

TABELLA N° 3

CONTENUTO DI MERCURIO NEL MUSCOLO ASSIALE DEI PESCI ED ALTRI ANIMALI  
MARINI CHE SI NUTRONO PREVALENTEMENTE CON MICROFLORA E MICROFAUNA.

| Nome                       | Peso<br>g. | Lunghezza<br>cm. | Periodo<br>cattura | Luogo<br>cattura | Hg totale<br>p.p.m. |
|----------------------------|------------|------------------|--------------------|------------------|---------------------|
| Mugil cephalus             | 11,0       | 10,5             | 9-71               | Scoglietto       | 0,60                |
| "                          | 51,0       | 16,5             | 9-71               | "                | 0,15                |
| "                          | 17,0       | 31,0             | 9-71               | Catino           | 1,37                |
| "                          | 112,0      | 19,5             | 10-70              | Fosso bianco     | 0,34                |
| "                          | 242,0      | 22,5             | 10-70              | Castiglioncello  | 0,09                |
| "                          | 560,0      | 34,0             | 10-70              | "                | 0,04                |
| Mullus barbatus            | 2,2        | 6,0              | 7/9/71             | Scoglietto       | 0,05                |
| "                          | 32,0       | 13,5             | 9-71               | "                | 0,34                |
| "                          | 2,5        | 6,0              | 7/9/71             | Capocavallo      | 0,05                |
| Atherina hepsetus          | 2,0        | 6,0              | 7/9/71             | "                | 0,17                |
| "                          | 2,0        | 6,0              | 7/9/71             | Scoglietto       | 0,71                |
| "                          | 2,2        | 7,0              | 10-70              | "                | 3,38                |
| "                          | 6,5        | 9,0              | 9-71               | "                | 0,70                |
| "                          | 8,0        | 3,4              | 7/9/71             | "                | 3,30                |
| "                          | 2,0        | 7,0              | 10-70              | Bagni Trieste    | 3,15                |
| "                          | 7,0        | 10,0             | 13/9/71            | Canottieri       | 2,27                |
| Leander serratus (Muscolo) | 2,0        | 5,5              | 7/9/71             | Scoglietto       | 1,30                |
| " " (Intero)               | 2,5        | -                | 9-71               | "                | 1,54                |
| " " (Muscolo)              | 3,5        | -                | 9-71               | "                | 4,21                |
| Oblada melanura            | 32,0       | 13,5             | 9-71               | Catino           | 1,42                |
| "                          | 41,0       | 15,0             | 9-71               | "                | 1,88                |
| Pagellus auratus           | 35,0       | 14,0             | 9-71               | "                | 4,15                |
| Sepia officinalis          | 135,0      | -                | -                  | Scoglietto       | 1,41                |
| Engraulis encrasicolus     | 3,5        | 7,5              | -                  | Capo cavallo     | 0,12                |
| Sardina pilchardus sardina | 6,7        | 8,5              | 10-70              | Fossobianco      | 0,51                |
| Mullus barbatus            | 80,0       | 12,7             | 10-71              | "                | 2,41                |
| "                          | 55,0       | 13,0             | 10-71              | "                | 1,31                |

TABELLA N° 4

CONTENUTO DI MERCURIO NEL MUSCOLO ASSIALE E IN VARI ORGANI DI  
ATHERINA HEPSETUS.

| Peso<br>g. | Lunghezza<br>cm. | Luogo di<br>cattura | Muscolo assiale<br>p. p. m. | Branchie<br>p. p. m. | Fegato<br>p. p. m. | Stomaco<br>p. p. m. | Intestini<br>p. p. m. | Rene<br>p. p. m. |
|------------|------------------|---------------------|-----------------------------|----------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|------------------|
| 3,6        | 8,5              | Scoglietto          | 2,80                        | 1,68                 | 6,79               | 4,91                | 3,41                  | 17,41            |
| 3,5        | 8,0              | "                   | 2,64                        | 1,81                 | 8,17               | 7,21                | 5,89                  | 15,41            |
| 3,0        | 7,5              | "                   | 2,24                        | 1,71                 | 5,13               | 7,60                | 6,89                  | 44,60            |
| 4,5        | 8,5              | "                   | 2,15                        | 2,04                 | 5,38               | 6,41                | 4,61                  | 8,17             |
| 3,5        | 8,0              | "                   | 1,79                        | 1,02                 | 3,21               | 5,11                | 4,20                  | 9,15             |
| 4,6        | 8,5              | B. Trieste          | 2,41                        | 2,10                 | 5,81               | 9,60                | 3,24                  | 18,74            |
| 5,0        | 9,5              | "                   | 2,30                        | 1,18                 | 6,13               | 11,24               | 6,48                  | -                |
| 3,2        | 8,0              | "                   | 2,17                        | 1,29                 | 4,15               | 7,94                | 7,25                  | 11,40            |
| 3,5        | 8,0              | "                   | 2,15                        | 2,01                 | 9,15               | 9,35                | 7,13                  | 9,41             |
| 4,5        | 8,5              | "                   | 1,62                        | 1,09                 | 4,88               | 6,50                | 4,01                  | 21,70            |

"Atherina hepsetus" è un piccolo pesce conosciuto come latterino sardaro (NdR)

TABELLA N° 5

CONTENUTO DI MERCURIO IN ALCUNE ALGHE MARINE

| N o m e     | Punto di prelievo | Contenuto di Hg in p. p. m. |
|-------------|-------------------|-----------------------------|
| Filamentosa | Catino            | 15,40                       |
| Filamentosa | Cecina            | 2,15                        |
| Fuco        | Catino            | 9,15                        |
| Fuco        | Fine              | 8,97                        |
| Fuco        | Caletta           | 5,06                        |
| Fuco        | Cecina            | 1,03                        |

TABELLA N° 6

CONTENUTO DI MERCURIO NEI CAPELLI - ESPRESSO IN P.P.M.;

| Soggetto                 |                      | Mercurio Totale |
|--------------------------|----------------------|-----------------|
| Pescatore                | 1                    | 8,48            |
| "                        | 2                    | 10,80           |
| "                        | 3                    | 11,64           |
| "                        | 4                    | 11,64           |
| "                        | 5                    | 18,60           |
| "                        | 6                    | 56,00           |
| Operaio <sup>0</sup>     | P L T                | 2,14            |
| "                        | mantenimento volante | 11,38           |
| "                        | Lab. U.E Aniene      | 12,00           |
| "                        | Cl liquido Aniene    | 5,90            |
| "                        | Rep. Multifili       | 2,90            |
| Tecnico Laboratorio Pisa | +                    | 1,70            |
| "                        | " "                  | 2,05            |

‡ Dieta : Consumo settimanale di pesce 2,0 Kg.

0 Dieta : " " " " nullo

+ Dieta : " " " " normale

TABELLA N° 7

CONTENUTO DI MERCURIO ESPRESSO IN P. P. M. NELLE PENNE DI TRE  
LARUS RIDIBUNDUS CATTURATI PRESSO L'EFFLUENTE INDUSTRIALE

| Penne     | Esemplare 1 | Esemplare 2 | Esemplare 3 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|
| Pettorali | 23,16       | 21,97       | 10,96       |
| Timoniere | 19,27       | 18,74       | 12,16       |
| Remiganti | 21,30       | 25,19       | 16,19       |

“Larus ridibundus “ è il gabbiano comune (Ndr)

**DETERMINAZIONE DEL METIL MERCURIO  
NEL MUSCOLO ASSIALE DEI PESCI**

**Apparecchi e vetreria**

- a) Vetreria varia.
- b) Gascromatografo con rilevatore a cattura di elettroni Carlo Erba Model GT).
- c) Colonna in vetro m 1.20, diametro interno 4 mm., riempimento D.E.G.S. al 25% su chromosorb W. AW. sil., 60 - 80 mesh.
- d) Registratore Speedomax W.
- e) Microsiringa Hamilton 10  $\mu$ l.

**Condizioni operative**

|                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| Temperatura della colonna           | 150° C                                       |
| Temperatura del blocco di iniezione | 230° C                                       |
| Temperatura del rilevatore          | 250° C sorgente radioattiva Ni <sub>63</sub> |
| Gas di trasporto:                   | azoto 40 ml/min                              |
| Gas ausiliario:                     | argon all'8% di metano 60 ml/min             |
| Velocità della carta:               | 6 pollici / ora                              |
| Tensione di ingresso                | 1 mv.  |

**Reagenti**

- a) acido cloridrico 1 N e 6 N.

- b) Soluzione acquosa all'1% di cloridrato di cisteina saturata con solfato di Sodio.
- c) Benzene distillato.
- d) Soluzione standard di cloruro di metil mercurio: si prepara una soluzione stock sciogliendo 20 mg di cloruro di metil mercurio in 100 ml. di benzolo distillato e successivamente se ne controlla il titolo con il metodo precedentemente descritto (pag. 27) previa mineralizzazione di un volume di soluzione contenente circa 40 ng di Hg/ml. Le soluzioni contenenti 2, 4, 6, 8, 10 µg/ml di cloruro di metil mercurio vengono preparate estemporaneamente per diluizione della soluzione stock con benzolo distillato.

Durante tutte queste operazioni é opportuno prendere le dovute precauzioni data l'alta tossicit  del composto da manipolare.

#### **Preparazione della vetreria**

Tutta la vetreria   prima lavata con gli ordinari procedimenti di laboratorio, quindi sbattuta con soluzioni di idrossido di ammonio, con soluzione di ditizone e successivamente con etanolo.

#### **Preparazione dei campioni**

10 g di campione omogeneizzati con 20 ml di acido cloridrico N vengono trasferiti quantitativamente, con l'ausilio di piccole porzioni di acqua (40 ml) in un imbuto separatore da 500 ml.

Si aggiungono successivamente 14 ml di acido cloridrico concentrato,

10 g di sodio cloruro e 50 ml di benzolo, si agita la miscela vigorosamente per 5 minuti e quindi si trasferisce la fase benzenica, previa centrifugazione, in un nuovo imbuto separatore.

Si aggiungono all'estratto benzenico 6 ml di soluzione all'1% di acetato di cisteina satura di solfato di sodio e si agita vigorosamente per 2 minuti.

2 ml della fase acquosa chiarificata per centrifugazione vengono trasferiti in un imbuto separatore da 25 ml acidificati con 1,2 ml di acido cloridrico 6 N e quindi estratti con 4 ml di benzene.

Gli estratti benzenici seccati su solfato di sodio, conservati in piccole provette a tappo smerigliato, sono pronti per essere sottoposti ad analisi gascromatografica.

#### **Analisi gascromatografica**

Dopo aver predisposto lo strumento e lasciato stabilizzare per tutta una notte, si iniettano generalmente 5  $\mu$ l di estratto benzenico mantenendo l'ago della siringa con il pistone compresso nel blocco di iniezione per 3 secondi esatti.

Per ogni campione si eseguono almeno due iniezioni per avere una altezza media del picco.

Per ogni gruppo di determinazioni, volta per volta, si iniettano 3, 4, 5  $\mu$ l delle varie soluzioni standard cos $\grave{a}$  da avere picchi a contenuto noto di cloruro di metil mercurio, il pi $\grave{u}$  possibile uguali a quelli dei campioni in esame.

Dal confronto tra le altezze dei picchi dovuti agli standard e quelli dovuti ai campioni si risale al contenuto di metil mercurio tramite la formula sotto riportata.

### Calcolo

Per chiarezza riportiamo un esempio che é riferito alla figura V:

P = peso del campione sottoposto ad estrazione in g. (5,121)

V = volume degli estratti benzenici purificati (4 ml)

A = volume dello standard iniettato (3  $\mu$ l)

C = concentrazione dello standard iniettato (2  $\mu$ g/ml)

B = altezza del picco dello standard iniettato (4,7 cm)

A' = volume del campione iniettato (5  $\mu$ l)

B' = altezza del picco del campione iniettato (5,1 cm.).

Se l'altezza del picco dello standard (4,7 cm) é dovuta a 6 ng di cloruro di metil mercurio (3  $\mu$ l x 2  $\mu$ g/ $\mu$ l = 6  $\mu$ g) attraverso la proporzione sotto riportata posso calcolare i nanogrammi di cloruro di metil mercurio contenuti in 5  $\mu$ l di estratti benzenici di campione incognito

$$4,7 : 6 = 5,1 : X$$

$$X = \frac{30,6}{4,7} = 6,5 \text{ ng}$$

pertanto in 5,121 g di campione saranno contenuti i seguenti nanogrammi di cloruro di metil mercurio

$$\frac{6,5}{5} \times 3 \times 4000 = 15600 \text{ ng} = 15,6 \mu\text{g}$$

Esprimendo il risultato in p.p.m. si ha

$$\frac{15,6}{5,121} = 3,05 \text{ p.p.m.}$$

in conclusione si può applicare la seguente formula

$$(\text{CH}_3\text{HgCl}) \text{ p.p.m.} = \frac{A \times C \times B' \times V \times 3}{B \times A' \times P} \times 82,99$$

-----

*N.B. Si deve moltiplicare per 3 perché l'estrazione del metil mercurio da portare in gascromatografia è compiuta su due dei sei millimetri di soluzione di acetato di cisteina.*

*82,99 = fattore di conversione del metil mercurio cloruro in mercurio.*

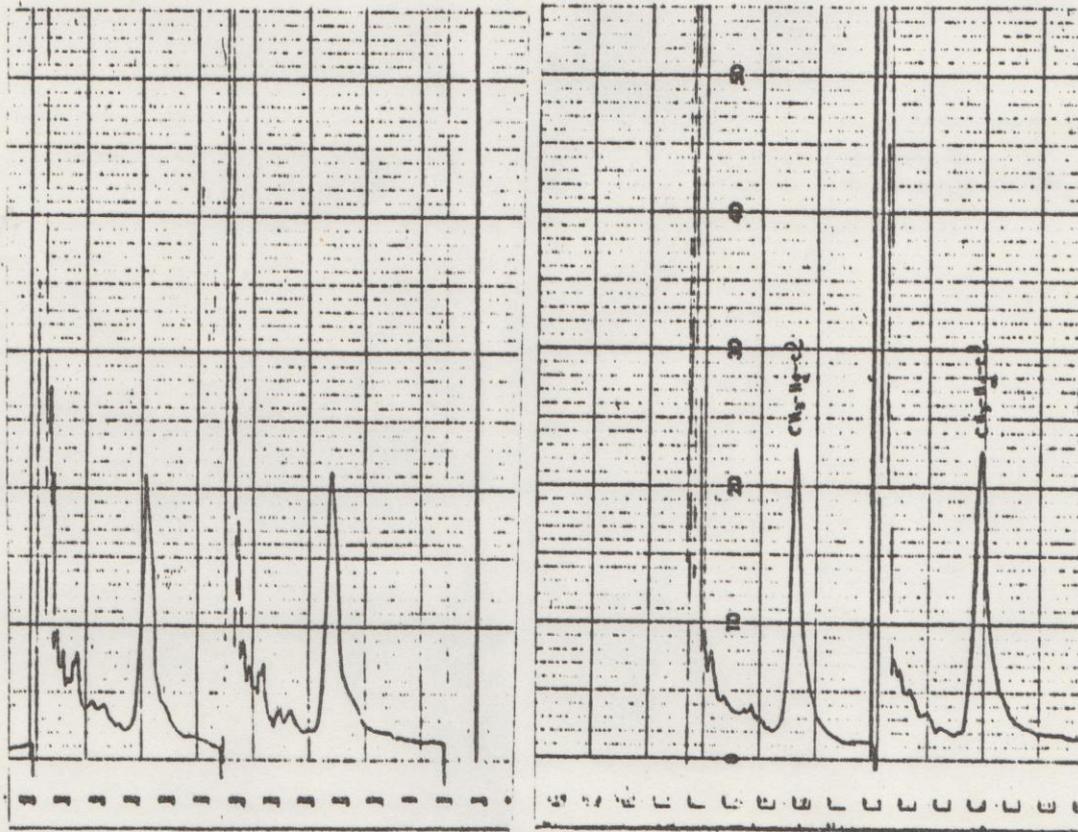
-----

Nella tabella n. 8 sono riportati i risultati ottenuti su campioni di muscolo assiale prelevati ad alcuni pesci catturati nei punti indicati nella tabella stessa.

La prova in bianco condotta parallelamente al campione, non ha dato alcun picco con tempo di ritenzione eguale a quello del metil mercurio cloruro.

La figura VI mostra un cromatogramma della prova in bianco.

Fig. V



Picco caratteristico dello standard

Picco degli estratti benzenici del muscolo  
assiale di *Serranus scriba*

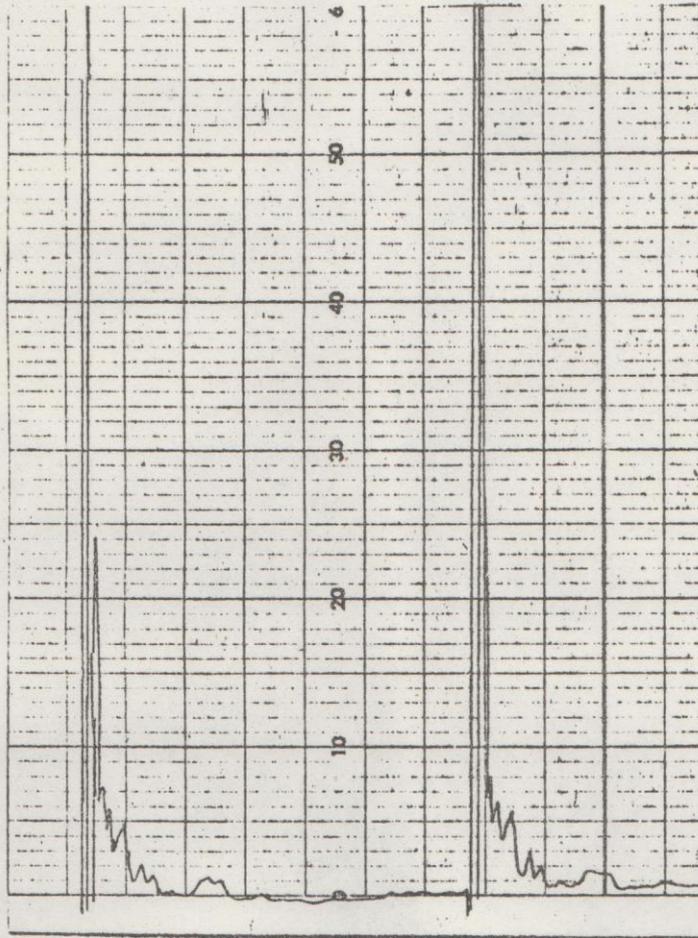
“*Serranus scriba*” è un pesce conosciuto come sciarrano (NdR)

TABELLA N° 8

CONTENUTO DI METIL MERCURIO ESPRESSO COME HG NEL MUSCOLO ASSIALE DEI  
PESCI ED ALTRI ANIMALI MARINI

| Nome                       | Peso<br>gr. | Lunghezza<br>cm. | Periodo<br>cattura | Luogo<br>cattura | CH <sub>3</sub> -Hg-Cl<br>p.p.m.* | Rapporto %<br>Hg totale/Hg-Cl.CH <sub>3</sub> |
|----------------------------|-------------|------------------|--------------------|------------------|-----------------------------------|---|
| Scorpaena scrofa           | 95,0        | 16,0             | 10-71              | Canottieri       | 5,20                              | 69  |
| "                          | 115,0       | 17,0             | 10-71              | "                | 4,39                              | 71  |
| "                          | 132,0       | 17,5             | 10-71              | "                | 4,74                              | 76  |
| "                          | 153,0       | 16,5             | 7-70               | Catino           | 2,95                              | 82  |
| "                          | 170,0       | 19,5             | 9-71               | "                | 3,49                              | 74  |
| "                          | 181,0       | 20,0             | 8-70               | "                | 2,78                              | 69  |
| Serranus scriba            | 33,0        | 13,5             | 9-71               | "                | 1,82                              | 73  |
| "                          | 45,0        | 15,0             | 9-71               | "                | 2,14                              | 83  |
| "                          | 98,0        | 18,0             | 9-71               | "                | 2,53                              | 81  |
| "                          | 150,0       | 17,0             | 9-71               | "                | 3,05                              | 80  |
| Serranus cabrilla          | 52,0        | 12,0             | 9-71               | "                | 1,10                              | 67  |
| "                          | 102,0       | 16,5             | 9-71               | "                | 2,65                              | 68  |
| "                          | 124,0       | 17,0             | 9-71               | "                | 3,55                              | 73  |
| "                          | 105,0       | -                | 8-71               | Canottieri       | 0,89                              | 84  |
| Sardina pilchardus sardina | 6,7         | 8,5              | 10-70              | Fosso bianco     | 0,36                              | 70  |
| Sepia officinalis          | 135,0       | -                | -                  | Scoglietto       | 0,68                              | 48  |

Fig. VI



Cromatogramma relativo alla prova in bianco.

## DETERMINAZIONE DEL MERCURIO TOTALE NELLE ACQUE DI MARE

### Apparecchiatura e vetreria

La vetreria e l'apparecchiatura é quella impiegata per la determinazione del mercurio totale nel muscolo assiale dei pesci con l'aggiunta di alcuni imbuti separatori da 1000 ml.

### Reagenti

Sono stati impiegati gli stessi reagenti usati per la determinazione del mercurio totale nel muscolo assiale dei pesci, cui sono stati aggiunti:

- a) miscela solfonitrica
- b) acido cloridrico 5 M
- c) acido solforico 10%
- d) soluzione di E.D.T.A. 0,1 M
- e) soluzione 50% di cloridrato di idrossilammina
- f) soluzione di ditizione in cloroformio 50 mg/l.

### Condizioni operative

Quelle impiegate per la determinazione del mercurio totale nel muscolo assiale dei pesci.

### Preparazione della vetreria

Come descritto per la determinazione del mercurio totale nel muscolo assiale dei pesci.

#### **Preparazione dei campioni**

Le determinazioni vengono effettuate nello stesso giorno del prelievo, durante il quale, per minimizzare le perdite del mercurio dovute all'assorbimento del metallo sulle pareti del contenitore, le acque vengono portate in loco a pH 1 con acido solforico.

In laboratorio si eseguono immediatamente determinazioni orientative e grossolane del contenuto di mercurio nell'acqua e successivamente, secondo la concentrazione del metallo si procede adottando 2 tecniche diverse:

##### *a) Quando il contenuto di mercurio è superiore a 1 ng/ml*

A 100 ml di acqua non filtrata posti in un palloncino munito di refrigerante di Friedrichs si aggiungono 2ml di miscela solfonitrica lasciando riposare per circa 30 minuti durante i quali si provvede alla agitazione della miscela. Successivamente si porta la miscela su bagno ad acqua termostata a 90° C per circa 90', dopo raffreddamento il campione è pronto per la determinazione che si compie secondo quanto già descritto per la determinazione del mercurio totale nel muscolo assiale dei pesci: in questo caso si apporta una correzione del 2% dovuta alla diluizione della miscela solfonitrica. I risultati sono riportati nella tabella n. 9.

##### *b) Quando il contenuto di mercurio è inferiore a 1 ng/ml*

500 ml di acqua portati a pH 1 con acido solforico, si pongono in un

imbuto separatore e successivamente si aggiungono 2ml di soluzione al 50% di cloridrato di idrossilammina e 1 ml di E.D.T.A. 0,1 M.

Si aggiungono quindi 25 ml di soluzione cloroformica di ditizone, si agita per 10 minuti e quindi dopo aver lasciato separare le due fasi si trasporta la fase organica in un nuovo imbuto separatore da 100 ml da cui si estrae la fase cloroformica con 10 ml di acido cloridrico 5 M.

Gli estratti cloridrici, posti in un pallone munito di refrigerante di Friedrichs, vengono trattati a caldo con 1 ml di acido nitrico in modo da distruggere le eventuali tracce di materiale organico trascinato nella fase acquosa.

Dopo raffreddamento il campione é pronto per la determinazione del mercurio totale.

I risultati sono riportati nella tabella n. 9.

TABELLA N° 9

CONTENUTO DI MERCURIO NELLE ACQUE DI MARE ESPRESSO IN NG/L

| Luogo di prelievo                 | Distanza-10 m. dalla battigia | Distanza-200 m. dalla battigia | Distanza 400 m. dalla battigia | Distanza 10 Km. dalla costa |
|-----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Catino                            | -                             | 130                            | -                              | 42                          |
| Davanti al fiume Fine             | 385                           | 198                            | 630                            | -                           |
| Davanti all'affluente industriale | 18.900                        | 6.420                          | 850                            | -                           |
| Scoglietto                        | -                             | 110                            | -                              | -                           |
| Caletta                           | -                             | 95                             | -                              | -                           |

NG/L = nanogrammi per litro

## DETERMINAZIONE DEL METIL MERCURIO NELLE ACQUE DI MARE E NELL'EFFLUENTE INDUSTRIALE

Apparecchiature, vetreria, condizioni operative e reagenti, sono quelli precedentemente descritti ed elencati nel metodo per la determinazione del metil mercurio nel muscolo assiale dei pesci.

Anche la vetreria viene preparata conformemente a quanto già descritto.

### **Estrazione del metil mercurio contenuto nelle acque**

1000 ml di acqua, posti in un imbuto separatore da 1,5 l ed addizionati di 50 ml di acido cloridrico concentrato e 40 g. di cloruro di sodio vengono estratti successivamente con 3 porzioni ciascuna di 100 ml di benzolo.

Le fasi benzeniche riunite in un imbuto separatore da 500 ml vengono addizionate di 20 ml di acetato di cisteina satura di solfato di sodio e quindi agitate vigorosamente per 2 minuti.

La fase acquosa separata e chiarificata per centrifugazione viene trasferita in un imbuto separatore da 50 ml. acidificata con 12 ml di acido cloridrico 6 M e quindi estratta con 2 porzioni di 4 ml di benzolo.

Gli estratti benzenici riuniti e seccati su solfato di sodio, sono pronti per essere sottoposti ad analisi gascromatografica.

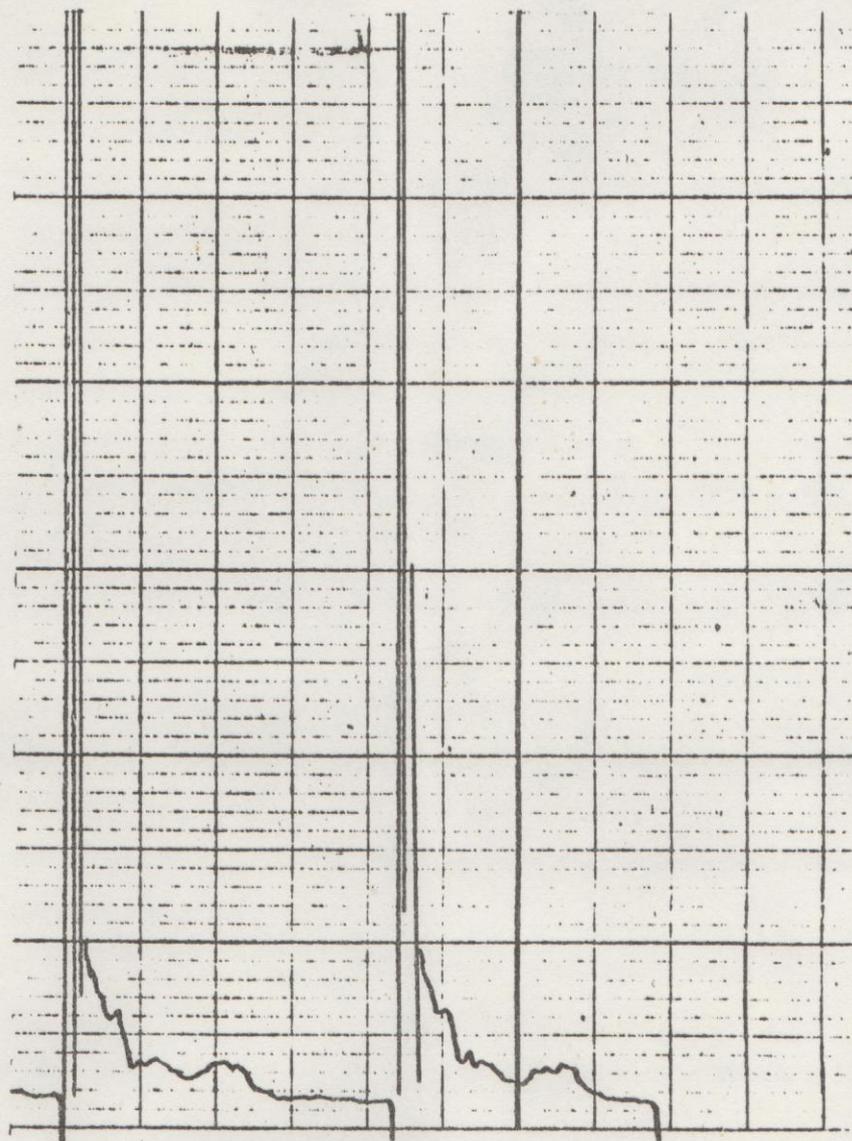
Queste operazioni vengono effettuate il giorno stesso del prelievo.

### **Analisi gascromatografica**

Dopo aver predisposto lo strumento e lasciato stabilizzare per tutta una notte, si iniettano 10  $\mu\text{l}$  di estratti benzenici mantenendo l'ago della siringa con il pistone compresso, nel blocco di iniezione per 3 secondi.

I grafici a e b riportati nella figura VII relativi alla iniezione del bianco contenente tutti i reattivi e ad un campione mostrano che questa ricerca ha avuto sempre esito negativo almeno alla sensibilità del metodo stimata intorno a 10  $\mu\text{g/l}$  di  $\text{CH}_3 - \text{Hg} - \text{Cl}$ .

Fig. VII



Gaschromatogramma di estratti benzenici relativi ad un campione di acqua ed alla prova in bianco.

**DETERMINAZIONI CHIMICO-FISICHE ESEGUITE SULLE  
ACQUE CONVOGLIATE DAL COLLETTORE INDUSTRIALE**

1. Portata: é stata valutata misurando la sezione del collettore e la velocità delle acque.
  2. Temperatura dell'acqua: misurata mediante termometro a secchiello con graduazione  $1/5^{\circ}$  C.
  3. pH: misurato con pHmetro portatile sensibilità 0,1 unità pH munito di elettrodo a vetro con incorporato l'elettrodo di riferimento a calomelano.
  4. Sedimento: misurato in cono Imhoff dopo due ore.
  5. Solidi disciolti: determinati per essiccamento in stufa a  $180^{\circ}$  di 100 ml di acqua filtrata.
  6. Durezza, Calcio, Magnesio: determinati per titolazione con E.D.T.A. indicatore nero di eriocromo T e murexide.
  7. NaCl: determinato per titolazione secondo Mohr.
  8. Cloro libero: determinato colorimetricamente in loco con il metodo all'ortotolidina.
  9. Ammoniaca: determinata colorimetricamente con il reattivo di Nessler previa distillazione.
  10. Arsenico: ricercato qualitativamente con il metodo di March.
  11. Hg: determinato secondo quanto descritto a pag. 50.
- I risultati delle determinazioni eseguite sono riportati nella tabella n. 10.

TABELLA N° 10

RISULTATI DELLE DETERMINAZIONI CHIMICO - FISICHE ESEGUITE SULLE  
ACQUE DEL COLLETTORE INDUSTRIALE

| DETERMINAZIONI |                                 | UNITA' DI MISURA | RISULTATI      |
|----------------|---------------------------------|------------------|----------------|
| 1              | Portata                         | mc/h             | 9.000 - 10.000 |
| 2              | Temperatura                     | °c               | 32 - 40        |
| 3              | pH                              | -                | 8,0 - 9,50     |
| 4              | Sedimento                       | ml/l             | 15 - 45        |
| 5              | Solidi (disciolti)              | g/l              | 40,0 -         |
| 6              | Durezza                         | °F               | 1.500          |
| 7              | Calcio (Ca)                     | g/l              | 6.20           |
| 8              | Magnesio (Mg)                   | g/l              | 1.30           |
| 9              | Sodio cloruro (Na Cl)           | g/l              | 30.50          |
| 10             | Cloro libero (Cl <sub>2</sub> ) | mg/l             | 0,5 - 20       |
| 11             | Ammoniaca (NH <sub>3</sub> )    | mg/l             | 5 - 25         |
| 12             | Arsenico (As)                   | -                | presente       |
| 13             | Mercurio (Hg)                   | ng/l             | 32 - 85        |

## BIBLIOGRAFIA

- 1) W. Ronald Hatch, Welland L. Ott. - Anal. chem. 40 (14) - 2085, 1968.
- 2) G. Lindstedt Analyst 95, 264 - 1970.
- 3) A. Cavallaro e G. Elli Boll. Lab. CHM. prov. XXII 168, 1971.
- 4) A. Carisano, M. Riva e A. Doghetta - Ind. Conserve (Parma) 46, 194, 1971.
- 5) D. Pirotti, P. Pirazzoli, S. Gherardi, G. Guidi.



## DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Una giusta interpretazione dei risultati ottenuti non può prescindere da alcune considerazioni sulle caratteristiche morfologiche della costa in studio, correlate con le proprietà fisiche e chimiche dell'effluente industriale.

Lo specchio di mare studiato, delimitato a Nord dalla insenatura di **Caletta** e a Sud dalla località **Pietra Bianca**, s'inserisce in un tratto di costa che da **Punta Arrighini** a **Capo Cavallo** descrive un'arco morbido con frequenti piccole insenature, quasi sempre con bassi fondali e protette da scogliere sommerse, che tuttavia consentono grossi ricambi di acque specialmente nelle frequenti giornate di vento.

L'effluente industriale, con una portata media di circa  $10.000 \text{ m}^3/\text{h}$ , s'immette nel mezzo di questa costa in un'ampia insenatura delimitata dalla punta del **Fosso dell'Acqua Salata** e da una lunga diga artificiale che dalla terra si protende in mare per più di 200 metri: lo scopo di detta diga é d'impedire l'avanzamento verso il porto di **Vada** della sabbia immessa in mare dal collettore industriale e dal fiume **Fine**.

Le acque dell'effluente industriale (comunemente chiamato **Fosso bianco** per il suo aspetto lattiginoso) corrono verso il mare con moto vorticoso; all'atto della loro immissione mantengono una temperatura di circa  $40^\circ\text{C}$  che consente l'evaporazione di apprezzabili quantità di mercurio metallico, per cui risulterebbero interessanti ricerche atte a stabilire la concentrazione del mercurio nell'aria di quella zona.

Le sue caratteristiche chimiche principali, che si possono ravvisare nell'alto valore del pH, nella grande quantità di solidi sedimentabili e nella

presenza pressoché costante di sensibili quantità di cloro ed ammoniaca, sono tali da alterare così profondamente l'habitat marino da renderlo ostile alla vita dei pesci (1), che sono praticamente scomparsi per un lungo tratto di mare.

I solidi sedimentabili inoltre hanno un effetto flocculante sul mercurio in quanto questo, aderendo ai granuli di materiale inerte proveniente dallo scarico industriale, si deposita sul fondo ove può essere sottoposto all'azione dei batteri metanogeni (2) o di altra natura (3), che in condizione di pH favorevoli (4) trasformano il mercurio inorganico in mercurio metile.

Dalla tabella n. 10 si può osservare che assumendo come dato medio della concentrazione del mercurio nell'acqua dell'effluente industriale il valore di 60 µg/l, giornalmente vengono riversati in mare circa 15 kg. di mercurio metallico ed ionico, che seguendo il giuoco delle correnti e dei venti si diffondono nel mare aperto.

Mentre la concentrazione del mercurio nelle acque racchiuse nella baia delimitata dal Fosso dell'acqua salata e dalla diga artificiale mantiene concentrazioni molto elevate anche a circa 400 m dalla costa (tabella n. 9) - dove la reperibilità del pesce inizia ad essere piuttosto frequente - essa, oltre questi due limiti, in condizioni di tempo normali, raggiunge rapidamente valori che si aggirano intorno a 2 - 3 volte quelli repertati lontano dalla costa.

Sono indubbiamente valori ancora molto elevati, ma sembrano contrastare con quelli ritrovati entro la baia anzidetta ove l'acqua é ancora ricca di materiale in sospensione.

Ritengo pertanto che questi valori siano solo indicativi e suscettibili di variazioni anche notevoli, specialmente in concomitanza delle variazioni

stagionali quando il «bianco» dell'effluente industriale é trasportato fino a Castiglioncello nelle giornate di scirocco e fino a Vada durante le giornate di ponente.

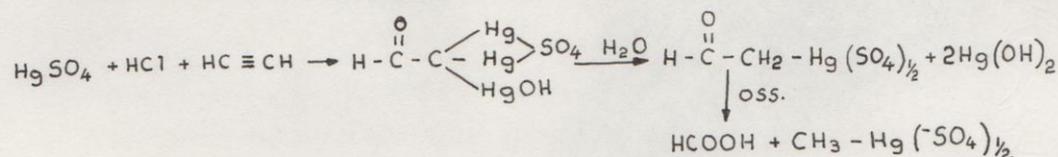
Il valore di 42 ng/l di mercurio trovato in un campione di acqua di mare prelevata a circa 10 km. dalla costa é sensibilmente superiore al valore riportato in letteratura (5) (30 ng/l) per le acque dell'Oceano; pertanto detto valore può risentire ancora dell'influenza di questo collettore oppure lo si deve considerare come caratteristico del mare Mediterraneo, anche in considerazione che si tratta di un mare praticamente chiuso.

La ricerca del mercurio metile effettuata sia nell'effluente industriale che nell'acqua di mare ha sempre dato esito negativo almeno alla sensibilità del metodo valutata intorno a 10 ng/l.

Questo risultato a mio avviso anche se trova una sua logica spiegazione nel fatto che alla temperatura a cui si trova l'acqua di processo il mercurio metile (p. eb. 96° C) dovrebbe necessariamente volatilizzare data la sua alta tensione di vapore a quella temperatura, dovrebbe essere ulteriormente controllato in maniera sistematica e con metodiche più appropriate. Seiya Yamaguchi (6) riporta infatti di aver isolato dalle acque di processo provenienti dalle celle di elettrolisi di una industria cloro-soda una sostanza che in gascromatografia ha lo stesso tempo di ritenzione del metil mercurio e, somministrata con la dieta a cavie da laboratorio, produce su di esse gli stessi effetti che induce il metil mercurio in un gruppo di cavie tenute per confronto.

Oltre a ciò bisogna dire che attraverso il collettore industriale dovrebbero giungere al mare anche le acque provenienti da un moderno impianto per la produzione di cloruro di vinile attraverso l'addizione, catalizzata da sali di mercurio, di acido cloridrico all'acetilene.

In questo tipo di sintesi, analogamente a quanto avviene per la sintesi dell'acetaldeide (7) a partire da acetilene, potrebbe infatti prodursi del metil mercurio secondo il seguente schema:



La tabella n. 5 relativa al contenuto di mercurio in alcune alghe marine prelevate nella zona in studio ed in un punto sottocosta lontano dall'effluente industriale mette in evidenza che il contenuto di mercurio nel fuco è sempre notevolmente inferiore (circa la metà) di quello reperito nell'alga filamentosa sia nella zona influenzata dallo scarico industriale sia a notevole distanza da essa.

Vinogradov (7') riporta che il contenuto di mercurio nelle alghe marine oscilla intorno al valore di 0,03 mg/Kg di alga secca, pertanto i valori da noi ritrovati sia in prossimità dell'effluente industriale (circa 10 p.p.m.) sia lontano da esso (circa 1,5 p.p.m.) sono notevolmente superiori a tale valore e stanno ad indicare la forte contaminazione della zona studiata.

Considerando che la concentrazione media del mercurio nell'acqua ove sono state prelevate le alghe si aggira intorno a valori di 100 ng/l, per questo tipo di flora si giunge ad avere un fattore di concentrazione del mercurio che oscilla tra le 50.000 e le 150.000 volte.

Sarebbe stato interessante determinare o almeno ricercare in queste alghe il metil mercurio in modo da conoscere se già a livello della flora acquatica è evidente la trasformazione del mercurio inorganico in mercurio organico.

A questo proposito la letteratura è assolutamente inesistente ed anche

**Galoppini** (8) in un suo recente studio sul contenuto di mercurio nelle piante del monte Amiata non si pronuncia in tal senso.

I risultati delle determinazioni effettuate sul contenuto di mercurio nel muscolo assiale dei pesci, suddivisi in gruppi secondo il criterio delle loro prevalenti abitudini alimentari sono riportati nelle tabelle n. 1 - n. 2 - n. 3.

Le concentrazioni più elevate di mercurio vengono riscontrate nel muscolo assiale dei pesci carnivori, che sono l'ultimo termine della catena alimentare marina. In particolare si raggiungono valori elevati, fino a 7,5 p.p.m. per la *Scorpaena scrofa* pescato davanti il litorale dei **Canottieri**: il contenuto medio per questa specie è risultato essere circa 5,3 p.p.m..

Anche per le altre specie di pesci carnivori il valore medio del contenuto di mercurio nel muscolo assiale, permane a valori elevati oscillando tra le 2 e le 5 p.p.m..

Solo per il *Diplodus* sp. catturato nelle acque prospicenti i bagni Scoglietto tale valore discende al di sotto di 1 p.p.m., mentre per il *Belone belone* si giunge al limite di 0,03 p.p.m..

Si deve però dire che mentre la prima specie non è stanziale ma molto frequentemente si avvicina alla costa, la seconda specie si trova in questo specchio di acque solo occasionalmente nel periodo della sua migrazione.

Nessuna regolarità del contenuto di mercurio nel muscolo assiale dei pesci carnivori è stata osservata, né rispetto al loro peso né rispetto al luogo di cattura.

Ciò è anche in buon accordo con la letteratura (9) in quanto le regolarità riscontrate tra il contenuto di mercurio nel muscolo assiale dell'*Esox lucius* ed il suo peso sono valide solo quando la concentrazione di mercurio è compresa entro limiti piuttosto ristretti e bassi, 0,2 - 1 mg/kg, mentre a più elevati livelli, specialmente in località le cui acque

sono contaminate da scarichi industriali, non esiste relazione tra contenuto di mercurio e peso (età).

I pesci con abitudini alimentari prevalentemente vegetariane non sembrano risentire eccessivamente dell'influenza del collettore industriale.

Il loro contenuto di mercurio nel muscolo assiale si mantiene intorno a valori modesti e per la *Boops salpa* il suo valore è quasi costantemente al di sotto di 0,08 p.p.m. superandolo in un solo caso.

Mettendo in relazione l'elevato contenuto di mercurio ritrovato nelle alghe della zona e quello ritrovato nei pesci che di esse si nutrono, i bassi valori della concentrazione di mercurio riscontrati nel loro muscolo assiale possono essere solo spiegati ammettendo che il mercurio da loro ingerito è sotto una diversa forma chimica oppure invocando un meccanismo di assimilazione ed eliminazione completamente diverso da quello dei pesci carnivori.

Anche in questo caso non abbiamo notato alcuna regolarità tra contenuto di mercurio nel muscolo assiale dei pesci, il loro peso ed il luogo di cattura, sembra tuttavia che i pesci provenienti dalla zona del Catino abbiano un contenuto medio di mercurio superiore a quelli provenienti dalle altre zone considerate.

Nella tabella n. 3 sono raccolti i valori delle determinazioni effettuate sul muscolo assiale dei pesci che si nutrono prevalentemente con micro flora e micro fauna.

Essi mostrano una variabilità molto ampia sia tra specie e specie, sia all'interno di ogni gruppo sistematico, senza che ci sia alcuna relazione tra peso del pesce e luogo di cattura.

Le concentrazioni medie più elevate (2 - 3 p.p.m.) si riscontrano in *Atherina hepsetus* che raggiunge valori massimi di 3,8 p.p.m..

Tutte le altre specie di pesci considerati danno valori medi intorno ad 1 p.p.m. con eccezione del *Mugil cephalus* per il quale pur avendo riscontrato valori molto diversi tra di loro, si può affermare che solamente la concentrazione del mercurio nel muscolo assiale si mantiene in media a valori largamente inferiori a 1 p.p.m..

Assumendo tuttavia come 0,200 p.p.m. la concentrazione di mercurio naturalmente contenuta nel muscolo assiale dei pesci microfagi (10) solo 7 pesci su 27 pari al 25,8% risultano contenere mercurio a livelli inferiori di questo limite e per di più si tratta di esemplari prelevati in zone abbastanza lontane dall'effluente industriale e capaci di compiere grandi spostamenti.

Il contenuto di metil mercurio nel muscolo assiale dei pesci é stato determinato solo per i predatori ed i valori ottenuti, riportati nella tabella n. 8, mostrano che anche per questo derivato del mercurio si raggiungono costantemente valori elevati con punte di circa 5 p.p.m. riscontrate sempre nello *Scorpaena scrofa*.

Anche in questo caso non ho riscontrato alcuna regolarità rispetto al peso del pesce ed al luogo di cattura.

E' interessante notare che il rapporto mercurio totale / cloruro di metil mercurio calcolato come mercurio oscilla intorno al valore medio di 73 che é in discreto accordo con i dati riportati in letteratura (11 - 12) ciò specialmente se si tiene conto che nel caso presente si tratta di pesci con un breve ciclo vitale, vissuti in acque fortemente inquinate da mercurio inorganico.

A questo punto conoscendo la distribuzione del mercurio totale ed organico nelle varie specie di pesci sarebbe opportuno fare un lungo discorso intorno all'A.D.I. (Allowable daily intake) per il pesce

proveniente da questa zona. Non volendomi però soffermare su un argomento che per quanto importante esula dallo scopo di questa tesi ricordo che in Svezia é stato fissato un A.D.I. di 0,7 mg per settimana di metil mercurio sulla base di una relazione lineare tra mercurio ingerito ed il livello di mercurio raggiunto negli eritrociti di persone che consumano pesce.

Su questa base, assumendo 2 p.p.m. come valore medio della concentrazione del mercurio nel muscolo assiale dei pesci provenienti da queste zone, il consumo del pesce pro capite per settimana non dovrebbe superare i 350 g..

Constatando che nelle acque esaminate il metil mercurio é risultato costantemente assente, le elevate quantità di tale composto ritrovate nel muscolo assiale dei pesci sono difficilmente spiegabili, se si postula il solo assorbimento del mercurio metile proveniente dalla organicazione da parte di microorganismi.

Ritengo piuttosto che possa anche intervenire una metilazione a livello del fegato durante il meccanismo enzimatico di transmetilazione che trasferisce gruppi metilici dalla cisteina alla omocisteina.

I risultati riportati nella tabella n. 4 relativa al contenuto di mercurio in alcuni organi dell'*Atherina hepsetus* consentono di avanzare alcune ipotesi circa le vie di assorbimento e di eliminazione del mercurio in questa specie.

Si può subito osservare che se si eccettuano le branchie il cui contenuto di mercurio é solo leggermente inferiore a quello del muscolo assiale, gli altri organi e visceri ne contengono quantità notevolmente superiori.

Il significato che secondo me é d'attribuire a questi risultati porta a ritenere valido un meccanismo di assimilazione per vie digerenti e

successiva eliminazione fecale e renale previa metabolizzazione a livello epatico.

La differenza tra quantità ingerita e quantità espulsa viene quindi assorbita dal pesce e si distribuisce in modo quasi uniforme nel muscolo e nel sangue (branchie).

Nelle tabelle n. 6 e n. 7 sono riportati i risultati relativi al contenuto di mercurio nelle penne di alcuni uccelli marini e nei capelli dei componenti una famiglia di pescatori; al fine del presente studio, questi sono i più importanti ed interessanti in quanto mostrano che il meccanismo di concentrazione del mercurio attraverso la catena alimentare, non si esaurisce nell'ambiente marino ma valica questi limiti per giungere agli uccelli e soprattutto all'uomo.

Johnels e Westermark (13) in un loro ampio studio sulla contaminazione da mercurio nell'ambiente svedese riportano i risultati ottenuti delle determinazioni del mercurio nelle penne di alcuni uccelli marini. Sulla base anche di ricerche effettuate su esemplari catturati intorno al 1840 e conservati in vari musei giungono a stabilire che il contenuto naturale di mercurio nelle penne di questi uccelli si aggira intorno alle 4 p.p.m. e che attualmente in certe zone contaminate siamo giunti a valori di circa 20 p.p.m..

Quest'ultimo risultato é in perfetto accordo anche con i valori da me riscontrati sulle penne di tre gabbiani *Larus ridibundus* e dà un'idea del livello di contaminazione della zona studiata. Come osservazione marginale faccio notare che, mediamente almeno per i tre esemplari catturati le penne remiganti sembrano contenere più mercurio delle altre.

La letteratura specializzata é molto ricca di risultati concernenti il contenuto di mercurio nei capelli di persone consumatrici di pesce.

A Niigata (14) pazienti in cui si erano prodotte manifestazioni patologiche caratteristiche di quel tipo di intossicazione, mostravano un contenuto di mercurio nei capelli di circa 500 - 700  $\mu\text{g/g}$ , mentre in membri sani della stessa famiglia il contenuto oscillava tra 15 e 400  $\mu\text{g/g}$ .

In Svezia la concentrazione media di mercurio totale nei capelli di 51 pescatori che si erano alimentati per lungo tempo con pesce leggermente inquinato fu trovato eguale a 7,9 p.p.m. (15).

Ed ancora in Finlandia furono trovati valori estremi oscillanti fra 3 e 56 p.p.m. di mercurio totale, con una media di 17,3 p.p.m., nei capelli di pescatori che si alimentavano quasi esclusivamente di pesce, mentre nei capelli di uomini che abitualmente non si nutrono di pesce furono trovati valori oscillanti tra 0,3 - 4,3 p.p.m. di mercurio totale (16).

Recentemente a Ravenna sul mare Adriatico sono stati trovati valori oscillanti tra 2 e 11 p.p.m. di mercurio nei capelli dei pescatori (anche familiari) della zona con età variabile da 1 a 50 anni. (7)

Il consumo di pesce oscillava tra 0,2 e 4 kg/settimanali.

I risultati da me ottenuti per quanto affetti da limitazioni di ordine statistico, mettono in evidenza che per tutti i componenti della famiglia il contenuto di mercurio nei capelli é senz'altro superiore ai valori medi riferiti allo standard europeo (7) (2 p.p.m.) e coincidono mediamente con i risultati trovati dagli studiosi Svedesi e Finlandesi in pescatori che consumavano forti quantità di pesce anche leggermente inquinato.

Come gruppo di confronto ho preso oltre a due tecnici del laboratorio chimico provinciale di Pisa per i quali il contenuto di mercurio nei capelli é risultato confrontabile con lo standard europeo, anche 5 operai che prestano servizio nei vari reparti dello Stabilimento Solvay.

Si deve notare che per alcuni di essi il contenuto di mercurio nei capelli

é notevolmente superiore al citato standard anche se non si raggiungono valori cui possono essere legate manifestazioni patologiche.

E' evidente tuttavia dal confronto di questi risultati, che le concentrazioni così elevate di mercurio riscontrate nei capelli del gruppo di pescatori esaminati debbono essere messe in relazione al consumo di pesce contaminato da mercurio.

## CONCLUSIONI

-----

Dai numerosi risultati ottenuti é possibile affermare che il tratto di mare studiato, delimitato dalla insenatura di Caletta a Nord e dalla località Pietrabianca a Sud, é fortemente contaminato per la immissione di un collettore industriale che veicola con le sue acque circa 15 kg. di mercurio al giorno.

Questo elemento diffonde nel mare e attraverso la catena alimentare si concentra nelle alghe e nei pesci dove raggiunge concentrazioni così elevate da renderli incommestibili e pericolosi per la salute dei consumatori.

Il meccanismo di concentrazione infatti valica l'ambiente marino per giungere agli uccelli ed all'uomo che di questi pesci si nutrono.

Ritengo doveroso concludere questo studio invitando le autorità competenti non solo a tenere la situazione sotto stretto controllo ma anche ad imporre, a coloro che questa situazione hanno creato, opportuni impianti di depurazione, che la tecnica moderna offre numerosi (14), atti ad eliminare il mercurio dalle salamoie provenienti dai processi di elettrolisi.

Sono altresì consapevole che in Italia la legislatura che regola lo sversamento di rifiuti liquidi industriali in acque pubbliche é praticamente inesistente, pur tuttavia l'applicazione dell'articolo 15 lettera e) della legge sulla pesca 14 luglio 1965 n. 965 potrebbe in questo caso costituire il mezzo legislativo idoneo per intervenire.

«Al fine di tutelare le risorse biologiche nelle acque marine ed assicurare il

disciplinato esercizio della pesca é fatto divieto di ..... omissis .....

e) immettere direttamente o indirettamente o diffondere nelle acque sostanze inquinanti: sono considerate inquinanti le sostanze estranee o facenti parte della normale composizione delle acque naturali che costituiscono diretto nocumento per la fauna ittica o che determinino alterazioni chimiche o fisiche dell'ambiente, tali da influenzare sfavorevolmente la vita degli organismi acquatici.»

- 3) Jensen, Jernelov, A. - Nordforsk Biocidm information 14, 5, 1968
- 4) Larsson, J.B. - Environmental Mercury Research in Sweden - Swedish Environmental Protection Board, Stoskhokm 44 pp.
- 5) Eriksson E. - Symposium Concernin G. Mercury in the environment - held at wemmer - grein center - Stockholm 24 - 26 - Jannary 1966
- 6) Seya Yamaguchi - Arch Environ - Vol. 23, 196 - 201, 1971.
- 7) Jun ui - acqua industriale - 5, 5-8, 1969
- 7') Vinogradov, A.P. «The elementari chemical composizione di Marine Organisms» Sears foundation, Now Haveu, couu 1953.
- 8) C. Galoppini, G. Lotti, P. Pelosi - L'Agricoltura Italiana - 5, 302 - 309, 1971.
- 9) Johnels, A.G., Westermarck e Al. - Oikos - 18, 323 - 333, 1967
- 10) Lacroth G. - Ecological Research Committee Bulletin n. 4 - Stockholm, 1969
- 11) Motti G., Fabiani A.R. Biffoni - Boll. Lab. Chim. Prov. XXII, 3, 339, 349, 1971
- 12) G. Westöö - Chemical Pollaut (M. W. Miller e G.G. Berg, ed s.) pp. 75 - 93

13) Johnels, A.G., Ed. **BIBLIOGRAFIA** Flora - 63, 1972 - 185,  
1968

- 1) Roberto Marchetti - Biologia e Tossicologia delle acque usate - ET/AS - Edificio Tecnica Artistica Scientifica - Milano - 1962
- 15) Jejuing - Report n. 570831 from dep. of Occupational Medicine,
- 2) Wood, J.M., Kennedy F.S. e Rosen, CG - Nature London, 320, 172 - 174, 1968
- 16) Sumari et al. - Health investigations of fish consumers in Finland -
- 3) Jensen, Jernelov, A. - Nordforsk Biocidin information 14, 5, 1968
- 4) Larsson, J.E. - Environmental Mercury Research in Sweden - Swedish Environmental Protection Board, Stoskhokm 44 pp.
- 5) Eriksson E. - Simposium Concernin G. Mercury in the environment - held at wemmer - grem center - Stockolm 24 - 26 - Jannary 1966
- 6) Seya Yamaguchi - Arch Environ - Vol. 23, 196 - 201, 1971.
- 7) Jun ui - acqua industriale - 5, 5-8, 1969
- 7') Vinogradov, A.P. «The elementari chemical composizione di Marine Organisms» Sears foundation, Now Haveu, couu 1953.
- 8) C. Galoppini, G. Lotti, P. Pelosi - L'Agricoltura Italiana - 5, 302 - 309, 1971.
- 9) Johnels, A.G., Westermarck e Al. - Osikos - 18, 323 - 333, 1967
- 10) Lofroth G. - Ecological Research Committee Bulletin n. 4 - Stockholm, 1969
- 11) Modi G., Fabrini A.R. Biffoli - Boll. Lab. Chim. Prov. XXII, 3, 339, 349, 1971
- 12) G. Westöö - Chemical Follaut (M. W. Miller e G.G. Berg. ed s.) pp. 75 - 93

- 13) Johuels, A.G., Edelstam, C. et al. - Fauna Flora - 63, 1972 - 185, 1968
- 14) De Nora O. - La Chimica e L'Industria - Vol. 53 n. 1,40 - 43, 1971
- 15) Jejuing - Report n. 670831 from dep. of Occupational Medicine, University Hospital, Lund. Sweden
- 16) Sumari et al. - Health investigations of fish consumers in Finland - Nordic Conference of Mercury, Nordforsk, Ottobre 1968.

## RIASSUNTO

Ho determinato la concentrazione del mercurio nella sua forma organica (metilmercurio) ed inorganica nelle acque dell'effluente industriale ed in altri 10 punti del mare per una estensione di km. 5 a Nord ed a Sud del citato effluente.

Inoltre ho eseguito analoghe determinazioni di mercurio in n. 20 specie di pesci ed altri animali marini per un totale di n. 84 campioni estendendo le ricerche ad alcune specie di alghe ed alle penne di n. 3 uccelli marini.

Le difficoltà incontrate nel reperire persone che si nutrono con quantità considerevoli di pesce proveniente dalla zona in studio mi ha costretto a limitare la ricerca a 6 soggetti, per i quali la determinazione del mercurio é stata effettuata sui capelli parallelamente ad analoghe determinazioni eseguite su capelli di persone non consumatrici di pesce.

I risultati ottenuti dimostrano che il mercurio sversato in mare attraverso l'effluente industriale viene assorbito dalla flora e dalla fauna marina e successivamente si trasmette all'uomo.

-----\*\*\*-----