

*Università degli Studi di Palermo
Facoltà di Scienze MM.FF.NN.*

Corso di Laurea Specialistica di Ecologia e Biogeografia

*“Studio preliminare sulla deposizione atmosferica
nella piana di Gela”*

Tesista:
Fulvio Boatta

Relatore:
prof. Francesco Parello

Co-Relatori:
dott. Sergio Calabrese
dott. Walter D'Alessandro

Anno Accademico 2008-2009

Università degli Studi di Palermo
Facoltà di Scienze MM.FF.NN.

Corso di Laurea Specialistica di Ecologia e Biogeografia

*“Studio preliminare sulla deposizione atmosferica
nella piana di Gela”*

Tesista:
Fulvio Boatta

Relatore:
prof. Francesco Parello

Co-Relatori:
dott. Sergio Calabrese
dott. Walter D'Alessandro

Anno Accademico **2008-2009**

“Davanti all’immensità dell’universo si capisce quanto poco peso abbia la nostra specie nella sua storia. Sembriamo dei piccoli naufraghi alla deriva su un granello di polvere (...). Dovremmo essere consapevoli che lo sviluppo che stiamo seguendo rischia di distruggerlo (...). Dobbiamo soprattutto avere ben chiaro che se, per la nostra stupidità, dovessimo scomparire, nulla cambierebbe nella storia dell’universo (...).”

Paolo Saraceno (2007)

(foto in copertina di Sergio Calabrese)

Indice

Introduzione. pag.5

- Parte I -

Capitolo I – Inquadramento dell’area.

- I.1 – La piana di Gela: inquadramento ecologico.* pag. 8
- I.2 – La piana di Gela: inquadramento climatologico.* pag.18
- I.3 – La piana di Gela: inquadramento geografico.* pag.21
- I.4 – La città di Gela: inquadramento storico e antropico.* pag.24
- I.5 – Aspetti antropici: i rischi legati alle attività industriali.* pag.28
- I.6 – Precedenti studi sulla piana di Gela.* pag.39

Capitolo II – Il monitoraggio ambientale ed il quadro normativo.

- II.1 – Valutazione Impatto Ambientale: il quadro normativo.* pag.60
- II.2 – Il monitoraggio ambientale.* pag.67
- II.3 – Il biomonitoraggio.* pag.71

- Parte II -

Capitolo III – Tecniche e strumenti di campionamento e analisi.

- III.1 – Area di studio.* pag.78
- III.2 – Tecniche, strumenti e siti di campionamento.* pag.80
- III.3 – Tecniche e strumenti di analisi.* pag.84

Capitolo IV – Risultati e discussione.

- IV.1 – Piovosità nella piana di Gela.* pag.86
- IV.2 – Chimica delle piogge nella piana di Gela.* pag.88
- IV.3 – Il pH.* pag. 95
- IV.4 – I costituenti maggiori.* pag.104
- IV.5 – I costituenti minori e in tracce.* pag.110
- IV.6 – La deposizione atmosferica.* pag.115
- IV.7 – I fattori di arricchimento.* pag.119
- IV.8 – Considerazioni sulle emissioni atmosferiche a Gela.* pag.121
- IV.9 – Considerazioni sulle deposizioni atmosferiche a Gela.* pag.124

Capitolo V – Conclusioni.

- V.1 – Conclusioni.* pag.129
- V.2 – Considerazioni: proposta alternativa di gestione.* pag.133

Riferimenti bibliografici. pag.140

Introduzione.

La presente tesi si articola in due parti, la prima parte analizza l'area oggetto di studio e raccoglie una serie di dati bibliografici inerenti la piana di Gela. La seconda parte invece espone i dati sperimentali, raccolti nel periodo di campionamento compreso tra Febbraio '08 e Luglio '09.

L'area oggetto di studio della presente tesi, è fortemente antropizzata e soggetta a impatto ambientale che deriva principalmente da due input; il polo industriale petrolchimico e l'attività di serricoltura intensiva, nonostante questo, presenta tuttora svariati indicatori di naturalità, sia dal punto di vista della flora che da quello della fauna. Nella piana di Gela sono, inoltre, presenti diverse aree protette dalla Comunità Europea e dalla Regione Sicilia.

Sfortunatamente però, la tipologia di sviluppo del territorio che si è attuata negli anni passati e che si vuole continuare ad attuare negli anni futuri, lascia presagire un futuro tutt'altro che roseo, sia per ciò che concerne la naturalità dell'area, che per quello che concerne lo stato di salute dell'uomo che dipende in primo luogo dalla qualità ambientale. Allo stato attuale si evidenzia, infatti, la presenza di inquinanti di chiara origine antropogenica come ad esempio i metalli in tracce, presenti in tutti i comparti geochimici della piana.

Dallo studio geochimico delle piogge di Gela, risulta che queste sono influenzate dall'aerosol marino e dal contributo geogenico sia a scala locale che regionale, come, testimoniato dal contributo di cationi di origine marina come il sodio che è presente in concentrazione media di 6.7 mg/l, e geogenica come il Ca^{2+} che è presente in concentrazione di 5.2 mg/l. Il K^+ (0.6 mg/l) e l' NH_4^+ (1.3 mg/l) evidenziano anche il contributo antropico (l'uso dei fertilizzanti). L'anione di origine marina più rappresentato è il Cl^- (11.4 mg/l), quello antropogenico è il SO_4^{2-} (7.5 mg/l) come testimonia il calcolo del non sea-salt sulphate (nss SO_4^{2-}), che dimostra come l'intervallo che va dal 50% al 90%, del totale dei solfati presenti in atmosfera, deriva dal contributo antropico.

Le piogge campionate a Gela hanno un pH che varia fra 4.2 e 10.2. Il 65% dei campioni ha un pH compreso tra 6.5 e 7.5. Quindi si può affermare che esso è tendente al basico, grazie alla presenza di specie in grado di tamponare l'acidità che sono in parte di origine antropogenica in parte geogenica. Nonostante questo, eventi di acidificazione delle piogge non sono mancati.

Per quanto concerne gli elementi minori ed in tracce, presenti nelle piogge di Gela, dalle analisi svolte risulta che esse contengono i seguenti elementi nelle relative concentrazioni medie: Sr (49.6 $\mu\text{g/l}$), Al (15.9 $\mu\text{g/l}$), B (6.1 $\mu\text{g/l}$), Ba (5.3 $\mu\text{g/l}$), Fe (5.4 $\mu\text{g/l}$), Mn (3.6 $\mu\text{g/l}$), V (1.2 $\mu\text{g/l}$), Cu (1.3 $\mu\text{g/l}$), Ni (0.73 $\mu\text{g/l}$), Li (0.37 $\mu\text{g/l}$), Se (0.33 $\mu\text{g/l}$), Rb (0.32 $\mu\text{g/l}$), Cr (0.24 $\mu\text{g/l}$), As (0.40 $\mu\text{g/l}$), Mo (0.11 $\mu\text{g/l}$), Sb (0.11 $\mu\text{g/l}$), Pb (0.09 $\mu\text{g/l}$), Co (0.05 $\mu\text{g/l}$), Cd (0.02 $\mu\text{g/l}$) e Tl (0.04 $\mu\text{g/l}$). Dalle evidenti correlazioni tra gli elementi in tracce e l' SO_4^{2-} è possibile affermare che i metalli in tracce sono emessi dalle attività industriali.

Dallo studio delle deposizioni, è emerso che esiste una correlazione tra la deposizione degli elementi maggiori e la distanza dalla fonte di emissione degli stessi. Infatti, tale relazione negativa (nel senso che diminuisce la deposizione all'aumentare della distanza dalla fonte di emissione) è evidente nel caso di elementi di chiara origine antropogenica come i solfati. Mentre risulta poco chiara per gli elementi maggiori di chiara origine geogenica che ovviamente si distribuiscono in modo omogeneo in tutta la piana.

Essendo le dinamiche di dispersione dei metalli in tracce poco conosciute, serve approfondire l'argomento, per determinare come queste si manifestino nella piana di Gela.

Dalla valutazione delle deposizioni è emerso che a causa della metodologia adottata in questo studio, per alcuni elementi, la deposizione sembra sottostimata. Questa sottostima potrebbe dipendere dal fatto che del totale della deposizione, soltanto la frazione solubile (quella effettivamente misurata in questo studio) dell'elemento viene di volta in volta misurata; mentre un'altra frazione, quella insolubile, non viene misurata. Inoltre, tenendo conto dell'orografia della piana, della direzione dei venti dominanti e della posizione del polo petrolchimico

rispetto i venti che sono a regime di brezza, è probabile che la sottostima sia incrementata dal fatto che buona parte di quello viene emesso si riversa in mare.

Per confermare quanto detto sarebbe necessario un successivo approfondimento, che tenga conto delle dinamiche di dispersione degli elementi in esame, con particolare attenzione ai metalli in tracce.

Se a questo quadro si aggiungono poi l'allarme per la salute umana lanciato da numerosi studi sanitari e dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (O.M.S.), diventa chiaro come è estremamente importante in un'area come la piana di Gela, operare un esaustivo monitoraggio ambientale al fine di identificare le fonti degli inquinanti ed intervenire di conseguenza, per ripristinare la qualità ambientale e migliorare così lo stato di salute degli abitanti di Gela.

Per tutte queste ragioni, ho scelto come argomento della tesi, lo studio sulle deposizioni atmosferiche nella piana di Gela, inquanto, dall'atmosfera gli inquinanti emessi si riversano in tutte le altre sfere geochimiche.

L'obiettivo di questa tesi è di studiare la composizione chimica delle deposizioni atmosferiche, attraverso l'analisi della "bulk deposition", con l'auspicio che tali dati vengano, in un futuro, integrati in un contesto di monitoraggio più ampio, costituito anche dall'analisi strumentale di tutti gli altri comparti geochimici e da affiancare all'approccio biologico del monitoraggio, visto che nella piana sono presenti specie di interesse europeo (per ciò che concerne l'avifauna) che da molti autori sono utilizzati come indicatori di qualità ambientale, al fine di ottenere un quadro esaustivo che possa spiegare le motivazioni che hanno portato l'OMS a lanciare un allarme sanitario per gli abitanti di Gela e di ottenere indicazioni utili per una gestione del territorio più consapevole dei rischi legati ad uno sviluppo indiscriminato.

Questo non è certamente uno studio esaustivo sulla qualità dell'aria, però fornisce i primi dati disponibili sulle deposizioni atmosferiche, che se affiancati in futuro ad altri lavori, potrebbero fornire un quadro di valutazione più chiaro dell'attuale. È da rilevare, infatti, che in questo momento nella piana di Gela manca una rete di monitoraggio della qualità dell'aria, dei suoli, dell'acqua sia superficiale che ipogea e del comparto biologico.

Parte I

Capitolo I – Inquadramento dell’area.

I.1. La Piana di Gela: inquadramento ecologico.



Fig.I.1: la piana di Gela

Dal punto di vista dell’ecologia del paesaggio la piana di Gela è un complesso agroecosistema (che nasce dalla sovrapposizione degli interventi antropici sull’ambiente) costituito da differenti tasselli di un mosaico ecologico che

prendono il nome di *pachs ecologiche*, le quali sono molto diverse tra loro, alcune con un rilevante grado di naturalità altre, invece, tipicamente di origine antropica. La maggior parte della piana è oggi occupata da una vasta prateria termo-xerofila (fig.I.1), da alcuni autori definita “*pseudosteppa*”. Nell’accezione comune si tende a considerare l’impatto antropico come qualcosa di assolutamente negativo, ma non è sempre così. Ad esempio la piana di Gela per anni è stata un esempio funzionale di “convieneza uomo-natura”. Infatti un agroecosistema di tipo tradizionale (cioè con uso della tecnica del maggese e la coltivazione biologica) è in grado di sostenere lo sviluppo di popolazioni animali e vegetali (comprese quelle umane) perché alterna nello spazio delle *pachs* ecosistemiche molto diverse tra loro, come ad esempio gli agrumeti frammisti ai mandorleti, uliveti, coltivi a cerealicolo e incolti che rappresentano altrettanti diversi habitats, garantendone la qualità ambientale perché a bassa emissione di inquinanti.

Questo agroecosistema ha permesso la sopravvivenza di specie che normalmente non avrebbero abitato questi luoghi se il grado di naturalità fosse stato maggiore, perché presumibilmente quest'area sarebbe stata caratterizzata da una macchia foresta termoxerofila, sarebbero quindi mancati gli spazi aperti (i campi di cereali) che sono un territorio di caccia per molte specie steppiche oggi protette perché minacciate come la ghiandaia marina (*Coracias garrulus*), il grillaio (*Falco naumanni*) ed il gheppio (*F.tinnunculus*), l'occhione (*Burhinus oedicephalus*) ed altre.

L'avifauna legata strettamente alla "pseudosteppa", occupa in generale il livello trofico degli insettivori, quindi la sopravvivenza di questi animali è strettamente legata alla disponibilità di risorse alimentari, cioè gli insetti, le cui popolazioni sono condizionate dall'uso di fitofarmaci e biocidi, la conseguenza è che l'agricoltura di tipo tradizionale che normalmente fa un uso limitato di queste sostanze, permette l'integrità dell'intera rete alimentare.

Bisogna inoltre considerare che su 514 specie di uccelli che frequentano regolarmente il territorio europeo, 278 sono considerate specie la cui conservazione desta preoccupazione e di queste ben 195 hanno uno stato di conservazione decisamente sfavorevole, il 60 % di queste ultime non vive in habitat remoti o selvaggi, come si potrebbe pensare, ma frequenta proprio gli habitat agricoli come la Piana di Gela.

Oggi si sa che, delle 500 specie dell'ornitofauna italiana (Bricchetti & Massa 1998)



e delle 363 specie siciliane (Iapichino & Massa 1989) sono state osservate ben 121 specie nella sola piana di Gela, parecchie delle specie nidificanti, inoltre, sono rare ed inserite anche nelle liste SPEC, come ad esempio la ghiandaia marina, la calandra (*Melanocorypha calandra*), lo

strillozzo (*Miliaria calandra*) ecc.

Infine si ha nella piana la regolare nidificazione dell'occhione e della pernice di mare (*Glareola pratincola*) anche se negli ultimi tempi si registra un calo di coppie per quest'ultima, essi nidificano sui pendii collinari e pianori delle valli, in zone agrarie arate.

È da osservare infine che la piana è un importante corridoio di passaggio per le migrazioni, ossia è per gli anatidi un "bottle-neck" o "leading line", cioè una zona situata lungo la direzione preferita di transito delle specie in migrazione, grazie alla sua posizione geografica, infatti confina a nord con la piana di Catania e separa i Monti Iblei dai Monti Erei, formando l'unico corridoio che attraversa l'entroterra siciliano. Il golfo fa da imbuto favorendo l'attraversamento della Sicilia per l'avifauna acquatica proveniente dal Nord Africa, specie nel periodo primaverile: solo tra Febbraio e Aprile, gli anatidi che arrivano mediamente sul golfo sono circa 45.000 individui.

Andando ad analizzare in dettaglio l'ecosistema della piana, è possibile osservare particolari specie di artropodi appartenenti all'ordine dei Coleotteri, che essendo agevolati degli incendi periodici nel loro ciclo vitale, possono sopravvivere grazie all'agricoltura tradizionale che genera tale condizione; ad esempio il coleottero *Melanophila cuspidata* che solitamente preferisce sostare e deporre le uova su piante bruciate e semicarbonizzate. Anche la pratica colturale dei carciofeti (oltre ad essere particolarmente redditizia) ha permesso l'instaurarsi di antiche "simbiosi" tra le varie specie di Coleotteri e le Asteraceae. Infatti quest'ordine di insetti è qui ben rappresentato da molte famiglie, come quella dei Carabidi specie attere notturne e predatrici, come *Carabus morbillosus alternans* (sottospecie endemica siciliana). Ancora i Cetonidae che vivono sui fiori dei cardi e dei carciofi e comprendono varie specie, in particolare *Ceratonia aurata sicula* (sottospecie endemica siciliana). I Buprestidi; famiglia che comprende splendide specie dai vivaci colori metallici, come *Sphenoptera rauca* legata ad i fiori di cardo. Infine i Curculionidi caratteristici Coleotteri che posseggono un rostro più o meno sviluppato a seconda della specie, il cui rappresentante nella

piana è *Lixus cardui* anch'esso strettamente legato ai carciofeti, svolgendo il suo intero ciclo vitale sulla pianta senza mai abbandonarla.



Insieme al precedente ordine di insetti, anche l'ordine degli Ortotteri è qui ben rappresentato, che come i primi essendo preda d'elezione di molte specie di uccelli (ad esempio il grillaio da cui infatti prende il nome), hanno sicuramente un ruolo ecologico

molto importante perché sono una imponente risorsa alimentare per l'avifauna locale.

Tutto ciò spiega ampiamente come la scelta di un tipo di agricoltura (quella tradizionale) ad un'altra (la serricoltura intensiva) possa pesantemente influire sulle retrofiche della piana di Gela.

A riprova di quanto detto la Piana è abitata da molti ordini di uccelli, alcuni dei quali; i Podicipediformi (svasso maggiore, tuffetto), i Ciconiformi (tarabusino, garzetta, airone cenerino, cicogna bianca), Falconiformi (grillaio, gheppio), Caradriformi (occhione), Cuculiformi (cuculo e cuculo dal ciuffo), Strigiformi (barbagianni, assiolo, civetta), Apodiformi (rondone) ed in fine i Coraciformi (martin pescatore, gruccione, ghiandaia marina ed upupa).

Lo sviluppo della serricoltura intensiva è un fattore di rischio per l'avifauna inquanto prevede prima della installazione delle strutture la totale sterilizzazione del suolo con biocidi di ogni sorta (il che influisce sulla pedofauna e la micofauna) compromettendolo anche anni dopo la dismissione delle strutture. Inoltre la costruzione delle strutture isolanti non permette ai predatori di raggiungere le poche prede in grado di sopravvivere al cambiamento microclimatico. Infine dal punto di vista conservazionistico la serricoltura è una

delle principali cause, nella piana, di sottrazione di habitat per le specie “pseudosteppiche” sia dell’avifauna che dei micromammiferi.

Nonostante oggi il territorio della piana appaia pesantemente antropizzato, è ancora possibile riconoscere l’assetto primario della vegetazione locale, che mostra significative variazioni in relazione ai fattori ecologici quali tipo di substrato, esposizione, spessore del suolo ecc.; alcuni esempi di comunità vegetali ancora oggi presenti nella piana sono, secondo uno studio condotto da Minissale & Sciandrello (2005) in un’area definita “Piano Stella” compresa tra il Biviere di Gela e la Sughereta di Niscemi:

- *Pistacio-Quercetum ilicis* (Brullo & Marcenò 1985) comunità in cui si rivengono differenti associazioni vegetali, come ad esempio i limitati lembi di boschi a *Quercus ilex* associati a specie come, *Q. calliprinos*, *Pistacia lentiscus*, *Teucrium fruticans*, *Chamaerops humilis* ecc. questa associazione ha spiccate esigenze termo-xerofile e tende ad insediarsi lungo i versanti esposti a nord.
- *Stipo bromoidis-Quercetum suberis* (Barbagallo 1983) caratterizzata dalla presenza di specie come *Quercus suber*, *Phillyrea latifolia*, *Rubia peregrina*, *Smilax aspera*, *Cistus creticus*, *Vicia villosa* ecc. è una comunità edafica perché presente solo su superfici dal substrato sabbioso.
- *Oleo-Euphorbietum dendroidis* (Trjnaistic 1974) la cui specie dominante è l’*Euphorbia dendroides*, accompagnata da *Olea europea* var. *sylvestris*, *Pistacia lentiscus*, *Teucrium fruticans*, *Chamaerops humilis*, *Asparagus acutifolius* ecc. questo tipo di comunità tende a sostituire la lecceta negli aspetti di degradazione nei versanti più acclivi con affioramenti calcarenitici.
- *Junipero-Quercetum calliprini* (Bartolo, Brullo & Marcenò 1982) essa rappresenta la vegetazione forestale più matura dei substrati sabbiosi, caratterizzata da specie tipicamente sclerofille e termofile, come *Quercus calliprinos*, *Q. ilex*, *Phillyrea latifolia*, *Q. suber*, *Ampelodesmos*

mauritanicus ecc.. è una peculiare associazione vegetale psammofila, quindi legata ad i complessi dunali.

- *Vulpio-cutandietum divaricatae* (Brullo e Scelsi 1998) caratterizzata da alcune specie come *Erodium laciniatum*, *Vulpia membranacea*, *Brassica tournefortii*, *Lotus alophilus*, ecc. associazione vegetale tipica di aspetti di abbandono e degradazione del suolo sabbioso.
- *Sileno-Lobularietum libycae* (Brullo & Marcenò 1985) tipica vegetazione nitrofila, sinantropica ed infestante che accompagna vigneti e seminativi a leguminose, su substrato sabbioso, rappresentata da specie come *Lobularia libyca*, *Fumaria parviflora*, *Euphorbia elioscopia*, *Chrysanthemum coronarium* ecc..

Sotto il punto di vista ecologico è inoltre possibile suddividere schematicamente l'area costiera della Piana di Gela in due ambiti ecologici:

- *Ambito dunale* che comprende le dune mobili embrionali, la cui espressione di vegetazione è caratterizzata da una comunità pauciflora, composta da terofite pioniere a ciclo effimero. Tale ambito comprende anche le dune mobili del cordone litorale con presenza di *Ammophila arenaria*.
- *Ambito retrodunale* ed ambienti umidi caratterizzata dalla tipica vegetazione pioniera a *Salicornia* –figura I.2.– (e altre specie annuali delle zone fangose e sabbiose) che riguarda il settore nord occidentale dell'area SIC, definito “Piana del Signore”.

In questo ambito è presente una depressione abbastanza ampia, con una sottile falda superficiale che tende ad emergere fra le quote di 9m e 10m s.l.m., che in inverno tende ad impaludarsi anche per il ristagno delle acque meteoriche.



Fig. I.2: salicornieto nel fiume Maroglio

La diversa origine delle acque di alimentazione determina in questi particolari ambienti umidi concentrazioni di salinità diverse ed all'interno delle stesse depressioni oscillazioni di tipo stagionale. La maggior parte di questi ambienti umidi salmastri, nella tarda

primavera si dissecca, in concomitanza con la ripresa vegetativa delle comunità alofitiche. Si tratta di un ambiente molto peculiare e difficilmente rinvenibile in altre parti della Sicilia come dimostra la presenza puntiforme di specie relitte come l'ortottero *Heteracris adspersa*.

Particolari habitat appartenenti al medesimo ambito sono i pascoli inondati mediterranei che occupano piccole superfici, in stazioni umide e leggermente saline poste ai margini del Biviere e nelle pozze sparse sul territorio, la cui alleanza vegetale più rappresentativa è *Juncetalia maritimi*.

Inoltre nelle dune con prati nell'ambiente retrodunale sabbioso, va rilevata la presenza di una interessante comunità vegetale, caratterizzata da *Muscari gussonei*, specie rara endemica della Sicilia meridionale, esclusiva del tratto dell'isola compreso tra Gela e Scoglitti.

Altri habitat appartenenti al medesimo ambito sono le Dune costiere con *Juniperus* spp. presenti lungo il litorale sabbioso dove in ambiente retrodunale si rinviene la presenza sporadica di specie legnose, *Juniperus oxycedrus* subsp. *macrocarpa* ed *Ephedra fragilis*.

Ancora le Gallerie e forteti ripari meridionali in prossimità dell'alveo dei principali torrenti e della sponda settentrionale del Biviere, sono colonizzati da fitte comunità igrofile fisionomizzati dalla presenza di *Tamarix* spp.

Infine sono presenti anche i Percorsi substeppici di graminacee e piante annue dei *Thero-Brachypodietea*, si tratta di aspetti pratici, dominati da terofite, dinamicamente legati agli aspetti di macchia costiera. In questo contesto è possibile trovare anche *Ophrys lunulata*, un orchidacea endemica della Sicilia molto rara, considerata come specie di interesse comunitario e prioritaria.

É inoltre opportuno evidenziare che, la vegetazione naturale del luogo ha un valore economico in quanto significativo elemento della locale biodiversità del paesaggio originario, divenuto ormai estremamente raro lungo tutta la costa meridionale della Sicilia, può inoltre rappresentare un elemento guida e fonte di germoplasma, per eventuali futuri interventi di rinaturalizzazione in aree degradate appartenenti allo stesso comprensorio.

Ma il valore sia economico che naturalistico della piana di Gela, è certamente incrementato dalla presenza di zone umide che sono fonte di riparo e risorse alimentari per moltissime specie di avifauna acquatica. Alla luce di quanto detto diviene quindi necessario tutelare questa ricchezza “nascosta” del territorio; tale tutela potrebbe essere facilitata dalla presenza del SIC (Sito di Interesse Comunitario) “Biviere e Macconi di Gela” ITA050001, che è anche una ZPS (Zona a Protezione Speciale) per ciò che riguarda l’ornitofauna, e del SIC “Sughereta di Niscemi” ITA050007. Inoltre tutta la Piana di Gela è una delle IBA (Important Bird Area) italiane individuate dalla Lipu/Bird life. Le IBA giocano un ruolo fondamentale per la conservazione dell’avifauna nell’Unione Europea, infatti, tali aree rappresentano il primo passo che deve essere effettuato per individuare quelle aree di interesse comunitario previste dalla Rete Natura 2000 (Direttiva Uccelli 79/409/CEE e Direttiva Habitat 92/43/CEE). Di fatto l’UE considera infine le IBA come sistema di riferimento scientifico per valutare se gli stati membri hanno fatto il loro dovere nel designare le ZPS e anche per verificare se riescono a garantire la conservazione dell’avifauna.

Mentre in passato le zone umide erano considerate luoghi malsani, perché habitat idonei ad insetti ditteri come le zanzare portatrici della malaria e ciò in Europa ha

portato, alla distruzione di due terzi delle zone umide da parte di devastanti opere di bonifica. Da tempo invece si è rivalutata l'importanza del mantenimento di tali zone che comprendono una molteplicità di ambienti, e si tende quindi a proteggerle. Secondo la definizione data dalla convenzione di Ramsar (2 Febbraio 1971) per la protezione e la conservazione di queste zone, esse sono: “aree palustri, acquitrinose, torbose o comunque specchi d'acqua, naturali o artificiali, permanenti o temporanei, lentici o lotici, con acqua salmastra o salata, compresi tratti di mare la cui profondità non supera i sei metri con la bassa marea”.

Le zone umide sono da sempre state luoghi d'elezione per l'insediamento umano, perché la loro presenza presiede una enorme ricchezza specifica, quindi di risorse alimentari (pesce, selvaggina, vegetazione, acqua per la coltivazione e l'allevamento ecc.) sfruttate infatti dalle antiche popolazioni.

Ma c'è di più, infatti da un punto di vista ecologico la presenza di una zona umida è di grande valore come suddetto per ciò che riguarda la qualità ambientale, la funzione di una zona umida si estrinseca in una serie di fenomeni (Bentivogli & Boschi 1994):

1. ricarica della falda acquifera,
2. scarico della falda acquifera,
3. controllo delle piene,
4. controllo dell'attività erosiva della costa,
5. produzione di biomassa,
6. stabilizzazione del microclima.

Quanto detto esplica il perché una zona umida abbia questa importanza economica per la collettività e quindi quanto sia necessaria la sua conservazione. L'Italia è infatti fra gli 80 paesi firmatari della convenzione di Ramsar, e conta 47 zone umide per un'area complessiva di 70.000 ha (0.2% del territorio italiano), in Sicilia oltre l'oasi faunistica di Vendicari un'altra zona umida

compresa nella convenzione, è appunto il Biviere di Gela, che si trova a circa 8 km a SE del centro abitato.

Inoltre proprio per tutti i motivi suddetti, il Biviere di Gela è stato oggetto di attenzione anche da parte della Regione Siciliana con il Decreto num.585 del 1997, che ha istituito la Riserva Naturale Orientata Biviere di Gela affidandola in gestione alla LIPU (Lega Italiana Protezione Uccelli).

Infine c'è da considerare che una zona umida è importante anche per un altro motivo, cioè ospita una particolare fauna vertebrata costituita da varie specie di anfibi i cui rappresentanti nella piana sono: la raganella italiana (*Hyla intermedia*), rospo comune (*Bufo bufo*), rospo smeraldino (*B.viridis*) e probabilmente il discoglossa (*Discoglossus pictus*).

Inoltre è anche presente il sinklepton costituito da due specie di rane verdi, la rana di Berger (*Rana bergeri*) e la rana di Uzzel (*R. hispanica*) curioso caso di ibridogenesi emiclonale, esso infatti è un ibrido nato da due specie, *R.ridibunda* assente nell'isola e *R.bergeri*.

Considerando che la crisi che vivono gli anfibi è dovuta a svariati motivi, uno di questi che inoltre ha causato anche numerosi danni ambientali, è la cementificazione dei corsi d'acqua e la dismissione dei canali in terra. Infatti tali interventi sul territorio modificano i biotopi in modo tale da renderli non più idonei alla sopravvivenza di molte specie. Un altro motivo è la scomparsa dei pozzi e delle gebbie in relazione all'abbandono delle pratiche colturali tradizionali. Inoltre si aggiunga a quanto detto che, le popolazioni vengono decimate anche per il largo impiego di fitofarmaci necessario alle coltivazioni intensive ed il massivo inquinamento immesso nell'ecosistema da attività industriali.

Potenzialmente la perdita di anuri metterebbe in crisi un'intera comunità perché essi rappresentano, da una parte, sia nello stadio larvale che in quello adulto, prede di varie specie di uccelli e di altri animali, dall'altra sono predatori di insetti molti dei quali considerati nocivi per l'uomo.

Quanto detto in ultima analisi, conferma che il mantenimento di un tipo di agricoltura tradizionale, può contribuire significativamente al mantenimento della biodiversità della Piana e quindi anche della qualità ambientale.

I.2. Piana di Gela: inquadramento climatologico.

In Sicilia la piovosità è strettamente condizionata dalla presenza dei principali rilievi montuosi, tanto è vero che la costa nord dell'isola è quella più piovosa. Lungo la costa nord dell'isola, la presenza di catene montuose che si affacciano sulla costa, accoppiata ai venti di brezza carichi di umidità, permettono la formazione di nubi orografiche, che incrementano la piovosità. Come si può osservare in figura I.4, le zone più piovose sono distribuite in corrispondenza delle principali catene montuose siciliane; i Peloritani, le Madonie e i Nebrodi. Mentre le zone più aride corrispondono con le principali pianure (Catania e Gela).

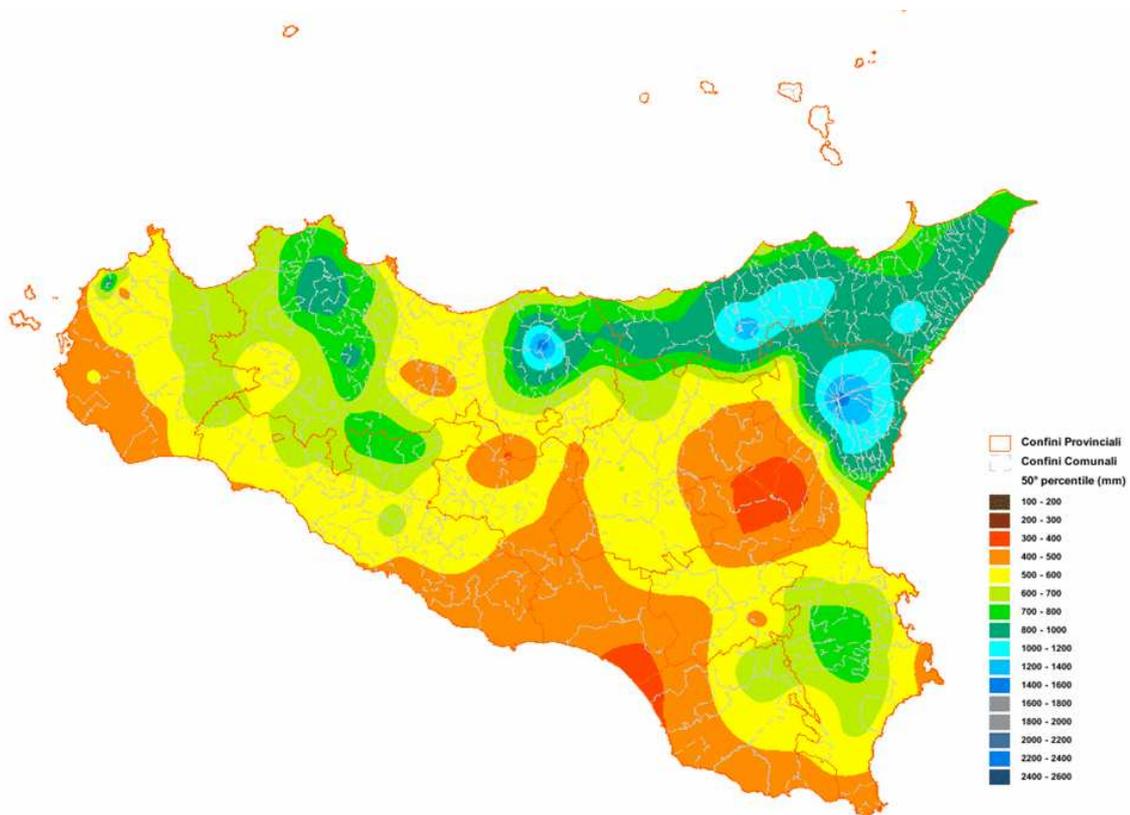


Fig.I.4: distribuzione della piovosità in Sicilia.

L'immagine rappresentata in fig.I.4, descrive la distribuzione della piovosità media nelle differenti parti dell'isola. Il colore Blu rappresenta la massima piovosità (2400-2600 mm) mentre il colore rosso rappresenta le aree meno piovose dell'isola (400-600 mm), in mezzo le altre gradazioni di colore corrispondono ai differenti gradi di piovosità nell'isola.

La Piana di Gela è uno dei settori più aridi della Sicilia, con temperature medie di 18,5 °C e precipitazioni medie di 404 mm/anno, secondo l'indice di aridità di De Martonne ($I_a=12$) la piana di Gela è definita semiarida.

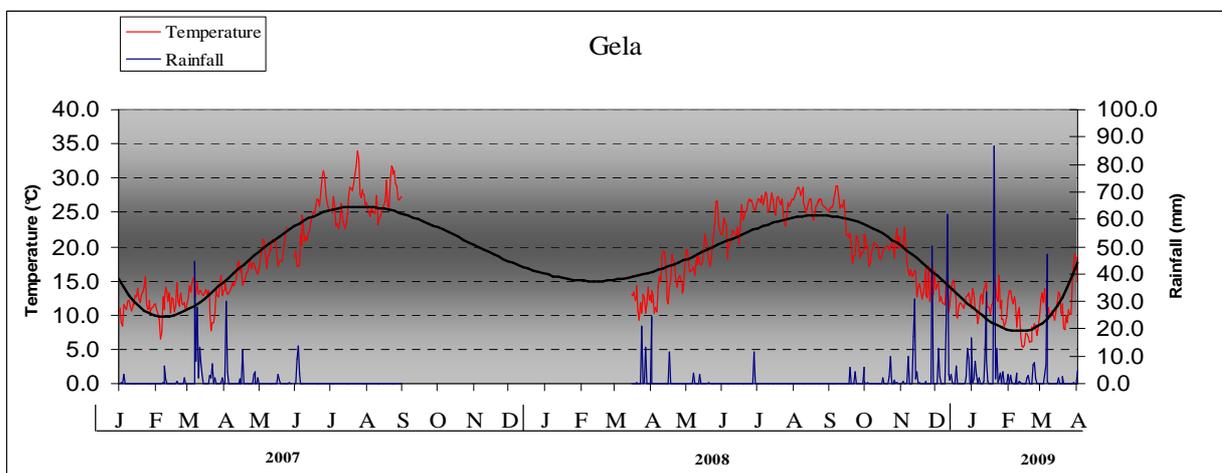


Fig.I.3: termopluviogramma di Gela

Che la piovosità dell'isola è circa 400 mm/a, è confermato anche dai dati fornitoci dal SIAS (Servizio Informativo Agrometeorologico Siciliano) per gli anni 2007, 2008 e 2009 (fig.I.3.).

Per quanto concerne i venti dominanti, i dati (raccolti da trent'anni ad oggi) forniti dall'Aeronautica Militare Italiana ci hanno permesso di ricostruire una rosa dei venti per la città di Gela (fig.I.5).

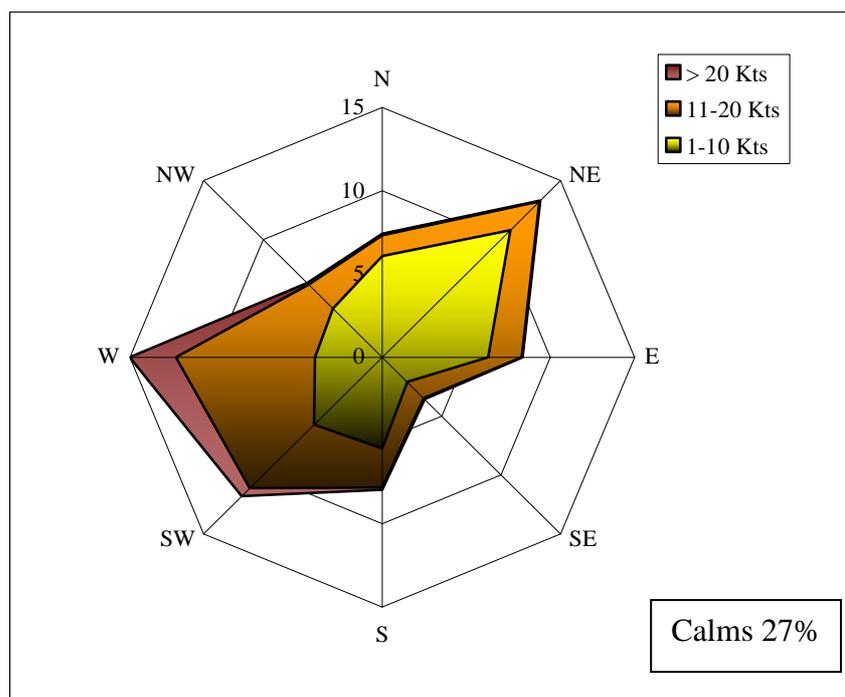


Fig.I.5: Rosa dei venti di Gela.

Leggenda della rosa dei venti;

- N1-10** Percentuali dei casi di vento da Nord con intensità tra 1 e 10 nodi
- N11-20** Percentuali dei casi di vento da Nord con intensità tra 11 e 20 nodi
- N>20** Percentuali dei casi di vento da Nord con intensità superiore a 20 nodi

Nota 1

Le direzioni nominali del vento corrispondono ad un intervallo di 44° attorno al punto cardinale indicato. Ad esempio la direzione NE (45°) corrisponde all'intervallo 23° (45° - 22°) - 67° (45° + 22°).

Nota 2

Le differenti aree colorate del diagramma anemometrico, rappresentano la frequenza della direzione del vento osservata, rispettivamente dall'area centrale verso l'esterno:

- 1 ÷ 10 Kts (area gialla);
- 11 ÷ 20 Kts (area arancio);
- > di 20 Kts (area rossa).

La frequenza di ciascuna classe è stata ottenuta sottraendo al valore mostrato nel diagramma, quello riferito all'area precedente; solo per la prima classe (area gialla) il valore indicato nel diagramma coincide con la frequenza.

Quello che il grafico mostra è che la direzione prevalente in cui spirava il vento, è quella proviene da Sud-Ovest ad una velocità compresa tra uno e dieci nodi nella maggioranza dei casi, il che significa che considerando la posizione del polo petrolchimico rispetto i campi coltivati della piana, è possibile immaginare una ricaduta degli inquinanti emessi su tutta la piana. Un'altra direttiva di provenienza dei venti è anche quella di provenienza Nord-Est (velocità comprese tra 11 e 20 nodi), il che permette di ipotizzare anche una ricaduta degli inquinanti

in mare. In base alla direzione dei venti ed alla posizione del suddetto polo, i punti di campionamento sono stati scelti in modo da costruire una rete di raccolta capace di captare a diverse distanze le ricadute di inquinanti dal plume.

In circa il 30% dei casi si registra l'assenza di vento durante l'anno (Calms 27%), in tal caso bisogna tenere presente che il polo industriale dista pochi chilometri dal centro abitato, in questi casi la ricaduta degli inquinanti resta localizzata nell'area cittadina aumentando così i rischi per la salute dell'uomo.

Il calcolo della rosa dei venti (in fig.I.5) è stato eseguito secondo le direttive dell'aeronautica Militare (Atlas 71-00 vol.2), la legenda riportata in figura ne permette la corretta lettura.

I.3. La Piana di Gela: inquadramento geografico.

La piana di Gela è compresa nel foglio 272 II SE della carta 1:25.000 dell'IGM (fig.I.6).

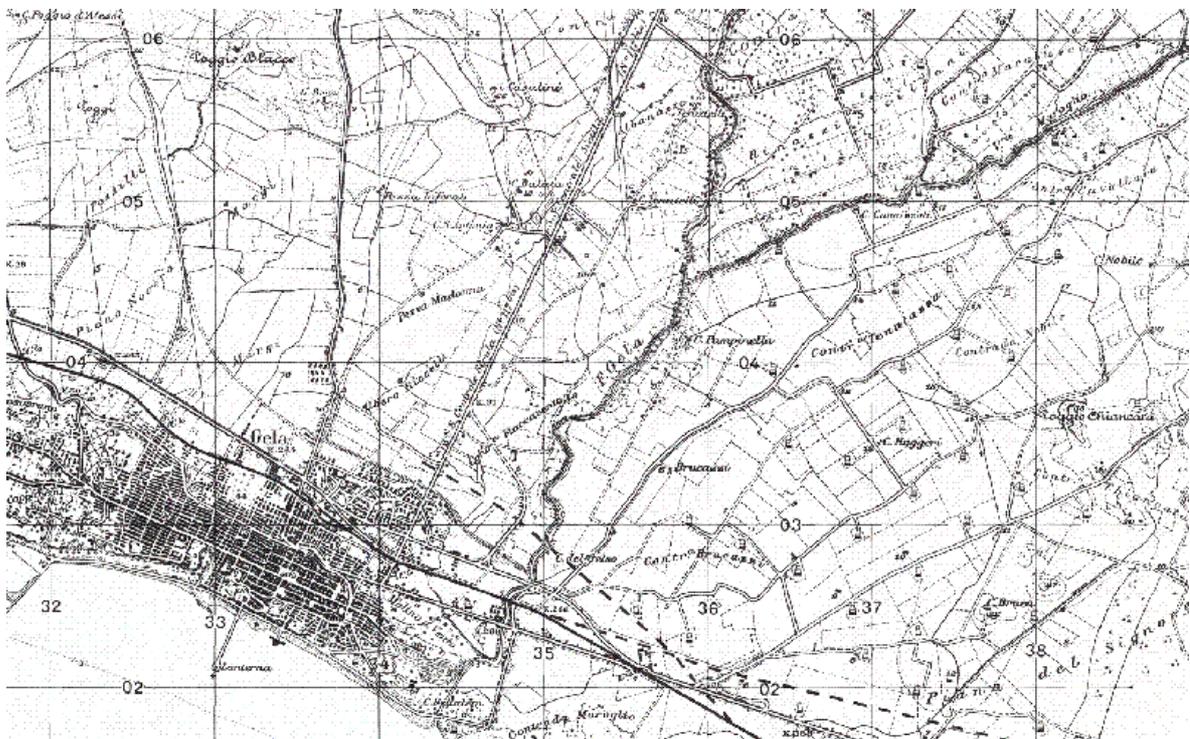


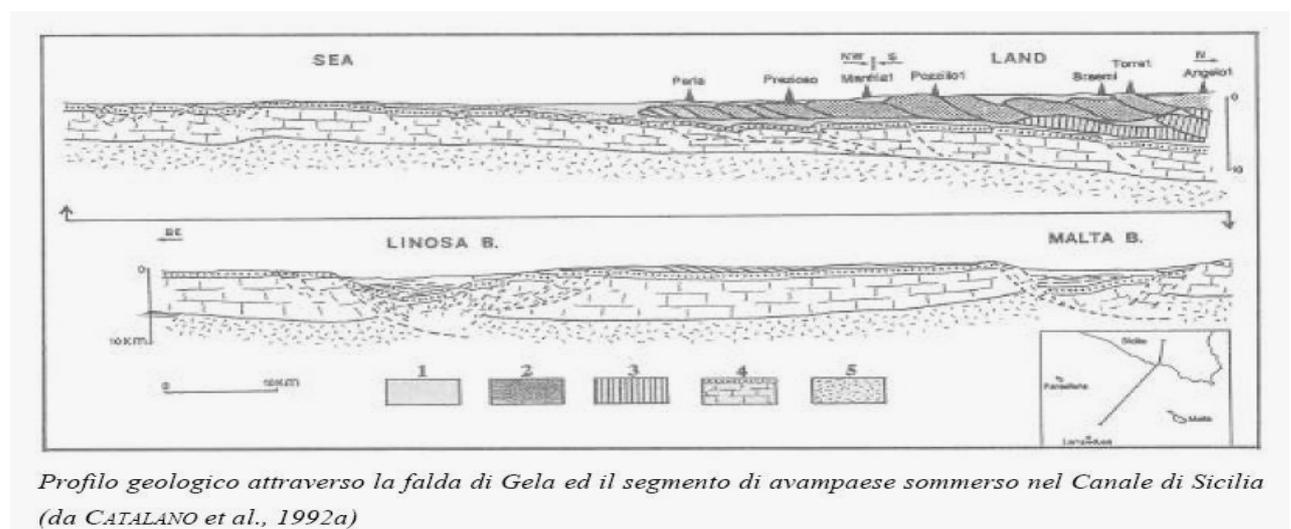
Fig.I.6: foglio 272, la piana di Gela

Dal punto di vista della geografia fisica essa è caratterizzata da aree pianeggianti fraposte a piccoli rilievi collinari. Copre infine una superficie complessiva di circa 480 km² dalla costa fino all'entroterra.

Per ciò che invece concerne la geomorfologia si può dire che sotto questo punto di vista la piana di Gela può essere definita come una “*pianura alluvionale costiera*”, che è il risultato della deposizione dei sedimenti fluviali durante il susseguirsi delle varie alluvioni nei precedenti periodi geologici. Le pianure alluvionali sono caratterizzate da basse pendenze, regolate da quella del fiume stesso, inoltre tutto lo spazio della pianura alluvionale in condizioni naturali può essere raggiunto dalle esondazioni fluviali in occasione delle maggiori piene.

Dal punto di vista geologico (secondo uno studio della Regione Sicilia) la piana di Gela è una delle terre emerse più giovani della Sicilia. Si tratta, infatti, di un elemento morfologico tardo-quadernario, che deriva dal modellamento tettonico-eustatico del cuneo di accrescimento siciliano. Nel corso del quadernario l'avanfossa è stata incisa da fenomeni di trasgressione marina, le cui fasi di ritiro sono testimoniate dai depositi sabbiosi limosi di esile spessore.

La falda di Gela è rappresentata principalmente da depositi argillosi, evaporitici, marnosi e sabbiosi deposte in un contesto di tettonica attiva (fig.I.7.).



Profilo geologico attraverso la falda di Gela ed il segmento di avampaese sommerso nel Canale di Sicilia (da CATALANO et al., 1992a)

Fig.I.7: la falda di Gela.

Nel sottosuolo della piana sono presenti dei corpi rocciosi di età miocenica ricoperti da depositi plio-pleistocenici argilloso-sabbiosi.

La stratigrafia della piana è stata ricostruita mediante prospezioni sismiche e sondaggi geognostici derivanti dalle ricerche minerarie degli anni 50-60. Essa è composta a partire dal piano di campagna da:

- Depositi argillosi sabbiosi,
- “trubi” ,
- gessi e marne argillose della serie gesso-solfifera del Messiniano,
- calcari evaporitici,
- marne diatomitiche e diatomiti,
- depositi silico-clastici che verso l’alto passano ad argille sabbiose e marne calcaree pelagiche del pre-Messiniano.

I trubi sono ricoperti da depositi plio-pleistocenici le cui facies mostrano caratteri regressivi. Tali successioni iniziano con le argille marnose-siltose (biozona a *Globorotalia aemiliana*) del Pliocene superiore, continuano con le argille sabbiose-siltose intercalate da areniti del pliocene superiore ed inferiore (biozona a *G. inflata*).

Tali corpi contengono lenti di vario spessore costituite da arenarie giallo ocra a cemento carbonatico a laminazione incrociata (tipica delle deposizione eolica delle dune) a deposizione piano parallela e a luoghi bioturbati; si tratta infatti di ciò che resta della antica linea di costa.

L’assetto del sottosuolo della piana di Gela è pertanto costituito in prevalenza da argille, intervallate dalle evaporiti, da depositi sabbioso-calcarenitici quaternari e da depositi alluvionali. Tali corpi rocciosi non sono in grado di ospitare una falda idrica sotterranea di rilevante interesse, non soltanto per il suo esiguo spessore, ma anche per la bassa permeabilità del complesso alluvionale che ricopre in superficie le successioni. Ciò è anche confermato dalla quasi totale assenza di pozzi idrici e dal fatto che un evento piovoso, se cospicuo, è in grado di allagare totalmente vaste aree della piana (l’acqua non permea nel sottosuolo ma evapora

e ruscella nella rete fluviale). Se oltre a queste caratteristiche geologiche si considera anche che quest'area è uno dei settori più aridi della Sicilia, si può concludere che la piana di Gela dal punto di vista idrogeologico non viene considerata come corpo idrico sotterraneo significativo, perché non può ospitare una falda idrica di interesse sia quantitativo che qualitativo. Per queste ragioni le popolazioni necessitano di acqua potabile proveniente dal dissalatore, che però devono contendere con il polo industriale che necessita anch'esso di cospicue quantità di acqua per il suo funzionamento; il risultato è che a fronte di tale attività industriale i cittadini di Gela sono costretti a "pagare" costi elevati sia in termini sanitari che ambientali, senza però ricevere in cambio un utile economico significativo e inoltre per tali ragioni non possono usufruire dell'acqua corrente (servizio indispensabile perché l'acqua più che un bene è un bisogno) nelle loro case tutti i giorni, come normalmente accade nelle altre città dei paesi occidentali.

I.4. La Città di Gela: inquadramento storico e antropico.

La città di Gela (il cui nome deriva dall'omonimo fiume che percorre la piana da nord a sud) è un'antica colonia della Magna Grecia fondata nel 689 a.C. da un gruppo di Rodesi e Cretesi. Si tramanda che proprio nella spiaggia della città morì il tragediografo Eschilo. Fu nel 1233 che Federico II di Svevia fondò sulle rovine della città greca di Gela una nuova città: Heraclea. Soltanto nel 1927 Heraclea riprese il suo antico nome: Gela.

La città di Gela custodisce un inestimabile patrimonio culturale, archeologico e architettonico: l'Acropoli greca, le mura militari greche di capo soprano, la torre e la necropoli di Manfria, i bagni greci e numerose chiese.

Fino agli anni 50, Gela viveva di una prosperosa agricoltura, inoltre tra le bellezze naturalistiche locali contava il faggeto di Bulala, il tempio di Bitalemi, le masserie di Montelungo, i Macconi di Gela (sistemi dunali e retrodunali

devastati dalla sericoltura intensiva sviluppatasi a partire dagli anni 60) ed il lago Biviere, oggi riserva naturalistica protetta dalla Convenzione di Ramsar (1971).



Fig.I.8: polo industriale di Gela

Nel 1956 lo sviluppo del territorio subì un radicale cambiamento, infatti, l'Agip scoprì, tra i campi di cotone

e le distese di frumento, un giacimento di petrolio e Enrico Mattei (l'allora presidente dell'Ente Nazionale Idrocarburi; ENI) insediò uno stabilimento petrolchimico a Gela. Negli anni 60 il cantiere per la costruzione dell'impianto di raffinazione (fig.I.8.), del villaggio residenziale per i dipendenti e tutte le infrastrutture all'opera annesse, hanno portato alla scomparsa delle testimonianze storiche sepolte per sempre sotto le strade ed il cemento dell'abusivismo edilizio incentivati dal mito del progresso che caratterizzava le politiche decisionali di sviluppo del territorio. Lo stabilimento a fronte dei costi ambientali avrebbe dovuto mettere in moto un profondo processo di miglioramento delle condizioni economiche degli abitanti, ma sfortunatamente non è stato così. Infatti il greggio estratto si trova in trappole a grande profondità, è inoltre molto denso, quindi molto costoso da estrarre e destinato alla commercializzazione di pochi prodotti. Il polo industriale (fig.I.9) che dista dalla città circa 1.5 km, ha una estensione complessiva di 5 milioni di m² (è uno dei più grandi d'Europa) occupata da raffinerie e stabilimenti petrolchimici ripartiti in 28 isole e 6 aree attrezzate, è delimitato a nord dalla SS 115 Gela-Vittoria, a sud dal demanio marittimo dove è presente l'attracco delle navi petroliere, costituito da una banchina e relativa diga di protezione che hanno complessivamente una lunghezza di circa 3.000 m

e una larghezza di 10 m, che consente l'attracco simultaneo di sei petroliere della stazza fino a 80.000 tonn (dati della Polimeri Europa).

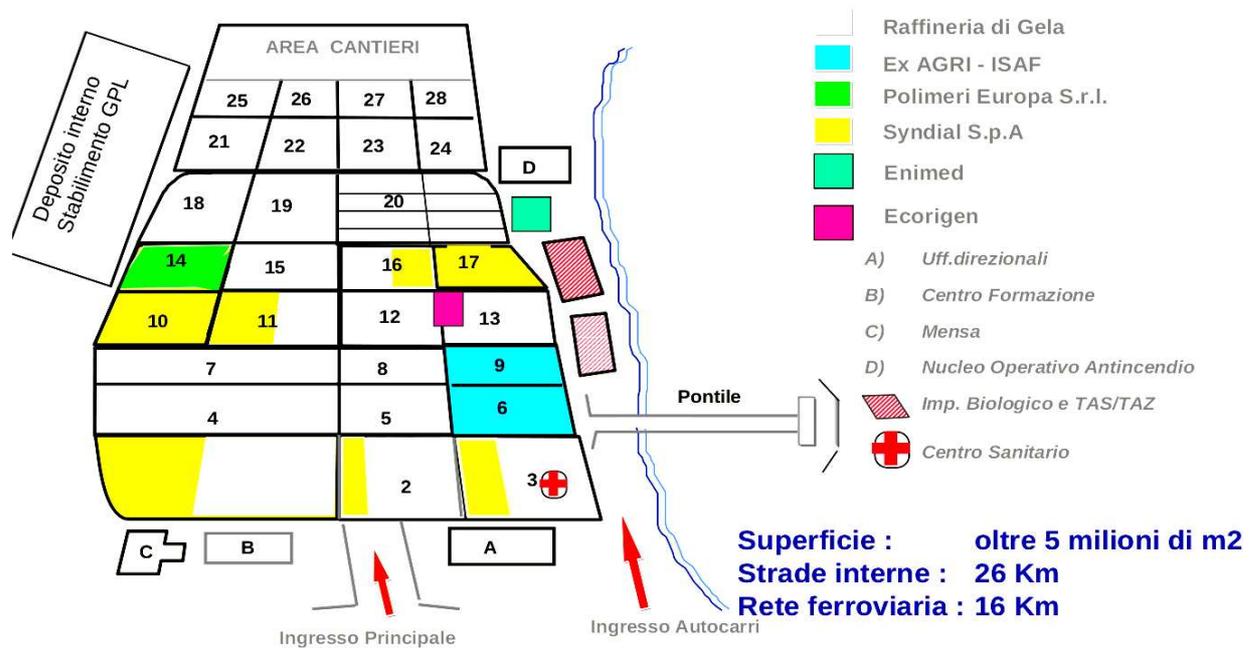


Fig. I.9: Schema del polo petrolchimico di Gela (fonte immagine; ENI divisione Refining & Marketing).

Intorno a tale polo si estende la piana adibita a coltivazioni cerealicole e carciofeti.

Nel sito sono presenti due impianti di distillazione atmosferica, uno di distillazione sottovuoto, un Gofiner, due Coking, uno per il Cracking catalitico (il cui scarto è il petcoke), uno per l'alchilazione ed uno per il recupero dello Zolfo. La capacità di raffinazione del polo è di circa 6 milioni di tonnellate di greggio al giorno e i prodotti principali sono, benzine, gasolio, GPL e petcoke. La raffineria è alimentata da una centrale termoelettrica (CTE) da 262 megawatt è costituita da 5 caldaie convenzionali, di cui tre multicom bustibile che tra i vari combustibili usa anche il petcoke di cui se ne bruciano circa 1.000.000 tonn/anno a cui corrispondono circa 13.000 tonn/anno di SO₂ e 3.300 tonn/anno di NO_x (fonte

Ministero dell’Ambiente). Nonostante la pericolosità di tale combustibile, secondo i dati ufficiali, il rendimento di tale CTE è molto basso, intorno il 15%. La raffineria di Gela è l’unica in Italia ad usare il petcoke (DL 22/2002), le altre raffinerie non lo usano più perché è altamente inquinante dal momento che si può considerare come un concentrato di metalli in tracce, liberati in atmosfera durante i processi di combustione insieme a tutta una serie di inquinanti primari organici di chiara origine antropogenica (come Diossine, Furani, IPA ecc). Fortunatamente nel 2004 il polo industriale si è dotato del sistema SNOX (per l’abbattimento degli ossidi di zolfo e azoto, rappresentato in figura I.10) e poi nel 2006 anche di un sistema di abbattimento per i “metalli pesanti”.

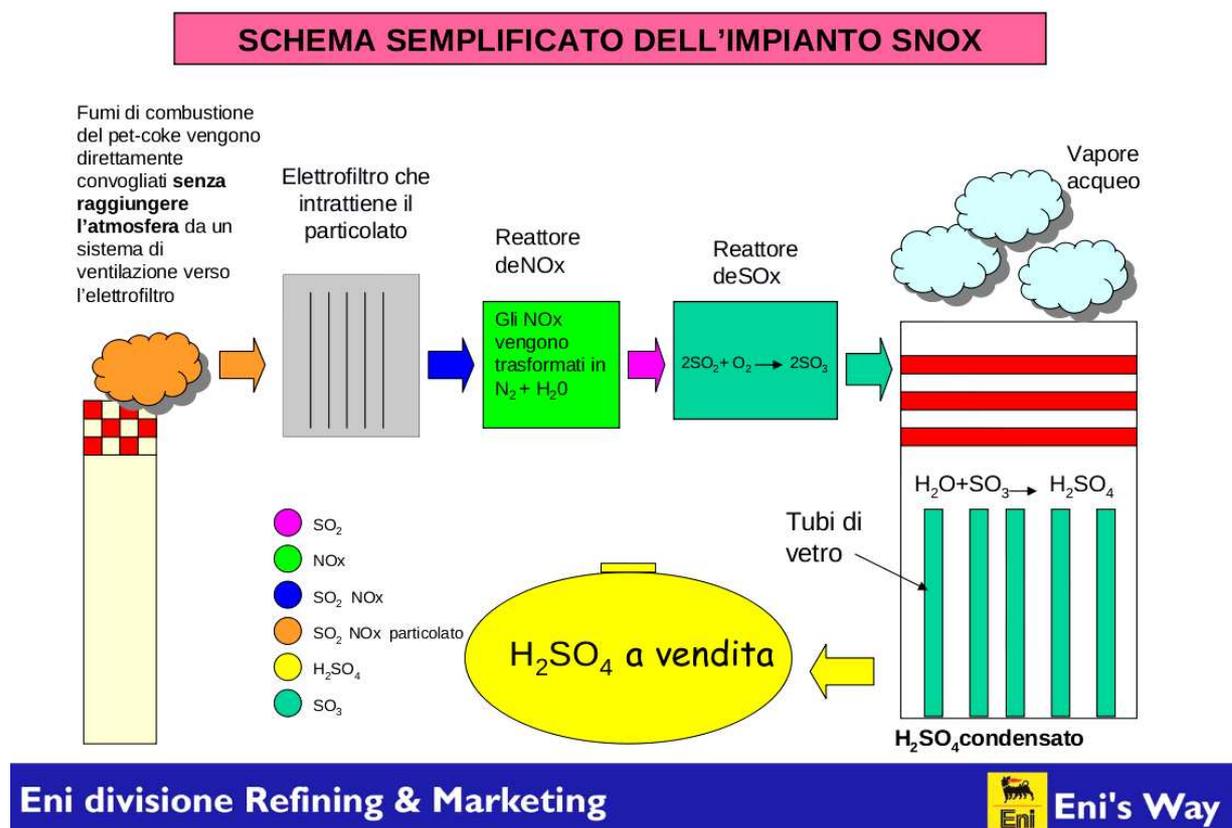


Fig. I.10: schema di funzionamento dell’impianto SNOX.

Bisogna però tenere conto dei precedenti quarant’anni di inquinamento e delle conseguenti opere di bonifica e ripristino ambientale che dovrebbero ancora essere operate nell’area e che per tanti motivi, al momento, non sono state effettuate.

Il polo industriale per il suo funzionamento utilizza 20 milioni di metri cubi di acqua potabile al giorno provenienti da un dissalatore (costruito con finanziamenti offerti dalla cassa del mezzogiorno) che ne produce 29 milioni al giorno. I restanti metri cubi restano agli abitanti di Gela, ma come suddetto non sono sufficienti per esaurire il fabbisogno procapite di ogni cittadino.

Un'altra fonte di inquinamento presente nell'area è la serricoltura intensiva. In Sicilia nel 1958 la Superficie Agricola Utilizzata (SAU), con metodi di coltivazione tradizionali, era di 42.210 ha. Nel 1983 la SAU era passata a 545.421 ha, ma negli ultimi anni si assiste ad una inversione di tendenza compensata però dal crescente sviluppo dell'agricoltura irriguo-intensiva.

Anche a Gela come nel resto della Sicilia il trend di sviluppo delle politiche agricole è stato il medesimo, quindi si è passati da un'agricoltura a basso input, con schemi rotazionali ben definiti che usava lavoro prevalentemente animale e manuale, a nuovi sistemi di produzione favoriti da una continua e forte innovazione tecnologica e da strategie di mercato volte a massimizzare i profitti minimizzando i costi di produzione, con il conseguente aumento degli input ambientali causati dal crescente utilizzo di fitofarmaci e biocidi di ogni sorta e la crescente meccanizzazione con conseguente aumento delle emissioni atmosferiche di inquinanti dovute alla combustione degli idrocarburi usati come fonte energetica per i macchinari.

I.5. Aspetti antropici: i rischi legati all'industria.

Le raffinerie sono costituite da impianti nei quali sono attivati dei processi tecnicamente e tecnologicamente complessi e notoriamente sono classificate ad elevato rischio di incidenti. Il 30 Novembre del 1990, per delibera del Consiglio dei Ministri, l'area di Gela è stata dichiarata a "*elevato rischio ambientale*" ai sensi dell'art.7 della legge num.349 del 08/07/1986 e dalla successiva num.305 del 28/08/1989.

Un elemento macroscopico che distingue lo stabilimento petrolchimico di Gela dal resto dell'Italia è l'incenerimento di coke da petrolio (il pet-coke). Esiste una relazione tra la presenza di sostanze altamente tossiche in un territorio e la combustione del pet-cocke, come dimostrato a Gela da studi pregressi.

Con il termine pet-coke, si intende un residuo solido ottenuto dall'ultimo stadio di raffinazione del petrolio. Il processo di raffinazione che porta alla produzione del pet-coke è detto coking, consiste in una serie di reazioni di pirolisi e successive ricombinazioni, delle frazioni petrolifere più pesanti che danno così origine a quelle più leggere (gas e benzine). Le altre raffinerie europee preferiscono usare il processo visbreaking e l'hydrocracking in alternativa al coking, perché questi non portano alla formazione di pet-coke ma di olio combustibile.

Il potenziale pericolo di questo scarto di lavorazione, che è il pet-coke, consiste nel fatto che esso ha un elevato contenuto di zolfo e di metalli pesanti, quindi la sua combustione ne provoca la liberazione in atmosfera, e le elevate temperature comportano la formazione di inquinanti primari come gli IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) e inoltre in presenza di cloro la combustione promuove la formazione di diossine e furani.

La tabella I.1. è stata mediata su 500 campioni di pet-coke caratterizzati (ENEA-Rapporto Energia e Ambiente 2000). Oltre lo zolfo organico in alcuni casi sono state riscontrate modeste quantità di solfati, zolfo piritico e elementare.

Tab. I.1. – caratteristiche medie del pet-coke

Proprietà	Min	Max	Media
Ceneri (% m/m)	0,20	5,0	1,16
Materie volatili (% m/m)	9,74	16,74	13,03
Carbonio (% m/m)	82,34	88,35	86,61
Idrogeno (% m/m)	2,98	4,04	3,63
Azoto (% m/m)	1,27	2,70	1,79
Zolfo (% m/m)	2,76	6,63	4,89

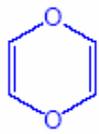
Cloro (m/m)	<0,01	0,09	0,02
Vanadio (mg/km)	390	4660	1812
Potere calorifico (Kcal/Kg)	7678	8569	8365

Avendo il pet-coke un bassissimo rapporto H/C e un basso contenuto di sostanze volatili, crea problemi di combustione, perché parte del carbonio è presente sotto forma di IPA come ad esempio il benzo-pirene e, inoltre, la sua lenta combustione promuove la formazione di altri composti estremamente tossici.

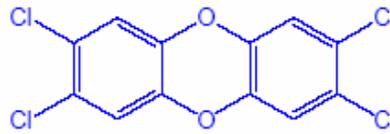
Pertanto i rischi ambientali legati all'uso del pet-coke come combustibile, sono dovuti principalmente alla massiva emissione di inquinanti che hanno devastanti effetti sulla salute e la qualità di vita dell'uomo. Questo si traduce nell'aumento delle spese sanitarie a carico della comunità locali, causate dalle malattie dovute agli inquinanti. Tra gli inquinanti atmosferici prodotti da tali attività, che hanno maggiore impatto sul biota, vi sono: le diossine, gli IPA, i PCB (policlorobifenili), i metalli in tracce e gli ossidi di zolfo e azoto.

Come è possibile osservare nella tabella I.1, nel pet-coke vi è la presenza di cloro (che partecipa nella cinetica di reazione come catalizzatore, contribuendo alla formazione dell'anello aromatico, che conferisce alla molecola una straordinaria stabilità), di IPA e metalli come ferro e rame. Tutto questo accoppiato a temperature di circa 400 °C, crea le condizioni favorevoli per la formazione delle diossine. Tuttavia esistono tecnologie che impediscono la formazione di questi pericolosi composti, infatti, gli inceneritori moderni operano a temperature di 1100 °C (temperatura che permette la termodistruzione di tali composti) impedendo così un riarrangiamento molecolare e quindi la ri-formazione delle diossine lungo la colonna di vapori. Sfortunatamente il CTE di Gela, pur incenerendo un materiale altamente pericoloso, è stata esonerata da prescrizioni simili.

Le diossine sono sostanze aromatiche liposolubili, dal grande potere embriotossico, mutageno e cancerogeno.



**1,4-diossina
o p-diossina**



**2,3,7,8-TCDD
tetraclorodibenzodiossina**

La tossicità di questi composti genera anche malformazioni durante l'ontogenesi, atrofia dei testicoli e riduzione della vitalità degli spermatozoi, riduzione delle capacità di risposta immunitaria da parte dell'organismo sottoposto a contaminazione, anche dieci anni dopo l'esposizione (Connet, 2005), infine le diossine sembrerebbero capaci di attivare il retrovirus dell'HIV. Essendo liposolubili interferiscono con la guaina mielinica degli assoni del sistema nervoso dei vertebrati, provocando numerosi danni irreversibili, danneggiano inoltre organi come il fegato ed i reni. Gli unici vertebrati che possono liberarsi delle diossine sono i mammiferi femmine, cedendo tutte le loro diossine al feto. Tali composti sono affini al DNA, legandolo operano il loro effetto teratogeno e cancerogeno.

Molti studi hanno già dimostrato che la combustione del pet-coke è individuata tra le maggiori fonti di diossine nei processi di combustione delle industrie. La tabella I.2. mostra i risultati di uno studio condotto da ENEA e commissionato dalla Commissione Europea (Releases of Dioxins and Furans to Land and Water in Europe, Final Report, settembre 1999, p. 132 – Commissionato dall'UE).

Tabella 1,2 - Stima delle emissioni di PCDD e PCDF (grammi ITEF/anno), valutazioni dell'ENEA (al 1998) e dati riportati in uno studio dell'Unione Europea pubblicato nel 1999¹⁰ e riferiti al 1994

Fonti di diossine da impianti Combustione	1990	1995	2000	2005	2010
Carbone	1,5	0,7	0,8	0,8	0,8
Lignite	0	0	0	0	0
Olio combustibile	6,3	5,1	5,1	5,1	5,1
Legna	0,3	0,6	0,2	0,1	0,0
Coke	0,4	0,2	0,2	0,2	0,1
GPL	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Nafta	1,3	1,0	1,0	1,0	1,0
Kerosene	0	0	0	0	0
Gasolio	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
Petcoke	3,1	2,5	2,6	2,6	2,6

Ancora i PCB rappresentano un'altra fonte di inquinanti di tipo industriale, che presentano caratteristiche di tossicità analoghe a quelle delle diossine. I PCB, hanno una forte neurotossicità e teratogenicità (capacità di provocare alterazioni all'ontogenesi del feto). Questo tipo di inquinanti sono molto pericolosi per via della loro motilità biogeochimica che ne facilita l'ingresso nei sistemi biologici dove si accumulano a seguito di fenomeni di biomagnificazione.

Gli IPA sono inquinanti cancerogeni derivanti sia da sversamenti di petrolio e dalla incompleta combustione di carbone e del pet-coke, sono responsabili di intossicazioni ed infiammazioni alle vie respiratorie dell'uomo. Essi sono liposolubili, quindi bioaccumulabili, resi ancora più pericolosi dalla elevata stabilità termica che in condizioni ambientali li rende pressoché indistruttibili. I nitroderivati degli IPA una volta nel nucleo della cellula, partecipano a reazioni di addizione nucleofila, che comportano il legame tra queste sostanze e le basi azotate del DNA (in particolare questi composti attaccano l'adenina) provocando mutazioni cancerogenetiche.

Ma le principali sostanze inquinanti immesse nell'atmosfera a seguito delle operazioni legate all'estrazione e raffinazione petrolifera, sono il biossido di zolfo, ossidi di azoto, metano, ozono e monossido di carbonio.

Il biossido di zolfo, può provocare serie intossicazioni; basti ricordare che nel Golfo Persico, nei primi decenni degli anni '60, morirono quasi 3000 persone intossicate a causa dell'esplosione di una piattaforma petrolifera. Ricerche inglesi ed americane hanno scientificamente dimostrato che nell'uomo esiste uno stretto rapporto tra le concentrazioni di SO_x e di particolato nell'atmosfera (causa anche del fenomeno delle piogge acide) e l'insorgenza della bronchite cronica e dell'enfisema polmonare, con il raddoppio dell'indice di mortalità per malattie respiratorie; altre ricerche hanno evidenziato un nesso tra le concentrazioni dei prodotti di combustione del petrolio e del carbone degli impianti fissi e l'incidenza delle infezioni delle vie respiratorie.

I rischi sulla salute umana legati alle emissioni di azoto sono dovuti al fatto che esso crea irritazione agli occhi, lesioni alle vie respiratorie e attacchi asmatici nei soggetti più a rischio (bambini ed anziani). E' da rilevare infine che attualmente manca una rete fissa di monitoraggio della qualità dell'aria intorno alle zone maggiormente interessate dall'attività estrattiva, come si evince dal rapporto regionale "L'ambiente in Basilicata 1999", in cui le uniche rilevazioni effettuate risultano quelle nell'area presso Grumento Nova da una stazione mobile detta PMIP, mentre mancano completamente i dati relativi alle emissioni in atmosfera in tutti gli altri siti italiani.

Per quanto riguarda invece l'inquinamento della falda acquifera, secondo Foster (1987) il fattore di rischio che permette di quantizzare l'inquinamento alla quale un acquifero è sottoposto, può essere valutato mediante lo studio di due di parametri, la Vulnerabilità dell'acquifero e la Magnitudo: il primo parametro dipende dalla distanza rispetto il centro di emissione degli inquinanti e dalla litologia delle rocce incassanti. La vulnerabilità rappresenta secondo Civita (1994) "la suscettività specifica dei sistemi acquiferi nelle loro diverse parti

componenti e nelle diverse configurazioni geometriche e idrodinamiche, ad ingerire e diffondere, anche mitigandone gli effetti, un inquinante fluido o idroveicolato tale da produrre impatto sulla qualità delle acque nello spazio e nel tempo".

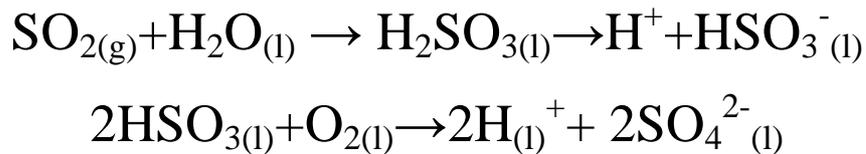
La magnitudo dell'evento inquinante, è la massa di inquinanti emessa nell'unità di tempo, considerato anche secondo Civita (1994) come l'ampiezza dell'evento inquinante.

Infine come sottolinea una citazione di Civita:

" l'estrazione di petrolio e gas rappresenta un serio rischio per le acque sotterranee a causa delle tecniche stesse di ricerca e sviluppo e delle notevoli quantità di sostanze ad alto potenziale inquinante che vengono movimentate.

Tali sostanze includono oltre agli idrocarburi, le acque salate connesse ai giacimenti, i fanghi di perforazione, le acque immesse in profondità a scopo di migliorare il recupero del petrolio e/o di contrastare la subsidenza indotta per decompressione dei giacimenti (...). Quantità rilevanti di petrolio fuoriescono dai pozzi e si spargono sul terreno durante le fasi di impegno dei giacimenti e sistemazione dei boccafori. Quantità considerevoli di acque salate (...) hanno causato seri inquinamenti delle acque sotterranee (Aller, 1984). Essi, in genere attraversano più acquiferi e terminano nello strato utile del giacimento e, in caso di rivestimento insufficiente, o mal fatto o deteriorato, si trasformano in connettori".

Oltre la contaminazione dell'atmosfera e delle acque è opportuno valutare anche i rischi di contaminazione del suolo, che derivano dalle prime due tipologie di inquinamento; tanto è vero che per effetto dell'inquinamento atmosferico dovuto alla presenza di SO_x, si verifica un abbassamento del pH del suolo, a seguito delle precipitazioni acidificate dalla reazione di idratazione degli ossidi di zolfo, in presenza di nuclei di condensazione (ad esempio il particolato atmosferico e PM₁₀ emessi dalla combustione stessa) che formano acido solforico:



Tale abbassamento del pH produce l'impoverimento di ampie superfici forestali e dei biotopi della zona per l'invecchiamento precoce delle specie vegetali (figura I.11), dovuto al fatto che lo zolfo compromette il funzionamento della clorofilla, inibendo la sintesi di carboidrati con la conseguente morte delle piante.



Fig. I.11: effetti delle piogge acide sui sistemi forestali

Infine l'acidificazione del suolo e della rete fluviale influisce pesantemente anche sulla fauna. Analogamente a quanto descritto per i sistemi forestali, tali fenomeni si verificano anche negli agroecosistemi, infatti esiste una stretta relazione tra inquinamento atmosferico e diminuzione della resa agricola, con conseguente danno economico locale. Bisogna infine considerare che l'abbassamento del pH nei suoli promuove il rilascio dei "metalli pesanti" che divengono così biodisponibili. Con il termine "*metalli pesanti*", vengono definiti tutti quegli elementi (piombo, cadmio, mercurio ecc.) che hanno elevata massa atomica ed alta densità (superiore a 5 gr/cm^3), che oggi tuttavia si definiscono anche come

metalli in tracce, perché presenti a basse concentrazioni (pur restando pericolosi per la salute umana) nell'ambiente. Nonostante siano presenti in tracce nell'ecosistema, la loro pericolosità consiste nel fatto che sono praticamente indistruttibili e mostrano una spiccata tendenza al bioaccumulo, legandosi irreversibilmente alle molecole biologiche, una volta entrati nell'organismo. Inoltre la struttura e la tessitura del suolo (ossia il drenaggio) influenza la capacità di accumulo del metallo nella pedosfera stessa, è stato infatti appurato che i suoli argillosi accumulano tre volte in più metalli pesanti rispetto quelli sabbiosi, dove però tali inquinanti vengono più facilmente rilasciati in falda (Granata 2005).

Molti metalli esercitano un'azione tossica sugli organismi, perché come afferma Stryer (1989) *“i principali danni arrecati alle cellule derivano, dal legame irreversibile fra i cationi metallici e gli enzimi o altre molecole organiche funzionali, che vengono così denaturate e rese afunzionali”*.

Il mercurio in particolare interessa l'attività di estrazione e raffinazione del petrolio, esso causa avvelenamenti acuti o anche cronici come l'idrargirismo (colpisce il sistema nervoso danneggiandolo irreparabilmente), sia per ingestione che per inalazione, inoltre si accumula lungo i livelli della rete trofica in seguito alla biomagnificazione, risulta quindi ancora più tossico per i predatori superiori. Solitamente questo metallo è trattenuto nei suoli mediante organo-complessi scarsamente mobili, ma sfortunatamente viene metilato ad opera batterica, nella sua forma organica (dimetilmercurio) estremamente mobile e facilmente assorbibile dai viventi, perché diviene solubile in acqua (Streit & Stumm, 1993). L'accumulo di mercurio nelle piante terrestri, è direttamente proporzionale alla concentrazione dello stesso nel suolo, secondo quanto afferma Huckabee (1983) che ha monitorato i livelli del metallo nelle piante che vivevano in prossimità di una miniera di mercurio spagnola. Egli evidenzia come ad una distanza di mezzo chilometro dalla fonte di emissione del metallo pesante, la concentrazione del mercurio fosse superiore ad i 100 mg/kg di biomassa, mentre ad una distanza di

20 km, la concentrazione fosse di 0.20 mg/kg. Inoltre la vegetazione arborea accumula più metallo di quella erbacea in quanto più longeva. Con molta probabilità, analoghi risultati si potrebbero ottenere se lo studio venisse effettuato in un luogo dove la fonte del disturbo non è una miniera ma un'attività industriale. I rischi che le comunità vegetali corrono, evidenziati da tali studi sono che; nelle piante soggette ad inquinamento da metalli pesanti si registrano alterazioni dei ritmi circadiani (dovuti anche alla variazione della temperatura locale a seguito della attività industriale), che provocano ad esempio maturazioni precoci nelle culture, si registra inoltre un calo della produttività dovuto all'acidificazione delle piogge e del tasso di mutazione genetica che compromette la qualità delle successive generazioni.

Studi effettuati sulla tossicità del mercurio sulla fauna invertebrata, anche se i dati a disposizione in questo campo sono troppo pochi per giungere a delle conclusioni, mostrano che il mercurio presente sia nella forma organica che in quella inorganica, non influenza la mortalità delle specie studiate (Marigomez, 1986). In particolare lo studio di Marigomez è stato condotto principalmente su *Arion ater* una specie di mollusco polmonato, dove per 27 giorni è stata somministrata nella dieta del campione di individui preso in considerazione, una certa concentrazione di metallo pesante, gli esperimenti sono stati condotti a varie concentrazioni (da 0 a 1000 mg/kg); il tasso di mortalità ottenuto per tutte le prove era in media di tre individui ogni ventiquattro. Questi dati comunque hanno delle grosse implicazioni considerando i processi di biomagnificazione, soprattutto sugli uccelli e sui mammiferi che si nutrono di invertebrati come ad esempio la ghiandaia marina. Sarebbe necessario quindi uno studio condotto in modo esaustivo sugli effetti dell'inquinamento da metalli pesanti nelle reti trofiche della Piana di Gela.

Se si prende in considerazione lo studio sulla tossicità del mercurio nella classe degli uccelli, questo ha evidenziato che l'entità della contaminazione, varia a seconda della specie, ma in particolare pare che l'organo d'elezione

maggiormente colpito sia il fegato (Boening 1999). Sempre secondo il medesimo studio le uova vengono contaminate in modo differente dalle varie forme del mercurio, in particolare il mercurio organico tende ad accumularsi nell'albume, mentre il mercurio inorganico tende a concentrarsi nel tuorlo. Così come il livello trofico degli uccelli piscivori presenta maggiori livelli di mercurio nei tessuti del fegato, rispetto gli uccelli non piscivori, lo stesso vale per gli uccelli predatori di altri uccelli e mammiferi (i predatori superiori), che sono quindi più a rischio di contaminazione.

Altri metalli in tracce legati all'uso del pet-coke come combustibile, che vengono rilasciati in atmosfera sono, il vanadio, nichel, molibdeno e rame. Questi elementi sono presenti in modo significativo nel greggio di partenza come complessi organici (le porfiline). Durante la combustione del coke da petrolio, essi si sollevano nelle polveri, che ricadendo sulla superficie veicolano tali metalli nelle altre sfere geo-chimiche.

Sulla base di una serie di studi (sperimentazione animale e studi effettuati su un campione di operai sovietici che lavorano in un impianto Mo-Cu, secondo quanto afferma F.Nardo, 2006), è risultato che il molibdeno ed i suoi derivati sono estremamente tossici, infatti provocano disfunzioni al fegato, la gotta, deformità articolari, edemi e eritemi nelle zone di giuntura articolare. Il molibdeno ha anche proprietà teratogene interferendo con la normale ontogenesi del feto.

Per quanto riguarda gli effetti del piombo sugli uccelli, vari studi dimostrano che esso interferisce in due step della catena biosintetica dell'emoglobina, da una parte è in grado di interferire con enzimi responsabili della sintesi della globine e dall'altra interferisce con la sintesi dell'eme: infatti inibisce l'enzima ALA-deidratasi che è un enzima zinco-dipendente, esso lega un atomo di zinco per subunità, ed è molto sensibile all'inibizione da piombo (Bernard e Lauwerys, 1987) perché esso interagisce sia con i gruppi sulfidrilici dell'enzima, sia sottraendo lo zinco dai siti di legame (Tsukamoto et al., 1979). La ALA-deidratasi degli eritrociti è probabilmente il più sensibile indicatore della

esposizione al piombo. Infatti è stato mostrato che il livello di inibizione è correlato secondo una legge inversamente proporzionale con la concentrazione di piombo nel sangue. Il logaritmo dell'attività dell'ALA-deidratasi decresce linearmente quando la concentrazione del piombo nel sangue aumenta (De Matteise Lim, 1994).

Attualmente si sa anche che il piombo interferisce nel sistema di trasferimento del ferro. Il piombo sarebbe quindi responsabile di una carenza di ferro, similmente a quanto avviene nella anemia da ferro, ciò porterebbe in sintesi alla perdita di un intermedio della sintesi dell'eme (Labbe et al., 1987).

I.6. Precedenti studi sulla piana di Gela.

Ad oggi manca purtroppo una rete di monitoraggio della qualità dell'aria, delle acque, dei suoli e mancano anche studi di biomonitoraggio sulle specie indicatrici presenti nella piana di Gela.

Tuttavia negli anni passati fino ad i nostri giorni, differenti studi indipendenti condotti dalle Università di Palermo e Messina e da enti privati, sono stati svolti nella piana, ed hanno monitorato la qualità dell'aria, acqua, suoli e prodotti agroalimentari.

Tenendo conto di quanto afferma Granata (2005) le acque della falda gelese prossime al polo industriale di Gela risultano in un grave stato di contaminazione, dovuta alla presenza di idrocarburi, composti clorurati e metalli in tracce. Infatti le analisi mostrano che le acque presentano elevate concentrazioni di piombo (30 mg/l) ed altri metalli in tracce e presentano anche elevate concentrazioni di benzene (130 mg/l), toluene (18,8 mg/l) ed arsenico (450 mg/l) non rientrando nei limiti previsti dal DL 31/01 e superando di oltre dieci volte i limiti accettabili per le acque potabili.

In particolare lo studio di Granata afferma che le concentrazioni di piombo in un

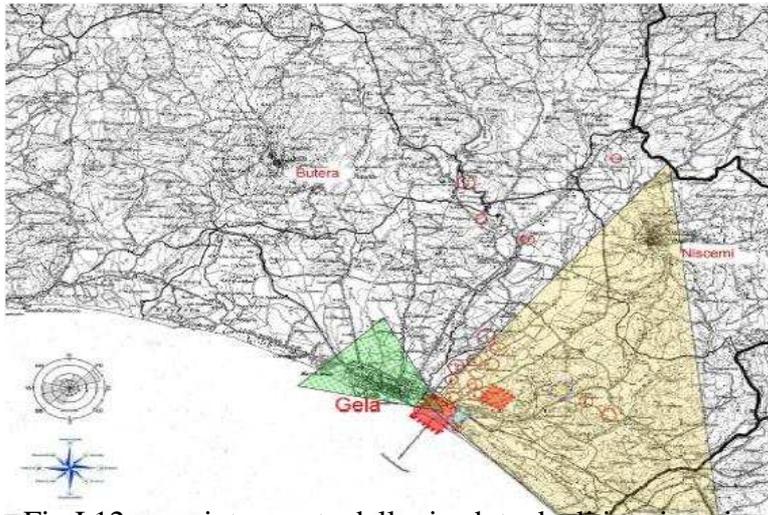


Fig.I.12: area interessata dalla ricaduta degli inquinanti (Granata, 2005)

campione di pomodori provenienti dalla piana di Gela, è circa cento volte superiore rispetto al contenuto dello stesso metallo riscontrato nel campione di controllo. Sono stati ottenuti risultati simili prelevando dei campioni anche nei carciofeti.

Al fine di appurare che il contributo di piombo dato dal traffico veicolare, fosse minimo, per lo studio è stata scelta come area di raccolta di campioni controllo, Riesi (20 Km ad Ovest rispetto il polo industriale) perché si è ritenuto che tale area non fosse soggetta a ricaduta di materiali provenienti dal polo industriale tenendo conto dell'orografia e dei venti dominanti (fig.I.12).

Effettivamente la concentrazione di piombo riscontrata nei carciofi di Riesi è risultata in media 56,10 ppb, contro i 153,63 ppb riscontrati invece nei campioni raccolti nell'area di ricaduta a Nord ad una distanza di 20 km, e contro una concentrazione riscontrata nei campioni raccolti a Nord Est ad una distanza di 20 km di 2400 ppb; valori certamente al disopra dei limiti imposti dal regolamento CEE 466/01 per i carciofi che pone un limite massimo di 100 ppb di piombo. Analoghi risultati sempre per il piombo ed altri metalli pesanti sono stati ottenuti analizzando prodotti caseari come ricotta e latte. Risulta quindi evidente che tali fenomeni di inquinamento colpiscono anche direttamente la qualità di vita dell'uomo.

Uno altro studio condotto dal Dipartimento di Chimica e Fisica della Terra dell'Università degli Studi di Palermo (Bosco et al., 2005), dimostra la presenza di metalli pesanti nel centro abitato, nell'area industriale e rurale della piana di

Gela. Lo studio è stato realizzato considerando due diversi recettori, le polveri depositate nei siti di campionamento e gli aghi di Pino d'Aleppo (*Pinus halepensis*) che essendo ricoperti da uno strato ceroso sono un'ottima "trappola" per i metalli pesanti e per il particolato più fine. L'indagine ha appurato lo stato di contaminazione della piana di Gela da parte di alcuni metalli in tracce, mettendoli in relazione con la loro fonte di emissione, in particolare l'arsenico, il vanadio ed il nichelio ed altri sono da ricondurre alla combustione del pet-coke.

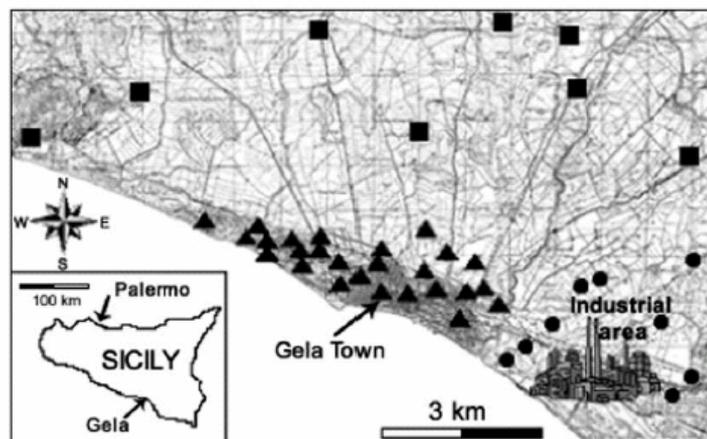


Fig. 1. Location of the study area and sampling sites. (■) Background samples collected at the outskirts of the town; (▲) pine needle samples collected within the urban area; and (●) pine needle samples collected near the industrial zone.

Fig.I.13: punti di campionamento delle polveri di Gela (Bosco et al.2005).

La figura I.13. illustra la localizzazione dei siti di campionamento del suddetto studio.

Tab.I.3 - analisi di un campione di pet-coke

Element concentrations in pet-coke					
Pd	Pt	Al	As	Ba	Br
4.4	14.7	2200	17.3	210	6.3
(16)	(54)	(1)	(355)	(18)	(93)
Ce	Cr	Cu	Fe	K	La
8	114	145	76600	400	22.4
(4.9)	(42)	(97)	(56)	(0.6)	(27)
Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P
500	550	75	0.08	787	230
(0.8)	(21)	(1838)	(1E-04)	(387)	(8)
Pb	S	Sb	Sr	Th	V
125	44790	3	28	0.8	1070
(357)	(6366)	(609)	(3)	(4)	(292)
Zn					
2609					
(1202)					

Data are in mg kg⁻¹ dry wt, except for Pd and Pt, which are in µg kg⁻¹. In parantheses are the enrichment factors (EF) calculated according to the formula $EF = (X/Al)_{\text{pet-coke}} / (X/Al)_{\text{crust}}$, where X is the element of interest and the index "crust" is relative to the average concentration (Krauskopf and Bird, 1995) of X and Ref in the earth's crust.

Inoltre gli autori hanno anche eseguito delle analisi elementari su un campione di pet-coke (tabella I.3), i risultati sono interessanti perché come si può notare nella tabella 3 il pet-coke di Gela ha una inusuale ed abbondante presenza di arsenico. I dati sono espressi in mg/Kg e i numeri tra parentesi indicano il fattore di arricchimento di ogni singolo elemento rispetto alla sua concentrazione media nella crosta terrestre. Tutto ciò desta particolare preoccupazione se si considera che sono stati inceneriti circa 3000 tonnellate al giorno di pet-coke in condizioni non adeguate, per circa quarant'anni, e solo da pochi anni il polo petrolchimico si è dotato del sistema di abbattimento dei metalli pesanti. Un'altra riflessione interessante che questo studio ci permette di osservare è il confronto che è stato effettuato tra il contenuto di metalli pesanti presenti nelle polveri della piana e quelle presenti nella città di Palermo (fig.I.14). Infatti il contributo di alcuni metalli è da ricondurre al traffico veicolare ma anche alla combustione del pet-

coke, quindi questo confronto effettuato permette di distinguere la fonte degli inquinanti nelle polveri della piana, infatti, pur avendo la città di Palermo (circa 850.000 abitanti) un contributo dato dal traffico veicolare sicuramente maggiore a quello di Gela (circa 70.000 abitanti), il contenuto di metalli nelle polveri di Palermo è inferiore a quello delle polveri di Gela, eccetto che per il palladio e il platino, notoriamente legati all'uso delle marmitte catalitiche. Inoltre a riprova del fatto che le polveri campionate a Gela sono arricchite di metalli in tracce a causa della combustione del pet-coke, gli autori hanno stimato un rapporto delle concentrazioni degli elementi in esame, confermando che il contributo delle polveri è simile a quello del pet-coke (con particolare riferimento al rapporto V/Ni che per il pet-coke è 1,4 mentre quello dei campioni di polvere di Gela è 1,6).

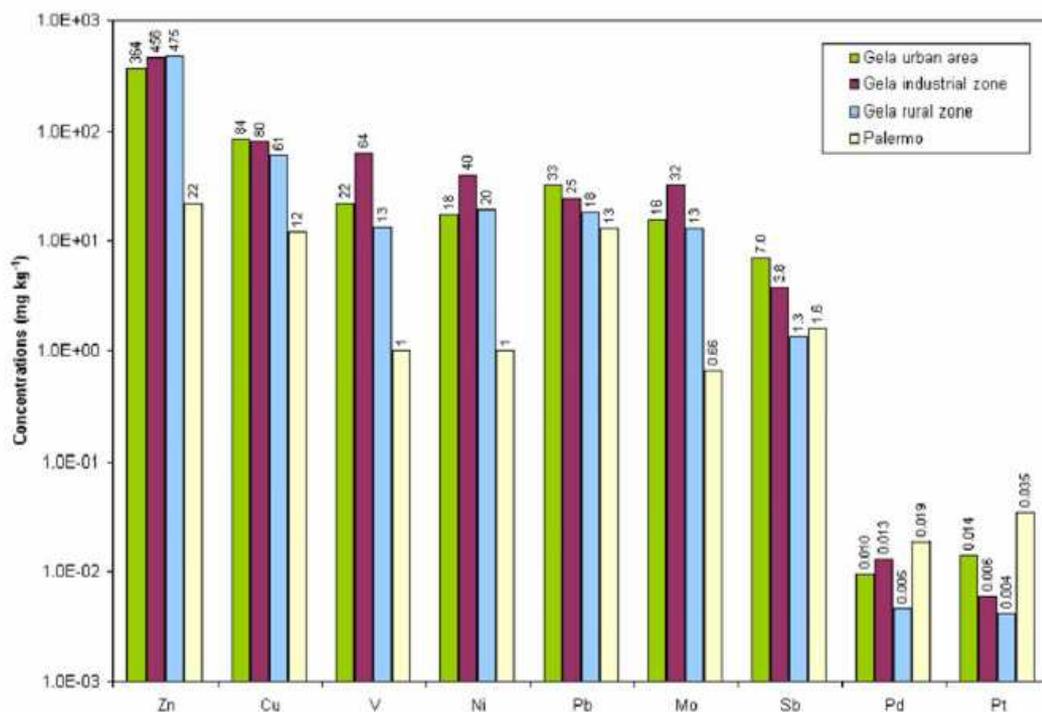


Fig.I.14: comparazione tra le polveri campionate a Palermo e quelle campionate a Gela.

Anche un altro studio effettuato da Manno ed al., 2006 su campioni di suolo provenienti dalla piana, dimostra che oltre agli elementi di origine geogenica sono presenti numerosi metalli in tracce di chiara origine antropica (traffico

veicolare e polo industriale). Sempre nel 2006 un altro lavoro condotto da Manno et al., sulla geochimica delle acque del Biviere di Gela evidenzia, come i bassi livelli di metalli pesanti presenti in sospensione potrebbe essere messo in relazione al bioaccumulo da parte del biota, dal momento che l'eutrofizzazione dovuta alle serre prossime al lago altera la normale composizione e contenuto di nutrienti nel lago provocando la fioritura batterica di quelle specie che poi organicano i metalli in tracce, sottraendoli dalla colonna d'acqua e considerando poi la natura argillosa del sedimento del lago è anche lecito pensare che buona parte dei metalli sia sequestrata nel sedimento e potrebbe quindi essere liberata in caso di variazioni di pH dovute ad un eventuale fenomeno di acidificazione indotto dalle piogge.

Nell'ambito della campagna di misura inquinamento atmosferico, promossa dal Comune di Gela, eseguita dall'ARPA Sicilia (Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente) nel bimestre compreso tra il 06/03/2007 e il 03/05/2007, è stata effettuata una valutazione della qualità dell'aria nel territorio in questione utilizzando il laboratorio mobile della suddetta agenzia.



Il sito prescelto si trova nei pressi del parcheggio AGIP di Gela, avente coordinate N $37^{\circ} 03' 829''$ ed E $14^{\circ} 16' 008''$, meglio individuabile in figura I.15. Secondo quanto affermano i responsabili del Report (Dott.ri Ballarino, Calandra e Capilli) la scelta del sito è avvenuta tenendo conto di vari fattori quali:

disponibilità di energia elettrica, sicurezza del mezzo, rischi per il pubblico, opportunità di ubicare punti di campionamento per diversi inquinanti nello stesso sito e vincoli di varia natura.

L'ubicazione del punto di campionamento per la misurazione in sito fisso del livello degli inquinanti è stata effettuata secondo i dettami tecnici per "Ubicazione su microscala" come definito dal D.M. n.60/2002, allegato VIII, ritenendolo un sito adeguato per dare indicazioni sulla qualità dell'aria per la protezione della salute umana. Il laboratorio utilizzato è attrezzato per la misura dei seguenti parametri chimici: biossido di zolfo (SO₂), monossido di carbonio (CO), biossido di azoto (NO₂), monossido di azoto (NO), ossidi di azoto (NO_x), ozono (O₃), particolato fine (PM₁₀), Benzene, Toluene, O-Xilene (BTX), metano (CH₄), idrocarburi non metanici (NMHC).

Il laboratorio è inoltre attrezzato per la misura dei seguenti parametri meteorologici: Velocità Venti Prevalenti (VVP), Direzione Venti Prevalenti (DVP), Temperatura (T), Pressione atmosferica (P), Precipitazioni (PREC), Umidità Relativa (UR).

Tutti i dati orari relativi ai parametri chimici e fisici misurati nel corso della campagna sono comunque disponibili sul sito ARPA Sicilia e a seguito sono elencati. I limiti di legge a cui il testo fa riferimento sono riportati nella Tabella II.1.

Secondo il report i livelli di biossido di zolfo (SO₂) sono stati sempre inferiori ai limiti di legge.

Il valore massimo della media giornaliera è stato di 43.76 µg/m³ raggiunto in data 13 aprile 2007, mentre la massima concentrazione oraria è stata registrata il 12 aprile 2007 alle ore 15:00 ed è pari a 287.33 µg/m³. Per quanto riguarda i livelli di monossido di carbonio (CO) essi sono stati sempre inferiori ai limiti di legge. Il valore massimo di concentrazione oraria è stato registrato il 15 marzo 2007 alle ore 19:00 ed è pari a 0.98 mg/m³, mentre la massima concentrazione

della media mobile su 8 ore è stata registrata il 15 marzo 2007 ed è pari a 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Il monossido di azoto (NO) non è soggetto direttamente a normativa tuttavia è stato comunque misurato ed il suo valore massimo orario è stato pari a 25.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, rilevato il 26 marzo 2007 alle ore 8:00.

I livelli di biossido di azoto (NO₂) sono stati contenuti e sempre inferiori ai limiti di legge. Il valore massimo di concentrazione oraria è stato registrato il 06 marzo 2007 alle ore 10:00. ed è pari a 28.80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre il valore massimo della media giornaliera è pari a 8.59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ registrato sempre in data 24 aprile 2007. Il valore orario è inferiore al limite per la protezione della salute umana fissato dal D.M. 60/02 in 230 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, considerando il margine di tolleranza di 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ previsto per l'anno 2007.

Durante la campagna di monitoraggio il valore massimo degli ossidi di azoto (NO_x) della concentrazione media oraria è stato di 33.50 ppb, registrato il 06 marzo 2007 alle ore 8:00.

Il valore massimo della concentrazione di ozono (O₃) media oraria è stato di 161.28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, registrato il 23 aprile 2007 alle ore 20:00, mentre la massima concentrazione della media mobile su 8 ore è stata registrata il 23 aprile 2007 ed è pari a 130 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. In riferimento al D. Lgs. 21 maggio 2004 n. 183, non è stato superato il livello della soglia di informazione pari a 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Il valore massimo della media mobile sulle 8 ore è stato di 130 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, pertanto è stato superato il limite stabilito dalla normativa come obiettivo a lungo termine per la salvaguardia della salute umana fissato dal suddetto decreto in 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Per ciò che concerne gli inquinanti come Benzene, Toluene, Ortossilene (BTX), è stato calcolato solo il valore limite per il benzene, unico dei tre inquinanti ad essere soggetto a normativa, come media annuale delle concentrazioni medie orarie è fissato in 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, considerando il margine di tolleranza previsto per l'anno 2007 (D.M. 60/2002).

La media delle concentrazioni di benzene, calcolata sull'intero periodo di monitoraggio, è stata di $1.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La massima concentrazione oraria, rilevata il 06 marzo 2007 alle ore 21:00, è stata pari a $23.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Per il Toluene non sono previsti valori limite: il massimo valore della media oraria, registrato in data 27 aprile 2007 alle ore 19:00, è pari a $15.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Anche per l'o-Xilene non sono previsti valori limite: il massimo valore della media oraria, registrato in data 07 marzo 2007 alle ore 16:00, è pari a $12.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Il giorno 09 marzo 2007 alle ore 14:00 è stata rilevata la massima concentrazione media oraria pari a $547.78 \mu\text{g-C}/\text{m}^3$ di idrocarburi non Metanici (NMHC). Il valore massimo di media giornaliera calcolata per il periodo di monitoraggio è stata di $236.60 \mu\text{g-C}/\text{m}^3$ raggiunto in data 07 marzo 2007. Il valore limite dei NMHC, è valutato come media su 3 ore consecutive, è fissato dal D.P.C.M. del 28/3/83 in $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tale limite viene adottato soltanto nelle zone e nei periodi dell'anno nei quali si sono verificati superamenti dello standard della qualità dell'aria per l'ozono, durante questa campagna di monitoraggio tale condizione non si è mai verificata. Tuttavia vanno evidenziati frequenti valori di concentrazione media oraria che superano la concentrazione di $200 \mu\text{g-C}/\text{m}^3$, fissata dal D.P.C.M. del 28/3/83, indice di inquinamento.

Per quanto riguarda le polveri Sottili (PM10), esse sono state determinate tramite analizzatore in continuo. Durante tutto il periodo di rilevamento il limite giornaliero per il PM10 imposto dalla

Normativa vigente ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) è stato superato quattro volte. Il massimo valore della media giornaliera è stato di $65.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$, registrato il 29 marzo 2007. Il valore più elevato della concentrazione media oraria è stato di $131.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$, rilevato il 29 marzo 2007 alle ore 15:00.

Inoltre le polveri Sottili (PM10) sono state determinate anche tramite campionatore gravimetrico sequenziale. Durante il periodo di rilevamento sono state effettuate n. 15 campionamenti gravimetrici di 24 ore ciascuno di polveri sottili *PM10* , riscontrando due superamenti della media su 24 ore fissata in 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, di seguito riportate:

Nr. filtro	Data di inizio campionamento	Peso iniziale (g)	Peso finale (g)	Volume d'aria contatore (m^3)	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Peso Particolato (mg)	Analisi effettuate
A01	14/03/2007	0,155576	0,157360	55,044	32,41	1,784	IPA
A03	16/03/2007	0,153688	0,153388	55,045	30,88	1,700	metalli
A04	17/03/2007	0,153029	0,154351	55,043	24,02	1,322	
A05	18/03/2007	0,153306	0,155016	55,047	31,06	1,710	IPA
A06	19/03/2007	0,151814	0,153301	55,043	27,02	1,487	
A09	22/03/2007	0,151957	0,152817	55,08	15,61	0,860	
A11	24/03/2007	0,149938	0,151793	55,046	33,70	1,855	
A12	25/03/2007	0,147502	0,149248	55,046	31,72	1,746	metalli
A13	26/03/2007	0,151242	0,152782	55,046	27,98	1,540	
A15	28/03/2007	0,150537	0,151618	55,044	19,64	1,081	
A16	29/03/2007	0,127484	0,130437	55,043	53,65	2,953	metalli
A17	30/03/2007	0,126238	0,127721	55,039	26,94	1,483	
A18	31/03/2007	0,126154	0,133195	55,041	127,92	7,041	metalli
A19	01/04/2007	0,129510	0,130865	55,041	24,62	1,355	IPA
A20	02/04/2007	0,125889	0,127034	55,041	20,80	1,145	

Tab.I.4 - analisi IPA

: risultati analisi IPA

Parametro	u.d.m.	A01	A05	A19
Phenanthrene	ng/Nm ³	0,38	0,42	0,43
Anthracene	ng/Nm ³	0,05	0,06	<0,01
Fluorantene	ng/Nm ³	0,15	0,06	0,24
Pyrene	ng/Nm ³	0,35	0,06	0,29
Benz a anthracene	ng/Nm ³	0,02	0,10	0,08
Chrysene	ng/Nm ³	0,07	0,04	0,28
Benzo b fluoranthene	ng/Nm ³	0,11	0,08	0,28
Benzo k fluoranthene	ng/Nm ³	0,04	0,12	0,06
Benzo j fluoranthene	ng/Nm ³	0,04	0,03	0,11
Benzo e pyrene	ng/Nm ³	0,08	0,04	0,12
Benzo a pyrene	ng/Nm ³	0,01	0,08	0,03
perylene	ng/Nm ³	<0,01	0,04	<0,01
Indeno 1,2,3-cd pyrene/	ng/Nm ³	0,02	0,05	0,06
Dibenz a,h anthracene	ng/Nm ³	<0,01	<0,01	<0,01
Benzo ghi perylene	ng/Nm ³	0,06	0,11	0,11

Tab.I.5 - analisi metalli

: risultati analisi metalli

Parametro	u.d.m	A03	A12	A16	A18
Co	ng/Nm ³	<2	<2	5,1	3,8
V	ng/Nm ³	8,3	4,9	28,3	32,1
Cd	ng/Nm ³	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cr	ng/Nm ³	34,9	32,1	296,7	47,5
Cu	ng/Nm ³	26,4	27,3	24,6	21,3
Fe	ng/Nm ³	295	457	2293	3220
Pb	ng/Nm ³	7,6	4,5	8,1	7,8
Mn	ng/Nm ³	6,6	8,5	28	49,1
Zn	ng/Nm ³	55,3	157,8	4550	3003
Ba	ng/Nm ³	36	36,2	6351	4077
Ni	ng/Nm ³	<2	<2	51,8	4,2
As	ng/Nm ³	<2	<2	<2	<2
Al	ng/Nm ³	75	291	24024	22932

A16 ed A18 prelevati rispettivamente in data 29 e 31 marzo 2007, che manifestano ingenti quantità di PM10, oltre i limiti

di legge, lo stesso materiale particolato risulta particolarmente ricco dei seguenti metalli: Ni, V, Al, Fe, Zn, Cr e Ba.

Sul laboratorio è installato un sistema di campionamento aria detto CANISTER, che si attiva automaticamente al superamento di un valore di soglia (preimpostato a 800 µg-C/m³) del parametro Idrocarburi non Metanici (NMHC). CANISTER si è attivato in data 03.04.2007 alle ore 22:55 e in data 08.04.2007 alle ore 10:16 campionando entrambi in modalità istantanee.

Inoltre, sui campioni A01, A05 e A19 sono state effettuate le analisi degli IPA e sui campioni A03, A12, A16 e A18 l'analisi dei metalli pesanti, i cui risultati vengono riportati nelle tabelle I.4 e I.5.

Dall'analisi dei valori sopra riportati si evince che la composizione del materiale particolato non si mantiene costante per tutti i campioni, come si desume, considerando il rapporto in peso metalli/materiale particolato. In particolare nel caso dei campioni

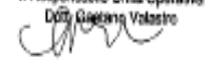
L'analisi quali - quantitativa dei campioni prelevati viene riportata di seguito (Rapporti di prova n. 627 e 621). Tale analisi ha evidenziato una notevole presenza di idrocarburi aromatici e alifatici.

DEPARTAMENTO ARPA PROVINCIALE DI SIRACUSA Via Delfico, 12 - 96100 Siracusa tel. 0931 484139 - fax 0931 725453 e-mail: arpa@arpsiracusa.it		 AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE DELL'AMBIENTE		
RAPPORTO DI PROVA				
R.P.N.627	Emesso il 20/04/2007			
da U.D.	Sede: Bonifacio-Bifari-Siracustale			
Denominazione Campione	Campione di aria - cimitero n.12			
Verbale di prelievo n.	Del			
Punto di Prelievo: Gola "parcheggio aggr. nei pressi dell'entrata principale"				
Tipologia di Prelievo: istantaneo				
Prelevato da: Personale ARPA Sicilia		Codice Campione: 070403_12		
Data Prelievo: inizio il 03/04/2007 alle ore 22:55		fine il 03/04/2007 alle ore 23:05		
DATI ANALITICI				
Analita	unità di misura	Risultato	Lim. di Riv. (L.R.)	Metodo di analisi
Aromatici				
Benzene	µg/m ³	66,1	0,2	EPA TO-14A
Toluene	µg/m ³	70,3	0,1	EPA TO-14A
Etilbenzene	µg/m ³	13,8	0,1	EPA TO-14A
m-p xilene	µg/m ³	27,4	0,1	EPA TO-14A
Stilbene	µg/m ³	8,9	0,2	EPA TO-14A
o-xilene	µg/m ³	15,2	0,2	EPA TO-14A
isopropilbenzene	µg/m ³	0,8	0,3	EPA TO-14A
n-propilbenzene	µg/m ³	2,9	0,3	EPA TO-14A
m-etil toluene	µg/m ³	16,0	0,3	EPA TO-14A
p-etil toluene	µg/m ³	6,1	0,3	EPA TO-14A
o-etil toluene	µg/m ³	7,0	0,3	EPA TO-14A
1,2,3 trinitrobenzene	µg/m ³	6,2	0,3	EPA TO-14A
p-dinitrobenzene	µg/m ³	4,7	0,3	EPA TO-14A
1,3,5 trinitrobenzene	µg/m ³	3,7	0,1	EPA TO-14A
1,2,4 trinitrobenzene	µg/m ³	11,7	0,1	EPA TO-14A
Paraffine alifatiche				
Propano	µg/m ³	1,2	0,4	EPA TO-14A
Cloropropano	µg/m ³	1,4	0,2	EPA TO-14A
Propano 114	µg/m ³	<L.R.	0,4	EPA TO-14A
Bromopropano	µg/m ³	<L.R.	0,4	EPA TO-14A
Cloropropano	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A
Triclorofluorometano (Propano 11)	µg/m ³	1,4	0,6	EPA TO-14A
Cloruro di metilene	µg/m ³	<L.R.	5,7	EPA TO-14A
Propano 113	µg/m ³	<L.R.	0,8	EPA TO-14A
1,1 dicloroetano	µg/m ³	<L.R.	0,4	EPA TO-14A
Clorobenzene (Propano 20)	µg/m ³	<L.R.	0,5	EPA TO-14A
1,2 dicloroetano	µg/m ³	0,7	0,4	EPA TO-14A
1,1,1 trichloroetano	µg/m ³	<L.R.	0,6	EPA TO-14A
Tetracloruro di carbonio	µg/m ³	0,3	0,7	EPA TO-14A
1,2 dicloropropano	µg/m ³	0,6	0,5	EPA TO-14A
1,1,2 trichloropropano	µg/m ³	<L.R.	0,5	EPA TO-14A
1,1,2,2 tetrachloropropano	µg/m ³	2,7	0,7	EPA TO-14A
Cloruro di vinile	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A
Olefine alifatiche				
1,1 dicloroetilene	µg/m ³	<L.R.	0,4	EPA TO-14A
et 1,2 dicloroetilene	µg/m ³	<L.R.	0,4	EPA TO-14A
Tricloroetilene	µg/m ³	<L.R.	0,5	EPA TO-14A
et 1,3 dicloropropene	µg/m ³	<L.R.	0,4	EPA TO-14A
trans 1,3 dicloropropene	µg/m ³	<L.R.	0,4	EPA TO-14A
Tetracloroetilene	µg/m ³	<L.R.	0,7	EPA TO-14A
Esaclorobutadiene 1,3	µg/m ³	1,1	0,7	EPA TO-14A
trans 1,2 dicloroetilene	µg/m ³	<L.R.	0,4	EPA TO-14A

Analita	unità di misura	Risultato	Lim. di Riv. (L.R.)	Metodo di analisi
Aromatici alifatici				
Ciclobutene	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
1,3 diclorobutene	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A
1,4 diclorobutene	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A
1,2 diclorobutene	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A
1,2,4 Triclorobutene	µg/m ³	1,1	0,1	EPA TO-14A
alcano				
butilacetato	µg/m ³	23,0	0,6	EPA TO-14A
1,3 butadiene	µg/m ³	1,2	0,2	EPA TO-14A
isobutene	µg/m ³	18,0	0,3	EPA TO-14A
1-butene	µg/m ³	6,0	0,1	EPA TO-14A
n-butano	µg/m ³	61,6	0,3	EPA TO-14A
trans 2-butene	µg/m ³	2,2	0,1	EPA TO-14A
cis 2-butene	µg/m ³	2,1	0,1	EPA TO-14A
isopentano	µg/m ³	128,5	0,2	EPA TO-14A
1-pentano	µg/m ³	8,5	0,2	EPA TO-14A
isopentano	µg/m ³	134,1	0,2	EPA TO-14A
cis 2-pentano	µg/m ³	9,6	0,2	EPA TO-14A
trans 2-pentano	µg/m ³	0,5	0,2	EPA TO-14A
cicloesano	µg/m ³	5,1	0,2	EPA TO-14A
2,3 dimetil butano	µg/m ³	3,1	0,2	EPA TO-14A
2,3 dimetil butano	µg/m ³	20,7	0,2	EPA TO-14A
2 metilpentano	µg/m ³	16,7	0,2	EPA TO-14A
3 metilpentano	µg/m ³	67,4	0,2	EPA TO-14A
1 esano	µg/m ³	43,6	0,2	EPA TO-14A
2,3 dimetil pentano	µg/m ³	18,5	0,1	EPA TO-14A
metilcicloesano	µg/m ³	38,0	0,2	EPA TO-14A
2,4 dimetil pentano	µg/m ³	5,0	0,3	EPA TO-14A
2 metilossano	µg/m ³	20,6	0,3	EPA TO-14A
3 metilossano	µg/m ³	34,0	0,3	EPA TO-14A
ossano	µg/m ³	45,4	0,3	EPA TO-14A
metilcicloossano	µg/m ³	22,4	0,2	EPA TO-14A
2,3,4 trimetilpentano	µg/m ³	14,2	0,3	EPA TO-14A
2 metilossano	µg/m ³	14,0	0,3	EPA TO-14A
3 metilossano	µg/m ³	8,9	0,3	EPA TO-14A
ossano	µg/m ³	21,4	0,3	EPA TO-14A
n-ossano	µg/m ³	15,8	0,7	EPA TO-14A
n-decano	µg/m ³	21,7	0,7	EPA TO-14A
composti solforati				
ossido di carbonio	µg/m ³	1,4	0,2	EPA TO-14A
metil mercaptano	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
etil mercaptano	µg/m ³	1,8	0,2	EPA TO-14A
ossido di metile	µg/m ³	0,9	0,2	EPA TO-14A
ossido di carbonio	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
isopropil mercaptano	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
butil mercaptano ter	µg/m ³	1,9	0,2	EPA TO-14A
propil mercaptano	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
etil metil solfuro	µg/m ³	0,4	0,2	EPA TO-14A
solfuro	µg/m ³	0,9	0,2	EPA TO-14A
butil mercaptano sec	µg/m ³	1,0	0,2	EPA TO-14A
isobutil mercaptano	µg/m ³	22,8	0,2	EPA TO-14A
ossido di etile	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
butil mercaptano	µg/m ³	1,2	0,2	EPA TO-14A
dimetil solfuro	µg/m ³	36,5	0,2	EPA TO-14A
isopropil mercaptano	µg/m ³	66,3	0,2	EPA TO-14A
tetracloroetilene	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
pentilmercaptano	µg/m ³	0,6	0,2	EPA TO-14A
solfuro di propile	µg/m ³	0,7	0,2	EPA TO-14A
di solfuro di etile	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A
solfuro di butile s	µg/m ³	0,8	0,3	EPA TO-14A
di solfuro di propile	µg/m ³	1,0	0,3	EPA TO-14A



Il Responsabile Livello Operativo
Dott. Gaetano Valastro



RAPPORTO DI PROVA					
R.P.A. 611	Emesso il 27/04/2007				
da L.O.	Socio-Bonifica-Rifiuti Strumentale				
Denominazione Campione	Campione di aria - canister n. 1				
Verbale di prelievo n.	Del				
Punto di Prelievo: Gola "parco degli agri nei pressi dell'entrata principale"					
Tipologia di Prelievo: istantanea		Codice Campione: 070408_06			
Prelievo da: Personale ARPA Sicilia					
Data Prelievo: inizio il 08/04/2007 alle ore 10:16		fine il 08/04/2007 alle ore 10:26			
DATI ANALITICI					
Analia	unità di misura	Risultato	Lim. di Riv. (L.R.)	Metodo di analisi	
Aromatici	Benzene	µg/m ³	3,4	0,2	EPA TO-14A
	toluene	µg/m ³	6,4	0,1	EPA TO-14A
	Edilbenzene	µg/m ³	1,0	0,1	EPA TO-14A
	m-p xilene	µg/m ³	3,5	0,1	EPA TO-14A
	Stirene	µg/m ³	0,3	0,2	EPA TO-14A
	o-xilene	µg/m ³	1,4	0,2	EPA TO-14A
	isopropilbenzene	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
	n-propilbenzene	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A
	m etil toluene	µg/m ³	1,1	0,3	EPA TO-14A
	p etil toluene	µg/m ³	0,4	0,3	EPA TO-14A
	o etil toluene	µg/m ³	0,5	0,3	EPA TO-14A
	1,2,3 trimetilbenzene	µg/m ³	0,6	0,2	EPA TO-14A
	o dietil benzene	µg/m ³	0,6	0,3	EPA TO-14A
	1,3,5 trimetilbenzene	µg/m ³	0,2	0,1	EPA TO-14A
1,2,4 trimetilbenzene	µg/m ³	1,5	0,1	EPA TO-14A	
Paraffine alogenate	Proso 12	µg/m ³	1,2	0,4	EPA TO-14A
	Cloroetano	µg/m ³	1,4	0,2	EPA TO-14A
	Proso 114	µg/m ³	<L.R.	0,4	EPA TO-14A
	Bromoetano	µg/m ³	<L.R.	0,4	EPA TO-14A
	Cloroetano	µg/m ³	0,4	0,3	EPA TO-14A
	Triclorofluoroetano (Proso 11)	µg/m ³	1,5	0,6	EPA TO-14A
	Cloro di metilene	µg/m ³	<L.R.	5,7	EPA TO-14A
	Proso 113	µg/m ³	<L.R.	0,8	EPA TO-14A
	1,1 dicloroetano	µg/m ³	<L.R.	0,4	EPA TO-14A
	Cloroformo (Proso 20)	µg/m ³	<L.R.	0,5	EPA TO-14A
	1,2 dicloroetano	µg/m ³	<L.R.	0,4	EPA TO-14A
	1,1,1 trichloroetano	µg/m ³	<L.R.	0,6	EPA TO-14A
	tetrachloro di carbonio	µg/m ³	0,3	0,3	EPA TO-14A
	1,2 dicloropropano	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A
1,1,2 trichloroetano	µg/m ³	<L.R.	0,5	EPA TO-14A	
1,1,2,2 tetrachloroetano	µg/m ³	<L.R.	0,7	EPA TO-14A	
Cloruri alogenate	Cloruro di vinile	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A
	1,1 dicloroetilene	µg/m ³	<L.R.	0,4	EPA TO-14A
	etil 1,2 dicloro etilene	µg/m ³	<L.R.	0,4	EPA TO-14A
	Tricloroetilene	µg/m ³	<L.R.	0,5	EPA TO-14A
	cis 1,3 dicloropropene	µg/m ³	<L.R.	0,4	EPA TO-14A
	trans 1,3 dicloropropene	µg/m ³	<L.R.	0,4	EPA TO-14A
	Tetrachloroetilene	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A
	Esadichlorocicloesano 1,3	µg/m ³	2,9	0,1	EPA TO-14A
	trans 1,2 dicloro etilene	µg/m ³	<L.R.	0,4	EPA TO-14A

Analia	unità di misura	Risultato	Lim. di Riv. (L.R.)	Metodo di analisi	
Aromatici alogenati	Clorobenzene	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
	1,3 diclorobenzene	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A
	1,4 diclorobenzene	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A
	1,2 diclorobenzene	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A
idrocarburi alifatici	1,2,4 Triclorobenzene	µg/m ³	3,2	0,1	EPA TO-14A
	butilacetato	µg/m ³	1,3	0,6	EPA TO-14A
	1,3 butadiene	µg/m ³	0,4	0,2	EPA TO-14A
	isobutano	µg/m ³	20,8	0,1	EPA TO-14A
	1 butano	µg/m ³	7,9	0,1	EPA TO-14A
	n-butano	µg/m ³	1,4	0,3	EPA TO-14A
	trans 2 butano	µg/m ³	0,2	0,1	EPA TO-14A
	cis 2 butano	µg/m ³	<L.R.	0,1	EPA TO-14A
	isopentano	µg/m ³	2,4	0,2	EPA TO-14A
	1-pentene	µg/m ³	0,3	0,2	EPA TO-14A
	n-pentano	µg/m ³	2,9	0,2	EPA TO-14A
	cis 2-pentene	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
	trans 2-pentene	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
	ciclopentano	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
2,2 dimetil butano	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A	
2,3 dimetil butano	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A	
2 metilpentano	µg/m ³	0,6	0,2	EPA TO-14A	
3 metilpentano	µg/m ³	0,7	0,2	EPA TO-14A	
1 esano	µg/m ³	0,5	0,2	EPA TO-14A	
2,1 dimetil esano	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A	
metilciclopentano	µg/m ³	0,5	0,2	EPA TO-14A	
2,4 dimetil esano	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A	
2 metilheptano	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A	
3 metilheptano	µg/m ³	0,5	0,3	EPA TO-14A	
ottano	µg/m ³	1,6	0,3	EPA TO-14A	
metilcicloesano	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A	
1,3,4 trimetilpentano	µg/m ³	0,5	0,1	EPA TO-14A	
2 metilottano	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A	
1 metilnonano	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A	
etano	µg/m ³	0,4	0,3	EPA TO-14A	
n-nonano	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A	
n-decano	µg/m ³	1,3	0,7	EPA TO-14A	
composti solforati	solforo di carbonio	µg/m ³	1,8	0,2	EPA TO-14A
	metil mercaptano	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
	etil mercaptano	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
	solforo di metile	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
	solforo di carbonio	µg/m ³	0,7	0,2	EPA TO-14A
	isopropil mercaptano	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
	butil mercaptano terziario	µg/m ³	1,9	0,2	EPA TO-14A
	propil mercaptano	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
	etimetilolfuro	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
	diisole	µg/m ³	0,2	0,1	EPA TO-14A
	butil mercaptano secondario	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
	isobutil mercaptano	µg/m ³	0,2	0,2	EPA TO-14A
	solforo di etile	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
	butil mercaptano	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
	diolfuro di metile	µg/m ³	0,9	0,2	EPA TO-14A
	isopentil mercaptano	µg/m ³	0,7	0,2	EPA TO-14A
	tetraidrolene	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
	pentilmercaptano	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
	solforo di propile	µg/m ³	<L.R.	0,2	EPA TO-14A
	diolfuro di etile	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A
solforo di butile	µg/m ³	<L.R.	0,3	EPA TO-14A	
diolfuro di propile	µg/m ³	0,4	0,3	EPA TO-14A	

Il Responsabile Unità Operativa
Dott. Gaetano Valastro



Infine le considerazioni che il report riporta tendono ad essere rassicuranti salvo puntuali eventi di inquinamento degni di nota, a seguito riporto il testo conclusivo del report, tale e quale:

“Durante il periodo di rilevamento, come evidenziato nella sezione relativa alla valutazione dei singoli parametri, si sono verificati quattro superamenti dei valori di media giornaliera del PM10 (valore limite 50 µg/m³) ed un superamento del valore massimo della media mobile sulle 8 ore stabilito dalla normativa come obiettivo a lungo termine per la salvaguardia della salute umana per l’Ozono, fissato a 120 µg/m³.

A parte i suddetti superamenti, tutti gli altri parametri chimici previsti dalla normativa sono risultati al di sotto dei corrispondenti limiti normativi, tuttavia va evidenziato quanto segue:

- A) si sono verificati frequenti valori di concentrazione media oraria di Idrocarburi non Metanici (NMHC) che spesso superano la concentrazione di 200 µg-C/m³ fissata dal D.P.C.M. del 28/3/83. Inoltre i valori di metano (CH₄) rilevati mostrano un andamento irregolare (generalmente il suo valore mantiene un andamento pressoché costante). Tali circostanze, confermate dalle analisi compiute sui campioni prelevati con canister, costituiscono un indice di inquinamento che va attenzionato.*
- B) i valori di Benzene – Toluene – Orto-Xilene non rispettano il rapporto di concentrazione caratteristico per emissione da veicoli (dove generalmente si trovano in rapporti intorno a 1:5:0,5); quindi sembra esserci un apporto diverso da quello proveniente dal traffico veicolare. Tale ipotesi viene avvalorata dalle analisi effettuate sui campioni di aria prelevati tramite canister che evidenziano concentrazioni elevate di numerosi idrocarburi sia alifatici che aromatici nonché solfuri e mercaptani.*
- C) l’analisi dei metalli mostra una composizione non costante per tutti i*

campioni analizzati, come si desume dal rapporto in peso metalli/materiale particolato. In particolare nei campioni prelevati in data 29 e 31 marzo 2007, si sono riscontrate ingenti quantità di PM10 oltre i limiti di legge e lo stesso materiale particolato risulta particolarmente ricco dei seguenti metalli: Ni, V, Al, Fe, Zn, Cr e Ba”.

Sorge tuttavia l'esigenza di sollevare alcune critiche spontanee al suddetto report, infatti, il laboratorio mobile dovrebbe essere impegnato per effettuare misure chimico fisiche nello spazio (altrimenti basterebbe una stazione di rilevamento), potrebbe ad esempio, essere utilizzato per effettuare un transetto della piana, in modo da valutare l'effettiva distribuzione degli inquinanti nella stessa, cosa che non è stata fatta. Oppure tenendo conto dei venti dominanti e dell'orografia il laboratorio potrebbe localizzare il punto più esposto agli inquinanti e misurare l'effettiva magnitudo. Ma restando sempre fermo in un punto non può svolgere questa funzione.

Inoltre la scelta del sito di campionamento presa dai ricercatori, avrebbe dovuto tenere conto di altri fattori oltre quelli presi in considerazione, come ad esempio quelli orografici, l'altezza della ciminiera che è l'effettivo punto di emissione delle sostanze analizzate dal laboratorio e la gittata della ricaduta del particolato dal punto di emissione al suolo. Per questa ragione è da considerare che la scelta del piazzale antistante il polo petrolchimico come sito di campionamento, sembra alquanto inadeguata dal momento che l'eccessiva vicinanza con la ciminiera, l'effettiva altitudine (circa 80 m slm) del plume del petrolchimico, cioè il punto di emissione dei gas e del particolato, accoppiata alla direzione dei venti dominanti, rendono in definitiva il parcheggio una zona abbastanza "riparata" dalla ricaduta del particolato, che tende ad essere trasportato in un'altra direzione senza intercettare il parcheggio (come si può osservare dalla figure I.15 e I.5).

Quindi non dovrebbe stupire che le misure effettuate da tale campagna, raramente abbiano riscontrato emissioni superiori ai limiti di legge. Addirittura si potrebbe pensare che, se le stesse misure fossero state effettuate nello stesso

momento ma in un punto più esposto, potrebbero avere mostrato valori addirittura superiori a quelli effettivamente misurati.

Inoltre il breve arco di tempo di raccolta dati, non ha certamente consentito la raccolta dell'adeguato numero di campioni, capace di garantire la giusta robustezza statistica delle misure riportate nel report.

Oltre i lavori di carattere ambientale sono stati svolti anche una serie di lavori a carattere epidemiologico, come quello svolto da Pasetto et al. (2003) che analizza la mortalità dei lavoratori del polo petrolchimico di Gela assunti dal 1960 al 1993. Tale studio afferma: «Circa il 58% dei soggetti studiati è stata assunta nei primi dieci anni di attività del complesso petrolchimico. Le morti registrate sono state 662, i persi al follow-up sono 268 (4,1%). La causa di morte non è stata reperita per circa il 8% del totale dei decessi.

Lo studio evidenzia una mortalità inferiore all'atteso per tutte le cause (SMR 0,7; 662 osservati; IC 90% 0,66-0,74) e per tutti i tumori (SMR 0,71; 210 osservati; IC 90% 0,63-0,79) Le cause tumorali di maggiore interesse a priori che mostrano incrementi sono la pleura (SMR 1,73; 4 osservati; IC 90% 0,78-3,95), e la leucemia mieloide (SMR 1,25; 6 osservati; IC 90% 0,64-2,45).

Tale mortalità inferiore all'atteso rientra molto probabilmente nel fenomeno comunemente definito «*Effetto lavoratore sano*» (ELS) che può essere spiegato con processi selettivi e autoselettivi all'accesso al lavoro, e con una permanenza al lavoro con modalità che selezionano i soggetti con un migliore stato di salute. Quindi i soggetti selezionati per le assunzioni erano quelli più sani e con uno stile di vita più sano, il che giustifica il fatto che nonostante la continua esposizione agli inquinanti i soggetti studiati non abbiano mostrato tassi di mortalità elevati.

I primi autori che si erano occupati di questo fenomeno, sostenevano generalmente che l'ELS non si applica alla patologia tumorale. Nel 1986 Sterling e Weinkman indicavano che, in realtà, se un soggetto è assunto da giovane in funzione del suo buono stato di salute, l'ELS persiste nel tempo e sarà nel complesso analogo per tutte le cause di morte, comprese quelle tumorali.

Carpenter (1987) suggeriva che la selezione al momento dell'assunzione al lavoro opera non solo sullo stato di salute, ma anche su abitudini individuali quali il fumo e l'alcool, selezionando profili sanitari che influenzano favorevolmente la successiva esperienza di mortalità dei lavoratori anche riguardo ai tumori.

Nel contesto specifico di Gela l'interpretazione dell'ELS è resa complessa anche per l'immigrazione associata al lavoro presso il petrolchimico, infatti il personale è stato in parte costituito da manodopera specializzata proveniente da regioni diverse dalla Sicilia e, in particolare dal Nord-Italia. A tale riguardo va sottolineato come i risultati ottenuti utilizzando i tassi di riferimento della popolazione nazionale, non hanno mostrato differenze sostanziali>>.

Lo studio continua dicendo: <<E' probabile che eventuali rischi nel settore dell'industria petrolifera, siano difficilmente rilevabili anche per le difficoltà legate alla valutazione dell'esposizione, rappresentando i prodotti lavorati non un rischio unico ma un insieme composito di esposizioni a idrocarburi del petrolio che variano come composizione in miscela, per intensità e durata. Nel caso della coorte di Gela, la presenza di circa il 8% di cause di morte mancanti, potrebbe contribuire alla sottostima degli SMR, in modo particolare per le cause di decesso rare come quelle identificate come più consistenti a priori. Inoltre, per quanto riguarda i tumori della cute va sottolineato che le neoplasie appartenenti a tale categoria risultano avere bassa letalità e, quindi, lo studio della mortalità non è il modo più efficiente per evidenziare eventuali aumenti di rischio. Alla luce dei limiti dello studio, la sostenibilità della discussione relativa alle singole sedi dipenderà dalla possibilità di eseguire gli approfondimenti analitici che riguardino in particolare la valutazione dell'esposizione>>.

Un altro studio sulle malformazioni congenite nel comune di Gela svolto da Bianchi et al. (2003) mette in evidenza numerosi eccessi di prevalenza di malformazioni congenite. In particolare è risultato molto elevato l'eccesso di

ipospadie, in completo accordo con quanto precedentemente osservato nell'area di Augusta-Priolo-Melilli.

Gli autori dicono: «sono stati rilevati 520 casi malformati su 13.060 nati, vivi e morti, con una prevalenza generale alla nascita pari a 398/10.000 nati, circa 2 volte significativamente superiore a quella riportata dal registro siciliano (182/10.000) e dai registri italiani (205/10.000). La distribuzione annuale è risultata significativamente eterogenea per il totale dei casi malformati, per le malformazioni cardiovascolari, degli arti e per l'ipospadia. Risultati significativamente superiori ai riferimenti sono emersi per i difetti del sistema nervoso, cardiovascolare, urinario, digerente, dei tegumenti e per il totale dei malformati. I rapporti tra osservati e attesi hanno valori compresi tra 1,5 e 6,0 rispetto ai riferimenti ISMAC e tra 1,3 e 3,4 rispetto ai registri italiani.

Tra le malformazioni specifiche sono stati osservati eccessi statisticamente significativi rispetto ai dati di confronto per i difetti del tubo neurale, la microcefalia, l'ipospadia, l'idronefrosi e l'ernia diaframmatica. La prevalenza alla nascita di ipospadie di 56,7/10.000 è risultata significativamente superiore ai riferimenti di oltre 2,5 volte (...) la prevalenza alla nascita di ipospadie è risultata tra le più elevate mai riportate in letteratura. Una scarsa specificità di rilevazione (falsi positivi) potrebbe spiegare il rilevante aumento di nati con diagnosi di microcefalia.

I risultati ottenuti rafforzano l'ipotesi di un ruolo causale di fattori di rischio presenti nell'area di Gela nell'eziologia di malformazioni congenite e indirizzano verso azioni per comprendere le cause degli eccessi osservati, per rafforzare l'attività di registrazione e per costruire un sistema di monitoraggio territoriale su ambiente e salute in grado di sorvegliare patologie sensibili in aree a riconosciuto rischio ambientale». Tale studio conclude dicendo che è necessario uno studio di monitoraggio del comparto ambientale per mettere in relazione tali patologie con l'esposizione ai vari tipi di inquinanti, « (...) i risultati ottenuti, le conoscenze generali sull'area in studio e la consistenza dei risultati con dati di

letteratura, rendono ragionevole ipotizzare l'esistenza di associazioni di rischio con l'ambiente>>.

Uno studio di Fano et al. (2006) dice che: <<sono stati osservati in entrambi i generi>> cioè maschio e femmina <<eccessi di mortalità e morbosità per tumori maligni (stomaco, colon retto, laringe, polmoni, vescica e linfomi non Hodgkin). Inoltre, solo per i ricoveri, si registrano eccessi in entrambi i generi per le malattie cardiovascolari e per le malattie respiratorie (patologia acuta e cronica, asma bronchiale sia negli adulti sia nei bambini). Si evidenziano inoltre eccessi di ricoveri per pneumoconiosi negli uomini e per malattie renali nelle donne (...) lo studio ha evidenziato eccessi di mortalità e di ricoveri ospedalieri nei residenti a Gela rispetto ai comuni limitrofi per diverse patologie tumorali e non tumorali. La sorveglianza epidemiologica dell'area deve rientrare tra le priorità di sanità pubblica (...) Questo studio, tuttavia, ha evidenziato una serie di patologie in eccesso – tumore del polmone, disturbi cardiovascolari e respiratori, asma nei bambini, malattie renali – per le quali è indispensabile un accurato monitoraggio epidemiologico che includa l'analisi della contaminazione dell'aria, del suolo, delle acque e della catena alimentare>>.

Secondo il rapporto dell'Organizzazione Mondiale della Sanità, nell'area del Comune di Gela si registrano tra le cause tumorali, eccessi significativi per il tumore allo stomaco e il tumore al colon retto e al fegato, mortalità che risulta per tutti i tumori superiore alle stime. L'Oms non si limita ad analizzare i dati, ma lancia anche un preciso allarme: *“si registra nell'intera area, un aumento di rischio di contrarre un tumore polmonare tra gli uomini per le generazioni più giovani (...) per l'accumularsi di effetti sulla salute legati ad esposizioni professionali nei decenni passati”*. Il rapporto dell'Oms conclude dicendo che *“non è da escludere che le esposizioni ambientali possano avere conseguenze sulla salute, soprattutto tra i residenti più prossimi allo stabilimento o sottovento”*.

Per concludere secondo quanto conferma Irma Paris (dati del Ministero dell'ambiente 2009) va ricordato che la piana di Gela è un SIN (Sito di Interesse Nazionale) perimetrato con Decreto del Ministero dell'ambiente del 10 Gennaio del 2000, in quanto ricade in un area dichiarata a <<elevato rischio di crisi ambientale>> (delibera del consiglio dei ministri del 30 Novembre del 1990). Le aree pubbliche comprese nel SIN sono il Biviere di Gela, l'area marina, i tratti terminali dei torrenti Gattano, Acate e del fiume Gela, la discarica Cipolla.

Secondo lo studio di Paris gli elementi di maggiore criticità da un punto di vista ambientale sono; la non adeguata efficacia idrochimica degli interventi di messa in sicurezza delle acque di falda in prossimità del petrolchimico, grave ritardo nell'attuazione di interventi di messa in sicurezza di emergenza e di bonifica dei suoli, con la conseguenza che l'inquinamento continua a trasferirsi in falda e quindi anche a mare. Infine un altro punto che Paris sottolinea è che nella piana si ha una diffusa contaminazione da metalli pesanti, idrocarburi e solventi aromatici, associata alla presenza di fonti di contaminazione come, aree pozzo, condotte di trasporto e centri di raccolta oli (di proprietà EniMed). Più volte la EniMed ha notificato incidenti, perdite, sversamenti e rotture di tubazioni, sia attuali sia pregresse. Da ciò è facile intuire lo stato di vetustità delle strutture connesse alle attività di estrazione del greggio. Quindi a fronte dei lauti guadagni che l'azienda vanta, non corrispondono le dovute spese per la manutenzione ordinaria delle strutture in modo da garantire la salute ambientale e umana.

Per tutte le ragioni analizzate nel capitolo, penso (in accordo con quanto affermato dai ricercatori succitati) sia estremamente importante svolgere un'attività di monitoraggio ambientale nella piana di Gela. Questa tesi non ha la pretesa di eseguire uno studio di monitoraggio esaustivo e completo, ma di essere solo un approccio preliminare dello studio della qualità dell'aria attraverso l'analisi della "bulk deposition". Perché proprio dall'atmosfera ciò che viene emesso dalle attività antropiche si riversa su tutte le altre sfere e arriva fino all'uomo attraverso la rete trofica.

Ho svolto questa tesi con l'auspicio che tali dati potranno in un giorno non troppo lontano essere affiancati ad altri dati concernenti la qualità delle altre sfere geochimiche, in modo da metterli a disposizione degli studi medici come Fano e gli altri suoi colleghi suggeriscono e auspicano da diversi anni.

L'obiettivo principale della tesi è ottenere una caratterizzazione chimico fisica delle piogge di gela attraverso l'analisi della "wet deposition" e della "dry deposition" (che insieme forniscono indicazioni sulla bulk deposition) con particolare attenzione agli elementi maggiori e in tracce presenti nelle piogge di Gela. Inoltre un altro obiettivo è quello di stimare il tasso di deposizione degli elementi investigati e discriminarne le possibili fonti.

Capitolo II - Il monitoraggio ambientale e il quadro normativo.

II.1. La Valutazione di Impatto Ambientale: il quadro normativo.

Lo studio di impatto ambientale nasce con l'avvento della società postindustriale negli Stati Uniti d'America, paese che per primo ha dovuto affrontare i problemi ambientali derivanti dall'industrializzazione.

Nel 1969 nasce il NEPA (National Environment Policy Act) con la finalità di verificare preventivamente, con un approccio sistematico e interdisciplinare e tenendo conto delle possibili alternative, le conseguenze ambientali dei progetti.

I principali stimoli alla crescita e allo sviluppo degli studi di impatto negli Stati Uniti sono stati:

- I numerosi progetti che, per quanto motivati dalle migliori intenzioni, una volta realizzati si sono saldati con bilanci negativi o hanno rivelato risvolti non positivi, spesso del tutto inaspettati.
- Il fallimento della politica del “lasciar fare” e della fantascienza del piano totalizzante al fine di evitare sia lo sviluppo selvaggio sia lo sviluppo zero.
- Il proposito di evitare, con uno sforzo sistematico, almeno gli errori ambientali prevedibili.

In particolare il del paragrafo 102 del NEPA (1969) afferma tre punti principali: analizzare e tenere sotto controllo in modo sistematico e interdisciplinare tutte le attività che possono avere ripercussioni sull'ambiente umano (lo scopo del monitoraggio ambientale). Sviluppare metodologie e procedure che assicurino che gli aspetti ambientali ricevano adeguata considerazione nel processo decisionale. È anche necessario includere in ogni proposta legislativa od in ogni

altra azione federale, che abbia effetti significativi sulla qualità dell'ambiente umano, una dichiarazione dettagliata concernente l'impatto dell'azione proposta. Dopo il NEPA si afferma la metodologia della VIA, tanto che nel 1976 le valutazioni eseguite erano circa 6.000 e lo strumento si diffuse anche in paesi esteri, Canada in testa.

In Europa la valutazione di impatto giunse alla fine degli anni '70 in paesi come la Danimarca, Francia, Germania Federale, Svezia e in forma più o meno semplificata, nel Regno Unito, in Olanda, Spagna, Belgio, Austria.

Su tali basi la Commissione Europea costruirà, con molta fatica e molti compromessi, la direttiva 85/337/ CEE (27 giugno 1985) che costituisce la base dell'applicazione della valutazione di impatto e la sua procedura anche nel nostro paese (essa verrà poi integrata e modificata dalla direttiva 97/11/CEE del 3 marzo 1997).

Successivamente viene anche elaborata la direttiva 96/61/CE (IPPC) del 24 settembre 1996 che concerne la prevenzione e la riduzione integrata dell'inquinamento (IPPC).

Ancora un'altra direttiva comunitaria di rilevante importanza è la direttiva 92/43/CEE del 21 maggio 1992 (la Direttiva Habitat) che ha la finalità della conservazione degli habitat naturali e seminaturali e della flora e della fauna selvatiche. In fine la direttiva 79/409/CEE (Direttiva Uccelli) che ha invece la finalità di conservare l'avifauna selvatica di pregio naturalistico e conseguentemente i relativi habitat. Da queste due ultime direttive nasce una rete integrata di aree protette denominata "Rete Natura 2000".

L'istituzione di un area protetta secondo la procedura imposta dalla direttiva habitat prevede la istituzione del pSIC (Sito proposto di Importanza Comunitaria) che rappresenta il primo step per la designazione futura della denominazione SIC. I criteri che vengono presi in considerazione sono la presenza di particolari specie di pregio naturalistico e habitat di notevole rilevanza per ciò che concerne la qualità ambientale (ad esempio zone umide e boschi), una volta individuato il

pSIC, se presenta le caratteristiche di idoneità diverrà SIC (Sito di Importanza Comunitaria) ed in un secondo tempo ZSC (Zona Speciale di Conservazione).

Analogamente la direttiva uccelli attraverso l'individuazione delle IBA (Important Bird Areas) passa, se è il caso, alla designazione delle stesse in ZPS (Zone di Protezione Speciale) che insieme alle SIC e le ZSC entrano a far parte della Rete Natura 2000.

In Sicilia la Rete Natura 2000 – fatta da sole SIC e ZPS- (fig.II.1.) è costituita, con decreto n.46 del 21 febbraio 2005 dell'Assessorato Regionale per il Territorio e l'Ambiente, con cui sono stati istituiti:

- 204 Siti di Importanza Comunitaria (SIC)
- 15 Zone di Protezione Speciale (ZPS)
- 14 aree contestualmente SIC e ZPS per un totale di 233 aree da tutelare.

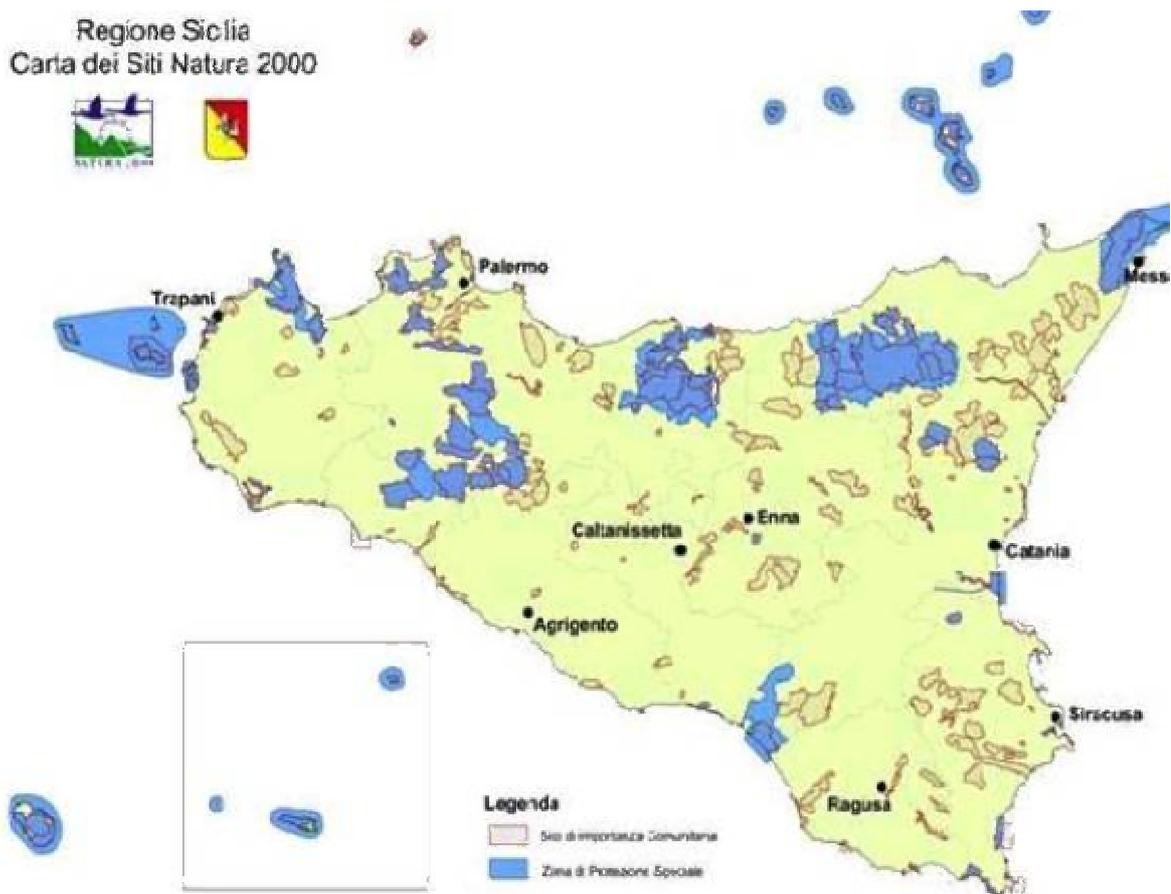


Fig.II.1: mappa dei Siti Rete Natura 2000 in Sicilia.

Nella Piana di Gela sono presenti il SIC “Biviere e Macconi di Gela” ITA050001, che è anche una ZPS (Zona a Protezione Speciale) per ciò che

riguarda l'ornitofauna, il SIC "Sughereta di Niscemi" ITA050007 ed il SIC "Torre Manfredia" ITA050011.

Negli anni scorsi l'esigenza di individuare rapidamente i SIC ha portato a causa della mancanza di elementi conoscitivi di dettaglio, alla delimitazione delle suddette aree trascurando zone ad elevato pregio naturalistico prossime ad i SIC stessi, senza tenere conto delle trasformazioni territoriali già in atto in esse (ad es. complessi residenziali, infrastrutture ecc.) quando invece dovrebbe essere garantito un corridoio ecologico tra il Biviere di Gela e la Sughereta di Niscemi al fine di assicurare un migliore grado di connettività e quindi salute dei suddetti ecosistemi.

Anche se la Piana di Gela è interamente designata come IBA 166 "Biviere e Piana di Gela" è oggi coperta solo per il 10% dalla ZPS Biviere e Macconi di Gela che sale al 12,6% con l'inclusione del SIC Torre Manfredia.

La salvaguardia del SIC Biviere di Gela, che certamente si concretizza nella designazione a ZPS della intera IBA (tutta la Piana di Gela) ad esso adiacente, è necessaria non solo per l'avifauna locale e per i migratori, ma è anche necessaria in quanto essendo una zona umida svolge, svariate funzioni ecologiche responsabili della qualità ambientale.

Per ciò che concerne la normativa italiana, alcuni dei decreti legislativi che hanno particolare rilevanza sono: il D.P.C.M.377/1988 (10 agosto 1988) che indica le tipologie dei progetti (incluse nell'allegato I della direttiva 85/337/CEE) che devono essere sottoposte a VIA.

Il D.P.C.M.27 dicembre 1988 che contiene le norme tecniche per la redazione degli studi di impatto ambientale e la formulazione di giudizi di compatibilità. Ancora il D.P.R.12 aprile 1996 - Atto di Indirizzo e Coordinamento che definisce le condizioni, i criteri e le norme tecniche per l'applicazione dell'allegato II della direttiva 85/337 CEE, inoltre, attribuisce alle Regioni e alle Province autonome la competenza per l'applicazione della procedura di VIA per tutte quelle categorie di opere, elencate in due allegati non comprese nella normativa statale,

ma previste dalla direttiva comunitaria. Infine il D. P. R. 8 settembre 1997, n. 357 tratta la Valutazione di Incidenza (VI) ossia una particolare procedura simile alla VIA che però va applicata alle aree della Rete Natura 2000, tale decreto è completato dal Decreto Assessoriale del 30 marzo 2007 della Regione Sicilia e tratta in particolare dei contenuti per la relazione della Valutazione di Incidenza di piani programmi e progetti ed interventi (Allegati I e II). Infine il D. Lgs. 372/99 (4 agosto 1999), recante Attuazione della direttiva 96/ 61/ CEE (IPPC).

In generale la procedura di VIA segue un preciso iter, che inizia con la presentazione dell'istanza di progetto ed allegati, accompagnata da una pubblicazione (a mezzo stampa e internet) da parte del proponente del progetto, a cui segue una verifica della completezza degli allegati da parte dell'autorità competente, quindi viene avviata la procedura di screening (ed eventualmente se il proponente lo dovesse richiedere anche di scoping). Se da quest'ultima, l'opera risulta fattibile si dà il via alle autorizzazioni.

Il monitoraggio ambientale si colloca in un primo momento nella procedura di screening (quindi è un monitoraggio volto alla valutazione preliminare di impatto, all'individuazione delle aree più sensibili e quindi all'eventuale incompatibilità dell'opera), ma esso continua anche dopo che l'opera viene realizzata, infatti non si devono soltanto valutare gli impatti inerenti alla realizzazione delle opere e delle infrastrutture ad esse connesse, ma si devono valutare soprattutto gli impatti derivanti dal funzionamento di opere come ad esempio i poli industriali, normalmente il monitoraggio viene effettuato anche da "chi" è fonte di eventuali inquinanti (nel caso specifico di Gela dal personale specializzato del polo petrolchimico), in quelle sfere geochimiche che sono ritenute più impattate (D.P.C.M.27 dicembre 1988). Chiaramente se enti esterni (come le Università o l'ARPA) effettuano opere di monitoraggio si potrà avere in un futuro, un quadro più esaustivo e obiettivo dello stato ambientale delle aree interessate dall'impatto.

La seguente tabella (tab II.1) mostra i limiti normativi nell'emissione di inquinanti atmosferici (fonte: Report della Campagna di misura inquinamento svolta dall'ARPA nel 2007).

Tab.II.1- limiti normativi degli inquinanti atmosferici

Monossido di Carbonio (CO)	Valore Limite (mg/m ³)	Periodo di mediazione	Legislazione
	Valore limite protezione salute umana 10	8 ore	D.M. 2/4/02
Biossido di Azoto (NO ₂)	Valore Limite (µg/m ³)	Periodo di mediazione	Legislazione
	Valore limite protezione salute umana (da non superare più di 18 volte per anno civile) 200 (+30)	1 ora	D.M. 2/4/02
	Valore limite protezione salute umana 40 (+6)	Anno civile	D.M. 2/4/02
	Soglia di allarme 400	1 ora (rilevati su 3 ore consecutive)	D.M. 2/4/02
Ossidi di Azoto (NO _x)	Valore Limite (µg/m ³)	Periodo di mediazione	Legislazione
	Valore limite protezione vegetazione 30	Anno civile	D.M. 2/4/02

Biossido di Zolfo (SO ₂)	Valore Limite (µg/m ³)	Periodo di mediazione	Legislazione
	Valore limite protezione salute umana (da non superare più di 24 volte per anno civile) 350	1 ora	D.M. 2/4/02
	Valore limite protezione salute umana (da non superare più di 3 volte per anno civile) 125	24 ore	D.M. 2/4/02
	Valore limite protezione ecosistemi 20	Anno civile e inverno (1 ott – 31 mar)	D.M. 2/4/02
Soglia di allarme 500	1 h (rilevati su 3 ore consecutive)	D.M. 2/4/02	

Particolato Fine (PM ₁₀)	Valore limite (µg/m ³)	Periodo di mediazione	Legislazione
	Valore limite protezione salute umana (da non superare più di 35 volte per anno civile) 50	24 ore	D.M. 2/4/02
	Valore limite protezione salute umana 40	Anno civile	D.M. 2/4/02
Ozono (O ₃)	Valore Limite (µg/m ³)	Periodo di mediazione	Legislazione
	Obiettivo a lungo termine per la salvaguardia della salute umana: 120	8 ore	D. Lgs.21/5/04
	Soglia di informazione: 180	1 ora	D. Lgs.21/5/04
	Soglia di allarme: 240	1 ora	D. Lgs.21/5/04
	Valore (µg/m ³)	Periodo di mediazione	Legislazione
Benzene	Valore limite protezione salute umana 5 (+3)	Anno civile	D.M. 2/4/02
Benzo(a)pirene	Valore limite 0,001	Anno civile	DM. 25/11/94

Per quanto riguarda i limiti dei metalli pesanti, il regolamento CEE 466/2001 ne prende in considerazione solo alcuni (piombo, cadmio) riportati nella tab.II.2.

Tab.II.2 - elenco dei limiti dei metalli in tracce negli alimenti (CEE/466/2001)

Alimento	Cadmio (ppb)	Piombo (ppb)
Latte vaccino	20	-
Carne	100	50
Pesce	400	100
Crostacei	500	500
Molluschi bivalvi	1500	1000
Cefalopodi	1000	1000
Ortaggi a frutto	300	200
Ortaggi a stelo	100	100
Ortaggi a foglia	300	200
Vini	200	-

Inoltre per quanto riguarda lo stato di contaminazione delle acque sotterranee di Gela e relativi limiti di legge (DL 152/2006, parte IV titolo V tabella 2 allegato 5) per gli stessi inquinanti, secondo quanto afferma Musumeci et al. (2009) la piana si trova in un pesante stato di contaminazione per elementi come l'arsenico, il cloruro di vinile ed altri inquinanti organici di chiara origine industriale (tabella II.3).

Tabella II.3 - valori massimi di concentrazione rilevati nelle acque sotterranee di gela e relativi limiti legislativi

Sostanze	Concentrazioni ($\mu\text{g/l}$)	Limiti normativi ($\mu\text{g/l}$)
Arsenico	250	10
Cloruro di vinile	200	0.5
1,2 Dicloroetano	3252	3
Mercurio	2300	1
Benzene	160	1
Nichel	150	20
Para-xirene	1580	10
Benzo(a)pirene	0.14	0.01

Sempre lo stesso studio riporta (tabella II.4) inoltre i valori massimi di concentrazione di differenti tipi di inquinanti nei suoli e relativi limiti di legge (DL 152/2006, parte IV titolo V tabella 1 allegato 5), evidenziando anche per i suoli un grave stato di contaminazione per elementi come il mercurio, l'arsenico, il rame, cloruro di vinile ed altri inquinanti di natura organica antropogenica.

Tabella II.4 - valori massimi di concentrazioni nei suoli e limiti legislativi

Sostanze	Concentrazioni (mg/Kg)	Limiti normativi (mg/Kg)
Mercurio	118	1
Arsenico	34.24	20
Rame	203	120
Cloruro di vinile	35	0.01
Benzene	190	0.1
Xileni	771	0.5
1,2 Dicloroetano	1000	0.2

II.2. Il monitoraggio ambientale.

Il monitoraggio ambientale è quella scienza che si occupa fundamentalmente di monitorare lo stato di salute ambientale attraverso l'ausilio di indicatori ambientali. Nasce dall'esigenza di valutare il fenomeno dell'inquinamento ambientale. Lo stato di salute ambientale è minacciato dall'inquinamento sia chimico che fisico, il quale provoca una serie di conseguenze come la perdita di habitat delle specie e la banalizzazione delle biocenosi che porta in definitiva all'alterazione spesso irreversibile delle normali dinamiche ecologiche.

L'inquinamento atmosferico è definito come immissione di sostanze alloctone in atmosfera (ad esempio i CFC) in grado di interagire con i cicli bio-geo-chimici degli elementi, ma anche come alterazione delle naturali concentrazioni di sostanze autoctone in atmosfera, a causa di una velocità di immissione maggiore di quella di rimozione dal comparto (che normalmente viene prodotta tanto velocemente quanto viene smaltita, ad esempio la CO₂).

Nonostante la normativa preveda sempre più severe limitazioni delle concentrazioni al suolo degli inquinanti, la quantità di sostanze emesse in atmosfera è ancora molto elevata e da questa sfera gli inquinanti vengono veicolati a tutte le altre sfere geochimiche. Lo sviluppo e la produzione industriale conseguente all'aumento demografico d'altro canto comportano un ulteriore aumento delle emissioni a causa della sempre crescente richiesta del

fabbisogno energetico. Una soluzione potrebbe essere quella di rivolgersi alla produzione delle “energie alternative” abbandonando il petrolio come fonte principale energetica, evitando di concentrare la produzione di energia solo su di una tipologia produttiva ma rispettando la vocazione del territorio, utilizzando sinergicamente più tecniche produttive e cercando le meno impattanti per il territorio.

Il monitoraggio può essere realizzato attraverso due approcci apparentemente in competizione ma che in realtà dovrebbero essere sinergici per raggiungere lo stato conoscitivo di massimo dettaglio sull’ecosistema oggetto d’esame.

L’approccio Biologico o biomonitoraggio consiste nell’analisi di particolari specie animali o vegetali, in grado di rilevare attraverso alterazioni genetiche, fisiologiche, morfologiche e etologiche, delle alterazioni ambientali. Per fare questo gli indicatori ambientali o biomonitori vengono suddivisi in più categorie (specie estremamente sensibili, sensibili, tolleranti, estremamente tolleranti e indifferenti) e vengono distinti dai bioaccumulatori che sono in realtà specie molto resistenti al disturbo in grado di accumulare gli inquinanti durante il corso della propria vita, in relazione alla quantità di inquinanti presenti nell’ambiente (ad esempio i licheni).

I danni che l’inquinamento può arrecare agli organismi sono di due tipologie principali (Nimis 1999):

1. *danni acuti*, spesso reversibili sono causati da brevi esposizioni a concentrazioni molto elevate,
2. *danni cronici*, dovuti a esposizioni prolungate e a concentrazioni molto basse, spesso irreversibili.

Detto questo risulta chiaro come il dato le concentrazioni di determinati inquinanti (ad esempio i metalli in tracce) al momento del rilascio nell’ambiente non tengono conto dei fenomeni di bioaccumulo e biomagnificazione e per tanto

gli inquinanti emessi sono estremamente pericolosi nonostante la concentrazione al momento del rilascio rispetti i limiti imposti dalla legge.

In generale un biomonitor deve avere delle caratteristiche ben precise, deve essere una specie longeva, sensibile ad un determinato tipo di disturbo, deve essere facilmente riconoscibile ed osservabile e deve inoltre avere un areale molto ampio (meglio se si tratta di una specie cosmopolita perché permetterebbe confronti tra differenti studi in differenti paesi) deve inoltre avere esigenze ecologiche ben precise (ad esempio una specie esclusivamente insettivora risente dell'uso massivo di pesticidi da parte dell'uomo), deve infine essere una specie scarsamente vagile anche se negli ultimi anni si sta sviluppando la tendenza ad utilizzare particolari specie di uccello come indicatore della qualità ambientale. La scelta del bioindicatore dipende allora da cosa si sta cercando, e l'esito del modello dipenderà da una serie infinita di variabili ambientali e dallo stato di salute del soggetto usato come campione al momento della raccolta del dato. Per tanto è necessario sapere a priori cosa si sta modellizzando e anche uno sforzo di campionamento sostanzioso che comprenda il numero più elevato possibile di campioni, per abbattere la variabilità ed aumentare la robustezza matematica del modello.

Il monitoraggio biologico è un approccio decisamente dinamico, nel tempo e nello spazio, perché l'osservazione della popolazione (o popolamento) deve essere svolta in un arco di tempo nell'ordine degli anni se si vuole avere un campione statisticamente attendibile. Tuttavia tale approccio non permette l'esatta individuazione della locazione e della tipologia del disturbo (si capisce solo che "qualcosa" sta cambiando nell'habitat della specie scelta) anche se permette di identificare l'effetto ecologico del disturbo.

L'approccio di tipo strumentale al contrario del precedente è invece "puntiforme" nel tempo e nello spazio, infatti, consiste in analisi strumentali di tipo chimico-fisiche di tutte le sfere geochimiche. Questo approccio è quello che ho applicato nella parte sperimentale della tesi, per lo studio della bulk deposition. Tale

approccio permette di quantificare ed individuare gli inquinanti ma non permette di rilevare gli effetti di questi sull'ambiente e sulle specie. Per queste ragioni come suddetto i due approcci dovrebbero essere sinergici e non antitetici.

II.3. Il biomonitoraggio.

Il biomonitoraggio consiste nell'approccio biologico del monitoraggio ambientale, come suddetto si tratta di una serie di metodologie che consistono nello studio nel tempo e nello spazio di particolari specie animali, individuate come "indicatori ambientali" o "biomonitors".

I biomonitors sono generalmente suddivisi in due categorie, i bioaccumulatori e i bioindicatori. Si definisce bioaccumulatore, un organismo che per le sue attività biologiche, interagisce con le sfere geochimiche accumulando sostanze di norma considerate nocive. Ad esempio è nota la capacità dei licheni di chelare il piombo grazie alla formazione di ponti solfuro.

I bioindicatori sono invece quelle specie che possono palesare la presenza degli inquinanti attraverso alterazioni fisiologiche, morfologiche, etologiche e addirittura genetiche. La difficoltà che spesso si riscontra nell'uso dei bioindicatori consiste nel fatto che spesso tali risposte sono evocate da una serie di variabili, che spesso cooperano in sinergia, rendendo difficile l'individuazione della fonte del disturbo. Per questo motivo l'approccio strumentale del monitoraggio deve essere considerato insieme a quello biologico e mai un'alternativa.

Adesso risulta chiaro come la scelta di un buon indicatore ambientale dipende dagli obiettivi che lo studio si prefigge di raggiungere. Ad esempio se lo studio si prefigge di studiare il fenomeno del bioaccumulo le specie che si devono scegliere sono sicuramente specie resistenti all'inquinante che si sta indagando, longeve e sessili. Nel caso dell'inquinamento da metalli in tracce spesso gli autori usano le briofite o i licheni (che sono in grado di chelare i metalli in tracce

come accade nei suoli). Quando invece si vuole studiare il fenomeno della biomagnificazione si devono scegliere specie resistenti e appartenenti a differenti livelli trofici della stessa rete trofica, in modo da osservare come l'inquinante si concentra da un livello all'altro e via dicendo. Ad esempio se si vuole studiare la biomagnificazione dei composti organo-clorurati come il DDT, si possono scegliere specie dell'avifauna appartenenti al livello trofico dei predatori (generalmente per ovvie ragioni i più esposti alla contaminazione) e quelli subito sotto il loro livello.

In generale un valido bioindicatore deve avere le seguenti caratteristiche:

- sensibilità agli agenti inquinanti,
- ampia diffusione nell'area di studio,
- scarsa mobilità,
- lungo ciclo vitale,
- uniformità genetica,
- deve essere facilmente riconoscibile.

Mentre un buon bioaccumulatore deve avere le seguenti caratteristiche:

- elevata tolleranza agli inquinanti in esame,
- notevoli capacità di accumulo,
- ampia diffusione nell'area di studio,
- scarsa mobilità,
- lungo ciclo vitale.

Tutto ciò come già affermato va sempre riferito al caso, quindi le caratteristiche citate non valgono sempre e comunque, ma dipende sempre da quello che si sta studiando e da come si intende farlo.

Nel caso della piana di Gela, si può affermare che sono presenti specie che da vari autori sono state utilizzate come indicatore della qualità ambientale. Questo aprirebbe fronti di ricerca non ancora esplorati in questo luogo. Una specie che è particolarmente adatta, a causa delle sue caratteristiche, all'uso come indicatore della qualità ambientale è la ghiandaia marina (fig.II.2), che nidifica nella piana

di Gela. La ghiandaia marina per le sue peculiarità risulta essere un indicatore di



Fig.II.2: Ghiandaia marina (*Coracias garrulus*)

biodiversità, infatti è un animale prevalentemente insettivoro si nutre di coleotteri ed ortotteri; quindi la presenza in un'area dell'animale indica che sono presenti anche gli insetti di cui essa si nutre, sono quindi anche presenti le molte altre specie ad essi legate (piante ed altri animali). Ed è inoltre abbastanza longevo da evidenziare gli effetti della bioaccumulazione di inquinanti immessi nell'ambiente dalle svariate attività antropiche. È infine un uccello certamente molto appariscente e anche facilmente riconoscibile per via della sua splendida livrea.

Questa specie è stata usata per studiare gli effetti del modello

irriguo intensivo, nello sviluppo della piana di Lleida (in Spagna, a nord del fiume Ebro, luogo analogo alla Piana di Gela sia come clima, sia per la presenza delle medesime specie steppiche). Secondo gli autori la scelta dell'agricoltura intensiva è un fattore di rischio per l'avifauna della pseudosteppa, Brotons (2004). Secondo tale studio esistono in tutto 11 specie steppiche altamente vulnerabili e minacciate da questo tipo di agricoltura su un totale di 13 specie che abitano questi ecosistemi.

Il modello di Brotons spiega che, se si dovesse passare dal tipo di agricoltura tradizionale arido ad un tipo di agricoltura irriguo intensivo, in conseguenza del fatto che cambierebbero le condizioni microclimatiche, quindi varierebbe la composizione della vegetazione locale e relativa fauna invertebrata, non vi sarebbero più le premesse idonee alla sopravvivenza delle specie succitate.

Secondo tale modello (detto GLM) elaborato, mediante l'applicazione di tecnologia GIS, affiancata a fotogrammetria aerea, carte tematiche di distribuzione dell'avifauna, dell'uso del suolo e vegetazione, l'autore ha presentato due scenari (tab.II.5) per un futuro su di un'area totale di 520.000 ha, da una parte lo scenario 1: ossia se la maggior parte della Piana di Lleida attualmente utilizzata per l'agricoltura tradizionale, venisse adibita ad agricoltura irrigua intensiva (140.000 ha) si contempla un decremento dell'areale occupato in particolar modo dalla Ghiandaia marina del 41% (9.300 ha, contro gli attuali 22.900) nei prossimi anni. Mentre dall'altra parte, lo scenario 2: se verranno convertite solo le aree ottimali per la coltivazione intensiva (123.000 ha), si contempla una perdita nell'area occupata dalla Ghiandaia marina del 36% (8.250 ha contro gli attuali 22.900). Tale modello è stato applicato per tutte le altre specie steppiche che vivono nella Piana. Pare infine che le uniche due specie delle 13 a non risentire di questi futuri cambiamenti saranno, la Calandrella e l'Occhione, trascurabili saranno gli effetti per la Quaglia.

Tab.II.5 - modello GLM (Brotons, 2004)

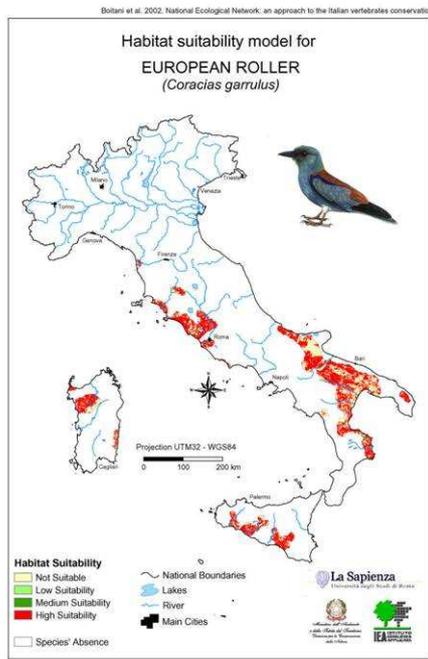
	Present	Scenario 1	Scenario 2
Red-legged partridge (<i>Alectoris rufa</i>)	193 000 ha	138 900 ha (72%)	131 240 ha (68%)
Quail (<i>Coturnix coturnix</i>)	154 000 ha	150 900 ha (98%)	149 400 ha (96%)
Short-toed lark (<i>Calandrella brachydactyla</i>)	34 300 ha	No change in area	No change in area
Thekla lark (<i>Galerida theklae</i>)	85 800 ha	71 200 ha (83%)	63 500 ha (74%)
Montagu's harrier (<i>Circus pygargus</i>)	26 450 ha	12 100 ha (46%)	10 250 ha (39%)
Little bustard (<i>Tetrax tetrax</i>)	51 200 ha	20 100 ha (39%)	15 500 ha (30%)
Stone curlew (<i>Burhinus oedecmus</i>)	129 900 ha	No change in area	No change in area
Roller (<i>Coracias garrulus</i>)	22 900 ha	9300 ha (41%)	8250 ha (36%)
Calandra lark (<i>Melanocorypha calandra</i>)	33 100 ha	14 950 ha (45%)	11 600 ha (35%)
High-quality areas ^a	75 800 ha	28 675 ha (38%)	21 275 ha (28%)
Core areas ^b	50 000 ha	12 250 ha (24%)	9750 ha (19%)

^aMore than two species predicted out of the five indicator steppe species. ^bMore than three species predicted out of the five indicator steppe species.

A tali Previsioni fa eco uno studio pubblicato nel 2004 da Guirrao e Nunez dove si è visto applicando il modello ENFA (Ecological Niche Factor Analysis) nella regione della Murcia, che dal 1994 fino al 2004 vi è stata un calo significativo di coppie di ghiandaia marina a causa della perdita di habitat, si è infatti passati da

105 a 85 coppie nell'arco di questo decennio.

Agli stessi risultati è giunto Mirko Bohus (2002) in un periodo compreso tra il 1980 ed il 1999 si è registrato un calo impressionante delle coppie di Ghiandaia marina a causa della perdita di habitat, fino agli ultimi dati del 2004 dove nell'area di studio (aree della Slovacchia in prossimità del fiume Danubio) sono state avvistate le ultime tre coppie (contro una popolazione stimata di circa 40 coppie per la stessa area negli anni 80).



Tornando in Italia secondo uno studio condotto per conto dell'Università "La Sapienza" di Roma (da Boitani L., Corsi F., Falcucci A., Maiorano L., Marzetti I., Masi M., Montemaggiori A., Ottaviani D., Reggiani G., Rondinini C, 2002) risulta che l'areale della ghiandaia marina ancora una volta usata come indicatore di biodiversità, viene influenzato dall'uso del territorio.

Lo studio ha condotto alla formulazione di un modello che è stato costruito tenendo conto delle preferenze ambientali della ghiandaia marina, tale modello detto Habitat Suitability Model (HSM), mette quindi in relazione l'areale storico della specie con l'idoneità del territorio compreso nell'areale stesso. Il modello HSM classifica come idoneo circa il 62 % dell'areale storico della specie, le aree idonee hanno una estensione di circa 45 Km² ma risultano inframmezzate da aree non idonee. L'habitat non idoneo compreso nell'areale storico della ghiandaia marina è risultato quindi circa il 38%; ciò significa che vi è stata una

perdita di habitat di quasi il 40% dovuto ad un cattivo uso del territorio, tutto ciò è tra l'altro in accordo con quanto risulta dal modello di Brotons per la Spagna.

Questi habitat non idonei sono in pratica (secondo quanto affermano i ricercatori) territori il cui uso è stato adibito a coltivazione monofitica di tipo intensivo ed aree densamente urbanizzate.

In sintesi le aree più idonee alla nidificazione ed alla migrazione della ghiandaia marina, risultano essere secondo tale studio:

- terre arabili non irrigate
- aree caratterizzate dalla presenza di alberi e arbusti sparsi
- terre agricole interrotte da vegetazione naturale.

Mentre risultano meno idonee aree come:

- pascoli
- aree incendiate.

Tutto ciò tiene inoltre conto della vulnerabilità della specie evidenziata da Bulgarini (1998) e indica la necessità di preservare tramite adeguate azioni politiche i mosaici ambientali mediterranei.

Infine lo studio afferma inoltre che, la pianura Padana è un habitat molto idoneo per la ghiandaia marina, anche se ancora non è stata registrata la sua presenza in tali luoghi, che è quindi per un futuro un possibile luogo di nidificazione per questi animali. In conclusione questi studi ci permettono di ipotizzare una preoccupante perdita di habitat per la ghiandaia marina, se dovesse continuare il trend di trasformazione attuale dell'agricoltura nella Piana di Gela.

Rispetto la situazione regionale che registra un decremento della distribuzione della specie di circa il 21%, la situazione nella Piana regge ancora, infatti 20 anni fa Mascara (1987) aveva censito 43 coppie nidificanti, contro le attuali 30-40 coppie censite poi nel 2006 (Mascara & Sarà, 2007); quindi non vi sono stati grossi cambiamenti, ma per quanto tempo ancora la situazione della Piana reggerà alla pressione effettuata dalle attività antropiche sul comparto agricolo?

Parte II

Capitolo III – Tecniche e strumenti di campionamento e analisi.

III.1. Area di studio.

La composizione chimica delle piogge è il risultato di un processo molto complesso che dipende in sintesi dalle interazioni tra acqua liquida, le particelle solide presenti in atmosfera e le specie gassose che la compongono.

Molte variabili ambientali contribuiscono a modificare il chimismo delle piogge in una determinata area, ad esempio quando una massa d'aria si sposta sopra la superficie marina, essa assimila specie chimiche che provengono dalla sospensione dell'aerosol marino, una volta che tali masse d'aria giungono sulla costa, sono ulteriormente condizionate da fattori sia naturali che antropici a scala locale (emissioni antropiche, tipo di substrato roccioso ecc). Un'altra variabile ambientale in grado di influenzare fortemente una massa d'aria, è il vento, che trasporta particolato atmosferico che deriva dai più svariati substrati pedologici.

Al fine di elaborare un modello geochimico che sta alla base del monitoraggio ambientale, la conoscenza del chimismo delle piogge è fondamentale, dal momento che esse rappresentano il punto di partenza del ciclo idrologico.

Per via della sua posizione geografica la Sicilia è investita a livello regionale da un input antropogenico continuo proveniente dall'Europa e da un input pulsante proveniente dal deserto del Saharah, che durante le tempeste di sabbia riversa sulle coste siciliane ingenti quantità di sabbia, com'è possibile osservare dalla foto satellitare mostrata in figura III.1.

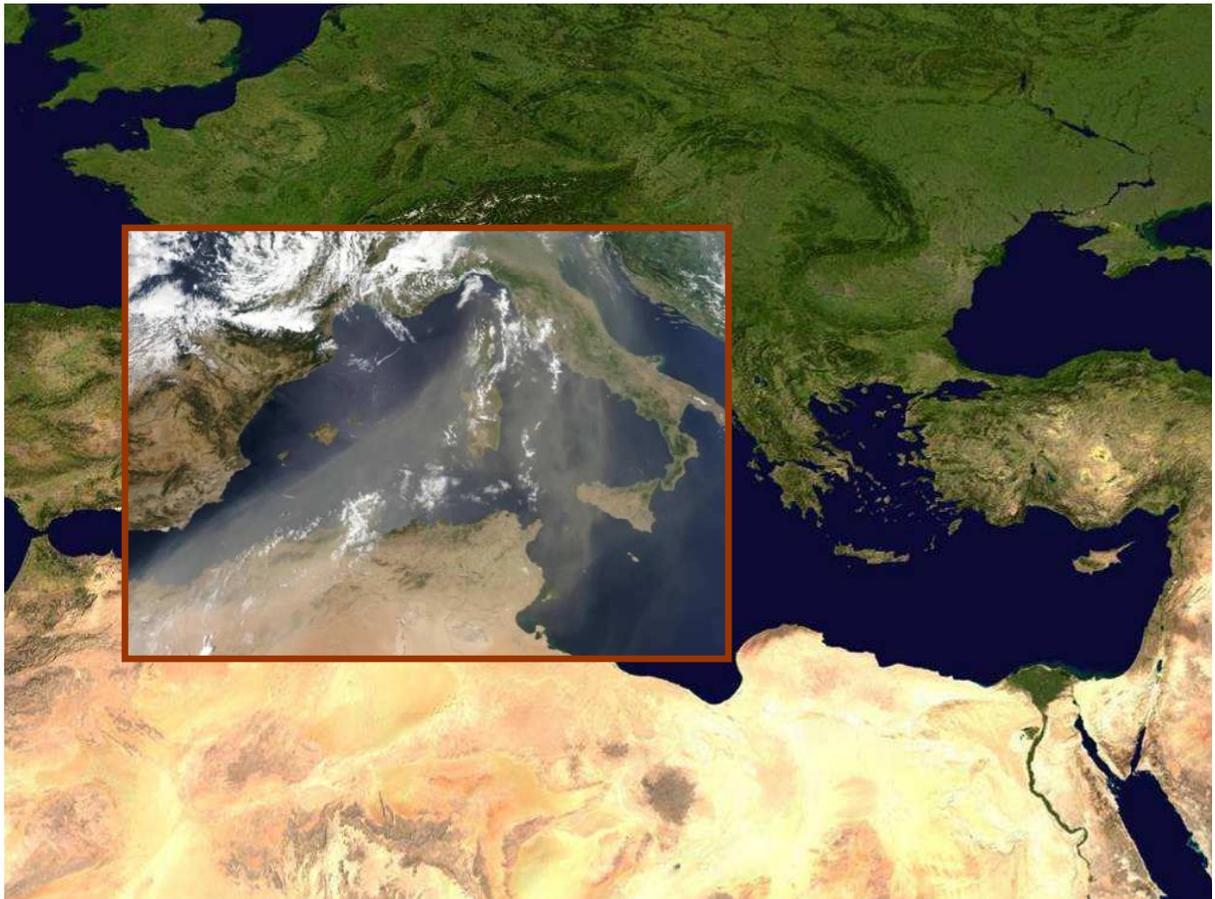


Fig.III.1: bacino Mediterraneo.

Dal punto di vista geochimico, quindi, la piana di Gela (localizzata nella costa sud della Sicilia) è un sink soggetto a differenti tipi di input. Un input geogenico locale che è rappresentato dai suoli e i substrati rocciosi della piana e un input geogenico a scala regionale rappresentato dalla sabbia sahariana. Poi vi è anche l'input antropico rappresentato in gran parte dalle emissioni del vasto polo petrolchimico, dal traffico veicolare ma anche dalla serricoltura intensiva. Un ultimo input che ha una notevole influenza sulla composizione delle piogge di Gela è infine rappresentato dall'aerosol marino.

La scelta dei siti di campionamento è stata effettuata tenendo conto di vari fattori come la distanza dal petrolchimico, la direzione dei venti dominanti, l'orografia della piana, i precedenti studi, la possibilità di ottenere un punto di campionamento che fornisse valori di background dell'atmosfera della piana (cioè non direttamente investito dalla ricaduta del plume).

III.2. Tecniche, strumenti e siti di campionamento.

Sono stati scelti sei punti di campionamento a differenti distanze dal petrolchimico con le rispettive coordinate riportate in tabella III.1.

Tab.III.1- coordinate dei siti di campionamento.

Sito	Coordinate	Coordinate	Altitudine	Distanza dal petrolchimico	Esposizione Rispetto PETR
	33N	33E	m	km	
PETR	4101796	435405	100	0	-
MUS	4102178	434023	45	1.4	W
CIM	4101345	439163	30	3.8	E
BIV	4098025	441321	15	7.0	SE
DOM	4104605	441844	192	7.0	NE
DIG	4112590	424570	95	15.3	NW
MAS	4111395	450515	330	17.9	NE

Com'è possibile osservare in Fig.III.2, PETR (petroleum refinery) rappresenta il petrolchimico, a partire da questo punto, considerando orografia e venti dominanti sono stati scelti i sei punti di campionamento, in modo da costruire una discreta rete di campionamento il più fitta possibile.

Il punto di campionamento più vicino al petrolchimico denominato MUS, il cui pluviometro è stato posto sul tetto del Museo Archeologico della Città di Gela, situato ad ovest rispetto il polo petrolchimico. Questo pluviometro non è stato messo al livello del suolo, tra l'altro, perché a quella distanza non avrebbe intercettato eventuali ricadute ma solo il contributo del traffico veicolare, infatti, questo punto si trova all'interno della città, quindi è stato classificato come punto di campionamento urbano.

Segue CIM, il cui pluviometro è stato sistemato sul tetto del cimitero Farello della Città di Gela, ad est rispetto il polo industriale, classificato come semirurale perché al centro della Piana del Signore (costituita da campi arati e coltivati a seminativi di vario genere), anche se effettivamente si trova proprio in direzione

della ricaduta del particolato proveniente dal pennacchio del petrolchimico, se si tiene conto dei venti dominanti. Sempre in ordine di distanza segue BIV il cui pluviometro è stato installato all'interno della RNO "Biviere di Gela" sita a sud-est rispetto PETR.

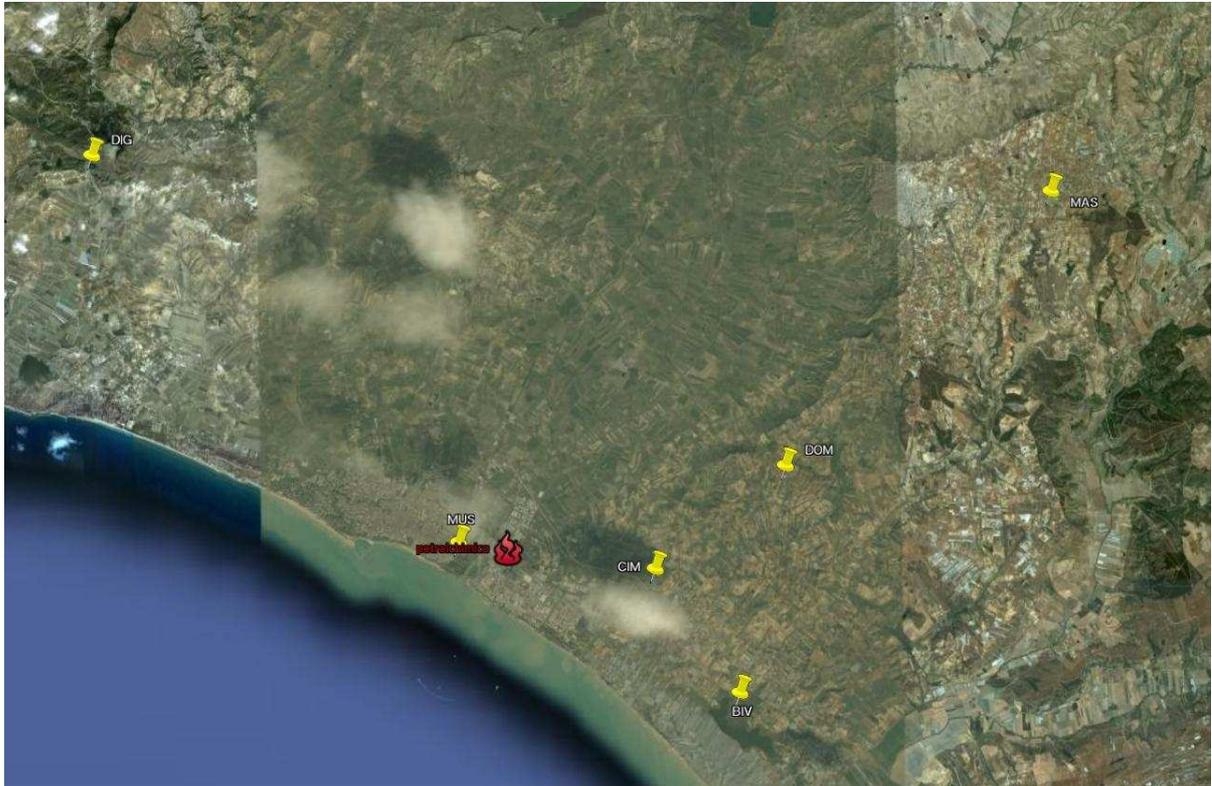


Fig.III.2: area di studio.

Questo punto di campionamento è stato classificato come rurale. DOM si trova alla stessa distanza dal petrolchimico di BIV, però è nella direttiva dei venti dominanti, all'interno di un giardino privato (per gentile concessione del Sig. Domante) classificato come punto di campionamento rurale.

DIG è il punto che fornisce valori di background alla rete di campionamento, si trova, infatti, ad una notevole distanza dal petrolchimico e inoltre è situato nella zona nord-ovest della piana all'interno della diga Comunelli, in un'area tutto sommato non investita dai venti dominanti e meno esposta anche dalle strade più trafficate.

MAS, è il punto più distante dalla costa e dal petrolchimico, si trova a pochi chilometri dalla Sughereta di Niscemi all'interno di un giardino privato (per gentile concessione del dott. Mascara) classificato come sito remoto.

Nel periodo compreso tra il 14 Febbraio 2008 ed il 02 Luglio 2009 sono stati

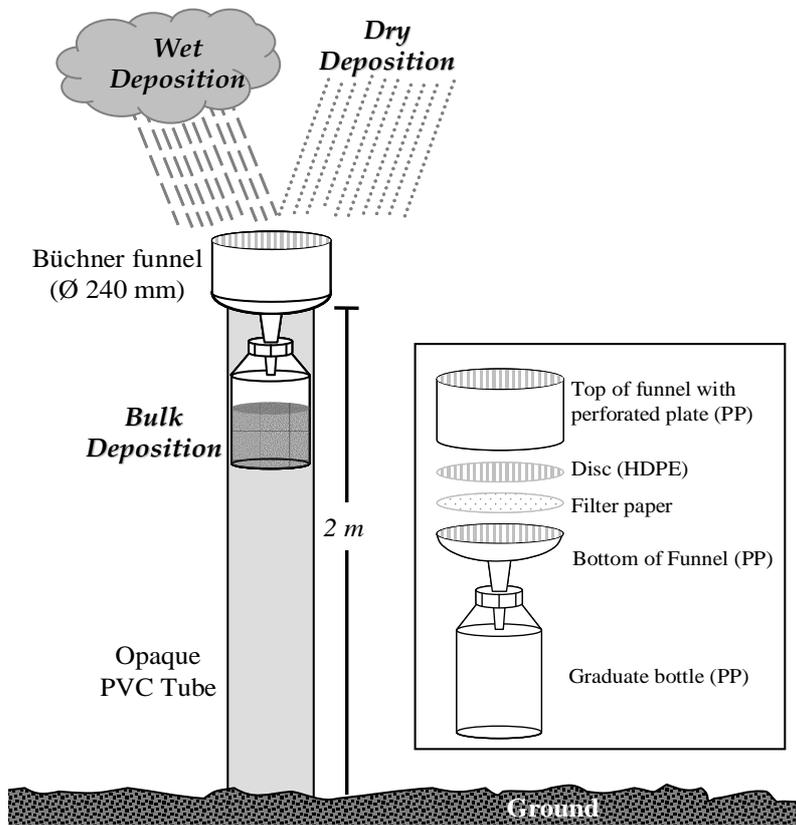


Fig.III.3: schema dei Bulk-Collectors

effettuati due campionamenti mensili. I pluviometri o *bulk collector* (fig.III.3), sono in sostanza costituiti da un imbuto (del diametro di 240 mm) fatto di polipropilene con annesso un disco fatto di polietilene ad alta densità e filtro di cellulosa con una trama di $0.45 \mu\text{m}$, che ha una velocità di filtraggio di 180cc in 30-40 sec, connesso ad una

bottiglia graduata a collo largo normalizzato in polipropilene, della capacità di 2 litri. I filtri hanno il duplice scopo di bloccare il materiale grossolano ed evitare l'evaporazione della soluzione campionata.

Il pluviometro viene posto su di un tubo in PVC ad una altezza dal suolo di 2 m circa, in modo da prevenire la contaminazione del campione da parte del suolo dovuto all'impatto dal splash delle idrometeore, e del sollevamento del suolo dovuto all'azione del vento.

Tutte le volte che il campione è stato raccolto i bulk collectors vengono puliti seguendo la procedura suggerita dai manuali sul campionamento della deposizione atmosferica (EMEP, 2001): viene effettuato un primo lavaggio con

una soluzione di milliQ (acqua millipore deionizzata) e acido nitrico al 5%, ed un successivo risciacquo con milliQ. Dopo l'asciugatura in cappa laminare (per 24^h), i pluviometri vengono chiusi in una doppia busta di plastica (e maneggiati mai a mani nude ma solo con i guanti in lattice da laboratorio) per prevenire ogni forma di contaminazione atmosferica e da contatto. La busta di plastica viene per questa ragione aperta soltanto nel sito di campionamento al momento della sostituzione del pluviometro.

I pluviometri sono definiti *bulk collector* perché rimanendo aperti durante tutto il periodo di campionamento ricevono la così detta *bulk deposition*, che consiste nella somma della *wet* e della *dry deposition* (cioè la pioggia ed il particolato, gas, aerosols ecc) durante il periodo piovoso, e la *dry deposition* durante il periodo secco.

Durante il periodo piovoso (che solitamente inizia verso la fine di Settembre fino i primi di Maggio), i pluviometri raccolgono la pioggia, ma restando esposti per circa quindici giorni, sia nei giorni piovosi che non piovosi, essi raccolgono non solo la *wet deposition* ma anche la *dry deposition*, per questo quello che il campione offre alla fine può essere considerato una somma delle due che prende il nome di *bulk deposition* (da qui in nome del campionatore che si chiama *bulk collector*).

Nel periodo (quello estivo) non piove quasi mai, tuttavia i *bulk collectors* possono essere usati per campionare la sola *dry deposition*, infatti, una volta in laboratorio, la procedura per dilavare la deposizione secca dal *bulk collector* (descritta nel successivo paragrafo) permette di calcolare tale deposizione in termini di concentrazione esattamente come è possibile farlo per la *bulk deposition*.

III.3. Tecniche e strumenti di analisi.

Una volta raccolto il campione di pioggia e portato in laboratorio esso viene (al massimo dopo 24^h) preparato per le successive analisi multielementari con ICP-MS (effettuate nei laboratori del Dipartimento CFTA con Mass Spectrometer Perkin Elmer ELAN DRC-e) ed IC (Ionic Chromatography presso l'INGV con Agilent 7500). I cationi (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) e gli anioni (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Br^- , F^-) sono stati analizzati in cromatografia ionica e lo ione ammonio (NH_4^+) è stato analizzato tramite spettrofotometria. Gli elementi minori e in tracce sono stati analizzati tramite spettrometria di massa.

La prima cosa che viene effettuata con il campione è la analisi delle principali caratteristiche chimico fisiche: pH e conducibilità, attraverso l'uso di un elettrodo pH-metro e del conducimetro. Una volta eseguite queste misure si passa alla preparazione del campione, che consiste nel disporre in quattro contenitori sterili la pioggia campionata ed opportunamente trattata nel seguente modo: In un contenitore sterile di tipo Falcon dalla capacità di 50 ml, vengono versate 50 ml di pioggia filtrata (con un filtro da 0.45 micron), con aggiunta di 3 gocce di acido nitrico ultrapur. Questo campione servirà per le analisi con ICP-MS degli elementi in tracce. In un contenitore sterile da 50 ml, vengono versati 50 ml di pioggia filtrata (con un filtro da 0.45 micron), e 4 gocce di acido cloridrico, in modo da potere analizzare con IC, i cationi maggiori. In un contenitore sterile da 50 ml vengono versati 50 ml di pioggia filtrata (con un filtro da 0.45 micron), in modo da potere analizzare con IC gli anioni maggiori.

Una volta preparati i campioni, questi vengono analizzati con ICP-MS, i cui limiti di rilevabilità sono nell'ordine dei ppt (ng/l). Per questa ragione questo strumento viene usato per rilevare la presenza di componenti minori e in tracce in svariate matrici ambientali. Questa tecnica interfaccia una sorgente a plasma induttivamente accoppiato con uno spettrometro di massa a quadrupolo (figura III.4).

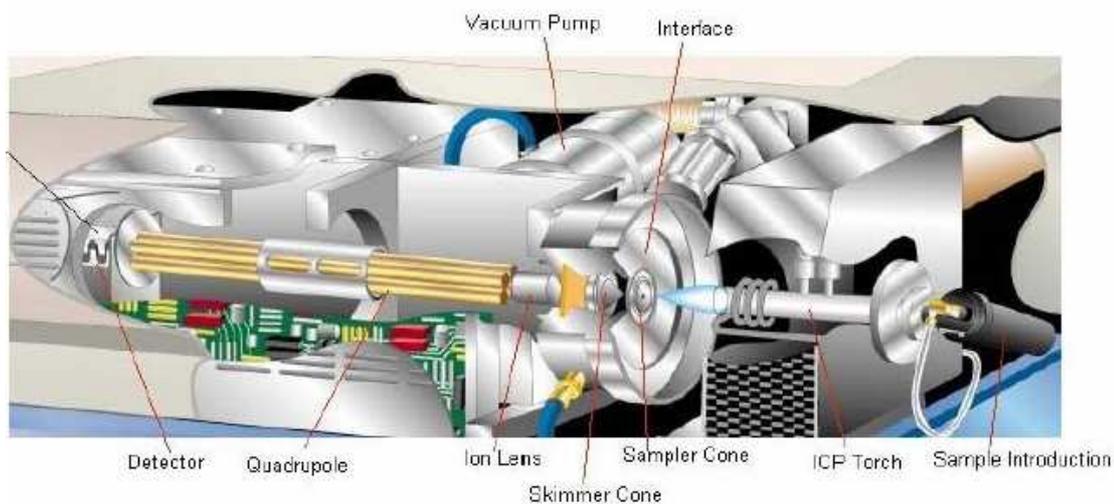


Fig.III.4: schema dell'ICP-MS di tipo quadrupolare.

Il principio di funzionamento prevede che un flusso di argon trasporta il campione vaporizzato in una torcia ICP, dove raggiunge la temperatura di 6000-8000°C e hanno luogo la ionizzazione e l'atomizzazione. Il plasma risultante viene aspirato e trasportato al rivelatore. Nel ICP-MS (figura III.5.) è lo spettrometro di massa a rilevare i vari elementi in funzione del rapporto carica/massa.



Fig.III.5: ICP-MS.

Capitolo IV – Risultati e discussione.

IV.1. Piovosità nella piana di Gela.

La Piana di Gela è uno dei settori più aridi della Sicilia, con temperature medie di 18,5 °C e precipitazioni medie di 404 mm/anno, secondo l'indice di aridità di De Martonne ($I_a=12$) la piana di Gela è definita *semiarida*.

Lo studio delle piogge ha una notevole importanza dal punto di vista geochimico, perché esse sono un “*campionatore*” naturale di tutte le specie chimiche presenti in atmosfera, quindi la loro conoscenza geochimica fornisce indicazioni essenziali per lo studio della qualità dell'aria. Inoltre gli inquinanti riversati in atmosfera, attraverso il processo di formazione della pioggia, entrano poi nella pedosfera e nell'idrosfera, attraverso le quali giungono poi anche alla biosfera.

Il processo di formazione della pioggia è tutt'altro che semplice, tuttavia può essere schematizzato considerando che, affinché il vapore acqueo delle nubi si possa condensare, devono essere rispettate tre condizioni necessarie (S.Sannino, 1996):

- a) Sufficiente contenuto di vapore acqueo nell'aria (deve essere sovrassatura, l'umidità relativa deve superare il 100%);
- b) Raffreddamento dell'aria sotto il punto di rugiada (circa 0°C);
- c) Presenza di nuclei di condensazione.

Durante la condensazione, il vapore acqueo libera il calore latente di evaporazione (circa 600 kcal/kg) provocando i moti convettivi all'interno della nube, che in presenza dei nuclei di condensazione (solitamente particolato atmosferico di origine geogenica, antropogenica o biogenica) provoca la formazione delle gocce di pioggia o idrometeore.

Una volta che la goccia di pioggia è sufficientemente pesante, inizia il suo percorso verso il suolo, durante il quale assimilerà tutto quello che di idrosolubile

incontra in atmosfera. Questo determina la composizione chimica delle piogge che quindi è fortemente influenzata da molte variabili locali. Ciò spiega anche perché dopo periodi di pioggia particolarmente lunghi (almeno 24^h circa) l'aria appaia tersa, tutto ciò che era in sospensione è stato effettivamente assorbito dalla pioggia e depositato al suolo. Per questa ragione la pioggia può essere considerata un ottimo “*indicatore*” della qualità dell'aria.

La piovosità a livello locale è condizionata dai venti dominanti, dall'orografia e dalle condizioni microclimatiche. Normalmente i venti provenienti dalla costa in direzione dell'entroterra sono carichi di umidità a causa del fatto che attraversano il bacino del Mediterraneo. Una volta che giungono sulla piana, tendono a salire di quota per la presenza dei rilievi collinari circostanti la stessa. A questo punto la massa d'aria subisce un'espansione adiabatica (vale a dire senza scambio energetico tra la massa d'aria e l'atmosfera circostante) a causa dell'innalzamento di quota. Ciò provoca un abbassamento della temperatura, quindi la massa d'aria perde la sua capacità di trattenere il vapore acqueo, che condensa formando le nubi orografiche (così chiamate perché la loro formazione è condizionata dall'orografia) che sono la causa della maggiore piovosità alle quote maggiori rispetto quella in prossimità della costa, nello stesso momento.

Effettivamente dai dati raccolti nella piana, nei differenti punti di campionamento che sono posti a differenti quote (tabella III.1), mostrano differenti livelli di piovosità annuale, come mostrato nel grafico in figura IV.1.

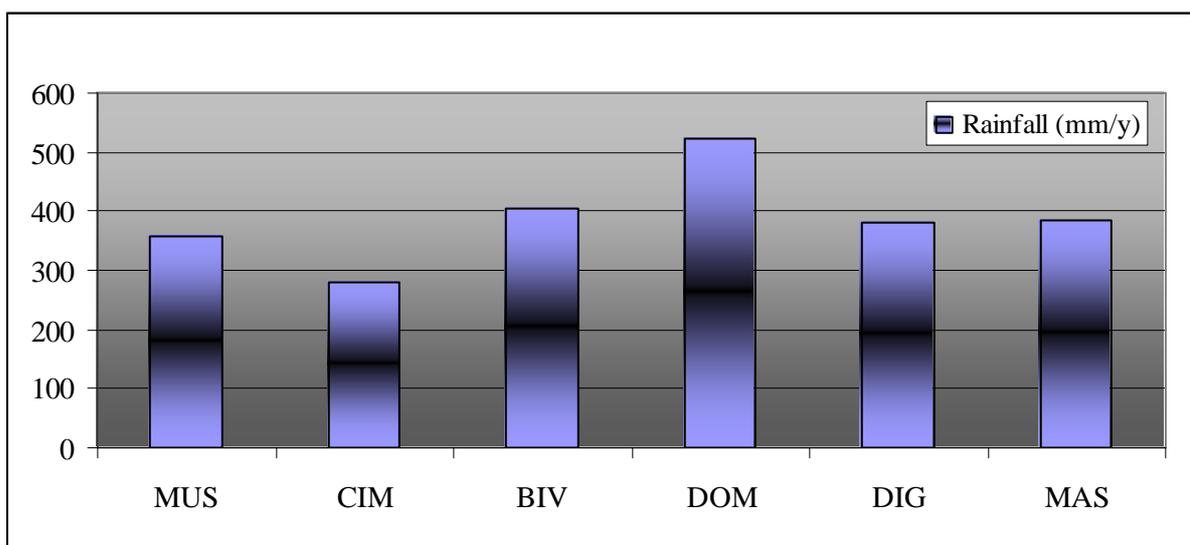


Fig.IV.1: piovosità nei punti di campionamento

Il punto DOM risulta essere quello con una piovosità media più alta rispetto quella degli altri punti (più di 500 mm di pioggia all'anno), a causa del fatto che è posto alla quota di 192 m slm, ed è posto di fronte la costa in direzione dei principali venti dominanti, quindi è frequente la formazione di nubi orografiche. BIV ha una piovosità mediamente più alta rispetto gli altri punti posti alla stessa quota (MUS e CIM), poiché si trova in una zona umida, quindi il microclima influisce sulla piovosità. Gli altri punti rispecchiano l'andamento della piovosità crescente con la quota.

IV.2. Chimica delle piogge nella piana di Gela.

La tabella IV.1 riporta l'analisi statistica riguardanti il pH, TDS, elementi maggiori, minori e in tracce, per tutti i campioni di piogge della piana di Gela.

Il TDS (Total Dissolved Solid) è un parametro calcolato tramite la somma dei costituenti maggiori delle acque, e fornisce indicazioni sulla concentrazione totale di solidi disciolti presenti nella pioggia.

La media e la mediana sono indici di tendenza centrale che come riportato in tabella IV.1 mostrano lo stesso ordine di grandezza per ogni elemento analizzato.

Questo significa che dal punto di vista statistico i dati raccolti si mantengono stabili intorno al valore centrale di distribuzione. Ad esempio il cloruro mostra una concentrazione media di 11.4 mg/l mentre, mostra una concentrazione mediana di 7.8 mg/l, il fluoro mostra una concentrazione media di 0.03 mg/l ed una mediana di 0.02 mg/l e così via.

La deviazione standard SD è un indice di dispersione. Mentre CV è il coefficiente di variazione che indica la variabilità in termini di percentuale dell'elemento nei campioni, e si ottiene dal rapporto mostrato nella seguente equazione:

$$CV\% = (SD/\mu) * 100$$

dove SD è la deviazione standar, μ mentre è la media.

SD insieme a CV forniscono uno strumento statistico per valutare la possibile origine degli elementi analizzati. Tanto è vero che, gli elementi che hanno un valore di CV e SD più alto, sono quelli che mostrano maggiori differenze tra i massimi ed i minimi nelle concentrazioni, ciò significa che la loro presenza nell'ambiente è oscillante, ossia sono emessi da un input pulsante, quale potrebbe essere ad esempio quello antropico. Invece gli elementi che hanno valori bassi di CV ed SD sono quelli presenti in concentrazioni costanti nell'ambiente, come ad esempio lo sono, gli elementi emessi da input geogenici locali. Infatti, nella tavella IV.1 NO_3^- mostra valori di CV di 104 (ossia la sua variabilità è del 104 %) perché ha un minimo di 0.1 mg/l ed un massimo di 17.0 mg/l che condiziona la SD (2.9), ciò è da imputare al fatto che la sua emissione nell'ambiente è prevalentemente di origine antropica, quindi non è costante nel tempo ed è parecchio condizionata dai venti dominanti.

Anche NH_4^+ ha un minimo di 0.01 mg/l ed un massimo di 18.3 mg/l, infatti, il suo CV è 249, poiché le pratiche agricole, che sono uno dei principali input di questo composto non lo emettono costantemente.

La concentrazione di ammonio dovrebbe aumentare nelle piogge, nei mesi di Ottobre (quando i suoli vengono preparati per la semina del grano) e a Febbraio-Marzo (quando invece vengono preparati per la semina dei carciofi).

Che l' NH_4^+ derivi dall'uso dei fertilizzanti è anche evidenziato dalla correlazione positiva con il potassio evidenziata nel grafico mostrato in figura IV.2.

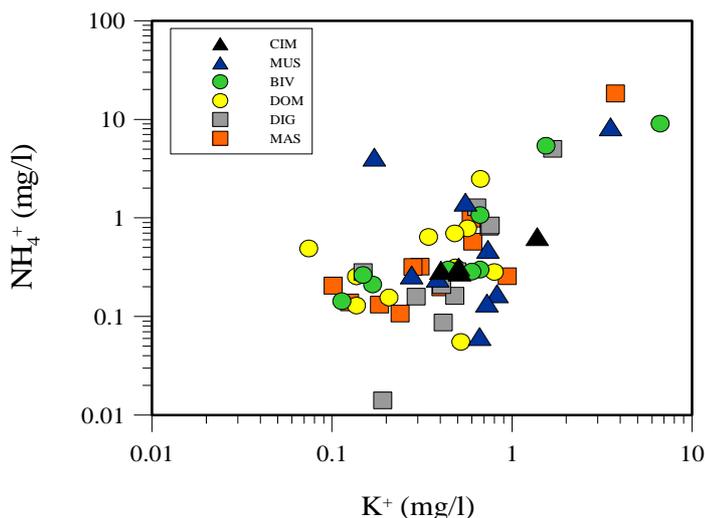


Fig. IV.2: grafico binario NH_4^+ vs K^+

Nel caso del nichel, il CV ha un valore di 336, significa che la sua variabilità percentuale è pari al 336 %, ancora una volta questo dipende dal fatto che il suo principale input è quello antropico, così come nel caso dell'arsenico che ha un CV pari a 519 con un minimo di 0.03 mg/l ed un massimo di 14.84 mg/l, ed una SD di 1.90.

Altri elementi in tracce, mostrano valore di CV intorno a 300, come mostrato in tabella IV.1: essi sono piombo, cadmio e tallio.

Per quanto riguarda invece gli elementi di chiara origine geogenica locale, si può affermare che poiché sono presenti in atmosfera in concentrazioni costanti, avranno un indice di dispersione e CV bassi. Effettivamente lo stronzio, litio ed il boro (i primi due sono di origine geogenica, mentre il boro è di origine marina) mostrano valori di CV rispettivamente di 86, 63 e 64 con concentrazione medie di 49.6, 0.37 e 6.1 ($\mu\text{g/l}$) e SD di ± 38.9 , ± 0.21 e ± 3.5 .

Nella tabella è inoltre riportato il LQ che è il limite di quantificabilità e indica il limite minimo che la metodologia analitica è in grado di rilevare per ogni dato analita. Per valutare la possibile contaminazione delle piogge campionate da parte dei pluviometri e dei relativi filtri, sono riportate le concentrazioni del *bianco*. Tali valori sono stati ottenuti analizzando un'aliquota di H₂O millipore utilizzata per risciacquare l'intero sistema di campionamento, dopo la pulizia. La conoscenza di questi valori è fondamentale dal momento che ogni volta che un campione viene filtrato, viene involontariamente arricchito in certi elementi che vengono rilasciati dal filtro stesso in certe quantità. In questo modo si possono evitare errori di sovrastima.

Tab. IV. 1 – Analisi statistica del pH, TDS, costituenti maggiori, minori e in tracce nelle piogge della piana di Gela.

		GELA						<i>LQ</i>	<i>Bianco</i>
		min	max	mean	median	SD	CV (%)		
	pH	4.2	10.2	7.0	6.9	0.8	12		
	TDS <i>mg/l</i>	7.7	111.5	41.4	38.2	24.0	64		
<i>Maggiori</i>	Cl <i>mg/l</i>	1.0	41.5	11.4	7.8	9.4	91	0.5	-
	SO4 <i>mg/l</i>	1.1	25.4	7.5	6.8	4.8	71	0.5	-
	Na <i>mg/l</i>	0.9	22.5	6.7	5.1	5.1	83	0.6	-
	Ca <i>mg/l</i>	0.9	14.9	5.2	4.5	3.1	66	0.3	-
	NO3 <i>mg/l</i>	0.1	17.0	3.1	2.1	2.9	104	0.2	-
	Mg <i>mg/l</i>	0.2	2.7	1.1	0.9	0.6	63	0.2	-
	K <i>mg/l</i>	0.04	6.7	0.6	0.5	0.9	155	0.03	-
	NH4 <i>mg/l</i>	0.01	18.3	1.3	0.3	3.0	249	0.01	-
	Br <i>mg/l</i>	0.01	0.11	0.04	0.04	0.02	63	0.05	-
	F <i>mg/l</i>	0.01	0.33	0.03	0.02	0.05	161	0.01	-
<i>Minori e tracce</i>	Sr <i>µg/l</i>	8.1	202.5	49.6	38.0	38.9	86	0.01	<lq
	Al <i>µg/l</i>	1.4	83.4	15.9	10.0	15.1	104	0.05	0.5
	B <i>µg/l</i>	0.1	23.7	6.1	5.5	3.5	64	0.01	0.7
	Ba <i>µg/l</i>	0.6	22.0	5.3	4.4	3.3	70	0.01	0.02
	Fe <i>µg/l</i>	0.7	36.1	5.4	3.4	5.9	119	0.05	0.02
	Mn <i>µg/l</i>	0.1	27.9	3.6	2.2	4.9	151	0.05	0.01
	V <i>µg/l</i>	0.2	5.1	1.2	1.0	0.9	83	0.01	0.18
	Cu <i>µg/l</i>	0.1	14.7	1.3	0.8	2.0	168	0.05	<lq
	Ni <i>µg/l</i>	0.06	17.58	0.73	0.34	2.22	336	0.01	<ld
	Li <i>µg/l</i>	0.06	0.91	0.37	0.31	0.21	63	0.01	0.02
	Se <i>µg/l</i>	<lq	1.17	0.33	0.28	0.25	84	0.01	0.02
	Rb <i>µg/l</i>	0.03	1.48	0.32	0.25	0.27	94	0.01	<lq
	Cr <i>µg/l</i>	0.02	1.27	0.24	0.22	0.19	86	0.01	<lq
	As <i>µg/l</i>	0.03	14.84	0.40	0.10	1.90	519	0.01	<lq
	Mo <i>µg/l</i>	<lq	0.50	0.11	0.07	0.09	97	0.005	<lq
	Sb <i>µg/l</i>	<lq	0.62	0.11	0.06	0.12	124	0.01	<lq
	Pb <i>µg/l</i>	<lq	1.62	0.09	0.03	0.23	270	0.005	0.007
Co <i>µg/l</i>	<lq	0.37	0.05	0.03	0.06	148	0.005	<lq	
Cd <i>µg/l</i>	<lq	0.48	0.02	0.01	0.06	331	0.005	<lq	
Tl <i>µg/l</i>	<lq	0.83	0.04	0.01	0.13	327	0.005	0.006	

Nella tabella IV.2 è riportata l'analisi statistica relativa ad ogni singolo sito di campionamento. Una delle cose che più risalta all'occhio osservando i dati riportati in tabella IV.2, è che la distribuzione non è uguale in tutti i siti di campionamento. Ad esempio la concentrazione di sodio, è mediamente maggiore

nei siti più prossimi alla costa più che in quelli dell'entroterra, infatti, il campione MUS ha una concentrazione di sodio in media di 10.3 mg/l, così come il campione CIM che ha una concentrazione media di sodio di 10.9 mg/l. Invece i campioni situati verso l'interno della piana come ad esempio MAS (4.4 mg/l) e DIG (5.2 mg/l) hanno concentrazioni decisamente più basse.

Per quanto riguarda le tracce, quello che si può osservare è che i punti di campionamento mostrano differenti concentrazioni, infatti, i punti che sono situati in zone sottovento (considerando la direzione dei venti dominanti, figura I.5) rispetto il petrolchimico, hanno concentrazioni medie più alte rispetto i punti che non ricadono lungo la direttiva dei venti dominanti. Ad esempio il vanadio nel punto CIM ha una concentrazione media di 2.3 µg/l, mentre nel punto DIG ha una concentrazione media di 0.9 µg/l.

Tab. IV. 2 - Analisi statistica del pH, TDS, costituenti maggiori, minori e in tracce relativa ai singoli siti di campionamento

	Maggiori														Minori e tracce																		
	pH	TDS	Cl	SO4	Na	Ca	NO3	Mg	K	NH4	Br	F	Sr	Al	B	Ba	Fe	Mn	V	Cu	Ni	Li	Se	Rb	Cr	As	Mo	Sb	Pb	Co	Cd	Pi	
MST(4)	min	6.4	22.4	4.6	3.3	1.9	2.0	0.3	0.6	0.1	0.01	0.02	0.01	17.0	2.9	0.7	1.7	1.4	0.1	0.5	0.2	0.27	0.15	<lg	0.09	0.03	0.09	<lg	<lg	0.01	<lg	<lg	
	max	10.2	87.9	41.5	12.5	22.5	8.7	5.6	3.5	8.4	0.11	0.26	163.4	83.4	10.9	10.4	36.1	8.8	3.3	7.0	1.19	0.83	0.79	1.21	0.68	0.25	0.29	0.32	0.96	0.12	0.02	0.83	
	mean	7.4	53.6	18.4	8.3	10.3	5.4	2.5	1.5	0.8	1.5	0.06	0.04	61.6	22.3	6.4	5.2	7.0	2.7	1.4	1.4	0.52	0.44	0.41	0.34	0.21	0.15	0.11	0.09	0.11	0.03	0.01	0.08
	median	7.1	50.8	15.6	8.8	8.1	4.7	2.3	1.3	0.6	0.3	0.06	0.02	52.8	12.3	6.5	4.7	3.9	1.6	1.3	0.8	0.40	0.40	0.36	0.30	0.22	0.14	0.11	0.06	0.03	0.03	0.01	0.01
	SD	0.9	22.9	13.4	2.7	7.0	2.1	1.4	0.7	0.9	2.7	0.03	0.07	38.9	22.1	2.9	2.3	10.0	2.8	0.7	1.7	0.29	0.21	0.20	0.27	0.17	0.05	0.08	0.08	0.26	0.03	0.01	0.22
CV (%)	14	47	80	35	75	43	62	52	122	195	59	170	70	109	50	50	158	115	53	133	62	53	54	89	90	40	80	99	270	93	77	303	
CM(38)	min	6.9	42.5	13.7	6.5	4.1	1.4	1.1	0.4	0.3	0.03	0.02	22.5	2.8	6.0	6.7	-	0.6	1.6	0.7	0.06	0.35	0.08	0.24	0.21	-	0.09	0.07	0.03	0.02	0.01	0.01	
	max	7.1	86.2	24.4	13.1	13.7	10.7	10.1	1.9	1.4	0.6	0.06	0.10	72.9	20.0	9.4	13.3	-	19.4	3.6	2.5	0.38	0.65	0.43	0.72	0.54	-	0.20	0.20	0.10	0.12	0.02	0.07
	mean	7.0	60.2	19.8	9.5	10.9	7.3	4.2	1.4	0.7	0.4	0.05	0.04	48.8	11.1	7.1	9.2	-	7.7	2.3	1.2	0.22	0.51	0.18	0.38	0.33	-	0.13	0.13	0.05	0.06	0.02	0.02
	median	6.9	56.0	20.6	9.3	11.3	7.2	2.6	1.4	0.5	0.3	0.05	0.03	49.9	10.8	6.6	8.4	-	5.4	1.9	0.8	0.22	0.53	0.11	0.28	0.29	-	0.12	0.13	0.03	0.05	0.02	0.01
	SD	0.1	18.5	5.3	3.2	2.9	3.0	4.0	0.4	0.5	0.2	0.01	0.04	27.8	7.4	1.6	3.0	-	8.1	0.9	0.9	0.23	0.14	0.17	0.23	0.14	-	0.05	0.06	0.04	0.05	0.00	0.03
CV (%)	1	34	29	37	29	44	106	28	72	50	30	90	63	74	24	35	-	116	42	82	113	30	100	67	48	-	40	51	86	93	25	150	
BIV(79)	min	6.4	11.9	2.3	1.6	1.6	0.9	0.7	0.4	0.1	0.02	0.01	11.1	1.4	0.7	0.6	1.2	0.6	0.3	0.2	0.14	0.11	0.07	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	<lg	0.01	<lg	<lg	
	max	8.6	111.5	28.2	23.0	17.7	12.9	8.7	2.5	6.7	9.1	0.11	0.10	139.4	33.4	23.7	22.0	8.7	15.7	2.5	8.2	0.99	0.91	1.05	1.17	1.37	0.39	0.49	0.31	0.33	0.37	0.03	0.18
	mean	7.2	45.8	13.0	8.3	7.8	4.9	2.7	1.2	1.0	1.9	0.05	0.03	44.0	10.8	7.4	5.9	3.9	1.0	1.3	0.41	0.40	0.38	0.35	0.26	0.13	0.11	0.08	0.05	0.06	0.01	0.03	
	median	7.1	41.9	11.2	6.5	6.4	3.8	2.0	1.0	0.5	0.3	0.04	0.02	32.1	7.4	6.0	4.4	3.5	3.1	0.9	0.7	0.29	0.27	0.26	0.28	0.20	0.10	0.07	0.05	0.03	0.03	0.01	0.01
	SD	0.6	31.8	10.2	6.1	5.7	3.8	2.3	0.7	1.7	3.2	0.03	0.03	35.4	9.1	6.1	5.3	2.2	4.0	0.6	2.0	0.27	0.26	0.31	0.30	0.31	0.10	0.13	0.08	0.08	0.09	0.01	0.05
CV (%)	10	76	86	81	81	85	95	71	184	184	69	104	89	93	90	99	61	111	68	175	71	90	95	128	84	134	116	174	177	94	184		
DOM(26)	min	4.2	7.7	1.2	1.1	1.3	0.9	0.1	0.2	0.04	0.1	0.01	0.01	8.8	2.2	0.1	0.6	0.7	0.4	0.3	0.1	0.09	0.06	0.02	0.03	0.02	0.04	0.04	0.02	<lg	<lg	<lg	
	max	8.4	96.1	23.4	20.3	12.5	14.9	17.0	1.9	0.8	2.5	0.08	0.10	147.3	46.5	7.4	12.3	17.8	27.9	4.6	14.7	17.58	0.77	0.83	0.78	0.79	0.45	0.50	0.54	1.62	1.12	0.48	0.10
	mean	6.8	33.6	8.6	6.6	4.9	4.8	3.2	0.8	0.4	0.6	0.03	0.02	39.3	17.1	4.4	4.9	5.7	5.1	1.1	1.7	1.75	0.32	0.28	0.23	0.23	0.12	0.10	0.12	0.16	0.04	0.04	0.01
	median	7.0	30.8	8.3	5.1	4.5	3.4	2.0	0.7	0.4	0.3	0.03	0.02	33.5	10.1	5.1	3.4	3.1	4.2	0.9	1.0	0.32	0.23	0.17	0.21	0.20	0.09	0.05	0.05	0.03	0.03	0.01	0.01
	SD	0.9	22.3	6.4	4.9	3.4	3.9	4.0	0.5	0.2	0.7	0.02	0.02	36.8	15.5	2.2	3.3	5.6	6.4	1.0	3.5	4.99	0.22	0.24	0.17	0.18	0.11	0.12	0.14	0.39	0.03	0.12	0.02
CV (%)	14	73	82	82	77	88	139	64	70	129	76	105	103	100	56	73	108	139	101	223	313	77	95	79	86	104	139	134	269	79	336	196	
DIG(139)	min	5.5	11.1	1.7	2.4	1.6	1.1	0.6	0.4	0.1	0.01	0.01	16.1	2.6	2.0	0.7	1.1	0.1	0.3	0.1	0.08	0.12	0.02	0.05	0.02	0.04	0.04	0.01	<lg	0.01	<lg	<lg	
	max	8.0	61.4	20.6	11.1	11.4	10.0	10.1	1.6	1.7	5.0	0.07	0.09	202.5	41.1	11.1	8.8	19.4	6.6	2.2	1.8	0.76	0.80	0.89	0.48	0.51	0.54	0.21	0.24	0.19	0.16	0.06	0.28
	mean	6.8	33.6	8.6	6.2	5.2	4.7	2.8	0.9	0.5	0.8	0.04	0.02	53.8	14.1	5.6	4.5	5.4	2.3	0.9	1.0	0.39	0.34	0.23	0.24	0.19	0.09	0.08	0.05	0.04	0.01	0.04	
	median	6.8	36.0	7.8	6.4	4.3	4.7	1.8	0.8	0.4	0.2	0.03	0.02	44.5	12.9	4.7	4.2	3.3	2.0	0.9	0.9	0.41	0.33	0.25	0.23	0.22	0.11	0.07	0.07	0.05	0.02	0.01	0.01
	SD	0.7	15.4	5.7	2.5	3.1	2.2	2.4	0.4	0.4	1.4	0.02	0.02	45.4	9.9	2.5	2.2	5.2	1.8	0.5	0.5	0.21	0.18	0.23	0.11	0.14	0.18	0.06	0.06	0.05	0.04	0.01	0.08
CV (%)	11	50	73	45	65	52	96	50	87	200	53	86	93	77	48	53	105	88	62	60	59	58	85	54	66	101	70	91	95	117	112	204	
MAS(179)	min	5.1	9.4	1.0	1.5	0.9	1.0	0.4	0.3	0.1	0.1	0.02	0.01	8.1	2.0	2.0	0.6	0.8	0.1	0.2	0.2	0.10	0.10	<lg	0.04	0.02	0.03	0.04	0.01	0.01	<lg	<lg	
	max	8.9	75.9	23.0	25.4	12.3	11.6	11.0	1.7	3.8	18.3	0.06	0.33	132.3	63.9	12.8	10.1	20.5	26.5	5.1	3.9	1.95	0.72	1.17	1.48	0.49	14.84	0.26	0.62	0.97	0.37	0.19	0.75
	mean	7.0	36.6	6.8	7.9	4.4	5.4	3.8	0.9	0.6	2.3	0.03	0.04	50.6	16.8	5.9	5.1	5.3	2.7	1.3	1.3	0.60	0.31	0.33	0.41	0.24	1.33	0.10	0.17	0.11	0.05	0.02	0.06
	median	6.9	34.3	6.5	6.4	3.9	4.6	2.5	0.8	0.3	0.3	0.03	0.02	39.3	9.1	5.2	4.4	4.1	1.1	0.9	0.7	0.31	0.26	0.17	0.23	0.22	0.11	0.06	0.07	0.04	0.02	0.01	0.01
	SD	0.8	22.5	5.1	6.9	2.8	3.4	3.5	0.4	0.9	5.3	0.01	0.08	42.4	16.8	2.8	2.7	5.0	6.2	1.3	1.4	0.56	0.19	0.29	0.40	0.14	4.06	0.08	0.19	0.23	0.09	0.05	0.18
CV (%)	12	68	83	95	72	69	100	56	149	253	43	191	92	110	53	59	103	250	111	119	102	65	98	108	65	336	83	127	228	199	221	331	

IV.3. Il pH.

Uno dei principali parametri chimici fisici che influenza la chimica delle piogge, è il pH. È una misura della concentrazione degli ioni idrogeno nella soluzione, espressa in scala logaritmica. La mobilità geochimica dei metalli in tracce e i processi di speciazione chimica dei vari elementi che possono caratterizzare un'acqua naturale dipendono fortemente dal pH della soluzione.

Considerando il processo di formazione di una goccia di pioggia, si può affermare che se l'acqua fosse pura il suo pH sarebbe perfettamente neutro (avrebbe cioè un valore pari a 7) tuttavia come già accennato, la pioggia è condizionata da una serie di gas e specie chimiche presenti in atmosfera.

Essendo nota la quantità di anidride carbonica in atmosfera (circa 370 ppm) è possibile mediante la legge di Henry (che mette in relazione la pressione parziale del gas con la sua solubilità in acqua) calcolarne la sua concentrazione nella pioggia. Come noto, la reazione d'idratazione dell'anidride carbonica porta alla formazione di acido carbonico, che abbassa il pH della pioggia stessa in base alla sua concentrazione, quindi una pioggia neutra, a causa dell'anidride carbonica, non ha effettivamente un pH di 7 ma di 5.65.



Tuttavia nel Mediterraneo, secondo quanto afferma Al-Momani et al., 1994, 1998, il pH delle piogge si attesta intorno a valori maggiori di 5.7 perché sono rese basiche da una serie di specie chimiche di origine geogenica (la polvere sahariana e il particolato geogenico carbonatico). Quindi anche nel caso delle piogge gelesi è possibile affermare che per pH maggiori di 5.65 siamo di fronte a piogge basiche, mentre per pH minori di 5.65 siamo di fronte a piogge acidificate.

Le piogge campionate a Gela hanno un pH che varia fra 4.2 e 10.2 (vedi tabella IV.1 e fig. IV.3.). Il 65% dei campioni ha un pH compreso tra 6.5 e 7.5. Quindi si può affermare che le piogge di Gela hanno un pH la cui distribuzione gaussiana è unimodale ed è tendente al basico.

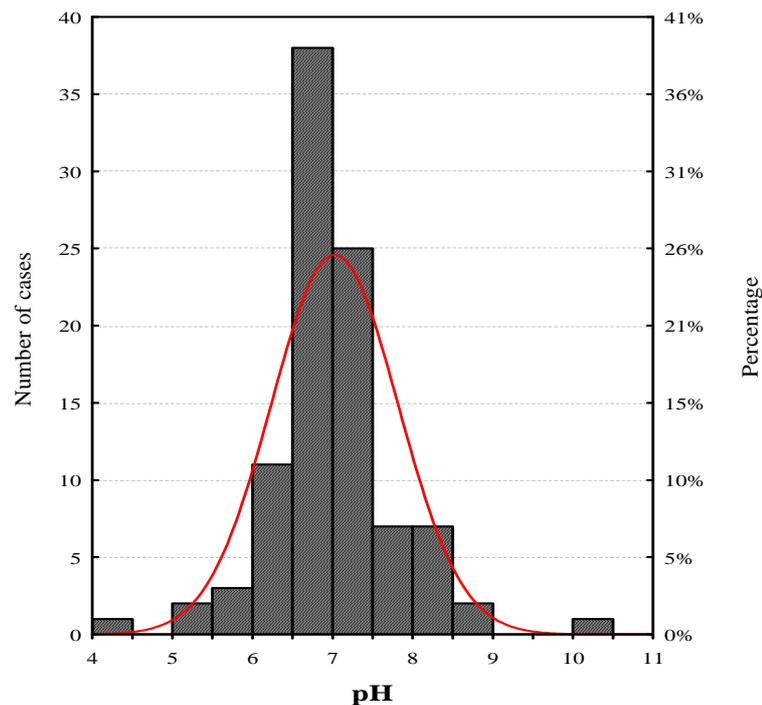


Fig.IV.3: Analisi di frequenza del pH nelle piogge campionate

Questo è concorde col fatto che tali piogge sono fortemente influenzate dall'input geogenico locale (principalmente carbonati) e da quello sahariano, presente su larga scala in tutto il Mediterraneo, che tamponano l'acidità della pioggia spostando il pH verso valori più alti.

A conferma di quanto detto il grafico in figura IV.4 mostra il pH delle precipitazioni in differenti siti, confrontate con i campioni raccolti a Gela (Hontoria et al., 2002, Akkoyunlua et al., 2003, Bayraktar et al., 2005 Hou et al., 2005).

Tale grafico è stato ottenuto dall'elaborazione della tabella IV.3 di seguito riportata.

Tab.IV.3 - confronto bibliografico tra il pH delle piogge di Gela ed altri siti.

	Houa (2005) Japan	Akkoyunlua (2003) Turkey	Hontoria (2002) Spain	Bayraktar (2005) Turkey
min	4.2	4.9	5.0	4.9
mean	5.0	5.5	6.6	6.7
max	6.1	6.1	8.0	8.2

	Gela (2009) DIG	Gela (2009) DOM	Gela (2009) MAS	Gela (2009) CIM	Gela (2009) BIV	Gela (2009) MUS
min	5.5	4.2	5.1	6.9	6.4	6.4
mean	6.8	6.8	7.0	7.0	7.2	7.2
max	8.0	8.4	8.9	7.1	8.6	8.2

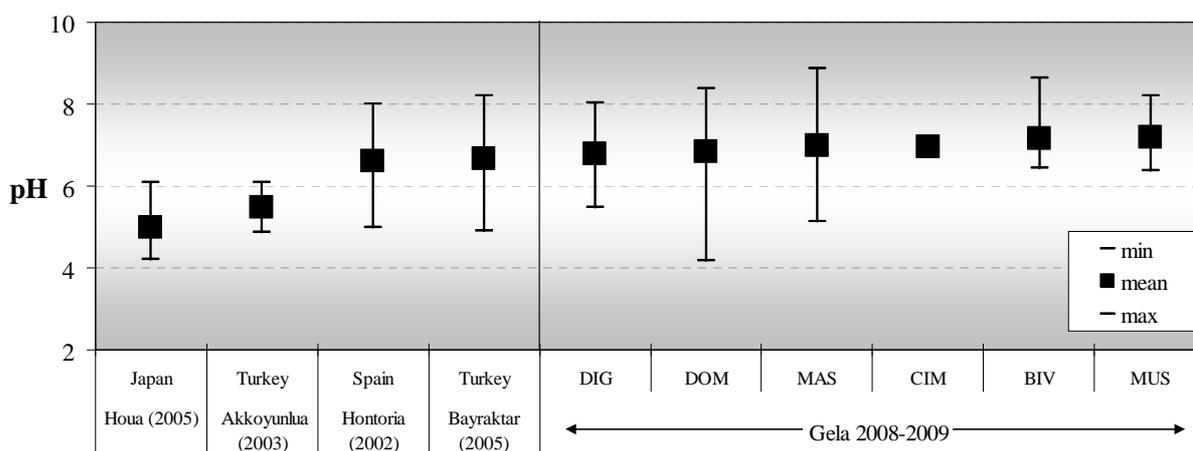
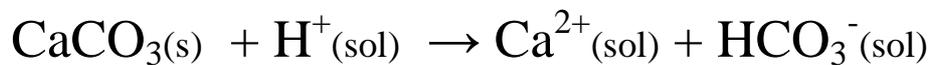


Fig.IV.4: confronto bibliografico del pH tra Gela e altri siti

Dal grafico è possibile notare come le piogge mediamente più acide, sono quelle provenienti da siti di campionamento parecchio impattati dalle attività antropiche. I valori di pH mediamente più bassi sono relativi al Giappone (Hou et al., 2005) e alla Turchia, Ankara (Akkoyunlu, et al. 2003), dove la densità abitativa e le attività industriali impattano pesantemente sulla qualità dell'aria. Mentre i siti più rurali, come la Spagna, Turchia e Gela, mostrano valori di pH maggiori, perché ancora le emissioni delle specie chimiche "acidificanti" non sono così abbondanti come nel caso del Giappone, a causa del fatto che la densità abitativa è decisamente minore. Inoltre nel Mediterraneo, l'effetto dell'input

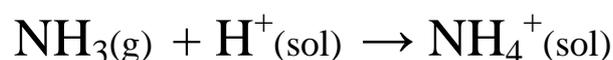
sahariano e di quello geogenico locale, tendono a far aumentare i valori medi di pH delle piogge.

L'effetto che le rocce hanno sulla pioggia, dipende dal fatto che esse rilasciano (per azione del vento e degli altri agenti pedogenetici) in atmosfera un particolato la cui composizione è strettamente legata alla natura chimica del substrato roccioso stesso. Pertanto, nel caso delle rocce carbonatiche presenti nella piana di Gela, la reazione che avviene nella goccia di pioggia, che solubilizza il particolato, può essere schematizzata dalla seguente equazione chimica:



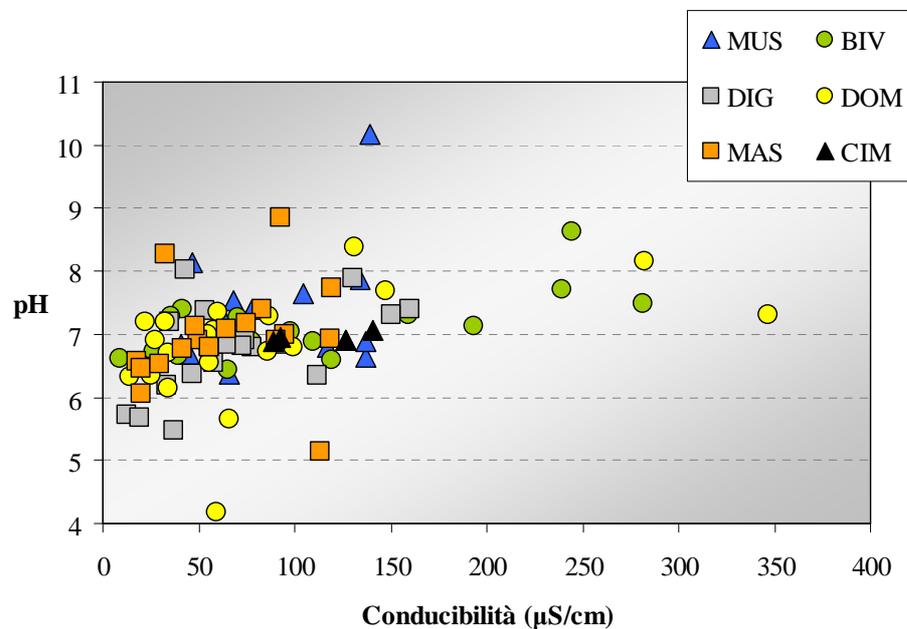
È lecito pensare che nonostante le piogge siano acidificate dall'effetto degli SO_2 rilasciata dal petrolchimico, il carbonato presente in atmosfera possa compensare l'acidificazione della pioggia, addirittura spostando il pH verso valori più alti. Come già affermato, un altro input di carbonati e specie in grado di rendere basiche le piogge, è rappresentato dalle polveri sahariane che sono trasportate dal vento di scirocco. La capacità dei minerali carbonatici di influenzare la composizione chimica della pioggia è anche testimoniata dalla correlazione tra calcio e lo stronzio, mostrato nel grafico binario in figura IV.15. lo stronzio è infatti un elemento vicariante del calcio nella struttura dei minerali carbonatici per cui la correlazione che esiste tra questi due elementi testimonia l'origine geogenica locale o regionale (Sahara) di questi elementi.

Un'altra variabile in grado di influenzare il pH è l'ammoniaca liberata in atmosfera dai fertilizzanti usati in agricoltura e dalla decomposizione dell'urea degli allevamenti (Al-Momani et al 1994, 1998). La reazione dell'ammoniaca con l'idrogeno presente nella goccia di pioggia, genera ioni ammonio:

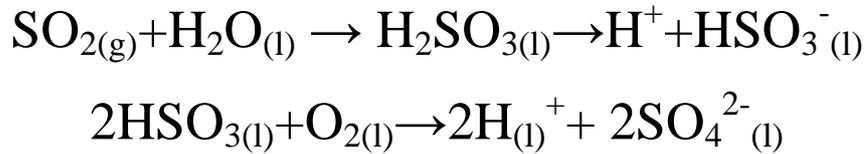


Nella piana di Gela tale input non è da sottovalutare, perché tra le principali attività economiche tradizionali vi sono proprio l'allevamento e l'agricoltura.

A riprova di quanto affermato fino ad ora, il confronto tra i dati riguardanti, il pH e la conducibilità delle piogge di Gela (figura IV.5), mostrano che esiste una correlazione positiva tra l'aumento del pH e della conducibilità elettrica. Quest'ultima dipende dal contenuto di ioni disciolti nella pioggia e come già affermato, c'è una correlazione tra il pH e la presenza di cationi come, ad esempio il calcio (perché questo indica la presenza di carbonato di calcio) che come noto, indirettamente, contribuisce ad aumentare il pH delle soluzioni.



La reazione di acidificazione delle piogge ad opera di solfati, può essere schematizzata dalla seguente equazione:



A riprova di quanto detto, è possibile osservare le relazioni tra il pH delle piogge di Gela e le specie chimiche fino ad ora descritte. Dal grafico binario mostrato in figura IV.6, si evince che vi è una chiara relazione positiva tra l'aumento del pH nelle piogge di Gela e la presenza del NH_4^+ ed lo ione Ca^{2+} nei campioni. Tutto ciò significa che effettivamente le piogge sono rese basiche da queste specie.

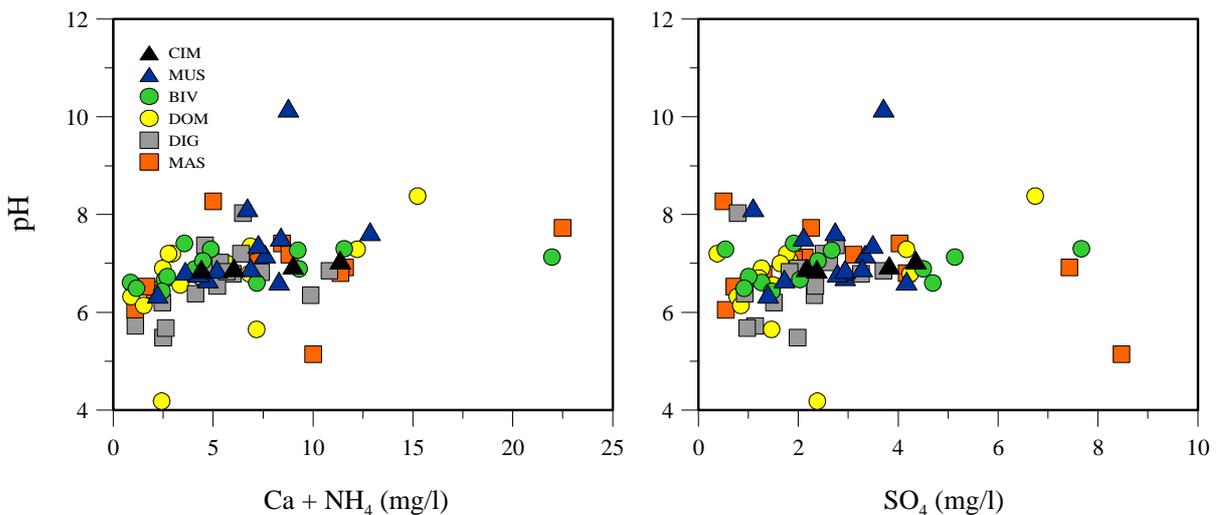


Fig.IV.6: Grafici di correlazione binaria pH vs $\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+$ e SO_4^{2-}

Per quanto riguarda invece il diagramma binario pH- SO_4^{2-} , mostrato in figura IV.6, non si vede una chiara correlazione come ci si aspetterebbe. Considerando la reazione di acidificazione delle piogge e la chiara presenza di solfato in atmosfera, infatti, risulta difficile pensare che non vi sia relazione tra l'aumento del solfato e l'abbassamento del pH.

Questa anomala relazione è probabilmente dovuta al fatto che, la bulk deposition non è in grado di rilevare adeguatamente l'effettivo pH delle piogge, perché

durante il periodo di esposizione, si deposita sul bulk collector il particolato carbonatico di origine locale e sahariana, che tampona le piogge contenute nella bottiglia del campionatore. Una misura del pH più rappresentativa verrebbe certamente fornita dalla raccolta della sola pioggia o wet deposition, perché il pH misurato in questo modo è il risultato delle reazioni fino ad ora descritte senza ulteriori influenze, come invece nel caso della bulk deposition. Per misurare il pH della sola wet deposition è necessario uno strumento che riesce a campionare separatamente la wet e la dry deposition, oppure campionare i singoli eventi piovosi.

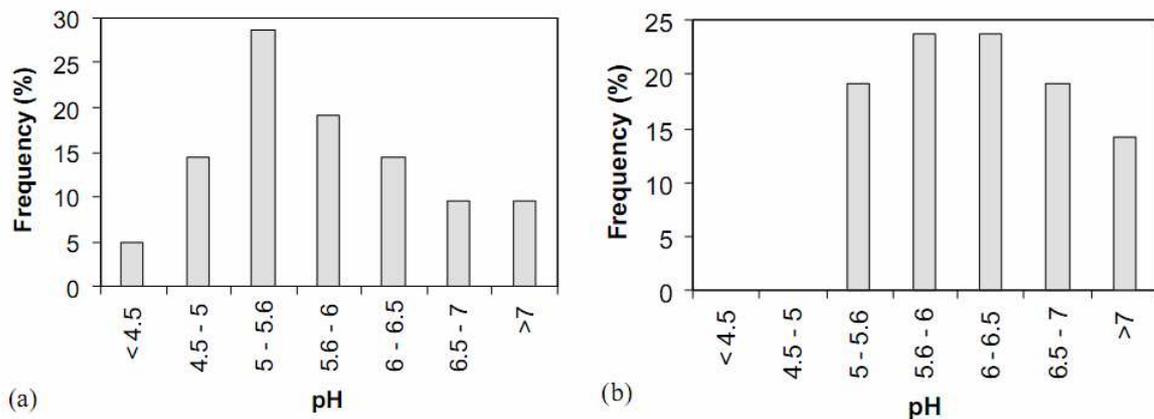


Fig. IV.7: Distribuzione di frequenza del pH per la wet (a) e la bulk deposition (b) campionate in Turchia (Akkoyunlu et al., 2003).

Quanto detto è confermato da uno studio di Akkoyunlu, Bülent et al. (2003) che mostra come il pH misurato nei campioni della bulk deposition si attesta intorno a valori medi di 5.6 e 6.5, con un range variabile fra 5 a >7 (figura IV.7). Mentre il pH misurato per campioni di wet deposition negli stessi luoghi e periodi di campionamento, mostrano valori di pH mediamente più bassi compresi fra 5 e 5.6 (da <4.5 fino a >7). Queste considerazioni mettono in luce che i dati del pH misurati nell'ambito di questa ricerca forniscono solo una parziale informazione circa l'acidità delle piogge nell'area di Gela.

Il fatto che il processo di acidificazione venga in qualche modo tamponato dal particolato geogenico locale non può assicurare, poichè il sistema “*tampone*” funziona in quanto la piovosità è scarsa (la piana è classificata dal punto di vista climatico come zona semi-arida secondo l’indice del De Martonne) infatti per eventi piovosi un po più consistenti, l’effetto “ripulente” che la pioggia ha nei confronti della atmosfera, fa sì che le idrometeore rimuovano, nel giro di poche ore, tutto il particolato presente. Il che si traduce nel fatto che, dopo diverse ore di pioggia, l’effetto tampone del sistema si esaurisce e se altro SO₂ viene rilasciato in atmosfera, le piogge si acidificano comunque, con tutte le conseguenze del caso descritte ampiamente nel paragrafo I.5.

Nonostante la bulk deposition non sia un esauriente mezzo per lo studio del pH delle piogge, questa ha comunque permesso di osservare che durante il periodo di campionamento si sono verificati episodi di acidificazione delle piogge (pH inferiori a 5.65), come si evince dal grafico mostrato in figura IV.4.

Il campione di pioggia più acido è DOM-1 (con pH di 4.2) esposto dal 14/02/2008 fino al 28/02/2008. Il sito DOM si trova in una zona a vocazione colturale cerealicola e a carciofeti, ed è esposto rispetto al petrolchimico, tenendo conto dei venti dominanti e dell’orografia della piana (vedi fig.I.5).

In ultima analisi, i grafici a istogrammi mostrati in figura IV.8, mettono in relazione l’andamento del pH nel tempo con le concentrazioni delle principali specie chimiche che possono condizionarlo. In generale è possibile affermare che il pH resta costante grazie al fatto che il contributo dei carbonati è in grado di compensare l’eventuale effetto di acidificazione dovuto all’SO₂.

Il ragionamento fino ad ora condotto è confermato per tutti i siti di campionamento e per la maggior parte dei campioni. Ad esempio il campione 1 mostra come la maggiore concentrazione di SO₄²⁻ rispetto al calcio, possa fare diminuire il pH delle piogge, mentre il campione 17 mostra invece come la maggiore concentrazione di calcio, rispetto all’SO₄²⁻, possa invece fare aumentare il pH delle piogge.

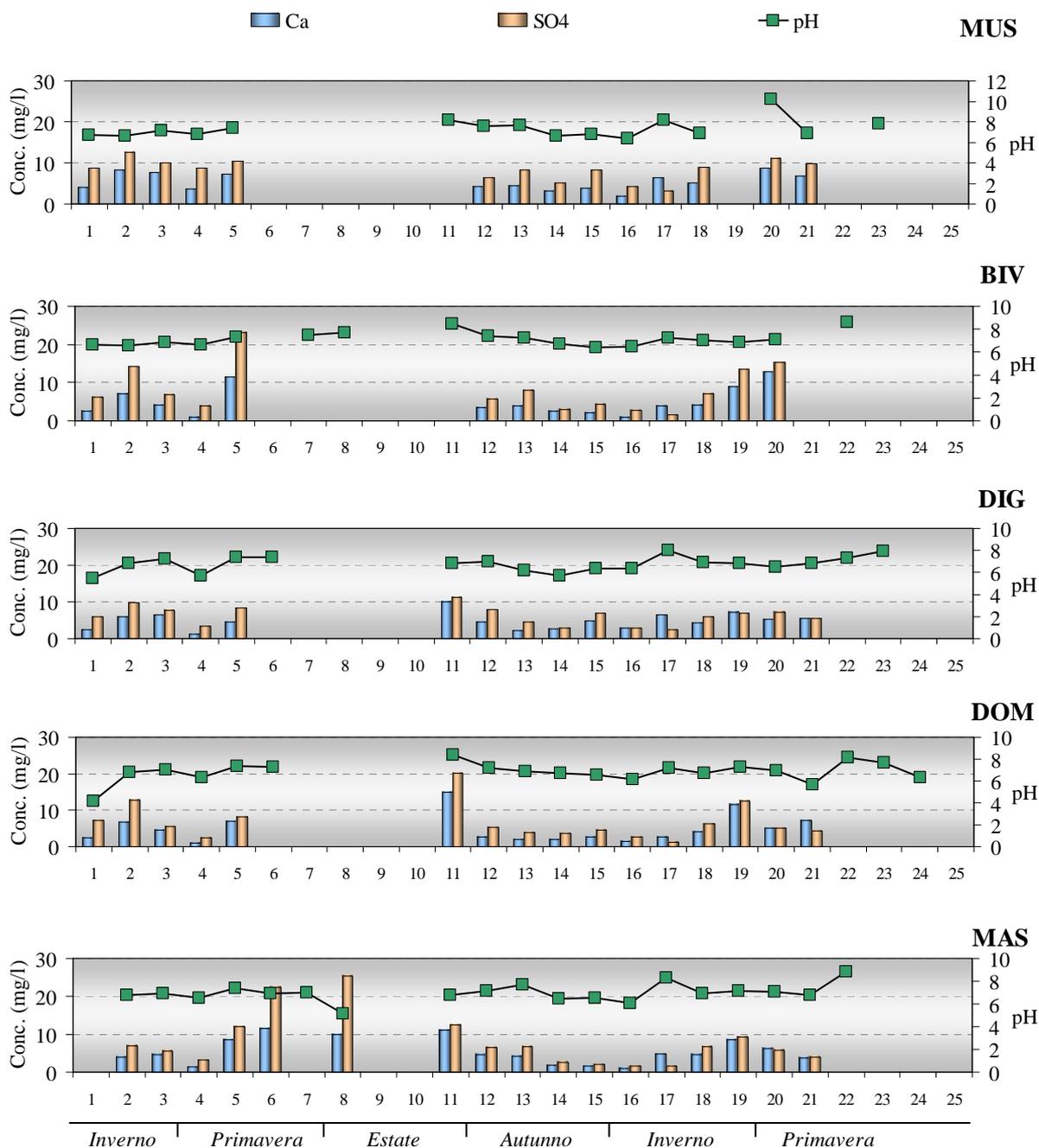


Fig. IV.8: Confronto del pH, e della deposizione di SO_4^{2-} e Ca^{2+} nel tempo per tutti i siti di campionamento.

Non è tuttavia facile descrivere il comportamento del pH in base a queste sole due variabili ambientali, perché dall'interpretazione di questi dati, sembra evidente che qualche altra variabile entra in gioco nel controllo del pH delle piogge. Osservando, infatti, il singolo punto di campionamento DOM-21, si può notare che esso mostra una concentrazione di calcio sensibilmente maggiore

rispetto quella di SO_4^{2-} , ma nonostante ciò il pH della pioggia mostra valori più bassi rispetto quelli degli altri punti di campionamento nello stesso arco di tempo. DOM-21 ha valori di pH addirittura inferiori rispetto MUS-21, dove invece la concentrazione di SO_4^{2-} è maggiore rispetto quella del Ca^{2+} .

Infine, che il maggiore agente acidificante nelle piogge di Gela sia l' SO_2 antropogenico è confermato dal calcolo del non sea-salt sulphate, che conferma che il maggiore contributo di solfati non deriva dal mare ma dall'input antropico e in minima parte dal contributo geogenico locale (vedi paragrafo IV.4).

IV.4. I costituenti maggiori.

I costituenti maggiori vengono suddivisi in cationi ed anioni. I cationi maggiori sono, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e NH_4^+ . Il maggiore contributo di cationi nelle piogge di Gela è certamente rappresentato dal sodio che è presente in concentrazione media di 6.7 mg/l, e dal Ca^{2+} che è presente in concentrazione di 5.2 mg/l. Seguono il Mg^+ (1.1 mg/l), il K^+ (0.6 mg/l) e infine l' NH_4^+ (1.3 mg/l).

Gli anioni maggiori sono invece; Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Br^- e F^- . Il Cl^- presenta elevate concentrazioni, nell'ordine di 11.4 mg/l, seguono SO_4^{2-} (7.5 mg/l), NO_3^- (3.1 mg/l) ed infine Br^- (0.04 mg/l) e F^- (0.03 mg/l).

Dal grafico mostrato in figura IV.9, risulta evidente come le specie maggiori sono cloruro (29-38%), sodio(16-21%), calcio (11-18%) e solfati (17-26%). La percentuale di magnesio è circa il 6-8 % del totale delle specie dissolte. La concentrazione relativa dei nitrati invece si attesta in un range che va da 2 al 5 %; mentre il contributo dello ione ammonio e del potassio sono circa l'1-2%. La concentrazione di solfati invece, si attesta in un range compreso tra l'11 ed il 16%.

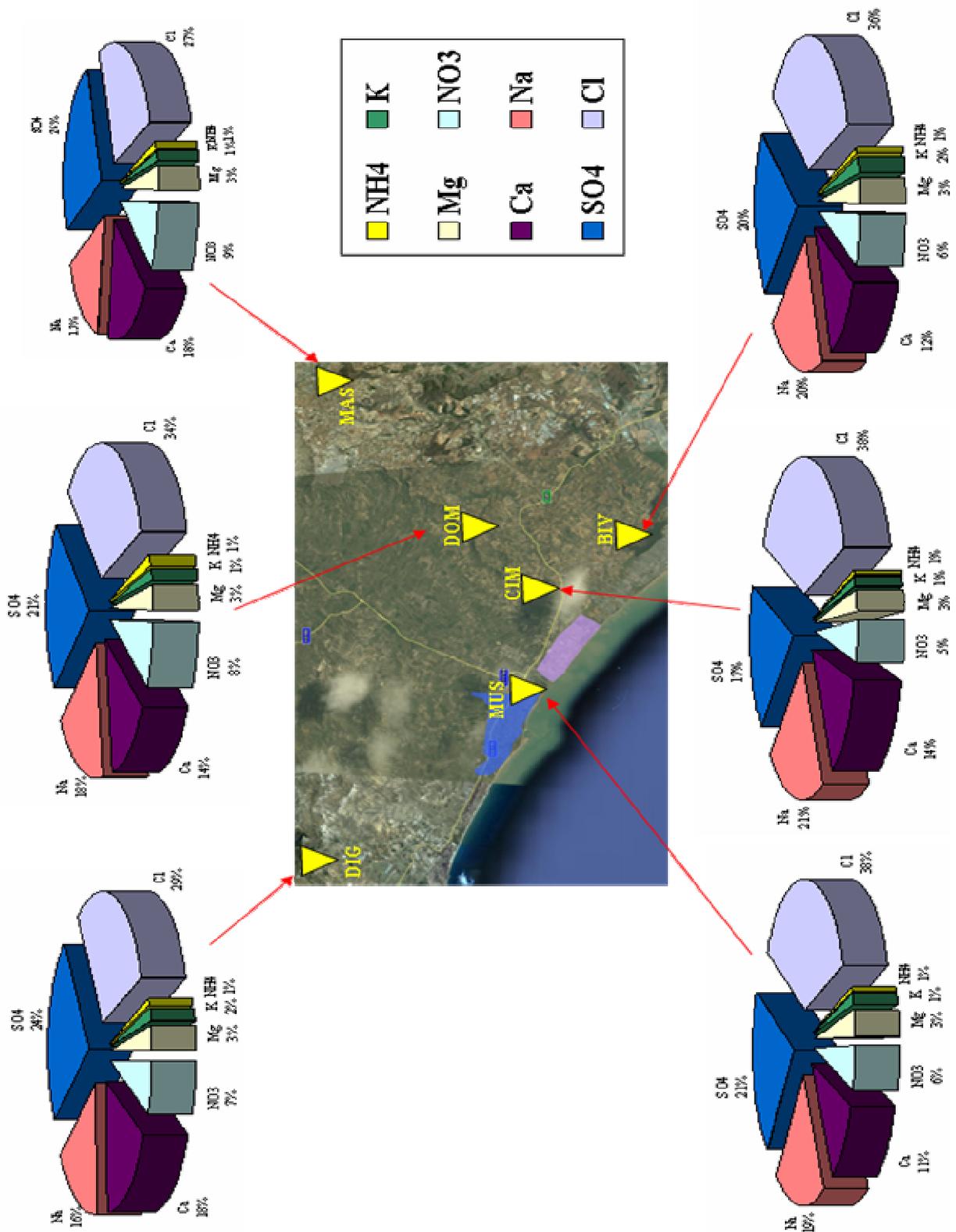


Fig.IV.9: grafici percentuale sulla distribuzione dei maggiori nella piana di Gela.

Le elevate concentrazioni di calcio nell'entroterra, riflettono l'importanza dell'input geogenico proveniente dalle rocce carbonatiche locali e dalla polvere

sahariana (la cui presenza è dimostrata dal fatto che spesso i pluviometri contenevano una polvere rossastra a grana molto fine, macroscopicamente molto differente dai suoli locali figura IV.10).



Figura IV.10: pluviometro fotografato nel sito di campionamento con dentro sabbia

Per quanto riguarda il cloruro ed il sodio è chiaro che il contributo maggiore di questi è rappresentato dall'input dell'aerosol marino. Il grafico binario Na-Cl (fig.IV.11) mette in evidenza che tutti i campioni di piogge si allineano lungo la retta rappresentativa dell'acqua di mare, e tale evidenza è più marcata per i siti vicini alla costa, (BIV, CIM e MUS) più che in quelli dell'entroterra (figura IV.9).

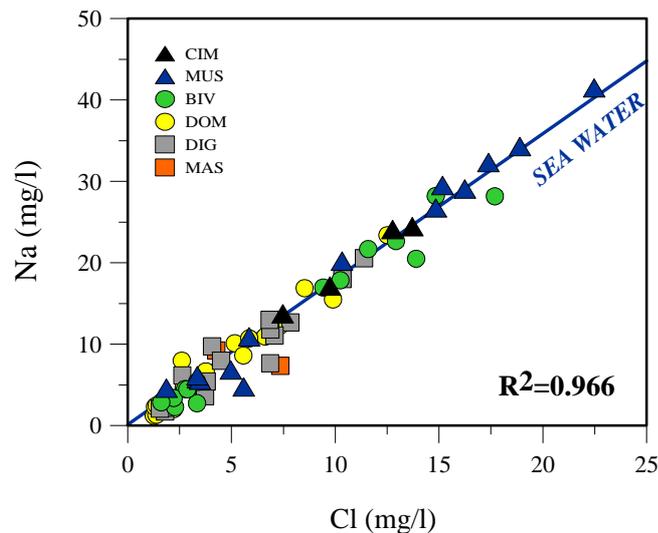


Fig.IV.11: concentrazione Na-Cl delle piogge ginesi

Per ciò che concerne i solfati, al fine di discriminare il loro contributo geogenico e antropogenico da quello marino è stato effettuato il calcolo del non sea-salt sulphate ($nss\ SO_4^{2-}$), rappresentato graficamente in figura V.5. Questo calcolo è un semplice rapporto tra le concentrazioni dei solfati presenti in atmosfera e quelle del cloro nell'acqua di mare assumendo che tutto il contributo del cloro presente in atmosfera derivi dallo spray marino. Come evidenziato in precedenza dal grafico IV.11 tale assunzione è corretta. Tale rapporto permette quindi di discriminare il solfato di origine antropica e geogenica da quello di origine marina. A Gela tale calcolo dimostra che dal 50% al 90% del totale dei solfati deriva dal contributo antropico ed in minima parte dai solfati provenienti dai gessi, il restante deriva dal contributo marino.

Riportando tale calcolo graficamente, ho ottenuto un istogramma percentuale, dei differenti contributi di solfato nelle piogge di Gela, mostrato in figura IV.12.

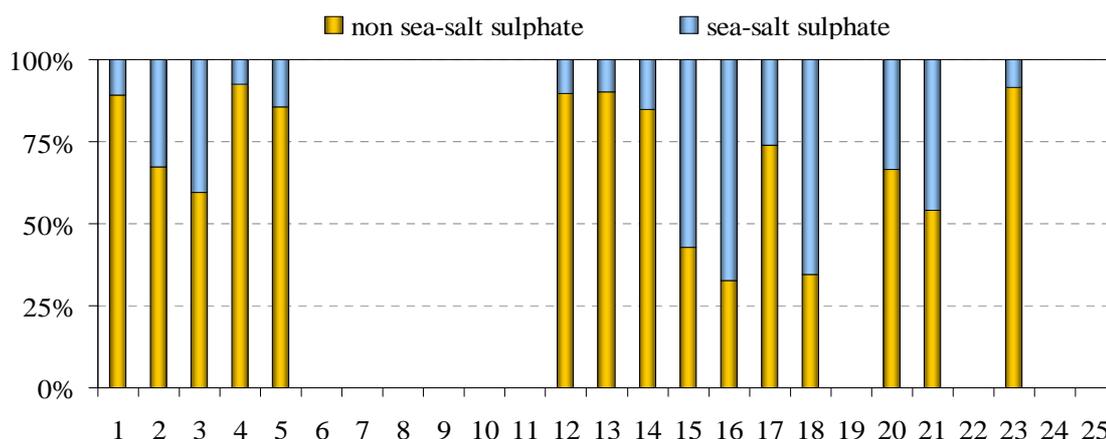


Fig.IV.12: sea-salt sulphate vs non sea-salt sulphate

Dall'istogramma in figura IV.12, è chiaramente visibile che solo 3 campioni su 15 mostrano percentuali di nss SO_4^{2-} minori del 50%. Nella maggioranza dei casi i campioni hanno percentuali di nss SO_4^{2-} di gran lunga superiore al 50%, per questo motivo è lecito affermare che la maggior parte dell' SO_4^{2-} registrato nella deposizione atmosferica di Gela non deriva dall'aerosol marino ma è di origine antropica (ed in minima parte geogenica). Per questa ragione, si è reso necessario valutare l'emissione degli SO_x dichiarate negli ultimi anni dal polo petrolchimico. Per fare questo, ho consultato le banche dati dell'ex APAT oggi ISPRA (Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale) e INES (Inventario Nazionale delle Emissioni e le loro Sorgenti), sulle emissioni atmosferiche per la provincia di Caltanissetta negli ultimi anni.

Dai dati pubblicati, è effettivamente possibile affermare che dal 1990 al 2006 (mancano i dati degli ultimi tre anni) le emissioni di SO_x (dati dalla sommatoria di SO_2 e di SO_3) nella provincia di Caltanissetta siano effettivamente diminuite (fonte dati: APAT per gli anni 1990-2000 e INES dal 2002 al 2006, come mostrato nel grafico in figura IV.13).

Per risolvere il problema delle emissioni di SO_x ed NO_x in atmosfera, nel 2004 il polo petrolchimico si è dotato del sistema SNOX, ma in quell'anno non risultano esservi stati drastici cali nell'emissione dell'inquinante, dal momento che nel

2003 l'INES pubblica che il petrolchimico di Gela ha emesso circa 10500 tonnellate all'anno di SOx, mentre nel 2005 l'emissione risultava essere circa 10100 tonnellate all'anno. Discorso analogo può essere fatto per l'NOx (NO+NO₂).

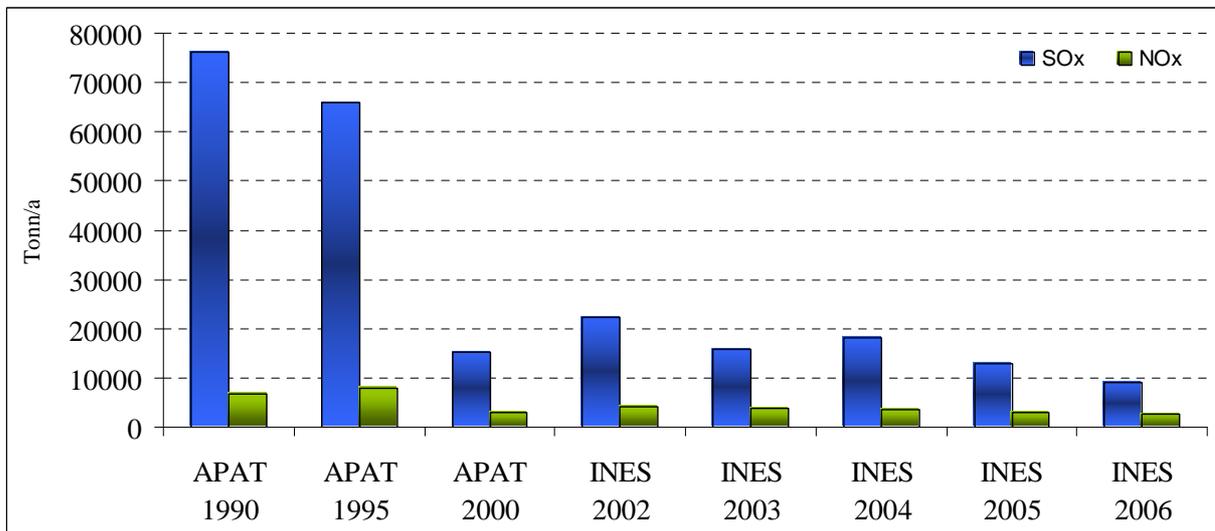


Fig.IV.13: emissioni di SOx ed NOx a Gela (fonte APAT dal 1990 al 2000 e INES dal 2002 al 2006)

In sintesi a partire dal 1990 al 2006, il trend delle emissioni per le SOx e NOx è verso la diminuzione, anche se in modo differente per i due inquinanti, perché sembra vi sia stato un drastico decremento nell'emissione di SOx dal 1990 al 2000, anno dopo il quale l'emissione dell'inquinante è rimasta in qualche modo costante. Mentre la diminuzione dell'emissione di NOx è stata decisamente più graduale e di minore entità rispetto il primo trend.

In definitiva, nonostante gli sforzi effettuati dall'amministrazione del petrolchimico per diminuire l'emissione dei principali inquinanti atmosferici, si può dire che ad oggi il problema dell'acidificazione delle piogge, non è totalmente risolto. Bisogna considerare che lo sviluppo di un'area come quella gelese non può essere fondato unicamente sul settore industriale, considerando che esistono altre risorse nella zona, in primis quella agricola, fortemente danneggiata dalla presenza di questi inquinanti industriali, bisogna a questo punto decidere quale tipo di sviluppo è prioritario per l'area del nisseno, e come si intende raggiungerlo. Con l'auspicio che al primo posto, tra gli obiettivi da

raggiungere, venga messa la salute della comunità, prima ancora dei guadagni economici.

IV.5. I costituenti minori e in tracce.

La geochimica ambientale ha rilevato che il ciclo atmosferico ed idrologico delle componenti in traccia è fortemente perturbato dalle attività antropiche, che causano la loro continua immissione nell'ambiente. In considerazione della tossicità di molti metalli e del fatto che la loro motilità geochimica è fortemente influenzata dai valori di pH e temperatura, la gestione delle risorse idriche ed agricole locali non dovrebbe prescindere dall'analisi di questi inquinanti fatta in continuo. Tristemente devo rilevare ancora una volta che ciò non ha luogo.

Dalle analisi svolte durante il periodo di campionamento, risulta che le piogge di Gela contengono svariati elementi minori e in tracce, essi sono di seguito riportati con i rispettivi valori di concentrazione media: Sr (49.6 µg/l), Al (15.9 µg/l), B (6.1 µg/l), Ba (5.3 µg/l), Fe (5.4 µg/l), Mn (3.6 µg/l), V (1.2 µg/l), Cu (1.3 µg/l), Ni (0.73 µg/l), Li (0.37 µg/l), Se (0.33 µg/l), Rb (0.32 µg/l), Cr (0.24 µg/l), As (0.40 µg/l), Mo (0.11 µg/l), Sb (0.11 µg/l), Pb (0.09 µg/l), Co (0.05 µg/l), Cd (0.02 µg/l) e Tl (0.04 µg/l).

Partendo dal presupposto che, una delle principali fonti di emissione dei metalli in tracce è proprio l'attività industriale, in accordo con i dati di letteratura, e se è vero che buona parte dell' SO_4^{2-} presente nell'atmosfera di Gela è di origine antropica, deriva cioè dall'emissione di SO_2 da parte del polo petrolchimico, allora è consequenziale ipotizzare che esiste una correlazione tra questa e alcuni elementi in tracce rilevati, perché se sono entrambe emesse dalla stessa fonte saranno correlate positivamente.

Per questa ragione, ho elaborato i dati in modo da ottenere dei grafici binari di confronto tra i differenti metalli in tracce e il solfato, che sono mostrati in figura IV.14.

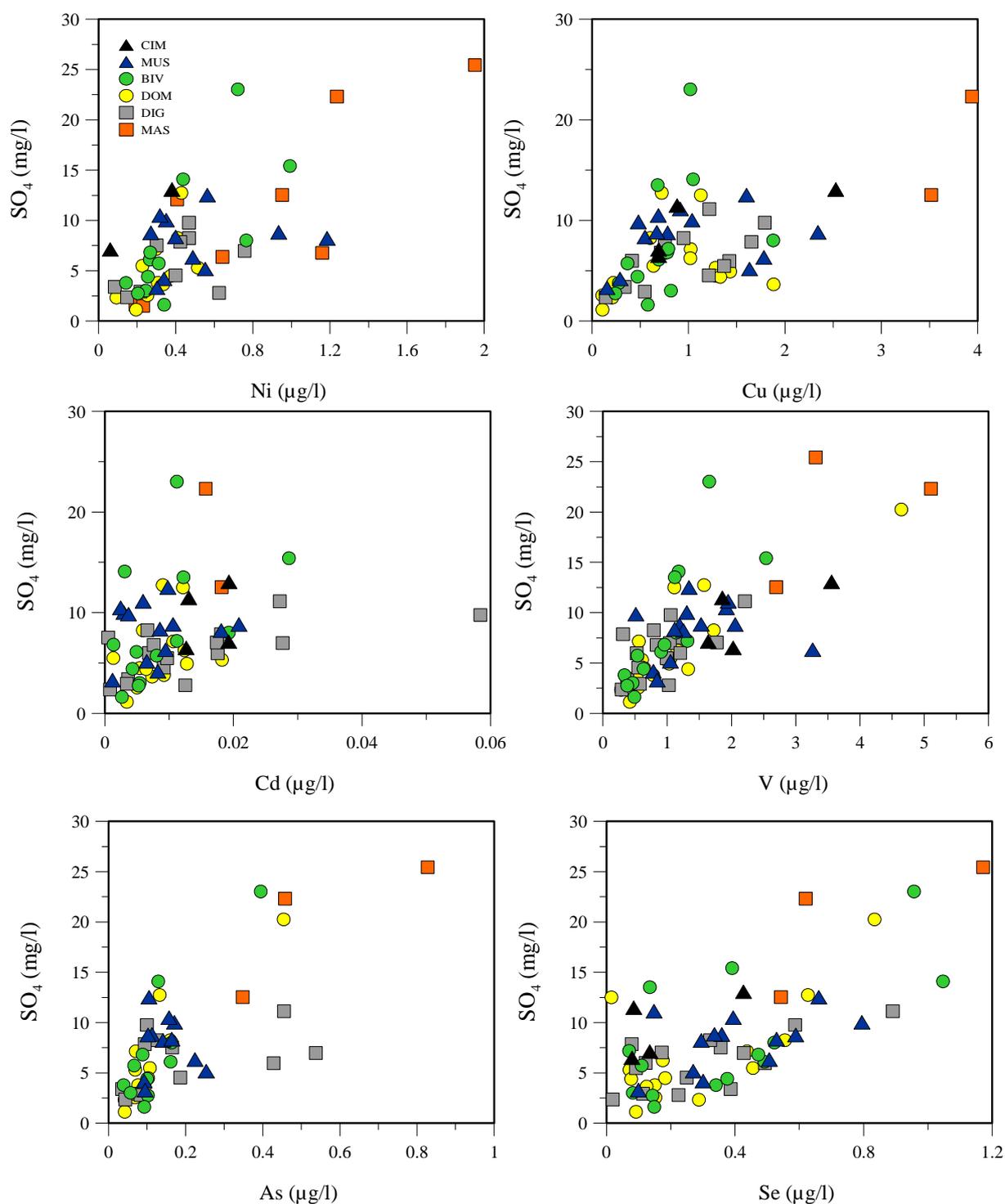


Fig. IV.14: grafici binari SO_4^{2-} vs tracce

Dai grafici mostrati in figura IV.14, risultano evidenti le correlazioni positive tra elementi in tracce come Ni, Cu, Cd, V, As, Se e l' SO_4^{2-} nella bulk deposition, questo effettivamente conferma che queste tracce sono di origine industriale.

In generale, osservando i grafici, è possibile affermare che la distribuzione rispetto la distanza dal polo petrolchimico non è poi così chiara. Perché non sempre i punti posti in prossimità del petrolchimico mostrano le maggiori concentrazioni di tali elementi nella bulk deposition, infatti, tutti gli elementi considerati appaiono dispersi per tutta la piana; si rende quindi necessario approfondire lo studio con nuove indagini, che possano approfondire e chiarire le dinamiche di dispersione di questi elementi in tracce nella piana di Gela.

Le maggiori concentrazioni di Ni, sono state riscontrate nel punto MAS (a Niscemi) e MUS (dentro la città di Gela). Dalla distribuzione dei punti pare che quest'elemento tende a ricadere dalla fonte di emissione nelle immediate vicinanze (fatta eccezione per il punto MAS dove però solo tre campioni mostrano elevate concentrazioni), infatti il sito MUS sembra quello più colpito dalla sua ricaduta. Effettivamente è noto che durante i periodi di calma (l'assenza di vento a Gela durante l'anno è circa il 30% del totale del tempo) gli inquinanti tendono a ricadere nelle immediate vicinanze. Che il nichel sia un elemento in traccia di origine industriale, è anche confermato da precedenti studi come quello di Alvarez-Rodríguez (2007), che afferma che l'arricchimento di elementi come il nichel, in atmosfera, è di chiara origine antropica, dal momento che principalmente deriva dall'uso del pet-coke. La pericolosità di quest'elemento, consiste nel fatto che una volta nel suolo può co-precipitare insieme a ferro e manganese ed è per questo velocemente adsorbito dalla materia organica, divenendo così biodisponibile (Streit & Stumm, 1993).

Anche il rame mostra una chiara correlazione positiva con l' SO_4^{2-} nella bulk deposition di Gela, ancora una volta uno dei punti che presenta le maggiori concentrazioni di questo elemento è MAS (con due campioni), seguito da CIM (che si trova proprio in direttiva di ricaduta rispetto i venti dominanti) e MUS come nel precedente caso. Il rame è un elemento molto reattivo, precipita con gli anioni nel suolo dove viene in tal modo fissato. Tuttavia per abbassamenti di pH

viene favorito il suo assorbimento dalla materia organica divenendo così biodisponibile (Streit & Stumm, 1993).

Le maggiori concentrazioni di cadmio, che mostra una correlazione con l' SO_4^{2-} un po' meno evidente rispetto ai precedenti elementi, le ho riscontrate nei siti DIG e BIV. Normalmente quest'elemento in traccia, viene chelato dai composti organici presenti nel suolo, divenendo biodisponibile specie per pH inferiori a 6 (Streit & Stumm, 1993).

Un altro elemento in traccia d'interesse per gli studi sanitari a Gela, vista la sua pericolosità, è l'arsenico che mostra una palese correlazione con il solfato. Questo elemento è presente in maggiori concentrazioni nel punto MUS (il più vicino al polo industriale), elevate concentrazioni, sono anche presenti nei punti DIG e MAS (quest'ultimo con un solo campione). L'arsenico è un elemento in traccia altamente tossico che oltre ad essere emesso dalle attività industriali rientra nella composizione di alcuni pesticidi, una volta nel suolo si trasferisce alle falde per semplice dilavamento, durante gli eventi piovosi o per effetto dell'irrigazione. Forma dei sali solubili sia nello stato di ossidazione +3 che +5 e viene adsorbito dalla materia organica presente nei suoli. Una volta nei suoli, le reazioni microbiche lo mobilitano veicolandolo nella biosfera e trasformandolo in alcune forme volatili che si liberano in atmosfera, riprendendo il ciclo (Streit & Stumm, 1993).

Per quanto riguarda il selenio ed il vanadio, mostrano una correlazione netta con l' SO_4^{2-} , entrambi mostrano anche, maggiori concentrazioni nel punto MAS (ancora una volta in un solo campione) seguito da CIM e MUS. In particolare il selenio si trova in elevate concentrazioni anche nel punto BIV.

Analogamente a quanto detto per gli elementi in tracce d'origine antropica, anche gli elementi in tracce di origine geogenica possono essere facilmente identificati attraverso le correlazioni con elementi maggiori di chiara origine geogenica. In questo caso ho usato il calcio, dal momento che il substrato geologico della piana

è ricco di carbonati e che l'input dal Sahara è cospicuo, inoltre, dallo studio sulla distribuzione di questo elemento risulta che esso è un indubbiamente geogenico. I grafici binari Ca-Sr e Ca-Li (figura IV.15) mostrano una netta correlazione positiva in entrambi i casi, quindi è possibile affermare che sia lo stronzio che il litio sono di origine prevalentemente geogenica.

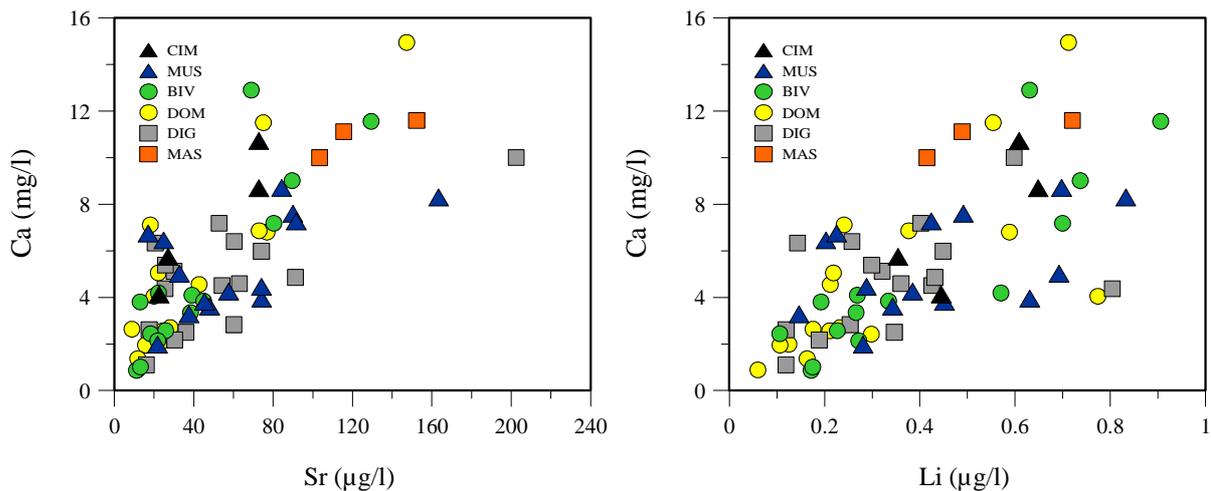


Figura IV.15: grafici binari Ca vs Sr e Li

Sia in un caso che nell'altro è evidente che le concentrazioni sono distribuite in modo uniforme in tutti i punti di campionamento, perché i differenti punti di campionamento rappresentati nei grafici sono molto dispersi, a riprova del fatto che si tratta di elementi geogenici.

Lo stronzio (Sr^{2+}) è legato ai carbonati perché è vicariante del calcio (hanno un raggio ionico molto simile, rispettivamente 1.12 Å e 0.99 Å), in altre parole esso lo segue nel suo ciclo sedimentario.

Il litio è un metallo alcalino definito come “elemento litofilo”, le rocce in cui è maggiormente diffuso sono quelle argillose e arenacee. Dal momento che i suoli della piana sono in gran parte di natura argillosa (se pur arricchiti in carbonati, ecco perché è correlato al calcio) essi devono rappresentare una delle principali fonti d'emissione di quest'elemento.

Inoltre, sia il litio che lo stronzio presentano bassi valori di CV% e di SD (vedi tabella IV.1), mettendo in luce che le loro concentrazioni nella bulk deposition

sono mediamente costanti, ovvero che il loro input deve essere continuo come può esserlo l'input geogenico, sia su scala locale che su scala regionale.

IV.6. La deposizione atmosferica.

Tramite le concentrazioni dei vari elementi nelle piogge è possibile calcolare il loro tasso di deposizione giornaliera, tenendo conto del periodo in cui il campionario è stato esposto (in media 15 giorni) e la piovosità. La formula che permette il calcolo del tasso di deposizione giornaliero è di seguito descritta:

$$\Phi_x = (C_x \cdot P) T^{-1}$$

Φ_x è il tasso di deposizione giornaliera ($\mu\text{g m}^{-2} \text{day}^{-1}$)

C_x è la concentrazione di ogni elemento ($\mu\text{g/l}$)

P è la piovosità (mm)

T è il tempo di esposizione (day).

Dagli istogrammi mostrati nelle figure IV.16 e IV.18, è possibile discriminare il differente contributo della bulk deposition rispetto la dry deposition nella piana di Gela per i cationi e gli anioni maggiori. I cationi maggiori presi in considerazione sono, sodio, potassio, magnesio, calcio e ammonio, è evidente dal grafico che in generale il maggiore contributo è dato dalla bulk deposition, piuttosto che dalla dry deposition. Il sodio ancora una volta risulta maggiormente rappresentato nei siti più prossimi alla costa che in quelli dell'entroterra, a conferma di quanto detto per i grafici mostrati in figura IV.9.

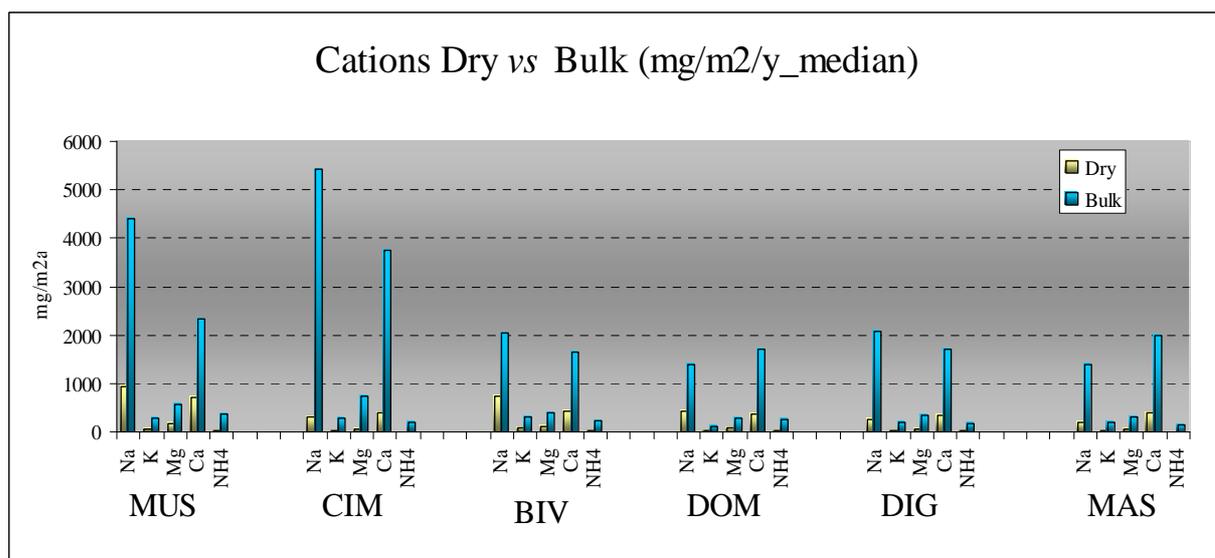


Fig.IV.16: deposizione dei cationi maggiori nei differenti punti di campionamento.

L'ammonio sembra significativamente più rappresentato nella bulk deposition, perché si tratta di uno ione altamente solubile che quindi tende ad essere depositato maggiormente con la pioggia che non con la deposizione secca.

Per quanto riguarda gli anioni (figura IV.17), ancora una volta, la deposizione secca sembra influire meno di quella umida.

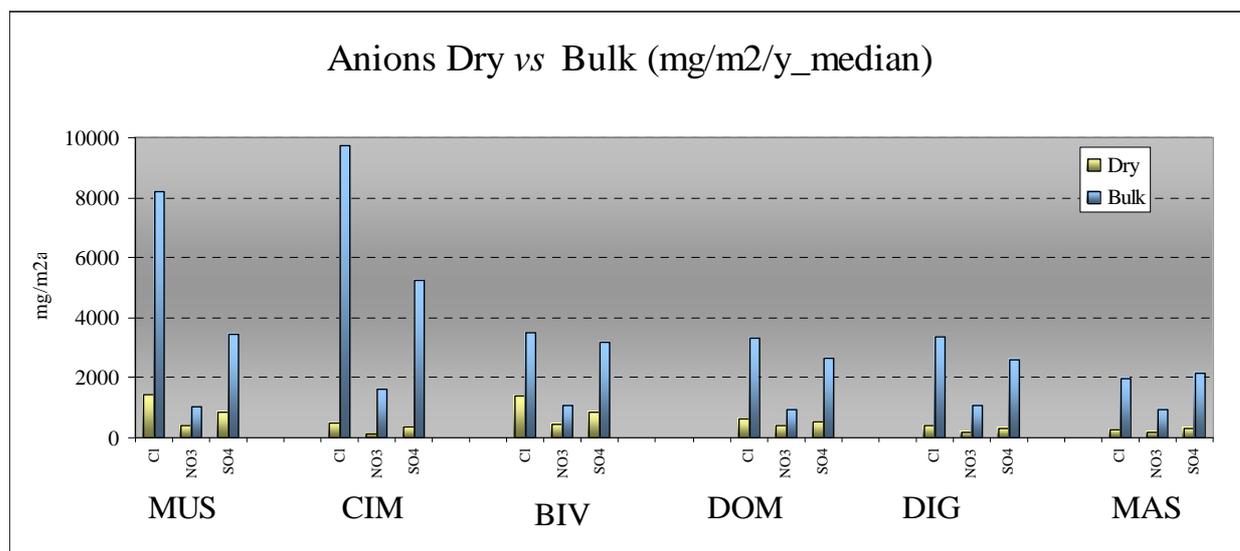


Fig.IV.17: Deposizione degli anioni maggiori nei differenti punti di campionamento

Il cloruro conferma ulteriormente quanto affermato in precedenza circa l'influenza che lo spray marino ha sulla geochimica delle piogge gelesi. In

particolare i siti CIM e MUS mostrano i più elevati valori deposizione di cloruri (come anche di sodio) perché prossimi alla costa. I nitrati si depositano in modo omogeneo in tutta la piana, eccetto che nel punto CIM che ha una deposizione maggiore, probabilmente dovuta alla presenza dei campi coltivati di piana del Signore, antistanti il punto di campionamento e al polo petrolchimico presente di fronte a livello della costa.

La deposizione di SO_4^{2-} conferma pienamente quanto affermato in precedenza, infatti, i punti che presentano una maggiore deposizione di SO_4^{2-} sono proprio quelli più vicini al polo petrolchimico (CIM, BIV e MUS). Tutto ciò è ulteriormente confermato dal grafico istogramma deposizione SO_4^{2-} distanza dal petrolchimico in figura IV.18.

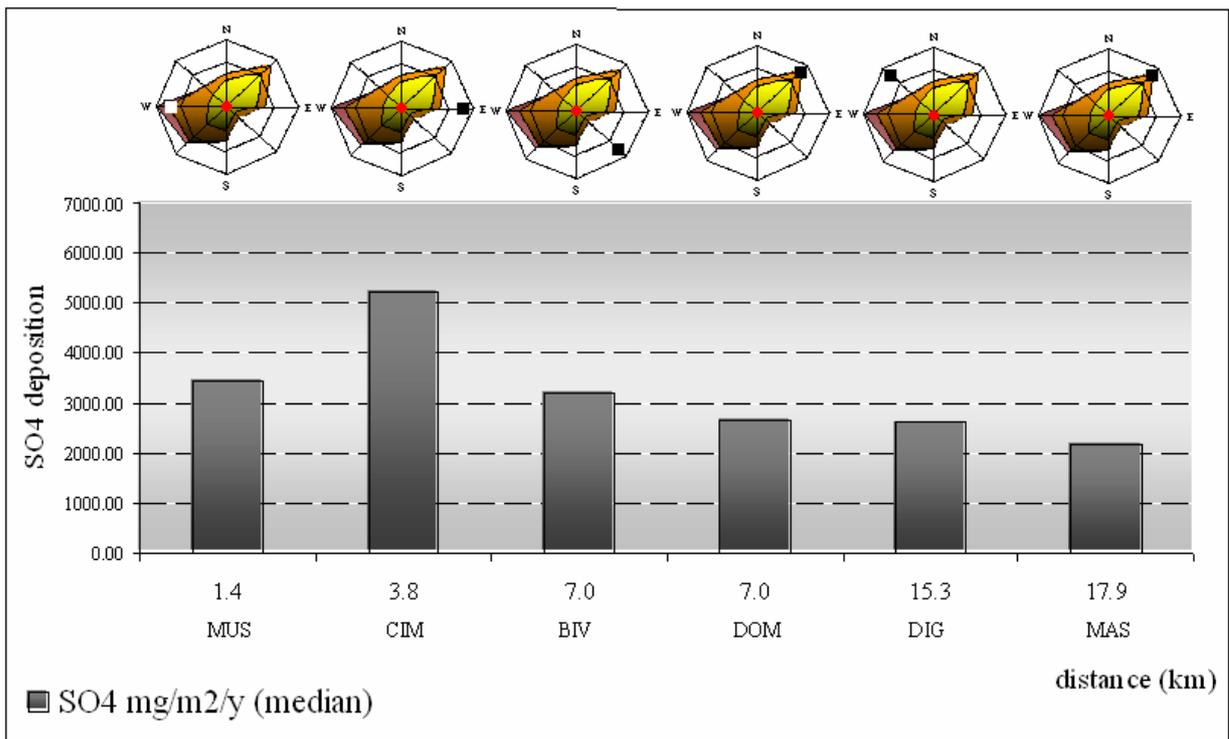


Fig.IV.18: Deposizione SO_4^{2-} vs distanza dal petrolchimico

Nel grafico rappresentato in figura IV.18 è riportato l'istogramma di ogni sito di campionamento. Sopra ogni istogramma è rappresentata la relativa rosa dei venti. Nelle rose dei venti, il cerchio rosso centrale, rappresenta la posizione del polo petrolchimico rispetto i venti dominanti, mentre, il quadro di colore nero o

bianco, rappresenta la posizione del sito di campionamento rispetto il petrolchimico e la direzione dei venti dominanti.

Per quanto riguarda la deposizione degli elementi in tracce, il grafico mostrato in figura IV.19, mostra che queste hanno valori in media che diminuiscono con la distanza dal polo petrolchimico specialmente per elementi come Ni e Se, nei siti di campionamento MUS e BIV questo trend non è osservabile, perché le deposizioni si mantengono mediamente più basse. Ciò è dovuto al fatto che tali siti di campionamento sono protetti dalla ricaduta del plume, rispetto i venti dominanti.

Nel grafico l'arsenico mostra un andamento poco chiaro nella sua deposizione.

Il cadmio mostra un andamento delle deposizioni rispetto la distanza come ipotizzato, in pratica eccetto MUS e BIV il punto che risulta maggiormente interessato dalle deposizioni è CIM, seguono in ordine di distanza gli altri siti, con deposizioni via via minori.

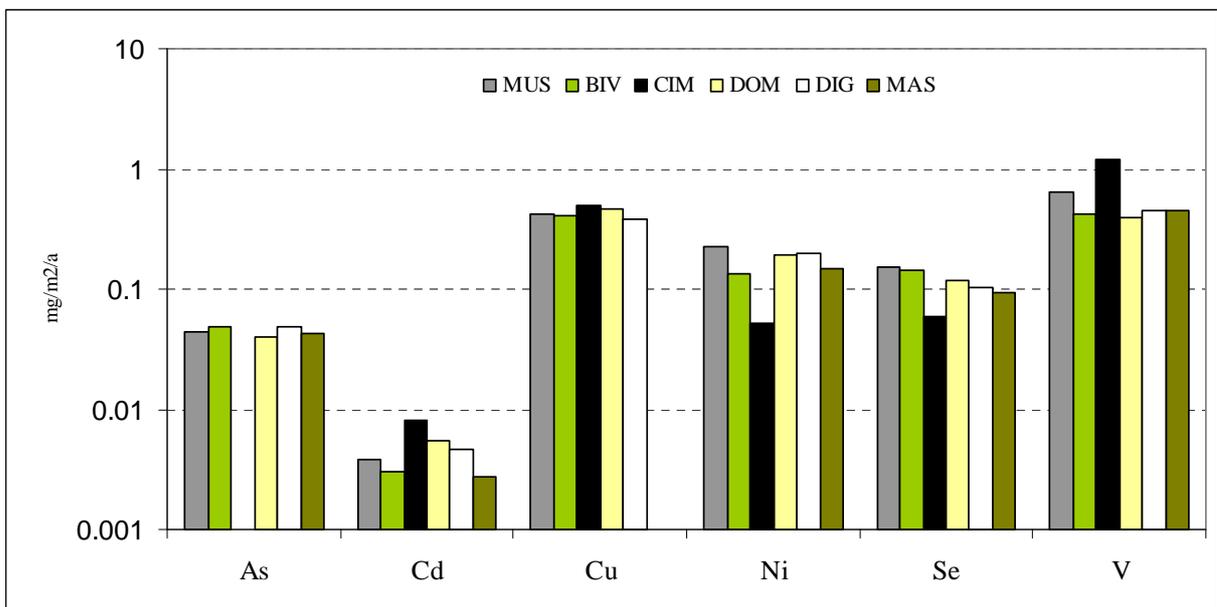


Fig. IV.19: Deposizione di alcuni metalli in tracce nei differenti siti di campionamento.

Anche il rame, come il cadmio mostra lo stesso trend, anche se in misura meno evidente. Il nichel e il selenio, mostrano invece insolite elevate deposizioni nei siti MUS e BIV, una bassa deposizione nel sito CIM (teoricamente più esposto

alla ricaduta del plume) e il normale trend decrescente con la distanza dal petrolchimico per gli altri siti.

Il vanadio infine, presenta elevati valori nella deposizione per il punto CIM, che poi decrescono negli altri punti in modo poco chiaro.

IV.7. Fattori di arricchimento.

Il fattore di arricchimento (EF) è un utile “*strumento*”, spesso utilizzato in geochimica ambientale per valutare il grado di arricchimento o impoverimento di un dato elemento in atmosfera rispetto alla sorgente naturale. Per tale motivo, sono stati calcolati i fattori di arricchimento di ogni elemento, nelle piogge analizzate, rispetto alla naturale concentrazione media presente nella crosta terrestre superficiale e nell’acqua di mare (White, 2003). In particolare i valori di EF sono stati determinati mediante la formula:

$$EF_X = ([X]_{\text{pioggia}}/[X_{\text{Ref}}]_{\text{pioggia}}) / ([X]_{\text{source}}/[X_{\text{Ref}}]_{\text{source}})$$

EF_X è il fattore di arricchimento per un dato elemento X,

[X] è la concentrazione dell’elemento considerato nella pioggia,

[X_{Ref}] è la concentrazione dello stesso elemento nella matrice considerata,

dove “X” è l’elemento di interesse e “Ref” è l’elemento di riferimento rispetto al quale si calcola il fattore di arricchimento. In questo studio, è stato scelto come metallo di riferimento l’alluminio (nel caso della crosta continentale) e il sodio (nel caso dell’acqua di mare) a cui è assegnato un valore unitario di EF.

Il calcolo del fattore di arricchimento, è sostanzialmente un indice che per ogni elemento, evidenzia se esso è presente in quantità maggiori rispetto i valori di background del comparto geochimico considerato (cioè acqua di mare o crosta terrestre) che è di fatto il naturale input dello stesso. In poche parole il fattore di

arricchimento serve per stimare di quanto, la concentrazione dell'elemento misurata, è arricchita rispetto ai valori naturali di background, stimati considerando le fonti di emissione naturali dell'elemento nell'ecosistema. Per questo motivo se un elemento è emesso soltanto dalla sua naturale fonte di emissione, mediante il calcolo di questo indice, l'elemento avrà un valore prossimo ad uno, se invece oltre alla fonte naturale vi è anche un'altra fonte di emissione, il valore dell'indice riferito allo stesso elemento avrà certamente un valore maggiore di uno.

Nell' istogramma in figura IV.20 sono riportati i fattori di arricchimento delle piogge rispetto alla **crosta continentale**. L'alluminio ha un valore di EF pari a uno, perché il calcolo è stato normalizzato usando questo elemento. Il ferro ha un valore di EF uguale a 1, il che significa che la sua fonte di emissione è rappresentata principalmente dalle rocce. Mentre tutti i valori superiori ad 1 sono relativi a quegli elementi la cui concentrazione in atmosfera è condizionata anche da altri input.

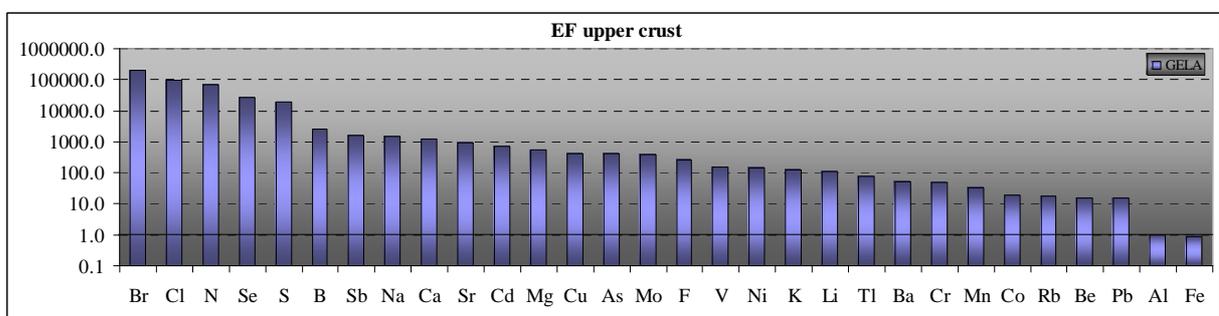


Fig.IV.20: calcolo dell'EF rispetto la crosta terrestre.

I valori più alti di EF sono per il Br e il Cl, che sono, infatti, normalmente associati allo spray marino. Mentre per elementi come il Se, S, N, è possibile ipotizzare una fonte di emissione antropica. Elementi come il Ca e lo Sr sono in eccesso rispetto i valori di background della composizione media della crosta terrestre, non soltanto perché in questa zona le rocce sono in prevalenza carbonatiche, ma anche perché vi è, come più volte sottolineato, l'input sahariano.

Stessa cosa è stata fatta riferendosi ai valori medi dell'acqua di mare del Mediterraneo.

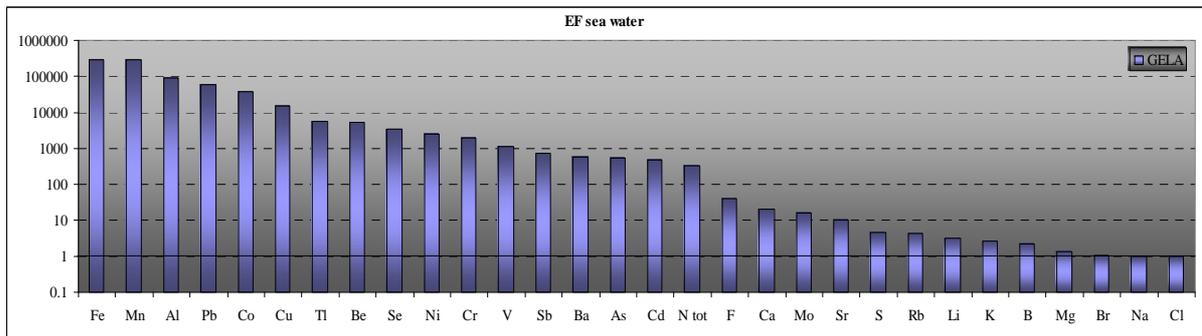


Fig.IV.21: calcolo dell'EF rispetto l'acqua di mare.

Ciò è stato fatto per discriminare quali elementi, effettivamente, derivano dallo spray marino e quali anche da altri input.

Il grafico in figura IV.21, mostra chiaramente che sodio e cloruro hanno una chiarissima derivazione marina.

Il Br ha valori di EF prossimi ad 1, il che conferma quanto detto in precedenza, ossia che la sua principale fonte di emissione è lo spray marino.

Il Fe insieme al Mn, mostrano i valori di EF più alti, perché appunto si tratta di elementi geogenici.

Infine, altri elementi come Ni, Cr, V, Sb, Mo e Cr hanno valori di EF mediamente alti sia se ci si riferisce all'EF rispetto la crosta terrestre sia se invece ci si riferisce all'EF rispetto l'acqua di mare, questo significa che non sono associabili all'origine geogenica piuttosto che marina, perché come facilmente intuibile, sono di origine antropica.

IV.8. Considerazioni sulle emissioni atmosferiche a Gela.

Confrontando i dati ARPA e INES riguardanti le emissioni dichiarate negli anni dalla raffineria e centrale termoelettrica della provincia di Caltanissetta, ho ricostruito lo storico delle emissioni per diversi elementi, riportando in tabella i relativi valori negli anni (tabella IV.4). Gli stessi dati li ho anche rappresentati

graficamente nelle figure IV.22, IV.23 e IV.13 al fine di ricostruire i relativi trend negli anni.

I dati sulle emissioni degli SOx, S, NOx, Zn, Pb, Ni, Cu, As, Se e Cd negli anni 1990, 1995 e 2000 li ho scaricati dal sito dell'APAT:

http://www.sinanet.apat.it/it/sinanet/bdemi/index_html, mentre quelli relativi agli stessi elementi ma per gli anni 2002, 2003, 2004, 2005 e 2006, li ho scaricati dal sito dell'INES: http://www.eper.sinanet.apat.it/site/it-IT/Registro_INES/.

Tab.IV.4 - dati relativi alle emissioni atmosferiche per la provincia di caltanissetta (fonte dati ARPA e INES).

	APAT 1990	APAT 1995	APAT 2000	INES 2002	INES 2003	INES 2004	INES 2005	INES 2006
	Tonn/a							
SOx	76061	65902	15356	22220	15884	18183	12782	9035
S	38030	32951	7678	11110	7942	9092	6391	4518
NOx	6724	8014	2797	3968	3765	3567	2789	2774
Zn	0.1	0.1	0.1	1.9	4.5	1.9	0.4	4.8
Pb	0.05	0.08	0.04	-	-	-	-	4.9
Ni	0.6	0.9	0.5	1.4	1.6	0.9	0.7	0.6
Cr	0.72	0.58	0.09	1.22	0.22	0.26	0.80	-
Cu	0.13	0.16	0.08	0.10	-	-	-	-
As	0.04	0.03	0.01	0.03	-	0.05	-	0.03
Se	0.02	0.04	0.02	-	0.03	0.02	-	-
Cd	0.003	0.005	0.002	-	-	-	-	0.02

il grafico mostrato in figura IV.22 mostra l'andamento delle emissioni di Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, As, Se negli anni 1990, 1995 e 2000 (fonte dati APAT), effettivamente il trend è di decremento per ogni elemento, perché le emissioni dichiarate nel 1990 hanno sempre valori più alti rispetto quelle dichiarate poi nel 2000.

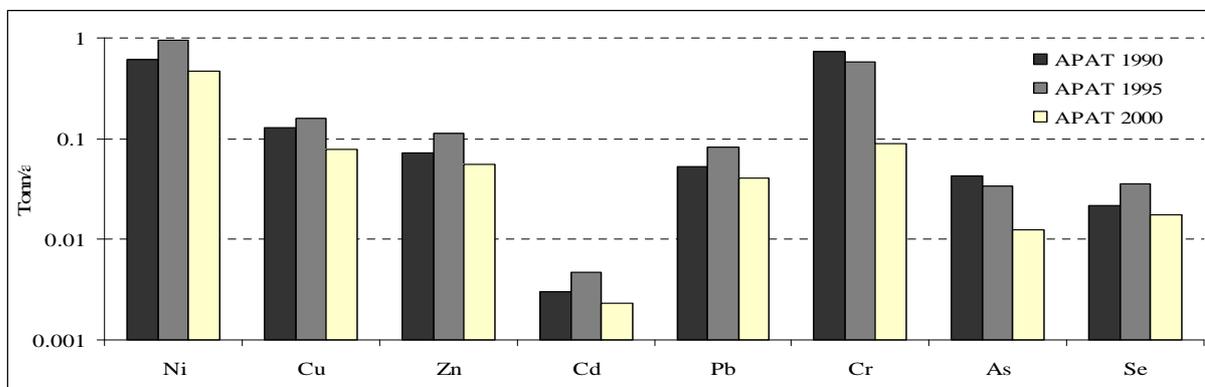


Fig.IV.22: dati concernenti l'emissione di inquinanti industriali per la provincia di Caltanissetta (fonte dati INES).

Tuttavia si può facilmente notare come nel 1995 l'emissione di alcuni elementi (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb e Se) sia stata eccezionalmente alta rispetto gli altri anni.

Per gli stessi elementi (fonte dati INES) a partire dal 2002 fino al 2006, ho ricostruito lo stesso tipo grafico mostrato in figura IV.23.

Nel caso dei dati INES, il trend di diminuzione nelle emissioni degli inquinanti, è meno chiaro, perché è evidente che questi dati sono discontinui e saltuari, spesso mancano quelli relativi ad alcuni elementi in alcuni anni, però poi ricompaiono negli anni successivi, inoltre, rispetto i dati pubblicati dall'APAT, cambia a volte, per alcuni elementi, l'ordine di grandezza dell'emissione stessa, come ad esempio per il Se, As, Zn e Pb. Per questa ragione ho preferito separare le due rappresentazioni grafiche.

Sembra che per il Ni, si passi da meno di una tonnellata all'anno (nel 2000) a più di una tonnellata all'anno (nel 2002) per poi diminuire nuovamente nel 2006. I dati riguardanti, il Cu, sono estremamente frammentati, infatti, è stato pubblicato solamente l'anno 2002.

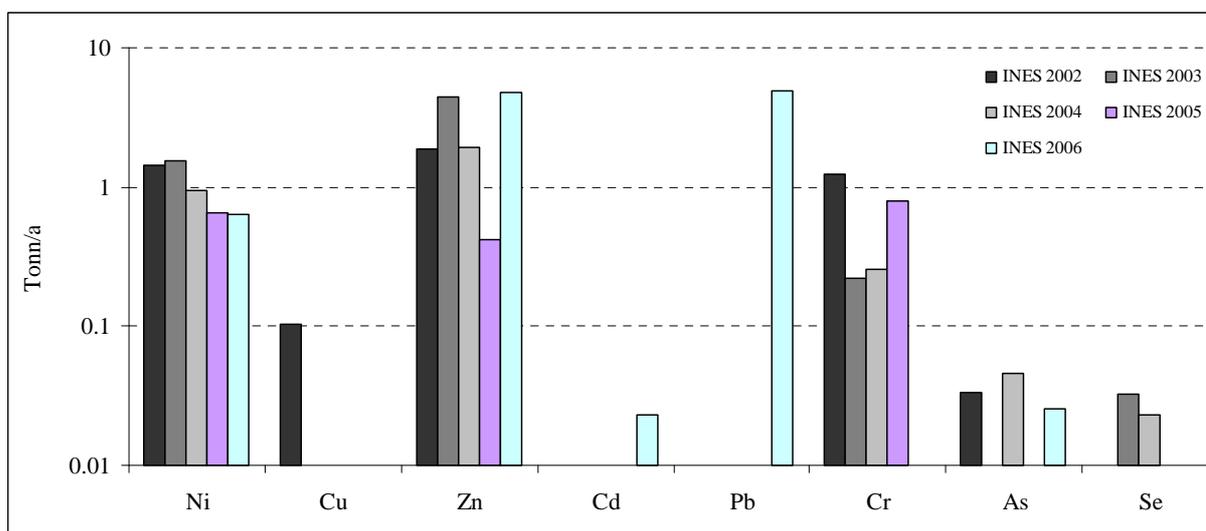


Fig.IV.23: dati concernenti l'emissione di inquinanti industriali per la provincia di Caltanissetta (fonte dati INES).

Per quanto riguarda le emissioni di Zn, a partire dal 2002 fino al 2006 c'è un notevole incremento, infatti, rispetto le emissioni dichiarate negli anni 1990,

1995 e 2000 è addirittura aumentato anche l'ordine di grandezza (si è passati da circa 0.1 tonnellate l'anno a 4.8 tonnellate l'anno).

Anche il Cd mostra un incremento nelle sue emissioni, tanto è vero che nel 1990 le emissioni erano circa 0.003 tonnellate l'anno, mentre nel 2006 sono state circa 0.3 tonnellate l'anno. Stessa cosa vale per il Pb che passa da 0.05 (nel 1990) a 4.9 tonnellate l'anno (nel 2006).

Le emissioni di Cr hanno mostrato se pur lievemente un incremento, tanto è vero che nel 1990 le emissioni erano circa 0.72 tonnellate l'anno, mentre nel 2005, sono passate a 0.80 tonn/a.

Le emissioni di As non mostrano decremento, infatti nel 1990 erano circa 0.04 t/a, mentre nel 2004, 0.05 t/a.

Il Se, infine, da 0.02 t/a nel 1990, resta allo stesso valore nel 2005, con oscillazioni nel corso degli anni che raggiungono un picco di 0.04 tonnellate l'anno nel 1995.

IV.9. Stima delle deposizioni atmosferiche sulla piana di Gela.

Al fine di stimare le deposizioni atmosferiche nella piana di Gela, è stato tenuto conto di differenti variabili che possono condizionare la dispersione degli elementi in traccia nell'area considerata. Per fare questo, sono stati considerati sia l'orografia della piana sia la direzione dei venti dominanti che condiziona la dispersione delle emissioni del petrolchimico. Per la stima della deposizione sull'intera Piana di Gela sono stati considerati solo i pluviometri installati all'interno della piana; sono stati esclusi i siti MAS (a Niscemi) e DIG (la diga Comunelli, sita nella zona Nord Ovest della piana) perché situati in zone distanti rispetto alla zona industriale. Quindi, sono stati mediati i tassi di deposizione per ogni elemento investigato, tra i restanti siti di campionamento (MUS, BIV, CIM, DOM), e sono stati estesi a tutta la piana moltiplicando il valore medio ottenuto per l'area della piana di Gela (480 km²). Utilizzare un valore medio di

deposizione per ogni singolo elemento è un'extrapolazione ammissibile perché, pur considerando che la superficie di campionamento esposta del pluviometro è molto ridotta, è anche vero che tra un sito di campionamento e l'altro non vi sono differenze rilevanti nella deposizione degli elementi maggiori e in tracce (come mostrato nel grafico IV.19). Le stime così ottenute sono riportate in Tab. IV.5.

Tab. IV.5 – Emissioni vs Deposizioni a Gela e relative percentuali di deposizione rispetto alle emissioni. Le deposizioni sono riferite all'intera piana di Gela (480 km²).

	Emissioni (media) Tonn/a	Deposizioni (media) Tonn/a	% sulle emissioni
S	14714	626	4
Zn	1.7	2.2	127
Pb	1.3	0.03	2
Ni	0.9	0.1	12
Cr	0.6	0.1	12
Cu	0.1	0.4	313
As	0.03	0.03	95
Se	0.03	0.07	262
Cd	0.01	0.003	42

I dati di emissione della tabella IV.5, sono stati ottenuti elaborando una media delle emissioni dei rispettivi elementi (fonte dati: APAT 1990, 1995, 2000) e sono stati confrontati con la media delle deposizioni calcolata in base ai dati ottenuti nell'ambito di questo studio. Per calcolare le percentuali riportate in tabella è stato assunto in prima approssimazione che il totale delle deposizioni stimate per la piana di Gela proviene soltanto dalle emissioni del polo industriale. In realtà, l'input antropico non è legato soltanto alle emissioni industriali, ma a tutte le attività legate all'indotto del petrolchimico (traffico veicolare e navale). Dalla tabella IV.5 risulta che lo zolfo emesso dal petrolchimico (sottoforma di SO₂) ha un valore annuale medio di circa 15000 tonnellate, per cui risulta che soltanto il 4% dello zolfo (come solfato) ricade nella piana tramite le deposizione atmosferiche. Questo potrebbe significare che le emissioni di SO₂ si disperdono su un areale più ampio rispetto i 480 km della piana di Gela.

Piombo, nichel e cromo mostrano basse percentuali di deposizioni rispetto alle emissioni, rispettivamente 2, 12 e 12 %.

Nel caso di zinco, rame, arsenico e selenio le percentuali di deposizioni sono molto elevate, rispettivamente 127, 313, 95 e 262 %, indicando che se ne depone più di quanto ne viene emesso, quindi sicuramente vanno considerate altre fonti antropiche oltre alle emissioni industriali.

Dal confronto effettuato tra i dati di deposizioni riportati in letteratura (Al-Momani et al., 1998 e 2008, Rossini et al., 2005) e le deposizioni misurate a Gela risulta evidente come queste ultime siano inferiori (tabella IV.6).

Tab. IV.6 - confronto tra le deposizioni a Gela, Venezia e della Costa Est del Mediterraneo.

	Al-Momani (2008)*	Al-Momani (2008)**	Al-Momani (1998)**	Rossini (2005)***	Rossini (2005)***	This study (2009)***
	Giordania (Amman) urbano	Giordania (Amman) urbano	Mediterraneo (costa Turchia) remoto	Valle Dogà (Venezia) remoto	Porto Marghera (Venezia) industriale	Gela industriale
Zn	1700	5831	60.3	53.7	79.4	9.7
Pb	389	1060	4.4	5.0	8.6	0.8
Ni		756	11.0	2.5	6.9	0.6
Cr	144	386	3.8	1.5	2.4	0.4
Cu	0.9	1589	2.2	6.8	8.6	1.3
As			0.01	0.6	0.8	1.6
Cd	12	190	2.0	0.1	0.2	1.6

Units = $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$, * = dry deposition, ** = wet deposition, *** = bulk deposition

Nella tabella IV.6 sono riportati i valori medi delle deposizioni per diversi elementi chimici, relativi a studi sulle deposizioni atmosferiche in aree differenti, e per confronto la deposizione media per i medesimi elementi chimici, stimata a Gela. I valori di deposizione di Zn più bassi, sono quelli stimati a Gela ($9.7 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) mentre quelli più alti sono stati stimati ad Amman (Giordania) nel 2008 ($5831 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$). Anche per altri elementi in traccia (Pb, Ni, Cr, Cu), Gela mostra valori di deposizione mediamente più bassi rispetto gli altri siti. La deposizione di Cd stimata a Gela ($1.6 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) risulta intermedia rispetto quella stimata dagli altri lavori di confronto (che va da 190 a $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$). Solo i valori di deposizione di arsenico stimati a Gela ($1.6 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) sono più alti rispetto gli altri valori riportati in tabella.

La differenza tra le deposizioni misurate e Gela e quelle riportate in letteratura, potrebbe dipendere dal fatto che per alcuni elementi la deposizione totale è in parte sottostimata, poiché la metodologia analitica scelta per questo studio non

prevedeva l'analisi del contributo insolubile nei campioni. Come mostrato nella tabella IV.8, per molti elementi il contributo insolubile che viene filtrato e quindi non analizzato può rappresentare una percentuale elevata sul totale.

Tab.IV.7 - percentuali delle frazioni solubili ed insolubili dei vari elementi secondo Rossini.

	Rossini (2005)	
	sol% mean	insol% mean
S	98	2
Zn	75	25
Pb	14	86
Ni	59	41
Cr	9	91
Cu	58	42
As	75	25
Se	-	-
Cd	70	30

La tabella IV.7 si riferisce al lavoro di Rossini del 2005, dove si evidenzia il differente contributo della frazione insolubile rispetto quella solubile, sul totale della deposizione. Per elementi come lo zolfo, si evince che la maggior parte del contributo nella sua deposizione è rappresentata dalla frazione solubile (che rappresenta il 98% del totale). Altri elementi il cui contributo della frazione solubile, è molto elevato, sono: As e Zn (il cui contributo della frazione solubile è pari al 75% del totale), Cd (il cui contributo della frazione solubile è pari al 70% del totale), Ni (59% del totale), Cu (58% del totale).

Un ulteriore problema è legato alla dispersione degli inquinanti emessi dal petrolchimico, potrebbe incrementare la sottostima. Infatti, tenendo conto che i venti di Gela, spirano a regime di brezza, quindi un 50% spira verso l'entro terra e l'altro verso il mare nell'arco delle ventiquattro ore, buona parte di ciò che viene emesso potrebbe depositarsi in mare, quindi non venire captato dai bulk collectors (come mostrato nella rosa dei venti in figura I.5).

Il fatto che le percentuali di deposizione rispetto l'emissione, siano in alcuni casi molto elevate, apre nuovi quesiti sullo studio della bulk deposition a Gela, perché mette in evidenza che esistono altre fonti per questi elementi, oltre al polo

industriale. Tali altre fonti d'emissione spiegherebbero per quale ragione si deposita una quantità di metallo in traccia maggiore di quanto non sia emesso (ad esempio il traffico veicolare e navale). Al fine di chiarire questo quesito, nuove indagini geochimiche, a breve, sarebbero auspicabili.

Questa tesi fornisce i primi dati sulle deposizioni atmosferiche a Gela. I dati raccolti, possono servire come supporto per eventuali altri studi futuri che riguarderanno lo stesso argomento. Inoltre, unire tali dati insieme a quelli raccolti negli anni, nell'ambito della ricerca in altri settori, potrebbe anche fornire un "tassello" in più, che permetterebbe di chiarire le cause dell'emergenza sanitaria che la città di Gela si trova a fronteggiare ormai da anni.

Capitolo V - Conclusioni.

V.1. Conclusioni.

Questa tesi riporta alcuni dati preliminari sulle deposizioni atmosferiche nella piana di Gela. La caratterizzazione geochimica delle piogge di Gela, evidenzia, se si prendono in considerazione gli elementi maggiori, come queste siano influenzate in percentuali differenti dall'aerosol marino e dal contributo geogenico sia a scala locale (sotto forma di particolato di natura carbonatica proveniente dalle rocce e dai suoli) che a scala regionale (polvere di origine sahariana aviotrasportata preferenzialmente durante il regime di scirocco). I dati indicano, infatti per le piogge di Gela un elevato contributo di sodio, presente in concentrazione media di 6.7 mg/l, e di calcio presente in concentrazione di 5.2 mg/l. Seguono il magnesio (1.1 mg/l), il potassio (0.6 mg/l) e infine l' NH_4^+ (1.3 mg/l). Per quanto riguarda gli anioni, il contributo predominante è ascrivibile al cloro con una concentrazione media di 11.4 mg/l, cui segue il solfato (SO_4^{2-}) con una concentrazione media di 7.5 mg/l, il nitrato (NO_3^-) con una concentrazione di 3.1 mg/l ed infine il bromo (Br^-) con una concentrazione di 0.04 mg/l e il fluoro (F^-) con una concentrazione di 0.03 mg/l.

Per ciò che concerne i solfati, al fine di discriminare il loro contributo geogenico e antropogenico da quello marino è stato effettuato il calcolo del non sea-salt sulphate (nss SO_4^{2-}), che dimostra che una percentuale che va dal 50% al 90%, del totale dei solfati presenti in atmosfera, deriva dal contributo antropico ed in minima parte dai solfati provenienti dai gessi. Il resto del contributo di solfato ha origine marina.

Le piogge presentano valori di pH compresi tra 4.2 e 10.2. Il 65% dei campioni presenta un pH compreso tra 6.5 e 7.5. Si può quindi affermare che le piogge di Gela hanno un pH tendente al basico, grazie al fatto che il contributo geogenico

tende a tamponare gli eventi di acidificazione delle piogge. Nonostante questo, si sono osservati nell'arco di tempo dei campionamenti alcuni eventi di acidificazione delle piogge. Tuttavia, si deve porre l'accento sul fatto che i valori di pH relativi ai campioni di bulk deposition sono mediamente più alti rispetto a quelli misurabili con la wet deposition; quindi per valutare meglio gli effetti che l'SO₂ rilasciata dal petrolchimico ha sul pH delle piogge, sarebbe necessaria una strumentazione fissa che permetta di campionare soltanto le piogge senza il contributo della deposizione secca.

Per quanto concerne gli elementi minori ed in tracce, presenti nelle piogge di Gela, dalle analisi svolte, risulta che esse contengono i seguenti elementi nelle relative concentrazioni medie: Sr (49.6 µg/l), Al (15.9 µg/l), B (6.1 µg/l), Ba (5.3 µg/l), Fe (5.4 µg/l), Mn (3.6 µg/l), V (1.2 µg/l), Cu (1.3 µg/l), Ni (0.73 µg/l), Li (0.37 µg/l), Se (0.33 µg/l), Rb (0.32 µg/l), Cr (0.24 µg/l), As (0.40 µg/l), Mo (0.11 µg/l), Sb (0.11 µg/l), Pb (0.09 µg/l), Co (0.05 µg/l), Cd (0.02 µg/l) e Tl (0.04 µg/l). Dalle evidenti correlazioni tra gli elementi in tracce e l'SO₄²⁻ è possibile affermare che i metalli in tracce sono emessi dalle attività industriali, ciò è confermato anche dal calcolo dei fattori di arricchimento (EF) per i medesimi elementi chimici, che mette in luce quali siano gli elementi di origine geogenica, di origine marina e di origine antropogenica.

Dallo studio delle deposizioni, è emerso che esiste una correlazione tra la deposizione degli elementi maggiori e la distanza dalla fonte di emissione degli stessi. Infatti, tale relazione negativa (nel senso che diminuisce la deposizione all'aumentare della distanza dalla fonte di emissione) è evidente nel caso di elementi di chiara origine antropogenica come i solfati. Mentre risulta poco chiara per gli elementi maggiori di chiara origine geogenica che ovviamente si distribuiscono in modo omogeneo in tutta la piana.

Analogamente la deposizione di alcuni elementi in tracce è correlata con la distanza dal polo industriale (Cd, Cu e Ni) mentre per gli altri la deposizione rispetto la distanza appare tutt'altro che chiara. Essendo le dinamiche di

dispersione dei metalli in tracce poco conosciute, serve approfondire l'argomento, per determinare come queste si manifestino nella piana di Gela.

Dalla valutazione delle emissioni atmosferiche (fonte dati APAT ed INES), risulta evidente come negli ultimi anni il trend delle emissioni industriali a Gela, si sia stabilizzato dopo un decremento, evidente soprattutto, nei primi anni del 2000.

Dalla valutazione delle deposizioni è emerso che a causa della metodologia adottata in questo studio, per alcuni elementi, la deposizione sembra sottostimata. Questa sottostima potrebbe dipendere dal fatto che del totale della deposizione, soltanto la frazione solubile (quella effettivamente misurata in questo studio) dell'elemento viene di volta in volta misurata; mentre un'altra frazione, quella insolubile, non viene misurata. Inoltre, tenendo conto dell'orografia della piana, della direzione dei venti dominanti e della posizione del polo petrolchimico rispetto i venti che sono a regime di brezza, è probabile che la sottostima sia incrementata dal fatto che buona parte di quello viene emesso si riversa in mare.

È stata anche stimata la percentuale di deposizione rispetto ai valori di emissione del petrolchimico, che per alcuni elementi (Zn, Cu, As, Se) risulta maggiore del 100%. Questo potrebbe indicare che esiste un'altra fonte di emissione oltre a quella industriale, ad esempio si potrebbe prendere in considerazione come fonte di emissione aggiuntiva, il traffico autoveicolare e/o navale presente nell'area della costa.

Le percentuali di deposizione che sono invece molto basse (come nel caso del S, Pb, Ni e Cr) potrebbero significare che le emissioni si disperdono su un areale più ampio rispetto i 480 km della piana di Gela, come nel caso dello zolfo, oppure si potrebbe pensare ad un problema dovuto ad una sottostima delle deposizioni, nel caso dei metalli in tracce, perché tali elementi sono principalmente emessi sotto forma di particolato e la maggiore deposizione avviene entro i primi km dal punto di emissione; per verificare questa ipotesi

sarebbe necessario installare dei pluviometri molto vicini agli stabilimenti del petrolchimico.

Per confermare quanto detto sarebbe necessario un successivo approfondimento, che tenga conto delle dinamiche di dispersione degli elementi in esame, con particolare attenzione ai metalli in tracce.

In questo quadro si deve rilevare che la “carezza” legislativa in merito ai limiti nelle emissioni in atmosfera, rende certe attività industriali ancora più impattanti, perché non si tiene conto del fatto che gli inquinanti si diluiscono in atmosfera facilmente, e da qui vengono veicolati molto velocemente e si accumulano negli altri comparti biogeochimici seguendo spesso il ciclo idrologico. Inoltre non viene mai tenuto conto dell’effetto della biomagnificazione, quando si stabiliscono i limiti di legge, che normalmente tengono conto soltanto dell’effetto dell’inquinante alla concentrazione di rilascio (testato con le cavie da laboratorio). Se a quanto detto, si aggiunge che a Gela, come in molte altre zone industriali italiane, manca una rete fissa di monitoraggio indipendente dalla società che gestisce il polo industriale, si può comprendere come la gestione del territorio possa apparire miope di fronte all’emergenza ambientale.

Dalla raccolta di questo set di dati è emersa l’esigenza di approfondire lo studio, includendo anche la valutazione della frazione insolubile degli elementi, in modo da valutare in modo più completo l’effettiva deposizione degli inquinanti rilasciati in atmosfera dalle attività industriali.

Sarebbe necessario uno studio dell’accumulo nei suoli, nelle falde idriche e nel biota, dei medesimi inquinanti, per tentare di valutare la biomagnificazione e definire le dinamiche dei flussi degli inquinanti stessi.

Realizzare quanto detto, sarebbe di fondamentale importanza, perché se tale argomento fosse ben sviluppato, porterebbe a conoscenze di dettaglio capaci di garantire al legislatore il giusto equilibrio nella decisione degli opportuni limiti di legge nelle emissioni degli inquinanti indagati. Fornirebbe anche informazioni ausiliarie ad altri campi di ricerca che auspicano un approfondimento dello studio

sullo stato di salute dell'ambiente a Gela (come ad esempio, più volte, i medici che si occupano di epidemiologia hanno sottolineato).

Si auspica, inoltre, che in futuro si possa realizzare la valutazione dello stato di contaminazione da parte degli inquinanti antropogenici primari di natura organica, nelle varie sfere geochimiche della piana di Gela, che secondo gli studi di letteratura sono tra i responsabili (insieme ai metalli in tracce) dell'emergenza sanitaria.

V.2. Considerazioni: proposta alternativa di gestione.

In via concreta credo sia utile svolgere la seguente serie di attività e proposte di gestione alternativa calate nel contesto della realtà gelese: Attività di coinvolgimento e sensibilizzazione rivolte principalmente agli amministratori pubblici locali ed agli agricoltori sull'esempio di Uta (in provincia di Cagliari) dove le amministrazioni locali hanno avviato un processo di dialogo con gli agricoltori e gli allevatori per promuovere attività di tipo tradizionale, seguendo corsi per una corretta gestione delle risorse e limitare l'inquinamento.

L'educazione ambientale per le scuole, dovrebbe essere uno dei primi obiettivi ad essere concretizzato, perché dalle nuove generazioni si può pensare di coinvolgere l'intera comunità, nel rispetto e la tutela di un paesaggio ad oggi non riconosciuto dalla attuale popolazione perché, nell'immaginario collettivo l'unica possibilità di sviluppo è rappresentata dal petrolchimico. Solo gli anziani sanno che non sta lì da sempre, che non è nato con la piana e che esisterebbero altre possibilità di sviluppo.

Bisognerebbe creare strutture per la nidificazione di alcune specie (cicogna bianca, grillaio, ghiandaia marina) seguendo l'esempio spagnolo, dove le specie in declino sono state aiutate in questo modo, conciliando tale esigenza con la restaurazione (che fa uso di nidi artificiali ad impatto visivo nullo) dei caseggiati rurali per attività di tipo ecoturistico. Gli ornitologi sanno che i caseggiati rurali

sono siti di nidificazione per queste specie, quindi un loro restauro che non tenga conto di questo fattore può contribuire al loro declino.

Bisognerebbe, inoltre, investire sulle campagne d'informazione, che potrebbero chiarire i vantaggi derivanti dal non uso di prodotti fitosanitari ed erbicidi o almeno promuoverne un uso moderato.

Sarebbe anche necessario il ripristino e la conservazione della vegetazione autoctona sulle sponde dei corsi d'acqua e costruzione di siepi per la separazione dei campi coltivati.

La realizzazione di zone umide lungo i corridoi di migrazione per gli uccelli acquatici favorirebbe la sosta e l'alimentazione del flusso migratorio in primavera ed autunno e creerebbe habitat ricchi di biodiversità anche per lo svernamento e la nidificazione.

Si dovrebbero rinaturalizzare gli argini del Biviere di Gela e definire una fascia di rispetto lungo la linea di costa e delle buffer zones per aumentare la biodiversità e migliorare il paesaggio anche da un punto di vista estetico, allontanando le installazioni serricole oggi presenti sulla linea di costa del biviere.

Per quanto riguarda invece l'uso del pet-coke come combustibile, come afferma il presidente di LegaAmbiente, Pietro Lorefice (2006), è necessario risolvere il problema della combustione del pet-coke nella CTE di Gela, adottandosi per implementare le tecnologie alternative di cui già l'ENI dispone. Egli si riferisce alle tecnologie Eni Slurry Technology (in breve EST), alla tecnologia Gas To Liquid, sviluppata dalla collaborazione tra Eni Tecnologie e l'istituto di ricerca francese IFP, ed alla gassificazione integrata, IGCC. Le tre soluzioni individuate sono tra loro alternative, seppure integrabili, ma ognuna di esse, se implementata, è in grado di mitigare radicalmente il problema dell'inquinamento dovuto all'impiego di petcoke nella CTE di Gela.

Nessuna di queste tecnologie permette di azzerare la produzione di olio combustibile, catrame, peci e pet-coke però almeno la riduce.

Per quanto riguarda il processo EST (Eni Slurry Technology), esso è basato sull'idrogenazione del residuo (della raffinazione) in presenza di catalizzatori in fase slurry, e riciclo del catalizzatore disperso insieme alla parte più pesante del prodotto di reazione. Lo schema permette di ottenere la conversione pressoché completa di cariche petrolifere pesanti (viene praticamente azzerata la produzione di olio combustibile e coke di petrolio), ed offre significativi vantaggi in termini di rese e qualità dei prodotti ottenuti (eccellente rimozione dei veleni presenti nelle cariche quali in particolare metalli in tracce e zolfo e conversione di IPA).

I sistemi attualmente più diffusi per trattare i residui petroliferi sono classificabili in due tipologie: i processi termici (visbreaking in Europa e coking in Nord e Centro America) e quelli idrogenanti. I primi offrono notevoli vantaggi in termini di flessibilità, poiché sono in grado di trattare cariche contenenti elevati livelli di contaminanti, ma producono distillati di pessima qualità e soprattutto generano notevoli quantità di combustibili, ambientalmente critici, di basso valore (fuel oil e coke) il cui mercato si sta riducendo. I secondi invece (le tecnologie di idrogenazione), permettono di superare in gran parte questi inconvenienti, tuttavia presentano diverse limitazioni sulla flessibilità, che ne rendono problematica l'applicazione al trattamento di cariche petrolifere particolarmente "pesanti" (ovvero ad alta densità e ricche di veleni).

In questo caso il catalizzatore non promuove il cracking, che è esclusivamente di tipo termico, bensì attiva le reazioni di idrogenazione promuovendo così l'upgrading della carica, in modo da rimuovere la gran parte dei veleni presenti.

Un altro aspetto di fondamentale importanza è quello relativo al fatto che l'addizione di idrogeno impedisce che i radicali prodotti possano ricombinarsi e nel tempo portare alla formazione di coke attraverso reazioni di condensazione dei cluster aromatici (con formazione di IPA, normalmente presente nei processi di coking).

L'idrotrattamento è condotto in presenza di diverse migliaia di ppm di un catalizzatore a base di molibdeno finemente disperso nella massa liquida in modo da promuovere le reazioni di upgrading (demetallazione, desolfurazione, deazotazione, deossigenazione e riduzione del residuo carbonioso). Il residuo non convertito in uscita dall'unità HT (reattore di hydrotreating) è inviato ad una sezione di frazionamento; il prodotto di fondo della colonna di frazionamento è quindi inviato ad una sezione di Solvent DeAsphalting (SDA) per recuperare l'olio deasfaltato e demetallato (DAO), mentre la corrente asfaltenica, contenente tutto il catalizzatore, torna all'unità HT per essere riprocessata insieme ad altra carica fresca.

Dopo un certo numero di ricicli, si raggiunge una condizione di stato stazionario che consente di raggiungere livelli di conversione pressoché totali, cioè “la tecnologia EST offre un livello di conversione di oltre il 100%, risolvendo il problema dello smaltimento del coke”(ENI, Taranto 6 giugno 2006).

Se la raffineria di Gela (greggio in entrata 16.000 tonn/d) fosse modernizzata con tecnologia EST darebbe i risultati riportati in tabella VI.1 (Nardo, 2006). Da notare, oltre agli aspetti ambientali ('zero' pet-coke e maggior recupero di zolfo, +26%) gli eccezionali dati economici riguardante i margini di guadagno e le rese in prodotti pregiati (+12,6%). Performance economiche così elevate renderebbero la raffineria di Gela eccezionalmente competitiva e proiettata verso un fiducioso futuro occupazionale.

Tabella V.1. – Condizioni della tecnologia EST a confronto con il coking¹⁵

PARAMETRO	EST	COKING
Zolfo in greggio	4,52%	4,52%
Azoto in greggio	0,36 %	0,36%
Nichel	72 ppm	72 ppm
Vanadio	194 ppm	194 ppm
Residuo solido/Pet-	0,08% (13 t/g)	16,91% (2727

coke		t/g)
Zolfo liquido	483 t/g	358 t/g
Margini di guadagno	5,3	2,0
Distillati medi	5.063 kt/a (94,3%)	4.077 kt/a (75,9%)

Oltre la tecnologia EST, Legambiente Gela indica anche un'altra soluzione. Si tratta della tecnologia GtL (Gas to Liquids) che deriva dal processo di gassificazione e liquefazione di Fischer-Tropsch. In realtà, tale proposta si prospetta come probabile fonte di distillati leggeri alternativi al greggio. L'ENI definisce la GtL una tecnologia chiave per l'impiego del gas naturale su larga scala per la produzione di carburanti di elevata qualità, in particolare diesel. Quindi, questa tecnologia sarà destinata ai siti aventi grosse disponibilità di gas naturale (proprio Gela è un terminal del gasdotto proveniente dal nord Africa).

Altri colossi petrolchimici ritengono la GtL strategica nel caso in cui a monte del processo si inserisce uno stadio di gassificazione. In tal caso la materia prima potrebbe essere costituita da qualsiasi matrice organica: carbone, oli combustibile, sabbie bituminose, pet-coke, biomassa, rifiuti, ecc.; da tuttociò sarebbe possibile produrre distillati medi (kerosene, benzine, gasoli) privi di zolfo, aromatici e metalli pesanti. In considerazione della flessibilità della carica carboniosa, la tecnologia GtL si candida ad essere un'alternativa industriale commercialmente e ambientalmente competitiva alle raffinerie di petrolio per la produzione di "carburanti puliti" a partire da cariche poco costose (sabbie bituminose, carbone, ecc.).

Ma nel contesto odierno, secondo Nardo (2006), in cui il petcoke è utilizzato per scopi energetici, la soluzione più semplice è quella della gassificazione del petcoke mediante tecnologia IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle), indicata come tecnica adeguata per la valorizzazione energetica di combustibili

solidi dai documenti BREF della Commissione Europea aggiornati al luglio 2006 (Icp_bref_0706).

La tecnologia IGCC combina la gassificazione, che converte il coke in gas di sintesi puliti, con la tecnologia delle centrali a turbina a ciclo combinato per produrre energia pulita e a basso costo.

Inoltre la tecnologia IGCC è in grado di garantire alte efficienze nella (dalla normativa IPPC è indicata come una BAT: migliore tecnologia disponibile) produzione di energia elettrica, di vapore, idrogeno e altri prodotti chimici di base (syngas) da convertire.

L'incenerimento di petcoke nella CTE della raffineria di Gela nelle modalità e condizioni in cui è condotto non garantisce i livelli minimi di salvaguardia della salute pubblica e del territorio. Tale dato è tecnicamente noto agli addetti ai lavori, ivi compresi le autorità di contro e quindi il legislatore.

Alla luce di questo, non essendo impossibile farlo, è ancora più necessario attivarsi per salvaguardare la salute dei cittadini gelesi. Non è possibile pensare che manchi ancora consapevolezza del problema nella classe politica. Le alternative di gestione esistono e possono essere applicate, è soltanto una questione di volontà politica.

Senza considerare che le tecnologie EST, GtL e/o IGCC rilancerebbero lo stabilimento di Gela rendendolo economicamente e tecnologicamente più competitivo per almeno i prossimi 30 anni.

Infine, dal momento che alcune raffinerie del Nord Italia hanno usufruito di incentivi a lungo termine per convertire la tecnologia obsoleta con le attuali BAT (Best available Technologies), tutte le forze del territorio dovrebbero chiedere all'unisono eguale trattamento. E quelle poche volte che l'ENI si vede costretta ad ammodernare impianti nei siti del meridione chiede l'intervento finanziario dello Stato. Ciò è ancora più inaccettabile alla luce dei continui record di profitti, che l'azienda vanta, negli ultimi anni. Tenendo in considerazione che il polo petrolchimico è anche una fonte di reddito per una parte della popolazione

gelese, quindi in molti non auspicano la chiusura del polo petrolchimico, il problema può essere mitigato soltanto se in un futuro (non troppo lontano) l'azienda, oltre a dotarsi delle BAT, mitigando così i rischi ambientali, possa vantare un organico di lavoro interamente costituito dai cittadini di Gela, che meritano non soltanto di essere risarciti per il danno ambientale e sanitario subito in questi quarant'anni, ma meritano anche di poter lavorare e guadagnare sulle loro risorse.

Riferimenti bibliografici.

Al-Momani I., Ataman O., Anwari M., Tuncel S., Köse C., Tuncel G, 1995. Chemical composition of precipitation near an industrial area at Izmin, Turkey. *Atmospheric Environmental* Vol.29 (1995) 1131 – 1143 (articolo).

Al-Momani I., Tuncel S., Eler Ü., Örtel E., Sirin G., Tuncel G., 1995. Major ion composition of wet and dry deposition in the eastern Mediterranean basin. *The Science of the Total Environment* 164 (1995) 75 – 85 (articolo).

Al-Momani I., Idrees F., Sezer A., 1998. Wet deposition of major ions and trace elements in the eastern Mediterranean basin. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, VOL. 103, NO. D7, PAGES 8287-8299 (articolo).

Al-Momani I., Idrees F., Kamal A., Momani & Qasem M., Jaradat & Adnan M., Massadeh & Yaser A., Yousef & Ahmed A., Alomary, 2008. Atmospheric deposition of major and trace elements in Amman, Jordan. *Environ Monit Assess* (2008) 136:209–218 DOI 10.1007/s10661-007-9676-4 (articolo).

Álvarez – Rodríguez R., Clemente – Jul C., Martín – Rubí J., 2007. Behaviour of the elements introduced with the fuels in their distribution and immobilization between the coal – petroleum coke IGCC solid products. *ScienceDirect Fuel* 86 (2007) 2081 – 2089 (articolo).

Bayraktar H., Turalioglu S., 2005. Composition of wet and bulk deposition in Erzurum, Turkey. *Chemosphere* 59 (2005) 1537–1546 (articolo)

Bentivogli B. & Boschi M., 1995. *Le ragioni della natura*. Cappelli Editore (libro).

Boatta F., 2007. *Aspetti naturalistici ed antropici della Piana di Gela*. Università degli Studi di Palermo – Facoltà di Scienze MM.FF.NN. Corso di Laurea in Scienze Naturali, Anno Accademico 2006-2007 (tesi di laurea).

Boening D., 1999. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review . *Chemosphere* 40 (articolo).

Bohus M., 2004. Foraging habitat selection by the Roller on the northern limit of its distribution area (manifesto).

Boitani L., Corsi F., Falcucci A., Maiorano L., Marzetti I., Masi M., Montemaggiori A., Ottaviani D., Reggiani G., Rondinini C., 2002. Rete Ecologica Nazionale. Un approccio alla conservazione dei vertebrati italiani. Università di Roma "La Sapienza", Dipartimento di Biologia Animale e dell'Uomo; Ministero dell'Ambiente, -Direzione per la Conservazione della Natura; Istituto di Ecologia Applicata.

Bosco M., Varrica D., Dongarrà G., 2005. Case study: Inorganic pollutants associated with particulate matter from an area near a petrochemical plant. *Environmental Research* 99 (2005) 18 – 30 (articolo).

Bülent O. Akkoyunlu, Mete T., 2003. Analyses of wet and bulk deposition in four different regions of Istanbul, Turkey. *Atmospheric Environment* 37 (2003) 3571–3579 (articolo).

Brotons L., 2004. Modelling the effects of irrigation schemes on the distribution of steppe birds in Mediterranean farmland. *Biodiversity and Conservation* 13 (articolo).

Chekushin V., Bogatyrev I., De Caritat P., Niskavaara H., Reimann C., 1998. Annual atmospheric deposition of 16 elements in eight catchments of the central Barents region. *The Science of the Total Environment* 220 (1998) 95-114 (articolo).

Civita, 1994. Le carte della vulnerabilità degli acquiferi all'inquinamento: teoria e pratica. Zanichelli Ed (libro).

Connet, 2005. La gestione sostenibile dei rifiuti: aspetti etici, ambientali, sanitari. Seminario sulle diossine. Dip.Chimica Generale ed Inorganica Università di Palermo, 10/05/2005.

EMEP, 2001. Manual for Sampling and Chemical Analysis. EMEP/CCC Report 1/95 NILU Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Lillestrøm, Norway.

Foster S.S.D., 1987. Fundamental concepts in aquifer vulnerabilità, pollution risk and protection strategy. (articolo).

Fondo Siciliano per la Natura, 2005. Guida agli uccelli delle riserve naturali orientate “bosco di Santo Pietro” e “Sughereta di Niscemi”. casa editrice Audax modulicontinui S.r.l. (guida).

Gariboldi A., Rizzi V. & Casale F., 2000. Aree importanti per l'avifauna in Italia. LIPU. (articolo archivio LIPU).

Granata T., 2005. Agro Alimentari da metalli pesanti nell'area industriale di Gela (CI)- Università degli Studi di Messina - Facoltà di Scienze MM. FF. NN. Corso di Laurea in Chimica, Anno Accademico 2004/2005 (Tesi di laurea).

Guerzoni S., Rampazzo G., Molinaroli E., Rossini P., 2005. Atmospheric bulk deposition to the Lagoon of Venice Part II. Source apportionment analysis near the industrial zone of Porto Marghera, Italy. Environmental International 31 (2005) 975 – 982 (articolo).

Guirrao A. e Nunez A., 2003. Estatus y distribución potencial de Carraca en Murcia, sureste la penisula Iberica (articolo).

Hontoria C., Saa A., Almorox J., Cuadra L., Sánchez A., Gascò J. M., 2002. THE CHEMICAL COMPOSITION OF PRECIPITATION IN MADRID. Water, Air, and Soil Pollution 146: 35–54, 2003. (articolo).

Hou H., Takamatsu T., Koshikawa M.K., Hosomi M., 2005. Trace metals in bulk precipitation and throughfall in a suburban area of Japan. Atmospheric Environment 39 (2005) 3583–3595 (articolo).

La Torre A., 2006. La Piana di Gela: deserto industriale o agro-ecosistema sostenibile?. Università degli Studi di Palermo – Facoltà di Scienze MM.FF.NN. Corso di Laurea in Scienze Naturali, Anno Accademico 2005-2006 (Tesi di laurea)

LIPU , 2007 - Banca dati, Ente Gestore “Riserva Naturale Biviere di Gela” - (ined.).

Manno E., Varrica D., Dongarrà G., 2006. Metal distribution in road dust samples collected in an urban area close to a petrochemical plant at Gela, Sicily. *Atmospheric Environmental* 40 (2006) 5929-5941 (articolo).

Manno E., Vassallo M., Varrica D., Dongarrà G., Hauser S., 2007. Hydrogeochemistry and Water Balance in the Coastal Wetland Area of "Biviere di Gela", Sicily, Italy. *Water Air Soil Pollut* (2007) 178: 179 – 193 (articolo).

Mascara R., 1987. *Naturalista Siciliano* – IV, XI – La Ghiandaia Marina in un area della Sicilia meridionale (articolo).

Mascara R. & Sarà M., 2007. *Atlante della Biodiversità della Sicilia: Vertebrati terrestri. Studi e ricerche* (2008), vol. 6 - ARPA Sicilia, autori vari. (atlante).

Minissale P. e Sciandrello S., 2005. La vegetazione di Piano Stella presso Gela, un biotopo meritevole di conservazione. *Quaderno di Botanica*, 16 (2005):159-172 (articolo).

Musumeci L., Bianchi F., Carere M., Cori L., 2009. Ambiente e Sature a Gela: stato delle conoscenze e prospettive di studio. *Epidemiologia e Prevenzione*, anno 33 (3) Maggio-Giugno 2009 supplemento 1 (rivista).

Musumeci L., Carere M., Falleni F., 2009. La contaminazione ambientale nell'area di Gela. *Epidemiologia e Prevenzione*, anno 33 (3) Maggio-Giugno 2009 supplemento 1 (rivista).

Nardo F., 2006. L'Emergenza Ambientale e Sanitaria di Gela. Commissione Energia e Qualità dell'Aria di Lega Ambiente Gela. (report).

Odum E., 1988. *Basi di Ecologia*. Casa Editrice Piccin (libro).

Parello F., D'Alessandro W., Aiuppa A., Federico C., 2001. Cartografia geochimica degli acquiferi etnei. Gruppo Nazionale per la Difesa dalle Catastrofi Idrogeologiche pubbl. n. 2190 (Atlante geochimico).

Perry J. & Stanley J.T. Lory S., 2004. *Microbiologia*. Zanichelli Editore (libro).

Pieri, 2005. Petrolio. Ed. Zanichelli (libro).

Rossini P., Guerzoni S., Molinaroli E., Rampazzo G., De Lazzari A., Zancanaro A., 2005. Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice Part I. Fluxes of metals, nutrients and organic contamination. Environmental International 31 (2005) 959 – 974 (articolo).

Strayer L., 1975. Biochimica. Zanichelli Editore (libro).

Streit & Stumm, 1993. Plants as biomonitors, indicator of heavy metals in the proces of bioaccumulation. Chemosphere 40 (articolo).

White, 2003. Geochemistry. Published by Jhon Hopkins University Press (Libro).

Siti internet.

APAT, carta geologica d'Italia:

http://www.apat.gov.it/carta_geologica/tavoletta.asp?foglio=272

APAT, dati sulle emissioni del polo petrolchimico:

http://www.sinanet.apat.it/it/sinanet/bdemi/index_html

Assessorato Agricoltura e Foreste Regione Sicilia :

<http://www.regione.sicilia.it/agricolturaeforeste/Assessorato/>

Bernard & Lawwerys, 1987- Labbeet, 1987 – Tsukamoto, 1979:

<http://www.smfn.unisi.it/corsolauree/scambientali/matdit/47.pdf>

Birdlife International:

<http://www.birdlife.org/index.html>

Commissione Europea, Agricoltura:

http://www.europa.eu.int/comm/agriculture/index_it.html

De Matteise & Lim, 1994:

<http://www.bbk.ac.uk/bcs/lim/publication>

Di Mauro, 2005:

http://www.agr.unipi.it/dbpa/idp/15_dimauro.pdf

Farina, 1993:

<http://www.uniurb.it/glet/docs/farina/farina Pubbl.full.pdf>

Geologia della Piana di Gela:

<http://www.regione.sicilia.it/presidenza/...E/E1/Piana%20di%20Gela.pdf>

INES, dati sulle emissioni del polo petrolchimico:

http://www.eper.sinanet.apat.it/site/it-IT/Registro_INES/

Lipu:

<http://www.lipu.it/iba/>

Il portale dei parchi italiani:

<http://www.parks.it/>

Siti Natura 2000:

<http://www.natura2000benefits.org/>

Settore Conservazione della natura del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio:

http://www.minambiente.it/Sito/settori_azione/scn/rete_natura2000/rete_natura2000.asp

Servizio Agrometeorologico Siciliano:

<http://www.sias.regione.sicilia.it/>

Ringraziamenti.

Un “grazie” speciale va a Sergio e a Walter, senza i quali il lavoro svolto non avrebbe la stessa qualità. Grazie anche a Franco perché ha creduto in questo progetto e lo ha sostenuto in tutti i modi.

Ringrazio sentitamente il Sig. Domante, per la sua disponibilità e generosità e per avermi permesso di installare il pluviometro nel suo giardino. Ringrazio anche il dott. Mascara per avermi permesso di installare il pluviometro nel suo giardino. Ringrazio il direttore della RNO Biviere di Gela, Ing. Emilio Lo Giudice, per la disponibilità e collaborazione offerta durante questo periodo di campionamento. Grazie anche al Direttore del Museo Archeologico di Gela, l'Architetto Gueli per la gentilezza e disponibilità offerta.

Per ultimo, ma non ultimo! il grazie più speciale, che va a Luigi, a volte compagno di “disavventura” durante i campionamenti....grazie per esserci sempre!