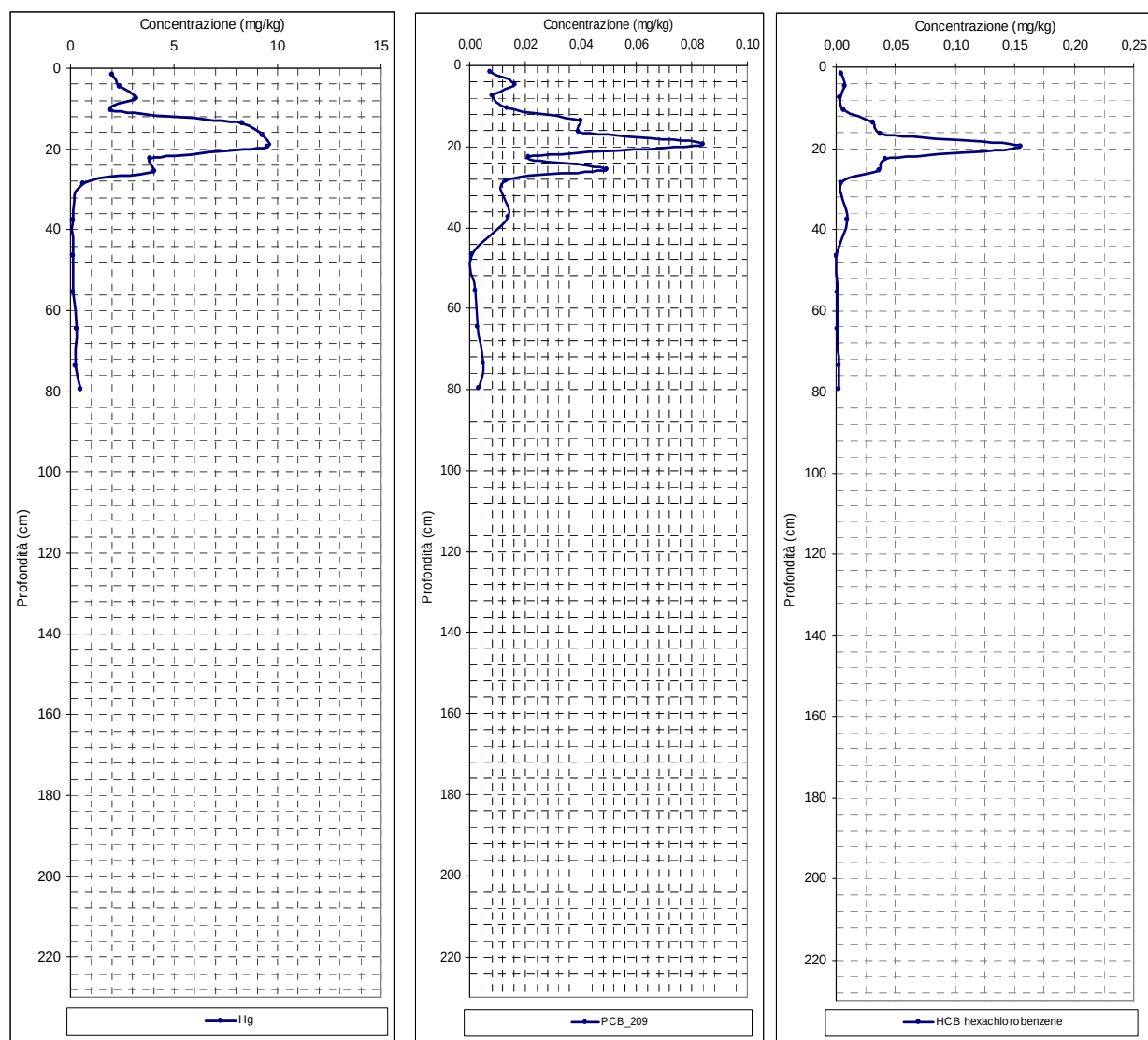


Figura 34: Andamento dei profili di Hg, PCB 209 e HCB nella stazione AU03 SW

L'andamento del **Mercurio** nell'area centrale della rada presenta diverse similitudini con lo scenario precedente. Infatti, il picco massimo di concentrazione che, come già osservato nelle carote AU10 SW e AU09 SW si riscontra intorno ai 70-80 cm di profondità, nella carota AU08 SW è invece presente a 25 cm di profondità con tenori di 31 mg/kg. Allontanandoci verso Nord, nelle carote AU07 SW (Figura 36) e AU04 SW il picco massimo di concentrazione si registra negli strati superficiali (3-6 cm) con valori rispettivamente di 15 mg/kg p.s. e 10 mg/kg p.s..

Anche per il **PCB 209**, che nel caso delle carote AU10 SW e AU09 SW aveva un picco massimo di concentrazione a 80 cm di profondità, si riscontra una diminuzione di concentrazione nella carota AU08 SW con valori di 0,3 mg/kg p.s. in corrispondenza di 30 cm di profondità. Nelle carote AU07 SW (Figura 36) e AU04 SW il picco massimo si sposta verso la superficie (3-6 cm) con valori rispettivamente di 0,3 e 0,1 mg/kg p.s..

Anche per l'**Esaclorobenzene** (HCB) il picco massimo di concentrazione si sposta in superficie passando dalla carota AU10 SW (6 mg/kg p.s. a 12-15 cm di profondità) alla carota AU04 SW (0,2 mg/kg p.s. in superficie).

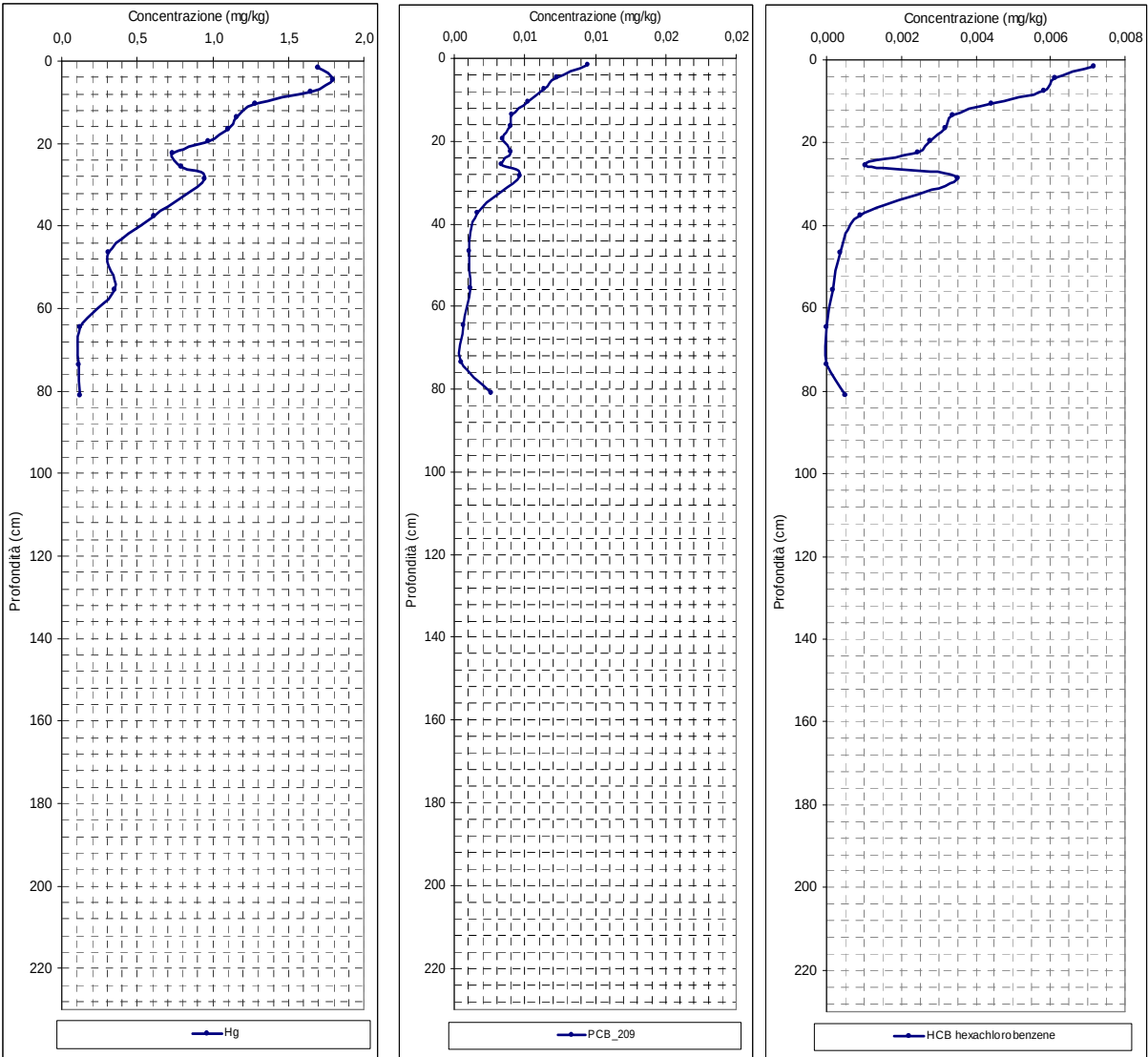


Figura 35: Andamento dei profili di Hg, PCB 209 e HCB nella stazione AU02 SW

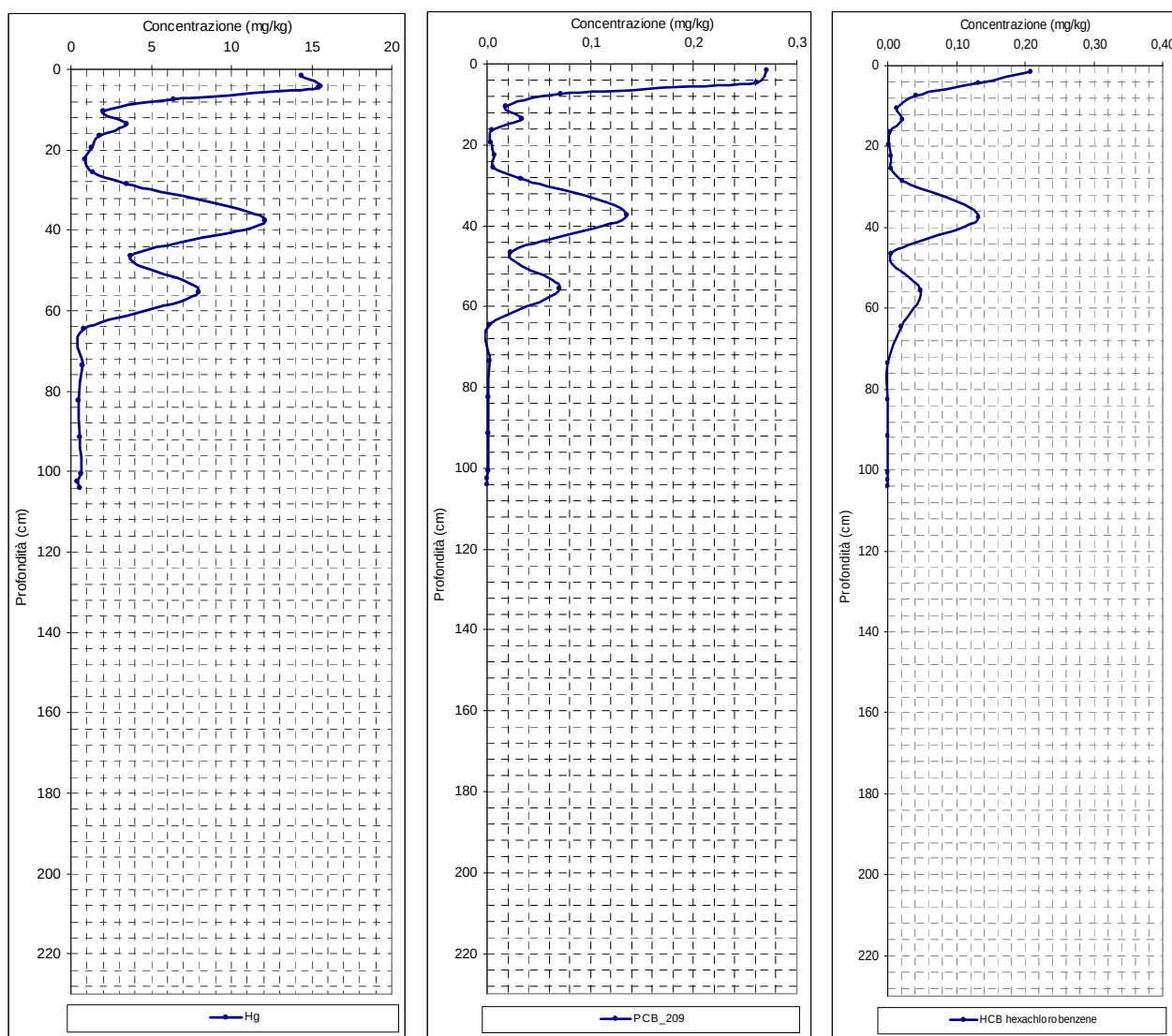


Figura 36: Andamento dei profili di Hg, PCB 209 e HCB nella stazione AU07 SW

Un'ultima considerazione va fatta in merito all'elevata presenza di **Bario** (Ba) registrata nelle carote AU09 SW e AU10 SW (rispettivamente 7198 mg/kg p.s. e 5700 mg/kg p.s. ad 1 m), come anche confermato dallo studio sulle datazioni (cfr. par. 4.6.2, Allegato 7) dove nei livelli più profondi della carota (tra i 60 e i 97 cm) è stato trovato un elevato contenuto di solfato di Bario. Inoltre, nella maggior parte delle carote, si riscontra un **identico andamento del profilo di concentrazione di questo elemento rispetto a quello di Mercurio, di PCB209 e Esaclorobenzene.**

Al riguardo, si ricorda che nel processo di produzione di cloro e soda viene impiegata come materia prima la salamoia. Quanto più questa risulta pura, ovvero meno sali diversi dal cloruro di sodio risultano presenti, più puliti sono i prodotti di reazione. **L'allontanamento dei sali insolubili dalla salamoia può essere facilitato e accelerato dall'aggiunta di prodotti chimici come il BaCl_2 per la precipitazione dei solfati sotto forma di solfato di Bario.** Pertanto negli scarti/fanghi solidi del processo cloro-soda è facile trovare, associata all'ingente quantitativo di Mercurio, anche elevate concentrazioni di Bario. Il solfato di Bario, essendo un sale insolubile (con un K_{ps} molto basso) non subisce degradazione nell'ambiente marino.

Da qui l'evidenza che, nel caso di un impianto cloro-soda, la ricerca del solfato di Bario nei sedimenti marini, e quindi nello specifico della concentrazione di Bario, può dare

indicazioni e/o confermare la presenza di Mercurio e servire come tracciante per tale attività.

La migrazione riscontrata per gli altri contaminanti sia lungo il tracciato AU10 SW - AU02 SW che AU10 SW - AU04 SW non si riscontra invece per il Bario che già sulla carota AU06 SW così come nella AU08 SW subisce un netto crollo di concentrazione. Questo comportamento è presumibilmente dovuto alla natura chimica del solfato di Bario che come già specificato è un sale insolubile.

I risultati ottenuti sono, inoltre, stati paragonati con le caratterizzazioni precedenti al fine di verificarne la confrontabilità essendo state eseguite con tecniche e strategie di campionamento diverse.

Nel caso delle indagini eseguite nel 2004 per conto della Procura della Repubblica presso il Tribunale di Siracusa, utilizzando un carotiere a gravità, il confronto si rende possibile solo con la carota P8, campionata in prossimità della carota AU10 SW (area pontile Liquidie e che è risultata l'unica sufficientemente vicina alle stazioni campionate in questa campagna. In tale carota, il cui recupero è stato pari a 90 cm, è ben evidente la corrispondenza relativa al Mercurio e all'Esaclorobenzene, sia in termini di concentrazioni rilevate che di andamento dei profili con la profondità. A titolo esemplificativo si riporta il confronto dei profili di concentrazione del Mercurio nelle due carote (Figura 37).

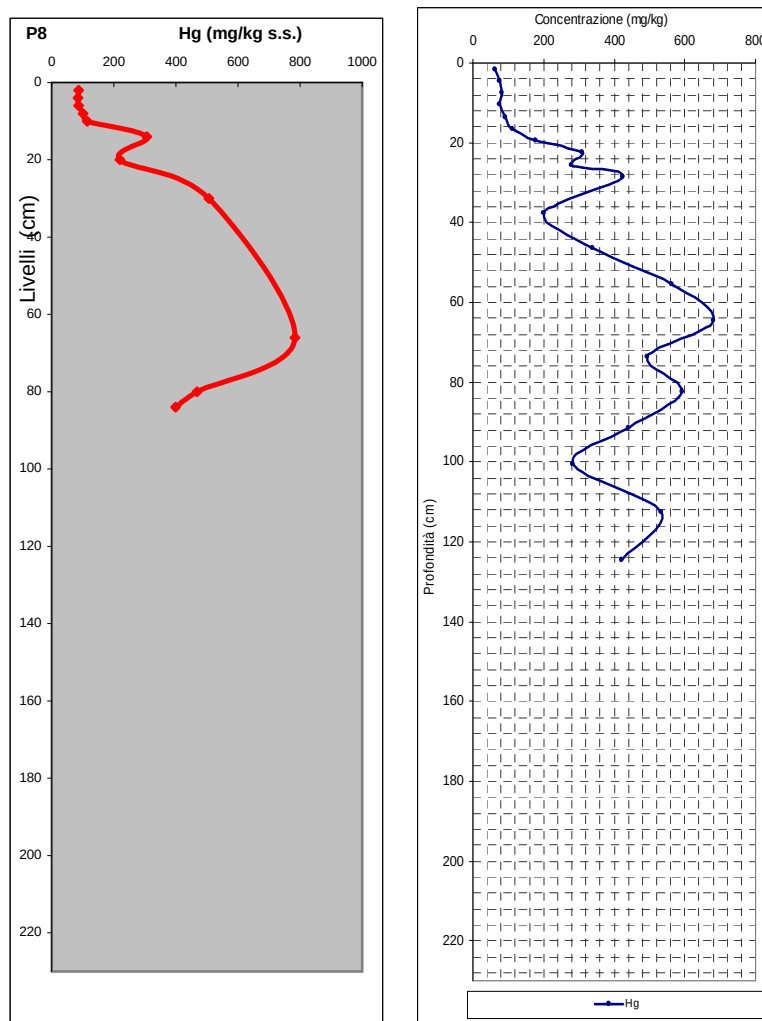


Figura 37: Andamento dei profili di Hg nella stazione P8 e nella carota AU10 SW

In queste ultime indagini il carotiere a gravità ha recuperato di più rispetto al precedente evidenziando concentrazioni di Mercurio al *bottom* della carota (123-126 cm) estremamente elevate. L'estensione della contaminazione fino a 2 m di profondità era già emersa dalla caratterizzazione eseguita nella stessa area dal Commissario Delegato nel 2005 e 2006, utilizzando però un vibrocarotiere.

Anche nelle altre aree della Rada, i risultati analitici hanno trovato perfetta corrispondenza con quanto emerso dalla caratterizzazione ambientale eseguita dal Commissario Delegato sia in termini di livelli raggiunti che di spessori coinvolti.

L'unica differenza riscontrata è quella relativa alle carote AU04 SW e AU07 SW, in cui le concentrazioni di Mercurio risultano, in questa campagna d'indagine, più elevate di quelle determinate, per la stessa area, nelle caratterizzazioni del 2005 e 2006 come già evidenziato nei profili in allegato (Allegato 8, Figura 36).

5 STUDIO DEGLI ORGANISMI MARINI

La campagna di campionamento degli organismi marini ha previsto il prelievo di esemplari con differenti caratteristiche ecologiche e biologiche, presenti a livelli diversi della rete trofica:

- organismi filtratori (bivalvi)
- organismi necto-bentonici (n. 3 specie)

Il prelievo degli organismi marini e il posizionamento dei mitili trapiantati, all'interno della Rada di Augusta e nell'area di controllo antistante la baia "Arenella", sono stati eseguiti nei giorni 23 e 24 giugno 2008 (Figura 38), secondo quanto riportato nei Verbali di Campionamento. Per gli organismi trapiantati il recupero è stato eseguito in data 28 luglio 2008.

Le attività di prelievo degli organismi sono state indirizzate su tre aspetti:

- campionamento di mitili nativi (*Mytilus galloprovincialis*) da alcuni pontili all'interno della Rada di Augusta;
- trapianto di mitili di controllo presso alcuni pontili all'interno della Rada di Augusta;
- campionamento di specie ittiche all'interno della Rada e dal sito di riferimento antistante la baia "Arenella".

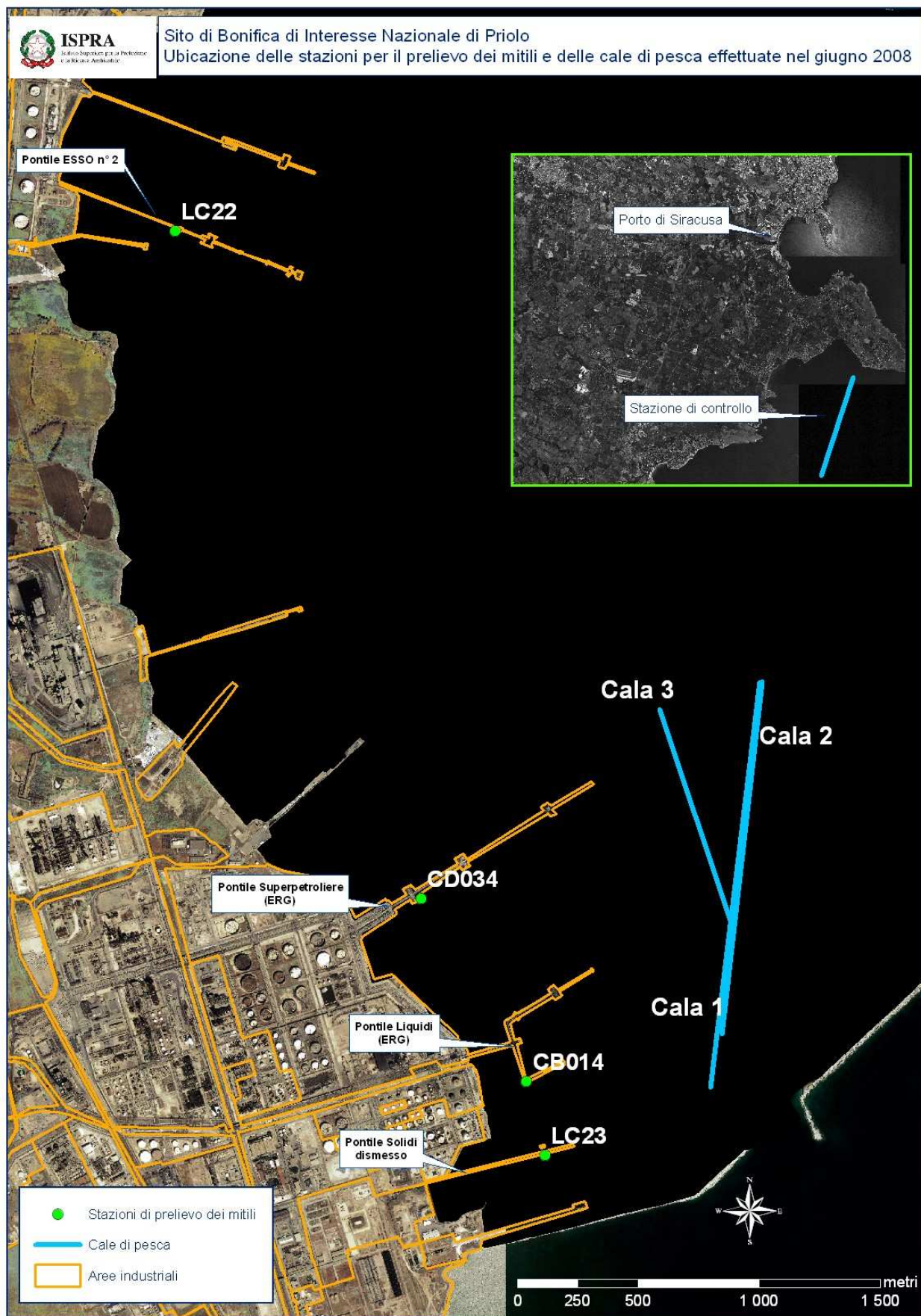


Figura 38: Punti di campionamento e trapianto degli organismi marini

5.1 Campionamento degli organismi marini

5.1.1 Campionamento dei mitili

Le attività di prelievo dei mitili nativi sono state eseguite da un operatore subacqueo che ha campionato gli organismi ad una profondità compresa tra la superficie e -2 metri. Le stazioni di campionamento per i mitili nativi sono risultate le seguenti:

1. Pontile solidi (dismesso) in prossimità della Diga Foranea sud
2. Pontile Liquidi
3. Pontile Superpetroliere
4. Pontile ESSO

I mitili di controllo sono stati prelevati da un banco naturale a Portonovo (Ancona), e sono stati utilizzati anche per gli esperimenti di trapianto.

Dopo il prelievo gli organismi sono stati dissezionati presso i laboratori Chelab s.r.l. di Priolo. I campioni destinati alle analisi chimiche sono stati opportunamente suddivisi in *pools* e congelati, mentre quelli per i *biomarker* sono stati immediatamente congelati in azoto liquido e poi mantenuti in ghiaccio secco. I campioni così preparati e conservati sono stati racchiusi in sacchetti di plastica ciascuno chiuso da sigillo numerato, ed i sigilli sono stati rimossi all'avvio delle attività analitiche.

5.1.2 Trapianto dei mitili

I mitili prelevati a Portonovo (Ancona) sono stati posizionati da un operatore subacqueo ad una profondità di circa 2 metri sui piloni dei seguenti pontili:

1. Pontile solidi (dismesso) in prossimità della Diga Foranea sud
2. Pontile Liquidi
3. Pontile Superpetroliere
4. Pontile ESSO

Il giorno 28 luglio 2008 i mitili sono stati recuperati dal Pontile Liquidi, dal Pontile Superpetroliere e dal Pontile Esso, mentre non sono stati ritrovati quelli trapiantati in corrispondenza del Pontile solidi.

Come dettagliato nel relativo Verbale, gli organismi destinati alle analisi dei CTU posti all'interno di reti chiuse da sigilli, sono stati trasportati in contenitori refrigerati, tramite corriere espresso DHL, ai laboratori dell'Istituto di Biologia e Genetica dell'Università Politecnica delle Marche dove, in seguito a rimozione dei sigilli sono stati opportunamente dissezionati e suddivisi in *pools* per le analisi chimiche e di *biomarkers*.

Le analisi sono state eseguite in diversi laboratori, a secondo della disponibilità analitica. La suddivisione è stata la seguente:

- nei laboratori ICRAM per la determinazione di metilMercurio, composti organoclorurati (Esaclorobenzene, PCB totali, PCB 209, Eptaclorostirene ed Octaclorostirene);
- nei laboratori dell'Istituto di Biologia e Genetica dell'Università Politecnica delle Marche per la determinazione di Mercurio e *biomarkers*.

5.1.3 Campionamento delle specie ittiche

Le attività di pesca sono state eseguite il giorno 24 giugno 2008 con il M/P N. Sacrocuore SR 2186 che ha effettuato cale a strascico nell'area centro meridionale della Rada e nell'area di controllo antistante la baia "Arenella".

Come dettagliato nel verbale di Campionamento, sono state campionate e selezionate le seguenti specie all'interno della Rada di Augusta:

- *Mullus barbatus* - triglia
- *Scorpaena notata* - scorfanotto
- *Pagellus erythrinus* - pagello
- *Solea vulgaris* - sogliola (un esemplare)
- *Serranus cabrilla* - sciarrano comune
- *Serranus hepatus* - sciarrano sacchetto
- *Miliobatis aquila* - trigone

Tra i campioni di pesci prelevati nell'area di controllo antistante la baia "Arenella" è stato possibile utilizzare le seguenti specie:

- *Mullus barbatus* - triglia
- *Monochirus hispidus* - zanchette

Su questi organismi è stata effettuata la dissezione di muscolo, fegato, cistifellea contenente bile, cervello, milza, sangue e branchie su cui eseguire le analisi di contaminanti chimici e/o dei biomarkers. I campioni per le analisi chimiche sono stati posti in congelatore mentre quelli per i biomarkers sono stati immediatamente congelati in azoto liquido e poi mantenuti in ghiaccio secco. Tutti i campioni così preparati e conservati sono stati racchiusi in sacchetti di plastica ciascuno chiuso da sigillo numerato, ed i sigilli sono stati rimossi all'avvio delle attività analitiche.

5.2 Analisi chimiche ed ecotossicologiche previste sugli organismi marini

Sui campioni di mitili, prelevati e preparati secondo quanto riportato nel "Protocollo di campionamento per l'esecuzione delle attività di caratterizzazione dei sedimenti e degli organismi marini nella Rada di Augusta" (Allegato 1), è stata prevista l'esecuzione delle seguenti analisi chimiche:

- Mercurio (Hg);
- Esaclorobenzene (HCB);
- PCB 209;
- Octaclorostirene (OCS).

Rispetto all'elenco degli analiti previsti sono stati ricercati anche il metilMercurio, richiesto dal CT Syndial, Prof. Pompa, nel corso della riunione del 18 giugno 2008 tra i CTU e i CT delle aziende; i Policlorobifenili totali (PCB) e l'Eptaclorostirene (ECS), risultati significativi dalle analisi chimiche effettuate.

Le analisi ecotossicologiche eseguite sono state le seguenti:

- Citocromo P450 (attività EROD);
- Analisi degli Idrocarburi Policiclici Aromatici nella bile;
- Analisi della frequenza di micronuclei.

Per le specie ittiche le analisi chimiche ed ecotossicologiche sono previste sia sui fegati che sui muscoli. Sui campioni prelevati e preparati secondo il protocollo sopraindicato (Allegato 1), è stata prevista l'esecuzione delle seguenti analisi chimiche:

- Mercurio (Hg);
- Esaclorobenzene (HCB);
- PCB 209;
- Octaclorostirene (OCS).

Rispetto all'elenco degli analiti previsti sono stati ricercati anche i Policlorobifenili totali (PCB) e l'Eptaclorostirene (ECS), risultati significativi dalle analisi chimiche effettuate.

5.3 Metodologie analitiche utilizzate per gli organismi marini

5.3.1 Determinazione del mercurio (Hg)

I tessuti degli organismi marini analizzati, sono stati essiccati in stufa per 8h alla temperatura di circa 60°C fino all'ottenimento di peso costante ed in seguito sono stati triturati al fine di rendere il campione omogeneo. Il rapporto peso umido / peso secco è stato calcolato per ciascun campione essiccato. Un'aliquota non superiore ai 500 mg è stata addizionata con 3 ml di H₂O₂ e 5 ml di HNO₃ (puriss.p.a. plus; T ≥ 65%) in appositi contenitori per mineralizzazione sotto pressione in forno a microonde, e lasciati riposare per 15 minuti. La mineralizzazione è stata condotta con un forno a microonde CEM Mars5 (CEM Corporation). I programmi utilizzati sono riportati in seguito.

Mineralizzazione di tessuti di invertebrati (mitili):

- 1) 600 W, rampa di temperatura fino a 110°C in 5 minuti;
- 2) mantenimento a 110°C per 5 minuti;
- 3) 1200 W, rampa di temperatura fino a 160°C in 10 minuti;
- 4) mantenimento a 160°C per 5 minuti.

Mineralizzazione di tessuti di vertebrati (pesci):

- 1) 300 W, rampa di temperatura fino a 35°C in 1 minuto;
- 2) mantenimento a 35°C per 30 secondi;
- 3) 300 W, rampa fino a 100°C in 5 minuti;
- 4) mantenimento a 100°C per 5 minuti;
- 5) 300 W, rampa fino a 150°C in 10 minuti;
- 6) mantenimento a 150°C per 5 minuti.

La prova del *bianco* (blank = vuoto) reagenti è stata effettuata ad ogni ciclo di mineralizzazione, su soluzioni composte dai soli reagenti puri (3 mL di H₂O₂ + 5 mL di HNO₃) e processate con le stesse modalità operative utilizzate per la mineralizzazione dei campioni.

L'accuratezza delle determinazioni è stata controllata analizzando con le stesse procedure analitiche materiale certificato standard di riferimento (Mussel Tissue Standard Reference Material SRM NIST 2977, National Institute of Standards and Technology; Dogfish Muscle Certified Reference Materials for Trace Metals DORM-2, National Research Council Canada).

Tutti i campioni e i materiali di riferimento sono stati analizzati in triplicato. Le concentrazioni degli elementi analizzati sono state quantificate in riferimento a curve di calibrazione standard ottenute durante ciascuna sessione analitica, con soluzioni di standard puri.

Il limite minimo rilevabile di Mercurio, inteso come valore minimo di concentrazione (espresso in $\mu\text{g/g}$ peso secco) ottenibile su campioni preparati con le modalità descritte, che consentono di avere un coefficiente di variazione percentuale inferiore al 15% con almeno 5 replicati è pari a $0,0113 \pm 0,0015 \mu\text{g/g p.s.}$ ($\text{CV}\% = 13,27\%$).

Il contenuto di mercurio (Hg) è stato determinato utilizzando tecniche di spettrofotometria ad assorbimento atomico. La strumentazione utilizzata è stata uno spettrofotometro ad assorbimento atomico Varian, SpectrAA 220FS equipaggiato con sistema per la generazione di vapori freddi di mercurio ed idruri (Varian, VGA-76, Vapor Generator Accessory).

In Tabella 6 sono riportati i valori certificati di mercurio e quelli ottenuti ($\mu\text{g/g}$ peso secco) nel materiale certificato di riferimento NIST 2977 e DORM-2.

Tabella 6: Concentrazioni di Mercurio (Hg) attese ed ottenute sui materiali standard di riferimento

	NIST 2977 (Mussels)			DORM-2 (Dogfish muscle)		
valore certificato	0.101	$\pm$	0.004	4.64	$\pm$	0.26
valori ottenuti	0.098			4.58		
	0.100			4.53		
	0.098			4.61		
	0.098			4.60		
	0.103			4.60		
	0.096			4.52		
	0.097			4.66		
	0.102			4.58		
	0.100			4.60		
valore medio	0.099	$\pm$	0.002	4.59	$\pm$	0.04
recupero medio %	$98.2 \pm 2.1\%$			$98.9 \pm 0.8\%$		

5.3.2 Determinazione del metil Mercurio

Il metodo prevede la separazione del metilmercurio dalla matrice mediante estrazione con solvente organico e successiva lettura con Analizzatore Diretto del Mercurio, spettrofotometro con sistema di concentrazione ad amalgama (DMA-80 - FKV).

Una volta essiccato e omogeneizzato, il campione viene idrolizzato con acido bromidrico, quindi trattato con toluene, in modo da portare in soluzione tutte le forme organiche, infine si procede all'estrazione del metilmercurio con una soluzione di L-cisteina.

La determinazione del metilmercurio viene effettuata con DMA-80 su campione pretrattato. Sono stati utilizzati i seguenti reagenti:

- Acido bromidrico al 47-49%
- Toluene
- Cloridrato di L-cisteina
- Solfato di sodio Anidro
- Acetato di sodio
- Soluzione standard di mercurio ad elevato purezza (Concentrazione = $1000 \mu\text{g/ml}$)
- Acqua bidistillata

L'accuratezza è stata valutata mediante l'analisi di materiali di riferimento certificati, aventi composizione il più possibile simile ai campioni reali esaminati. I materiali di riferimento

certificati di organismi marini utilizzati sono stati: SRM-2976 e SRM-2977 certificati dal National Institute of Standards & Technology.

5.3.3 Determinazione dei composti organoclorurati (PCB, PCB209, OCS, ECS, HCB)

I campioni di organismi sono sottoposti a liofilizzazione prima dell'analisi vera e propria.

L'estrazione dei composti organoclorurati è effettuata mediante l'impiego di un estrattore a fluido pressurizzato (Dionex ASE 200). L'estrazione avviene con una miscela etere di petrolio/diclorometano in celle da 22 mL in cui, oltre al campione di organismi, viene posto uno strato di florisil per realizzare una prima parziale purificazione da composti polari.

L'estratto è evaporato con evaporatore multiplo automatico e ricostituito in isoottano, dibattuto con acido solforico concentrato per la rimozione di eventuali composti organici interferenti e quindi trasferito in vial per autocampionatore GC.

La determinazione quali-quantitativa è effettuata per gascromatografia con rivelazione a cattura di elettroni nelle microcelle (GC- μ ECD). L'analisi è effettuata in modalità dual column impiegando una colonna RTX-PCB ed una colonna RTX-CLP, utilizzando elio come gas di trasporto e azoto come gas di make-up per il rivelatore.

L'identificazione degli analiti avviene tramite l'individuazione del picco all'interno della finestra dei tempi di ritenzione in entrambe le colonne.

La quantificazione è effettuata mediante standard esterno con retta di taratura a 6 punti. Il risultato espresso è il più basso fra i due risultati derivanti dalle due colonne.

I risultati vengono espressi in ng/g sul sedimento secco o in unità di misura equivalenti (μ g/kg). Il limite di quantificazione è di 0,1 ng/g.

Il controllo di qualità sui risultati viene effettuato mediante l'impiego di standard surrogati per ogni campione e mediante l'esecuzione, ad ogni *batch* analitico, di repliche, fortificazioni e bianchi di procedimento. Periodicamente vengono inoltre analizzati materiali certificati e, con cadenza semestrale, campioni incogniti nell'ambito di un circuito interlaboratorio internazionale.

La Tabella 7 riassume tutti i campioni, organismi e tessuti analizzati per i vari parametri chimici.

Tabella 7 (1/3): Elenco dei campioni analizzati: Mitili Nativi.

Campione	Specie	Nome comune	Sito		Tessuti	Analisi
PM 101	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Controllo	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 102	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Controllo	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 103	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Controllo	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 104	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Controllo	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 105	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Controllo	Nativi	Intere parti molli	Hg
ICRAM1	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Controllo	Nativi	Intere parti molli	PCB,OCS, HCS, HCB
ICRAM2	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Controllo	Nativi	Intere parti molli	MeHg
PM 111	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Solidi	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 112	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Solidi	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 113	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Solidi	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 114	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Solidi	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 115	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Solidi	Nativi	Intere parti molli	Hg
ICRAM1	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Controllo	Nativi	Intere parti molli	PCB,OCS, HCS, HCB
ICRAM2	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Controllo	Nativi	Intere parti molli	MeHg
PM 121	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Super Petroliere	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 122	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Super Petroliere	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 123	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Super Petroliere	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 124	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Super Petroliere	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 125	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Super Petroliere	Nativi	Intere parti molli	Hg
ICRAM1	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Super Petroliere	Nativi	Intere parti molli	PCB,OCS, HCS, HCB
ICRAM2	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Super Petroliere	Nativi	Intere parti molli	MeHg
PM 131	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Liquidi	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 132	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Liquidi	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 133	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Liquidi	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 134	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Liquidi	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 135	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Liquidi	Nativi	Intere parti molli	Hg
ICRAM1	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Liquidi	Nativi	Intere parti molli	PCB,OCS, HCS, HCB
ICRAM2	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Liquidi	Nativi	Intere parti molli	MeHg
PM 141	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 142	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 143	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 144	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Nativi	Intere parti molli	Hg
PM 145	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Nativi	Intere parti molli	Hg
ICRAM1	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Nativi	Intere parti molli	PCB,OCS, HCS, HCB
ICRAM2	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Nativi	Intere parti molli	MeHg

Tabella 7 (2/3). Elenco dei campioni analizzati: Mitili Trapiantati.

Campione	Specie	Nome comune	Sito		Tessuti	Analisi
PM 151	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Liquidi	Trapiantati	Intere parti molli	Hg
PM 152	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Liquidi	Trapiantati	Intere parti molli	Hg
PM 153	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Liquidi	Trapiantati	Intere parti molli	Hg
PM 154	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Liquidi	Trapiantati	Intere parti molli	Hg
PM 155	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Liquidi	Trapiantati	Intere parti molli	Hg
ICRAM1	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Liquidi	Trapiantati	Intere parti molli	PCB,OCS, HCS, HCB
ICRAM2	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Liquidi	Trapiantati	Intere parti molli	MeHg
PM 161	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Super Petroliere	Trapiantati	Intere parti molli	Hg
PM 162	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Super Petroliere	Trapiantati	Intere parti molli	Hg
PM 163	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Super Petroliere	Trapiantati	Intere parti molli	Hg
PM 164	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Super Petroliere	Trapiantati	Intere parti molli	Hg
PM 165	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Super Petroliere	Trapiantati	Intere parti molli	Hg
ICRAM1	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Super Petroliere	Trapiantati	Intere parti molli	PCB,OCS, HCS, HCB
ICRAM2	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Super Petroliere	Trapiantati	Intere parti molli	MeHg
PM 171	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Trapiantati	Intere parti molli	Hg
PM 172	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Trapiantati	Intere parti molli	Hg
PM 173	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Trapiantati	Intere parti molli	Hg
PM 174	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Trapiantati	Intere parti molli	Hg
PM 175	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Trapiantati	Intere parti molli	Hg
ICRAM1	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Trapiantati	Intere parti molli	PCB,OCS, HCS, HCB
ICRAM2	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Trapiantati	Intere parti molli	MeHg

Tabella 7 (3/3). Elenco dei campioni analizzati: Pesci.

Campione	Specie	Nome comune	Sito	Tessuti	Analisi
PP 301	<i>Myliobatis aquila</i>	Aquila di mare	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 302	<i>Myliobatis aquila</i>	Aquila di mare	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP301-302	<i>Myliobatis aquila</i>	Aquila di mare	Cala Rada	Fegato / Muscolo	PCB,OCS, HCS, HCB
PP 303	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 304	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 305	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 306	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 307	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 303-322	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Muscolo	PCB,OCS, HCS, HCB
PP 323	<i>Scorpaena notata</i>	Scorfanotto	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 324	<i>Scorpaena notata</i>	Scorfanotto	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 325	<i>Scorpaena notata</i>	Scorfanotto	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 326	<i>Scorpaena notata</i>	Scorfanotto	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 327	<i>Scorpaena notata</i>	Scorfanotto	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 323-327	<i>Scorpaena notata</i>	Scorfanotto	Cala Rada	Muscolo	PCB,OCS, HCS, HCB
PP 328	<i>Serranus cabrilla</i>	Serrano comune	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 329	<i>Serranus cabrilla</i>	Serrano comune	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 330	<i>Serranus cabrilla</i>	Serrano comune	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 331	<i>Serranus cabrilla</i>	Serrano comune	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 332	<i>Serranus cabrilla</i>	Serrano comune	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 328-333	<i>Serranus cabrilla</i>	Serrano comune	Cala Rada	Muscolo	PCB,OCS, HCS, HCB
PP 334	<i>Pagellus erythrinus</i>	Pagello	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 335	<i>Pagellus erythrinus</i>	Pagello	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 336	<i>Pagellus erythrinus</i>	Pagello	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 334-336	<i>Pagellus erythrinus</i>	Pagello	Cala Rada	Muscolo	PCB,OCS, HCS, HCB
PP 337	<i>Bothus podas</i>	Rombo	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 338	<i>Solea vulgaris</i>	Sogliola	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 338	<i>Solea vulgaris</i>	Sogliola	Cala Rada	Muscolo	PCB,OCS, HCS, HCB
PP 339	<i>Serranus hepatus</i>	Serrano sacchetto	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 340	<i>Serranus hepatus</i>	Serrano sacchetto	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 341	<i>Serranus hepatus</i>	Serrano sacchetto	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 342	<i>Serranus hepatus</i>	Serrano sacchetto	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PP 343	<i>Serranus hepatus</i>	Serrano sacchetto	Cala Rada	Fegato / Muscolo	Hg
PPP 339-344	<i>Serranus hepatus</i>	Serrano sacchetto	Cala Rada	Muscolo	PCB,OCS, HCS, HCB

Campione	Specie	Nome comune	Sito	Tessuti	Analisi
PP 345	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Controllo	Fegato / Muscolo	Hg
PP 346	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Controllo	Fegato / Muscolo	Hg
PP 347	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Controllo	Fegato / Muscolo	Hg
PP 348	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Controllo	Fegato / Muscolo	Hg
PP 349	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Controllo	Fegato / Muscolo	Hg
PP 345-352	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Controllo	Muscolo	PCB,OCS, HCS, HCB
PP 354	<i>Monochirus hispidus</i>	Zanchetta	Controllo	Fegato / Muscolo	Hg
PP 355	<i>Monochirus hispidus</i>	Zanchetta	Controllo	Fegato / Muscolo	Hg
PP 356	<i>Monochirus hispidus</i>	Zanchetta	Controllo	Fegato / Muscolo	Hg
PP 357	<i>Monochirus hispidus</i>	Zanchetta	Controllo	Fegato / Muscolo	Hg
PP 358	<i>Monochirus hispidus</i>	Zanchetta	Controllo	Fegato / Muscolo	Hg
PP 354-360	<i>Monochirus hispidus</i>	Zanchetta	Controllo	Muscolo	PCB,OCS, HCS, HCB

5.3.4 Analisi ecotossicologiche

Citocromo P450 1A (attività EROD)

I contaminanti organici come Idrocarburi Policiclici Aromatici (PAHs), Policlorobifenili (PCB) e composti organoalogenati, se accumulati dai pesci possono essere metabolizzati e biotrasformati dall'attività del sistema multienzimatico del citocromo P450 che ha la caratteristica di essere altamente inducibile. Nei vertebrati l'induzione del citocromo P450 in risposta a questi xenobiotici può essere misurata tramite una specifica attività enzimatica (EROD) che rappresenta una delle risposte biologiche più utilizzate come indice di una avvenuta esposizione a contaminanti idrofobi.

L'attività del citocromo P450 (saggio EROD) è stata analizzata nel fegato di alcuni campioni di triglia, di trigone, di pagello e di sogliola per la cala nella Rada di Augusta e di triglia e di zanchetta per il sito di controllo (Tabella 8). Dopo omogeneizzazione ed ottenimento della frazione S9, i campioni sono stati incubati a 30°C con il substrato etossiresorufina ed analizzati spettrofluorimetricamente alla coppia di lunghezze d'onda 535/585 nm. Le intensità di fluorescenza sono state quantificate utilizzando una curva standard di resorufina. Il metodo seguito è in accordo a quello descritto nel protocollo ICES n. 23 (1998). I campioni analizzati per l'attività EROD sono indicati in Tabella 8.

Analisi di Idrocarburi Policiclici Aromatici nella bile

La bile è la principale via di escrezione dei metaboliti degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA). Queste molecole possiedono elevate capacità di fluorescenza che permettono, mediante una analisi spettrofluorimetrica della bile di verificare l'avvenuta esposizione e metabolizzazione di idrocarburi policiclici aromatici.

Con il metodo della fluorescenza a lunghezza d'onda fissa (FF), il segnale di fluorescenza di un campione di bile è misurato ad una determinata coppia di lunghezze d'onda di eccitazione e di emissione, specifica per ciascun tipo di metabolita:

λ - 290/335 nm per la determinazione dei metaboliti tipo-naftalene

λ - 341/383 nm per la determinazione dei metaboliti tipo-pirene

λ - 380/430 nm per la determinazione dei metaboliti tipo-benzo[a]pirene

La fluorescenza della bile prelevata dalle varie specie ittiche è stata misurata alle tre diverse coppie di lunghezze d'onda, e i valori ottenuti sono stati confrontati con tre rette standard di 1-OH-naftolo (per i metaboliti del naftalene), 1-OH-pirene (per i metaboliti del pirene) e di benzo[a]pirene (per i metaboliti del benzo[a]pirene). Il metodo seguito è in accordo a quello descritto da Aas et al. (1998). I campioni analizzati per la presenza di metaboliti aromatici nella bile sono riassunti in Tabella 9.

Analisi della frequenza di micronuclei

I micronuclei rappresentano dei frammenti di materiale genetico (DNA) che si distaccano dal nucleo durante la divisione cellulare, indicando un danno genotossico. La presenza di micronuclei può essere indotta da numerosi contaminanti che causano perdita di integrità strutturale del DNA, tra cui metalli, idrocarburi aromatici ed organoalogenati. All'osservazione microscopica appaiono come corpuscoli di materiale genetico, fisicamente separati dal nucleo, rispetto a cui conservano delle dimensioni ridotte. L'analisi

dei micronuclei è un test di largo impiego negli studi tossicologici sull'uomo e già da tempo viene considerato un buon marcatore di danno genotossico.

La visualizzazione dei micronuclei è stata effettuata su strisci cellulari di emociti di mitili e su cellule branchiali di alcune specie ittiche. Dopo colorazione con il DAPI, un fluorocromo specifico per il DNA, è stata valutata la frequenza delle cellule con micronuclei rispetto alle cellule con nucleo normale (%), mediante osservazione in microscopia a fluorescenza. Il metodo seguito è in accordo a quello descritto da Bocchetti et al. (2008). I campioni analizzati per la frequenza di micronuclei sono elencati in Tabella 10 e Tabella 11.

Tabella 8: Elenco dei campioni analizzati per l'attività del citocromo P450 (EROD).

Campione	Specie	Nome comune	Sito	Tessuto	Analisi
PP 301	<i>Myliobatis aquila</i>	Aquila di mare	Cala Rada	Fegato	EROD
PP 302	<i>Myliobatis aquila</i>	Aquila di mare	Cala Rada	Fegato	EROD
PP 311	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Fegato	EROD
PP 314	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Fegato	EROD
PP 308	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Fegato	EROD
PP 317	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Fegato	EROD
PP 320	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Fegato	EROD
PP 334	<i>Pagellus erythrinus</i>	Pagello	Cala Rada	Fegato	EROD
PP 335	<i>Pagellus erythrinus</i>	Pagello	Cala Rada	Fegato	EROD
PP 336	<i>Pagellus erythrinus</i>	Pagello	Cala Rada	Fegato	EROD
PP338	<i>Solea vulgaris</i>	Sogliola	Cala Rada	Fegato	EROD
PP347	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Controllo	Fegato	EROD
PP348	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Controllo	Fegato	EROD
PP349	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Controllo	Fegato	EROD
PP354	<i>Monochirus hispidus</i>	Zanchetta	Controllo	Fegato	EROD
PP355	<i>Monochirus hispidus</i>	Zanchetta	Controllo	Fegato	EROD
PP360	<i>Monochirus hispidus</i>	Zanchetta	Controllo	Fegato	EROD

Tabella 9: Elenco dei campioni analizzati per la presenza di metaboliti aromatici nella bile.

Campione	Specie	Nome comune	Sito	Tessuto	Analisi
PP 304	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Bile	Met. IPA
PP 305	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Bile	Met. IPA
PP 306	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Bile	Met. IPA
PP 308	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Bile	Met. IPA
PP 310	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Bile	Met. IPA
PP 315	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Bile	Met. IPA
PP 322	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Bile	Met. IPA
PP 323	<i>Scorpaena notata</i>	Scorfanotto	Cala Rada	Bile	Met. IPA
PP 324	<i>Scorpaena notata</i>	Scorfanotto	Cala Rada	Bile	Met. IPA
PP 326	<i>Scorpaena notata</i>	Scorfanotto	Cala Rada	Bile	Met. IPA
PP 335	<i>Pagellus erythrinus</i>	Pagello	Cala Rada	Bile	Met. IPA
PP 338	<i>Solea vulgaris</i>	Sogliola	Cala Rada	Bile	Met. IPA
PP346	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Controllo	Bile	Met. IPA
PP350	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Controllo	Bile	Met. IPA
PP355	<i>Monochirus hispidus</i>	Zanchetta	Controllo	Bile	Met. IPA
PP356	<i>Monochirus hispidus</i>	Zanchetta	Controllo	Bile	Met. IPA
PP358	<i>Monochirus hispidus</i>	Zanchetta	Controllo	Bile	Met. IPA
PP359	<i>Monochirus hispidus</i>	Zanchetta	Controllo	Bile	Met. IPA

Tabella 10: Elenco dei campioni di mitili analizzati per la frequenza di micronuclei nell'emolinfa.

Campione	Specie	Nome comune	Sito		Tessuto	Analisi
PM 111 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile solidi	Nativi	emolinfa	MN
PM 112 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile solidi	Nativi	emolinfa	MN
PM 113 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile solidi	Nativi	emolinfa	MN
PM 114 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile solidi	Nativi	emolinfa	MN
PM 115 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile solidi	Nativi	emolinfa	MN
PM 121 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile superpetroliere	Nativi	emolinfa	MN
PM 122 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile superpetroliere	Nativi	emolinfa	MN
PM 123 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile superpetroliere	Nativi	emolinfa	MN
PM 124 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile superpetroliere	Nativi	emolinfa	MN
PM 125 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile superpetroliere	Nativi	emolinfa	MN
PM 131 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile liquidi	Nativi	emolinfa	MN
PM 132 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile liquidi	Nativi	emolinfa	MN
PM 133 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile liquidi	Nativi	emolinfa	MN
PM 134 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile liquidi	Nativi	emolinfa	MN
PM 135 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile liquidi	Nativi	emolinfa	MN
PM 141 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Nativi	emolinfa	MN
PM 142 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Nativi	emolinfa	MN
PM 143 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Nativi	emolinfa	MN
PM 144 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Nativi	emolinfa	MN
PM 145 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Nativi	emolinfa	MN
PM 151 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile liquidi	Trapianto	emolinfa	MN
PM 152 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile liquidi	Trapianto	emolinfa	MN
PM 153 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile liquidi	Trapianto	emolinfa	MN
PM 154 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile liquidi	Trapianto	emolinfa	MN
PM 155 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile liquidi	Trapianto	emolinfa	MN
PM 161 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile superpetroliere	Trapianto	emolinfa	MN
PM 162 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile superpetroliere	Trapianto	emolinfa	MN
PM 163 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile superpetroliere	Trapianto	emolinfa	MN
PM 164 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile superpetroliere	Trapianto	emolinfa	MN
PM 165 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile superpetroliere	Trapianto	emolinfa	MN
PM 171 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Trapianto	emolinfa	MN
PM 172 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Trapianto	emolinfa	MN
PM 173 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Trapianto	emolinfa	MN
PM 174 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Trapianto	emolinfa	MN
PM 175 emo MN	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitili	Pontile Esso	Trapianto	emolinfa	MN

Tabella 11: Elenco dei campioni di pesci analizzati per la frequenza di micronuclei nelle branchie.

Campione	Specie	Nome comune	Sito	Tessuto	Analisi
PP 303	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Branchie	MN
PP 304	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Branchie	MN
PP 305	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Branchie	MN
PP 307	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Branchie	MN
PP 310	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Cala Rada	Branchie	MN
PP 323	<i>Scorpaena notata</i>	Scorfanotto	Cala Rada	Branchie	MN
PP 324	<i>Scorpaena notata</i>	Scorfanotto	Cala Rada	Branchie	MN
PP 325	<i>Scorpaena notata</i>	Scorfanotto	Cala Rada	Branchie	MN
PP 326	<i>Scorpaena notata</i>	Scorfanotto	Cala Rada	Branchie	MN
PP 327	<i>Scorpaena notata</i>	Scorfanotto	Cala Rada	Branchie	MN
PP 345	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Controllo	Branchie	MN
PP 346	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Controllo	Branchie	MN
PP 347	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Controllo	Branchie	MN
PP 348	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Controllo	Branchie	MN
PP 349	<i>Mullus barbatus</i>	Triglia di fango	Controllo	Branchie	MN

5.4 Risultati e discussioni delle analisi sugli organismi marini

5.4.1 Mitili

In Figura 39 e Figura 40 sono mostrati i dati sulle concentrazioni di Mercurio (Hg), Metilmercurio, PCB, PCB209, Octaclorostirene (OCS), Eptaclorostirene (ECS), Esaclorobenzene (HCB) e sulla frequenza di micronuclei misurati nei mitili naturali campionati all'interno della Rada di Augusta e dal sito di riferimento di Portonovo (AN); gli stessi valori sono riportati anche nella Tabella 12.

I risultati evidenziano una elevata biodisponibilità di Mercurio (Hg) nella zona meridionale della Rada (dal pontile Superpetroliere a quello Solidi dismesso) con concentrazioni nei mitili nativi che risultano pari a circa 80 volte rispetto ai valori misurati nei mitili di controllo. Anche riferiti a valori riportati in letteratura scientifica, i risultati sono indicativi di un'evidente forma di contaminazione da Mercurio che interessa il comparto biotico.

Le concentrazioni di questo elemento nei mitili, normalmente oscillano tra 0,01 e 0,2 µg/g nei siti di controllo; raramente sono state riportate concentrazioni superiori a 0,45 in aree inquinate, o caratterizzate da anomalie geologiche, mentre valori maggiori di 1 µg/g sono stati descritti solo nelle immediate vicinanze di impianti di cloro-soda (Leonzio et al., 1981; Carvalho & Civili, 2001; Odzak et al., 2001; Neff, 2002; Andral et al., 2004; Casas & Bacher, 2006; O'Connor & Lauenstein, 2006; Kljaković-Gaspić et al., 2006; Pytharopoulou et al., 2006; Casa et al., 2008; Fattorini et al., 2008; Lewis & Chancy, 2008; Nadal et al., 2008).

Si deve, inoltre, sottolineare che le concentrazioni di mercurio nei mitili sono soggette a fluttuazioni stagionali legate ad esempio al ciclo riproduttivo, ed indipendenti dunque dalla biodisponibilità ambientale di questo elemento, (Latouche & Mix, 1981; Regoli & Orlando, 1994; Regoli, 1998; Bouthir et al., 2006; Kljaković-Gaspić et al., 2006; Cardellicchio et al., 2008; Fattorini et al., 2008). Il periodo estivo in cui sono stati effettuati i campionamenti nella Rada di Augusta corrisponde al momento dell'anno in cui si ritrovano naturalmente le concentrazioni più basse, aspetto questo che rende ancora più evidente la elevata biodisponibilità e la grave contaminazione del biota di questa zona.

Anche le concentrazioni di metilmercurio aumentano marcatamente rispetto ai valori degli organismi di controllo, rappresentando nei siti più inquinati circa il 20% del mercurio totale e fino al 100% negli organismi meno impattati. La più bassa percentuale di metilmercurio negli organismi campionati nell'area più meridionale della Rada non deve essere male interpretata come un minor livello di rischio o pericolosità.

E' ben noto che la percentuale di metilmercurio nei tessuti degli invertebrati può presentare un elevato livello di variabilità compreso tra il 20 ed il 100% del mercurio totale (Gagnon & Fisher, 1997; Odzak et al., 2001; Mzoughi et al., 2002; Neff, 2002; Kljaković-Gaspić et al., 2006), in linea dunque con i risultati ottenuti nella Rada. Il basso tasso di metilazione del mercurio nei tessuti degli invertebrati fa sì che il contributo della forma metilata possa essere più basso (ma solo in termini percentuali, non quantitativi) nelle condizioni in cui aumenta molto la biodisponibilità di mercurio inorganico.

I risultati ottenuti nei mitili della rada confermano comunque il marcato trasferimento ed accumulo di mercurio nel comparto biotico ed un evidente livello di metilazione anche in questi organismi in cui tale processo è notoriamente più basso e meno rilevante rispetto a quanto si verifica nei vertebrati.

Elevata è la biodisponibilità dei contaminanti organici all'interno della Rada. Le concentrazioni di PCB sono significativamente più alte (da circa 4 a 7 volte) nei mitili di tutte le stazioni analizzate (dal Pontile Esso a quello Solidi dismesso) rispetto ai valori misurati negli organismi di controllo; il PCB209 è invece più alto (6-8 volte) solo nei mitili delle stazioni meridionali (dal pontile Superpetroliere a quello Solidi dismesso) e rappresenta una percentuale pari a circa il 3-5% dei PCB. Rispetto ai valori riportati per i mitili del Mediterraneo (Damien et al., 2007; Deudero et al., 2007; Namiesnik et al., 2008), le concentrazioni di PCB misurate negli organismi della Rada sono indicative di un ambiente inquinato e di una elevata biodisponibilità di questi composti.

Le concentrazioni di ECS passano da valori $<0,1$ ng/g nei controlli ad oltre 80 ng/g (un incremento di 800 volte) nella zona meridionale della Rada (dal pontile Superpetroliere a quello Solidi dismesso); aumentano, ma in misura significativamente più bassa anche nei mitili raccolti dal pontile Esso. Lo stesso tipo di andamento si osserva anche per le concentrazioni di OCS, molto più alte rispetto ai controlli nei mitili della zona più meridionale della Rada e con un incremento molto più modesto in prossimità del pontile Esso.

Mentre nei mitili di controllo i livelli di OCS sono superiori a quelli di ECS, in linea con il lento metabolismo dell'octoclorostirene, la situazione opposta si osserva nei mitili della Rada dove le concentrazioni di ECS risultano molto superiori a quelle di OCS (mediamente di 50 volte) dimostrando una biodisponibilità particolarmente elevata per questo composto. I livelli riscontrati in questa indagine nella zona meridionale della Rada appaiono molto superiori rispetto a quelli riportati nella letteratura (Ingebrigtsen et al., 1988; Bauer et al., 1989; Metcalfe & Charlton, 1990; Richman & Somers, 2005; Chu et al., 2003).

Anche l'esaclorobenzene (HCB) è risultato molto biodisponibile nella parte più meridionale della Rada (pontile Liquidi e pontile Solidi dismesso) dove le concentrazioni nei mitili sono risultate fino a 120 volte superiori rispetto a quelle degli organismi di controllo. Sebbene in misura meno marcata, valori più alti rispetto ai controlli sono stati misurati anche presso il pontile Superpetroliere ed Esso. In generale, le concentrazioni di HCB misurate negli organismi della zona più meridionale della Rada risultano estremamente elevate rispetto ai valori presenti in letteratura per i mitili del Mediterraneo (Solé et al., 2000; Deudero et al., 2007; Ferrante et al., 2007; Monteduro et al., 2007).

La presenza di danni genotossici è stata analizzata come frequenza di micronuclei (MN), alterazioni che riflettono un aumento dei processi di rottura del DNA che non possono essere riparati (Kirsch-Volders et al., 2000). In queste circostanze, si hanno conseguenze rilevanti per funzioni essenziali del ciclo cellulare, come la corretta segregazione del materiale genetico durante la divisione cellulare che porta alla comparsa dei micronuclei, cioè piccoli frammenti di cromatina fisicamente separati dal nucleo principale (Kirsch-Volders et al., 2000; Bolognesi et al., 2004).

I dati sull'insorgenza di queste lesioni genotossiche, hanno evidenziato una frequenza che aumenta da 10 a 40 volte rispetto ai controlli nei mitili nella zona meridionale della Rada (dal pontile Superpetroliere a quello Solidi dismesso). I valori misurati in questi siti oscillano da 1 a 4‰ e, rispetto anche a quanto riportato dalla letteratura scientifica per i mitili, testimoniano una esposizione rilevante a contaminanti genotossici (Bolognesi et al., 2004; Nigro et al., 2006; Bocchetti et al., 2008).

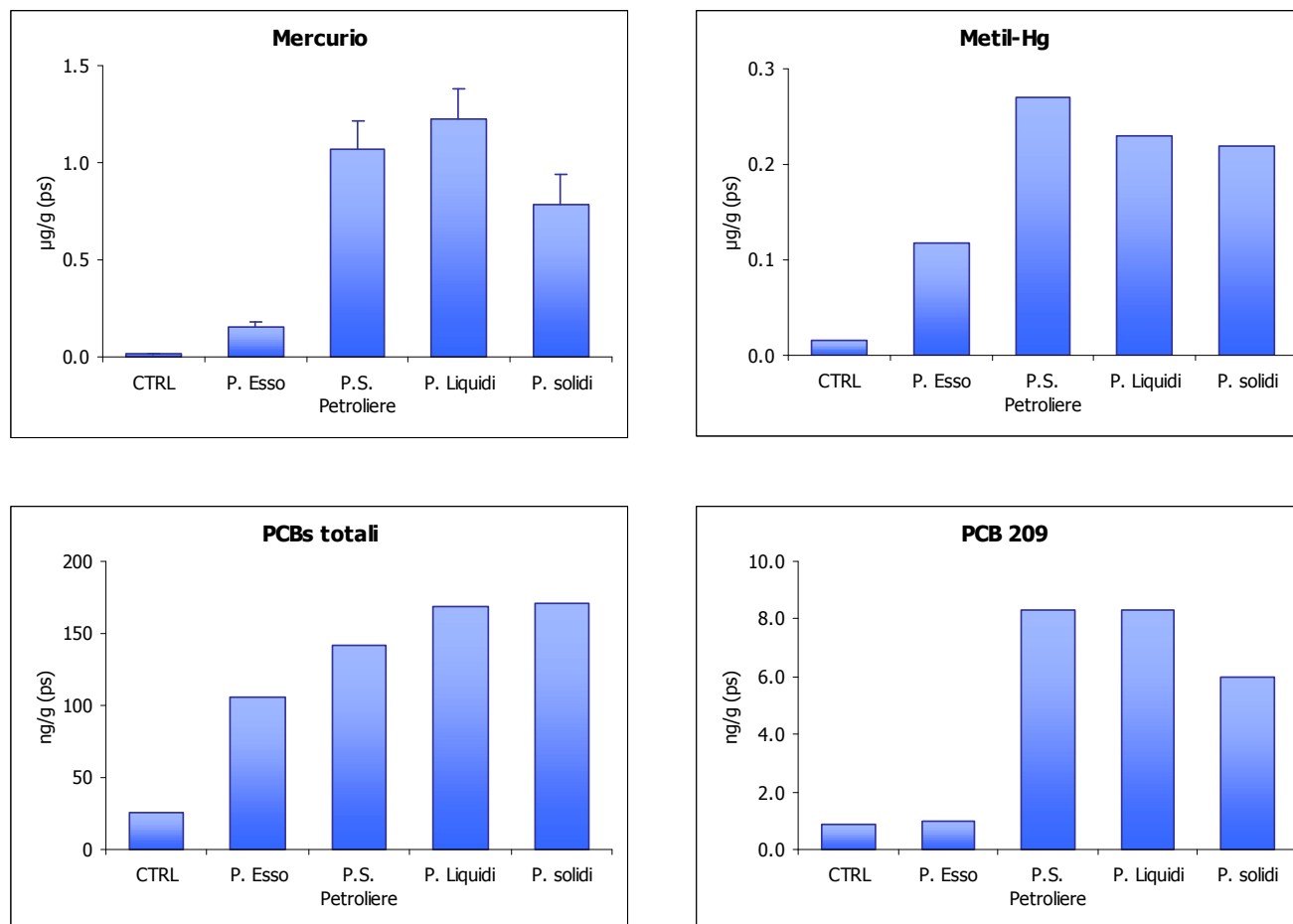


Figura 39: Concentrazioni di Hg, metilHg, PCB e PCB209 nei mitili nativi campionati da un sito di controllo e all'interno della Rada di Augusta.

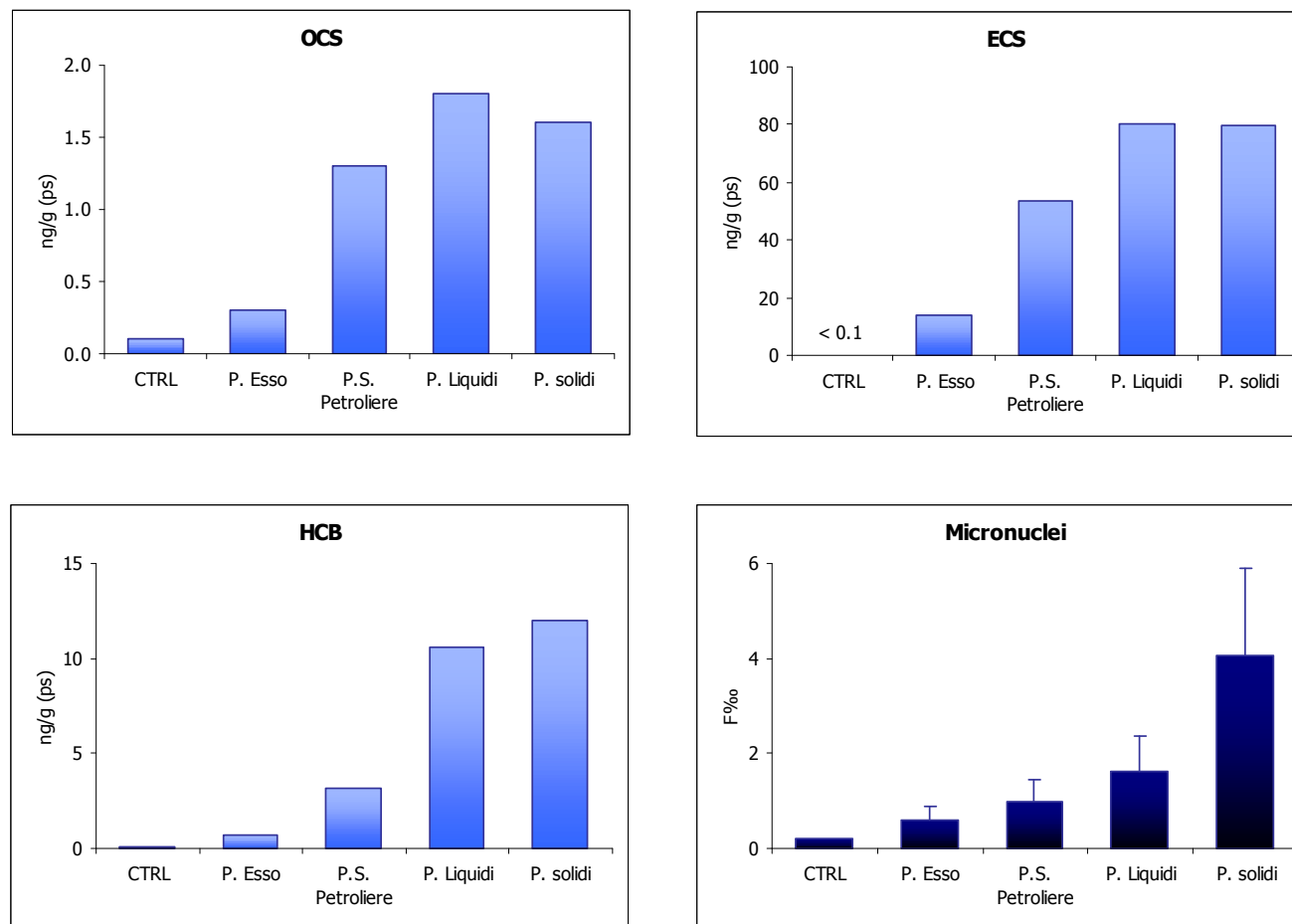


Figura 40: Concentrazioni di OCS, ECS, HCB e livelli di micronuclei nei mitili nativi campionati da un sito di controllo e all'interno della Rada di Augusta.

Tabella 12: Concentrazioni di mercurio, metilmercurio, PCB, PCB209, OCS, ECS, HCB e livelli di micronuclei nei mitili nativi campionati da un sito di controllo e all'interno della Rada di Augusta.

	Hg	MeHg	tPCBs	PCB (209)	OCS	ECS	HCB	MN
	µg/g ps	µg/g ps	ng/g ps	ng/g ps	ng/g ps	ng/g ps	ng/g ps	frequenza ‰
CTRL	0.015 ± 0.004	0.015	26.1	0.9	0.1	<0.1	0.1	0.20
P. Ezzo	0.159 ± 0.019	0.117	105.3	1.0	0.3	13.9	0.7	0.60 ± 0.27
P. SuperP.	1.067 ± 0.151	0.270	141.4	8.3	1.3	53.7	3.2	1.00 ± 0.45
P. Liquidi	1.228 ± 0.152	0.230	168.2	8.3	1.8	80.0	10.6	1.63 ± 0.73
P. solidi	0.781 ± 0.155	0.220	170.5	6.0	1.6	79.9	12.0	4.06 ± 1.82

In Figura 40 e Figura 41 sono mostrati i dati sulle concentrazioni di Mercurio (Hg), Metilmercurio, PCB, PCB209, Octaclorostirene (OCS), Eptaclorostirene (ECS), Esaclorobenzene (HCB) e sulla frequenza di micronuclei misurati nei mitili trapiantati all'interno della Rada di Augusta ed in quelli del sito di riferimento di Portonovo (AN); gli stessi valori sono riportati anche nella Tabella 13.

Nei mitili trapiantati si osserva, rispetto agli organismi di controllo, un aumento significativo delle concentrazioni di tutti i parametri chimici analizzati che dunque conferma una maggior biodisponibilità nella Rada di mercurio, metilmercurio, PCB, PCB209, octaclorostirene (OCS), eptaclorostirene (ECS), esaclorobenzene (HCB). I valori tuttavia sono molto più bassi di quelli misurati nei mitili naturali, indicando che il trasferimento di queste sostanze dalla colonna d'acqua non è così elevato da far raggiungere l'equilibrio in 4 settimane.

Soltanto OCS ed ECS sembrano essere fortemente biodisponibili nell'acqua, con concentrazioni che nei trapiantati risultano simili a quelle misurate nei mitili nativi, o addirittura superiori come nel caso di OCS. Quest'ultimo risultato suggerisce inoltre che una eventuale degradazione da OCS a ECS nei mitili nativi richiede tempi più lunghi.

La traslocazione di quattro settimane nell'area più meridionale della Rada è sufficiente a far aumentare in maniera significativa l'insorgenza di lesioni genotossiche, con valori che superano nelle stazioni più meridionali la frequenza di 1‰, livello questo considerato come indicativo di organismi esposti ad elevati livelli di contaminanti genotossici (Bolognesi et al., 2004).

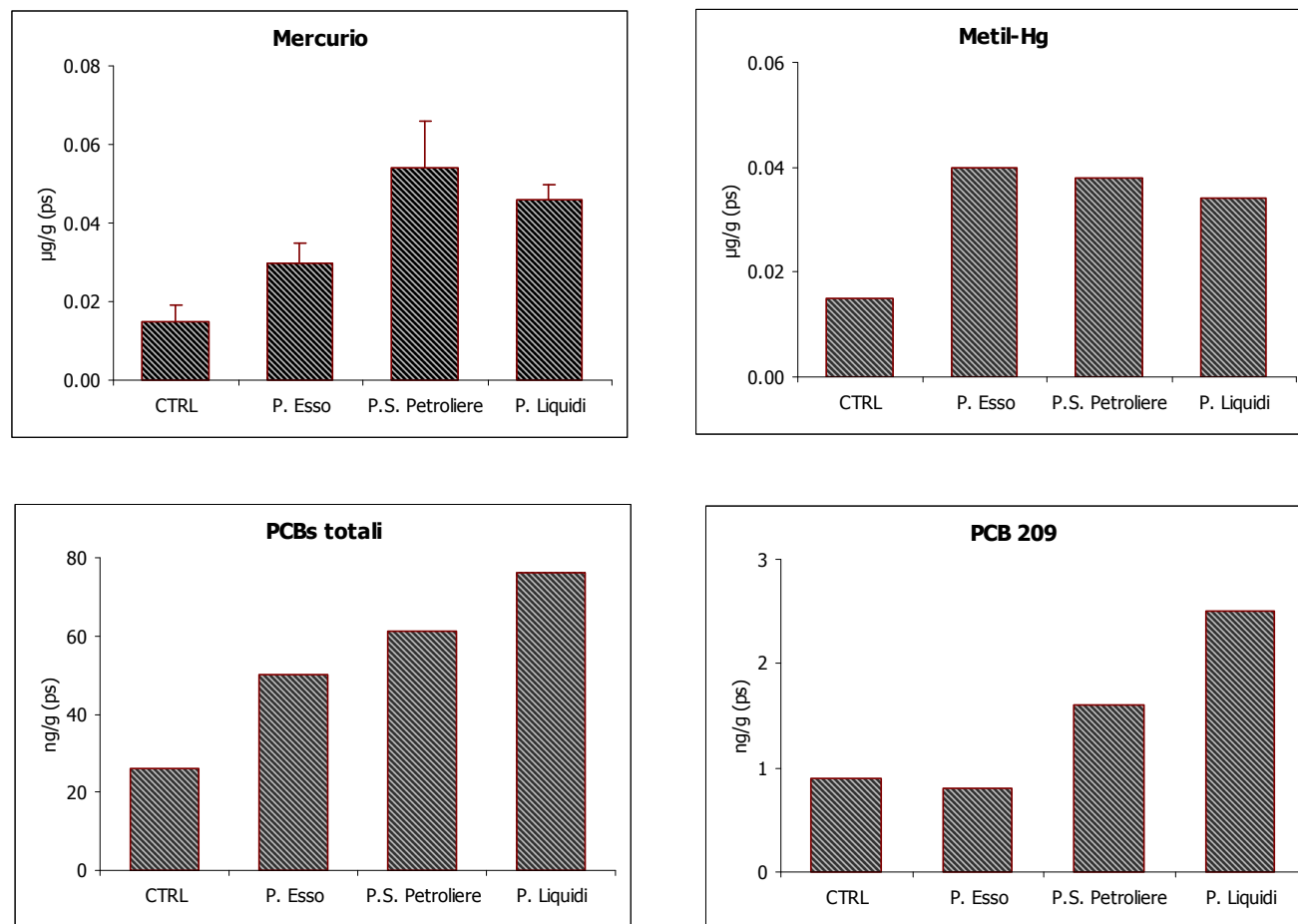


Figura 41: Concentrazioni di mercurio, metilmercurio, PCB e PCB209 nei mitili trapiantati da un sito di controllo all'interno della Rada di Augusta.

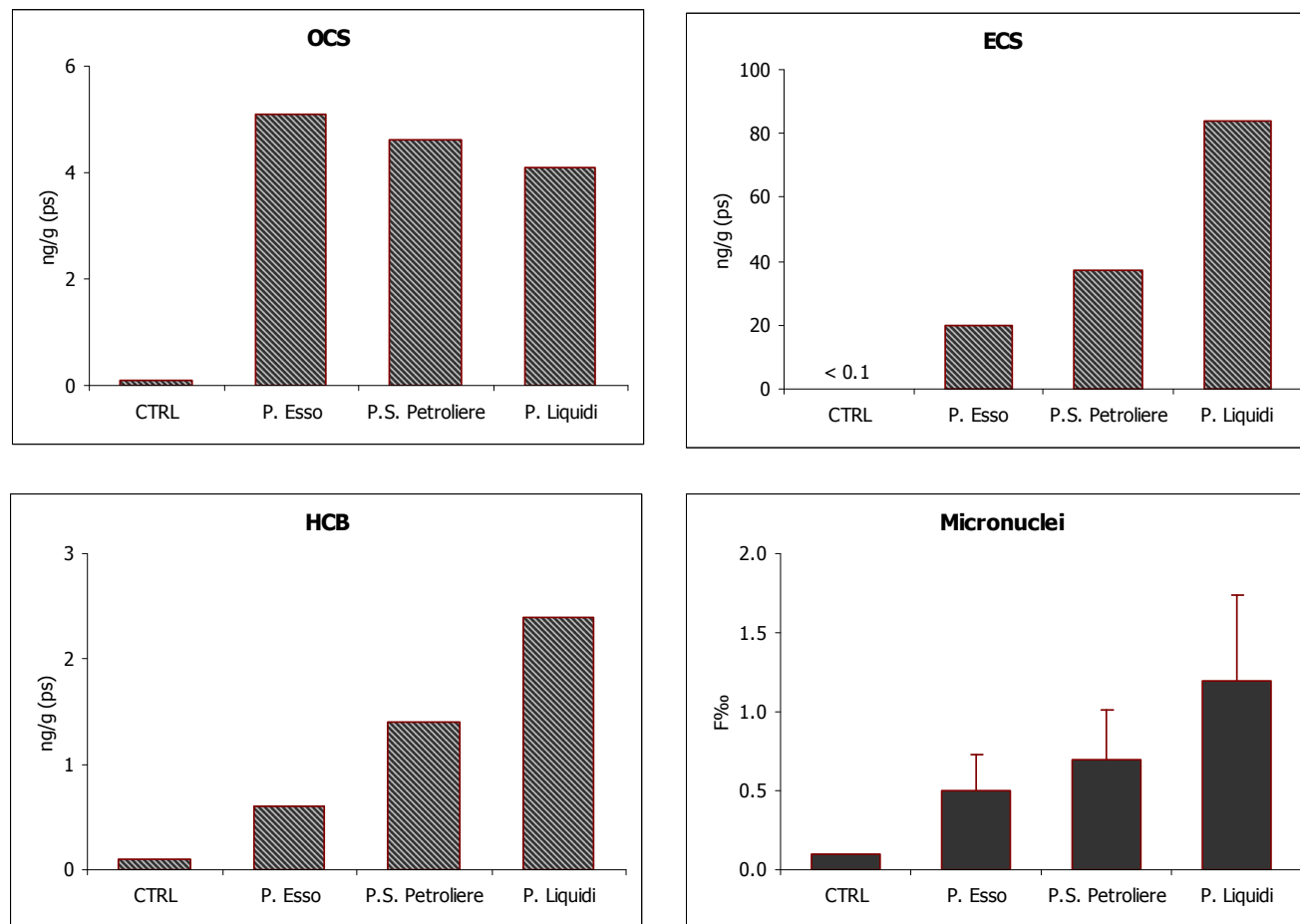


Figura 42: Concentrazioni di OCS, ECS, HCB e livelli di micronuclei nei mitili trapiantati da un sito di controllo all'interno della Rada di Augusta.

Tabella 13: Concentrazioni di mercurio, metilmercurio, PCB, PCB209, OCS, ECS, HCB e livelli di micronuclei nei mitili trapiantati da un sito di controllo all'interno della Rada di Augusta.

	Hg	MeHg	tPCBs	PCB (209)	OCS	ECS	HCB	MN
	µg/g ps	µg/g ps	ng/g ps	ng/g ps	ng/g ps	ng/g ps	ng/g ps	frequenza %
CTRL	0.015 ± 0.004	0.015	26.1	0.9	0.1	<0.1	0.1	0.20
P. Esso	0.030 ± 0.050	0.040	50.1	0.8	5.1	19.7	0.6	0.50 ± 0.22
P. SuperP.	0.054 ± 0.012	0.038	61.2	1.6	4.6	37.1	1.4	0.70 ± 0.31
P. Liquidi	0.046 ± 0.004	0.034	76.1	2.5	4.1	84.1	2.4	1.20 ± 0.54
P. solidi	non trovati							

Da questi risultati è possibile trarre alcune considerazioni:

- I dati ottenuti nei mitili nativi e trapiantati, evidenziano un'elevata biodisponibilità di tutte le sostanze chimiche analizzate, quali mercurio, metilmercurio, PCB, PCB209, OCS, ECS, HCB. Le concentrazioni aumentano dalle decine alle centinaia di volte rispetto a quelle misurate negli organismi di controllo.
- I livelli sono risultati generalmente più elevati nella zona meridionale della Rada, dal pontile Superpetroliere a quello Solidi dismesso, rispetto all'area del pontile Esso.
- Il relativamente basso bioaccumulo osservato nei mitili trapiantati, se confrontato con i risultati ottenuti nel 2003, suggerisce una più bassa biodisponibilità di queste sostanze nella colonna d'acqua e dunque la presenza nel 2003 di scarichi ancora attivi o attivi fino a poco tempo prima.
- La bassa biodisponibilità di contaminanti dalla colonna d'acqua ai mitili trapiantati evidenzia inoltre che i sedimenti rappresentano la sorgente principale di questi inquinanti e dunque una fonte di esposizione e di trasferimento continuo al comparto biotico.
- Il significato di questo evidente trasferimento di sostanze tossiche dai sedimenti al comparto biotico aumenta considerando che si tratta di inquinanti soggetti a biomagnificazione, e che i mitili rappresentano un basso livello trofico, associato oltretutto alla colonna d'acqua.
- L'elevata frequenza di lesioni genetiche indica che le sostanze accumulate sono in grado di produrre effetti tossici, confermando un rischio per il comparto biotico non solo in termini di elevata biodisponibilità di inquinanti ma anche di pericolosità biologica.

5.4.2 Specie ittiche

Per quanto riguarda le specie ittiche, da Figura 43 a Figura 46 sono riportate le concentrazioni di mercurio, metilmercurio, PCB, PCB209, octaclorostirene (OCS), eptaclorostirene (ECS), esaclorobenzene (HCB) misurate nei tessuti delle diverse specie ittiche campionate nel sito di riferimento e all'interno della Rada di Augusta; gli stessi valori sono riportati anche nella Tabella 14.

I risultati relativi al Mercurio (Hg) confermano una biodisponibilità molto elevata per gli organismi campionati all'interno della Rada rispetto a quelli del sito di controllo. Mentre a livello epatico le triglie e le zanchette di controllo presentano concentrazioni di circa 0,5 µg/g p.s., i valori oscillano tra 7 e 9 µg/g p.s. nelle triglie, scorfani e serranidi campionati all'interno della Rada ed intorno a 3 µg/g p.s. nei pagelli.

Anche dalla letteratura scientifica, questi valori sono mediamente tra le 10 e le 20 volte più alti rispetto a quelli tipici di riferimento (Bloom, 1992; Francesconi & Lenanton, 1992; Monteiro et al., 1996; Neff 1997, 2002). Gli elevati valori misurati a livello epatico confermano inoltre una biodisponibilità in corso, non legata cioè ad un accumulo lento e progressivo durante la vita dell'organismo, ed un importante ruolo dei sedimenti nel trasferimento del mercurio al comparto biotico.

I valori più bassi misurati nel fegato dei trigoni e dell'unico esemplare di sogliola, in accordo anche con i risultati che verranno successivamente presentati, fanno ipotizzare una più breve permanenza di questi organismi all'interno della Rada.

Gli effetti della elevata biodisponibilità del mercurio per le specie ittiche della Rada sono evidenti anche dai valori misurati nel tessuto muscolare che da una media di circa 0,2 µg/g p.s. nelle specie di controllo aumentano fino ad oltre 30 volte all'interno della Rada con concentrazioni comprese tra i 3 e i 6 µg/g p.s. in triglie, scorfani e serranidi.

Le specie ittiche campionate all'interno della rada, e soprattutto quelle maggiormente associate ai sedimenti (triglie e scorfani) hanno anche evidenziato concentrazioni nel muscolo estremamente elevate di PCB, PCB209, OCS, ECS e HCS, con valori che aumentano dalle 10 ad oltre 1000 volte (per OCS) rispetto a quelli misurati nelle triglie di controllo. Anche rispetto ai dati disponibili in letteratura (Chu et al., 2003; Barber et al., 2005; Domingo & Bocio, 2007), i risultati ottenuti nelle diverse specie ittiche campionate all'interno della Rada sono elevati, confermando una marcata biodisponibilità di questi xenobiotici. Un peculiarità tipica per l'area indagata sono risultati gli alti livelli di PCB209 che contribuiscono per una percentuale consistente, intorno al 50%, al contenuto totale di PCB.

Le concentrazioni nelle specie ittiche sono molto più elevate di quelle misurate nei mitili confermando sia il ruolo importante dei sedimenti nell'evidente trasferimento di inquinanti al comparto biotico, che un marcato aumento del contenuto di queste sostanze nei tessuti dei vertebrati in linea con il rischio di una loro biomagnificazione lungo la rete trofica.

I valori relativamente più bassi misurati per i contaminanti organici nel muscolo dei trigoni e dell'unico esemplare di sogliola supportano l'ipotesi di un breve, probabilmente occasionale, periodo di permanenza di questi organismi nella Rada, peraltro mai precedentemente ritrovati all'interno di questa area.

Nonostante i dati sulle concentrazioni nel muscolo evidenzino già molto chiaramente l'elevata biodisponibilità di questi inquinanti all'interno della Rada, livelli ancora più elevati possono essere ipotizzati per il fegato. Nei trigoni, l'unica specie sulla quale i contaminanti organici sono stati misurati in entrambi i tessuti, nonostante le basse concentrazioni misurate nel muscolo (le più basse tra le varie specie analizzate), concentrazioni estremamente alte sono state misurate a livello epatico (Figura 47). Questi risultati non solo confermano l'elevata biodisponibilità di questi contaminanti nei sedimenti della Rada, ma anche la rapidità con cui queste sostanze vengono trasferite al comparto biotico.

L'accumulo a livello epatico e le conseguenze tossicologicamente rilevanti degli inquinanti organici sono evidenziate dalla marcata induzione del sistema di biotrasformazione del citocromo P450.

I livelli di attività EROD (Figura 48) passano infatti da valori di 3 pmol/(min x mg prot) a circa 20 nei trigoni, 60-70 nei pagelli e nell'unico esemplare di sogliola, ad una media di oltre 120 pmol/(min x mg prot) nelle triglie dove in alcuni esemplari sono stati misurati valori addirittura superiori a 270 pmol/(min x mg prot). La mancanza di variazioni significative nel contenuto di metaboliti aromatici nella bile delle varie specie ittiche analizzate (Figura 48), indica che l'attivazione di questo sistema multi enzimatico è

causata dall'accumulo di xenobiotici organo-alogenati. Vale anche la pena ricordare che l'induzione del citocromo P450 causata da queste sostanze può causare danni biologici molto gravi come condizioni di stress ossidativo, lesioni genotossiche fino all'insorgenza della carcinogenesi chimica (Stegeman & Lech, 1991; Regoli et al., 2003; Köhler & Ellesat, 2008).

La reattività ed il rischio biologico associato al trasferimento di sostanze inquinanti dai sedimenti al biota si riflette nel netto incremento di danni genotossici con una frequenza di micronuclei (Figura 49) che nelle triglie e negli scorfani campionati dalla rada aumenta di 5-10 volte rispetto agli organismi di controllo (Figura 50). I livelli di micronuclei, pari a $1,6 \pm 0,71$ e $3,28 \pm 1,46$ ‰ rispettivamente nelle triglie e scorfani della Rada, testimoniano, anche se confrontati con i dati di letteratura (Sweet & Zelikoff, 2001; Porto et al., 2005; Costa et al., 2008), un'esposizione significativa a contaminanti in grado di produrre lesioni genotossiche.

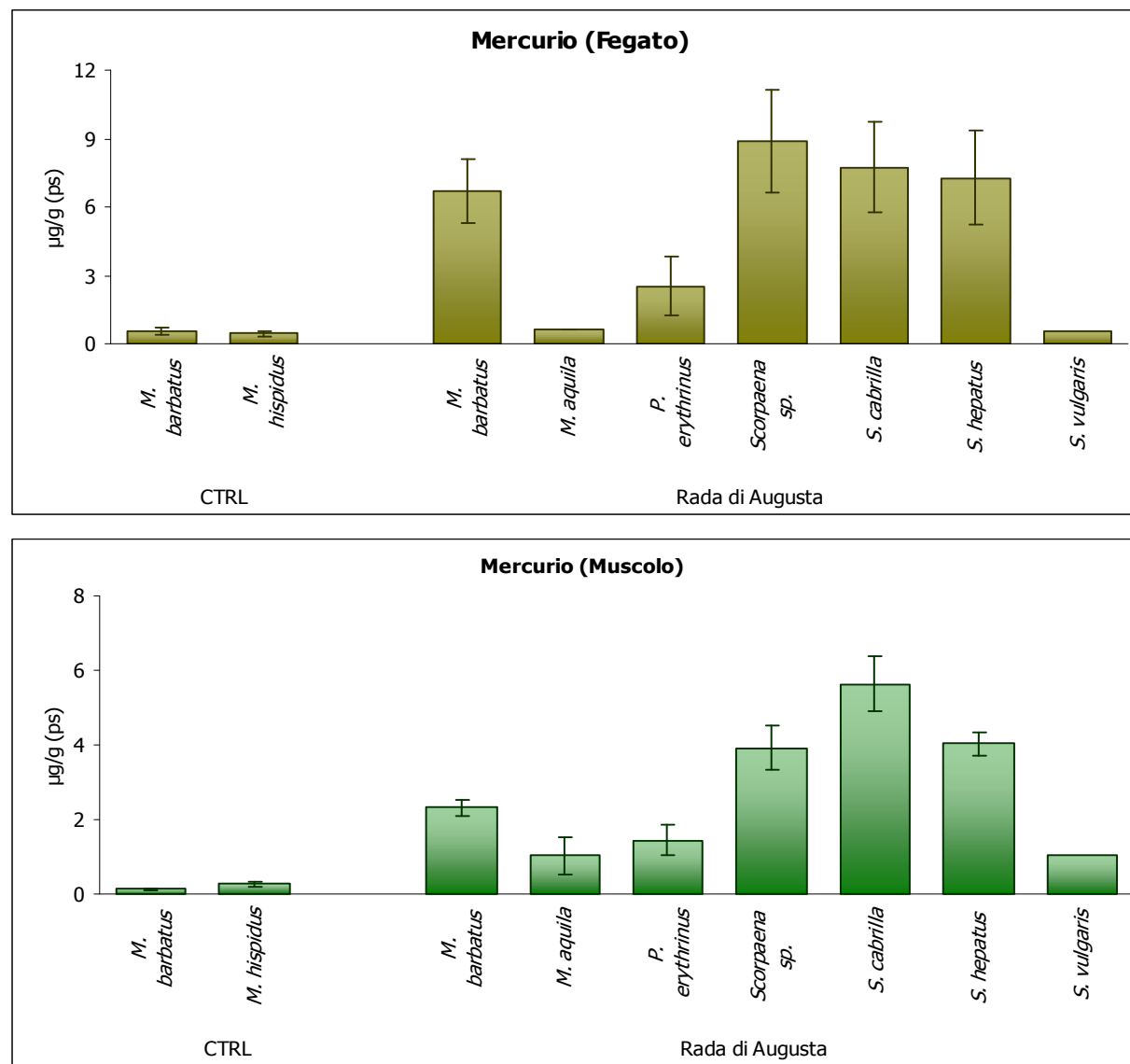


Figura 43: Concentrazioni di mercurio analizzate nel fegato e nel muscolo delle diverse specie ittiche campionate nel sito di riferimento e all'interno della Rada di Augusta.

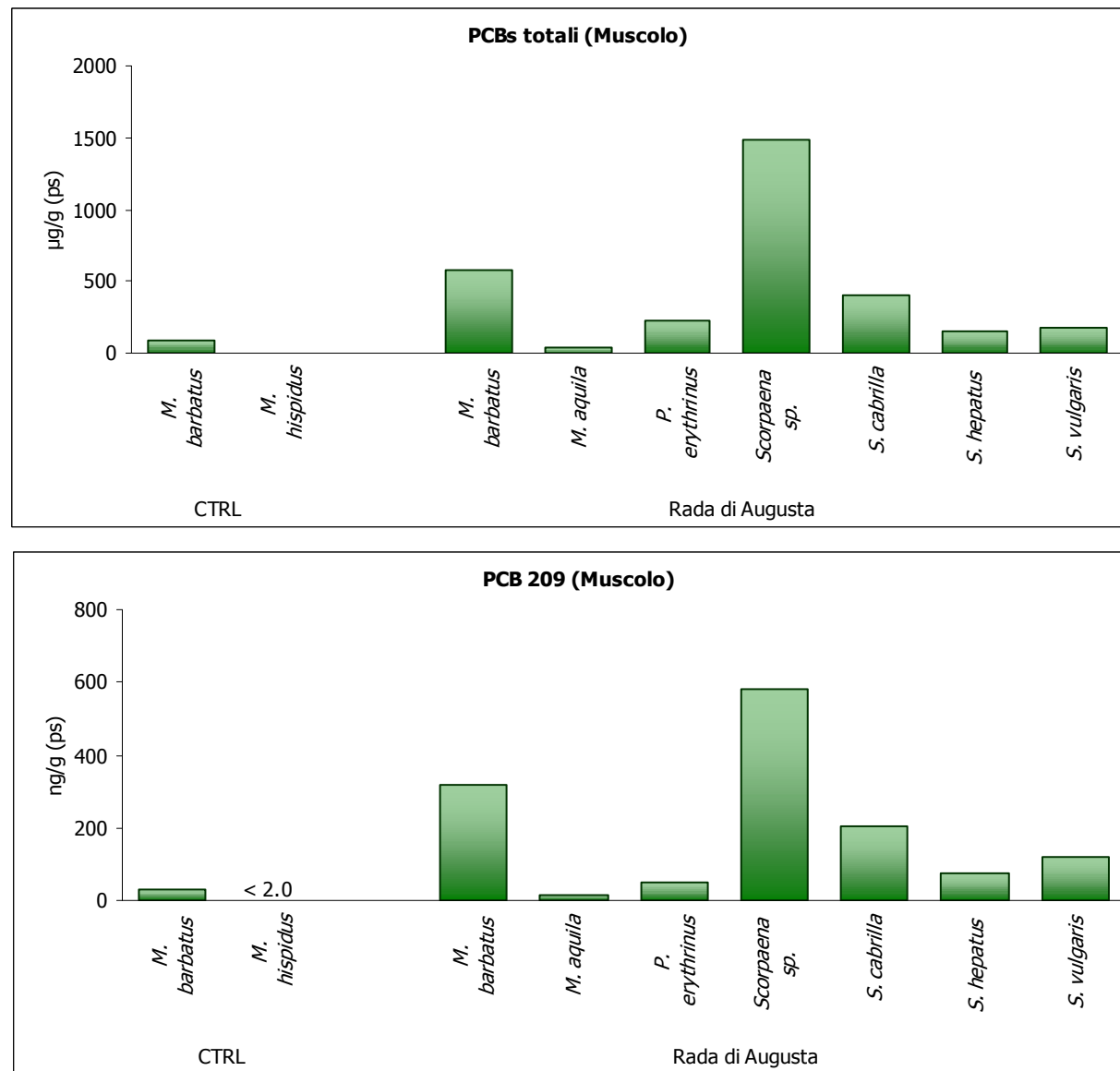


Figura 44: Concentrazioni di PCB e PCB209 analizzate nel muscolo delle diverse specie ittiche campionate nel sito di riferimento e all'interno della Rada di Augusta.

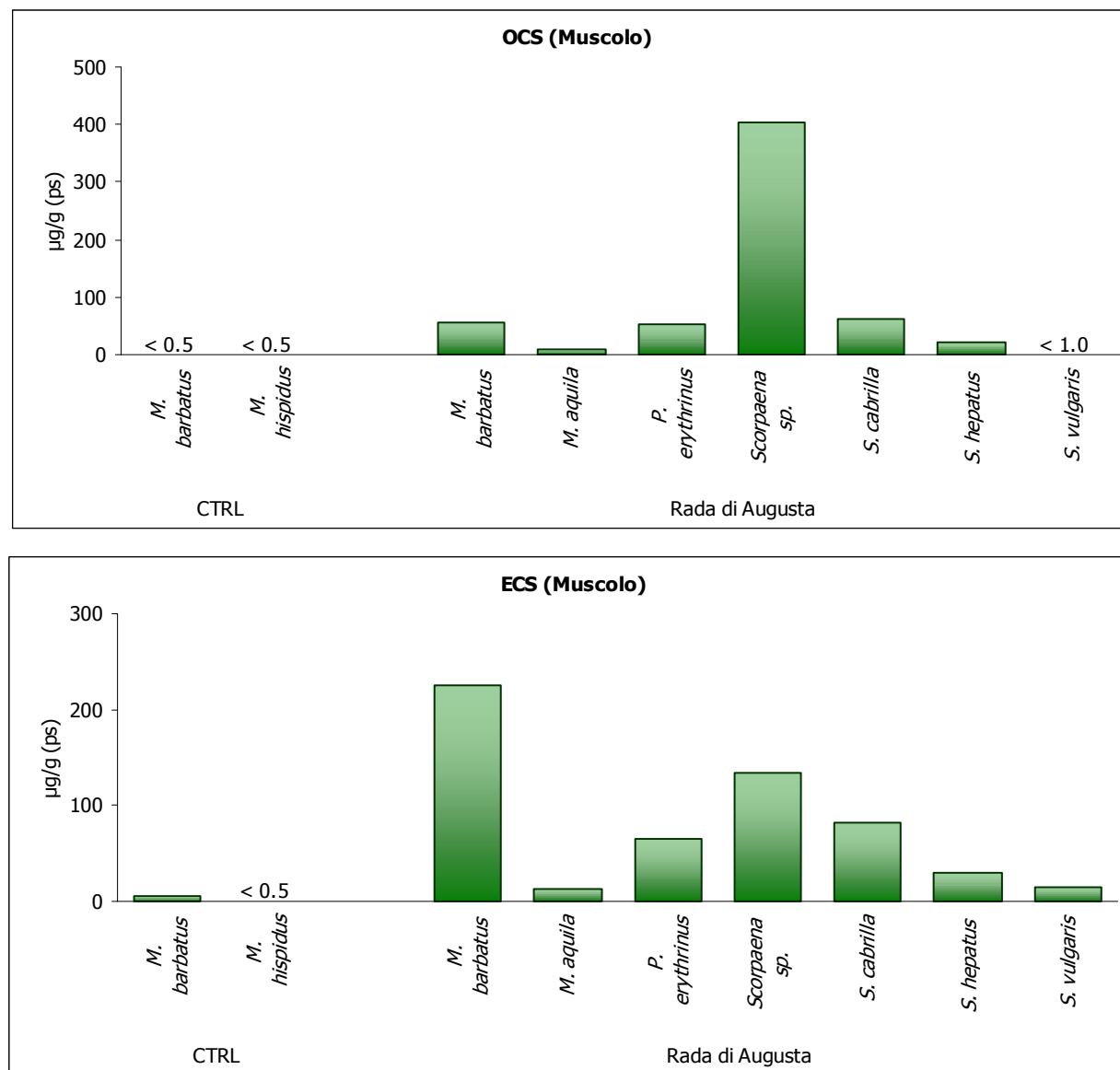


Figura 45: Concentrazioni di OCS e ECS analizzate nel muscolo delle diverse specie ittiche campionate nel sito di riferimento e all'interno della Rada di Augusta.

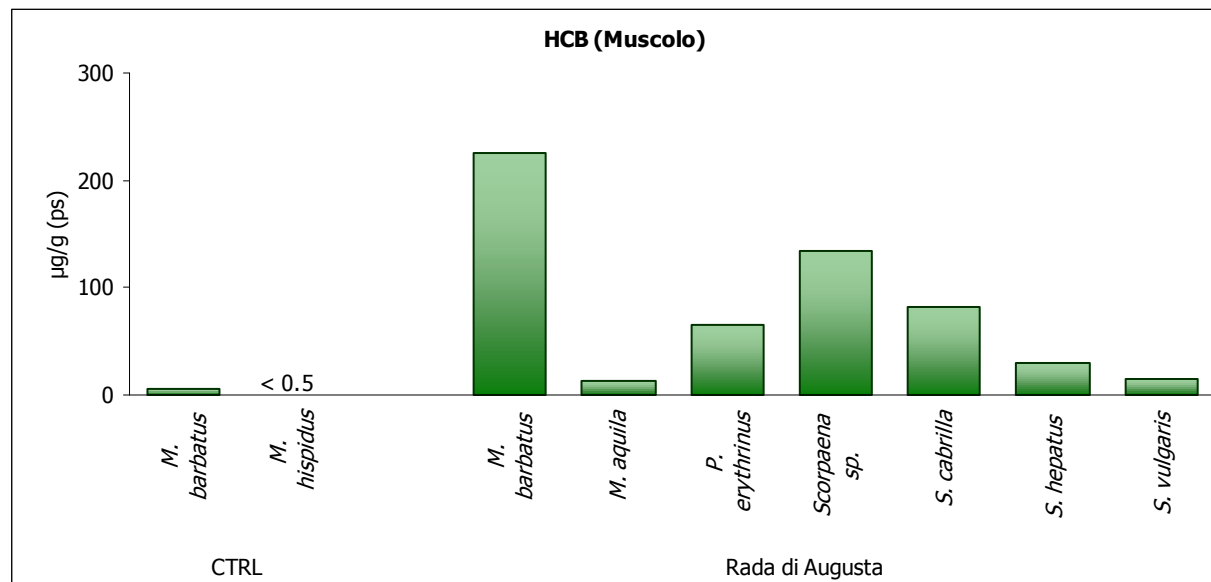


Figura 46: Concentrazioni di HCB analizzate nel muscolo delle diverse specie ittiche campionate nel sito di riferimento e all'interno della Rada di Augusta.

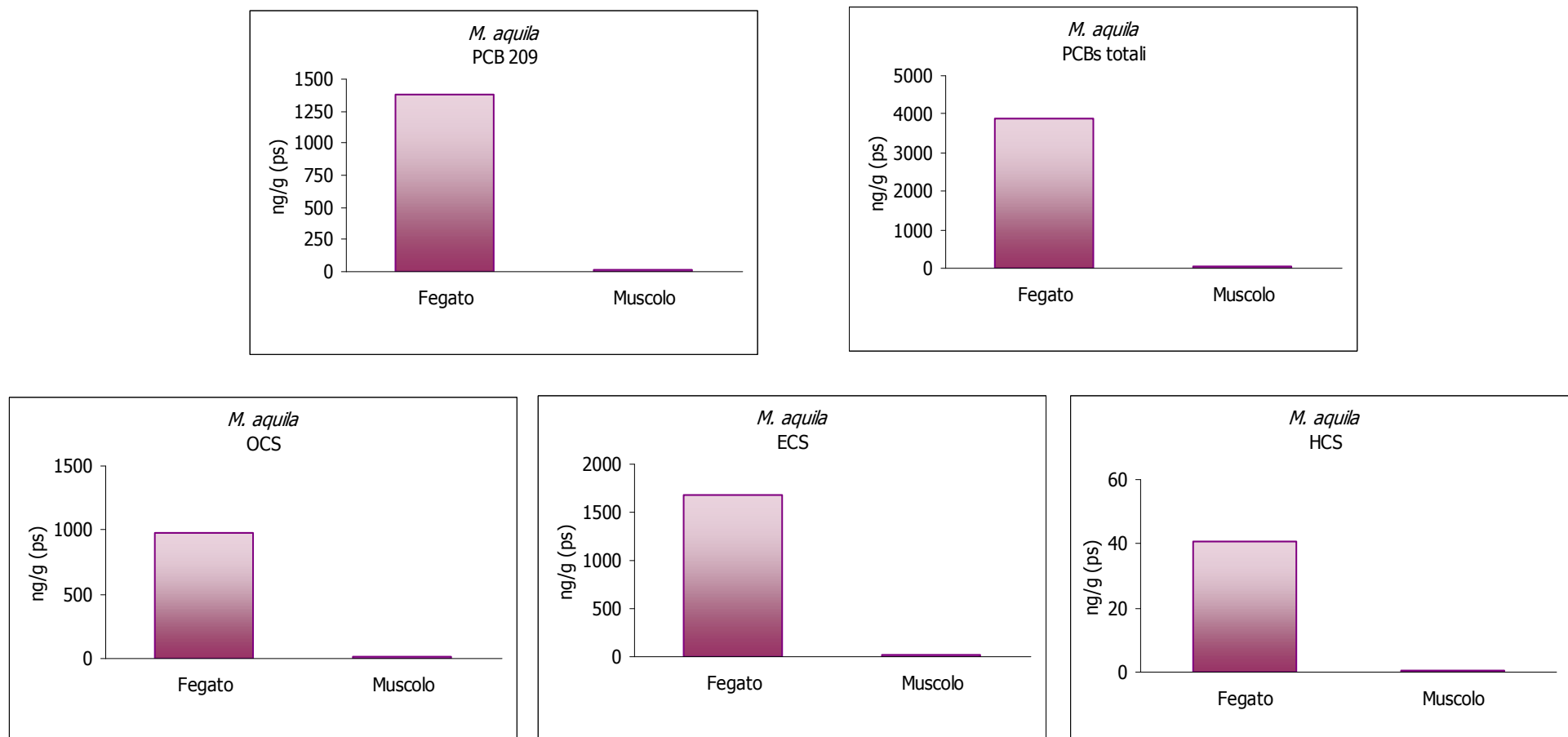


Figura 47: Concentrazioni di PCB, PCB209, OCS, ECS ed HCB analizzate nel fegato e nel muscolo dei trigoni (*M. aquila*) campionati all'interno della Rada di Augusta.

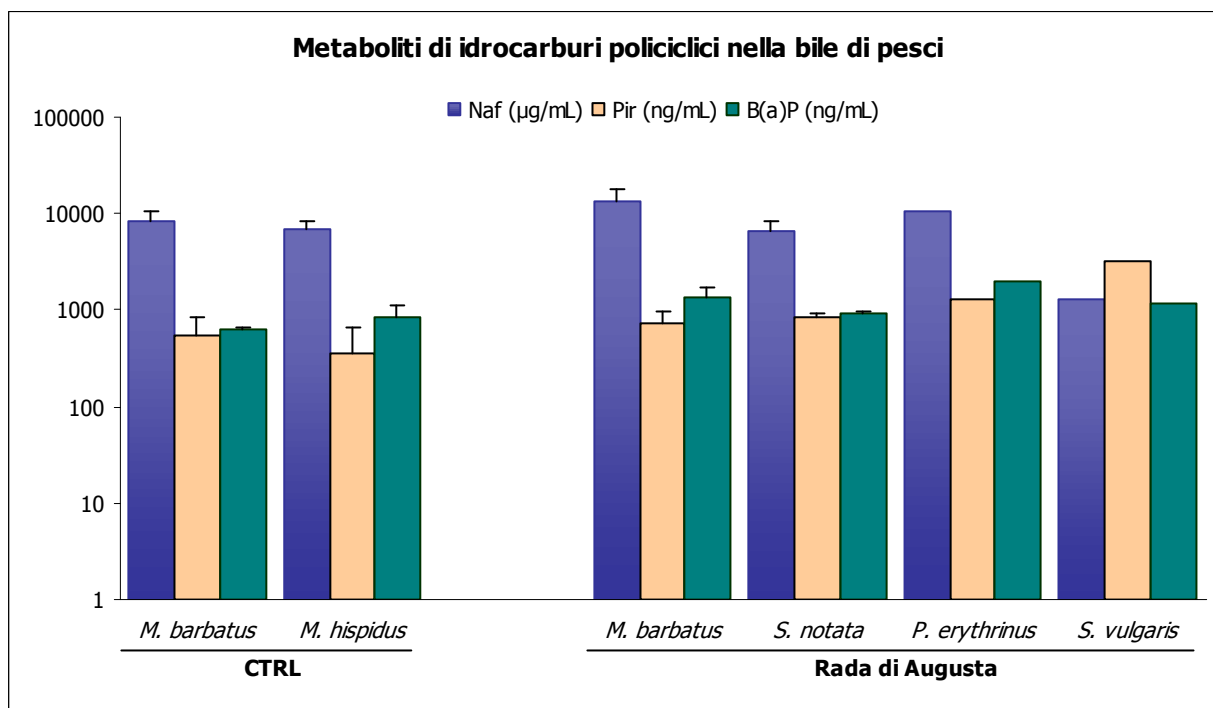
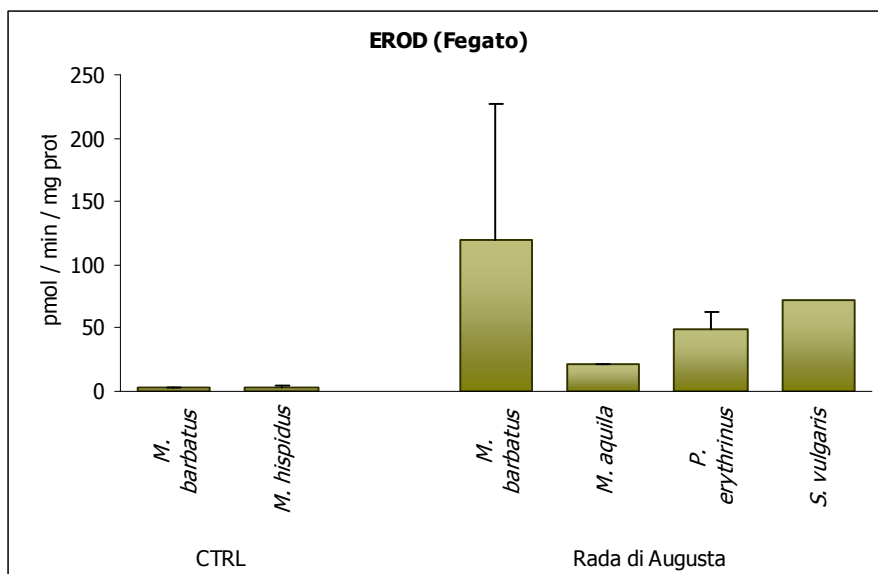


Figura 48: Induzione del citocromo P450 (attività enzimatica EROD) e livelli di metaboliti aromatici nella bile di alcune diverse specie ittiche campionate nel sito di riferimento e all'interno della Rada di Augusta.



Figura 49: Confronto tra una nucleo normale ed uno con micronucleo

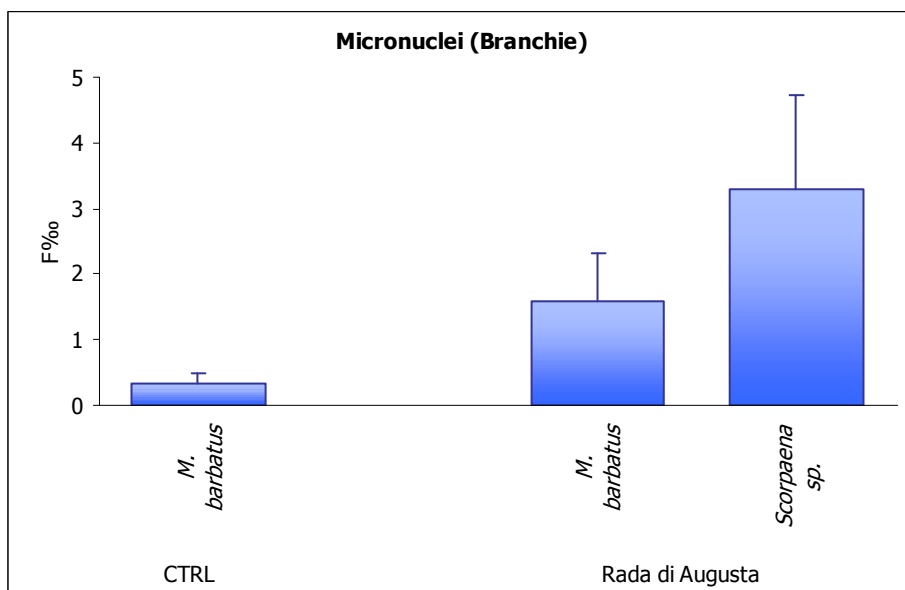


Figura 50: Frequenza di micronuclei nelle branchie di alcune specie ittiche campionate nel sito di riferimento e all'interno della Rada di Augusta

Tabella 14: Concentrazioni di mercurio, PCB, PCB209, OCS, ECS, HCB, attività EROD e livelli di micronuclei nelle diverse specie ittiche campionate nel sito di controllo e all'interno della Rada di Augusta.

		Hg	tPCBs	PCB (209)	OCS	ECS	HCB	EROD	Metaboliti NAF	Metaboliti PIR	Metaboliti B(a)P	MN
		µg/g ps	ng/g ps	ng/g ps	ng/g ps	ng/g ps	ng/g ps	pmol/min/mg prot	µg/mL	ng/mL	ng/mL	frequenza ‰
Cala Rada												
<i>M. barbatus</i>	F	6.70 ± 1.40						119.00 ± 108.00	13346 ± 4852	743 ± 222	1357 ± 404	
	M	2.32 ± 0.22	580	320	56	225	4.20	(33 - 279)				1.60 ± 0.71
<i>S. notata</i>	F	8.85 ± 2.26						3.40 ± 0.96	6706 ± 1630	823 ± 94	937 ± 35	
	M	3.92 ± 0.61	1484	581	405	135	1.80					3.28 ± 1.46
<i>S. hepatus</i>	F	7.25 ± 2.07						7.57 ± 5.63				
	M	4.03 ± 0.29	152	74	21	30	1.00					
<i>S. cabrilla</i>	F	7.75 ± 1.96						2.65 ± 1.86				
	M	5.63 ± 0.73	397	204	61	81	2.20					
<i>P. erythrinus</i>	F	2.53 ± 1.25						49.40 ± 13.12	10570	1276	1955	
	M	1.45 ± 0.39	222	52	54	65	1.20					
<i>M. aquila</i>	F	0.65 ± 0.02	3866	1380	982	1677	40.60	21.00 ± 0.97				
	M	1.03 ± 0.50	38	13	9	12	0.70					
<i>S. vulgaris</i>	F	0.56						72.80	1302	3242	1201	
	M	1.03	172	118	1	15	0.10					
CTRL												
<i>M. barbatus</i>	F	0.54 ± 0.18						3.26 ± 0.27	8218 ± 2534	548 ± 297	621 ± 50	
	M	0.14 ± 0.02	92	29	0	6	0.40					0.33 ± 0.15
<i>M. hispidus</i>	F	0.44 ± 0.10						3.01 ± 2.30	6944 ± 1225	362 ± 292	858 ± 254	
	M	0.27 ± 0.05	5	1	0	0	0.10					

Nel complesso, come già visto per i mitili, anche i risultati ottenuti nelle varie specie ittiche della Rada di Augusta permettono di trarre una serie di conclusioni sulla contaminazione di questa zona:

- I pesci della Rada di Augusta sono esposti ad una elevata biodisponibilità di tutti i contaminanti chimici analizzati, mercurio, PCB, PCB209, OCS, ECS, HCB, con valori molto spesso decine o centinaia di volte superiori a quelli misurati nelle specie di controllo.
- Gli elevati valori di inquinanti misurati nelle specie bentoniche confermano il ruolo fondamentale dei sedimenti come sorgente principale di queste sostanze e dunque una fonte di esposizione e di trasferimento continuo al comparto biotico.
- I dati, disponibili per alcune specie, sulle concentrazioni di inquinanti molto più alte nel fegato rispetto al muscolo, confermano non solo una elevata ed attuale biodisponibilità dai sedimenti, ma anche la rapidità con cui queste sostanze vengono trasferite al comparto biotico.
- Le concentrazioni nelle specie ittiche, molto superiori rispetto a quelle misurate nei mitili, sono il linea con il rischio biomagnificazione di queste sostanze lungo la rete trofica.
- Le conseguenze tossicologicamente rilevanti dell'accumulo epatico degli inquinanti organici sono chiaramente evidenziate dalla significativa induzione del citocromo P450, sistema enzimatico di biotrasformazione la cui attivazione può indurre molti danni biologici.
- La reattività ed il rischio biologico associato al trasferimento di sostanze inquinanti dai sedimenti al biota si riflette nel netto incremento di danni genotossici che dunque, ancora una volta evidenzia non solo una elevata biodisponibilità di inquinanti all'interno della Rada, ma anche l'evidente reattività e pericolosità di queste sostanze a livello biologico.

6 CONCLUSIONI

Quesito: procedano i c.t.u. alla caratterizzazione dei sedimenti della Rada di Augusta al fine di accertare l'eventuale presenza di fenomeni di stratificazione dei sedimenti marini e procedano, altresì alla datazione dei contaminanti organici ed inorganici

I risultati delle analisi chimiche evidenziano in tutte le carote analizzate una contaminazione dei sedimenti dovuta principalmente a Mercurio, e in misura leggermente inferiore, a composti organoclorurati (Esaclorobenzene, Octaclorostirene, PCB, PCB209) ed Idrocarburi C>12.

L'analisi degli andamenti delle concentrazioni di Mercurio in funzione della profondità permette di identificare aree con tenori e stratificazioni diverse, a seconda della loro distanza dall'area più compromessa.

Lo stesso andamento si riscontra anche in altri parametri quali Esaclorobenzene, PCB209, costituente l'80% dei cogeneri dei PCB ricercati, e Octaclorostirene.

In particolare, nelle carote prelevate nel settore più meridionale della Rada (AU10 SW e AU09 SW) sono state registrate le concentrazioni più elevate per tutti i parametri ricercati che interessano l'intero spessore di sedimento indagato; tale andamento tende ad aumentare con la profondità dello spessore della carota.

A partire dall'area identificabile da queste due carote emerge un trasporto della contaminazione verso gli altri settori della rada. In particolare, si evidenzia un gradiente di concentrazione che da quest'area, lungo la fascia batimetrica compresa entro i 20 metri, si sposta verso nord (come registrato nei profili delle carote AU06 SW, AU03 SW e AU02 SW), interessando oltre l'entità della contaminazione anche gli spessori di sedimenti coinvolti. Infatti, la contaminazione si sposta, secondo un meccanismo probabilmente dovuto a trasporto sedimentario e alla risospensione del sedimento stesso nella colonna d'acqua, dalla zona meridionale verso quella settentrionale: è infatti evidente come il picco massimo di concentrazione per Mercurio, HCB e PCB si sposti da livelli più profondi (nella zona meridionale) a livelli via via più superficiali in quella settentrionale. Da un'analisi di dettaglio dei profili di concentrazione di Mercurio (Hg), Esaclorobenzene (HCB) e PCB209, si evidenzia inoltre una perfetta corrispondenza nell'andamento delle concentrazioni dei diversi parametri lungo il tratto di costa che va dalla carota AU10 SW alla carota AU02 SW.

Un secondo gradiente, che parte dalla stessa area, si riscontra nella zona centrale e coinvolge le carote AU08 SW, AU07 SW e AU04 SW. In particolare in quest'area si è osservato un aumento delle concentrazioni dei principali contaminanti ricercati negli strati più superficiali a seguito di trasporto sedimentario a partire dall'area più meridionale (identificata dalle carote AU09 SW e AU10 SW). Anche in questo caso si osserva una perfetta corrispondenza sull'andamento dei profili dei diversi parametri.

Un altro aspetto significativo emerso da questa caratterizzazione è relativo al fatto che in tutte le carote analizzate (ad eccezione della carota AU02 SW), nei primi 20-25 cm di sedimento, dove esso risulta maggiormente idrato e soggetto a potenziale risospensione, le concentrazioni di Mercurio risultano sempre molto elevate.

Un'ultima considerazione va fatta in merito all'elevata presenza di Bario (Ba) registrata nell'area meridionale della Rada (AU09 SW e AU10 SW) e confermata anche dallo studio

sulle datazioni il cui profilo di concentrazione, nella maggior parte delle carote, è risultato identico a quello del Mercurio, del PCB209 e dell'Esaclorobenzene.

Lo studio per la datazione dei sedimenti attraverso la determinazione dei radionuclidi ^{137}Cs e ^{210}Pb nei sedimenti della Rada di Augusta ha evidenziato quanto segue:

- nelle carote analizzate vi sono significative variazioni composizionali e granulometriche che influenzano la distribuzione dei radionuclidi in questione, evidenziando una correlazione positiva con la frazione argillosa. È stato, pertanto, necessario tenere conto di tali variazioni composizionali nell'interpretare i profili dei radionuclidi e non è stato possibile riconoscerne i loro profili tipici;
- l'accumulo di questi radionuclidi nelle carote indagate sembra dovuto a deposizione secondaria, piuttosto che derivare direttamente da fall-out;
- la preservazione delle variazioni composizionali nelle carote indica che il sedimento analizzato è relativamente indisturbato.

Pertanto, in assenza dei profili caratteristici utilizzati comunemente per la datazione:

- nelle carote AU02 SW e AU03 SW è stato possibile identificare il livello di prima comparsa del ^{137}Cs , databile 1954, mentre nella carota AU10 SW lo stesso radionuclide risulta presente fino al *bottom*, ad indicare un'età *post*1954;
- con la cautela dovuta al fatto che il profilo del ^{137}Cs mostra una certa correlazione con la componente argillosa, è stato possibile riconoscere nelle 3 carote il picco dovuto al massimo *fall-out* del 1963.
- La carota AU10 SW, in particolare, mostra l'apporto di contaminati antropogenici (Ba e idrocarburi) per tutta la sua lunghezza, ma soprattutto tra i 60 e i 97 cm di profondità, con un massimo a 94 cm. Anche il ^{137}Cs è presente fino al *bottom* della carota e quindi il tasso di sedimentazione è stato calcolato esclusivamente in base al riconoscimento del picco del massimo fall-out del 1963. Per tale carota quindi, sarebbe opportuno indagare livelli più profondi di quanto indagato (>1 m) per individuare la prima comparsa del ^{137}Cs .

L'applicazione di tali principi ha portato al calcolo dei seguenti tassi di sedimentazione:

- AU02 SW: 6-7 mm/a
- AU03 SW: 10 mm/a
- AU10 SW: 18 mm/a

Quesito: procedano i c.t.u. all'esame della biodisponibilità reale ed attuale dei residui dei contaminanti presenti nei sedimenti della rada di Augusta attraverso il passaggio dei contaminanti dei contaminanti medesimi in rappresentanti stanziali della fauna marina

I pesci e i mitili nativi della Rada di Augusta sono esposti ad una elevata biodisponibilità di tutti i contaminanti chimici analizzati, Mercurio, PCB, PCB209, OCS, ECS, HCB, con valori molto spesso decine o centinaia di volte superiori a quelli misurati nelle specie di controllo.

Gli elevati valori di inquinanti misurati nelle specie bentoniche confermano il ruolo fondamentale dei sedimenti come sorgente principale di queste sostanze e, dunque, una fonte di esposizione e di trasferimento continuo al comparto biotico. I dati, disponibili per alcune specie, sulle concentrazioni di inquinanti molto più alte nel fegato rispetto al muscolo, confermano non solo una elevata ed attuale biodisponibilità dai sedimenti, ma anche la rapidità con cui queste sostanze vengono trasferite al comparto biotico.

Lo studio sui mitili trapiantati ha evidenziato un bioaccumulo relativamente più basso, se confrontato con i risultati ottenuti nel 2003. Questo suggerisce due considerazioni: la prima è che nel 2003 fossero presenti scarichi ancora attivi, o che lo erano stati fino a poco tempo prima; la seconda, che i sedimenti rappresentano la sorgente principale di tutti gli inquinanti esaminati e dunque una fonte di esposizione e trasferimento continuo al comparto biotico. Il significato di questo evidente trasferimento di sostanze tossiche dai sedimenti al comparto biotico aumenta considerando che si tratta di inquinanti soggetti a biomagnificazione di queste sostanze (in particolare da Mercurio), e che i mitili rappresentano un basso livello trofico, associato oltretutto alla colonna d'acqua.

Le concentrazioni nelle specie ittiche, molto superiori rispetto a quelle misurate nei mitili, sono in linea con il rischio biomagnificazione di queste sostanze lungo la rete trofica.

Relativamente alle indagini ecotossicologiche, la reattività ed il rischio biologico associato al trasferimento di sostanze inquinanti dai sedimenti al biota si riflette nel netto incremento di danni genotossici che dunque, ancora una volta evidenzia non solo una elevata biodisponibilità di inquinanti all'interno della Rada, ma anche l'evidente reattività e pericolosità di queste sostanze a livello biologico.

7 INDAGINI ESEGUITE CON VIBROCAROTIERE ROSSFELDER

Come descritto nel par. 4.1, sulle stazioni AU10, AU09 e AU03 sono state eseguite carote anche con il vibrocarotiere ROSSFELDER. Per completezza delle informazioni di seguito si riportano i risultati analitici derivanti da questo campionamento.

7.1 Risultati delle determinazioni analitiche sui sedimenti marini

Di seguito sono riportati i risultati delle analisi eseguite sui campioni di sedimento.

7.1.1 Granulometria

Si riportano per ogni singolo campione i dati granulometrici e la descrizione macroscopica dei sedimenti e la classificazione usando Shepard (1954), basata su un diagramma ternario, i cui vertici corrispondono rispettivamente al 100% di sabbia, limo e argilla.

Nell'Allegato 10 vengono fornite le schede riepilogative dei vari campioni, con la tipologia del sedimento secondo Shepard (1954) e Nota (1958), l'istogramma di frequenza semplice, la curva di distribuzione cumulata ed i principali parametri statistici (secondo Folk e Ward, 1957).

Nell'Allegato 5 in particolare si riportano le tavole fotografiche relative ai diversi livelli di sedimento campionato nelle diverse carote, utili nella lettura dei risultati emersi dalle osservazioni al microscopio e delle particolari caratteristiche dei sedimenti analizzati.

Nell'Allegato 11 si riportano inoltre i risultati granulometrici per ciascun livello analizzato in ogni carota ed i relativi profili verticali.

AU03 VBR

La carota è costituita da Loam alternato a livelli di Limo argilloso fino alla profondità di 66 cm. Successivamente tende a prevalere il Limo argilloso e nei livelli più profondi si ha la presenza di Argilla limosa e Loam (Figura 51).

Il trend delle principali frazioni granulometriche con la profondità presenta un'ampia variabilità. In particolare, la sabbia oscilla tra il 2% e il 44%, raggiungendo i massimi valori nella porzione superficiale e in quella più profonda. Nella porzione centrale prevale la frazione fine, con limo e argilla che raggiungono i massimi valori rispettivamente del 58% e 48%.

L'analisi al microscopio ha evidenziato tra 0 e 93 cm sedimenti di colore grigiastro, a grana finissima, costituiti in prevalenza da bioclasti (gusci e frammenti di bivalvi, gasteropodi, echinidi, briozoi, poriferi, anellidi, foraminiferi) e frustoli vegetali. Tra i terrigeni si rinvenivano granuli di quarzo, calcite, feldspati, sporadiche miche e pirosseni. Si osservano inoltre granuli nerastri informi di probabile natura antropica.

Nell'intervallo compreso tra 99 e 153 cm sono stati osservati anche aggregati terrosi pulverulenti. Nei livelli più profondi (165-195 cm) la frazione bioclastica appare in gran parte rimaneggiata.

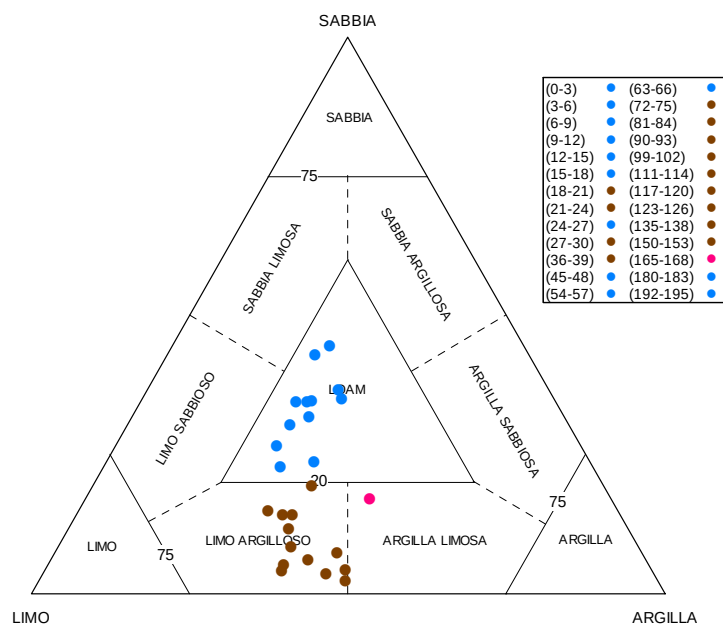


Figura 51: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti.

AU09 VBR

La carota è costituita da Limo argilloso fino alla profondità di 114 cm, ad eccezione dell'intervallo 21-24 cm e 111-114 cm, che risultano costituiti da Loam. Da 123 cm fino al bottom il sedimento è costituito da Sabbia (Figura 52).

L'andamento delle tre frazioni granulometriche con la profondità è scarsamente variabile fino ai 100 cm. In particolare, il limo prevale sempre, mentre la sabbia non supera mai le altre due frazioni, raggiungendo al massimo il 21% e la ghiaia è assente. Al di sotto, fino al bottom, si riscontra un deciso decremento della frazione pelitica a favore della sabbia e, subordinatamente, della ghiaia. Queste due frazioni raggiungono rispettivamente il valore massimo di 83% e 41%.

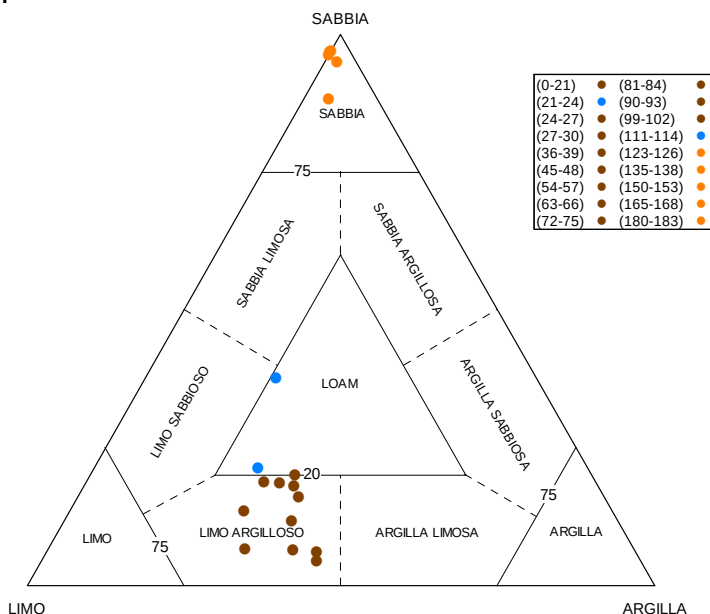


Figura 52: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti (comprensiva della frazione ghiaiosa).

L'analisi al microscopio ha evidenziato nell'intervallo 0-102 cm sedimenti di colore marrone scuro, a grana finissima, costituiti in modo predominante da tritume bioclastico (frammenti di bivalvi, gasteropodi, echinidi, briozoi, poriferi, anellidi, ostracodi, foraminiferi), frustoli vegetali, aggregati terrosi e granuli di probabile natura antropica (frammenti nerastri informi, scoriacei; sferule spugnose di colore arancione). Tra i terrigeni si rinvenivano granuli di quarzo, calcite e feldspati.

Tra 111 e 183 cm si rinvenivano sedimenti di colore marrone, a grana grossolana e a predominante composizione bioclastica (frammenti di bivalvi, gasteropodi, echinidi, briozoi, poriferi, anellidi, ostracodi, foraminiferi). I bioclasti appaiono in gran parte rimaneggiati. Si osservano inoltre frustoli vegetali e, tra i terrigeni, granuli di quarzo, calcite, feldspati, sporadiche miche, pirosseni e frammenti vulcanoclastici.

AU10 VBR

La carota, che risulta piuttosto eterogenea, è costituita da una alternanza di Limo argilloso, Limo sabbioso, e Loam, con la presenza di Sabbia e Sabbia argillosa nei due livelli più profondi (Figura 53).

L'andamento delle frazioni con la profondità mostra una evidente suddivisione della carota in due parti. Nella porzione fino alla profondità di 126 cm il limo risulta sempre predominante, con un massimo del 59% nel livello 45-48 cm. Per quanto riguarda la frazione argillosa, questa raggiunge la massima percentuale del 37% nel livello 15-18 cm. Al di sotto dei 177 cm di profondità si osserva un brusco incremento delle frazioni grossolane. In particolare, la sabbia raggiunge il 55% (livello 177-180 cm), mentre la ghiaia arriva al 78% al bottom.

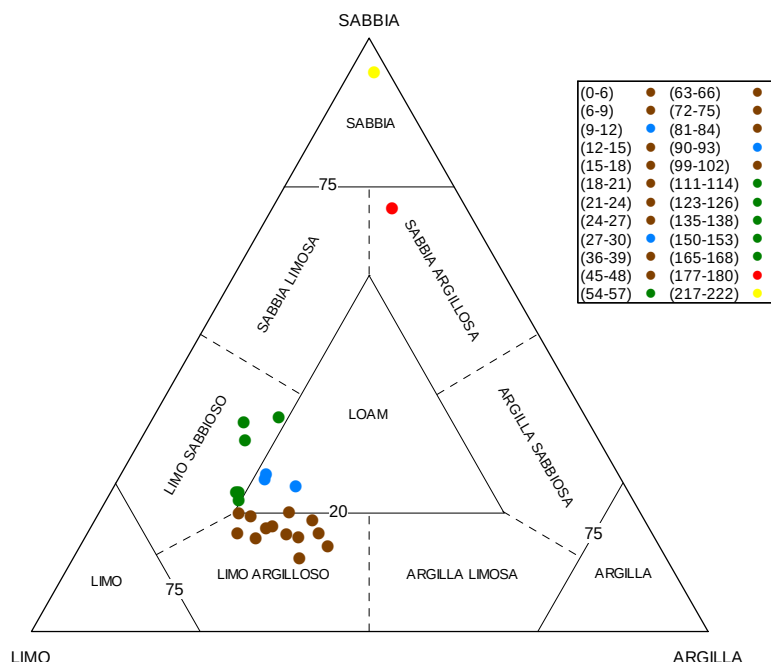


Figura 53: Diagramma di Shepard e distribuzione dei sedimenti (comprensiva della frazione ghiaiosa).

Dall'analisi al microscopio è stato riconosciuto, tra 0 e 6 cm di profondità, un sedimento di colore marrone scuro, a grana finissima, costituito in modo predominante da tritume bioclastico (gusci e frammenti di bivalvi, gasteropodi, echinidi, briozoi, poriferi, anellidi,

ostracodi, foraminiferi), frustoli vegetali e granuli di probabile natura antropica (frammenti nerastri informi, sferule varicolori, da compatte a spugnose). Tra i terrigeni si osservano sporadici granuli di quarzo, feldspato e calcite.

Tra 9 e 114 cm di profondità i sedimenti sono di colore marrone scuro, a grana finissima, costituiti in modo predominante da aggregati terrosi pulverulenti, fragili, che inglobano o ricoprono di patine frustoli vegetali, bioclasti, sferule di natura antropica e qualche terrigeno (quarzo, feldspato, calcite).

Nell'intervallo compreso tra 123 e 168 cm agli aggregati si aggiungono abbondanti bioclasti, che appaiono in gran parte rimaneggiati. I bioclasti diventano quasi esclusivi nell'intervallo 177-222 cm. Da rilevare la presenza di ghiaia costituita da litici calcarei nel livello 217-222 cm.

7.1.2 Parametri chimici

I risultati analitici con i relativi profili di concentrazione per i diversi parametri analizzati sono riportati in Allegato 11.

Il confronto dei risultati analitici eseguiti su queste carote con quelli derivanti dalle carote eseguite con carotiere a gravità, evidenzia un profilo delle concentrazioni effettivamente disturbato nei livelli più superficiali di queste carote, limitatamente ai primi 20 cm. Tale disturbo si normalizza subito dopo mantenendo gli stessi tenori di concentrazione alle medesime profondità (con l'aumentare delle concentrazioni si può osservare uno scostamento solo apparentemente significativo tra i valori registrati con i due sistemi di campionamento).

Il disturbo riscontrabile nei primi centimetri di sedimento è, in parte, legato alla strumentazione utilizzata ma, soprattutto, è determinato dalla diversa tipologia di sedimento campionato come risulta dalle analisi granulometriche eseguite sulle carote prelevate con entrambi gli strumenti e dall'osservazione dei campioni al microscopio (Allegato 5). Questo risulta particolarmente evidente nelle carote provenienti dalla stazione AU03, dove le caratteristiche tessiturali dei sedimenti sono estremamente diverse nonostante la distanza di prelievo tra loro di soli 10 m.

Le analisi eseguite su queste carote hanno consentito di valutare, nelle sole stazioni dove il campionamento è stato effettuato con entrambi gli strumenti, la contaminazione chimica anche a profondità superiori agli spessori di recupero del carotiere SW104. In particolare, nella carota AU03 VBR è stato possibile individuare un ulteriore strato di contaminazione con elevati tenori di concentrazione per tutti i contaminanti ricercati intorno ai 120 cm di profondità, che non è emerso dal campionamento con l'SW104 limitato ai soli 84 cm di recupero. Tale contaminazione non può essere ascritta al "trascinamento" invocato dai CT delle aziende in numerose occasioni, in quanto da un confronto tra i profili di entrambe le carote è ben evidente come lo strato sovrastante sia assolutamente "pulito" per entrambe le carote. Tale evidenza è confermata anche dall'osservazione diretta durante le fasi di apertura della carota (Figura 54).



Figura 54: Particolare del livello contaminato a 100-120 cm nella carota AU03 VBR.

8 RISPOSTE ALLE OSSERVAZIONI SULLE ATTIVITÀ DI CAMPIONAMENTO PRESENTATE DAI CTP

I CT della controparte hanno fatto diverse osservazioni sulla metodologia di campionamento proposta dai CTU, sia in sede di organizzazione della campagna d'indagine, a cura del Dr. L.G. Bellucci e Dr. M. Frignani, CT Syndial, sia in fase operativa, a cura del Dr. L.G. Bellucci e Dr. M. Frignani, CTP Syndial, e del Dr. F. Lirer, CT Erg, prima del termine delle attività di campionamento e riportate in apposite note (Allegato 14).

In merito a specifiche affermazioni presentate dai CT Syndial nella nota "Raccomandazioni per il campionamento dei sedimenti nella rada di Augusta" presentato a seguito della riunione del 18 giugno 2008 si fa presente quanto segue:

"ICRAM vorrebbe effettuare dei carotaggi con lunghezza superiore ad un metro. Secondo i consulenti di Syndial S.p.A. non è necessario prelevare carote più lunghe di un metro in quanto la massima velocità di sedimentazione si aggira su 1-2 cm all'anno ... quindi un metro di sedimento rappresenterebbe la contaminazione apportata almeno 50-100 fa e comprenderebbe le contaminazioni di interesse per il procedimento penale sopra specificato"

Questa indagine ha dimostrato come, nel caso della Rada di Augusta, l'utilizzo del carotiere a gravità SW104 non assicuri innanzitutto il recupero citato (1 m) e come comunque lo spessore recuperato non sia sufficiente ad individuare lo strato realmente contaminato. Questo è particolarmente evidente nella carota AU08 SW dove il recupero è stato di soli 39 cm, a fronte di quanto invece recuperato (da 2,14 a 2,9 m di recupero) nella stessa area nelle altre campagne di caratterizzazione (cfr. par. 3.2), non consentendo di individuare un livello di "non contaminazione" e lasciando un profilo di concentrazione tronco e tendente all'aumento.

Inoltre, la forte compromissione ambientale dei fondali della Rada di Augusta non ha consentito di individuare, con il sistema richiesto dai CT delle aziende, la reale estensione della contaminazione e di conseguenza il livello pre-industriale per l'intera area. I CT della Syndial, basandosi unicamente sul loro studio "Origine storica della contaminazione dei sedimenti della Rada di Augusta – ottobre 2005" ed applicandolo erroneamente a tutta la rada sono giunti a conclusioni inesatte circa la reale estensione verticale della contaminazione. Infatti, dai dati registrati già con quello a gravità, ma soprattutto con quello a vibrazione (in quanto ha consentito recuperi maggiori) si è visto che l'estensione verticale della contaminazione non può decisamente considerarsi contenuta entro il metro di profondità da loro sostenuto.

"ICRAM ritiene necessario ai fini del campionamento l'utilizzo del carotiere a vibrazione... Bisogna tuttavia affermare che le vibrazioni generate da tale strumento determinano il mescolamento dei livelli superficiali più fluidi, il danneggiamento irreparabile delle sequenze sedimentarie ed il trascinamento del materiale (smearing) che viene a contatto con la superficie esterna del liner falsando in maniera irreparabile il risultato delle analisi (concentrazioni significative di inquinanti a profondità in cui non dovrebbero essere presenti)."

Dai risultati di tale indagine è emerso come il profilo delle concentrazioni dei contaminanti non varia tra i due sistemi di campionamento e non esiste nessuna evidenza di trascinamento della contaminazione negli strati più profondi.

In merito alle osservazioni presentate, posteriormente alle attività di campionamento, dai CT Syndial nella nota "Osservazioni dei CTP Dr. L.G. Bellucci e Dr. M. Frignani sulle attività di carotaggio di sedimenti nella rada di Augusta e relativi subcampionamenti" e dal CT Erg nella nota "Osservazioni sulle attività di carotaggio e subcampionamento nella Rada di Augusta effettuate in data 14-18 luglio 2008" si fa presente quanto segue:

"Il diametro dei tubi utilizzati per il carotaggio a vibrazione non è stato di 10 cm, come invece era stato dichiarato"

"Le prestazioni del carotiere a vibrazione sono state ulteriormente limitate dal fatto che il tubo utilizzato aveva un diametro di 9 cm invece dei 10 cm previsti"

Al riguardo si fa presente che tale requisito tecnico, citato nel "Protocollo di campionamento per l'esecuzione delle attività di caratterizzazione dei sedimenti e degli organismi marini nella Rada di Augusta" (Allegato 1), generalmente adottato nel caso di caratterizzazioni ambientali all'interno dei Siti di Interesse Nazionale, è da considerarsi vincolante per garantire i quantitativi necessari per l'esecuzione di tutte le determinazioni analitiche da eseguire. In questo caso tale problema non sussiste.

"Il sistema di vibrazione orizzontale del vibrocarotiere potrebbe essere la causa dello scarso recupero di alcune carote di sedimento. Inoltre si ritiene che la tipologia di vibrazione possa essere stata causa di grave disturbo del sedimento recuperato"

"Ancor più grave il fatto che lo strumento vibrasse in senso orizzontale invece che verticale"

In relazione al sistema di "vibrazione orizzontale" si fa presente che tale affermazione da parte dei CT delle aziende fa riferimento ad uno specifico evento verificatosi nel corso delle attività di campionamento per la necessità di estrarre un *liner* rimasto incastrato all'interno del campionatore, causa la probabile presenza di sabbia grossolana tra il *liner* e il tubo del carotiere. Infatti, per poterlo estrarre il carotiere è stato posizionato in verticale a mezz'aria e fatto vibrare per facilitare l'estrusione del *liner*. Ovviamente, la vibrazione in aria ed in assenza di un mezzo laterale di contenimento, non può risultare solo verticale, ma si dovrà immaginare anche una componente di vibrazione orizzontale. Questo, chiaramente, non può essere neanche minimamente confrontato con la modalità di funzionamento del vibrocarotiere nel caso del campionamento di sedimento sul fondale della Rada; pertanto tale affermazione è da ritenersi completamente inesatta se riferita all'attività di campionamento vero e proprio.

In merito al citato scarso recupero di sedimento a causa del sistema di carotaggio usato si ricorda la differenza di recupero tra i due carotieri usati in diverse situazioni di campionamento: 222 cm contro i 127 cm recuperati con il carotiere SW104 nella stazione AU10; 183 cm contro i 115 cm recuperati con il carotiere SW104 nella stazione AU09; 200 cm contro gli 84 cm recuperati con il carotiere SW104 nella stazione AU 09.

"Nella fase di apertura delle carote prelevate con il sistema a vibrazione è risultato evidente che la parte sommitale del sedimento non era ben conservata. In particolare, i primi 20-30 cm delle carote risultano molto ricchi di acqua e il sedimento appariva fortemente rimescolato"

“Specialmente i primi 20-30 cm (dove il sedimento presenta un maggiore quantitativo di acqua) sono stati ampiamente mescolati”

In effetti, i primi centimetri campionati con il carotiere ROSSFELDER, molto idrati e a granulometria fine, sono risultati più disturbati degli stessi prelevati con SW104. Dall'andamento dei profili comunque si registra al di sotto dei 20 cm una perfetta concordanza nell'andamento delle concentrazioni nei campioni di sedimento prelevati con i due sistemi. Si ricorda comunque la finalità dell'indagine, legata alla ricostruzione della stratigrafia della contaminazione che è innegabilmente ben oltre i primi 20-30 cm, che doveva garantire il raggiungimento del sedimento non contaminato, obiettivo che con il campionamento tramite SW104 non è mai stato raggiunto.

Il sistema di perforazione SW104 si è dimostrato il più adeguato per il prelievo indisturbato di carote di sedimento fino a circa 120 cm di lunghezza.

In relazione al recupero delle carote si è già ampiamente risposto nel punto precedente. In particolare, si ricorda, lo scarso recupero ottenuto anche nelle stazioni di prelievo in cui è stato usato “solo” l'SW104: 117 cm nella stazione AU01, 98 cm nella stazione AU04, 66 cm nella stazione AU05, 115 cm nella stazione AU06, 105 cm nella stazione AU07, 39 cm nella stazione AU08.

Un'ultima considerazione in merito al prediligere un sistema di campionamento all'altro riguarda la “finalità” dell'indagine e gli obiettivi che si intendono raggiungere. Se, infatti, lo scopo è valutare la contaminazione al di sotto del livello “certo” di inquinamento si può prediligere il vibrocarotiere rispetto all'SW104 in quanto il margine d'incertezza nella concentrazione dei contaminanti nel caso della Rada di Augusta è limitato solo agli spessori più superficiali.

“Al di sotto di una certa profondità (variabile da carota a carota) sono stati prelevati un numero di campioni inferiori rispetto a quelli previsti dal verbale redatto presso la Procura della Repubblica di Siracusa in data 2 luglio 2008”

“ICRAM ha adottato uno schema di sub-campionamento, sia delle carote SW104 che di quelle ottenute con il carotiere a vibrazione, che ha trascurato un gran numero di livelli, specialmente in profondità”

Si ricorda che lo schema di subcampionamento è stato inviato dai CTU via fax a tutti i CT delle aziende in data 9 luglio 2008, quindi precedentemente all'inizio delle operazioni di campionamento, non ricevendo alcuna richiesta di modifica in merito allo schema adottato.

9 BIBLIOGRAFIA CITATA

- Aas, E., Beyer, J., Goksøyr, A. 1998. PAH in fish bile detected by fixed wavelength fluorescence. *Marine Environmental Research* 46: 225-228.
- Andral, B., Stanisiere, J.Y., Sauzade, D., Damier, E., Thebault, H., Galgani, F., Boissery, P. 2004. Monitoring chemical contamination levels in the Mediterranean based on the use of mussel caging. *Marine Pollution Bulletin* 49: 704-712.
- Barber, J.L., Sweetman, A.J., van Wijk, D., Jones, K.C. 2005. Hexachlorobenzene in the global environment: emissions, levels, distribution, trends and processes. *Science of The Total Environment* 349: 1-44.
- Bauer, I., Weber, K., Ernst, W. 1989 Metabolism of octachlorostyrene in the blue mussel (*Mytilus edulis*). *Chemosphere* 18: 1573-1579.
- Bloom, N.S. 1992. On the Chemical Form of Mercury in Edible Fish and Marine Invertebrate Tissue. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 49: 1010-1017.
- Bocchetti, R., Fattorini, D., Pisanelli, B., Macchia, S., Oliviero, L., Pilato, F., Pellegrini, D., Regoli, F. 2008. Contaminant accumulation and biomarker responses in caged mussels, *Mytilus galloprovincialis*, to evaluate bioavailability and toxicological effects of remobilized chemicals during dredging and disposal operations in harbour areas. *Aquatic Toxicology* 89: 257-266.
- Bolognesi, C., Frenzilli, G., Lasagna, C., Perrone, E., Roggieri, P. 2004. Genotoxicity biomarkers in *Mytilus galloprovincialis*: wild versus caged mussels. *Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 552: 153-162.
- Bouthir, F.Z., Benbrahim, S., Chafik, A., Souabi, S., Sifeddine, M. 2006. Mercury accumulation in the mussel *Mytilus galloprovincialis*, and the flat head grey mullet *Mugil cephalus*, the white seabream *Diplodus sargus* fish, in the coast of the Wilaya of Big Casablanca at the Atlantic site of Morocco. *Journal of Marine Environmental Engineering* 8: 215-224.
- Carvalho, F.P., Civili, F.S. 2001. Monitoring of the Mediterranean sea pollution (Med Pol) and data quality assurance. *International Journal of Environmental Studies* 58: 139-158
- Cardellicchio, N., Buccolieri, A., Di Leo, A., Giandomenico, S., Spada, L. 2008. Levels of metals in reared mussels from Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Food Chemistry* 107: 890-896.
- Casas, S., Bacher, C. 2006. Modelling trace metal (Hg and Pb) bioaccumulation in the Mediterranean mussel, *Mytilus galloprovincialis*, applied to environmental monitoring. *Journal of Sea Research* 56: 168-181.
- Casas, S., Gonzalez, J.-L., Andral, B., Cossa, D. 2008. Relation between metal concentration in water and metal content of marine mussels (*Mytilus galloprovincialis*): impact of physiology. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27: 1543-1552.
- Chu, S., Covaci, A., Voorspoels, S., Schepens, P. 2003. The distribution of octachlorostyrene (OCS) in environmental samples from Europe. *Journal of Environmental Monitoring* 5: 619-625.
- Cundy, A.B., Croudace, I.W., Cearreta, A., Irabien, M.J. 2003. Reconstructing historical trends in metal input in heavily-disturbed, contaminates estuaries: studies from Bilbao, Southampton water and Sicily. *Applied Geochemistry*, 18, 311-325.
- Damiens, G., Gnassia-Barelli, M., Loquès, F., Roméo, M., Salbert, V. 2007. Integrated biomarker response index as a useful tool for environmental assessment evaluated using transplanted mussels. *Chemosphere* 66: 574-583.
- Deudero, S., Box, A., March, D., Valencia, J.M., Grau, A.M., Tintore, J., Calvo, M., Caixach, J. 2007. Organic compounds temporal trends at some invertebrate species from the Balearics, Western Mediterranean. *Chemosphere* 68: 1650-1659.
- Domingo, J.L., Bocio, A. 2007. Levels of PCDD/PCDFs and PCBs in edible marine species and human intake: A literature review. *Environment International* 33: 397-405.
- Ferrante, M.C., Cirillo, T., Naso, B., Clausi, M.T., Lucisano, A., Cocchieri, R.A. 2007. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in seafood from the gulf of Naples (Italy). *Journal of Food Protection* 70: 706-715.

- Francesconi, K.A., Lenanton, R.C. 1992. Mercury contamination in a semi-enclosed marine embayment: organic and inorganic mercury content of biota and factors influencing mercury levels in fish. *Marine Environmental Research* 33: 189-212.
- Gagnon, C., Fisher, N.S. 1997. Bioavailability of sediment-bound methyl and inorganic mercury to a marine bivalve. *Environmental Science and Technology* 31: 993-998.
- ICES, International Council for the Exploration of the Sea 1998. Biological effects of contaminants: determination of CYP1A-dependent mono-oxygenase activity in dab by fluorimetric measurement of EROD activity. ICES Techniques in Marine Environmental Sciences, No. 23.
- Kirsch-Volders, T. Sofuni, M. Aaderma, S. Albertini, D. Eastmond and M. Fenech, 2000. Report from the in vitro micronucleus assay working group, *Environmental Molecular Mutagenesis* 35: 167-172.
- Kljaković-Gaspić Z., Odzak, N., Ujević, I., Zvonarić, T., Horvat, M., Barić, A. 2006. Biomonitoring of mercury in polluted coastal area using transplanted mussels. *Science of the Total Environment* 368: 199-209.
- Köhler, A., Ellesat, K. 2008. Nuclear changes in blood, early liver anomalies and hepatocellular cancers in flounder (*Platichthys flesus* L.) as prognostic indicator for a higher cancer risk? *Marine Environmental Research* 66: 149-150.
- Latouche, Y.D., Mix, M.C. 1981. Seasonal variation in soft tissue weights and trace metal burdens in the bay mussel, *Mytilus edulis*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 27: 21-828.
- Leonzio, C., Bacci, E., Focardi, S., Renzoni, A. 1981. Heavy metals in organisms from the northern Tyrrhenian Sea. *Science of the Total Environment* 20: 131-146.
- Lewis, M., Chancy, C. 2008. A summary of total mercury concentrations in flora and fauna near common contaminant sources in the Gulf of Mexico. *Chemosphere* 70: 2016-2024.
- Metcalf, J.L., Charlton, M.N. 1990. Freshwater mussels as biomonitors for organic industrial contaminants and pesticides in the St. Lawrence River. *Science of the Total Environment* 97-98: 595-615.
- Monteduro, R.A., Pellizzato, F., Sporni, L., Pavoni, B. 2007. Contamination in *Mytilus galloprovincialis* by chlorinated hydrocarbons (PCBs and pesticides), PAHs and heavy metals in the Lagoon of Venice. *Polycyclic Aromatic Compounds* 27: 437-459.
- Monteiro, L. R., Costa, V., Furness, R. W., Santos R. S. 1996. Mercury concentrations in prey fish indicate enhanced bioaccumulation in mesopelagic environments. *Marine Ecology Progress Series* 141: 21-25.
- Mzoughi, N., Stoichev, T., Dachraoui, M., El Abed, A., Amouroux, D., Donard, O.F.X. 2002. Inorganic mercury and methylmercury in surface sediments and mussel tissues from a microtidal lagoon (Bizerte, Tunisia). *Journal of Coastal Conservation* 8: 141-145.
- Nadal, M., Ferré-Huguet, N., Martí-Cid, R., Schuhmacher, M., Domingo, J.L. 2008. Exposure to metals through the consumption of fish and seafood by the population living near the Ebro river in Catalonia, Spain: Health risks. *Human and Ecological Risk Assessment* 14: 780-795.
- Namiesnik, J., Moncheva, S., Park, Y.-S., Ham, K.-S., Heo, B.-G., Tashma, Z., Katrich, E., Gorinstein, S. 2008. Concentration of bioactive compounds in mussels *Mytilus galloprovincialis* as an indicator of pollution. *Chemosphere* 73: 938-944.
- Neff J.M. 1997. Metals and organic chemicals associated with Oil and Gas Well Produced Water: bioaccumulation, fates and effects in the marine environment. Report for the Offshore Operators Committee, New Orleans, LA. Continental Shelf Associates, Inc., Jupiter, FL 357 pp and Appendices.
- Neff J.M. 2002. Bioaccumulation in marine organisms. Elsevier, Amsterdam.
- Nigro, M., Falleni, A., Barga, I.D., Scarcelli, V., Lucchesi, P., Regoli, F., Frenzilli, G. 2006. Cellular biomarkers for monitoring estuarine environments: transplanted versus native mussels. *Aquatic Toxicology* 77 (4), pp. 339-347.
- Nota, D.J.G. 1958. Sediments of the western Guyana shelf. Report of Orinoco shelf expedition, 2. Mendedel, Landbomvhogedrool, Wegeningen, 58, 98 p.

- O'Connor, T.P., Lauenstein, G.G. 2006. Trends in chemical concentrations in mussels and oysters collected along the US coast: update to 2003. *Marine Environmental Research* 62: 261-285.
- Odzak, N., Zvonarić, T., Kljaković Gaspić, Z., Horvat, M., Barić, A. 2000. Biomonitoring of mercury in the Kastela Bay using transplanted mussels. *Science of the Total Environment* 261: 61-68.
- Costa, P.M., Lobo, J., Caeiro, S., Martins, M., Ferreira, A.M., Caetano, M., Vale, C., Del Valz, T.A., Costa, M.H. 2008. Genotoxic damage in *Solea senegalensis* exposed to sediments from the Sado Estuary (Portugal): effects of metallic and organic contaminants. *Mutation Research*, 654: 29-37.
- Porto, Jorge, I.R., Cleusa, S.O. Araujo, Feldberg, E. 2005. Mutagenic effects of mercury pollution as revealed by micronucleus test on three Amazonian fish species. *Environmental Research* 97: 287-292.
- Pytharopoulou, S., Kouvela, E.C., Sazakli, E., Leotsinidis, M., Kalpaxis, D.L. 2006. Evaluation of the global protein synthesis in *Mytilus galloprovincialis* in marine pollution monitoring: Seasonal variability and correlations with other biomarkers. *Aquatic Toxicology* 80: 33-41.
- Regoli, F., Orlando, E. 1994. Seasonal variation of trace metal concentrations in the digestive gland of the Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis*. Comparison between a polluted and a non-polluted site. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 27: 36-43.
- Regoli, F., Winston, G.W., Gorbi, S., Frenzilli, G., Nigro, M., Corsi, I., Focardi, S. 2003. Integrating enzymatic responses to organic chemical exposure with total oxyradical absorbing capacity and DNA damage in the European eel *Anguilla Anguilla*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22: 2120-2129.
- Richman, L., Somers, K. 2005. Can we use zebra and quagga mussels for biomonitoring contaminants in the Niagara River? *Water, Air, and Soil Pollution* 167: 155-178.
- Shepard, F.P. 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal Sedimentary Petrology*, 24, 151-158.
- Solé, M., Porte, C., Barcelo, D., Albaiges, J. 2000. Bivalves residue analysis for the assessment of coastal pollution in the Ebro Delta (NW Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin* 40: 746-753.
- Stegeman, J.J., Lech, J.J. 1991. Cytochrome P-450 monooxygenase systems in aquatic species: Carcinogen metabolism and biomarkers for carcinogen and pollutant exposure. *Environmental Health Perspectives* 90: 101-109.
- Sweet, L., Zelikoff, J. 2001. Toxicology and immunotoxicology of mercury: a comparative review in fish and humans. *Journal of Toxicology and Environmental Health* 4B: 161-205.

