

Stazioni di campionamento

- St. 1: Secche di Vada, 2 miglia circa a Nord-Est del Faro omonimo, profondità 4 m circa.
 St. 2: Fondi rocciosi, 1 miglio circa fuori il porto di Livorno, profondità 3 m circa.
 St. 3: Baia di Talamone, 1 miglio circa a Sud-Est del paese omonimo, profondità 4-5 m circa.
 St. 4: Fondi rocciosi del litorale antistante il paese di Talamone, profondità 6-7 m circa.
 St. 5: Fondi rocciosi, alcune miglia a Sud dell'Isola del Giglio, profondità 8-10 m circa.
 St. 6: Fondali sabbio-fangosi, 10 miglia circa a Sud-Ovest dell'Isola del Giglio, a circa 200 m di profondità.
 St. 7: Fondali sabbio-fangosi, 20 miglia a Ovest dell'Isola del Giglio a circa 500 m di profondità.
 St. 8: Fondali sabbiosi e rocciosi fra Ischia e Ventotene, ad una profondità compresa fra 180 e 230 m.
 St. 9: Fondali sabbio-fangosi a Sud-Ovest dell'Isola di S. Pietro (Sardegna) a circa 510 m di profondità.
 St. 10: Fondali sabbio-fangosi a Nord-Ovest dell'Isola dell'Asinara a 500 m circa di profondità.
 St. 11: Fondali sabbio-fangosi, 10 miglia ad Est della costa della Corsica all'altezza di Solenzara a circa 520 m di profondità.
 St. 12: Fondali fangosi, 8-10 miglia a Sud-Est del porto di Genova a circa 700 m di profondità.

Materiale e metodo

Per le ricerche condotte in questa occasione sono state esaminate le seguenti specie (*):

- Boccanera: *Galeus melastomus* (Rafinesque)
- Sagri nero: *Etmopterus spinax* (L.)
- Sagri: *Centrophorus granulosus* (Bloch e Schneider)
- Chimera: *Chimera monstrosa* (L.)
- Pesce specchio: *Hoplostetus mediterraneus* (Valenciennes)
- Mora: *Mora mora* (Risso)
- Melù: *Micromesistius poutassou* (Risso)
- Musdea bianca: *Phicis blennioides* (Brünnich)
- Scorfano nero: *Scorpaena porcus* (L.)
- Scorfano di fondale: *Helicolenus dactylopterus* (Delaroche)
- Scorfano rosso: *Scorpaena scrofa* (L.)
- Rana pescatrice: *Lophius piscatorius* (L.)
- Budego: *Lophius budegassa* (Spinola)
- Gambero rosso chiaro: *Aristeus antennatus* (Risso)
- *Geryon longipes* (Kröier)
- Scampo: *Nephrops norvegicus* (L.)

Tabella n. 1

SPECIE	Muscolo			Fegato			Rene		
	\bar{X}	DS	n	\bar{X}	DS	n	\bar{X}	DS	n
Salpa (<i>Boops salpa</i> L.)	0.11	0.05	9	3.81	1.87	8	4.00	3.15	9
Scorfano (<i>Scorpaena porcus</i> L.)	2.61	0.95	17	4.26	2.77	17	4.89	2.71	15
Serrano (<i>Serranus scriba</i> L.)	4.64	1.78	13	11.60	5.95	9	7.99	3.81	6

Il materiale refrigerato appena pescato, è stato congelato a distanza di non oltre 48 ore ed esaminato successivamente. Piccoli pezzi della muscolatura dorsale (pesci) e di quella caudale (crostacei) sono stati poi prelevati ed analizzati per la determinazione della concentrazione in mercurio totale secondo la seguente metodica: mineralizzazione a caldo con miscela solfo-nitrica 1/1 sotto refrigerante a ricadere, seguita da una riduzione con SnCl₂ in presenza di NH₂OH e determinazione del mercurio, contro standard, in spettrofotometria di assorbimento atomico e senza fiamma.

Reperti

St. 1. In questa prima area di studio, prima anche in ordine cronologico, le nostre indagini sono state condotte su una vasta gamma di specie (vedi Renzoni et al. 1973) e fra i dati ottenuti in quella occasione abbiamo prelevato quelli relativi al tessuto muscolare, al fegato e al rene di tre specie di pesci molto indicative e che chiaramente mostrano come, in uno stesso ambiente le abitudini alimentari siano di importanza determinante: salpa (specie erbivora) con valori di concentrazione in mercurio molto modesti, scorfano e serrano (specie carnivore) con valori elevati (Tab. 1).

E poiché in un gruppo di scorfani raccolti con un'unica pescata, in un'area molto ristretta delle Secche, è stata evidenziata una stretta correlazione fra contenuto di mercurio nel muscolo da un lato e peso corporeo dall'altro (ed accertato quindi un processo di accumulo del metallo in quel tessuto), nelle ricerche successive abbiamo proseguito le analisi su quella stessa specie. Anche perché, essendo questa specie stazionaria e di facile cattura in quasi ogni periodo dell'anno, costituisce un materiale ben rappresentativo delle condizioni ambientali, per ciò che riguarda almeno la concentrazione di microelementi nelle acque.

St. 2,3,4,5. In queste località, con habitat molto simili a quelli della St. 1, sono stati pescati, in più occasioni, vari campioni di scorfano nero nell'intento di comparare questi reperti con i dati ottenuti precedentemente. Il contenuto in mercurio nel muscolo di questi esemplari, è sensibilmente inferiore (a parità di dimensioni) a quello riscontrato negli scorfani raccolti nella St. 1, anche se il gruppo della St. 3 presenta valori più elevati degli altri ed un evidente, anche se modesto, fenomeno di accumulo (Fig. 2).

(*) Bini G.: 1) Pesci, molluschi, crostacei del Mediterraneo. V. Bianco Ed. 1965.

2) Atlante dei pesci delle coste Italiane. 8 volumi, Mondo Sommerso, Editrice, 1967-1970.

bibliografia

ANDERSON A.: Mercury in the Soil. Grundforbating 20, 95, 1967.

AUBERT M.: Le Problème de Mercure en Méditerranée. Rev. Intern. Océanogr. Méd. 37-38, 215, 1975.

CARRACIOLO S., PERNA A. e C. DI SILVESTRO. Ricerche sul contenuto in mercurio totale di pesci e di altri prodotti della pesca catturati alla foce del fiume Pescara e del mare antistante Pescara. Quad. Merceol. 11, 1, 1972.

CROSS F.A., HARDY L.H., JONES N.Y. e R.T. BARBER: Relation Between Total Body Weight and Concentrations of Manganese, Iron, Copper, Zinc and Mercury in White Muscle of Bluefish (*Pomatomus saltatrix*) and a Bathyl-Demersal Fish, *Antimora rostrata*. J. Fish. Res. Board Canada 30, 1287, 1973.

CUMONT G., VIALLEX G., LELIEVRE H. e BOBENRIETH P.: Contamination des Poissons de mer par la mercure. Rev. Intern. Océanogr. Méd. 28, 95, 1972.

GOLDBERG E.D.: The Chemical invasion of the ocean by man. In: Mc Craw-Hill Yearbook of Science and Technology. 63, 1970.

GOLDWATER L.J.: Mercury in the Environment. Scient. Amer. 224, 15, 1971.

HARRIS R.C.: Ecological implication of mercury pollution in aquatic systems. Biol. Cons. 3, 279, 1971.

HOSOHARA K.: Mercury content of deep sea Water. Nippon Kagaku Zasshi, 82, 1107, 1961.

Tab. 1: Concentrazione di mercurio nel muscolo, rene e fegato (mg.kg⁻¹ peso fresco) di materiale raccolto nella St. 1.

St. 6,7,8,9,10,11,12. Mentre nelle precedenti stazioni le nostre indagini si sono limitate ad una sola specie (*Scorpaena porcus*) rappresentativa di determinati ecosistemi, in queste altre aree di pesca, con profondità comprese fra 180 e 700 metri, la scelta del materiale, pur orientata verso alcune specie rappresentative, è stata condizionata dai metodi e dalle esigenze di raccolta dei vari pescherecci. Tuttavia per alcune specie ad ampia distribuzione (*Galeus*, *Helicolenus*, *Aristeus*) i campioni sono stati abbastanza numerosi e tali da consentire valide analisi statistiche. I risultati relativi a queste specie sono stati riportati nelle Figg. 3,4,5; le concentrazioni di mercurio nel tessuto muscolare sono messe in relazione con il peso corporeo degli individui raccolti nelle singole stazioni ed appare evidente in tutti un fenomeno di accumulo del metallo.

Tale fenomeno non è stato riscontrato invece nei campioni di alcune specie pescate nelle St. 9,10 e 12 ed i risultati sono riportati nella Tab. 2.

Per altre specie infine, con un basso numero di esemplari pescati, i valori, tenuto conto del fenomeno dell'accumulo in molte specie nelle altre stazioni, rivestono significato puramente indicativo, (Tab. 3).

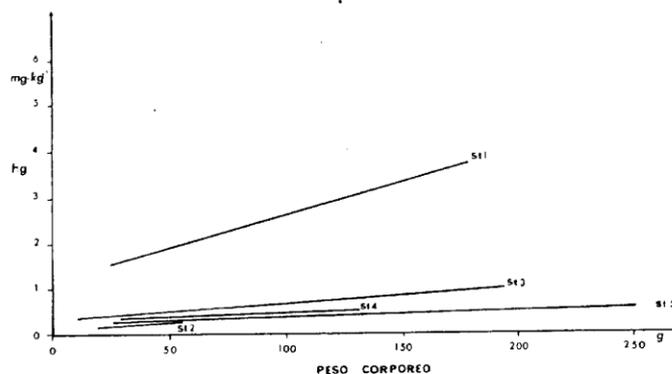
Discussione

I reperti da noi ottenuti con le ricerche degli ultimi anni ci permettono alcune considerazioni pressoché definitive ed altre invece, per ora, del tutto ipotetiche.

1) I reperti sulle diverse concentrazioni del metallo nel muscolo di specie erbivore e carnivore raccolte nello stesso ambiente (St. 1) in acque ad alta concentrazione di Hg di origine industriale (Renzoni et al.) mostrano chiaramente la stretta correlazione fra tipo di alimentazione ed assorbimento-accumulo del metallo da parte dell'organismo.

2) L'analisi comparativa della concentrazione in mercurio in rappresentanti della stessa specie (*Scorpaena porcus*) pescati in differenti aree del litorale e dell'Arcipelago toscani ha messo in evidenza l'enorme anomalia esistente nella St. 1, ove si riversavano fino ad un paio di anni or sono ingenti quantità di mercurio con le acque di scarico di un complesso industriale per la produzione di soda e cloro ed una modesta anomalia nella St. 3, verosimilmente legata alle condizioni di area semichiusa situata poche miglia a Nord della foce dell'Albegna (fiume con bacino imbrifero nelle colline mercurifere alle pendici del Monte Amiata).

3) La correlazione fra contenuto in mercurio nel muscolo di *Scorpaena porcus* e peso corporeo negli esemplari delle due predette stazioni mette in evidenza un tipico processo di accumulo del metallo (Fig. 2), fenomeno già più volte segnalato in rappresentanti dell'ittiofauna marina (Cumont et al. 1972, Cross et al. 1973) e di quella dulciacquicola (Johnels e Westermarck 1969). L'assenza di un fenomeno di accumulo del metallo in esemplari della stessa specie pescati poche miglia fuori Talamone e quindi a poca distanza dalla Staz. 3, ma in zona di mare aperto, starebbe a dimostrare che, a condizioni simili di apporto di sostanze disciolte o so-



St. 1:	$y = 1,39 \cdot 10^{-3}x + 1,21$	$n = 42$	$r = 0,880$	$P < 0,001$
St. 3:	$y = 0,36 \cdot 10^{-3}x + 0,26$	$n = 48$	$r = 0,706$	$P < 0,001$
St. 4:	$y = 0,13 \cdot 10^{-3}x + 0,26$	$n = 17$	$r = 0,588$	$P < 0,02$
St. 5:	$y = 0,12 \cdot 10^{-3}x + 0,22$	$n = 63$	$r = 0,430$	$P < 0,001$
St. 2:	$y = 0,26 \cdot 10^{-3}x + 0,11$	$n = 24$	$r = 0,443$	$P < 0,02$

Fig. 2: Correlazione fra concentrazione in mercurio (mg.kg^{-1} , peso fresco) nel muscolo di *Scorpaena porcus* e peso corporeo nelle cinque stazioni esaminate, con evidente fenomeno di accumulo nella St. 1.

Tabella n. 2

SPECIE	Staz.	n. camp.	Media pesi corporei (g)	Varianza pesi corporei (g ²)	Media conc. Hg (mg.kg^{-1}) (p.f.)	Intervallo fiduciale conc. Hg $P = 0,05$
<i>Micromesistilus poutassou</i>	12	10	177,00	817,77	0,407	0,078-0,735
<i>Helicolenus dactylopterus</i>	10	8	98,11	2196,69	0,645	0,374-0,916
<i>Helicolenus dactylopterus</i>	9	21	110,69	1457,58	0,726	0,657-0,795
<i>Aristeus antennatus</i>	10	10	27,25	38,81	0,563	0,194-0,933
<i>Geryon longipes</i>	12	22	95,55	130,27	2,007	1,758-2,255

Tab. 2: Concentrazione di mercurio nel muscolo di esemplari di alcune specie, ove, nel materiale analizzato, non è stato evidenziato alcun fenomeno di accumulo.

segue bibliografia

JOHNELS A.G. e WESTERMARCK T.: Mercury contamination of the environment in Sweden. P. 221. in M.F. Miller e G.G. Berg (Eds): Chemical Fallout. Thomas. Springfield 111, 1969.

JONASSON I.R. e BOYLE R.W.: Geochemistry of Mercury: in Man's Environment. Proceed. Symp. Roy. Soc. Canada, Ottawa, 5, 1971.

spese nell'acqua in entrambe le stazioni, nell'insenatura esistono condizioni fisiche, chimiche e biologiche del tutto particolari e tipiche di un ambiente semichiuso. Ipotesi che ci sembra altresì confermata dai valori bassi di mercurio e dall'assenza di un fenomeno di accumulo dello stesso negli esemplari pescati nelle rimanenti stazioni, e che ci portano a ritenere che questi ultimi, insieme a quelli pescati nella St. 4, si trovino, per quanto riguarda quel metallo, in condizioni di equilibrio.

4) La concentrazione di mercurio nel tessuto muscolare di pesci e crostacei pescati fra 180 e 700 metri di profondità è risultata piuttosto alta in tutte le stazioni, e di gran lunga superiore a quella riscontrata nella grande maggioranza delle specie pescate in acque superficiali e costiere non contaminate dal metallo.

5) Le diverse concentrazioni evidenziate in alcune specie, anche quando pescate nello stesso ambiente, sembrano indicare che la dieta di ciascuna di esse, ed in sostanza quindi la sua posizione nella catena trofica, giuoca un ruolo determinante nel processo di assorbimento-accumulo del metallo.

Le discrepanze fra alcuni nostri valori e quelli di altri autori per specie pescate nel Mediterraneo non sono di facile interpretazione; comunque tenteremo di valutarle e discuterle, partendo da un breve cenno sulla distribuzione di quel metallo nell'ambiente.

Il mercurio è presente nella crosta terrestre in concentrazioni molto variabili e ciò a seconda della natura delle rocce (igneo, metamorfiche e sedimentarie): da valori minimi dell'ordine di 0,002 mg.kg⁻¹ in alcune rocce ignee acide (U.S. Geol. Survey 1970 e Jonasson e Boyle 1971) a valori massimi in alcuni terreni superficiali ricchi di humus dell'ordine di 2 mg.kg⁻¹ (Goldwater).

Insieme a tanti altri microelementi (a seguito di molteplici eventi meteorologici) il Hg, direttamente o previo passaggio attraverso l'atmosfera passa nell'idrosfera, e qui si ritrova in concentrazioni medie dell'ordine di parti per miliardo con sensibili differenze fra acque di zone diverse, fra acque superficiali e profonde, e fra acque fluviali, lacustri e marine.

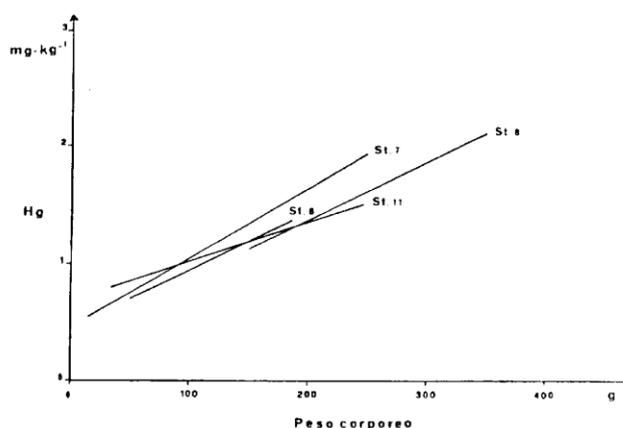
Secondo stime approssimative l'afflusso annuale di mercurio negli oceani si aggira attorno a 10.000 tonnellate per anno (Goldberg 1970) di cui circa la metà di provenienza naturale e l'altra metà eliminato nell'ambiente dall'uomo a seguito delle sue molteplici attività. Questo elemento, disciolto e disperso nell'acqua, adsorbito a microrganismi e a particelle in sospensione, entrato nella catena alimentare e seguito il destino dei vari organismi, si è andato lentamente accumulando nei sedimenti marini e qui è entrato ed entra tuttora in un complesso processo biogeochimico ben teorizzato (Goldwater), ma in realtà ancora non ben chiarito.

Nel Mediterraneo si riversano acque ricche di microelementi (mercurio compreso) trasportati dai fiumi con bacino imbriferi in regioni molto diverse fra loro, ma ove rocce di varia natura e ricche di minerali mercuriferi sono abbondantemente rappresentate; elementi (e quindi anche mercurio) che sono venuti riversandosi per milioni e milioni di anni ed ac-

Tabella n. 3

Specie	Staz.	Pesi corporei (g)	Hg mg.kg ⁻¹ (p.f.)	
Galeus melastomus	10	185,0	0,793	
		300,0	0,571	
		310,0	1,489	
		450,0	2,290	
Etmopterus spinax	12	71,7	0,409	
		98,2	0,793	
		240,0	3,857	
Centrophorus granulosus	10	530,0	0,477	
		9	460,0	0,808
			980,0	1,122
		1.170,0	2,129	
Chimera monstrosa	7	59,2	0,508	
Mora mora	12	395,0	0,875	
		480,0	1,044	
Phicis blennioides	12	220,0	0,914	
		225,0	0,836	
		300,0	0,350	
		600,0	1,085	
Lophius piscatorius	12	2.500,0	0,688	
		7	360,0	1,350
			9.000,0	2,794
Lophius budegassa	9	670,0	0,660	
		930,0	0,740	
	10	1.020,0	0,580	
		410,0	0,666	
		560,0	0,851	

Tab. 3: Concentrazione in mercurio nel muscolo di alcune specie pescate occasionalmente.



St. 7: $y = 0,60 \cdot 10^{-2}x + 0,43$	$n = 15$	$r = 0,800$	$P < 0,001$
St. 8: $y = 0,50 \cdot 10^{-2}x + 0,38$	$n = 22$	$r = 0,488$	$P < 0,05$
St. 6: $y = 0,49 \cdot 10^{-2}x + 0,44$	$n = 14$	$r = 0,518$	$P < 0,05$
St. 11: $y = 0,34 \cdot 10^{-2}x + 0,67$	$n = 18$	$r = 0,505$	$P < 0,05$

Fig. 3: Correlazione fra concentrazione in mercurio (mg.kg⁻¹, peso fresco) nel muscolo di *Helicolenus dactylopterus* e peso corporeo nelle St. 6, 7, 8 e 11, con evidenti fenomeni di accumulo ovunque.

cumulandosi in questo ambiente ristretto e con modestissimo ricambio di acqua con l'Oceano Atlantico. Gli alti valori di Hg totale riscontrati nei sedimenti (Selli et al. 1972) e nella fauna (Ui 1971, Thibaud 1971, Caracciolo et al. 1972, Perna et al. 1972, Pennacchioni et al. 1974, Aubert 1975) di questo bacino e che sono stati più volte segnalati, sembrerebbero essere la conseguenza anche di questa particolare situazione. Alcune precisazioni sul contenuto in Hg nella fauna si rendono però necessarie a questo riguardo.

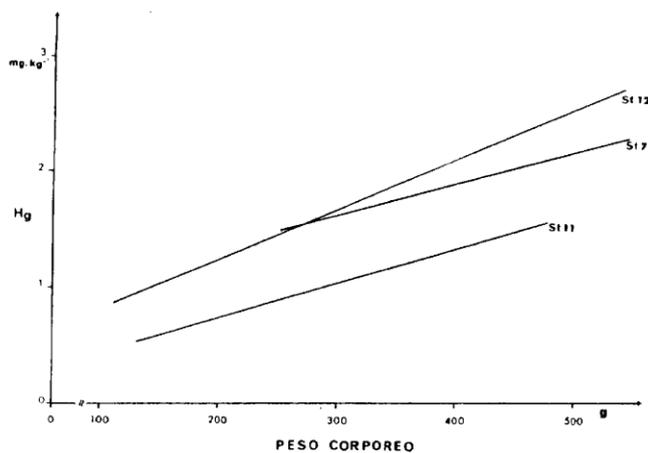
I valori riportati da Ui per il materiale raccolto nel Mar Adriatico riguardano pesci (almeno per quelli di cui viene fornito il nome comune) provenienti da acque superficiali.

I valori riferiti da Aubert per rappresentanti della fauna raccolta nel Mar Ligure e Tirreno, ed in base ai quali lo stesso autore ricostruisce « curve isodosi » di concentrazioni in mercurio per la fauna di quelle zone, non riflettono sostanzialmente la realtà della situazione. Infatti i dati riportati rappresentano le medie fra i valori ottenuti dall'analisi di esemplari pescati a diverse profondità, appartenenti a specie diverse e che quindi occupano diversi livelli della catena alimentare, di esemplari di differente età e dimensione, di esemplari pescati in zone altamente inquinate da quel metallo (vedansi i valori ripresi dal nostro materiale pescato nelle Secche di Vada) ed infine di quelli pescati in zone non contaminate massivamente dal metallo e quindi in condizioni pressoché « naturali ». Basti, a dimostrazione dell'inopportunità di mediare valori ottenuti in zone diverse e con quelli ricostruire « curve isodosi » di concentrazioni in Hg valevoli per il Mar Ligure e Tirreno (Aubert), il confronto fra i valori del contenuto in mercurio del muscolo di *Scorpaena porcus* nelle nostre prime cinque stazioni.

Come anche altrettanto inopportuno sembra mediare valori ottenuti su specie di acque superficiali con quelli di specie pescate in acque profonde (e con abitudini legate alla vita bentonica); e a tale riguardo basti il confronto fra i valori di mercurio in *Helicolenus* nelle Staz. 6,7,8 e 11 a profondità rispettivamente di 200, 500, 180-230 e 520 metri con quelli ottenuti in *Scorpaena porcus* (uno *Scorpaenidae* come *Helicolenus*) pescati nelle Staz. 2,4 e 5 a pochi metri di profondità.

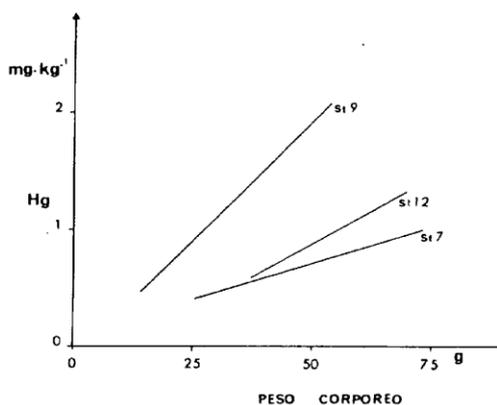
D'altro canto i dati a nostra disposizione non ci autorizzano neppure a ritenere che la concentrazione del mercurio nel muscolo dei pesci o dei crostacei da noi esaminati sia in relazione diretta con la profondità ove sono stati pescati, considerazione che, ad un primo sommario confronto fra i dati ottenuti su esemplari di acque superficiali e di acque profonde (fra i 180 e 700 m) nel Mar Tirreno e Ligure, potrebbe anche essere avanzata.

Si può forse avanzare allora l'ipotesi che, indipendentemente dalla profondità delle acque, le specie più strettamente legate alla vita bentonica presentino valori più elevati di quelle con maggiori attitudini natatorie e migratrici; ma come spiegare allora, per una stessa specie (vedi *Aristeus* nelle St. 7 e 9) l'evidente diversità di valori in esemplari viventi alle stesse profondità in aree diverse?



St. 12:	$y = 0,43 \cdot 10^{-2}x + 0,37$	$n = 34$	$r = 0,553$	$P < 0,01$
St. 11:	$y = 0,29 \cdot 10^{-2}x + 0,14$	$n = 13$	$r = 0,862$	$P < 0,001$
St. 7:	$y = 0,26 \cdot 10^{-2}x + 0,84$	$n = 9$	$r = 0,611$	$P < 0,01$

Fig. 4: Correlazione fra concentrazione in mercurio (mg.kg^{-1} , peso fresco) nel muscolo di *Galeus melastomus* e peso corporeo nelle St. 7, 11 e 12 con evidenti fenomeni di accumulo ovunque.



St. 9:	$y = 4,10 \cdot 10^{-2}x - 0,11$	$n = 28$	$r = 0,802$	$P < 0,001$
St. 12:	$y = 2,27 \cdot 10^{-2}x - 0,24$	$n = 42$	$r = 0,809$	$P < 0,001$
St. 7:	$y = 1,23 \cdot 10^{-2}x + 0,079$	$n = 12$	$r = 0,637$	$P < 0,02$

Fig. 5 Correlazione fra concentrazione in mercurio (mg.kg^{-1} , peso fresco) nel muscolo di *Aristeus antennatus* e peso corporeo nelle St. 7, 9 e 12 con evidenti fenomeni di accumulo ovunque, e particolarmente nella St. 9.

segue bibliografia

MARTIN J.T.: Mercury residues in plants. Analyst 88, 413, 1963.

PENNACCHIONI A. e R. MARCHETTI: Mercury contamination in some Italian waters, organisms and sediments. Problems of the contamination of man and his environment by mercury and cadmium. Proceed. Intern. Symp. Luxembourg 1974 (Pre-prints).

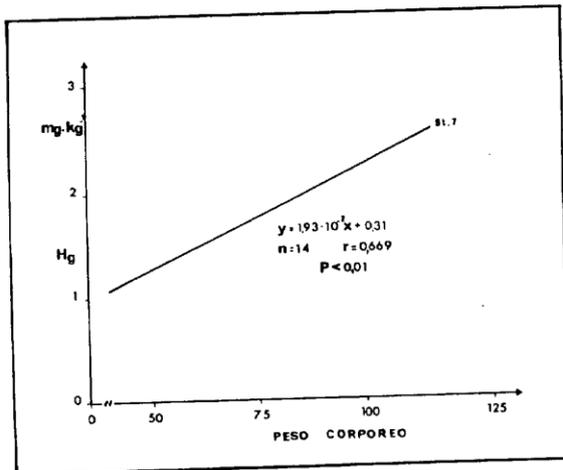


Fig. 6: Correlazione fra concentrazione in mercurio (mg.kg^{-1} , peso fresco) nel muscolo di *Hoplostesus mediterraneus* (pesce non usato per alimentazione umana) e peso corporeo in esemplari raccolti nella St. 7.

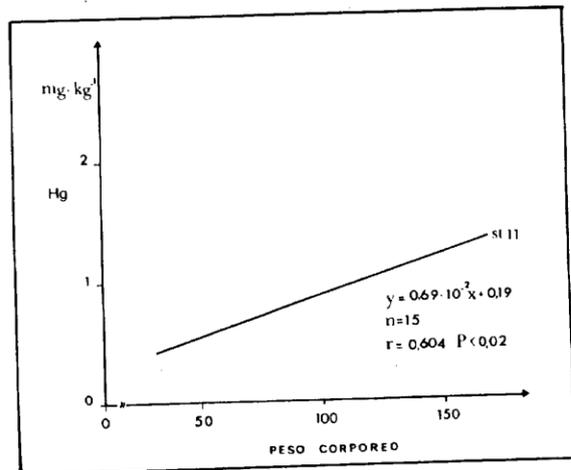


Fig. 7: Correlazione fra concentrazione in mercurio (mg.kg^{-1} , peso fresco) nel muscolo di *Neophrops norvegicus* e peso corporeo di esemplari pescati nella St. 11.

Aubert, sottovalutando le enormi capacità tamponanti dell'acqua di mare, avanza l'ipotesi che, in seguito allo scarico di acque fortemente acide (residue della preparazione del biossido di titanio) nelle acque dell'Arcipelago toscano in zone di mare con profondità fra 600 e 1000 metri, si verifichi una notevole mobilitazione di mercurio dai sedimenti marini; mobilitazione di gran lunga superiore a quella che avviene in condizioni naturali in altre aree del Tirreno e del Mediterraneo in generale. Ma evidentemente nel processo biogeochimico del mercurio nei sedimenti marini entrano in giuoco altri fattori che andranno attentamente esaminati e valutati per tentare di risolvere almeno alcuni dei molti interrogativi esistenti.

Un quadro più ampio di quello attuale sulla concentrazione e distribuzione del metallo nelle acque e nei sedimenti marini di un bacino peculiare come il Mediterraneo sembra più che necessario; i dati sulla fauna sinora acquisiti tuttavia mostrano inequivocabilmente che la concentrazione di Hg nel tessuto muscolare di molte specie raccolte nel Mar Tirreno e Ligure (ed in particolare di quelle specie legate alla vita bentonica) sono piuttosto elevati e molto spesso al di sopra dei limiti di 0,5, 0,7 ed 1 mg.kg^{-1} (peso fresco) fissati dalle autorità sanitarie di varie nazioni.

Riassunto

Viene determinato il contenuto in mercurio totale nel muscolo di pesci e crostacei pescati a diverse profondità (fra 180 e 700 m) nelle acque del Mar Ligure e del Mar Tirreno.

I valori ottenuti per gli esemplari di specie legate alla vita bentonica sono molto alti in quasi tutti i campioni delle varie stazioni.

Un fenomeno di accumulo del metallo nel muscolo, sia pure con diversità fra specie e specie, e nell'ambito della stessa specie fra le varie stazioni, risulta evidente in quasi tutti i gruppi esaminati.

Summary

Total mercury concentration has been evaluated in white muscle of fishes and crustaceans collected at a depth between 180 and 700 meters, in various areas of the Ligurian and Tyrrhenian Seas. High values of Hg content and a linear relationship between mercury concentration and weight of the specimen have been found in most of the species analyzed.

segue bibliografia

PERNA A., DI SILVESTRO C. e CARACCIOLO S.: La presenza di mercurio totale nella carne dei pesci e di altri prodotti della pesca del Mar Adriatico. Il Progresso Veterinario, 14 pp. 1972.

RENZONI A., BACCI E. e FALCIAI L.: Mercury concentration in the Water, Sediments and Fauna of an area of the Tyrrhenian coast. Rev. Intern. Océanogr. Méd. 31-32, 17, 1973.

SAHA J.C.: Significance of Mercury in the Environment. Residue Reviews. 42, 103, 1972.

SELLI R., FRIGNANI M., ROSSI C.M. e VIVIANI R.: The mercury content in the sediments of the Adriatic and the Tyrrhenian. Preprints C.I.E.S.M.

XXIII^e Congrès-Assemblée Plénière d'Athènes, 3-11 Nov. 1972.

STOCK A. e CUCUEL F.: Die Verbreitung des Quecksilbers. Naturwiss. 22, 390, 1934.

THIBAUD Y.: Teneur en mercure dans quelques poissons de consommation courante. Science et Pêche, Inst. Pêches marit. n. 209, 1971.

UI J.: Mercury pollution of sea and fresh-water. Its accumulation into water biomass. Rev. Intern. Océanogr. Méd. 22-23, 79, 1971.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY: Mercury in the Environment; U.S. Geol. Survey Prof. Paper n. 713, 67 pp. 1970.

A. RENZONI e F. BALDI

CATTEDRA DI IDROBIOLOGIA
E PESCI CULTURA
ISTITUTO DI ANATOMIA COMPARATA
UNIVERSITA' DI SIENA

“Un caso di riduzione del mercurio lungo la costa toscana”

di A. Renzoni Università di Siena 1976

Traduzione dalla lingua inglese

“Una grande ansietà pubblica si è sviluppata negli ultimi anni circa l’aumento dei rifiuti industriali scaricati nel mar Tirreno, specialmente da tre fra le più grandi industrie:

Eurallumina a Portovesme;

Montedison a Scarlino

Solvay a Rosignano.

La terza fabbrica è l’impianto cloro-alcali Solvay, che sta scaricando in mare una grande quantità di acque di raffreddamento contenenti una grande quantità di particelle carbonatiche e rifiuti tossici, compreso fra gli altri il mercurio. Dopo molte inchieste e diverse sanzioni, finalmente nel 1974 i dirigenti della fabbrica installarono un impianto di trattamento per trattenere la maggior parte del mercurio.

Noi abbiamo studiato le contaminazioni di mercurio in questa area, nello stesso periodo dell’anno, negli anni 1973, 1975 e 1976, prima e dopo l’installazione dell’impianto di trattamento.

I dati di aprile-maggio 1975 e quelli di maggio-giugno 1976 sono stati così ottenuti 15-16 mesi e 28-29 mesi rispettivamente dopo l’installazione dell’impianto di trattamento.

MATERIALI E METODI

Il contenuto di mercurio è stato determinato in

- a- acqua dell’effluente.
- b- Patella, nella massa viscerale e nel piede separatamente.
- c- Granchio, in tutto il corpo.
- d- *Serranus scriba* nel muscolo bianco.
- e- Piccolo scorfano nel muscolo bianco.

I campioni d’acqua sono stati presi nel punto di scarico in mare. Patelle e granchi sono stati raccolti su un molo di cemento a circa 2 km a sud del punto di scarico. I pesci sono stati presi da pescatori che hanno situato le loro reti presso la stazione A, 5-6 km a sud/ovest del punto di scarico.

RISULTATI

Il contenuto di mercurio totale è riportato nella tab. 1, mentre la fig. 1 mostra la correlazione fra la concentrazione di mercurio e il peso corporeo del piccolo scorfano nei tre periodi. Una comparazione dei risultati ottenuti nel 1973 con quelli del 1975 e del 1976 mostra chiaramente che :

- a- la quantità di mercurio rilasciata in acqua dall’effluente è stata sostanzialmente ridotta : da 180/200 ug/litro nel 1973 a 4/10 ug/litro nel 1975/76, con una riduzione del 95/98 %. L’ammontare di acqua scaricata giornalmente rimaneva circa la stessa del periodo precedente (8000 metri cubi l’ora).

- b- La diminuita quantità di mercurio eliminato con i rifiuti è riflessa in una riduzione in tutte le specie di animali esaminati.
- c- Nelle quattro specie la concentrazione di mercurio nel muscolo, nella massa viscerale o nell'intero corpo non diminuiva con la stessa velocità. Il granchio (intero corpo) mostrava infatti la più grande riduzione di mercurio (circa l'80 % dell'iniziale valutazione del 1973). Nella patella la riduzione della concentrazione di mercurio era inizialmente (1975) lenta e rimaneva lenta nel 1976 (diminuzione dal 1973 al 1976 di circa il 24 % nella massa viscerale e del 20 % nel piede). Nel *Serranus scriba* la diminuzione era di circa il 25 %...nella patella e nel granchio non sono state trovate significative correlazioni fra contenuto di mercurio e peso corporeo.

DISCUSSIONE

Senza dubbio l'istallazione dell'impianto di trattamento dei rifiuti ha ridotto sostanzialmente l'ammontare del mercurio scaricato in mare, e le quattro specie esaminate hanno mostrato una evidente diminuzione della concentrazione del metallo nei tessuti. Il fatto che il tasso di diminuzione non sia lo stesso nelle quattro specie non sorprende, considerando che le quattro specie appartengono a tre differenti gruppi ed hanno diversi meccanismi per assimilare ed espellere mercurio.

.... è interessante notare che due anni e mezzo dopo l'istallazione dell'impianto di trattamento, un alto carico selettivo di mercurio fu trovato in alcune specie."

MATERIAL	YEAR 1973 µg/g ± S.D.	YEAR 1975 µg/g ± S.D.	YEAR 1976 µg/g ± S.D.	DECREASE % from 1973 to 1976
CRAB whole body	(50) 4,47 ± 2,77	(39) 1,87 ± 0,67	(66) 0,96 ± 0,30	78,53
LIMPET v.m.	(45) 5,92 ± 1,74	(42) 5,04 ± 1,87	(67) 4,51 ± 2,05	23,77
f.	(45) 0,62 ± 0,18	(42) 0,65 ± 0,22	(68) 0,49 ± 0,21	20,01
PAINTED COMBER white muscle	(13) 4,64 ± 1,78	—	(16) 3,46 ± 0,31	25,32
S. SCALED SCORPION FISH white muscle	(50) 2,61 ± 0,95	(49) 1,47 ± 0,27	(50) 1,80 ± 0,60	31,04

Tab. 1. — Total mercury concentration (average values) in four marine organisms.
v.m. = visceral mass; f. = foot. In parentheses the number of the specimens analyzed.

d. in Fig. 1 the regression analyses of the small-scale scorpion fish for 1973, 1975 and 1976 are shown. In this species the regression coefficient for 1973 was significantly higher than for 1975 and 1976.

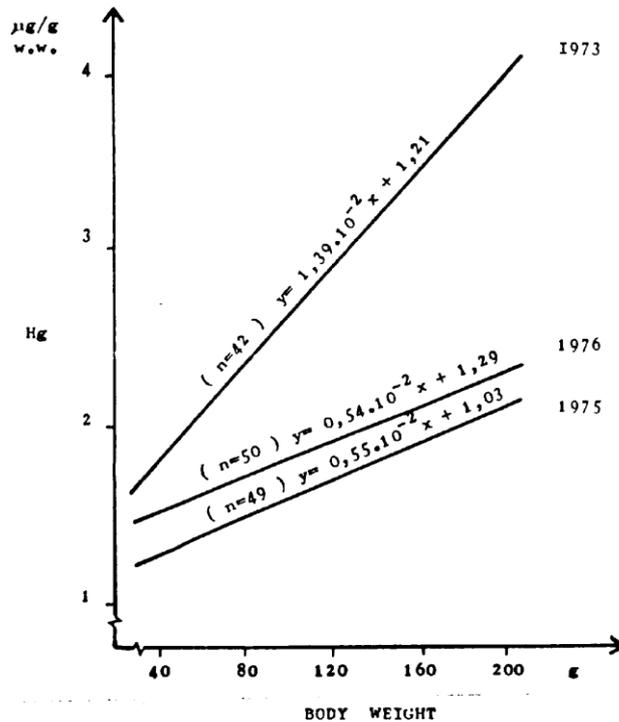


FIG. 1. — *Scorpaena porcus* : correlation between mercury content (white muscle) and body weight.

“Mercurio e composti organoclorurati in animali marini del Tirreno”

Renzoni, Bacci, Focardi, Leonzio Università di Siena 1981

sintesi

“Nel corso di questa indagine sullo studio della diffusione dei principali elementi in tracce in organismi animali di una vasta area tirrenica, il mercurio è risultato di gran lunga quello più interessante, sia per la presenza nell’area studiata di sorgenti di contaminazione di origine industriale, sia per la vicinanza e l’influenza di zone notoriamente ricche di depositi di cinabro.

Molteplici sono stati gli organismi analizzati, ma la nostra attenzione si è concentrata sulla triglia di fango, vuoi per la disponibilità, vuoi per il suo interesse commerciale e vuoi infine per essere una delle specie suggerite dal programma delle Nazioni Unite per il Mediterraneo

Risultati e considerazioni

La concentrazione di mercurio nel muscolo degli esemplari esaminati aumenta con l’aumentare della profondità di cattura degli animali Poiché l’area di studio (Marina di Pisa, Gorgona, Elba, Baratti, Giglio - ndr) presenta modeste e uniformi concentrazioni di mercurio nei sedimenti superficiali, è da escludere ogni possibile correlazione con il mercurio “tout court” rinvenuto nel sedimento. Va presa invece in attenta considerazione l’ipotesi che a diverse profondità si realizzino condizioni del tutto particolari, tali da determinare una diversa biodisponibilità.” (all’assunzione di mercurio, ndr)

IDROCARBURI CLORURATI

“Nel corso di questa indagine sullo studio della presenza nell’ambiente marino dei più comuni contaminanti del gruppo dei composti organoclorurati è emerso che, nell’area tirrenica presa in considerazione (idem come sopra, ndr), questi prodotti di sintesi sono diffusi in maniera piuttosto eterogenea.

Risultati e considerazioni

Gli idrocarburi clorurati esaminati sono l’esaclorobenzene, l’eptacloro, l’eptacloro epossido, l’aldrina, la dieldrina, il DDE, il DDD, il DDT e i policlorodifenili.

a) mitilo

i livelli dei pesticidi sono risultati molto bassi ed in molti casi al di sotto dei limiti di rilevabilità della tecnica impiegata: solo nella stazione M1 (Marina di Pisa) il DDT con i suoi metaboliti risulta leggermente più pronunciato. I policlorodifenili sono modesti in M4 (Parco Uccellina) e M2 (Baratti), un po’ più elevati nelle altre due stazioni M1 e M3 (Marina di Pisa e Follonica).

b) scampo

i valori ottenuti sono sempre molto bassi.....

c) alice

Il principale insetticida organoclorurato evidenziato è il DDT, con i suoi derivati DDD e DDE: questi, insieme ai policlorodifenili, presentano valori nettamente più elevati nelle

due stazioni poste a nord dell'Elba.

d) triglia di fango

modesti sono i valori del DDT...Più accentuati i policlorodifenili, specialmente nelle due stazioni a nord dell'Elba.

CONCLUSIONI

Le ricerche condotte nel corso di questa e di precedenti indagini hanno portato a stabilire che :

- 1- le concentrazioni di mercurio negli organismi marini tirrenici sono piuttosto elevate e la causa di questo non va ricercata soltanto in alcune emissioni puntiformi lungo la costa, ma soprattutto nell'anomalia geochimica da cinabro che interessa la Toscana meridionale.
- 2- I valori di mercurio ritrovati nel muscolo delle triglie di fango, pescate a varie profondità, indicano che la biodisponibilità di quel metallo aumenta in mare con l'aumentare della profondità stessa.
- 3- La maggior parte degli organoclorurati studiati risulta ovunque in concentrazioni molto modeste.
- 4- I valori del DDT e dei suoi metaboliti sono abbastanza contenuti e con una tendenza del DDE a superare il DDT....
- 5- Le concentrazioni dei policlorodifenili sono molto variabili; i valori più elevati si ritrovano nei campioni delle stazioni situate a nord dell'Elba, in relazione con il maggior apporto di contaminanti dovuto alla vicinanza di zone più densamente popolate e industrializzate."

Fig. 1 Area di studio

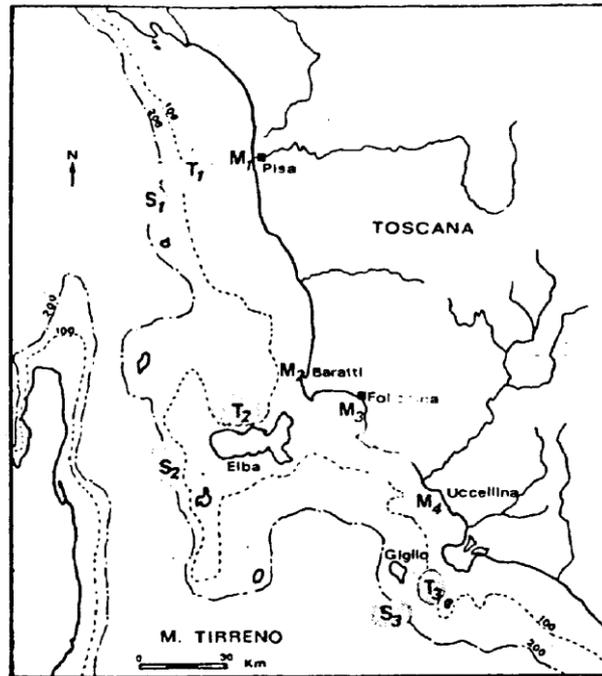


Fig. 1 - Area di studio; stazioni di campionamento di mitili (M_1 - M_4), scampi (S_1 - S_3), alici e triglie (T_1 - T_3).

“Tendenze di recupero in un’area marina inquinata da mercurio”

Bacci ed altri, Università di Siena 1984
Studio svolto per conto della FAO-ONU

Sintesi e traduzione dalla lingua inglese

“L’area nord del Mar Tirreno, dove si affaccia Rosignano Solvay (Livorno, Italia), nel passato è stata gravemente contaminata dal mercurio. Circa 100 tonnellate di questo elemento sono state qui scaricate, specialmente negli anni 50 e 60 tramite l’effluente degli impianti chimici della Solvay e C., fra i quali sono installati impianti elettrolitici cloro-alcali. Questi impianti implicano perdite di mercurio di circa 100-150 grammi per tonnellata di cloro prodotta, ridotte a 2-3 grammi negli impianti più recenti. In più, attraverso lo stesso effluente circa 100.000 tonnellate l’anno di solidi bianchi, principalmente carbonati, sono scaricati in mare.

Alti livelli di mercurio in acqua, nei sedimenti e nel biota furono mostrati da Renzoni ed altri (1973); più tardi Bacci ed altri (1976) riportarono che gli abitanti locali consumatori regolari di prodotti ittici mostravano contaminazione da mercurio dei loro tessuti e fluidi biologici.

Controlli sulla qualità dell’effluente Solvay rilevarono una marcata riduzione dell’inquinamento da mercurio dopo il 1973, da 35/40 kg al giorno a ½ kg al giorno nel 1975/76 (Renzoni 1977), e susseguentemente ai presenti livelli, meno di 0,01 kg al giorno.Comunque, i sedimenti marini superficiali nella stessa area mostravano alti livelli di mercurio (Baldi e Bargagli 1984).....

Questo lavoro intende perseguire tre scopi:

- 1- dimostrare l’origine del mercurio presente nell’area analizzando il sedimento raccolto in mare a circa 1,5 miglia a sud-ovest dall’effluente Solvay, tentando anche di ricavare informazioni circa l’inquinamento ambientale prima del 1973.
- 2- Valutare la contaminazione da mercurio nell’area con l’analisi di organismi indicatori, assumendo il 1973 come l’inizio della decontaminazione.
- 3- Tentare analisi di tendenza per stimare il tempo necessario affinché l’ambiente ritorni al suo livello naturale di presenza di mercurio.....

Risultati e discussione

.....l’inizio della sedimentazione carbonatica è sicuramente dovuto all’apertura del primo impianto per la produzione del carbonato di sodio (soda) con il processo all’ammoniaca nel 1918.

L’incremento (del mercurio, ndr) ad una profondità di 35 centimetri (nel sedimento marino, ndr) può essere datato al 1940, anno in cui iniziò l’attività elettrolisi a mercurio. Sulla base delle date d’inizio dell’attività degli impianti (1918 e 1940) e quella della raccolta dei campioni (1982) è stata ottenuta una valutazione del tasso di sedimentazione (0,822 cm all’anno).

Conclusioni

I risultati rilevati sui sedimenti dimostrano l’origine industriale dell’inquinamento da

mercurio del mare antistante Rosignano Solvay. Inoltre mettono in rilievo una tendenza alla decontaminazione nei campioni corrispondenti agli ultimi anni. Usando indicatori biologici, è stata ottenuta una serie di stime sul tempo necessario affinché l'area ritorni al suo livello naturale di presenza del mercurio. Dai dati ottenuti è stato messo in rilievo come la contaminazione di un ambiente marino gravemente inquinato richiede un lungo periodo, nonostante l'enorme circolazione dell'acqua. Infatti il metallo entra nei sedimenti e nella catena alimentare locale, dalla quale può essere espulso solo molto lentamente.

Figura 1 Area di studio - Concentrazioni di mercurio totale nei sedimenti superficiali

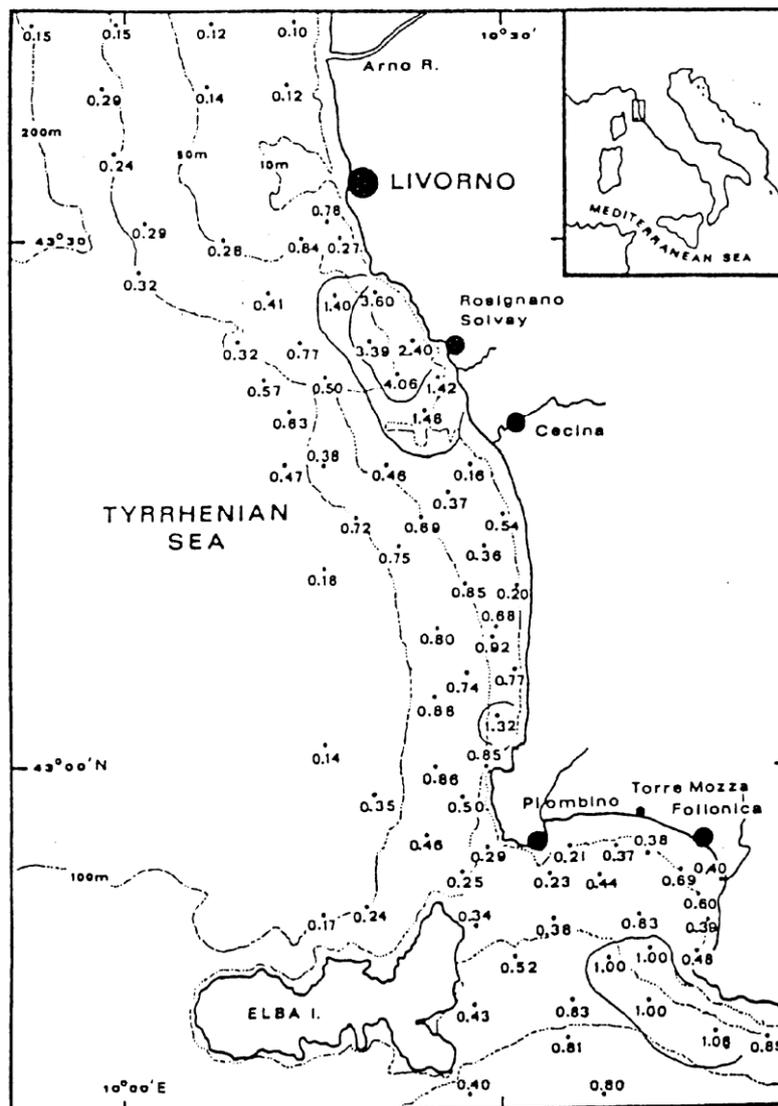


Fig. 1. Total mercury concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight) in superficial sediments (from Baldi and Bargagli, 1984, partially modified)

“I volatili marini come indicatori dell’inquinamento da mercurio nel Mediterraneo”

Leonzio ed altri Università di Siena 1984
Studio svolto per conto della FAO-ONU

Sintesi e traduzione della lingua inglese

INTRODUZIONE

Dopo cinque anni di monitoraggio per controllare la concentrazione di mercurio nelle acque, nei sedimenti e nel biota marino nel Mediterraneo, abbiamo posto la nostra attenzione ai volatili marini.

Fra gli uccelli marini le specie migratorie pongono un problema particolare perché visitano alternativamente aree con differenti livelli e forme di contaminazione. Per questa ragione, e dove possibile, abbiamo comparato i risultati delle analisi del mercurio nei tessuti e nelle uova....

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le specie analizzate sono raccolte nella Tabella 1. Abbiamo deciso di suddividerli in tre gruppi a seconda delle loro abitudini alimentari:

- consumatori primari : mangiano piante e invertebrati;
- consumatori secondari : mangiano piccoli organismi acquatici;
- consumatori terziari : mangiano solo pesci.

I dati del Mediterraneo sono abbastanza eterogenei, ma i valori del mercurio tendono ad essere alti.

I valori più alti sono stati trovati nelle stazioni 3, 4 e 6; *la stazione 3 è situata vicino ad un impianto cloro-alkali (gli autori non specificano quale, ma si presume si tratti dell'impianto di Assemini, successivamente trasformato a membrana, ndr)* ; la staz. 4 è situata in una zona nel nord del Tirreno considerata geochimicamente anomala per la presenza di giacimenti di Cinabro (minerale da cui si ricava il mercurio, ndr); la staz. 6 è situata in un'area industrializzata; la staz. 1 è situata nell'Atlantico e la staz. 9 sul delta del Danubio (i valori di questa stazione sono i più bassi).

Quando i tre gruppi di volatili sono nella stessa zona, le specie che si nutrono di pesci hanno un livello di mercurio doppio rispetto ai consumatori primari e da 2 a 5 volte più grande dei consumatori secondari.

La distribuzione di mercurio nei tessuti e organi mostra un modello simile in tutte le specie da noi analizzate. In tutte le specie cresce in questa maniera: grasso<sottocutaneo<ghiandola uropigiale<cervello<muscoli<reni<fegato. Il fegato risulta essere l'organo più contaminato ed è stato scelto come organo rappresentativo per confrontare tutte le stazioni (tabella 3). I valori di mercurio nei consumatori terziari sono circa 10 più alti rispetto ai consumatori primari e da 2 a 5 volte più alti rispetto ai consumatori secondari.

Le specie che crescono nel Mediterraneo analizzate in questo studio riflettono chiaramente la quantità di mercurio presente nell'ambiente in cui si nutrono. Per le specie svernanti, la

concentrazione di mercurio nei tessuti e negli organi è dipendente dal tempo di stazionamento e dà un'idea dei livelli di metallo nell'area dove si alimentano solo dopo diversi mesi di stazionamento in tale area.

Per il Black-necked Grebe, una specie svernante, i dati sul mercurio nel fegato sono esposti nella Fig. 3. Alla fine dell'estate i volatili migrano a sud lasciando l'area del centro e del Nord Europa. Diverse centinaia di questi uccelli si fermano e trascorrono tutto l'inverno sulla laguna di Marano.

La concentrazione di mercurio negli organi e nei tessuti subito dopo l'arrivo è abbastanza bassa. Qualche mese dopo, durante la primavera, la concentrazione di mercurio è molto aumentata.....

La Fig. 4 mostra i dati sulle uova e sul fegato di tre diverse colonie, una atlantica e due mediterranee.

I livelli delle specie del Mediterraneo sono di circa 5 volte più alti rispetto a quelli dell'Atlantico.

E' chiaramente difficile stabilire il destino del mercurio nel Mediterraneo ed è ancora più difficile fare modelli predittivi per il futuro. Ci sono alcuni dati riguardanti le uova di Audouin che mostrano una tendenza particolare. Questo uccello mangia i pesci e vive nell'arcipelago toscano. La Fig. 5 mostra i risultati di tre anni di campionamento nelle due Isole (Elba e Capraia) dove i livelli di mercurio sembrano crescere dal 1981 al 1983. Questo fatto è difficile da spiegare al momento, ed occorrono più informazioni.

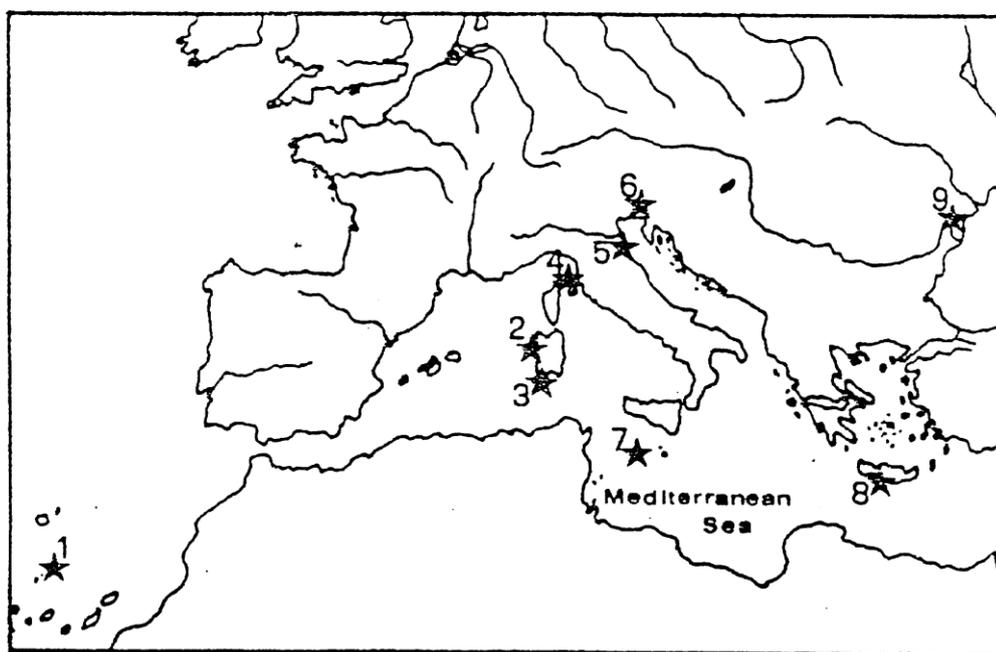


Fig. 1 Area di campionamento

Fig. 1 Sampling area. Station 1 – Selvagens Islands, Station 2 – S. Gilla Lagoon, Station 3 – Mistras Lagoon, Station 4 – Tuscany archipelago, Station 5 – Po Delta, Station 6 – Marano Lagoon, Station 7 – Linosa Island, Station 8 – Crete Island, Station 9 – Danube Delta

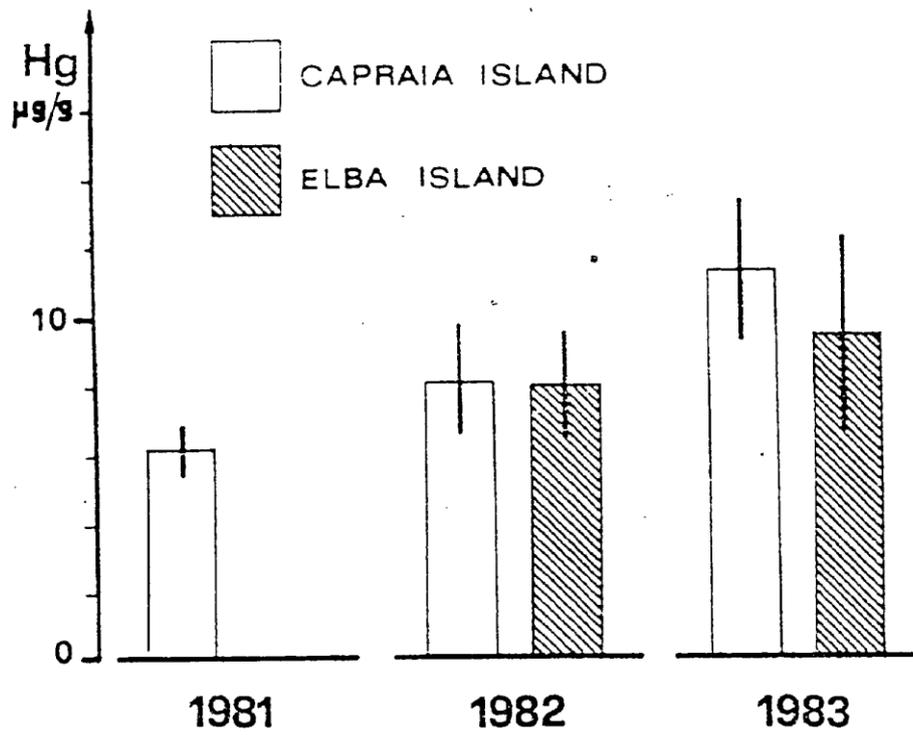


Fig. 5 – Mercury concentrations (mean and standard error)
In eggs of Audouin's Gull

Studio dell'ambiente marino nella zona compresa tra Castiglioncello e la foce del fiume Cecina (LI)

Centro interuniversitario di Biologia marina – Livorno 1987

Sintesi

Studio commissionato dall'Associazione intercomunale 14, redatto a cura del coordinatore delle ricerche dr. **Romano Ferrara**.

Partecipano allo studio : prof. Crema Università di Modena poi sostituito dal prof Castelli, prof. Cognetti e Cinelli Università di Pisa, prof. G. De Renzi per conto della Solvay.

“.....Nel tratto compreso tra Punta Lillatro e il Pontile Vittorio Veneto (Vada, ndr) l'evoluzione della costa è condizionata dall'attività della soc. Solvay, che attraverso il fosso bianco scarica in mare sabbie, prevalentemente carbonatiche, al tasso stimato di circa 180.000 tonn. anno.

Il fiume Fine, dopo la costruzione dell'invaso di Santa Luce (1960, ndr) contribuisce in modo trascurabile al ripascimento della costa. Infatti il rapporto fra i deflussi solidi del fiume Fine e del fosso bianco è di circa 1:10 (Bartolini e Pranzini, 1983)

Dal 1947 fino al 1969 la Solvay ha realizzato strutture di protezione per limitare l'interramento del canale di attracco adiacente al Pontile Vittorio Veneto (molo sopraflutto al pontile e pennello di Pietrabianca). Le due opere hanno comportato un arretramento della linea di riva della zona considerata, a causa della dispersione al largo del materiale scaricato dall'industria, provocata dalle correnti marine instauratesi in relazione alla costruzione delle strutture sopradette.

Per evitare tali processi erosivi nel 1980 la Solvay provvedeva ad accorciare di 45 metri il pennello di Pietrabianca.....

Nella zona di studio sono presenti ad una certa distanza dalla costa praterie di Posidonia oceanica che, totalmente assenti davanti allo scarico, si ricostituiscono in modo particolare verso sud e che contribuiscono alla protezione contro la naturale erosione della costa.

.....

ACQUE di SCARICO

Portata 7.000/10.000 mc/ora valore medio 8.000 mc/ora

Materiale sedimentabile + materiale in sospensione 8/10 gr / litro

Ph 9-9,8

Temperatura 24 - 36 °

Partendo da questi valori medi, risulta che in un anno lo stabilimento industriale sversa nelle acque di mare le quantità sotto riportate:

acque reflue 8.000 X 24 X 365 = 70.000.000 mc anno

materiale sedim + materiale sospeso = 200.000 tonn-anno

Nella tabella sono riportate le concentrazioni dei metalli pesanti disciolti nelle acque di scarico da noi rilevate :

Hg mercurio 20 - 30 nanogr / litro 23 nanogr / litro

Pb piombo 180-900 " 200 "

Cu rame	300/5000	“	500	“
Cd cadmio	500/1000	“	600	“
Zn zinco	300/500	“	450	“

Considerato che annualmente vengono scaricate in mare 70.000.000 mc d'acqua, dalla tabella precedente si ricava che le quantità di metalli disciolti nelle acque immesse nell'ambiente marino sono rispettivamente di :

Hg	1,61	kg-anno
Pb	14	“
Cu	35	“
Cd	42	“
Zn	31,5	“

Considerando che annualmente vengono sversati in mare 70.000.000 mc di acqua dalla tabella si ricava che le quantità di metalli associati al materiale sedimentabile e a quello presente in sospensione nelle acque di scarico immessi nell'ambiente marino ogni anno sono indicativamente :

Hg	126	kg
Pb	5.600	kg
Cu	3.360	kg
Cd	980	kg
Zn	11.200	kg

....E' interessante osservare l'andamento nel tempo delle quantità di mercurio scaricate... in relazione all'istallazione di impianti di trattamento delle acque reflue...I primi dati disponibili in letteratura si riferiscono agli anni antecedenti il 1973, prima della messa in opera degli impianti di trattamento. A quella data la concentrazione di mercurio totale (disciolto + particolato) nelle acque di scarico era di 180 - 200 ug/litro che, in considerazione di una portata media dello scarico di 8000 mc l'ora, comportava l'immissione nelle acque di mare di 12.500/14.500 kg di mercurio l'anno.

Dal 1973 al 1975-76 si è costatata una diminuzione della concentrazione di mercurio totale nelle acque di scarico fino a raggiungere il valore di 4 - 10 ug / litro che corrispondevano ad una perdita annua di 350/750 kg di mercurio.

Durante il nostro studio (1984/86) il valore della concentrazione del mercurio totale presente nello scarico è stato di 1,2 / 2,4 ug/litro, che corrisponde ad una perdita annua di 160 kg di mercurio.

... ..dal confronto dei dati riportati... risulta che i valori della concentrazione di alcuni metalli pesanti disciolti nelle acque della zona antistante lo stabilimento sono tre-quattro volte superiori a quelli di altre zone costiere; valori ancora più elevati sono stati misurati per i metalli associati al materiale particellato...

Mercurio nei sedimenti

I sedimenti dell'area in esame presentano una notevole quantità di carbonati, da mettere in relazione alle quantità di materiale particellato scaricato dall'industria (200.000 tonn/anno).

.Sono state fatte analisi della concentrazione di mercurio nei sedimenti prelevati nell'area dello scarico, nella zona compresa fra Castiglioncello e Capo Cavallo. Campionamenti sono stati effettuati al faro di Vada, e per mezzo di una nave oceanografica, a 3-5 miglia dalla costa al traverso dello scarico.....si possono trarre le seguenti osservazioni :

- elevati valori della concentrazione di mercurio nei sedimenti sono stati misurati in tutta la zona di studio, con valori particolarmente alti a 3-5 miglia dalla costa,
- la concentrazione di mercurio tende ad aumentare allontanandosi dalla costa in direzione dello scarico fino ad almeno 5 miglia,
- i valori più bassi sono stati osservati sottocosta nell'area dello scarico ed al faro di Vada. Questi valori sono tuttavia da ritenersi 3-4 volte superiori al normale livello di background dei sedimenti costieri.

....Questo fenomeno (la concentrazione tende ad aumentare allontanandosi dalla costa, ndr) può trovare spiegazione nella diminuita quantità di mercurio scaricato dall'industria e al maggior ricoprimento con nuovo materiale operato dalle acque effluenti...nelle vicinanze dello scarico.

....Gli alti valori osservati hanno avuto ed hanno tutt'oggi influenza sul contenuto di mercurio negli organismi bentonici che vivono in stretta relazione con il sedimento.

.....

Mercurio nella posidonia oceanica

....(Questa pianta) è stata scelta per la sua importanza come esempio di un piccolo ecosistema nel quale vivono numerosi organismi a vari livelli trofici nella catena alimentare...dai risultati appare evidente che esiste una correlazione tra concentrazione di mercurio nel sedimento e nelle piante....si può concludere che gli organismi bentonici di quest'area risentono in maniera notevole della concentrazione del metallo presente nel sedimento. Il notevole tempo necessario affinché i sedimenti di questa zona raggiungano i loro normali livelli di background per il mercurio (in assenza di ulteriori apporti) è valutabile in alcune decine di anni. Durante questo periodo è facile presupporre che gli organismi delle locali catene alimentari continueranno a presentare anomale concentrazioni di mercurio nei loro tessuti."

Mercurio in alcuni organismi animali

....benchè i valori delle concentrazioni di mercurio negli organismi siano notevolmente diminuiti nel corso degli anni, i livelli del metallo tutt'oggi presenti non sono da considerarsi trascurabili e suggeriscono ulteriori controlli ripetuti nel tempo....in vista di un loro possibile uso come fonte di cibo per l'uomo si ritiene che non siano da considerarsi pericolosi per il consumo occasionale, mentre potrebbero dare luogo ad effetti di accumulo se vanno a costituire parte essenziale della dieta giornaliera.

Mercurio nell'aria e nella pioggia

Sono state eseguite misure della concentrazione di mercurio gassoso presente nell'aria e di quello associato alle precipitazioni atmosferiche...nella vicinanza dello stabilimento Solvay...per mezzo di un dirigibile della Goodyear...dai dati riportati risulta evidente che

i livelli di mercurio nell'aria della zona sono notevolmente più alti di quelli misurati per analoghe zone marine.
Anche la concentrazione di mercurio disciolto nelle acque delle precipitazioni atmosferiche presenta valori elevati...

Discussione delle analisi delle comunità zoobentoniche

L'analisi... mette in evidenza un generale depauperamento a carico sia del numero delle specie che del numero degli individui presenti.... Tale impoverimento giunge ai massimi livelli nella stazione T1A (in prossimità dello scarico, ndr) dove è completamente assente ogni forma di macrofauna.

La modificazione delle comunità è comunque evidente anche nelle altre stazioni.....

CONCLUSIONI GENERALI

...Tale impoverimento giunge ai massimi livelli nelle immediate vicinanze dello scarico dove è assente ogni forma di vita. Allontanandosi da questa area le comunità vanno lentamente ricostituendosi, mostrando tuttavia caratteristiche diverse da quelle riscontrabili in zone analoghe del Mediterraneo.....Particolare attenzione deve essere rivolta al fatto che i sedimenti marini presentano alti livelli di mercurio particolarmente in aree distanti dalla costa (3-5 miglia). Ciò suggerisce che l'impatto ambientale dell'industria interessa un'area molto più vasta di quella inizialmente definita nel programma di studio.

Anche i più elevati livelli di mercurio misurati nell'aria e nelle precipitazioni atmosferiche della zona di Rosignano Solvay, pur essendo solo 4-5 volte superiori ai livelli di background, sono anch'essi indice di un'alterazione delle normali condizioni ambientali locali.

LA DISTRIBUZIONE DEL MERCURIO NEI SEDIMENTI MARINI E LA SUA RELAZIONE CON LA *POSIDONIA OCEANICA* SU UN'AREA COSTIERA CONTAMINATA DA UN VICINO COMPLESSO CLORO-ALCALI (1988)

R. Ferrara, B. Maserti e P. Paterno

INTRODUZIONE

Molti articoli sono già stati pubblicati sulla distribuzione del mercurio nei sedimenti marini della zona di Rosignano Solvay, ed in alcuni organismi che vivono in quell'area. La ricerca descritta in questa pubblicazione riguarda la presenza attuale di mercurio nei sedimenti della stessa area e la relazione con la concentrazione di metallo presente nella *Posidonia oceanica*. Questa pianta, che vive su un substrato ricco di mercurio, potrebbe fornirci informazioni sull'interazione esistente fra organismi bentonici ed i sedimenti; potrebbe essere usata come indicatore biologico di contaminazione da mercurio.

L'area studiata (R. Solvay) è situata lungo la costa tirrenica a circa 20 km a sud di Livorno. I sedimenti marini sono generalmente composti di sabbia carbonata sulla quale spesso si formano colonie di *Posidonia oceanica*. Il complesso cloro-alkali di R. Solvay sta lavorando dal 1920 (*la sodiera dal 1918, l'elettrolisi a mercurio dal 1939, ndr*); il trattamento per le acque di rifiuto non fu installato fino al 1973. Dal 1950 al 1973 grandi quantità di mercurio (12-14 t/annue) finivano in mare tramite il fosso di scarico, fissandosi nei sedimenti. Da quando è stato installato il sistema di depurazione la quantità di mercurio che finisce nel mare è diminuita, raggiungendo oggi 130 kg/annui, come mostrato dalle nostre recenti determinazioni.

ESPERIMENTO

I sedimenti superficiali (0-3 cm), l'acqua del mare e le piante di *Posidonia oceanica* sono stati raccolti in 4 stazioni di campionamento.

I campioni dei sedimenti venivano messi in buste di politene e lasciati congelare prima di analizzarli. Le piante venivano asciugate e divise in foglie e radici e poi messe in buste di politene prima delle analisi.

Ciascun organo della pianta (1 g, f.w.) è stato mineralizzato con una miscela di HNO₃ e H₂SO₄ (1:1) a 120°C per un'ora. Il mercurio totale è stato determinato tramite lo Spettroscopio ad Assorbimento Atomico. L'acqua di mare (400 ml), filtrata con una membrana filtrante (Sartorius SM 11306, con un poro di misura 0.45 µm) è stata foto ossidata per 15 min a pH 1.

RISULTATI E DISCUSSIONI

La tabella 1 mostra i valori totali della concentrazione di mercurio dei sedimenti delle stazioni di campionamento riportati in Fig. 1.

I sedimenti, per la maggior parte sabbiosi, contengono una quantità considerevole di carbonato derivante dallo scarico del complesso industriale (100.000 t/annue).

(nello studio del 1987, pag. 38, e negli studi odierni, la quantità di sabbie carbonatiche riversate in mare è indicata in 200.000 tonn/anno , NDR).

Dalle informazioni riportate nella tabella 1 si possono trarre le seguenti conclusioni:

- alti valori di mercurio sono stati riscontrati in tutta la zona studiata, con valori particolarmente alti a 3-5 miglia dalla costa (4.20-6.48 µg/g, d.w.);
- i valori più bassi sono stati trovati nell'area di scarico e nella stazione di campionamento n. 4. Questi valori però rimangono 3-4 volte superiori a quelli normalmente riscontrati nei sedimenti costieri.
- La concentrazione di mercurio tende a crescere aumentando la distanza dalla costa, fino a circa 5 miglia.

Questo fenomeno può essere spiegato con il fatto che il nuovo materiale, scaricato attualmente dal complesso industriale, contenente una minore quantità di mercurio, ricopre il vecchio, specialmente lungo la battigia e vicino allo scarico. Nelle stazioni più a largo, dove il processo di ricoprimento ha un'influenza minore, i sedimenti continuano a presentare alti valori di mercurio, come in passato. Questo conferma l'importanza rappresentata dai sedimenti nella distribuzione di mercurio nell'ecosistema marino, e come essi costituiscono una fonte secondaria del metallo (la fonte primaria è rappresentata dalle nuove emissioni di mercurio - NDR) che prolunga i suoi effetti nel tempo.

I valori della concentrazione di mercurio riscontrati in diversi organismi marini sono riportati nella tabella 2, insieme ai valori dei sedimenti e dell'acqua.

Dalla tabella 2 si possono trarre le seguenti conclusioni:

- Esiste una correlazione fra la concentrazione di mercurio nei sedimenti e in quella delle piante. Invece, la concentrazione più bassa di metallo è stata trovata nella *Posidonia oceanica* raccolta nella stazione n. 4, dove i sedimenti presentano livelli di mercurio pari a 0.34 µg/g, d.w. I valori più alti sono stati trovati nelle piante raccolte nella stazione 1, dove i sedimenti presentano valori di mercurio pari a 0.93 µg/g d.w.
- Esiste una distribuzione particolare di mercurio in diverse parti delle piante. I valori più alti sono stati osservati nelle radici e nei rizomi, organi delle piante che sono a stretto contatto con i sedimenti.
- I valori della concentrazione di mercurio dissolto nelle acque dell'area in questione variano da 8.1 a 9.2 ng/l e non mettono in luce nessuna differenza nelle zone esaminate.

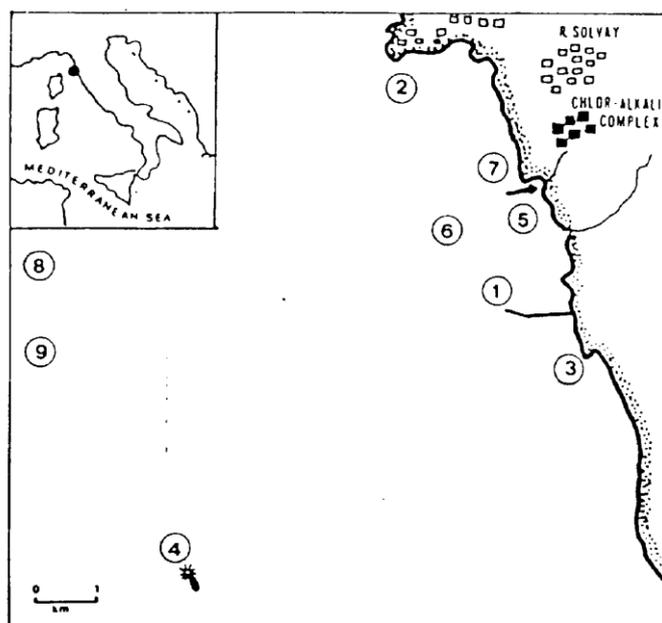


Figure 1 - Studied area and sampling stations - discharge of the chlor-alkali complex

CONCLUSIONE

Dai risultati descritti qui sopra si può concludere che nonostante il complesso cloro-alkali abbia installato appropriati impianti di trattamento dei rifiuti acquosi, per limitare la quantità di mercurio emesso nell'ambiente marino, i sedimenti dell'area di studio presentano ancora alte concentrazioni del metallo, specialmente a 3/5 miglia dalla costa. Questo fatto conferma che i sedimenti costituiscono un "rubinetto sempre aperto" di mercurio, che viene rilasciato lentamente nell'habitat marino. Considerando le caratteristiche fisiologiche delle piante e la loro larga distribuzione nel Mediterraneo risulta che la *Posidonia oceanica* è un perfetto indicatore della contaminazione da mercurio.

Table 1 - Mercury concentration ($\mu\text{g/g}$, d.w.) in the sediments and depth (m) of sampling stations

Station	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Depth	8	10	6	8	1	2	1	70	67
Sediment	0.93	0.62	0.56	0.34	0.12	0.14	0.24	6.48	4.20

Table 2 - Mercury concentration (d.w.) in various organs of *Posidonia oceanica*, sediment and seawater

Station		1	2	3	4
Leaf	($\mu\text{g/g}$, f.w.)	0.075	0.060	0.065	0.022
Rhizome	($\mu\text{g/g}$, f.w.)	0.235	0.084	0.128	0.033
Root	($\mu\text{g/g}$, f.w.)	0.249	0.080	0.190	0.088

Sediment	($\mu\text{g/g}$, f.w.)	0.93	0.62	0.56	0.34
Seawater	(ng/l)	9.1	9.2	8.1	8.6

“Diffusione e trasferimento dei contaminanti persistenti nelle catene trofiche dell’arcipelago toscano”

Renzoni ed altri Università di Siena 1990

sintesi

“...Nel triennio 1986/89 sono state affrontate le problematiche seguenti.

Studio della distribuzione del mercurio, certamente il contaminante più diffuso nell’arcipelago toscano e di maggiore rilevanza tossica, nel maggior numero possibile di organismi pelagici e bentonici...obiettivo principale era lo studio dei processi di trasferimento del metallo nelle catene alimentari marine fino ai consumatori terminali ed in particolare all’uomo. E’ noto infatti che il consumo di prodotti della pesca costituisce una delle principali vie di assunzione della forma organica del mercurio: il metilmercurio (molto tossico e con tempi di eliminazione molto lunghi).

Nella fauna marina e nei sedimenti superficiali dell’arcipelago toscano il mercurio è presente in concentrazioni che possono risultare anche 50 volte superiori a quelle generalmente rilevate in altre aree marine. L’origine del metallo è quasi esclusivamente naturale e è dovuta soprattutto ai processi di “weathering” (esposizione alle intemperie di rifiuti minerari, ndr) nell’area mercurifera dell’Amiata..

Segnali positivi invece si avvertono in una delle aree più compromesse della costa toscana: il tratto di mare antistante gli impianti industriali di Rosignano Solvay. Tale risultato è da porre in relazione con la drastica riduzione nelle quantità di metallo scaricate e con la copertura operata dal nuovo materiale particellato depositatosi negli ultimi anni... Ad oltre tre miglia dalla costa... le concentrazioni del metallo risultano ancora elevate.

Implicazioni per i forti consumatori di prodotti ittici

Per tutelare la salute dei consumatori, sin dal 1972, un comitato di esperti FAO/OMS suggerì di non superare una dose settimanale di 0.3 mg di mercurio, di cui non più di due fossero costituiti da metilmercurio. Moltissimi paesi hanno fissato dei limiti di concentrazione per i prodotti della pesca ed anche in Italia, in periodi successivi, sono state introdotte delle normative tendenti a limitare dapprima la concentrazione del metallo nei prodotti d’importazione extra-CEE, quindi anche quelle di alcuni molluschi e dei maggiori pesci predatori di produzione nazionale.

Il limite di 0.7 $\mu\text{g/g}$ p.f. tutela ampiamente la salute del consumatore medio italiano che, con un consumo annuo di circa 13 kg (250g/settimana) di prodotti ittici (la metà dei quali di provenienza extra-mediterraneo), ben difficilmente può superare un’assunzione settimanale di 0.2 mg di metilmercurio. Altrettanto tutelate invece, non appaiono alcune categorie sociali come i pescatori, i pescivendoli ed i loro familiari. Alla luce dei risultati acquisiti con il “Progetto Mare” appare chiaro che alcune fasce di popolazione, soprattutto a Porto Ercole e nelle zone a Sud dell’Argentario, rischiano di accumulare dosi eccessive di metilmercurio, sia per la frequenza di pasti a base di pesce, sia per le caratteristiche del pescato.

In base alle indicazioni fornite dai pescatori di Porto S. Stefano e di Porto Ercole e dai loro familiari, sul numero e la qualità di pasti a base di pesce durante l'arco della settimana, è stata ricavata una dieta tipo (Fig. 9) ed è stato possibile stabilire il carico potenziale relativo di ciascuna specie (Fig. 10). La somma dei carichi potenziali relativi fornisce il carico potenziale globale stimato (assumendo che un pasto a base di pesce equivalga ad un consumo di circa 150 g di parte edibile) (Fig. 11); ossia la concentrazione di mercurio che si può misurare in un ipotetico pasto a base di prodotti ittici, provenienti dalle acque dell'Argentario. Generalmente, un pasto normale è composto da una o poche specie ittiche, le quali cambiano da un pasto all'altro, tuttavia, dovendo adottare un pasto tipo, questo risulterà composto da tante piccole porzioni (espresse in percentuale) del maggior numero di specie tra quelle abitualmente consumate dalla popolazione.

Dai dati sulla frequenza settimanale di pasti a base di pesce nel gruppo di popolazione in esame, è stato possibile stimare la quantità di mercurio assunta (considerando ininfluenza l'assunzione del metallo con le bevande o con gli altri alimenti e che tutto il pesce sia di provenienza locale). È risultato così che oltre il 50% del campione di popolazione considerato, con oltre 4 pasti settimanali a base di prodotti della pesca, (max 7) superano la dose massima di assunzione consigliata dagli esperti FAO/OMS per il mercurio e il metilmercurio.

Tale situazione di rischio emerge chiaramente dal confronto tra i risultati delle analisi condotte sui capelli dei pescatori, pescivendoli e loro familiari, con quelli di un gruppo di controllo (persone residenti a Siena con una dieta che prevede solo occasionalmente pasti a base di pesce) (Fig. 12).

Il contenuto medio di Hg nei capelli delle persone dell'Argentario che mangiano prodotti della pesca per 3-4 volte alla settimana è 5 volte superiore a quello rilevato nel gruppo di controllo, mentre nei forti consumatori è addirittura 10-15 volte superiore. Tra questi ultimi, gli individui di sesso maschile sembrano accumulare il metallo in misura nettamente superiore rispetto alle donne.

3.1.4 valutazione del rischio

I dati sin qui riportati dimostrano chiaramente che all'Argentario i forti consumatori dei prodotti della pesca locale, superano il livello massimo di assunzione del mercurio raccomandato dall'OMS. L'analisi dei capelli dimostra che tale assunzione è strettamente correlata al consumo di prodotti ittici.

Tuttavia, dovendo fornire una valutazione del rischio d'insorgenza dei quadri tossicologici tipici del metilmercurio (parestesia, atassia, disturbi della parola, del campo visivo e della sfera uditiva ed altri danni neurologici irreversibili) nei forti consumatori, l'unica possibilità è costituita dal confronto con i dati riportati in letteratura. A questo riguardo occorre premettere che esistono opinioni molto discordanti sui valori soglia di mercurio nei capelli, oltre i quali è opportuno eseguire un controllo medico del paziente (da 20 a 200 $\mu\text{g/g}$).

Dalle esperienze maturate con i gravi disastri di Minamata, Niigata ed in Iraq (anche se in questi casi si trattava di intossicazioni piuttosto acute) sembra che esista un rischio pari a 5-10%, che si possa manifestare l'insorgenza di danni neurologici, quando la concentrazione del metilmercurio nei capelli raggiunge i 50 $\mu\text{g/g}$. Tale valore soglia, data la sensibilità dei feti al metilmercurio, nelle donne in gravidanza va ridotto a 20 $\mu\text{g/g}$.

Nel campione di popolazione dell'Argentario nessuna donna si avvicina a questo limite e tra gli uomini solo alcuni individui superano di poco il valore di 50 ppm. Non ci risulta che in individui dell'Argentario siano mai stati segnalati danni neurologici riconducibili ad una eccessiva assunzione di metilmercurio; cio' non toglie, che tutta la popolazione a rischio debba essere sottoposta a controlli periodici e che, soprattutto in questa area, venga svolta una adeguata attività di educazione alimentare. Quest'ultima dovrebbe essere mirata sia alla diversificazione degli alimenti, sia ad orientare i consumatori verso quegli organismi (consumatori secondari e detritivori) con minori carichi potenziali di mercurio (Fig. 10).

3.1.5 Ulteriori sviluppi delle ricerche sul mercurio

Le ricerche svolte hanno riproposto anche un altro problema particolarmente stimolante e tuttora irrisolto: i notevoli accumuli di mercurio nel tessuto muscolare degli organismi raccolti a notevole distanza dalla costa e profondità, dove i sedimenti e l'acqua risultano pressoché incontaminati. In Fig. 13 vengono confrontati i tenori medi di mercurio misurati in organismi raccolti a S/E di Montecristo tra i 400 e i 600 m di profondità, con quelli di organismi della stessa specie e dello stesso 'range' di dimensioni, provenienti dalle stesse aree di pesca della fascia costiera. Risultati più o meno corrispondenti sono stati ottenuti con organismi della Gorgona (Leonzio et al., 1981) o della scarpata continentale del Mar Ligure (Capelli et al., 1987). Quindi oltre ai parametri sin qui messi in evidenza (il grado di contaminazione ambientale, il livello trofico dell'organismo, la dinamica intraspecifica di accumulo legata alle sue dimensioni e/o tempo di esposizione, al sesso, al ciclo biologico ecc.), altri fattori, probabilmente, entrano in gioco nei processi di accumulo del metallo.

E' stato ipotizzato (Aston e Fowler, 1985) che fattori ecologici come la qualità e la disponibilità del cibo ed i diversi ritmi di accrescimento (a parità di dimensioni gli organismi pescati a largo potrebbero essere più vecchi) possano contribuire a determinare questa 'anomalia'. Tuttavia, considerando che i tenori di mercurio nella fauna bentonica della scarpata continentale del Tirreno, del Mar Ligure e di altre aree del Mediterraneo risultano anomale anche rispetto a quelle misurabili in organismi della stessa specie e dimensioni, raccolte in aree più o meno corrispondenti dell'Atlantico (Thibaud, 1971, Bernhard e Renzoni, 1977; Hornung et al., 1980), sembra più verosimile ascrivere tale anomalia alle peculiari caratteristiche del Mar Mediterraneo.

Uno dei parametri che maggiormente differenziano il Mediterraneo dagli altri bacini è certamente la temperatura dell'acqua; infatti, anche alle massime profondità questa si mantiene al di sopra dei 13°C. Da esperienze di laboratorio e da rilevazioni dirette è noto che i naturali processi di mutilazione del mercurio aumentano considerevolmente con la temperatura; per esempio, tra i fondali oceanici (intorno agli 0°C di temperatura) e quelli del Mediterraneo, dovrebbe verificarsi un incremento di un fattore 2-3 nel grado di mutilazione. Dato che è soprattutto il metilmercurio ad accumularsi nel tessuto muscolare degli organismi bentonici di profondità, tali accumuli potrebbero essere spiegati con l'anomalia termica del bacino. I considerevoli decrementi nelle concentrazioni del metallo in organismi bentonici della stessa specie e dimensioni raccolti nella piattaforma continentale (Fig. 13), oltre che a fattori ecologici, potrebbero essere dovuti alla decomposizione fotolitica del metilmercurio (Renzoni et al., 1990). Per ora si tratta di una ipotesi molto originale, alla quale stiamo lavorando. Le ricerche

preliminari condotte in laboratorio sulla fotolisi del legame C-Hg ed i numerosi dati acquisiti su gruppi di *Nephrops norvegicus* pescati a diverse profondità nel Golfo del Leone, nel Mar Ligure, nel Tirreno e nell'Adriatico, sembrerebbero indicare che effettivamente, oltre ai fattori biologici, anche quelli fisici come luce e temperatura possono svolgere un ruolo di primo piano nei processi di accumulo e di biomagnificazione del mercurio.

4. CONCLUSIONI

Molti ricercatori del Dipartimento di Biologia Ambientale dell'Università di Siena, da quasi un ventennio svolgono delle ricerche sulla contaminazione da metalli e da molecole di sintesi persistenti negli ecosistemi marini. Quindi il "Progetto Mare" ha costituito un'occasione per approfondire le conoscenze ed individuare i "trends" nella diffusione dei principali inquinanti nell'Arcipelago Toscano. Oltre al mercurio (un contaminante particolarmente tossico nella forma mutilata e che trova nell'alimentazione con prodotti della pesca la principale via di assunzione per l'uomo), è stata studiata la diffusione degli altri metalli e soprattutto è stato eseguito per la prima volta, un ampio monitoraggio sulla presenza di un altro elemento particolarmente tossico: il cadmio. Per quanto riguarda i contaminanti xenobiotici particolare attenzione è stata dedicata all'andamento nel tempo delle concentrazioni di idrocarburi, all'andamento nel tempo delle concentrazioni di idrocarburi clorurati in organismi ai vertici delle catene alimentari. Inoltre sono state messe a punto le procedure analitiche ed è stato eseguito un monitoraggio sulla presenza degli organostannici nelle acque dei principali porti della Toscana. Negli ultimi anni, infatti, l'applicazione di questi composti come agenti disincrostanti per gli scafi delle navi e delle barche per le condotte di raffreddamento, ha determinato danni rilevanti, anche se in aree circoscritte, agli ecosistemi marini e soprattutto agli impianti di acquacoltura.

I risultati acquisiti permettono di delineare un quadro esauriente sulla diffusione dei principali contaminanti persistenti nell'Arcipelago Toscano, sui processi in atto (di medio e lungo termine) e sugli eventuali rischi connessi al consumo dei prodotti della pesca. La notevole mole di dati acquisiti dovrebbe risultare particolarmente utile per l'eventuale adozione di misure politico-amministrative tendenti ad una corretta gestione del territorio ed alla salvaguardia della salute umana.

Il mercurio costituisce il contaminante più diffuso dell'Alto Tirreno ed in generale del bacino del Mediterraneo. Per molti anni questo problema ha focalizzato l'attenzione dei programmi di ricerca promossi da FAO/UNEP/WHO/IAEA, ed il lavoro svolto con il "Progetto mare" in uno dei 'punti caldi' del Mediterraneo (le aree di pesca antistanti la foce dei fiumi provenienti dal comprensorio del Monte Amiata) costituisce un contributo molto importante per una migliore conoscenza dei processi di accumulo e di trasferimento del metallo nelle catene alimentari e soprattutto all'uomo. La vasta indagine condotta sugli organismi marini (pelagici e bentonici) ha permesso di valutare la concentrazione di mercurio nelle specie di maggior rilevanza economico-commerciale pescate all'Argentario; quindi, basandosi sulla composizione dei pasti dei consumatori locali, è stato stimato il carico potenziale del mercurio in un ipotetico pasto a base di prodotti della pesca. È risultato così, che tutte le persone che consumano più di 4 pasti/settimana costituiti da prodotti ittici locali, superano la dose massima di assunzione per il mercurio ed il

metilmercurio consigliata dagli esperti FAO/OMS. Tale situazione di rischio emerge chiaramente dal confronto tra i risultati delle analisi eseguite sui capelli dei pescatori, pescivendoli e loro familiari, con quelli di un gruppo di persone di controllo (che consumano pesce solo occasionalmente). Nel campione di popolazione considerato, alcuni forti consumatori superano il valore di 50 µg/g di mercurio totale nei capelli. Dai dati riportati in letterature, oltre tale valore soglia c'è il rischio (5-10%) d'insorgenza di danni neurologici. Fortunatamente, non risulta che questi siano mai stati descritti in individui dell'Argentario anche se, riteniamo opportuna l'effettuazione di controlli medici periodici, nelle persone più esposte.

Più che una campagna di stampa o con gli altri sistemi d'informazione che inevitabilmente determinerebbero inutili allarmismi e danni incalcolabili all'economia della pesca, sembra opportuna un'opera di informazione e di educazione alimentare rivolta ai forti consumatori locali ed ai loro familiari. L'obiettivo dovrebbe essere quello di orientarli verso una maggiore diversificazione degli alimenti e verso quelle specie (indicate anche nella presente relazione) con i minori carichi potenziali di mercurio.

Presso il Dipartimento di Biologia Ambientale sono attualmente in corso degli studi per mettere in evidenza eventuali danni cromosomici o neurologici nei soggetti a maggior rischio. Sono state avviate anche una serie di ricerche per evidenziare i fattori (chimici, fisici e biologici) maggiormente coinvolti nei notevoli processi di accumulo del mercurio negli organismi pescati a notevole profondità e distanza dalla costa (per esempio alla Gorgonia ed a Montecristo) dove le acque ed i sedimenti risultano incontaminati.

In conclusione, mentre per l'area antistante gli stabilimenti industriali di Rosignano Solvay i livelli della contaminazione da mercurio stanno diminuendo e si sta verificando un lento ma progressivo recupero ambientale, per quel che riguarda invece, gli elevati tenori dei metalli negli organismi pescati davanti alla foce del Fiora e nella scarpata continentale del Tirreno probabilmente, non sono da attendersi significative modificazioni. Questa 'anomalia' infatti, sembra determinata soprattutto dalle caratteristiche geologiche, morfologiche e fisico-chimiche del Mediterraneo ed interessa anche gli organismi raccolti a notevoli profondità e distanze da aree con giacimenti cinabreriferi come quelle dell'Amiata, della Jugoslavia o dell'Algeria.

Per quanto riguarda gli altri metalli, le determinazioni analitiche eseguite permettono di escludere contaminazioni degne di rilievo. I numerosi dati acquisiti sul contenuto di cadmio negli organismi marini indicano chiaramente che questo metallo non dà luogo a fenomeni di biomagnificazione nelle catene alimentari; anzi, il tessuto muscolare dei predatori generalmente, contiene concentrazioni di cadmio più basse di quelle presenti nei consumatori secondari. Il fatto che questo metallo si accumuli soprattutto nel fegato, nel rene ed in altri organi generalmente non edibili per l'uomo, fa escludere qualsiasi rischio, anche per i forti consumatori di prodotti ittici.

I policlorobifenili (PCBs) costituiscono gli idrocarburi clorurati nettamente prevalenti nella componente lipidica dei tessuti dei pesci predatori e degli uccelli marini. Malgrado l'impiego di queste sostanze sia proibito da alcuni anni, solo a partire dal 1985 sembra avvertirsi una significativa riduzione nelle concentrazioni presenti nelle uova degli uccelli. Naturalmente questo 'trend' andrà confermato con ulteriori, futuri rilevamenti. Anche i pesticidi organoclorurati (DDT e DDE ed HCB), pur essendo presenti negli organismi dell'Arcipelago Toscano in concentrazioni nettamente inferiori, confermano un simile andamento. In accordo con i risultati di precedenti ricerche, l'area a nord dell'Isola d'Elba, maggiormente interessata da scarichi industriali, urbani e da culture agricole

intensive risulta piu' contaminata da xenobiotici rispetto a quella antistante la costa grossetana.

I dati sugli organostannici, certamente tra i primi del Tirreno e dell'intero Mediterraneo, mostrano che in alcuni porticcioli turistici della Toscana, poco profondi e con scarso ricambio delle acque, si raggiungono discreti livelli di contaminazione. Tuttavia la situazione ambientale che sembra destare maggiore preoccupazione è quella del porto di Livorno, dove, al rilascio di tributilstagno dagli scafi delle numerose navi ed imbarcazioni, si aggiunge quello delle condotte di raffreddamento della centrale elettrica. E' stato stimato che ogni giorno, circa 8 kg di TBT diffondono verso il mare aperto e tale quantitativo, malgrado la notevole diluizione e la degradazione potrebbe risultare tossico per l'ecosistema delle Secche della Meloria, poco profondo e molto vicino al porto.

BIBLIOGRAFIA

- ASTON S.R. S.W. FOWLER, 1985. Mercury in the open Mediterranean: evidence of contamination? *Sci. Total Environ*, 43,13-26.
- BACCI E., 1989. Mercuri in the Mediterranean. *Mar. Pollut. Bull.*, 20,59-63.
- BACCI E., F. BALDI, R. BARGAGLI E C. GAGGI, 1984. Recovery trends in a mercury-polluted marine area. *FAO Fisheries rep. N. 325*, pp20-28, FAO, Rome.
- BACCI E., S. FOCARDI, C. LEONZIO e A. RENZONI, 1979. *Contaminanti in organismi del Mar Tirreno*. Conv. Scient. Naz., CNR, P.F. "Oceanografia e Fondi Marini", Roma.
- BACCI E. e C. GAGGI, 1989. Organ. compounds in harbour and marine waters from the Northern Tyrrhenian Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 20,290-292.
- BALDI F. e R. BARGAGLI, 1979. Analisi sedimentologica e distribuzione di metalli in tracce nei sedimenti marini recenti davanti al parco della Maremma (Tirreno sett.). *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat.*, 85,299-314.
- BALDI F. e R. BARGAGLI, 1982. Chemical leaching and specific surface area measurements of marine sediments in the evaluation of mercury contamination near cinnabar deposits. *Mar. Environ. Res.*, 6,69-82.
- BALDI F. e R. BARGAGLI, 1984. Mercury pollution in marine sediments near a chlor-alkali plant: distribution and availability of the metal. *Sci. Total. Environ.*, 39,15-26.

Dall'Accordo fra Solvay e Consiglio dei delegati sindacali di Rosignano dell'8.7.1991

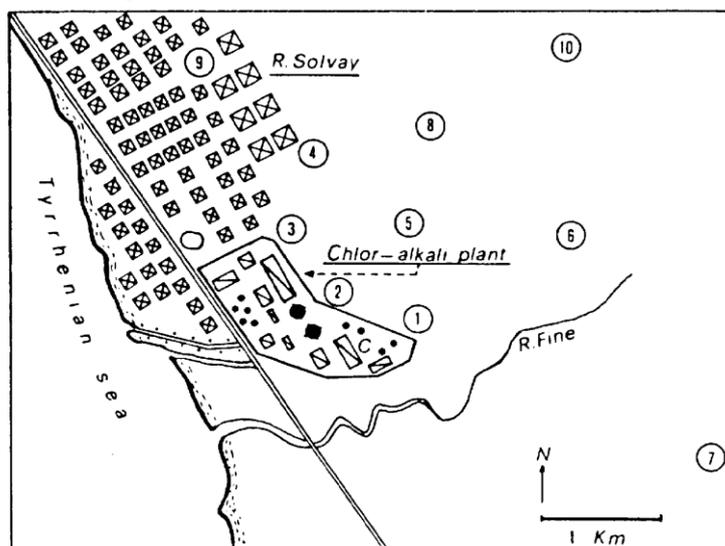
“.....Per quanto riguarda l'elettrolisi, qualora a livello nazionale venisse predisposto un piano di riconversione delle celle da celle a mercurio a celle a membrana, la Società è disponibile a studiarne tecnicamente la fattibilità, purchè le venga concesso lo stesso trattamento riservato ai concorrenti nazionali, anche se nel passato ha già effettuato investimenti che hanno risolto il problema del mercurio”.

“Mercurio sulle piante, suolo ed atmosfera vicino ad un complesso cloro-alkali”

Maserti e Ferrara CNR Pisa 1991

sintesi e traduzione dalla lingua inglese

“Area di studio e stazioni di campionamento”



Dai risultati di questo studio appare che l’impatto nell’ambiente terrestre è ristretto ad un’area circoscritta intorno al complesso, come dimostrato dal rapido decremento dei livelli di mercurio tanto in aria quanto nelle piante con il crescere della distanza dalla fabbrica. Tipici valori di fondo (3/5 ng/mc) sono raggiunti entro un raggio da 4 a 5 chilometri dal punto di emissione, con una asimmetria nella distribuzione spaziale dovuta alla presenza di venti prevalenti nord e nord-est. La più importante fonte di mercurio atmosferico è rappresentato dalla emissione delle celle elettrolitiche. “

“Emissioni di mercurio in atmosfera da un complesso cloro-alkali, misurate con la tecnica Lidar”

Ferrara e Maserti CNR Pisa 1991

sintesi e traduzione dalla lingua inglese

“Sono riportati dati sul flusso atmosferico di mercurio misurato con il sistema Lidar in un impianto cloro-alkali localizzato nell’Italia centrale. Due fonti di mercurio sono state identificate sopra i reparti di celle elettrolitiche. Un valore di flusso di 36 gr/ora-1 è stato determinato durante il giorno, mentre di notte il valore aumentava a 56 gr/ora-1.

Il mercurio emesso in atmosfera è stato rilevato in 4 grammi per 1000 kg di cloro prodotto.*)

Le concentrazioni di mercurio atmosferico sono state supportate con alcune determinazioni fatte con la tecnica del punto monitor.

..... Nei più avanzati impianti le perdite di mercurio nell’ambiente sarebbero meno di 3 grammi per 1000kg di cloro prodotto. Il mercurio è rilasciato nell’ambiente principalmente nei rifiuti in acqua, in atmosfera e in parti d’impianto dismessi.

a- Il mercurio perso nei rifiuti in acqua non dovrebbe superare il valore di circa 1 grammo per 1000 kg di cloro prodotto.

- b- Il mercurio emesso in atmosfera (specialmente dalle celle elettrolitiche) sarebbe nell'ordine di 1,5-2 gr per 1000 kg di cloro prodotto.
- c- Il mercurio in parti d'impianto, parti di vecchie celle, ecc, non è facilmente stimabile.

In questo articolo riportiamo uno studio sulle emissioni di mercurio in atmosfera da un impianto cloro-alcali localizzato in Italia centrale. Il complesso di Rosignano Solvay (LI) produce 120.000 tonnellate di cloro l'anno. Conseguentemente la perdita minima di mercurio nell'ambiente sarebbe circa 360 kg l'anno, se le più moderne tecniche fossero applicate. Dal nostro precedente lavoro (Maserti e Ferrara 1991) il mercurio scaricato in acqua scaricata nell'area costiera è stato stimato nell'ordine di 150/180 kg anno. Pochi dati sono disponibili sulla concentrazione di mercurio nell'atmosfera circostante questo complesso cloro-alcali (Maserti e Ferrara 1991), mentre nessuna informazione è disponibile sul mercurio emesso direttamente in atmosfera da questo complesso.

Conclusioni

Dalla determinazione del mercurio atmosferico, compiuta con il metodo Lidar sopra l'impianto cloro-alcali di Rosignano Solvay, sono state localizzate due distinte fonti. La principale fonte è l'emissione dalle celle elettrolitiche con un flusso di 31-65 grammi-ora. L'altra fonte, di minore importanza, presenta un flusso di 2-4 grammi/ora ed è localizzata sopra i vecchi depositi di rifiuti solidi rimossi dai contenitori in riparazione. La distribuzione delle concentrazioni di mercurio in atmosfera ottenuta con il metodo Lidar evidenzia la presenza di questi punti cruciali e un repentino decremento dei livelli di mercurio, raggiungendo i valori di fondo a circa 1-2 km dal complesso. appare evidente che la massima concentrazione è raggiunta proprio sopra l'uscita della ventilazione delle celle (25 metri) e che la ricaduta dei vapori di mercurio risulta in elevati valori, ma in un'area circoscritta di terreno.

* Corrispondenti a 480 kg di mercurio l'anno in atmosfera, ndr.

Mercury emissions measured by a lidar system

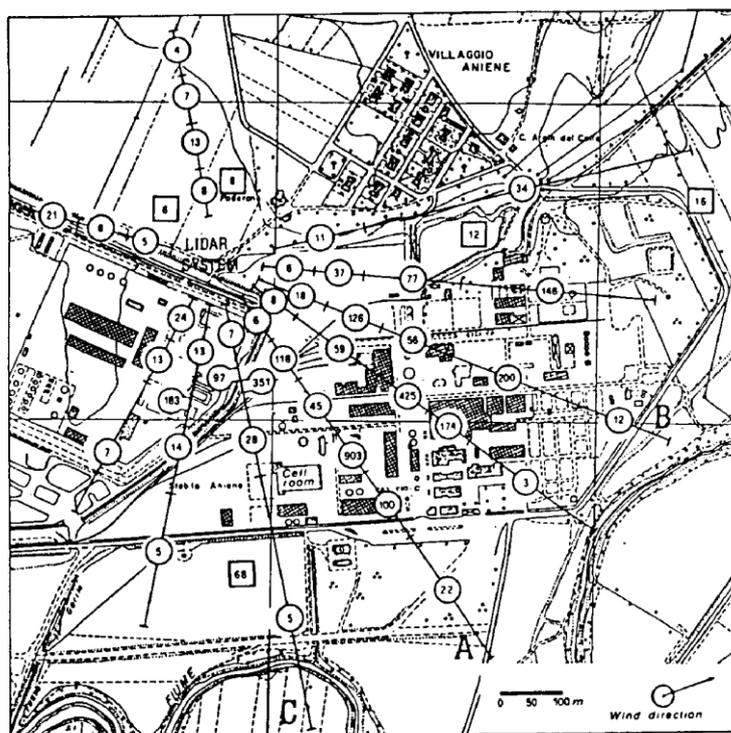


Fig. 2. Horizontal map of the mercury distribution above the chlor-alkali complex measured by the lidar. Along the given measurement directions, mean mercury concentrations were evaluated as presented in the circles for the integration intervals marked along the lines. The length of the integration intervals were selected depending on the concentration level of mercury. The results of point monitors are included in square boxes.

“Mercurio in un consumatore primario (*Eobania vermiculata**), raccolto presso un impianto cloro alcali”

Bertani, Trifoglio, Cosimi, Zuccherelli USL 14 , De Liso CIBM Livorno , Maserti e Ferrara CNR
Pisa 1994 Sintesi e traduzione dalla lingua inglese

*chiocciola – lumaca

INTRODUZIONE

Questa ricerca segue i nostri precedenti studi svolti per valutare la contaminazione da mercurio nell'ambiente intorno al complesso cloro-alcali di Rosignano Solvay, situato a 20 Km da Livorno nell'Italia centrale.

Questo complesso ha prodotto soda caustica e cloro usando cellule elettrolitiche a mercurio dal 1920 (dal 1918 è in funzione la sodiera, mentre l'elettrolisi a mercurio è in funzione dal 1939 - NdR); la produzione presente è 120.000 t/anno di cloro. I trattamenti per contenere la contaminazione di mercurio nelle acque di rifiuto non furono installati fino al 1973. Dal 1950 al 1973 grandi quantità di metallo (12-14 t/anno) finivano in mare. Da quando è stato installato l'impianto per la depurazione fino ad oggi, la quantità di mercurio finito in mare è diminuita, toccando il valore di 130 kg/anno. L'impatto ambientale causato da questo complesso sull'ambiente marino è stato studiato estesamente da diversi studiosi (1-4).

Pochi studi sono disponibili sull'impatto sull'ambiente terrestre, a parte quello di Bargagli et. Al. (5), riguardante la concentrazione di mercurio nei licheni, e quello di Maserti e Ferrara (6) sulla distribuzione di mercurio nella vegetazione intorno al complesso. Questi studi, portati avanti sui livelli di mercurio su piante e licheni, mostrano un asimmetrico modello con *valori 5 volte più alti* rispetto ai valori di fondo ad una distanza di 2-3 km dal complesso.

Nel 1990, usando la tecnica sensing remote, conosciuta come LIDAR sviluppata dall'Università Lund (Svezia) (7), siamo riusciti per la prima volta a identificare le fonti principali di emissione di mercurio dal complesso e quantificare i loro flussi (8). Da questi studi è stato trovato che le fonti principali di mercurio elementare sono le cellule elettrolitiche, con un flusso di 31-65 g/h, e i vecchi depositi di rifiuti solidi, con un flusso di 2-4 g/h, corrispondente ad un ammontare totale di 400 kg/anno emesso nell'atmosfera.

Questo fascicolo riguarda uno studio sui livelli di mercurio in un consumatore primario, la lumaca di terra *Eobania vermiculata* (Mollusca, Gasteropoda), con l'intento di capire quali sono gli effetti della contaminazione da mercurio nel primo livello della catena alimentare terrestre. A causa delle loro abitudini di cibarsi delle foglie, le lumache sono particolarmente esposte alla contaminazione derivata dalla deposizione atmosferica.

Il ratto (*Rattus Norvegicus* Berk) e il topo selvatico (*Apodemus sylvaticus* L.) sono i principali predatori di questa lumaca. I molluschi sono stati usati spesso per questi studi sull'inquinamento da metalli pesanti sia nell'ambiente marino che in quello terrestre (9-16). Essi accumulano una concentrazione maggiore rispetto a molti altri gruppi zoologici (17), una peculiarità probabilmente dovuta dalle loro abitudini alimentari e fisiologiche (18).

Gli studi fatti sul metabolismo dei metalli pesanti nelle lumache di terra riportano alte quantità di cadmio, piombo e zinco nelle ghiandole dell'intestino delle *Helix pomatia* (19), *Helix aspersa* (20) e *Cepea ortensis* (21), mentre il rame sembra che si accumuli nel manto dei piedi (16,19,20).

Nessun dato sui livelli di mercurio nei molluschi terrestri è disponibile in letteratura.

ESPERIMENTI

La figura 1 riporta la mappa dell'area studiata insieme alla posizione delle stazioni di campionamento. Questo studio si è avvalso di sei stazioni di campionamento, selezionate sulla base di lavori precedenti (6,8) come esempio tipico della distribuzione di mercurio nell'area studiata. Le stazioni di campionamento 1-4 si trovavano vicino al complesso, la stazione 5 si trovava a circa 5 km dal complesso lungo la direzione del vento prevalente, mentre la stazione 6, usata come controllo, si trovava a 20 km dall'area esaminata

(Montescudaio), una zona non esposta alla contaminazione di mercurio. La lumaca scelta per questo studio è la comune e commestibile lumaca di terra *Eobania vermiculata*. Dei campioni di vegetali (*Rumex* sp. e *Solidago* sp.), dei quali questa lumaca si nutre, sono stati raccolti insieme a dei campioni di terreno in tutte e sei le stazioni. Il campionamento è iniziato nel Settembre 1991. A causa della continua variabilità nella concentrazione di mercurio nell'atmosfera, i campioni d'aria sono stati registrati da Settembre 1991 a Maggio 1992. In ogni stazione sono state raccolte 30 singole *Eobania vermiculata*; per selezionare lumache della stessa età solo 10 di quelle raccolte sono state usate, quelle che erano di peso e taglia simili, e che avevano le labbra intorno all'operculum (denotando la cessazione della crescita del guscio).

E' molto difficile capire la vera età delle lumache, ma i criteri sopraelencati ci hanno permesso di creare un gruppo abbastanza omogeneo. Le lumache sono state tenute a temperatura ambiente per 6 giorni per evitare l'evacuazione dell'intestino prima delle analisi. Le lumache sono state congelate, i tessuti molli separati dal guscio, ed entrambi asciugati in un forno elettrico a 40°C per 72 ore.

Tutto il corpo è stato mineralizzato con 10 ml di acido nitrico per 60 min a 120°C sotto riflusso; ogni guscio è stato mineralizzato con 3 ml di acido nitrico usando poi la stessa metodologia. Il contenuto dell'intestino è stato asciugato in un forno a microonde per 30 min. al 15% della potenza totale (800 W), è stato poi mineralizzato con un sistema di decomposizione a pressione per 6 ore a 120°C. I risultati delle analisi sul materiale (CRM 278) "Tessuto muscolare" rilasciato dalla Commissione della Comunità europea erano di $0.187 \pm 0.01 \mu\text{g/g}$ paragonato ai valori certificati di $0.188 \pm 0.007 \mu\text{g/g}$.

I campioni di suolo sono stati asciugati in un forno a microonde al 15% della sua potenza per 40 min; 300 mg del campione sono stati mineralizzati con 5 ml di una miscela di acido nitrico, solforico ed idroclorico (3:2:1) per 6 ore a 120°C in un sistema di decomposizione a pressione.

I risultati delle analisi effettuate sul materiale standard di riferimento (CRM 277) "Estuarine Sediment" rilasciate dalla Commissione della Comunità Europea erano di $1.76 \pm 0.08 \mu\text{g/g}$, paragonato ai valori certificati di $1.77 \pm 0.06 \mu\text{g/g}$.

I campioni di piante sono state analizzate con acqua distillata acida (1% acido nitrico) sia non lavate che lavate. Le piante sono state asciugate nel forno a microonde al 15% della potenza massima per 30 min; poi 300 mg dei campioni asciutti sono stati mineralizzati usando 5 ml di acido nitrico per 6 ore a 120°C in un sistema di decomposizione a pressione.

I risultati sul materiale standard di riferimento (BCR 62) "Olea europea", rilasciati dalla Commissione della Comunità europea erano di $0.28 \pm 0.03 \mu\text{g/g}$ di mercurio, in accordo con i valori certificati di $0.28 \pm 0.02 \mu\text{g/g}$. Il contenuto di mercurio dei campioni menzionati qui sopra sono stati determinati tramite l'Assorbimento Atomico Spettroscopico. Il mercurio atmosferico è stato raccolto con trappole d'oro usando monitor descritti in altra parte (25). Il contenuto del mercurio è stato determinato da AAS dopo desorbimento (desorption) elettrotermico a 750°C. L'aggiunta di quantità conosciute di mercurio gassoso, succhiato con una microsiringa da un generatore di vapore di mercurio, è stato usato per calibrare meglio il sistema.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I dati sulla concentrazione di mercurio nei campioni di suolo, lumache e aria raccolti nell'area esaminata sono riportati nella Tabella 1 e sono tracciati nella Fig. 2. I valori della concentrazione di mercurio nelle piante si riferiscono a campioni non lavati, ovvero nello stesso stato nel quale si trovano al momento in cui le lumache le mangiano. Le analisi effettuate su campioni lavati hanno dato valori del 20% più bassi nella stazione 1, che è la più vicina alle celle del complesso, e abbastanza paragonabili ai valori delle altre stazioni di campionamento. Dalla tabella è possibile osservare che *esiste una relazione generale in ogni stazione fra la concentrazione di mercurio in suolo, aria, vegetali e lumache. I valori più alti di mercurio sono stati trovati nella stazione 1, situata vicino alle celle elettrolitiche*. I campioni raccolti alla stazione 5, situata a 5 km dal complesso, mostra che la concentrazione di mercurio è paragonabile ai valori della stazione di controllo n. 6. In tutte le stazioni di campionamento, la concentrazione di mercurio nei tessuti molli delle lumache è paragonabile a quella presente nei vegetali *Solidago* e *Rumex*, dei quali si cibano, mentre nei gusci la concentrazione di mercurio è molto bassa. Benchè il peso asciutto dei gusci sia 2-3 volte maggiore rispetto a quello dei corpi asciutti, è evidente dalla Tabella 1 che il mercurio ingerito dai predatori è dovuto al metallo presente nel corpo delle lumache. Comunque in ogni caso il guscio viene rigettato dai predatori. Questo comportamento sembra essere diverso da quello osservato per il piombo (11), che si accumula sia nel guscio che nei tessuti molli. Il contenuto maggiore di mercurio è stato trovato nell'intestino: questi valori

sono paragonabili a quelli misurati nel suolo, o addirittura in alcuni casi maggiori di quelli misurati nel suolo. Questo ritrovamento può essere causato da una escrezione di mercurio attraverso granuli epatopancreatici, come osservato per il piombo (23) e può rappresentare un meccanismo di disintossicazione dai metalli pesanti.

Tabella 1 - Principale concentrazione di mercurio e deviazione standard nei campioni di piante, suolo e lumache raccolti nelle stazioni 1-6 nel settembre 1991 e variazione di concentrazioni di mercurio nei campioni d'aria raccolti nel periodo Sett'91-Maggio 92. (n = numero di campioni; n* = numero di analisi del campione)

Figura 2 - la distribuzione della concentrazione di mercurio nel suolo, piante e nelle lumache

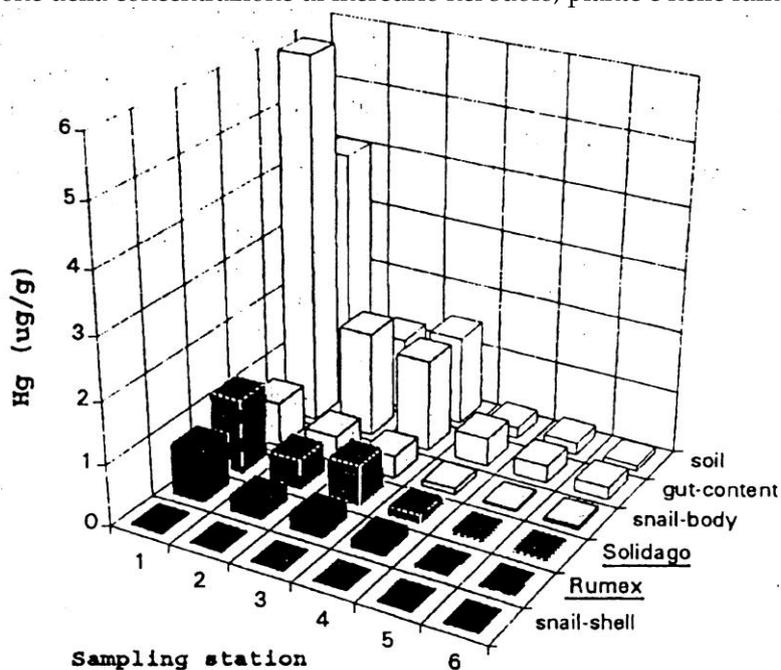


Figure 2. Distribution of mercury concentration in soil, plants and in snail collected in the examined area.

CONCLUSIONE

I risultati sulla distribuzione di mercurio intorno al complesso cloro-alcali studiato confermano che la presenza di mercurio atmosferico è ristretto all'area circostante il luogo delle emissioni, come osservato nei nostri lavori precedenti. Questo disegno è in accordo con i profili verticali della concentrazione di mercurio nell'atmosfera, determinato con il sistema LIDAR, rivelando che una grossa parte di vapore mercuriale emesso dalle celle elettrolitiche cade sul terreno circostante. Il livello di mercurio misurato nell'atmosfera scende rapidamente a qualche centinaio di metri dall'impianto, toccando valori quasi comparabili a quelli fuori dal complesso dell'area industriale. La determinazione di mercurio nei tessuti molli della lumaca (*Eobania vermiculata*) riflette la distribuzione spaziale osservata nelle altre sezioni biotiche ed abiotiche. Le informazioni ricavate sulla concentrazione di mercurio, in diverse parti di questa lumaca di terra mostrano che i processi di bioaccumulazione di mercurio non sono presenti in questo primo livello della catena alimentare terrestre; *comunque il mercurio è trasferito da questo erbivoro ai seguenti livelli della catena alimentare.*

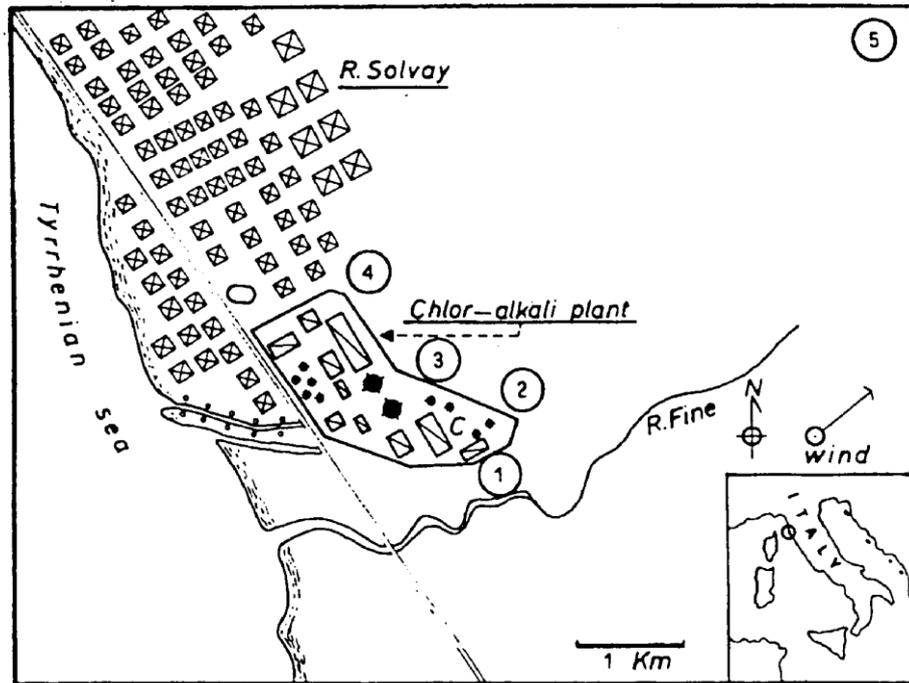


Figure 1 - Studied area, prevailing wind direction and sampling station position. (The control station n. 6 is located 20 km south of the complex) - (C = electrolytic cells)

Indagine sul fenomeno dell'accumulo di mercurio nella catena alimentare ed in un gruppo di consumatori della bassa Val di Cecina*

Roberto Bertani, Carlo Cosimi, Raffaele D'Onofrio e Danilo Zuccherelli

Azienda U.S.L. 6 – Livorno, Dipartimento della Prevenzione, Via Savonarola, 82 – 57023 Cecina (Livorno)

Il mercurio, la sua presenza nell'ambiente, la sua tossicità.

Il mercurio è un metallo relativamente poco abbondante sulla crosta terrestre (della quale se ne stima essere un componente a livelli di parti per milione), noto all'uomo fin dall'antichità e che nell'epoca dello sviluppo tecnologico-industriale ha trovato concreta applicazione nei campi più diversi: come reagente o catalizzatore per la sintesi chimica di importanti prodotti per l'industria di base, come componente di apparecchi ad uso industriale (ad esempio nelle grandi celle elettrolitiche impiegate nell'industria del cloro, ben note nell'ambiente costiero toscano) e civile, ad esempio nei termometri, nelle pile e negli ormai desueti interruttori a mercurio, per la produzione di vernici per imbarcazioni, come agente coadiuvante nella lavorazione del feltro, come presidio sanitario nella lotta agli infestanti in agricoltura, nella fabbricazione della carta. A causa della sua provata tossicità il mercurio è da anni oggetto di una campagna tesa a diminuirne l'impiego, e, nei casi in cui la sua sostituzione non sia possibile, almeno a rendere quest'ultimo più sicuro. E' proprio su questa base che vanno a inquadrarsi la progressiva trasformazione delle celle a mercurio in celle a membrana e la sua sostituzione con composti di diversa natura nei settori agricoli e della fabbricazione delle vernici. Il metallo comunque, nel corso delle lavorazioni nelle quali ha trovato da tempo e tuttora trova applicazione risulta ovviamente e naturalmente soggetto a fenomeni di incontrollata (e per certi versi incontrollabile) dispersione nell'ambiente, dispersione che in alcuni casi si è dimostrata – anche attraverso la risonanza internazionale avuta da episodi quali quelli di Minamata e di Niigata verificatisi in Giappone negli anni '50 e '60 rispettivamente (1) – altamente inquinante per l'ambiente e pericolosa per l'uomo.

Gli studi fino ad oggi compiuti hanno consentito di stabilire come e sotto quale forma il mercurio costituisce un pericolo per la salute umana. (2) Secondo diversi studi questo metallo, di cui costituisce una rara originalità l'essere liquido a temperatura ambiente, una volta assunto da un organismo vivente può venir trasformato grazie all'azione di enzimi eventualmente presenti nell'organismo ospitante (metabolizzazione) in altre specie, chimicamente differenti e con proprietà chimico-fisiche del tutto diverse da quelle del mercurio così come noi lo conosciamo (3,4). Sono proprio queste proprietà *novae* che consentono al mercurio così trasformato di venir mobilizzato all'interno dell'organismo e/o di potersi localizzare in particolari tessuti, come nel caso di quelli dei reni e del sistema nervoso, i cosiddetti organibersaglio. (5).

Alla base di questo complesso meccanismo vi sono comunque due indispensabili requisiti che determinano la tossicità del mercurio: a) sotto quale forma esso viene assunto e b) se l'organismo che lo incorpora, qualora il mercurio assunto sia in forma inattiva o scarsamente pericolosa, è in grado di metabolizzarlo e trasformarlo in specie a più alta pericolosità, sia per se che per eventuali organismi superiori posti più "a valle" nella catena alimentare.

La realtà locale e il ruolo degli enti della prevenzione

La Toscana è un territorio che già naturalmente è interessato da una significativa presenza di mercurio negli strati superficiali della crosta terrestre; la zona del monte Amiata è stata sede di giacimenti di cinabro, un minerale dal quale veniva estratto il mercurio in quantità che, in un recente passato, fornivano, assieme ai giacimenti presenti in Spagna, oltre la metà del mercurio estratto su scala mondiale. In questa zona la concentrazione di mercurio aerodisperso che costituisce il cosiddetto "fondo naturale" è significativamente superiore a quella che mediamente si rileva su scala nazionale, come altresì il livello di mercurio presente nei sedimenti marini nell'area che si estende dal golfo di Follonica fino a Monte Argentario, area che raccoglie e i sedimenti convogliati a mare dai fiumi Ombrone e Albegna.

Nella sua fascia costiera, la Toscana è inoltre interessata ormai da molti anni dalla presenza di

stabilimenti attivi nella industria del cloro nei comuni di Rosignano Marittimo (Li) e Volterra (Pi) e del quale ne hanno portato avanti la produzione utilizzando la tecnologia delle celle a mercurio. Il fenomeno della dispersione nell'ambiente del mercurio legato a tale produzione costituisce ormai da anni un problema per la sicurezza e la salute dei cittadini che in tali aree (valle del Cecina e zona di Rosignano) coabitano.

La dispersione del mercurio connessa alle lavorazioni eseguite presso gli stabilimenti posti nella zona di Volterra può infatti interessare non solo il territorio circostante ma, per la vicinanza del fiume Cecina, che sfocia nel mar Tirreno dopo circa altri 30 km, l'eventuale mobilitazione del metallo può interessare la valle del fiume e gli ecosistemi ad esso connessi. Per quanto concerne la zona di Rosignano, fin dal luglio 1973 il problema della presenza del mercurio nella zona di mare antistante l'abitato aveva ricevuto l'attenzione della stampa nazionale (v. Corriere della Sera gg. 25 e 29) ed è a quegli anni che si deve risalire per constatare la adozione delle prime forme di salvaguardia ambientale attraverso l'installazione di impianti per la demercurizzazione degli scarichi. Tuttavia il metallo che fino ad allora aveva trovato naturale eliminazione in mare attraverso gli effluenti degli impianti era entrato a far parte dell'ecosistema costiero e colà tuttora si trova, depositato nei sedimenti (assai presumibilmente nella quasi totalità) e/o inserito nella catena alimentare.

E' stata proprio questa la peculiarità che ha condotto diversi studiosi e ricercatori ad intraprendere studi differenziati sul fenomeno della presenza del mercurio nella zona di Rosignano, studi i cui risultati nell'arco del ventennio dal 1971 al 1991 sono stati riassunti pochi anni fa in una breve rassegna. (7) Il progressivo accrescersi delle conoscenze sia sulla tossicità del mercurio che del suo ciclo bio e geochimico nonché con il miglioramento della qualità dei sistemi di demercurizzazione degli scarichi e di controllo delle emissioni gassose e le indicazioni "relativamente" tranquillizzanti che da questi scaturivano, non hanno comunque diminuito nè l'interesse nè la preoccupazione del cittadino per il tema della salvaguardia ambientale circa il pericolo-mercurio.

La ex Usl 14, almeno fino alla ricostituzione delle competenze tecniche in tema di ambiente in capo alle ormai costituite Agenzie Regionali per la Protezione Ambientale (ARPA) ha svolto anche in collaborazione con la Università di Pisa indagini ambientali volte ad acquisire ulteriori conoscenze sul grado di diffusione nell'ambiente raggiunto dal mercurio nel corso degli anni, sul suo aumento, consolidamento o sulla sua eventuale diminuzione (8,9,10). Ulteriori (ed ultime) indagini sono risalenti al 1994 ed al 1995; la prima di più corto respiro e condotta a fini esclusivamente di tutela del consumatore, ha interessato in particolare il pescato, con l'altra è stata iniziata una collaborazione con l'E.N.E.A. per uno studio esplorativo del fenomeno dell'accumulo di mercurio in particolari coorti, collaborazione che ha fornito dati interessanti e di sensibile rilievo ma bisognosi di una integrazione che consenta di individuarne una più accurata chiave di lettura. Queste recenti indagini costituiscono l'argomento di questa breve comunicazione.

Le indagini svolte sui pesci

La campagna del 1994 venne condotta in un ampio specchio di mare comprendente anche la foce del Cecina ma che da Bibbona si estendeva fino alle aree di Rosignano e Castiglioncello.

La presenza di mercurio nella parte edibile dei pesci in concentrazioni superiori ai limiti di legge fissati per la commercializzazione (0,5 mg/kg) venne individuata nel 38% dei casi monitorati (32 esemplari sugli 84 che costituivano il coacervo). Il dato più rilevante fu la uniformità della rilevazione; relativamente alla zona di provenienza del pescato infatti 24 dei 32 campioni positivi risultarono catturati nell'area compresa fra la zona prospiciente la costa cecinese e quella di Vada e venne osservata una proporzione 1:1 tra il pescato proveniente dalla zona situata immediatamente a ridosso della foce del fiume e quella vadese; questo dato se da un lato appare compatibile con l'ipotesi che col tempo la diffusione del mercurio nella zona di mare indagata possa essersi uniformata su vasta scala, dall'altro non consente di escludere che la fonte di mercurio nello specchio di mare indagato non sia puntiforme ma diffusa, e quindi non unicamente attribuibile alle produzioni locate in Rosignano.

Il tenore di mercurio risultò comunque comparabile con quello di altre specie ittiche tipiche della zona tirrenica centro-settentrionale interessate dalla contaminazione mercuriale originata dalla anomalia geologica del Monte Amiata. (11) Tutti i dati repertati figuravano al di sotto dell'1,9 mg/kg.

Nel 1995 invece venne effettuato un monitoraggio biologico su annessi cutanei (capelli e peli) di differenti coorti alle quali appartenevano rispettivamente pescatori, rivenditori di pesce, gestanti e neonati prescelti nella zona di Cecina.

Effettivamente, nell'ipotesi che le coorti dei pescatori e dei rivenditori fossero quelle più esposte alla contaminazione da mercurio a causa di un loro presumibile maggiore consumo del pesce si è osservata una

maggior presenza di mercurio nei loro capelli (valor medio ca. 7 ppm nei pescatori e 5 ppm nei rivenditori) rispetto a quelli delle gestanti e dei neonati (1.5-2 ppm). L'indagine su queste ultime due figure, realizzata in collaborazione con l'E.N.E.A. che effettuò i dosaggi del mercurio, consentì - tra l'altro - di evidenziare la possibilità della esistenza di un meccanismo di trasferimento del metallo dalla gestante al feto attraverso la barriera emato-placentare.

Si consideri, a puro titolo di riferimento, che per persone che assumono nella loro dieta pesce una volta per settimana il dato medio del tenore di mercurio nei capelli è di 1-1.5 ppm.

Riflessioni e proposte per linee di sviluppo

I dati ottenuti nelle due rilevazioni, sebbene incompleti ed insufficienti a fornire un quadro organico e quindi a stilare un giudizio sul "fenomeno mercurio" ne illustrano comunque la realtà e pongono le basi per pianificare studi più mirati ed approfonditi.

Relativamente alle problematiche sanitarie suscitate dalla individuazione di questi dati, considerando la loro entità, le conoscenze acquisite sulla tossicologia dell'elemento nonché il quantitativo medio pro-capite inerente il consumo giornaliero di pesce venne ritenuta comunque inconsistente l'ipotesi che il pescato potesse rappresentare fonte di pericolo per il consumatore.

E' indispensabile che la Azienda U.S.L., in quanto organismo di tutela sanitaria della cittadinanza, ponga sulle recenti acquisizioni tutta la dovuta attenzione al fine di evitare pericolose sottovalutazioni, come è altresì doveroso che tale questione venga ricondotta nell'alveo di un confronto tecnico-scientifico basato su conoscenze opportunamente approfondite e consolidate. L'esistenza di produzioni che utilizzano la tecnologia delle celle a mercurio costituisce ormai un dato "storico" della Val di Cecina, ed anche sulla base di quanto rilevato nella zona costiera di Rosignano è con ogni probabilità a questo tipo di tecnologia che è da riferirsi il tasso di mercurio presente nell'ambiente.

Appare quindi indispensabile usufruire di maggiori conoscenze che consentano di inquadrare nel giusto contesto *tutta* la problematica della presenza diffusa di mercurio; occorrerà non solo valutare la sua presenza in siti particolari e circoscritti, ma anche le cause di una siffatta, elevata concentrazione e, dato ancora più importante, sotto quale forma il mercurio disperso sia presente. La eventuale presenza del metallo sotto forme inerti e difficilmente mobilizzabili anche attraverso i meccanismi biogeni ad oggi noti (ad esempio come solfuro) dovrebbe dare, a parere degli scriventi, adeguate garanzie di tutela ma comunque, anche per giungere ad un simile giudizio, non appare fuori luogo l'esecuzione di determinazioni mirate ed a carattere periodico e continuato sulle acque del fiume, e di altre sotto forma di determinazioni a campione sui materiali sedimentati del fiume e nel terreno al fine di ottenere un quadro di lettura omogeneo sul quale imbastire eventuali politiche di risanamento.

BIBLIOGRAFIA

1. Ui J., "Mercury pollution of sea and fresh water. Its accumulation into water biomass". *Rev. Intern. Ocèanogr. Mèd.*, tomes XXII-XXIII, pag. 79 (1971)
2. World Health Organization ; Environmental Health Criteria nn. 1 (Mercury, 1976), 86 (mercury - environmental aspects, 1989), 101 (Methylmercury 1990), 118 (Inorganic mercury 1991), Geneve.
3. Gilmour C.C., Henry E.A., Mitchell R.; "Sulfate simulation of mercury metilation in freshwater sediments" *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2281 (1992).
4. Fisher R.G., Rapsomanikis S., Andreae G., "bioaccumulation of methylmercury and transformation of inorganic mercury by macrofungi" *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 993 (1995)
5. Ngim C.H., Foo S.C., Boey K.W., Jeyaratnam J.; "Chronic neurobehavioural effects of elemental mercury in dentists", *Brit. J. Ind. Med.*, **49**, 782 (1992)
6. Barghigiani C., Ferrara R., Seritti A., Petrosino A., Masoni A., Morelli E., "Determination of reactive, total and particulate mercury in the coastal water of Tuscany (Italy) by atomic fluorescence spectrometry"; *Proc. V.es Journè Etud. Pollut.*, C.I.E.S.M., 1980, Cagliari, pp. 127-130
7. Bertani R., "il controllo dell'inquinamento da mercurio nell'area industriale di Rosignano Marittimo negli anni 197-1991", *Acqua Aria*, pag. 319 (1995)
8. Cosimi C., Di Bisceglie D., Mazzantini B., "Indagine sull'inquinamento delle acque del bacino del fiume Cecina", Cecina 1979.
9. Bertani R., Murratzu C., Rossi S., Pizzuti F.; relazione su: "Il fiume Cecina: uso, consumo, inquinamento", Saline di Volterra, 29 maggio 1992.

10. Bertani R., Cosimi C., de Liso A., Ferrara R., Maserti B.E., Trifoglio M., Zuccherelli D.; "Mercury in a primer consumer (Eobania Vermiculata) collected near a chlor-alkali complex", *Environmental Technology*, **15**, 1095 (1994)
11. Barghigiani C., De Ranieri S., "Mercury content in different size classes of important edible species of the northern Tyrrhenian Sea" *Marine Poll. Bull.*, **24**, 114 (1992)

-
- comunicazione presentata al Convegno "Rapporto sul fiume Cecina", Villa "La Cinquantina", Cecina, 3 dicembre 1999.

“Tendenze temporali nelle emissioni di mercurio gassoso dalle acque del mar Mediterraneo”

Nota del redattore: Uno dei tre luoghi esaminati nel mar Tirreno, quello che risulta più contaminato, è Rosignano Solvay.

(1998)

R. Ferrara, B. Mazzolai, E. Lanzillotta, E. Nucaro, N. Pirrone

RIASSUNTO

L'evasione di mercurio dalle acque del mare è considerata una delle principali cause naturali per cui il mercurio viene rilasciato nell'atmosfera. Le evoluzioni temporali di questo meccanismo sono in relazione con i processi biotici e abiotici che producono mercurio nella sua forma elementare e come DGM.

L'efficienza di questi processi dipende dall'intensità delle radiazioni solari, dalla temperatura delle particelle dell'aria sopra il mare e dalla temperatura dell'acqua. Nella regione del Mediterraneo l'entità di questi meccanismi è particolarmente significativa, in quanto questi sono aiutati dalle ottime condizioni climatiche e dalla presenza di grandi giacimenti di cinabro che si trovano in tutta la regione; tutti questi fattori producono evasioni di mercurio dalla superficie dell'acqua durante la maggior parte dell'anno.

In questo lavoro i flussi di mercurio sono stati misurati con una camera di flusso galleggiante connessa ad un analizzatore di assorbimento atomico. PAR (radiazioni fotosintetiche attive) e le componenti UV delle radiazioni solari sono state misurate usando lo stesso sistema usato nel E.C. "ELDONet Project". Le misurazioni sui flussi di mercurio sono state effettuate in tre diversi luoghi nel nord del Mar Tirreno durante l'anno 1998.

Due postazioni si trovavano in aree costiere, una contaminata e l'altra non contaminata, mentre la terza era in un'area a largo (off-shore).

Le evasioni di flusso ci mostravano come la tendenza tipica giornaliera fosse: altissima a mezzogiorno quando la temperatura raggiungeva i valori più alti, e bassissima, vicino a zero, durante la notte. Oltre alla differenza di comportamento fra giorno e notte, le tendenze stagionali ci hanno mostrato come ci siano valori minimi durante il periodo invernale (0.7-2.0 ng/mq*h) e valori massimi durante il periodo estivo (10-13 ng/mq*h).

INTRODUZIONE

Lo scambio di mercurio fra superficie e aria costituisce la più importante fonte per cui il metallo si trova nell'atmosfera. Lo scambio suolo-aria è stato considerato 6-8 volte più intenso che lo scambio acqua-aria (Poissant and Casimir, 1998). Considerando che la proporzione fra la superficie degli oceani e quella della terra ferma è di circa 2.4, le emissioni dall'acqua rappresentano sicuramente la seconda più importante fonte di mercurio. Oltretutto esiste un continuo scambio di mercurio fra l'atmosfera e la vegetazione, ma la più importante sembra essere quella tra l'aria e le piante (Lodenius et al., 1994).

Stime recenti riguardanti le emissioni gassose di mercurio dalle acque suggeriscono che l'evasione oceanica concorre per il 30% circa al bilancio totale del mercurio atmosferico su scala globale (Mason e altri, 1994).

Le stime correnti derivavano primariamente da supposizioni teoriche e da calcoli sull'applicazione di un modello di pellicola fine di scambio gas (i.e., Liss, 1983); esistono solo alcune misurazioni dirette sulle emissioni di mercurio da superfici lacustri (Xiao et al. 1991; Schroeder et al. 1992; Linderberg et al. 1995), mentre non c'è quasi nessun dato disponibile per le acque di mare (Cossa et. Al. 1996).

In questo studio sono stati riportati i risultati sulle emissioni di mercurio dalle acque del Mar Mediterraneo. Questo processo è di una certa importanza in questa area a causa della presenza di intense radiazioni solari, alte temperature ambientali e una geochimica anomala, ricca di cinabro.

E' stato ipotizzato che i processi biotici (i.e., batteri e altri organismi acquatici) e abiotici (i.e., radiazioni solari) sono responsabili della formazione di gas di mercurio dissolto (DGM) nell'ambiente acquatico e della

riduzione di mercurio alla forma elementare (Alberts et al., 1974; Allard and Arsenie, 1991; Nriagu, 1994; Xiao et al., 1994 e 1995; Amyot et al., 1994 e 1997; Barkay et al., 1991; Back e Watras, 1995; Mason et al., 1995).

Vandal et al. (1991) osservò un incremento della concentrazione di DGM in presenza di fiori fitoplanctonici. Kim e Fitzgerald (1986) e Barkay et al. (1991) notarono che le comunità di microbi che vivono nei sedimenti marini possono produrre mercurio elementare a causa della presenza di codici genetici che riducono i batteri mercuriali ad enzimi (*mer genes*). Diversi autori hanno analizzato l'effetto delle radiazioni solari sulla formazione del DGM nei laghi temperati (Nriagu, 1994; Amyot et al., 1997). Si pensa che le radiazioni solari siano una delle forze che guidano il fenomeno delle evasioni.

Lo scopo di questo studio è quello di discutere le recenti misurazioni delle emissioni di mercurio dalle acque marine nell'atmosfera tramite l'uso di una camera di flusso galleggiante, situata in tre diversi luoghi nel Mar Tirreno (Italia). Durante le misurazioni, fatte nel 1998, delle intensità dei componenti delle radiazioni solari UV e PAR (radiazioni attive fotosintetiche) è stato adottato lo stesso sistema di misurazione usato nella Comunità Europea ovvero il "ELDONet Project" per poter utilizzare i dati di queste radiazioni nel bacino del Mediterraneo per scopi di confronto e di sviluppo di valutazione su scala regionale.

ESPERIMENTO

Il flusso evasione di vapore di mercurio dalla superficie dell'acqua è stato misurato tramite una camera di flusso galleggiante fatta di plexiglas (dimensioni 60x20x20 cm). Due sbarre di PVC sono state agganciate alla camera tramite aste di plexiglas per assicurarsi che potesse galleggiare. Le condizioni operative della camera di flusso sono descritte in Ferrara e Mazzolai (1998). Una versione modificata del Gardis 1A Analizzatore di mercurio con un limite detentivo di 0.5 pg, operante con batterie, è stato utilizzato per determinare il mercurio a bordo di una nave. Per far sì che non si creasse vapore umido nella cella e dentro lo strumento, la cella d'oro di concentrazione è stata posizionata fuori dallo strumento e tenuta a 50°C. Un dispositivo campionatore semiautomatico è stato connesso alla camera di flusso con tubi in Teflon per poter misurare (ogni 10 minuti) la concentrazione di mercurio, alternativamente sia nella camera galleggiante (Ci) che nell'aria esterna (Ce). La camera di flusso galleggiante ha operato con un afflusso di aria di 1 lt/min e con una percentuale di afflusso totale (Q) di 6 lt/min. La determinazione del flusso di mercurio dalla superficie dell'acqua è stata stimata usando questa equazione:

$$F = (C_i - C_e) Q / A$$

dove A è l'area della superficie del mare sotto la camera. Il valore medio per questo sistema era 0.7 - 0.1 ng/mq*h nel caso che la temperatura delle pareti della camera fosse di 30°C.

Gli esperimenti portati avanti in laboratorio hanno mostrato che per temperature da 10°C a 30°C i valori medi oscillano da 0.4 - 0.2 a 0.7 - 0.1 ng/mq*h. Lo spettrometro è stato calibrato con iniezioni di aria satura di mercurio, tramite una microsiringa a gas. Il dosimetro ELDONet è stato utilizzato per misurare le radiazioni solari in tre diverse fasce: UV-B (280-315 nm), UV-A (315-400 nm) e PAR (400-700 nm). Le temperature dell'aria dentro e fuori la camera galleggiante (entrambe misurate a 20 cm dal livello del mare) sono state continuamente registrate, come è avvenuto per la temperatura dell'acqua in superficie (2-3 cm di profondità).

E' stato notato che l'effetto serra incrementa la temperatura dell'aria dentro la camera galleggiante fino a un massimo di circa 1-2°C, a seconda delle condizioni ambientali.

Le misurazioni sono state fatte in tre diversi luoghi nel mar Tirreno: due situati lungo la costa (uno in una zona contaminata vicino all'impianto cloro-alcali, l'altra in una zona non contaminata), invece il terzo era vicino alla Sardegna.

RISULTATI

La Fig. 1 mostra le tendenze giornaliere del flusso di mercurio, calcolato dall'equazione e corretto per i valori della camera galleggiante, insieme con radiazioni fotosintetiche attive (PAR) e temperatura dell'aria misurate nelle tre diverse stazioni di campionamento durante la stagione estiva (Agosto 1998).

La figura mostra chiaramente una dipendenza delle emissioni di mercurio dall'intensità

delle radiazioni solari. E' importante specificare che i componenti UVA e UVB (non riportati nella fig. 1) erano entrambi più bassi rispetto ai componenti PAR (all'incirca 6-10 e 300-400 volte rispettivamente) e mostrano una tendenza simile. I valori più alti di emissioni di mercurio sono stati osservati durante le ore di sole più calde, quando il PAR toccava valori di circa 400W/mq in tutti i luoghi e le temperature erano di 28°C circa nel terzo luogo e nella zona non contaminata, mentre le temperature nella zona contaminata erano di circa 34°C.

Il PAR non solo sembra che influisca nel fenomeno delle evasioni di mercurio dalla superficie del mare, ma questa componente della radiazione solare influisce anche nella produzione di DGM, attivando la fotosintesi nel fitoplancton (Ben-Bassat e Mayer, 1977, 1978; Betz, 1977).

La tendenza giornaliera delle temperature dell'aria è una conseguenza della radiazione solare assorbita dall'acqua e reintrodotta a frequenze vicine all'infrarosso. La fig. 1 mostra un chiaro collegamento fra le tendenze del flusso di mercurio e la temperatura dell'aria. L'evasione di mercurio avviene nell'interfaccia acqua-aria e più probabilmente il microstrato d'acqua gioca un ruolo importante in questo processo. Si potrebbe assumere che la temperatura del microstrato è influenzata dalle radiazioni solari nello stesso modo dell'aria e questo potrebbe spiegare la correlazione osservata fra le tendenze temporali delle evasioni di mercurio e la temperatura dell'aria.

Il flusso di mercurio osservato vicino all'impianto cloro-alkali (zona contaminata della costa) è almeno tre volte superiore di quello osservato nelle altre due zone, che è consistente con il valore più alto di contaminazione da mercurio di questa area (Ferrara ed altri, 1989). Un esempio diurno di evasione è stato osservato essendo il flusso di mercurio durante la notte 2-5 volte minore rispetto a quello misurato durante il giorno, suggerendo che la radiazione solare è uno dei fattori principali della liberazione di mercurio gassoso dalla superficie dell'acqua.

Per minimizzare le difficoltà, le misurazioni sono state fatte in giorni selezionati con particolari condizioni meteorologiche, quali la completa assenza di vento, cielo nuvoloso e mare mosso.

Il flusso di mercurio è risultato molto sensibile anche alle improvvise variazioni di intensità delle radiazioni solari e alla temperatura dell'aria come mostra la Fig. 2, dove vi è un esempio del comportamento del flusso di mercurio in condizioni di tempo nuvolose.

Nella tabella 1 l'ammontare di mercurio emesso per unità di superficie in un giorno, insieme alle frazioni notturne e diurne, sono state riportate per le tre aree esaminate durante la stagione estiva. Il tasso giornaliero medio di emissioni di mercurio dalla superficie acquatica (vedi tabella 1) era all'incirca di 50 ng/mq al giorno (nella zona non contaminata) e di 160 ng/mq al giorno (nella zona contaminata).

I valori riscontrati nella zona a largo (vicino alla Sardegna) erano molto simili a quelli riscontrati nella zona costiera non contaminata.

Oltre ai comportamenti giornalieri, abbiamo anche osservato variazioni stagionali nelle emissioni di mercurio in tutte e tre le stazioni. E' possibile notare un'evidente differenza nelle evasioni di mercurio dalla superficie del mare fra notte e giorno, ricordandosi dell'importanza delle radiazioni solari nello scambio di mercurio fra aria ed acqua.

Nella tabella 2 i valori più alti (137 ng/mq giorno) per le evasioni giornaliere di mercurio sono stati osservati durante il periodo estivo, mentre i valori più bassi sono stati registrati durante l'inverno (28.7 ng/mq giorno). Valori minimi sono stati registrati nelle notti di ogni stagione: i più alti di tutti sono stati registrati durante l'estate (1.9 ng/mq) dovuti alle

alte temperature dell'acqua che probabilmente hanno facilitato i processi biotici e abiotici nella colonna dell'acqua. Un valore negativo (-0.2) è stato registrato in primavera (08/05/1998 alle ore 5 di mattina). Durante questo particolare giorno la concentrazione di mercurio nell'aria era più alta (quasi 4 ng/mc) rispetto ai valori medi (1.8 ng/mc) osservati durante quel periodo e questo fattore si accoppia con l'assenza verticale di trasporto di masse d'aria sopra la superficie dell'acqua. Valori massimi sono stati registrati nelle ore di solleone di luglio (10.1 ng/mq /ora).

I valori di flusso di mercurio ridotti riscontrati nella stagione invernale possono essere spiegati dalle basse temperature dell'acqua e dalle produzioni ridotte di mercurio (0) dai processi biotici e abiotici (Amyot et al., 1997).

Supponendo che i dati riportati nella tabella 2 siano da considerarsi esempi di comportamenti stagionali dei flussi di mercurio abbiamo stimato che l'evasione media annuale di mercurio sia di circa $23 \cdot 10^6$ ng/mq.

La tabella 3 riporta una panoramica dei dati disponibili in letteratura sui flussi di mercurio registrati in differenti luoghi lacustri e marini del mondo.

Come riportato in precedenza molti dei dati sono stati registrati usando le misurazioni TGM e DGM. Misurazioni dirette sono state effettuate da Schroeder et al. (1992) con l'uso di una camera di flusso e da Lindberg et al. (1995) tramite la tecnica micrometeorologica. I flussi di mercurio riportati nella tabella 3 sono comparabili, all'infuori di qualche eccezione, a quelli di Mason e Fitzgerald (1996) e sono dello stesso ordine di magnitudine dei nostri risultati. I risultati ottenuti in questo studio sono comparabili a quelli riportati in Cossa et al., (1997) che mostrano un'evasione di mercurio giornaliera media di 28 ng/mq al giorno per il Mediterraneo, che corrisponde al flusso osservato in questo studio nella stagione invernale.

Tabella 1 - Concentrazione di mercurio disciolto (D), mercurio associato con materia particellata (P) e emissione di mercurio dalla superficie marina dei tre luoghi esaminati durante la stagione estiva.

Luogo	Data	Hg (D) (ng/lit)	Hg (P) (ng/lit)	Hg emesso nelle ore di sole (ng/mq)	Hg emesso nelle ore notturne (ng/mq)	Hg emesso in un giorno (ng/mq)
Costa non contaminata	11/08/98	6.3	2.4	40	12	52
Costa contaminata	17/08/98	15.0	9.0	135	29	164
A largo	26/08/98	6.0	0.8	30	14	44

CONCLUSIONI

Le misurazioni di flusso analizzate con una camera di flusso galleggiante in alcune aree del Mar Tirreno evidenziano che l'evasione del mercurio dalla superficie dell'acqua è caratterizzata dalle tendenze giornaliere e stagionali. Le nostre misurazioni evidenziano che la media annuale di evasione di mercurio è $23 \cdot 10^6$ ng/mq.

Assumendo questo flusso stimato come rappresentativo dell'intera superficie del Mar Mediterraneo, l'emissione annuale di mercurio dall'acqua di mare dell'intero bacino verso l'atmosfera è circa 60 tonnellate, suggerendo che questa fonte sia la maggior fonte naturale di mercurio emessa nell'atmosfera mediterranea. Questa emissione contribuisce per il 3% all'emissione globale oceanica (2.000 tonn/anno, Mason e altri, 1994), anche se l'estensione del bacino del Mediterraneo rappresenta solo lo 0.5% delle superfici oceaniche totali.

Tutte le misurazioni sono state effettuate in condizioni atmosferiche ottimali (assenza di vento, nuvole e con mare calmo), perciò l'effetto di questi parametri non è stato preso in considerazione. Di particolare importanza può essere l'azione ventosa che fino ad una velocità di 8m/s aumenta lo scambio di gas aria-acqua con tendenza lineare.

La successiva formazione di onde porta ad un maggior incremento dell'estensione della superficie acquatica. Per aumentare le future stime di flusso di mercurio aria-acqua, saranno necessarie molte più misurazioni insieme ad una miglior conoscenza dei processi contenuti nella formazione di frazioni di mercurio volatile nell'acqua di mare.

Tabella 2 - Concentrazione di mercurio in aria registrata alle ore 12:00; intensità del PAR; temperatura dell'aria e della superficie acquatica; flusso minimo, massimo e totale di mercurio per la stazione di campionamento sulla costa non contaminata.

Data	Hg air conc. (ng/mc)	PAR (W/mq)	Air temp. (°C)	Water temp (°C)	Min. flux (ng/mq*h)	Max flux (ng/mq*h)	Total Hg flux (ng/mq giorno)
06/02/98	2.0	0-215	10.0-20.0	11.0-13.8	0.7	2.0	28.7
08/05/98	2.0	0-395	15.0-22.0	16.5-18.9	-0.2	3.7	35.0
05/06/98	1.9	0-460	18.5-30.0	19.5-22.6	1.2	3.7	42.7
23/07/98	2.3	0-445	19.0-26.8	23.8-26.8	1.9	10.1	137.5
11/08/98	2.4	0-400	17.0-29.0	23.8-27.0	1.3	4.1	52.0
22/09/98	2.3	0-370	17.0-27.2	23.0-24.7	1.1	4.6	57.2

Agenzia per la protezione ambientale degli Stati Uniti (EPA)

Lettera di Frank Anscombe sulla diffusione del mercurio nel pianeta ad opera degli impianti cloro-alcali 1998

Sintesi e traduzione dalla lingua inglese

“.... Ci sono 19 impianti cloro-alcali a mercurio (MCCA) operanti in nord America, di cui 14 in USA, 3 in Messico, uno in Canada e forse uno a Cuba. Gli Stati Uniti hanno fatto più uso del processo a diaframma (che utilizza l'amianto, ndr), a differenza dell'Europa occidentale che si è affidata al mercurio. L'EPA sta continuamente rivedendo il regolamento sulle emissioni di mercurio in atmosfera dal settore MCCA. Questo regolamento fu messo a punto nel 1973 e non è stato sostanzialmente cambiato.

In più il gruppo di MCCA degli USA ha concordato di andare oltre il regolamento e di dimezzare le recenti perdite operative di mercurio (160 tonnellate l'anno) entro il 2006.

In realtà un'azienda mira ad eliminare tutte le perdite di mercurio entro il 2001. Evidentemente una combinazione di migliori tecnologie e pratiche offre la possibilità della eliminazione virtuale delle emissioni di mercurio da parte delle compagnie che puntano a questo obiettivo.

Negli anni recenti ci sono stati passi avanti nelle tecnologie per misurare il vapore di mercurio, compresi analizzatori in continuo del vapore e spettrometri.

E' possibile che le emissioni dai MCCA siano state molto più alte di quanto generalmente pensato. Questi recenti strumenti offrono la possibilità di misurare le emissioni dai MCCA con maggiore precisione, incentivando le compagnie a ridurre le emissioni e permettendo una reale ricognizione delle aziende che lo fanno.

Il settore MCCA è esteso nel mondo, con circa 100 unità operative in Asia, 40 nell'Europa dell'Est, 27 in Sud America e 17 in Africa.....Il vapore di mercurio elementare ha un lungo tempo di resistenza atmosferica prima della deposizione, e viene deposto lontano dalla sua fonte di emissione, mascherando la sua origine. Perciò le emissioni dei MCCA dell'Europa occidentale ***contribuiscono ai livelli di mercurio nelle acque di superficie negli USA e viceversa.-***

E' necessario il nostro comune interesse nella minimizzazione delle emissioni di mercurio nell'ambiente per identificare, in specifico e significativo dettaglio, le tecnologie e le pratiche che virtualmente eliminino le emissioni di mercurio dal settore MCCA. E per promuovere il trasferimento di queste conoscenze attraverso l'industria globale MCCA.”