

PASQUA PAPARELLA¹, GIUSEPPE MARTINO²,
SEBASTIANO LO CAPUTO²

¹ Acquario e Museo Oceanografico.

Amministrazione Provinciale di Bari. Molo Pizzoli (Porto) – 70123 Bari.

² Laboratorio di Biologia Marina

Amministrazione Provinciale di Bari. Molo Pizzoli (Porto) – 70123 Bari

**IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI NEI SEDIMENTI
MARINI SUPERFICIALI ANTISTANTI LA CENTRALE
TERMOELETTRICA DI CERANO-BR (ADRIATICO MERIDIONALE)**

RIASSUNTO

È stata effettuata un'indagine per valutare la presenza e la quantità degli IPA nei sedimenti prospicienti la Centrale ENEL di Cerano. Gli IPA derivano soprattutto da processi di combustione, tendono a legarsi al particolato e ad accumularsi nei sedimenti. Gli IPA riscontrati in quest'indagine presentano concentrazioni comprese fra 7,2 e 797,0 µg/Kg. Nel complesso i valori di IPA sono paragonabili a quelli di aree marine in cui c'è presenza di insediamenti industriali. Le stazioni più contaminate sono quelle a maggiore distanza dalla Centrale, a circa mezzo miglio, probabilmente perché i sedimenti sono sospinti dalla corrente marina in direzione S-E.

SUMMARY

The survey was carried out in the 1999 and the PAH contamination of Adriatic Sea sediments was evaluated. Twenty-three samples were collected, opposite to power station of Cerano, in the same stations of previous investigation in 1992.

The power station of Cerano had begun the activity in 1991.

From 1996 the power station had used "Orimulsion" fuel, that is emulsified bitumen in water. To cool the capacitors of the power station, the sea water was used. After washing of the capacitors and after saturation of the smokes, the sea water was treated before discharged in the marine environment.

The samples were collected using the sediment corer, frozen at 4 °C and the PAH were determined by gas chromatography in the fine sediment fraction (i.e. the one with particulate diameter < 0,63 µm).

Twelve PAH compounds were identified. The concentrations of the most part of identified compounds were moderately low and similar to natural values.

The concentration of chrysene, naphthalene and fluorene were higher than natural values in three stations. Benzo(a)anthracene and dibenzo(a,h)anthracene, compounds reported to be carcinogenic, were moderately higher in two stations.

The PAH concentration varied from 7,2 µg/Kg to 797,0 µg/Kg of dry sediment. The higher concentrations of PAH were found in ten stations.

Four stations showed higher values of total PAH than previous survey, that had considered the Adriatic sea sediment moderately contaminated by PAH, in comparison with other marine sediments.

The stations less contaminated by PAH were found near power station, whereas those more contaminated were found further power station, about 0,5 miles.

It occurred because the fine fraction of sediments was shifted offshore by marine currents.

INTRODUZIONE

Gli IPA, Idrocarburi Policiclici Aromatici, si sviluppano durante i processi di combustione incompleta di combustibili fossili quali il carbone ed i petroli, durante la combustione di biomasse e possono inoltre provenire dalle emissioni del traffico veicolare (GALASSI *et al.*, 2000). In generale, i maggiori apporti degli IPA nell'ambiente sono ascrivibili per circa l'80% a sversamenti petroliferi e per circa il 19% a processi di combustione (NEFF, 1979); il rimanente è rappresentato da idrocarburi naturali, che derivano soprattutto da piante terrestri ed alghe marine (SALIOT, 1981). Gli IPA sono inquinanti ubiquitari in quanto possono trovarsi in tracce anche in ambienti remoti, lontano da insediamenti industriali, perché la loro presenza è dovuta al trasporto ed alle precipitazioni atmosferiche (GALASSI *et al.*, 2000).

Questi idrocarburi sono composti dotati di elevate proprietà tossiche (ROSSI e NEFF, 1978) ed inoltre sono sostanze bioaccumulabili (BJORSETH, 1979).

Sono sostanze altamente lipofile, poco solubili (<1 mg/l); la loro solubilità diminuisce con l'aumento del peso molecolare. Per questo tendono a lasciare la fase acquosa e a depositarsi nei sedimenti. Per via dell'elevata lipofilia, gli IPA presentano un notevole potenziale di bioaccumulo, soprattutto a carico di quegli organismi che hanno bassa capacità di detossificazione, come ad esempio molti molluschi acquatici (GALASSI *et al.*, 2000).

A causa della notevole tendenza ad accumularsi nei sedimenti, dell'elevata persistenza nell'ambiente e della tossicità (alcuni composti IPA sono classificati come cancerogeni; Istituto Superiore Sanità, 1990), gli IPA rappresentano un pericolo ambientale (GALASSI *et al.*, 2000).

Lo scopo della presente indagine è quello di valutare la presenza e la quantità degli IPA nei sedimenti marini dell'area antistante la Centrale termoelettrica di Cerano, al fine di contribuire alla valutazione del grado di inquinamento ascrivibile alla stessa.

MATERIALI E METODI

Descrizione della centrale

L'attività della centrale, iniziata nel 1991, fu interrotta nel 1994 in seguito ad un'ordinanza del Comune di Brindisi; dal 1991 al 1994, tra i vari combustibili della centrale, è stato utilizzato anche il carbone. Nel 1996 l'attività è ripresa a funzionamento ridotto. Nel 1998 ha funzionato in modo discontinuo e parziale, con una potenzialità pari a circa il 50%. In seguito alla Convenzione del 12/11/1996 fra ENEL, Comune di Brindisi e Provincia di Brindisi, attualmente è utilizzato un combustibile venezuelano (Orimulsion), costituito dall'emulsione in acqua (30%) di bitume (AA.VV., 1998).

La centrale di Cerano si compone di quattro sezioni termoelettriche ciascuna, raffreddate con acqua di mare, prelevata a circa 300 m dalla costa, ad una profondità di 10 m. Il prelievo complessivo è di circa 100 m³/sec, di cui 90 m³/sec sono utilizzati per il raffreddamento dei condensatori e i restanti 10 m³/sec per il raffreddamento dei macchinari, nonché per l'impianto di acqua demineralizzata e per l'impianto antincendio. L'acqua di mare utilizzata nei condensatori per il lavaggio e la saturazione dei fumi è inviata in un impianto di trattamento prima di essere scaricata a mare. Il profilo batimetrico dell'area esaminata risulta irregolare e lievemente digradante; si osserva una pendenza di 1/15 fino a 1 m di profondità, di 1/50 fino a 2,5 m e di 1/30 fino a 6 m. L'area marina, in cui è ubicata la centrale, è soggetta a correnti superficiali di modeste intensità provenienti prevalentemente da NW; la velocità media delle acque oscilla da un minimo di 0,02 ad un massimo di 0,28 m/sec, alla profondità di 1 m, e da un minimo di 0,02 ad un massimo di 0,17 m/sec, alla profondità di 5 m (AA.VV., 1992).

Prelievo ed analisi

L'indagine è stata condotta nel mese di settembre 1999. In totale sono stati prelevati 23 campioni di sedimento (Fig.1), nell'area antistante alla centrale, negli stessi punti di campionamento di una precedente indagine svolta nel 1992 (AA.VV., 1992). I campioni sono stati prelevati mediante un carotatore in alluminio, avente diametro di 10 mm, lungo 20 cm, munito di 2 tappi ermetici sempre in alluminio. Successivamente, i campioni sono stati trasportati in laboratorio in contenitori in PVC, alla temperatura di 4°C; da questi sedimenti è stata prelevata la frazione pelitica ($\varnothing < 63 \mu\text{m}$), su cui è stata effettuata l'analisi chimica.

Per la valutazione quali-quantitativa degli IPA, ad eccezione dello standard interno prescelto e delle condizioni operative cromatografiche, ci si è basati sul metodo IRSA (1990). In pratica, il metodo si basa sull'analisi gascromatografica (colonna capillare rivelatore FID) dell'estratto con toluene, opportunamente purificato e concentrato, di 5 grammi di frazione pelitica di sedimento.

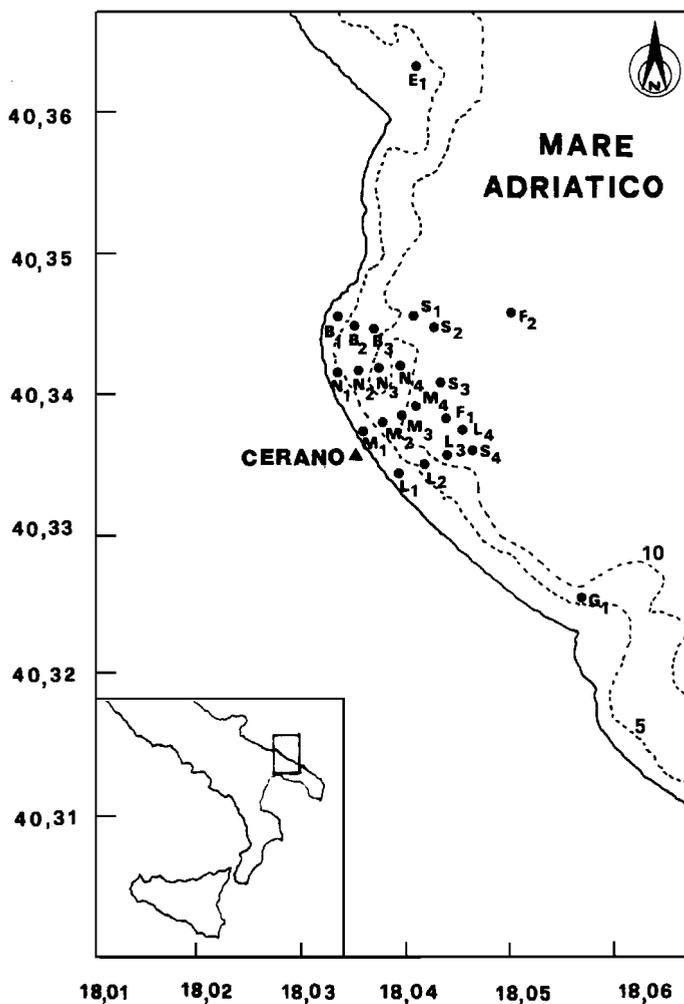


Fig. 1 - Stazioni di prelievo del sedimento

Per purificare l'estratto, si è proceduto nel seguente modo: dopo aver preparato una colonna in vetro con 10 cm di gel di silice e 2 cm di solfato di sodio anidro, sono stati fatti percolare 10 ml di campione in isottano, attraverso la colonna. Successivamente si è proceduto al lavaggio con 50 ml di isottano, che sono stati scartati; quindi si è eluito con 80 ml di cloroformio, controllando la scomparsa della fascia fluorescente degli IPA mediante lampada UV. A questo punto, l'eluato è stato fatto seccare in evaporatore rotante sotto flusso di azoto, a temperatura massima di 45°C. È stato poi ripreso con 0,5 ml di toluene, iniettando un'aliquota di 0,5-1 µl nel gascromatografo. L'identificazione di ciascun idrocarburo è avvenuta per confronto del suo tempo di ritenzione con quello del prodotto puro, secondo la programmata termica: tempera-

tura iniziale 120 °C; gradiente: 5 °C/min fino alla temperatura finale di 270 °C; gas di trasporto: elio (0,5 ml/min); volume di soluzione iniettato: 2 µl; temperatura rivelatore: 200 °C; temperatura iniettore: 250 °C; rivelatore: FID; iniettore: PTV/SPL (1:100).

Il metodo consente di determinare quantità non inferiori a 0,1 µg di ogni singolo idrocarburo per grammo di fase solida (pelitica) sottoposta ad estrazione. I risultati finali sono stati espressi in µg per Kg di frazione pelitica. Gli idrocarburi esaminati sono stati: fenantrene, fluorene, antracene, crisene, naftalene, benzo(a)antracene, dibenzo(a,h)antracene, fluorantene, benzo(b)fluorantene, benzo(k)fluorantene, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyrene.

RISULTATI

Nella tab. 1 sono riportate le concentrazioni dei 12 principali idrocarburi determinati. La somma delle concentrazioni dei 12 idrocarburi corrisponde alla concentrazione degli IPA totali, calcolata in ciascuna delle 23 stazioni campionate.

La concentrazione degli IPA totali oscilla fra un minimo di 7,2 µg/Kg ed un massimo di 797,0 µg/Kg. Le quantità di IPA più elevate sono state riscontrate nelle stazioni B3, E1, F2, L3, L4, M2, M3, M4, S3, S4.

I composti antracene, benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(g,h,i)perylene, benzo(k)fluorantene, fenantrene (di origine pirolitica), fluorantene, indeno(1,2,3-cd)perylene si presentano in concentrazioni modeste, riconducibili ai valori naturali, che secondo BJORSETH (1979) sono di alcune decine di ppb. I composti crisene e naftalene, non classificabili rispetto alla cancerogenicità per l'uomo, secondo l'ISTITUTO SUPERIORE DELLA SANITÀ (1990), superano il valore naturale, rispettivamente nelle stazioni L3, M2, S3 ed S4 il crisene e nelle stazioni G1, L2, L4, M3 il naftalene; il composto fluorene, di origine petrogenica, non classificabile rispetto alla cancerogenicità per l'uomo (ISS, 1990), supera il valore naturale nelle stazioni L3, L4 e S4.

Il benzo(a)antracene e il dibenzo(a,h)antracene sono classificabili come composti a probabile cancerogenicità per l'uomo; per il primo sono stati rilevati valori molto bassi in tutte le stazioni, mentre sono stati riscontrati valori discretamente alti per il secondo, nelle stazioni L3 ed S4.

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

I valori degli IPA riscontrati nella presente indagine sono confrontabili con quelli ottenuti in precedenti indagini eseguite in aree marine interessate da scarichi industriali, provenienti da processi di combustione (tab. 2); si vedano infatti le indagini

Bibliografia	Valore minimo (ng/g)	Valore massimo (ng/g)	Località
De Simone e Massimino, 1986	423 302	1259 650	Mar Ionio Mar Adriatico Meridionale
Marcomini <i>et al.</i> , 1986	12	174	Mar Adriatico Settentrionale
Lipiatou e Saliot, 1991	180	760	Golfodel Leone
Guzzella e De Paolis, 1994	97 116 41	97 346 527	Bari Delta del Po Golfo di Trieste
Hatzionnestis <i>et al.</i> , 1998	31	176	Mar Egeo
Questa indagine	7,2	797	Cerano (Brindisi)

Tab. 2 - Concentrazione IPA in sedimenti superficiali in diverse indagini

svolte da DE SIMONE e MASSIMINO (1986) nel Mar Ionio e nel Mar Adriatico Meridionale, da LIPIATOU e SALIOT (1991) nel Golfo del Leone e da GUZZELLA e DE PAOLIS (1994) nel Delta del Po e nel Golfo di Trieste. I nostri risultati si discostano invece dai valori di IPA riscontrati da HATZIANESTIS *et al.*, (1998) nel Mar Egeo settentrionale, da GUZZELLA e DE PAOLIS (1994) a Bari, e da quelli di MARCOMINI *et al.*, (1986) nel Mar Adriatico settentrionale; in quest'ultimo caso, bisogna però tenere conto di ulteriori depositi che sono avvenuti nella stessa zona dopo il 1986 (GUZZELLA e DE PAOLIS, 1994).

Secondo MEADOR *et al.* (1995), sono considerate basse quelle concentrazioni di IPA inferiori o pari a $12 \times 10^1 \mu\text{g/Kg}$, mentre al di sopra di $17 \times 10^3 \mu\text{g/Kg}$ sono considerate alte.

Nella nostra indagine sono state rilevate quattro stazioni (L3, L4, S3, S4) con concentrazioni di IPA totali lievemente superiori a quelli ottenuti da GUZZELLA e DE PAOLIS (1994), che hanno messo in evidenza due aree a maggiore contaminazione nel mar Adriatico e cioè il Delta del Po ed il Golfo di Trieste, con concentrazioni massime di IPA rispettivamente di $346 \mu\text{g/Kg}$ e di $527 \mu\text{g/Kg}$; GUZZELLA e DE PAOLIS (1994) hanno concluso, con i risultati ottenuti dalla loro indagine, che il Mar Adriatico risulta moderatamente contaminato dagli IPA.

Nel complesso, si è potuto constatare che, nell'area da noi presa in esame, le stazioni meno inquinate sono quelle ubicate sottocosta, cioè più vicino alla centrale, mentre le stazioni con maggior grado di contaminazione da IPA totali, sono quelle ubicate più lontano, a circa 0,5 miglia dalla costa. Tale fenomeno può spiegarsi col fatto che gli IPA si fissano preferenzialmente nella frazione pelitica dei sedimenti, che con tutta probabilità, è sospinta più al largo dalle correnti marine dirette verso S-E, rispetto alle frazioni meno fini. Va riferito, infine, che alcuni organismi bentonici, quali echinoidi, bivalvi e gasteropodi, viventi sui fondi esaminati, sono oggetto di pesca per scopo alimentare. Quali conseguenze possa avere il consumo di questi organismi da parte dell'uomo è ancora da appurare, giacché non è stato effettua-

to alcuno studio sull'accumulo degli IPA negli organismi bentonici eduli, viventi nella zona della centrale di Cerano.

Di certo sappiamo che sono state individuate alcune specie nectoniche, quali *Merluccius merluccius* e *Sardina pilchardus*, suscettibili di contaminazione da parte di idrocarburi policiclici aromatici, tanto da essere definite specie adatte ad essere utilizzate come bioindicatori di contaminazione da parte di idrocarburi policiclici aromatici (FOCARDI *et al.*, 1998 a; FOCARDI *et al.*, 1998 b).

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il Dott. Giambattista Bello per la lettura critica del manoscritto e per i suoi preziosi suggerimenti.

BIBLIOGRAFIA

- AA.VV., 1992 – *Indagini fisico-chimiche e biologiche sulle acque del mare prospiciente la Centrale Termoelettrica di Brindisi sud (Cerano)*: 150 pp.
- AA.VV., 1998 – *Monitoraggio dell'area costiera prospiciente la Centrale Enel Brindisi Sud*. Relazione finale: 120 pp.
- BJORSETH A., 1979 – *Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments and mussels from Saudafjord, W. Norway, by glass capillary gas chromatography*. The Science of Envirom., 13 (1): 71-86.
- DE SIMONE R., MASSIMINO U., 1986 - *Idrocarburi policiclici aromatici ed organoclorurati nei sedimenti superficiali della piattaforma pugliese*. In: Viel M., Zurlini G. (eds.) *Indagine ambientale del sistema marino costiero della Regione Puglia. Elementi per la definizione del piano coste*. Enea: 185-196.
- FOCARDI S., FOSSI M.C., LEONZIO C., AURIGI S., CASINI S., CORSI I., CORSOLINI S., MONACI F., SANCHEZ-HERNANDEZ J.C., 1998 (a) – *Bioaccumulation and biomarker responses to organochlorines, polycyclic aromatic hydrocarbons and trace metals in Adriatic sea fish fauna*. Rapp. Comm. Int. Mer Médit., 35: 256-257.
- FOCARDI S., FOSSI M.C., LEONZIO C., AURIGI S., CASINI S., CORSI I., CORSOLINI S., MONACI F., SANCHEZ-HERNANDEZ J.C., 1998 (b) – *Livelli di idrocarburi clorurati, idrocarburi policiclici aromatici, metalli pesanti e biomarkers biochimici nell'ittiofauna del mare Adriatico*. Biol. Mar. Medit., 5(1): 800-806.
- GALASSI S., GUZZELLA L., LOPEZ A., 2000 – *Microinquinanti organici nei sedimenti*. In: *Caratterizzazione dei Sedimenti e Qualità Ecologica nel Fiume Po*. Istituto di Ricerca sulle Acque. CNR Quaderni, 113: 293 pp.

- GUZZELLA L., DE PAOLIS A., 1994 – *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments of the Adriatic sea*. Mar. Pollut. Bull. 28(3): 159-165.
- HATZIANESTIS J., SKLIVAGOU E., FRILIGOS N., 1998 - *Hydrocarbons in surface sediments from the northern Aegean sea*. Rapp. Comm. int. Mer Médit., 35: 264-265.
- ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ, 1990 – *Emissioni atmosferiche da impianti di incenerimento. Determinazione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA). Metodo gascromatografico*. Ed. G. Viviano, S. Fuselli. Rapporti ISTISAN 90/33: 14pp.
- LIPIATOU E., SALIOT A., 1991 – *Hydrocarbon Contamination of the Rhone delta and western Mediterranean*. Mar. Pollut. Bull., 22: 297-304.
- MARCOMINI A., PAVONI B., DONAZZOLO R., ORIO A.A., 1986 – *Combined preparative and analytical use of normal phase and reversed-phase high-performance liquid chromatography for the determination of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Adriatic sea*. Mar. Chem. 18: 71-84.
- MEADOR J.P., STAIN J.E., REICHERT W.L., VANASI U., 1995 – *Bioaccumulation of PAHs in marine organisms*. Residue Review, 143: 79-164.
- NEFF J.M., 1979 – *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment*. Applied Science Publishers Ltd, London: 262 pp.
- ROSSI S.S., NEFF J.M., 1978 – *Toxicity of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons to the polychaete Nereis arenaceodentata*. Marine Poll. Bull., 9: 220-223.
- SALIOT A., 1981 - *Natural hydrocarbons in sea water*. In: E. Duursma, R. Dawson (eds.) *Marine Organic Chemistry*. Elsevier, Amsterdam: 327-374.