

Mercurio a Rosignano,

UNA TRAGEDIA INFINITA

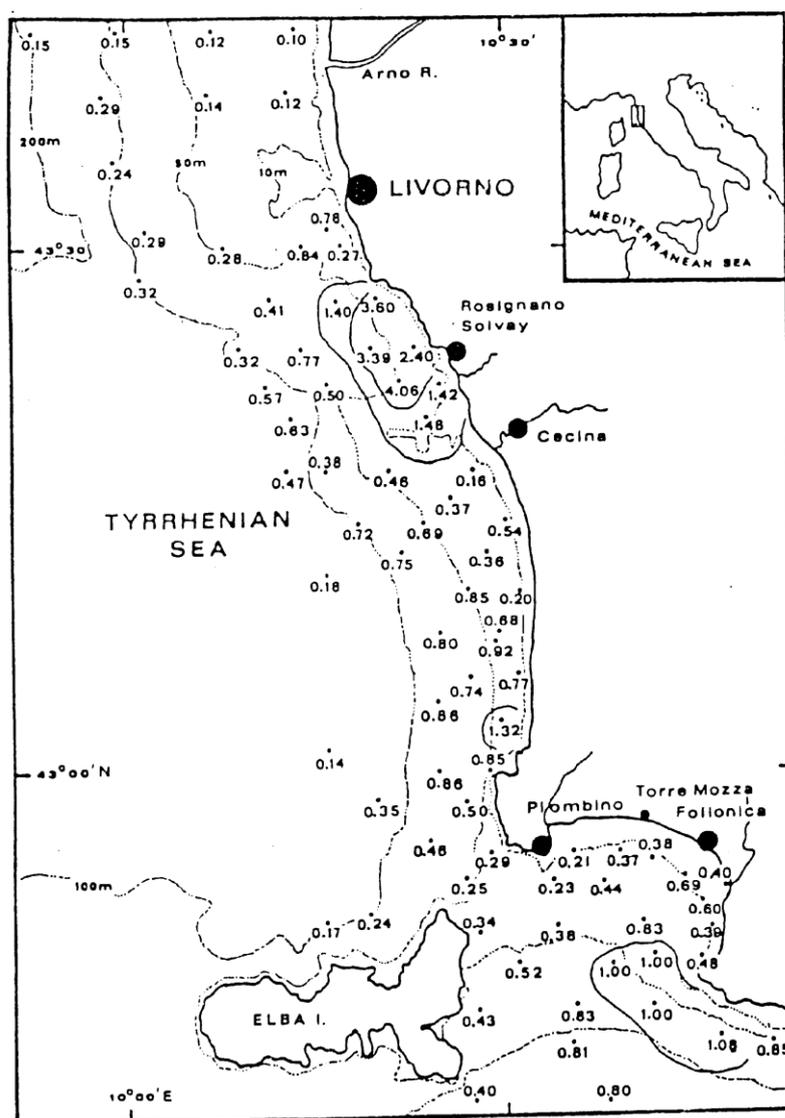


Fig. 1. Total mercury concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight) in superficial sediments (from Baldi and Bargagli, 1984, partially modified)

A cura di Medicina democratica,
movimento di lotta per la salute – Sezione di Rosignano e della Val di Cecina
Agosto 2002

Dedichiamo questo lavoro a tutti coloro, lavoratori, cittadini, bambini, donne incinte, che hanno avuto o hanno tuttora la salute danneggiata dal mercurio emesso a tonnellate dalla Solvay, in mare e nell'ambiente.

Autorità sanitarie responsabili, Sindaci ASL Regione, avrebbero dovuto da tempo attuare controlli di massa sugli effetti sulla salute della popolazione, e correre ai rimedi. Invece non è stato fatto pressochè nulla in questo senso, per sudditanza alla Solvay, tanto che non si conoscono neanche quanti casi di malattie renali e di malattie nervose (tipiche causate dal mercurio, ma non solo queste) sono stati e sono presenti sul nostro territorio.

Anche queste sofferenze andranno addebitate alla Solvay e ai nostri amministratori.

Suona irrisione che questi stessi amministratori si pavoneggino in queste settimane per aver concordato con la Solvay la fermata della vecchia elettrolisi a mercurio di Rosignano nel 2007, facendoci sorbire mercurio per altri 5 anni !

Inoltre la stessa Commissione europea aveva indicato nel 2001 il termine per fermare in tutta Europa questi impianti inquinanti, termine slittato ad entro il 2010, a causa delle pressioni degli industriali, Solvay in testa.

Ringraziamo vivamente i proff. Romano Ferrara, Aristeo Renzoni, Giancarlo Ugazio per averci fornito i loro studi, che con questo lavoro di sintesi possono divenire patrimonio di conoscenza di tutti.

Conoscere per lottare, per il diritto fondamentale alla salute .

- *La figura di copertina è tratta dallo studio di Bacci ed altri – Università di Siena, 1984.*
- *Ha collaborato alla traduzione dei testi dall'inglese Lee Jane Parducci, che ringraziamo vivamente*
- *Il testo è inserito sul sito Internet <http://mauriziomarchi.interfree.it>*

Mercurio a Rosignano, una tragedia infinita

Premessa

L'inquinamento da mercurio a Rosignano-Vada (Livorno-Toscana-Italia) è un caso esemplare, citato nei testi scientifici italiani accanto al clamoroso caso avvenuto negli anni '50 in Giappone, nella baia di Minamata.

Almeno 400/500 tonnellate di mercurio sono state riversate in mare dalla Solvay negli anni. Ed ancor oggi è autorizzata dalla Provincia di Livorno a scaricarne fino a 600 kg l'anno, fino al 2003 compreso.

Questa massa di mercurio torna continuamente in circolo, con le mareggiate e il calore solare, e viene assorbito dall'uomo direttamente o tramite i pesci.

Occorre ricordare che appena un grammo di mercurio accumulato nel corpo umano è mortale, mentre appena 20 milligrammi hanno effetti sull'organismo.

Gli organi bersaglio del mercurio sono i reni e il sistema nervoso, ma vari altri organi sono colpiti.

Il mercurio, pur non essendo riconosciuto cancerogeno, è un potente tossico **ed è mutageno, cioè ha il potere di modificare le cellule viventi. Particolarmente a rischio è il feto nelle donne gravide, che può nascere malformato.**

Questo testo, che non ha pretese scientifiche, è una prima bozza, da completare e perfezionare. E' frutto di un intenso lavoro volontario, svolto dai militanti di Medicina democratica locale: un lavoro di ricerca, di sintesi, di traduzione, talvolta di impaginazione e copiatura di una notevole quantità di studi svolti nella nostra zona, e noti per lo più solo agli specialisti.

E' il primo ed unico lavoro di sintesi e di diffusione sull'argomento.

Agosto 2002

INDICE

Introduzione	Pag. 5
"La concentrazione di mercurio nell'acqua, nei sedimenti e nella fauna di un'area della costa tirrenica" Renzoni-Bacci-Falciai 1973	Pag. 10
"Memorie di biologia marina" Aristeo Renzoni - Università di Siena 1974	Pag. 12
"Distribuzione di mercurio nella fauna del mar Ligure e del mar Tirreno" Renzoni e Baldi 1975	Pag. 20
"Un caso di riduzione di mercurio lungo la costa toscana" Renzoni 1976	Pag. 26
"Mercurio e composti organoclorurati in animali marini del Tirreno" Renzoni-Bacci-Focardi-Leonzio dell'Università di Siena 1981	Pag. 28
"Tendenze di recupero in un'area marina inquinata da mercurio" Bacci ed altri 1984	Pag. 30
"I volatili marini come indicatori dell'inquinamento da mercurio nel Mediterraneo" Leonzio ed altri Università di Siena 1984	Pag. 32
"Studio dell'ambiente marino nella zona compresa tra Castiglioncello e la foce del fiume Cecina" Centro interuniversitario di biologia marina di Livorno CIBM 1987	Pag. 34
"Distribuzione del mercurio nei sedimenti marini e le loro correlazioni con la prateria di posidonia oceanica in un'area costiera inquinata da un complesso cloro-alcali" Ferrara-Maserti-Paterno CNR Pisa e CIBM Livorno 1988	Pag. 37
"Diffusione e trasferimento dei contaminanti persistenti nelle catene trofiche dell'arcipelago toscano" Renzoni ed altri 1990	Pag. 40
"Mercurio su piante, suolo ed atmosfera vicino ad un complesso cloro-alcali" Ferrara e Maserti CNR Pisa 1991	Pag. 44
"Emissioni di mercurio in atmosfera dal complesso cloro-alcali" Ferrara e Maserti 1991	Pag. 45
"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	Pag. 47
"Indagine sul fenomeno dell'accumulo di mercurio nella catena alimentare ed in un gruppo di consumatori della bassa Val di Cecina" Bertani-Cosimi-D'Onofrio-Zuccherelli USL 6 1994	Pag. 51
"Tendenze temporali nelle emissioni di mercurio gassoso dalle acque del mar Mediterraneo" Ferrara ed altri 1998	Pag. 54
Lettera di Frank Anscombe dell'United States environmental protection Agency (EPA) sulla diffusione del mercurio nel pianeta ad opera degli impianti cloro-alcali. 1998	Pag. 58
Quadro degli impianti cloro-soda in Europa occidentale e in Italia (Dati Eurochlor, 2000)	Pag. 59
Tabella OSPAR - Commissione europea sulle emissioni di mercurio nelle acque, 1999	Pag. 62
Autorizzazione del 21.1.2000 della Provincia di Livorno alla Solvay sugli scarichi a mare.	Pag. 71
Accordo di programma del 25.7.02 fra Solvay ed istituzioni.	Pag. 77
"Prevenzione e controllo sanitario nell'industria cloro-alcali - Il rischio mercurio" USL 15 Volterra, 1990	Pag. 86
Lettera d'intesa fra Ministero dell'Ambiente ed Enimont 1988	Pag. 87
Dall'Accordo fra Solvay e Consiglio dei delegati di Rosignano dell'8.7.91	Pag. 88
"Ambiente e salute in Val di Cecina: un anno dopo" Giancarlo Ugazio ed altri Università di Torino 2000.	Pag. 89
Medicina democratica : Mercurio nel fiume Cecina, responsabile anche la Solvay, luglio 2002.	Pag. 96
U.S.L. 5 - Pisa "Divieto di consumo per scopo alimentare umano del pesce pescato nel fiume Cecina - 24.07.2002	Pag. 97
Comune di Volterra - "Ordinanza di divieto di consumo di pesce pescato nel fiume Cecina"	Pag. 99
"Patologia da mercurio e suoi composti" V. Foà e L. Caimi, Edizioni Piccin 1981.	Pag. 101

Mercurio a Rosignano, una tragedia infinita

INTRODUZIONE

Questo volume potrebbe essere letto dalla fine all'inizio.

L'ultimo documento infatti, il lavoro scientifico "Patologia da mercurio e suoi composti" di Foà e Caimi (Edizioni Piccin, 1981) dà almeno due chiavi di lettura essenziali del resto dei documenti: afferma, dopo aver accennato al caso della contaminazione di Minamata, che "significativi sono *anche, per quanto riguarda l'Italia, i dati relativi ad una analoga zona costiera con analoghi problemi di scarichi industriali, la baia di Vada (LI).*" *Chiave che ci aiuta ad uscire dalle minimizzazioni localistiche interessate, e a vedere il problema nella sua giusta dimensione, drammatica.*

L'altra chiave è nell'affermazione che 20 milligrammi di mercurio accumulati nel corpo umano producono effetti dannosi, mentre un grammo è letale.

Con queste chiavi, ripercorriamo in sintesi trent'anni di storia della contaminazione del nostro territorio, percorsi negli studi finora confinati agli addetti ai lavori.

Dai primi studi dei primi anni 70 del prof. Aristeo Renzoni e dei suoi collaboratori dell'Università di Siena, risultava una situazione allarmante a Rosignano e Vada. Il mercurio era presente nella acqua, nei sedimenti marini, nei pesci esaminati. Il mar Tirreno, ed il Mediterraneo in generale, presentava già concentrazioni di mercurio anomale, a causa della presenza delle miniere di cinabro (il minerale contenente mercurio) del Monte Amiata. Tali concentrazioni venivano aggravate visibilmente nella zona contaminata dall'impianto cloro-alcali della Solvay.

Nello studio "Distribuzione del mercurio nella fauna nel mar Ligure e nel mar Tirreno", 1975, Renzoni e Baldi osservano: "L'analisi comparativa della concentrazione di mercurio in rappresentanti della stessa specie (scorfano) pescati in differenti aree del litorale e dell'arcipelago toscani ha messo in evidenza *l'enorme anomalia* esistente nella stazione 1 (Rosignano, ndr), dove si riversavano fino ad un paio di anni or sono ingenti quantità di mercurio, con le acque di scarico di un complesso industriale, e una modesta anomalia nella stazione 3, verosimilmente legata alle condizioni di area semichiusa, situata poche miglia a nord della foce dell'Albegna, fiume con bacino imbrifero nelle colline mercurifere del Monte Amiata."

A margine del lavoro "Memorie di biologia marina" di Renzoni (1974), Biagi osserva se "l'influsso di questo scarico (della Solvay di Rosignano, ndr) non si debba estendere *molto più a sud* (San Vincenzo, Baratti,...) stante la diminuzione periodica di pesce di superficie, che i pescatori locali attribuiscono alla cosiddetta "acqua della Solvay"."

Nel 1976 Renzoni osserva che, a seguito dell'istallazione di un impianto di demercurizzazione degli scarichi a Rosignano, le concentrazioni di mercurio nei sedimenti marini superficiali calano, *ma non altrettanto velocemente calano negli organismi viventi nella zona*. Come viene spiegato in questo, come in altri studi, i nuovi scarichi massicci di sabbie carbonatiche contenenti meno mercurio ricoprono i vecchi sedimenti marini, che ne contengono concentrazioni più alte.

Lo studio di Bacci ed altri (Università di Siena, 1984) - svolto per conto della FAO-ONU - rileva ancora concentrazioni di mercurio nella zona di Rosignano *almeno 8 volte superiori* al resto della provincia di Livorno.

Erano gli anni in cui l'Associazione intercomunale 14 -Bassa Val di Cecina, all'epoca ente autorizzativo agli scarichi, intimava alla Solvay di separare i due fossi di scarico (fosso Lupaio proveniente dall'elettrolisi e fosso Bianco proveniente dalla sodiera), per non diluire in una massa maggiore d'acqua gli scarichi, pratica vietata dalla legge Merli. Ma il TAR accoglieva il ricorso della Solvay i due fossi continuavano (continuano tuttora) a scaricare uniti in un'unica foce.

Sempre nell'84, uno studio di Leonzio ed altri (Università di Siena) individua i volatili marini come indicatori dell'inquinamento da mercurio. Stavolta viene comparata la contaminazione da mercurio *rilevata vicino ad un impianto cloro-alkali nel sud della Sardegna (non specificato, ma probabilmente quello di Assemini - Cagliari) con campionamenti presi in altre stazioni (non Rosignano)*, arrivando alla conclusione che la concentrazione più alta di mercurio negli organi e soprattutto nel fegato degli uccelli marini esaminati si riscontra nella stazione sarda, seguita dalla stazione situata nell'arcipelago toscano (Elba e Capraia).

Lo studio del 1987, prescritto dall'Associazione intercomunale 14 e condotto dal prof. Romano Ferrara del CNR di Pisa, segna una pietra miliare nelle conoscenze. Nonostante la partecipazione dichiarata alla Commissione di studio del prof. De Renzi per conto della Solvay, e nonostante minimizzazioni e semplificazioni, lo studio disegna uno scenario inquietante, che porta a concludere che "l'impatto ambientale dell'industria interessa un'area molto più vasta di quella inizialmente definita nel programma di studio."

Vengono descritti vari fenomeni e dati : sono almeno 200.000 le tonnellate di rifiuti scaricati in mare, principalmente *sabbie carbonatiche che ricoprono i fondali al ritmo di quasi un centimetro l'anno fino a 5/6 miglia dalla costa*; sparizione di ettari di posidonia oceanica, freno naturale al moto ondoso, con conseguente aumento dell'erosione costiera; la portata del fosso di scarico valutata in dieci volte quella del fiume Fine, sbarrato dalla Solvay con la diga di Santa Luce (Pisa); *un mix micidiale di sostanze tossiche scaricate in mare fra le quali, oltre al mercurio, piombo, rame, cadmio, zinco.*

Riguardo al mercurio si fotografano i dati della tragedia di Rosignano: 14,5 tonnellate scaricate in mare ogni anno fino al 1973, fra il '73 e il '76 fino a 750 kg l'anno, 160 kg l'anno successivamente.

Si ritrova per la prima volta nella letteratura riguardante Rosignano anche l'emissione di mercurio in atmosfera, rilevato nell'aria e nella pioggia.

Nel 1988 l'Enimont firma una Lettera d'intenti con il Ministero dell'Ambiente per la conversione a membrana di 5 impianti a mercurio, da effettuarsi entro il 1993: risulta che il solo impianto di Assemini sia stato convertito, mentre quello di Mantova è stato chiuso.

Sempre nell'88, un clamoroso referendum popolare svolto a Rosignano respinge la proposta Solvay di costruire un grande impianto PVC/CVM, nonostante partiti, sindacati ed istituzioni si fossero espressi favorevolmente.

In un nuovo studio del 1988, Ferrara ed altri affermano che i sedimenti marini di Rosignano-Vada costituiscono **"un rubinetto sempre aperto"** di mercurio, tale da contaminare per molto tempo l'habitat marino, mentre continuano le nuove emissioni del metallo, seppur ridotte.

Uno studio di Renzoni del 1990 si sofferma sulle conseguenze per la salute di consumatori abituali di pesce al mercurio, argomento che sarà ripreso più tardi da altri.

Nel 1991 la Solvay, forse memore della bruciante sconfitta del referendum sul PVC, firma un accordo con il Consiglio dei delegati sindacali, dichiarandosi disponibile a convertire l'elettrolisi da mercurio a membrana, sempre che "alla concorrenza nazionale sia riservato lo stesso trattamento". Resterà lettera morta.

Nel 1991 Ferrara e Maserti studiano più a fondo le emissioni di mercurio in atmosfera a Rosignano. Vengono individuate due fonti di emissione: la sala celle elettrolitiche e il deposito di rifiuti tossici nello stabilimento. L'emissione di mercurio in atmosfera viene valutata in 4 grammi per tonnellata di cloro prodotto, *corrispondenti a circa 480 kg di mercurio l'anno.*

Il dato delle emissioni di mercurio in atmosfera viene confermato dallo studio effettuato nel 1994, che esamina l'assunzione di mercurio da parte delle chioccioline della zona, che si cibano di foglie e verdure. Tale studio conclude affermando che *"il mercurio viene trasferito da questo erbivoro ai seguenti livelli della catena alimentare."*

Nel 1994/95 si muove, seppur debolmente, anche l'USL della zona, rilevando che *pescatori e rivenditori di pesce sono soggetti a rischio, con concentrazioni di mercurio nei capelli 3-4 volte maggiori che nelle gestanti e nei neonati della zona. Questa osservazione evidenzia anche "la possibilità dell'esistenza di un meccanismo di trasferimento del metallo dalla gestante al feto".* "Possibilità" peraltro già tragicamente accertata a Minamata e altrove.

Tale studio dell'USL rivela altresì che il 38 % dei pesci esaminati presenta concentrazioni di mercurio oltre i limiti di legge. Ma tutto si ferma lì.

Nello studio di Ferrara ed altri, condotto nel 1998, si rileva un fenomeno "nuovo" e particolarmente preoccupante, data la frequentazione delle spiagge bianche di Rosignano e Vada da parte di migliaia di bagnanti. Frequentazione non solo non scoraggiata o vietata, ma addirittura propagandata e sfruttata economicamente dalle stesse autorità locali.

In tale studio si rileva che grandi quantità di vapori di mercurio (164 nanogrammi per metro quadrato d'acqua di mare al giorno) passano dall'acqua all'atmosfera, specialmente nelle ore più calde dell'estate, per effetto della radiazione solare, esponendo gli incauti o ignari frequentatori a questi vapori. Lo stesso studio calcola che - estendendo all'intero Mediterraneo il dato medio di emissione di mercurio in atmosfera rilevata nelle stazioni di campionamento (la prima a Rosignano, la seconda all'Elba, la terza a largo della Sardegna) - il bacino del Mediterraneo contribuisce alle emissioni globali di mercurio in atmosfera per il 3 %, pur avendo solo una superficie dello 0,5 % dell'intera superficie acquatica del pianeta.

Dalle tabelle della Commissione OSPAR (Commissione europea, 1999), si rileva *che tutti insieme* gli impianti cloro-alcali a mercurio dell'area controllata (nord-ovest europeo) hanno emesso nel 1997 *502 kg di mercurio nelle acque.* Anche se questo dato sembra sottostimato, va confrontato con quello di Rosignano. Ebbene, l'Autorizzazione della Provincia di Livorno alla Solvay di Rosignano del 21.1.2000 *consente lo scarico di*

mercurio fino a 600 kg l'anno (5 grammi per tonnellata di cloro), fino al 2003 compreso. *C'è da chiedersi, ma Rosignano è in Europa ?*

C'è da notare anche che in quell'occasione la Provincia di Livorno avrebbe potuto applicare un limite più restrittivo, data la particolare situazione, di quello fissato dal D.Lgs 152/1999, ma non lo fece.

Quell'autorizzazione, in deroga ai limiti di legge per i solidi sospesi (sabbie carbonatiche) arrivava dopo un "accordo procedimentale", che prevedeva la riduzione del 30 % degli scarichi dei solidi nel quadriennio 2000/2003. Il grosso (65 %) di tale riduzione avrebbe dovuto essere ottenuta con la "depurazione della salamoia in miniera" da calcio, magnesio e solfati, ma non è stata (giustamente) autorizzata dalla Provincia di Pisa - che non fu neanche coinvolta nell'accordo - ed è stata accantonata .

Il balletto delle riduzioni promesse e delle pseudo-soluzioni dura da decenni: ricordiamo solo lo studio prescritto alla Solvay nel 1983, che esaminava varie soluzioni di recupero degli scarichi; l'accordo con gli enti locali del 1990, che prevedeva la cessazione degli scarichi a mare entro tre anni; o la recente avventura della Tioxide, subito abortita) . E' difficile dire se di questo balletto siano più responsabili le autorità o la Solvay : è un fatto comunque che la multinazionale risparmia dai 40 ai 560 miliardi di lire l'anno, usando il mare gratis come discarica.

Quell'accordo procedimentale, nonostante sia già fallito - si veda non solo il fallimento della depurazione in miniera, ma anche il Rapporto ARPAT per il 2001, che afferma (pur basandosi su una portata dello scarico sottostimata, inferiore alla dichiarazione della stessa Solvay !) che nel 2001 la Solvay ha aumentato del 30 % gli scarichi anziché ridurli - è stato ripreso, ufficializzato e addirittura finanziato con l'Accordo di programma del 25.7.02. **Un accordo disastroso** per il territorio, sottoscritto dalla Regione con la regia del Ministro Matteoli, ex-verniciatore della Solvay, che prevede la prosecuzione del funzionamento dell'elettrolisi a mercurio fino al 2007, la riduzione (ipotetica, come le altre promesse?) del 70 % degli scarichi a mare nel 2007, mentre il restante 30 % continuerebbe *per sempre* ad essere scaricato in mare, con funzione di "ripascimento" delle spiagge collassate dall'impatto Solvay. Prevede inoltre la costruzione dell'elettrolisi a membrana finanziata dallo stato entro il 2006, ciò che *farebbe sorbire cloro per altri 60 anni almeno*, in termini di alto rischio, alla popolazione e al territorio.

La contaminazione da mercurio non riguarda solo Rosignano e Vada. Anche il piccolo impianto cloro di Saline di Volterra (a circa 38 km da Rosignano), costruito dal gruppo ENI e gestito per vari anni dalla Solvay, alla fine degli anni 60, ha inquinato la valle e il fiume Cecina, in particolare il cantiere di estrazione di salgemma di Canova.

Il salgemma, risorsa millenaria che fece grande Volterra etrusca, romana e medievale, è stato trasformato dall'industria in una vera e propria condanna per questa zona. Tutti, istituzioni, partiti, sindacati sapevano da anni dell'inquinamento da mercurio del cantiere Canova e della val di Cecina, ma occorre l'iniziativa volontaria del prof. Giancarlo Ugazio, del Dipartimento di Patologia ambientale dell'Università di Torino, e di Medicina democratica per rimettere all'ordine del giorno il gravissimo problema. Dopo gli studi di Ugazio e le denunce di Medicina democratica, la Regione Toscana dichiarava il cantiere Canova come sito da bonificare con urgenza e veniva avviata una ricerca, definita "Progetto mercurio 2000", che porterà nel 2002 alle ordinanze di divieto di mangiare pesce al mercurio pescato nel fiume Cecina. Ammesso che il pesce ci sia ancora, dato che il fiume non esiste praticamente più, collassato dalle massicce estrazioni, d'acqua e di salgemma, della Solvay....

L'iniziativa volontaria di Ugazio e di Medicina democratica metteva a fuoco un'altra questione cruciale: *gli enormi consumi d'acqua dolce della Solvay*. La misurazione delle differenze di portata fra il fosso di entrata dell'acqua di mare nello stabilimento di Rosignano e il fosso di uscita dell'acqua inquinata - differenza costituita evidentemente dall'acqua dolce - *dava un risultato medio di 41 milioni di metri cubi d'acqua dolce consumati l'anno. Per raffronto, l'intera Provincia di Livorno, isole e turisti compresi, ha consumato nel 1997 30 milioni di mc d'acqua.*

Quindi non solo mercurio nella tragedia di Rosignano e della zona: anche collasso idrico, erosione della costa, occupazione di aree pregiate, spreco di risorse, alto rischio di incidente catastrofico ed altro. Una presenza devastante, quella della Solvay, che se era "accettabile" e fonte di sviluppo un secolo fa, oggi è divenuta un problema economico, oltre che ecologico. Una presenza ambientalmente insostenibile ed economicamente ridimensionata, che il recente accordo di programma perpetua ed incoraggia.

Per difendere realmente gli 800 lavoratori Solvay superstiti, occorre una *radicale ambientalizzazione della vecchia fabbrica*, senza mezze misure o interessati pietismi, che ruoti intorno alla *dissalazione dell'acqua di mare, alle energie alternative, alla diminuzione delle produzioni nocive e socialmente inutili, alla diminuzione dell'alto rischio*. L'esatto contrario dei progetti devastanti - nuovo contratto trentennale sul salgemma e seconda centrale elettrica turbogas - che le istituzioni stanno per ratificare.

Agosto 2002

“La concentrazione di mercurio nelle acque, nei sedimenti e nella fauna in un’area della costa tirrenica”

di Renzoni, Bacci e Falciai, Università di Siena 1973

Sintesi dalla lingua inglese

“L’area che abbiamo studiato durante gli anni 1972/73 è lungo la costa toscana, da Quercianella a Cecina, per una lunghezza di circa 20 km. Essa include una piccola, parzialmente artificiale baia dove un grande impianto cloro-alkali, localizzato a circa 1 km entroterra, elimina acque con una soluzione concentrata di rifiuti per mezzo di un effluente. Questi rifiuti comprendono mercurio usato nell’industria e perso durante la preparazione di cloro e soda.

Da un largo canale chiuso all’effluente, l’industria pompa in grandi quantità acqua di mare continuamente. L’ammontare dei rifiuti scaricati in acqua è molto altainsieme ai composti di mercurio, l’effluente elimina un certo ammontare di cloro, soda, carbonati ed altri tossici, che non sono favorevoli per molte specie. Le sfavorevoli condizioni per molte specie della vita marina sono dimostrate dal fatto che solo poche specie di invertebrati sono presenti.

La sabbia della piccola baia è molto fine ed è imbiancata dai rifiuti (prevalentemente carbonati) eliminati in acque tipo-latte dall’effluente.”

Nella tabella seguente sono evidenziate le concentrazioni di mercurio riscontrate rispettivamente nelle acque, nei sedimenti marini, nelle patelle e nei granchi in 6 stazioni di misurazione a varie distanze dal canale effluente (pag 26)

Conclusioni riassuntive

Gli autori riportano i risultati preliminari di un primo anno di studio concernenti le concentrazioni di mercurio nell’acqua, nei sedimenti e nei rappresentanti della fauna lungo una larga zona della costa toscana dove una fabbrica di cloro-alkali scarica le sue acque usate.

Fra i risultati più interessanti, gli autori notano :

- la presenza di forti concentrazioni di mercurio nell’acqua, fino a 204 ng/litro nella stazione più inquinata.
- L’evidenza di una relazione fra la concentrazione di mercurio e il diametro dei sedimenti.
- Grandi differenze nel tenore di mercurio fra animali di diversi tipi....
- Grandi variazioni nelle concentrazioni di mercurio nei diversi tessuti di uno stesso esemplare, con valori più elevati nelle viscere che nei muscoli...
- Una accumulazione di mercurio nei muscoli bianchi dello scorfano.
- Non accumulazione evidente di mercurio nel muscolo del piede della patella.”

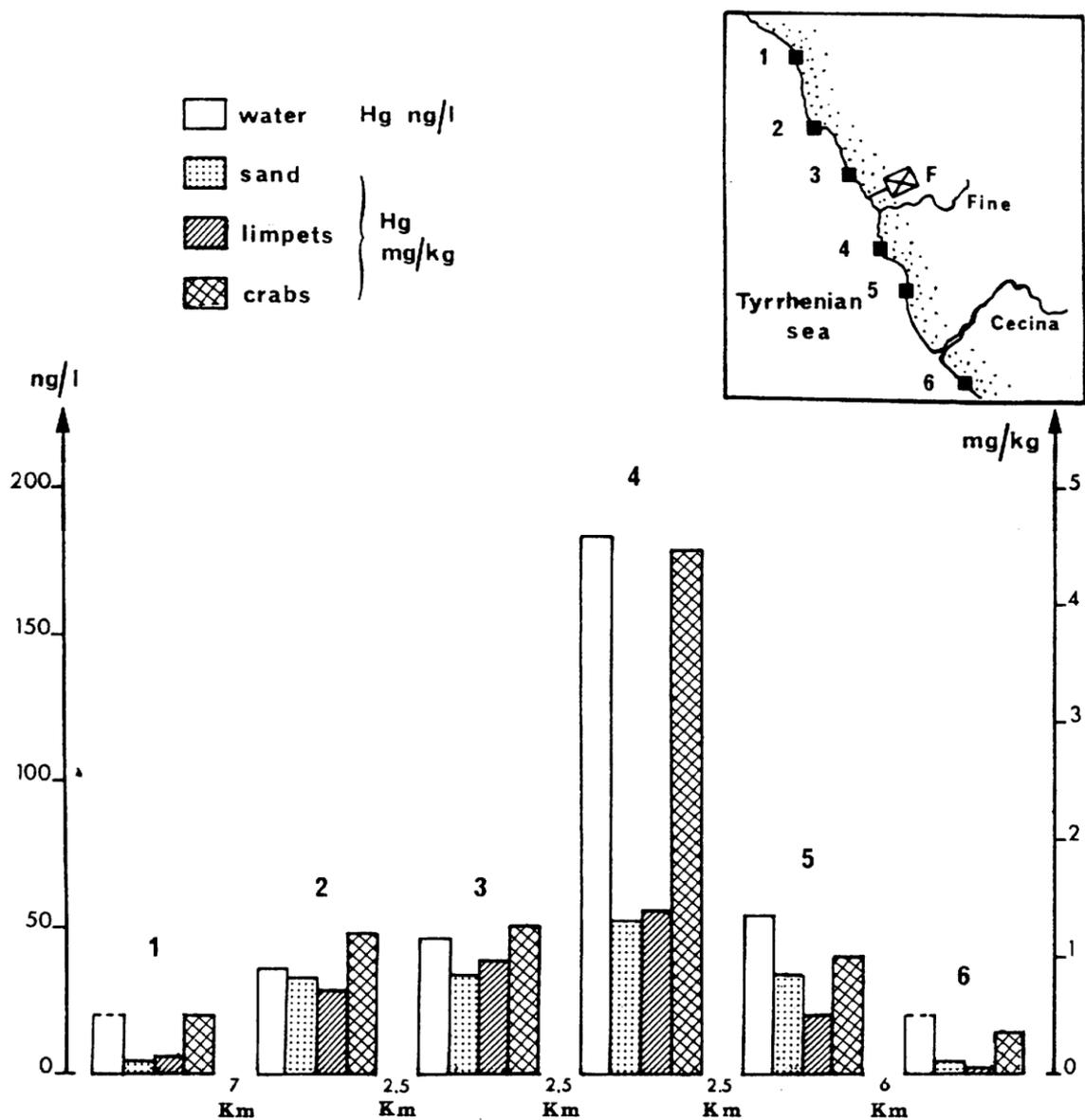


Fig. n° 4 : Mercury concentration in waters, sediments, limpets and crabs in the six stations

Fig. n. 4: concentrazioni di mercurio nell'acqua, nei sedimenti, nelle patelle e nei granchi nelle 6 stazioni di misurazione

“Memorie di biologia marina”

di Aristeo Renzoni Univ. Siena 1974

estratto

MATERIALI E METODI

Le località prescelte (vedi Fig. 1) per la raccolta del materiale sono due: la prima è situata a 2 Km circa a sud dallo sbocco dell'effluente ove in un lungo pontile in cemento armato si sono insediati rappresentati di alcune fra le poche specie vegetali ed animali presenti nella zona (*Ulva* sp., *Enteromorpha* sp., *Pachigrapsus marmoratus* Fabr., *Patella coerulea* L., *Octopus vulgaris* Lam.); la seconda è rappresentata da un'are di poche decine di kmq (le secche di Vada) ad una distanza compresa fra i due ed i sei Km circa a sud, sud-ovest dello sbocco dell'effluente ove si svolge una discreta attività di pesca professionistica e dove le specie più rappresentative sono costituite da *Scorpaena porcus* L., *Labrus turdus* L., *Mugil cephalus* L., *Boops salpa* L., *Serranus scriba* L., *Mullus surmuletus* L., *Diplodus vulgaris* Geoff., *Coris julis* L., *Atherina hepsetus* L. Di tutte queste specie sono stati esaminati molti esemplari: di altre invece (*Sparus auratus* L., *Sarda sarda* Bloch, *Scorpaena scrofa* L., *Labrax lupus* Val., *Conger conger* L.) solo uno o due individui.

La tossicità dei rifiuti liquidi eliminati nell'ambiente marino è stata saggiata in laboratorio usando l'acqua dell'effluente aggiunta, in varie concentrazioni, al liquido di coltura di alcune alghe unicellulari (*Dunaliella tertiolecta*, *Phaeodactylum tricornutum*), ad un ciliato (*Euplores crassus*), ad un polichete (*Ophryotroca labronica*) ed ad un copepode (*Tisbe dilatata*).

Analoghe prove di tossicità acuta, usando sempre le stesse specie, sono state condotte con Hg a varie concentrazioni.

Alcune analisi di tossicità cronica (long term effects) sono state condotte sulle due specie di alghe, sul ciliato e sul copepode, sia usando quale tossico l'acqua dell'effluente, sia soluzioni di Hg preparate in laboratorio.

Le colture algali sono state condotte in camera termostatica a 20°C e 1°C con un ciclo luminoso di 12 ore di luce e 12 ore di buio. L'acqua di mare usata era sintetica (Tropic-marin-new) e preparata ad una salinità del 36 per mille e 0.5. L'aggiunta di Z 8 all'acqua di mare nelle proporzioni del 10% si è rivelata particolarmente utile per uno sviluppo ottimale, in particolare della diatomea.

Euplores crassus veniva tenuto nelle stesse condizioni di temperatura e di luce delle alghe ed era alimentato con *Dunaliella*.

Ophryotroca e *Tisbe* venivano tenute nelle stesse condizioni di luce e di temperatura delle altre specie, con acqua di mare naturale filtrata e sterilizzata ad una salinità di 36 per mille e 0.5.

L'alimentazione era costituita da frammenti di spinaci bolliti per alcuni secondi (per *Ophryotroca*) e da *Dunaliella* e frammenti di grano bolliti per 20' (per *Tisbe*).

Le acque dell'effluente sono state raccolte in vari periodi ed usate come tali. Il Hg per le analisi di tossicità in laboratorio veniva saggiato a partire da una soluzione madre di HgCl₂ (1 per mille) rinnovata ogni settimana.

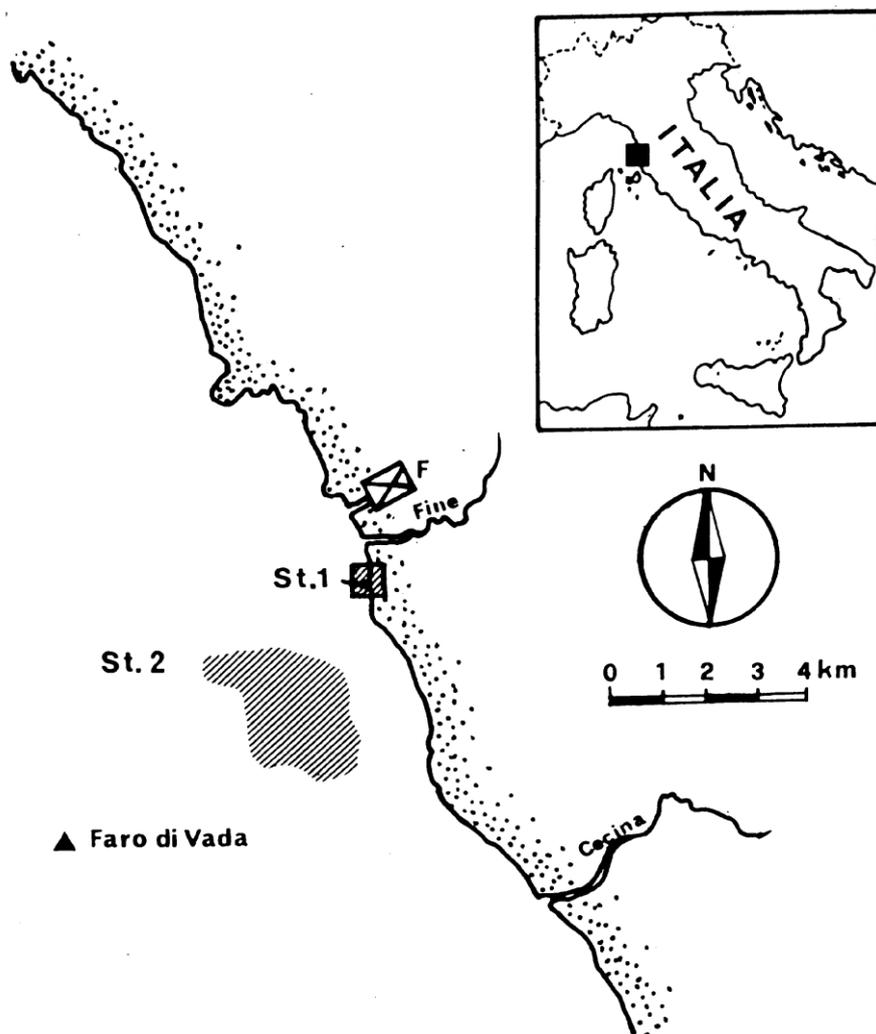


Fig. 1 - Tratto del litorale tirrenico con localizzazione delle due stazioni (St.) e dell'effluente della fabbrica (F).

Fig. 1 - Tyrrenian coast; the two stations (St) and factory (F) effluent are marked.

ESPOSIZIONE DEI RISULTATI

- a) - *Contenuto in mercurio del materiale raccolto nelle due stazioni*: i dati riportati nelle tabelle 1 e 2 si riferiscono in parte a materiale raccolto ed esaminato nel corso di una precedente indagine (RENZONI e coll., 1973), in parte a organismi raccolti più recentemente.

L'insieme dei dati è altamente esplicativo e dimostra inequivocabilmente che i rappresentanti della maggior parte della flora e della fauna locale vivono in un ambiente notevolmente alterato per le elevate concentrazioni di mercurio da noi riscontrati nelle acque e nei sedimenti dell'area limitrofa allo sbocco dell'effluente (RENZONI e coll., 1973). La distribuzione di questo metallo all'interno dell'organismo, la sua eliminazione, il suo accumulo e le differenti concentrazioni nei rappresentanti delle varie specie animali sono state ampiamente discusse in quella ricerca.

La presenza di elevate concentrazioni di Hg nei tessuti della maggior parte degli organismi raccolti nelle due stazioni (nella Staz. 1, alcune specie fra le poche reperibili e di mole tale da poter essere esaminati e nella Staz. 2, la grande maggioranza delle specie comunemente pescate nell'area) conferma ulteriormente che, con le acque dell'effluente, viene anche eliminato del mercurio. Per questa ragione è stata valutata, in laboratorio, la tossicità di questo metallo nei riguardi di alcuni organismi marini, ben adattati da lungo tempo alle condizioni di vita di laboratorio.

Tab. 1 - Concentrazione di mercurio totale (mg/kg peso fresco) in organismi raccolti nella Staz. n. 1 (N = numero dei campioni, X = media contenuto in mercurio, D.S. = deviazione standard, L.F. = limiti fiduciarci).

Tab. 1 – Total mercury concentrations (mg/kg wet weight) in specimens collected at St. 1 (N = number of specimens, X = mean value, D.S. = Standard deviation; L.F. = Confidence limits).

Specie	N.	X	D.S.	L.F.
<i>Enteromorpha</i> sp.	2	0.68	-	-
<i>Ulva</i> sp.	2	0.70	-	-
<i>Patella coerulea</i>	59	2.72	0.83	2.51-2.94
<i>Pachigrapsus marmoratus</i>	50	4.44	2.77	3.68-5.56

Specie	N.	Ghiandola Digestiva	Rene	Tentacolo	Branchie	Cervello
<i>Octopus vulgaris</i>	1	202.04	4.91	1.49	1.54	0.99
“ “	1	160.60	7.46	2.32	1.88	1.24

- b) – *Tossicità acuta delle acque dell’effluente*: le prove per la valutazione della tossicità acuta sono state condotte con le acque eliminate durante il regolare ciclo lavorativo, evitando i periodi festivi o di fine settimana (presumibilmente) a ridotta attività. Le analisi sono state condotte a varie concentrazioni e con tutte le specie animali prima menzionate. I risultati sono riportati nella tabella n. 3 dalla quale è facile dedurre una modesta tossicità nei riguardi delle specie animali considerate.

Tab. 2 – Concentrazione di mercurio totale (mg/kg peso fresco) in pesci raccolti nella Staz. 2; in parentesi il numero di individui analizzati.

Tab. 2 – Total mercury concentration (mg/kg wet weight) in fishes collected at St. 2; in bracket the number of examined specimens.

Specie	MUSCOLO	FEGATO	RENE
	X E D.S.	X E D.S.	X E D.S.
<i>Boops salpa</i> L.	0.11E0.05 (9)	3.81E1.87 (8)	4.00E3.15 (9)
<i>Mugil cephalus</i> L.	0.39E0.27 (11)	5.36E5.86 (13)	4.71 (1)
<i>Atherina hepsetus</i> L.	0.54E0.21 (5)	-	-
<i>Sparus auratus</i> L.	0.57 (2)	-	-
<i>Sarda sarda</i> Bloch.	0.81 (1)	0.92	0.34
<i>Mullus surmuletus</i> L.	1.65E0.63 (6)	2.42E0.80 (6)	2.09E0.71 (6)
<i>Labrus turdus</i> L.	1.89E0.57 (7)	7.31E3.07 (7)	8.14E4.06 (7)
<i>Diplodus vulgaris</i> Geoff.	1.90E0.78 (19)	17.00E14.72 (10)	29.80 (2)
<i>Scorpaena porcus</i> L.	2.61E0.95 (17)	4.26E2.77 (17)	4.89E2.71 (15)
<i>Coris julis</i> L.	2.77E0.65 (6)	16.12E5.31 (6)	12.23E2.80 (6)
<i>Scorpaena scrofa</i> L.	3.28 (1)	6.30	5.95
<i>Labrax lupus</i> Val.	3.39 (1)	4.16	4.83
<i>Conger conger</i> L.	4.09 (1)	5.85	4.36
<i>Serranus scriba</i> L.	4.64E1.78 (13)	11.60 E5.95 (9)	7.99 E 3.81 (6)

Tab. 3 – Tossicità acuta delle acque dell’effluente su animali di laboratorio (Dose letale: 24 ore). I valori riportati rappresentano la concentrazione (%) delle acque dell’effluente con acqua di mare.

Tab. 3 – Acute toxicity of waters of effluent in laboratory animal specimens (24-hour lethal concentration). Numbers reported represent concentration (%) of water of effluent in sea water.

		CL0	CL50	CL100
<i>Euplotes Crassus</i>		10	25	60
<i>Ophryotrocha Labronica</i>	Larve a 5 segmenti	5	20	50
	Adulti	10	25	60
<i>Tisbe dilatata</i>	Nauplius	10	35	70
	Copepodite	20	40	80

	Adulto	15	45	65
--	--------	----	----	----

Tab. 4 – Tossicità acuta del Hg (come HgCl₂) su animali di laboratorio. (Dose letale 24 ore). I valori riportati rappresentano le concentrazioni (ppm) di Hg nell'acqua di mare.

Tab. 4 – Acute toxicity of Hg (given as HgCl₂) in laboratory animal specimens (24-hour lethal concentration). Numbers reported represent concentration (ppm) of Hg in sea water.

		CL0	CL50	CL100
<i>Euplotes Crassus</i>		0.006	0.04	0.09
<i>Ophrytrocha Labronica</i>	Larve a 5 segmenti	0.02	0.06	0.1
	Adulti	0.02	0.08	0.2
<i>Tisbe dilatata</i>	Nauplius	0.01	0.05	0.1
	Copepodite	0.06	0.1	0.2
	Adulto	0.06	0.08	0.2

c) – *tossicità cronica delle acque dell'effluente*. Questo tipo di esperimento è stato condotto con le due alghe, con il ciliato e con il copepode. Per le prime due specie e per il ciliato si sono valutate le curve di crescita a varie diluizioni delle acque dell'effluente, mentre per il copepode (per il momento) si è valutato solo l'intervallo di tempo fra due generazioni di nauplii.

Le curve di crescita per *Dunaliella* sono riportate nella fig. 2, ove appare evidente un effetto limitante nello sviluppo dell'alga da parte delle acque dell'effluente a concentrazioni pari o superiori al 5%.

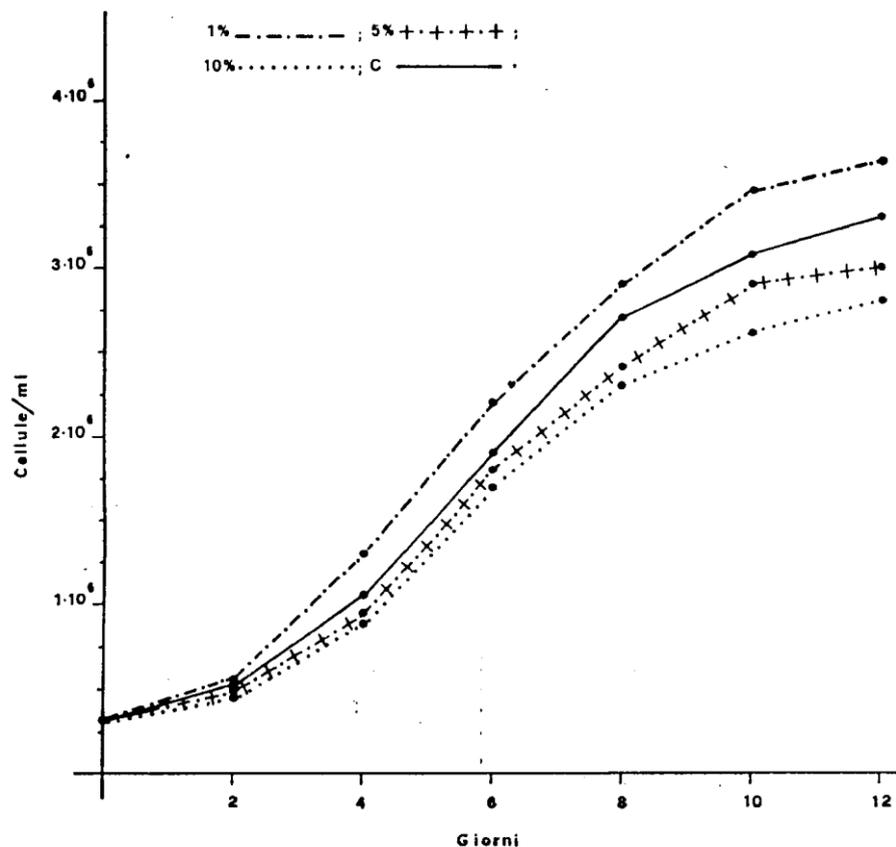


Fig. 2 - *Dunaliella* sp.: curve di crescita in acqua di coltura a differenti concentrazioni di acqua dell'effluente.

Fig. 2 – *Dunaliella* sp.: rate of growth in culture medium with various concentrations of effluents waters.

Le curve di crescita per *Phaeodactylum* sono riportate nella fig. 3 ove appare invece evidente un'azione stimolante l'accrescimento a concentrazioni fino al 5%, ma un effetto limitante a concentrazioni pari o superiori al 10%.

Le curve di crescita per *Euplotes* sono riportate nella fig. n. 4 ove nessun effetto limitante è apprezzabile fino a concentrazioni del 5%; modestissimo quello a concentrazioni fino al 10%.

Per l'influenza su *Tisbe*, l'intervallo di tempo fra due generazioni di nauplii risulta (fig. n. 5) essere solo modestamente influenzato dall'aggiunta dell'acqua dell'effluente a quella di coltura del copepode. Ulteriori parametri verranno esaminati per valutare eventuali altri effetti.

d) - *Tossicità acuta del metallo*: le analisi sono state condotte con varie concentrazioni di Hg (come HgCl₂ disciolto in acqua di mare) e saggiando la resistenza di *Euplotes*, *Ophryotrocha* e *Tisbe*. I dati ottenuti sono riportati nella Tab. n. 4 ove è facile rilevare l'estrema tossicità del metallo nei riguardi di tutte e tre le specie, e particolarmente di *Euplotes*, delle larve di *Ophryotrocha* e di quelle di *Tisbe*.

e) - *tossicità cronica del metallo*: la tossicità cronica è stata saggiata sulle due alghe e sul ciliato ed i dati relativi alle curve di accrescimento di queste specie sono altamente dimostrative (figg. 6,7 e 8) della notevole tossicità del metallo nei riguardi di quelle; una marcata differenza appare subito ben evidente fra le due alghe e cioè la maggiore sensibilità della Diatomea rispetto alla Cloroficea. Infatti mentre per *Dunaliella* un evidente effetto limitante comincia a manifestarsi a concentrazioni di Hg pari o superiori a 0.3 ppm, per *Phaeodactylum* l'effetto inibente si verifica già a concentrazioni di 0.05 ppm. L'effetto inibente l'accrescimento per il ciliato è già evidente a concentrazioni di 0.01 ppm (fig. 8), mostrando così che questa specie è, fra quelle da noi esaminate, la più sensibile al tossico.

CONSIDERAZIONI E CONCLUSIONI

Un'attenta valutazione delle osservazioni dirette sull'area studiata, di quelle analitiche sulla concentrazione in mercurio e di quelle di tossicità su animali di laboratorio ci ha portato a concludere che:

- 1) - l'area di mare interessata direttamente dalle acque di scarico dell'effluente è più estesa di quanto in un primo momento sospettato o di quanto le foto aeree, scattate in differenti periodi, lasciavano prevedere. Ciò sembra provato non solo da collaterali valutazioni del Hg nei sedimenti e nelle acque vicine alla Staz. 1 (RENZONI e coll., 1973), non solo dall'elevata concentrazione di Hg nel materiale biologico raccolto nelle Staz. n. 1 e 2, ma soprattutto dalle ripetute escursioni subacquee che hanno portato a stabilire che i fondali (nella zona raramente superiori ai 10 metri di profondità e di natura sabbiosa) sono ricoperti da uno spesso crostone calcareo nell'area (300-400 metri) antistante lo sbocco dell'effluente e da un spesso strato di melma bianco-grigiastra (costituita da materiali insolubili - in prevalenza carbonati - eliminati con l'effluente) per un'estensione di alcuni Km a Sud, Sud-ovest e Sud-est dello sbocco medesimo.
- 2) - Lo spesso strato di melma ricca di carbonati è altamente limitante la vita bentonica, mentre il materiale in sospensione riduce notevolmente le forme di vita planctonica, quali si può dedurre dal modesto numero di specie presenti in alcune saltuarie campionature. La fauna marina è di conseguenza scarsamente rappresentata in gran parte dell'area antistante il canale di scarico e nella St. 1. se si eccettuano le specie da noi esaminate per la ricerca del mercurio (*Pachigrapsus*, *Patella*, *Octopus*), altre non analizzate per questa ricerca (*Littorina*, *Blennius*) ed altre segnalate da COGNETTI (il Polichete *Nerine mesnili* ed il Nematode *Metoncholaimus* sp.) e da BARSOTTI (*Mytilus*, etc).

Una discreta vegetazione di *Enteromorpha* si sviluppa verso la fine dell'inverno nei moli e nelle scogliere artificiali della zona, mentre più modesto è lo sviluppo di *Ulva*; piuttosto rare le isole di *Posidonia* che si sviluppano sui fondali, altrove ricoperti dallo strato di melma bianco-grigiastra.

- 3) - Gli animali esaminati nelle due stazioni (la 1^a più vicino al canale di scarico, l'altra sostanzialmente più lontana e più estesa) presentano in ogni loro organo o tessuto valori molto elevati in contenuto di mercurio, notevolmente superiori a quelli riscontrati in esemplari appartenenti a specie simili raccolti in altri ambienti; valori che superano di gran lunga sia i limiti consentiti per legge in molti paesi esteri sia quelli consentiti dal nostro paese per pesce d'importazione.
- 4) - I valori piuttosto modesti riscontrati nei muscoli di *Mugil* e di *Boops*, anche se nelle masse viscerali il contenuto di mercurio era piuttosto elevato, confermano ancora una volta che organismi tipicamente erbivori (*Boops*) o prevalentemente detritivoli (*Mugil*) occupando i primi posti della catena trofica, ingeriscono con gli alimenti quantità elevate di mercurio inorganico (quasi tutto adsorbito alle pareti esterne delle alghe - *Boops* - e dei detriti (*Mugil* (*) -) e di più facile eliminazione. Condizioni diverse evidentemente per le specie agli ultimi gradini della catena alimentare (*Serranus*, *Scorpaena*, etc.).
- 5) - Gli studi di tossicità acuta e cronica condotti su alcune specie ben adattate alla vita di laboratorio hanno fatto rilevare la modesta tossicità acuta delle acque dell'effluente, mentre maggiore risulterebbe la tossicità cronica, quale si deduce almeno dalle cuve di crescita di *Dunaliella* e di *Euplotes*.
- 6) - Anche se l'indice di tossicità delle acque dell'effluente in prove di laboratorio risulta relativamente modesto, l'insieme delle modificazioni apportate dalle acque di scarico risulta fortemente limitante lo sviluppo e la vita di molte forme marine.

Le acque dell'effluente infatti si immettono in mare ad una temperatura di 55-60°C, portano in sospensione durante i normali cicli di lavorazione da 15 a 40 gr per litro di sostanze insolubili che, a seconda della loro velocità di fuoriuscita, del loro peso specifico, del movimento delle onde (limitante il deflusso) e della temperatura dell'acqua si depositano a varie distanze dallo sbocco. Le particelle in sospensione determinano altresì una torbidità delle acque antistanti l'effluente per un'area di diversi Km², riducendo di conseguenza anche la trasmissione della luce solare e la produttività primaria. Successivamente le particelle insolubili si depositano lentamente sul fondo e formano prima il crostone calcareo e poi lo strato sopramenzionato, inibendo quasi ogni forma di vita bentonica ed il naturale ciclo di trasformazione delle sostanze organiche, che, anche se nell'area sono in modesta concentrazione, si depositano sui fondali e rimangono a lungo inalterate.

- 7) - Le sostanze eliminate dall'effluente, valutate su organismi di laboratorio non presentano come sopra detto valori elevati di tossicità, acuta o cronica; tuttavia i dati ottenuti sulla concentrazione di Hg (la sola sostanza finora esaminata) in quasi tutti i rappresentanti degli organismi animali e vegetali presenti nella zona fanno ritenere che nelle acque dell'area studiata vi sia una modestissima, ma costante, immissione del metallo attraverso il canale di scarico ed un rilascio del metallo dai

sedimenti, ove nei passati decenni si è andato depositando; tale sostanza si accumulerebbe poi nell'organismo o provenendo direttamente dall'acqua o, ed in maggior misura, attraverso i numerosi passaggi della catena trofica.

- 8) - La tossicità di questo metallo disciolto nell'acqua nei riguardi di vari organismi è stata ripetutamente provata (BARNES a. STANBURY 1948; HOFFMAN 1950; BONEY a. HALL 1959; BIDSTRUP 1964; WISELY 1967; HARRISS a. coll. 1970; NORTH a. coll. 1970; BROWN a. AHSANULLAH 1971; HANNAN a. PATONILLET 1972; KECKES a. MIETTINEN 1972; UNLU a. Coll. 1972; MIETTINEN a. coll. 1972; CALABRESE a. coll. 197? e molti altri); onde valutare il possibile effetto inquinante del Hg sui microrganismi della zona antistante lo sbocco dell'effluente basti pensare agli effetti dedotti dalle prove di tossicità in laboratorio e trasferire queste capacità tossiche, aggiunte a quelle riportate nel paragrafo 5, all'ambiente da noi esaminato.

E' vero che il quantitativo di Hg eliminato con le acque di scarico è molto modesto, ma è altrettanto vero che questo, sedimentato sul fondo, o adsorbito alle particelle in sospensione prima e depositate sul fondo poi, si è andato ivi accumulando e lentamente (specie durante le mareggiate) torna in sospensione ove viene catturato dagli organismi viventi (nelle forme più svariate) e trasferito nella catena trofica oppure si deposita di nuovo sul fondo.

Le nostre analisi sull'esame della concentrazione di mercurio nei vari organi degli individui appartenenti alle molte Phyla ripetutamente esaminate in questi ultimi due anni non dà adito a dubbi di sorta.

Ed infine una considerazione ci sembra attuale e di estrema importanza, anche se non strettamente collegata all'influenza sull'ambiente dei materiali eliminati con le acque dell'effluente ed è quella relativa alle possibili implicazioni per la salute umana derivanti dall'alto contenuto in mercurio della grande maggioranza del pescato nell'area. Modesto è il quantitativo di pesci e molluschi raccolti nell'area (specie nelle secche di Vada) dai pochi pescatori della zona e notevole la dispersione del prodotto tra le popolazioni locali (anche per i costi elevati); tuttavia le elevate concentrazioni del metallo (in prevalenza sotto forma organica) riscontrati nelle masse muscolari di alcune specie rappresentative non escludono che con il tempo si possano manifestare fenomeni di tossicità nella specie umana, o che si siano già manifestati in forma lieve e sfuggiti alle autorità sanitarie.

Al fine di poter valutare questa possibile via di trasmissione di tossicità e la distribuzione nell'organismo del metallo una volta somministrato come alimento (nella forma metilata in prevalenza), abbiamo iniziato recentemente una serie di esperimenti alimentando ratti con miscela contenente una percentuale di muscolo di pesci raccolti in quell'area. Altrove riferiremo i risultati di questi esperimenti ancora in corso e che fin da ora sembrano abbastanza promettenti.

Ricerca finanziata, in parte, da un contributo CNR

Intervento di BARSOTTI

Si fa presente al Relatore che a Nord della zona studiata son presenti molluschi quali: *Theriacium lividulum*, *Th. Vulgatum*, *Mytilus galloprovincialis*, *Arca noae*, *Chama gryhoides*. Tutte queste specie, ad eccezione di *Theriacium lividulum* che vive nei piccoli catini ricoperti dal sedimento bianco, e che si ciba verisimilmente dei detriti dei talli morti delle Posidonia, si rinvencono all'imboccatura e sulle pareti interne del canale di scarico.

Intervento di BIAGI

Chiedo se l'influsso di questo scarico no si debba estendere molto più a Sud (San Vincenzo – Baratti) per effetto delle correnti di tramontana stante la diminuzione periodica di pesce di superficie che si verifica nella zona San Vincenzo – Baratti e che i pescatori locali attribuiscono alla cosiddetta "Acqua della Solvay".

Intervento di SARA'

Si sa nulla sulla microfauna, fauna interstiziale e microflora batterica?

Risposta a BARSOTTI

Grazie per la segnalazione sulla presenza di alcune specie di molluschi a nord della nostra stazione 1; il nostro interesse era diretto in modo particolare alla valutazione del contenuto in Hg nelle poche specie presenti a Sud della St. 1 (e più vicina alla St. 2), dove precedenti ricerche (Renzoni e coll. 1973) avevano segnalato il metallo, negli organismi studiati, in alta concentrazione.

A BIAGI

La distribuzione delle acque dell'effluente, lattiginose per la presenza di carbonati in sospensione, è molto ampia ed alcune foto aeree sembrano confermarlo; è quindi probabile che, talora, le "acque della Solvay" arrivino ad interessare anche la zona di S. Vincenzo-Baratti. E' però difficile decidere se attribuire a queste un'influenza negativa

sulla produzione ittica di quella zona, senza prima aver valutato la frequenza degli “arrivi” delle “acque della Solvay”, il grado di diluizione dei tossici durante il percorso verso sud ed infine, valutato statisticamente l’entità del pescato.

A SARA’

Nessuna indagine da parte nostra sulla microflora batterica. Per la microfauna alcune osservazioni nella zona di Vada hanno dato risultati incostanti. Nella St. 1, della quale ci siamo in particolare interessati, le specie presenti con una buona densità di popolazioni sono state quelle da noi analizzate e di cui abbiamo riferito in precedenza (Renzoni e coll. 1973).

(*) *Mugil*, per i suoi continui spostamenti in mare alla ricerca di ambienti salmastri va per di più considerato scarsamente indicativo delle condizioni ambientali.

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 (*):

- Bocconera: *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.)

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.
 CARACCIOLLO 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., VIALEX 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 Graw-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.

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

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 pescerecci. 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).

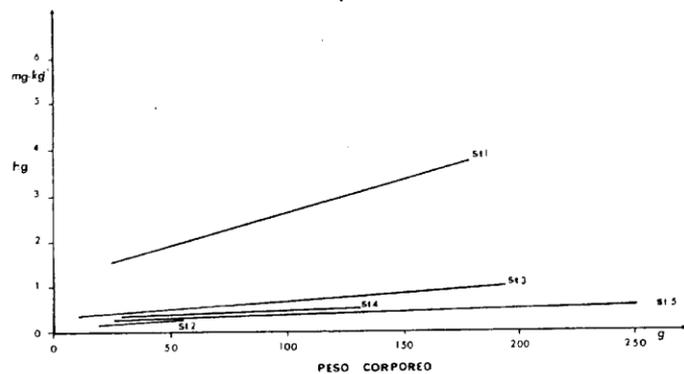
Discussione

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 toscano 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.	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>Micromesistius 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.

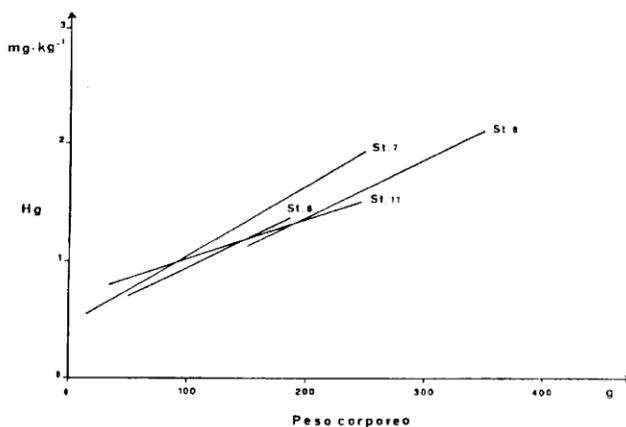
Secondo stime approssimative l'afflusso annuale di mercurio negli oceani si aggira attorno a 10.000 tonnellate per anno (Goldberg 1970) di cui circa la metà di provenienza naturale e l'altra metà eliminato nell'ambiente dall'uomo a seguito delle sue molteplici attività. Questo elemento, disciolto e disperso 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 imbrifero 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	
		1.020,0	0,580	
	10	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.

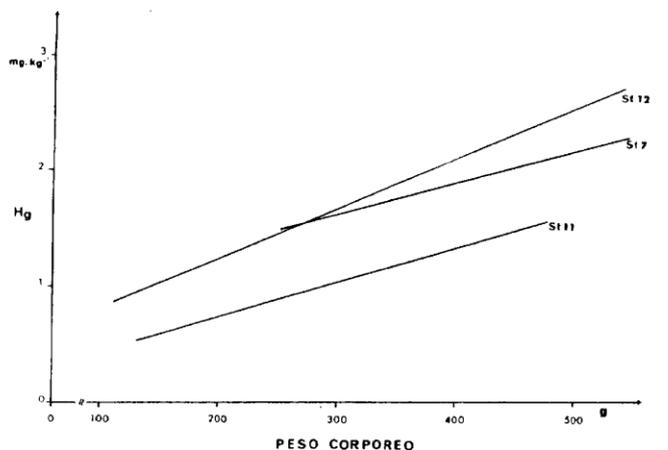
I valori riportati da Ui per il materiale raccolto nel Mar Adriatico riguardano pesci (almeno per quelli di cui viene fornito il nome comune) provenienti da acque superficiali.

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.

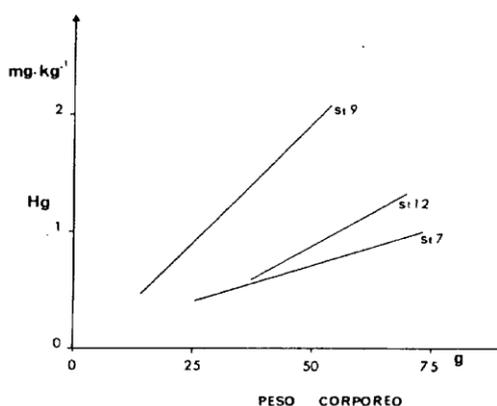
D'altro canto i dati a nostra disposizione non ci autorizzano neppure a ritenere che la concentrazione del mercurio nel muscolo dei pesci o dei crostacei da noi esaminati sia in relazione diretta con la profondità ove sono stati pescati, considerazione che, ad un primo sommario confronto fra i dati ottenuti 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 (Preprints).

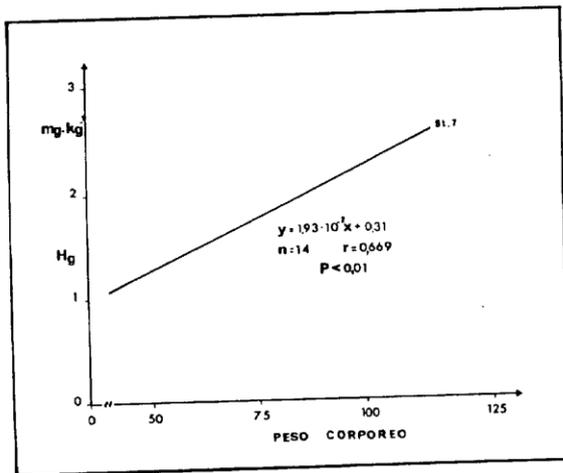


Fig. 6: Correlazione fra concentrazione in mercurio (mg.kg^{-1} , peso fresco) nel muscolo di *Hoplostes mediterraneus* (pesce non usato per alimentazione umana) e peso corporeo in esemplari raccolti nella St. 7.

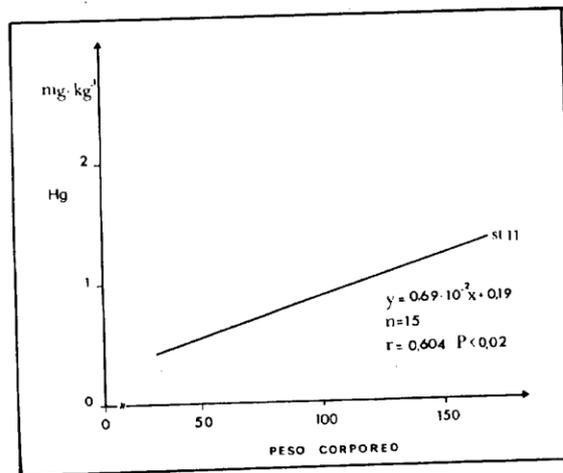


Fig. 7: Correlazione fra concentrazione in mercurio (mg.kg^{-1} , peso fresco) nel muscolo di *Nephrops norvegicus* e peso corporeo di esemplari pescati nella St. 11.

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 mobilizzazione di mercurio dai sedimenti marini; mobilizzazione 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.

A. RENZONI e F. BALDI

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

segue bibliografia

PERNA A., DI SILVESTRO C. e CARACCIOLLO 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.

“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-alkali 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. Le specie di 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’installazione 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 selettivo alto carico di mercurio fu trovato in alcune specie."

MATERIAL	YEAR 1973 μg/g ± S.D.	YEAR 1975 μg/g ± S.D.	YEAR 1976 ug/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 wn. In this species the regression coefficient for 1973 was significantly higher than for 1975 and 1976.

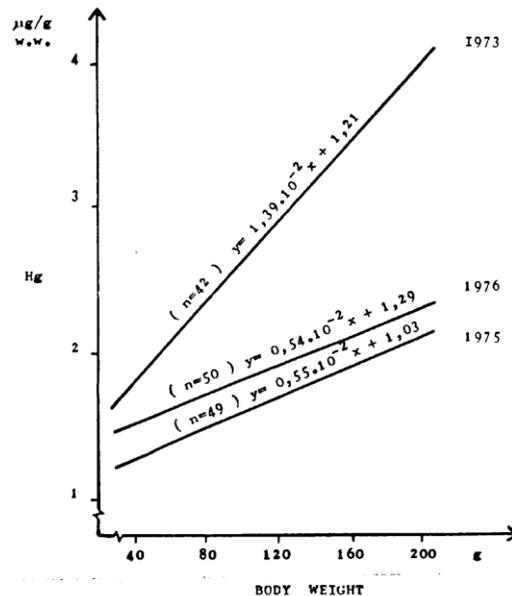


FIG. 1. — *Scorpaena porcus* : correlation between mercury content (white muscle) and body weight.

“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

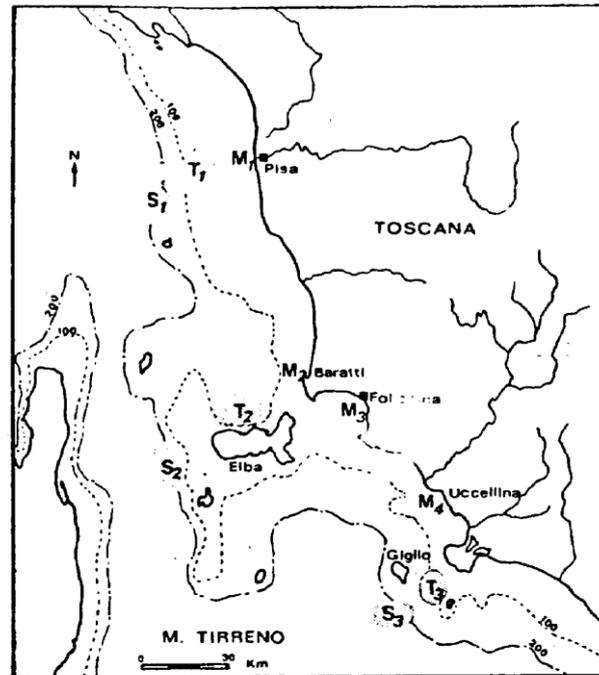


Fig. 1 - Area di studio; stazioni di campionamento di mitili (M₁-M₄), scampi (S₁-S₃), alici e triglie (T₁-T₃).

“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-alkali. 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 l’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

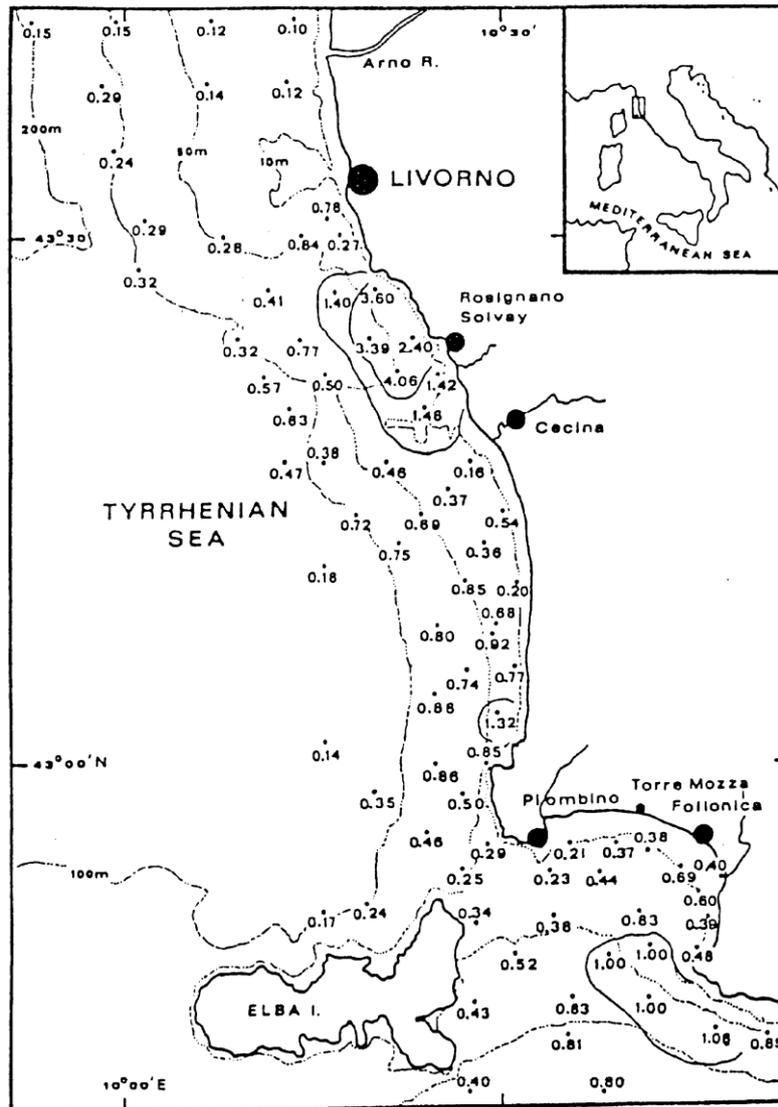


Fig. 1. Total mercury concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight) in superficial sediments (from Baldi and Bargagli, 1984, partially modified)

“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-alcali (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. Poche 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 grandemente 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.

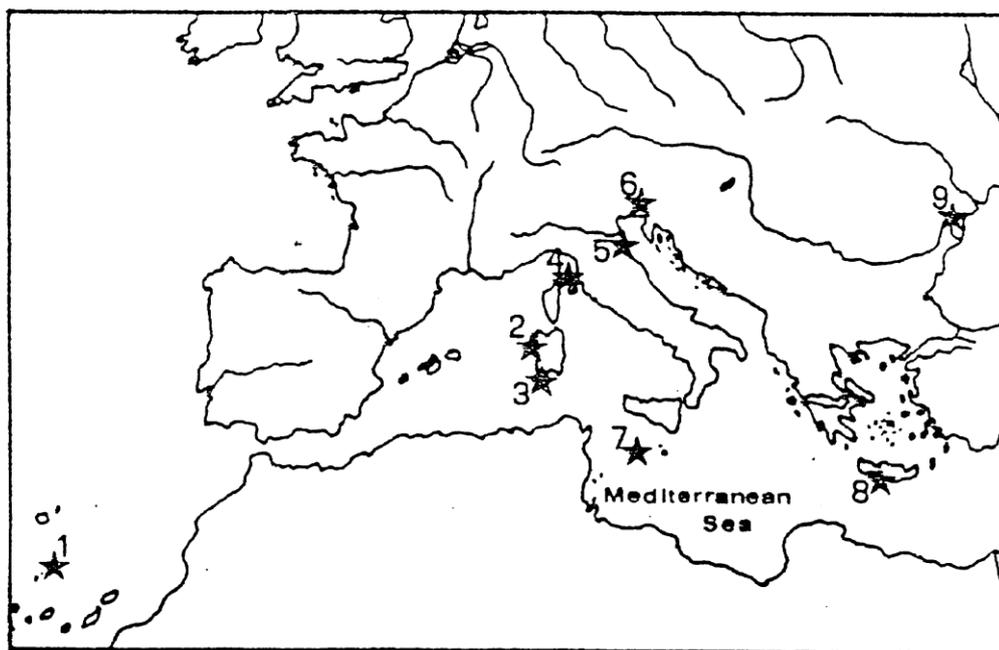


Fig. 1 Area di campionamento

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

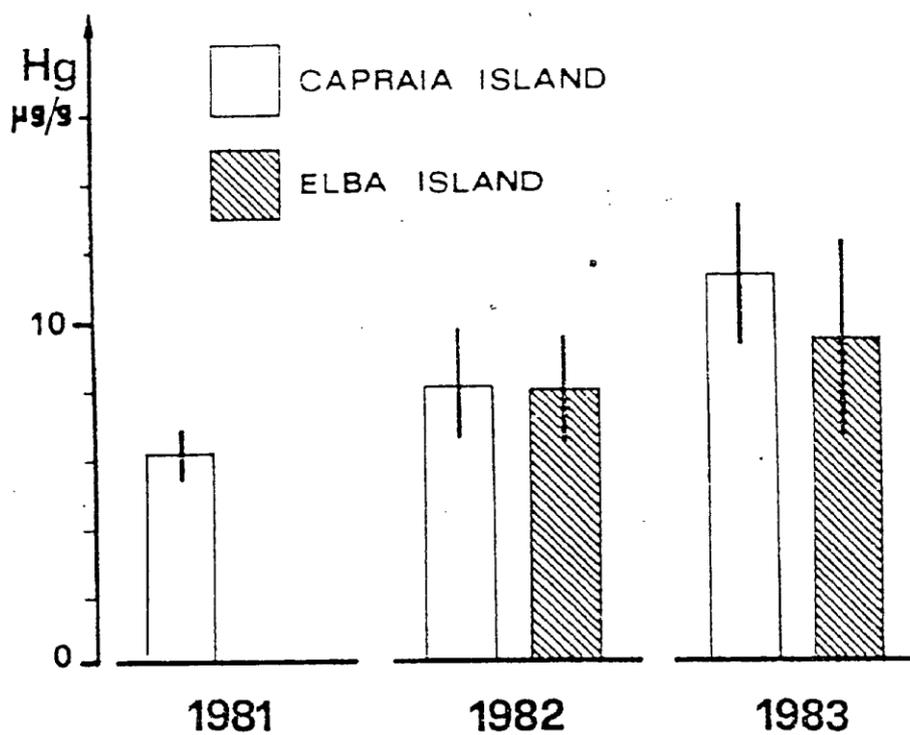


Fig. 5 – Mercury concentrations (mean and standard error) In eggs of Audouin's Gull

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 $8.000 \times 24 \times 365 = 70.000.000$ 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 constatata 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 questo fascicolo 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. 29, 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 $0.34 \mu\text{g/g}$, d.w. I valori più alti sono stati trovati nelle piante raccolte nella stazione 1, dove i sedimenti presentano valori di mercurio pari a $0.93 \mu\text{g/g}$ 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.

R. FERRARA ET AL.

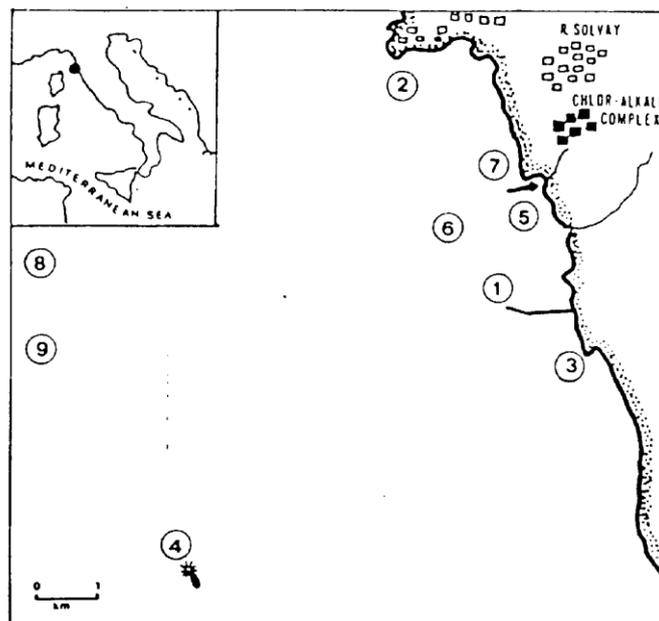


Figure 1 - Studied area and sampling stations - discharge of the chlor-alkali complex

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...obbiettivo 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 (esprese 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). E’ 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; ciò 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.

È 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 (Tenzoni 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 sottile: 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 acquacultura.

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 letteratura, 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 più 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. È 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

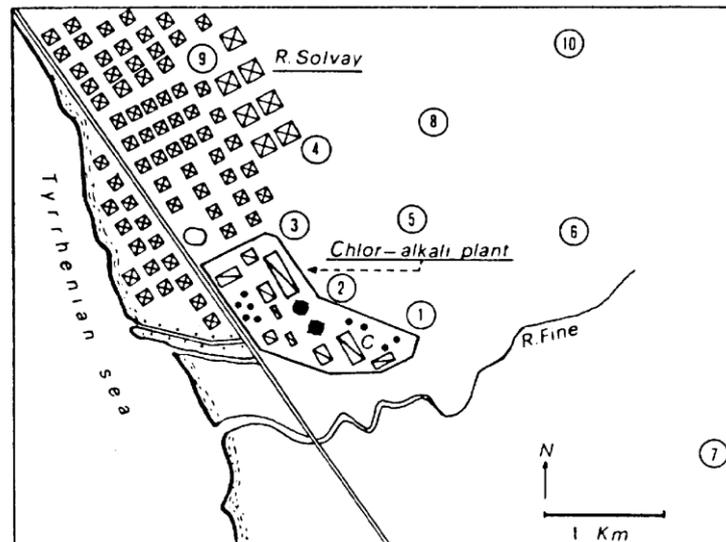
- ASTON S.R. S.W. FOWLER, 1985. Mercury in the open Mediterranean: evidence of contamination? *Sci. Total Environ.*, 43,13-26.
- BACCI E., 1989. Mercuri in the Mediterranean. *Mar. Pollut. Bull.*, 20,59-63.
- BACCI E., F. BALDI, R. BARGAGLI E C. GAGGI, 1984. Recovery trends in a mercury-polluted marine 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. Organotin 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.

“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 ($3/5 \text{ ng/mc}$) 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-alcali, 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-alcali 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.

.....
Conclusione

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

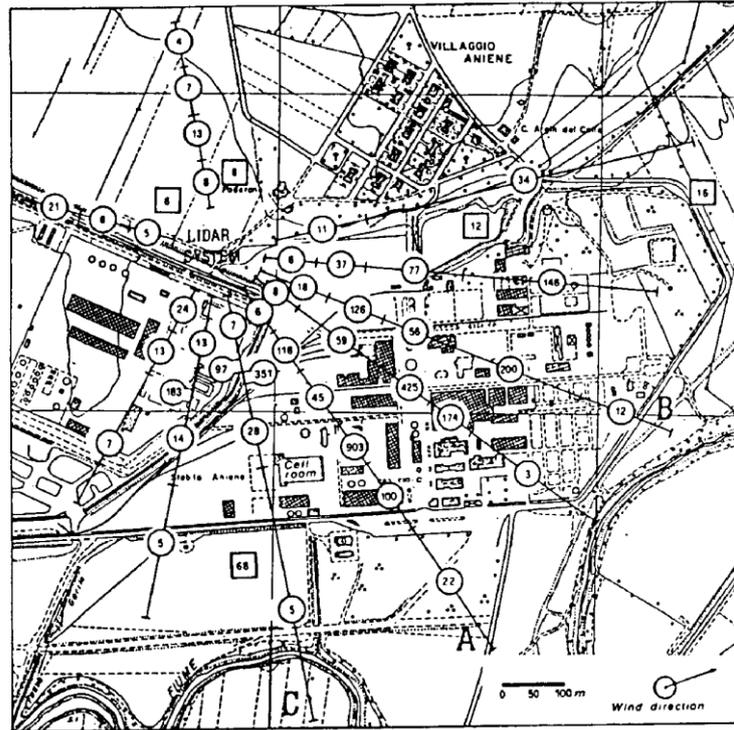


Fig. 2. Horizontal map of the mercury distribution above the chlor-alkali complex measured by the lidar. Along the given measurement directions, mean mercury concentrations were evaluated as presented in the circles for the integration intervals marked along the lines. The length of the integration intervals 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). Loro 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

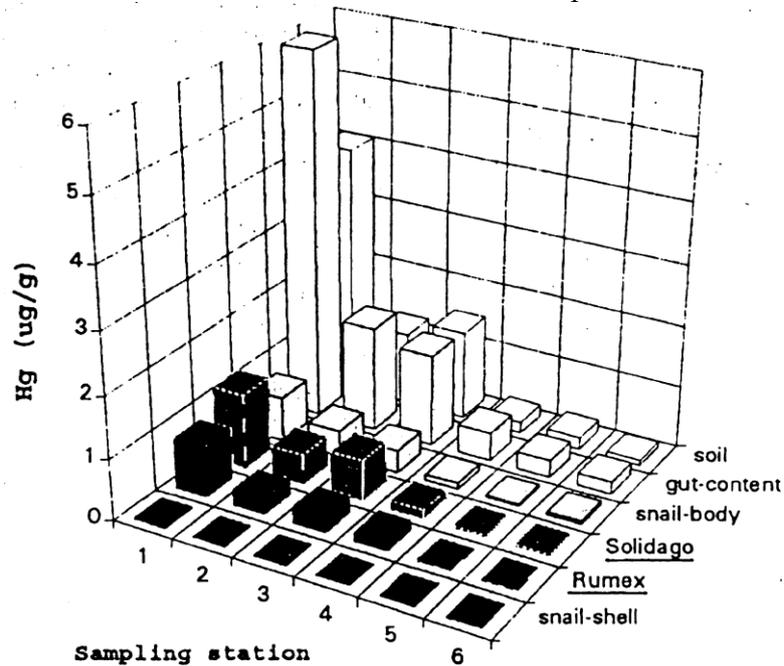


Figure 2. Distribution of mercury concentration in soil, plants and in snail collected in the examined area.

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.*

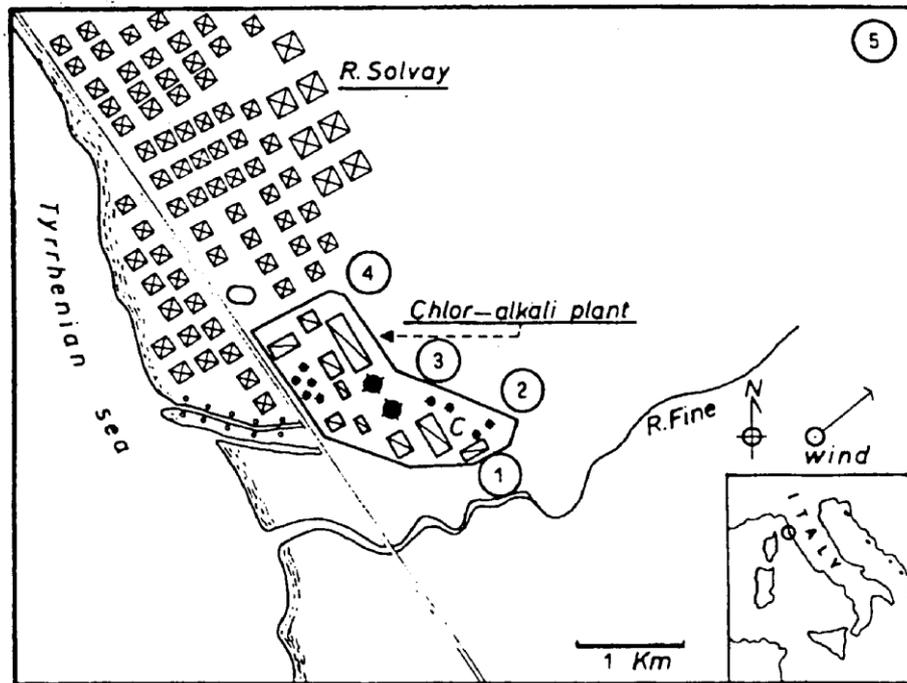


Figure 1 - Studied area, prevailing wind direction and sampling station position. (The control station n. 6 is located 20 km south of the complex) - (C = electrolytic cells)

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 organi-bersaglio. (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 quai 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

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 localizzate 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. Océanogr. Méd.*, 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 Thyrrhenian 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 disciolto (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 evasionale 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 (C_i) che nell'aria esterna (C_e). 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-alcali (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/lt)	Hg (P) (ng/lt)	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 10^{***} 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-alkali 1998

Sintesi e traduzione dalla lingua inglese

“... Ci sono 19 impianti cloro-alkali 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.

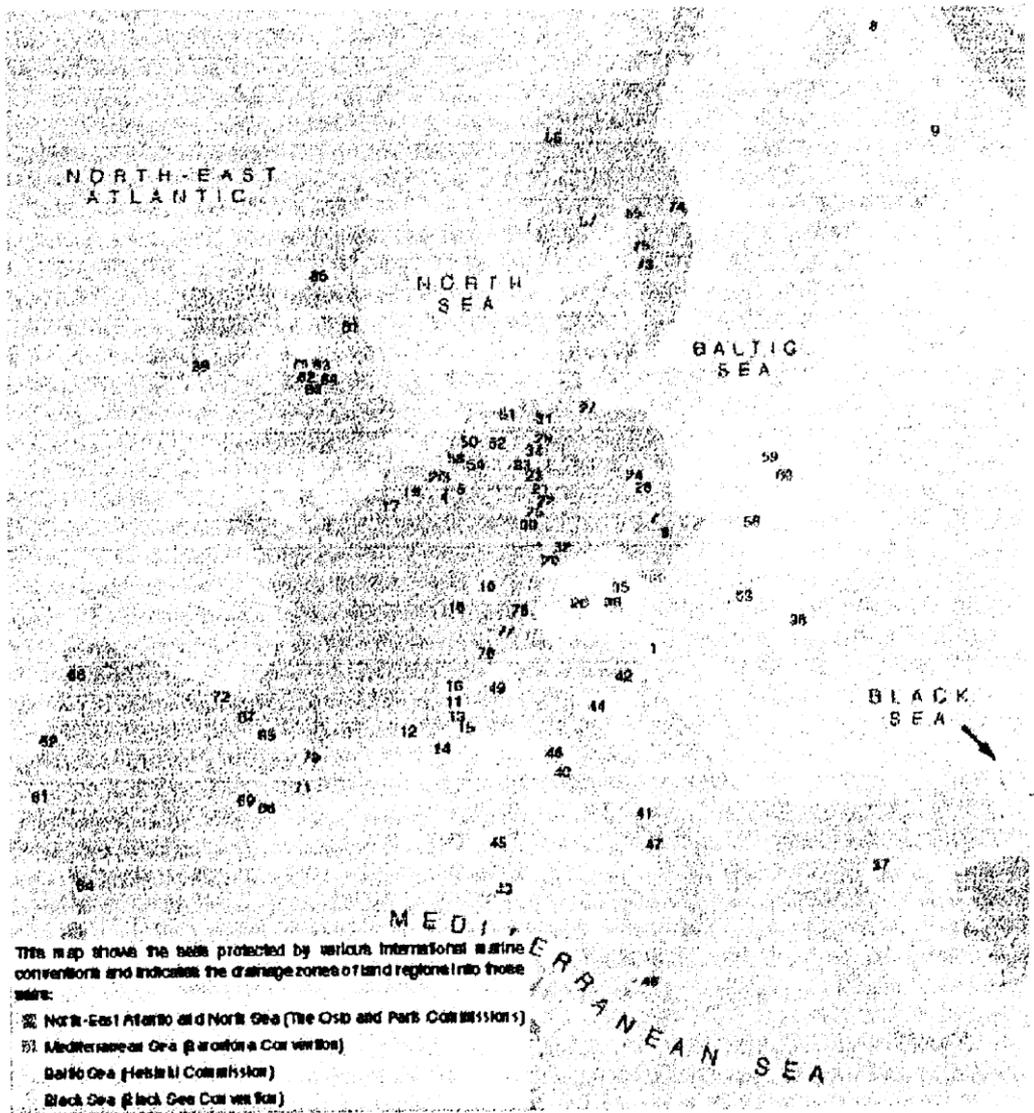
E' possibile che le emissioni dai MCCA siano state molto più alte di quanto generalmente pensato. Questi recenti strumenti offrono la possibilità di misurare le emissioni dai MCCA con maggiore precisione, incentivando le compagnie a ridurre le emissioni e permettendo una reale ricognizione delle aziende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

QUADRO DEGLI IMPIANTI CLORO-SODA IN EUROPA OCCIDENTALE E IN ITALIA

**Dati Eurochlor (Associazione europea produttori di cloro), anno 2000
con indicazione dell'ubicazione, della tecnologia impiegata e delle quantità prodotte.**



COUNTRY	NUMBER on MAP	COMPANY	SITE	BASIN	PROCESS	CAPACITY
						(000 tonnes)
AUSTRIA	1	Donau Chemie	Brücki	D	Hg	60
BELGIUM	2	BASF	Antwerp	A	Hg	100
	3	Solvay	Antwerp	A	Hg	230
	4	Solvay	Jemeppe	A	Hg, M	202
	5	Tessenderlo Chemie	Tessenderlo	A	Hg	250
CZECH REPUBLIC	6	Spolana	Neratovice	A	Hg	135
	7	Spolechemie	Usti	A	Hg	48
FINLAND	8	Akzo Nobel	Oulu	C	Hg	40
	9	Finnish Chemicals	Joutseno	C	M	75
FRANCE	10	Albemarle	Thann	A	Hg	72
	11	ChlorAlp	Pont de Claix	B	D	240
	12	Elf Atochem	Fos	B	D,M	270
	13	Elf Atochem	Jarrie	B	Hg	150

	14	Elf Atochem	Lavera	B	Hg, D	320
	15	Elf Atochem	Saint Auban	B	Hg	180
	16	Métaux Spéciaux	Pomblières	B	Na	20
	17	Pro. Chim. d'Hambonnières	Hambonnières	A	Hg	23
	18	Solvay	Tavaux	B	Hg, M	368
	19	Tessenderio Chemie	Loos	A	Hg	18
GERMANY	20	BASF	Ludwigshafen	A	Hg, D	360
	21	Bayer	Dormagen	A	Hg	300
	22	Bayer	Leverkusen	A	Hg	300
	23	Bayer	Uerdingen	A	Hg, M	220
	24	Dow	Schkopau	A	Hg	200
	25	Celanese	Knapsack	A	Hg	150
	26	Clariant	Gersthofen	D	Hg	60
	27	Dow	Stade	A	D, M	1240
	28	ECI/Bitterfeld IV	Bitterfeld	A	Hg D	212
	29	ECI	Ibbenbüren	A	Hg	120
	30	Hüls	Lülsdorf	A	Hg	98
	31	ICI	Wilhemshafen	A	Hg	130
	32	LII Europe	Hoechst Fkft	A	Hg	150
	33	Solvay	Rheinberg	A	D	200
	34	Vestolit	Marl	A	Hg	180
	35	Vinnolit	Gendorf	D	Hg	72
	36	Wacker	Burghausen	D	Hg	157
GREECE	37	Hellenic Petroleum	Thessaloniki	B	Hg	37
HUNGARY	38	BorsodChem	Kazinbarcika	D	Hg	125
IRELAND	39	MicroBio	Fernoy	A	M	6
ITALY	40	Altair Chimica	Volterra	B	Hg	27
	41	Ausimont/Montedison	Bussi	B	Hg	70
	42	Caffarro	Toreviscosa	B	Hg	69
	43	EniChem	Assemini/Cagliari	B	M	170
	44	EniChem	Porto Marghera	B	Hg	200
	45	EniChem	Porto Torres	B	Hg	90
	46	EniChem	Priolo	B	Hg	190
	47	Eredi Zareli	Picinisco	B	Hg	6
	48	Solvay	Rosignano	B	Hg	120
	49	Tessenderlo Chemie	Pieve Vergonte	B	Hg	40
NETHERLAND	50	Akzo Nobel	Botlek	A	M	250
	51	Akzo Nobel	Delfzijl	A	D	125
	52	Akzo Nobel	Hengelo	A	Hg	70
	53	GEP	Bergen-op-Zoom	A	M	62
	54	Solvay	Linne Herten	A	Hg	140
NORWAY	55	Borregaard	Sarpsborg	A	M	40
	56	Elkem	Bremanger	A	M	10
	57	Norsk Hydro	Rafnes	A	D	130
POLAND	58	Rokita	Brzeg Dolny	C	Hg	120
	59	Organika Zachem	Bydgoszcz	C	D	50
	60	Wloclawek	Wloclawek	C	D	180
PORTUGAL	61	Solvay	Povoa	A	Hg, M	56
	62	Uniteca	Estarreja	A	Hg, M	61
SLOVAK REPUBLIC	63	Novacke Chemicke	Novaky	D	Hg	76
SPAIN	64	EIASA (Aragonesas)	Huelva	A	Hg	101
	65	EIASA	Sabinanigo	B	Hg	25
	66	EIASA	Villaseca	B	Hg, M	175
	67	Electroq. de Hernani	Hernani	A	Hg	15
	68	Electroquímica del Noroeste	Lourizan	A	Hg	34
	69	Erkimia	Flix	B	Hg	150
	70	Química del Cinca	Monzon	B	Hg	30
	71	Solvay	Martorell	B	Hg	209
	72	Solvay	Torreavega	A	Hg	63
SWEDEN	73	Akzo Nobel	Bohus	A	Hg	95

Pagina W

	74	Akzo Nobel	Skoghall	A	M	85
	75	Norsk Hydro	Stenungsund	A	Hg	112
SWITZERLAND	76	Novartis	Monthey	B	Hg	22
	77	Saïrefabrik Schw.	Pratteln	A	Hg	26.5
	78	Solvay	Zurzach	A	Hg	55
UK	79	Associated Octel	Ellesmere Port	A	M, Na	75
	80	Hays	Sandbach	A	Hg	89
	81	ICI	Wilton	A	D	170
	82	ICI	Lostock	A	D, M	70
	83	ICI	Runcorn	A	Hg, M	763
	84	Rhodia	Staveley	A	Hg	29
	85	Roche	Dalry	A	M	20
BASIN	A: North Sea-Atlantic		C: Baltic Sea			
	B: Mediterranean Sea		D: Black Sea			
PROCESS	Hg: Mercury		M: Membrane			
	Na: Sodium		D: Diaphragm			
 Understanding risk			 INDEX		Aquatic Monitoring 	

TABELLE OSPAR-Commissione Europea, 1999
sulle emissioni di mercurio nelle acque dagli impianti cloro-alkali dell'Europa comunitaria,
escluso il versante mediterraneo.

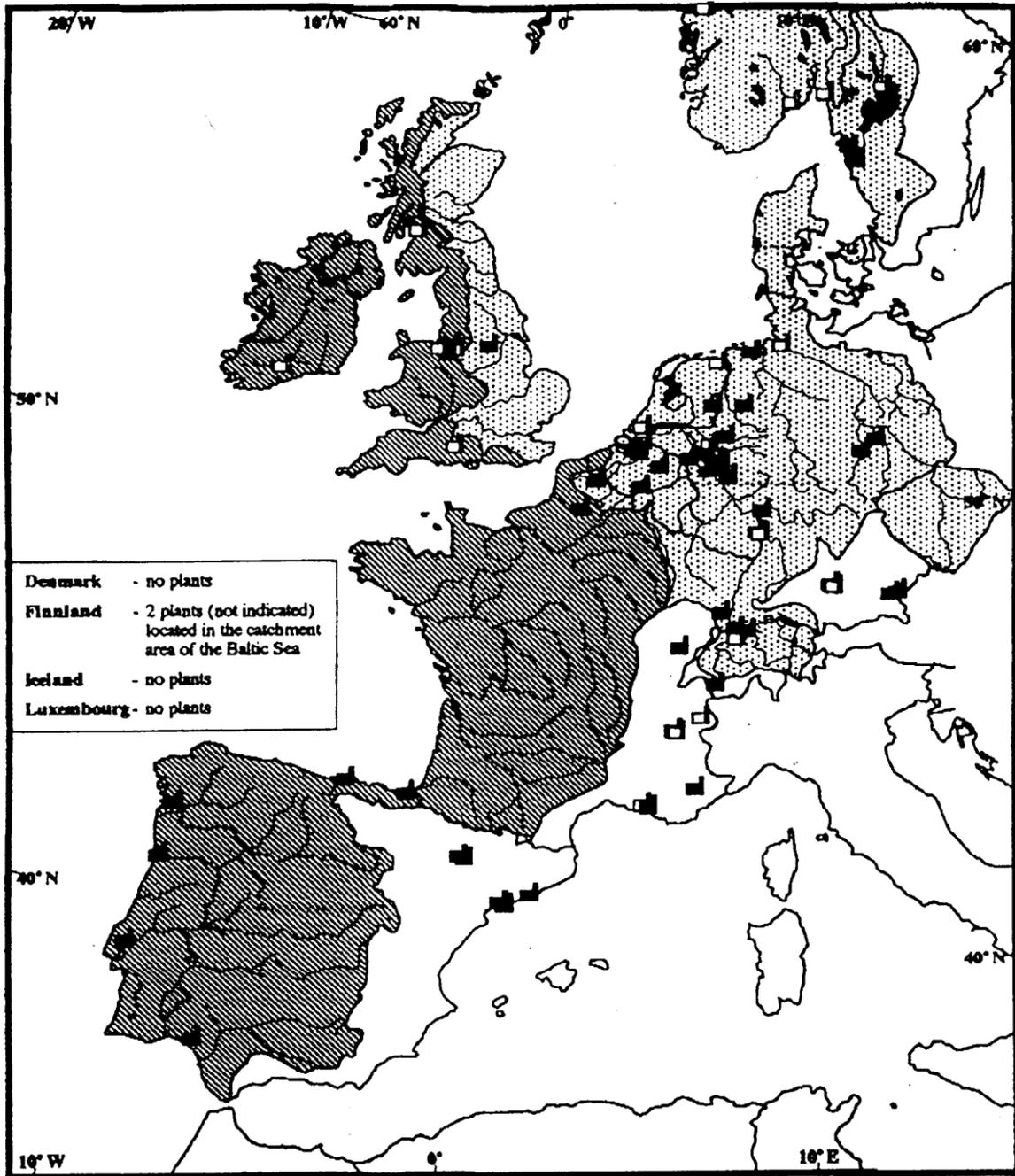
OSPAR Commission
1999



Contents

	Page
Liquid Discharges from Nuclear Installations in 1997	5
Summary of Reports Submitted in the Second Round of Implementation Reporting in Accordance with PARCOM Recommendation 91/4	27
X Mercury Losses from the Chlor-Alkali Industry (1982-1997)	69
Waste from the Titanium Dioxide Industry, 1979-1997	89

MAP SHOWING THE LOCATION OF CHLOR-ALKALI PLANTS OPERATED BY CONTRACTING PARTIES IN 1997



Chlor-Alkali Plants in OSPAR Contracting Parties

(cartography based on a map plotted by EUROSTAT, GISCO Project-06/93; the drainage areas of Norway, Sweden and Denmark were amended to reflect the actual drainage of rivers in these areas)

- | | | | |
|---|--------------------------------|---|-------------------------------------|
|  | drainage to the Atlantic Ocean |  | Chlor-Alkali plant without Hg-cells |
|  | drainage to the North Sea |  | Chlor-Alkali plant with Hg-cells |

Table 1
(page 1)

Chlorine Production Capacity in 10³ tonnes/year

Country	Mercury free																	With mercury																
	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997		
Belgium	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	75	123	123	129	130	130	504	528	683	674	683	688	636	617	593	583	647	656	666	666	670			
France	115	115	115	115	115	115	115	115	115	30 (28)	30	30	0	0	0	13	110	110	110	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	113		
Germany (27)	1 140	1 140	1 440	1 440	1 440	1 440	1 300	1 300	1 300	1 300	1 300	1 300	1 300	1 507	1 507	2 250	2 160	2 160	2 160	2 160	2 160	2 160	2 215	2 215	2 478	2 421	1 987	1 987	2 004	2 004	2 004			
Ireland	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
The Netherlands	100	350	350	350	350	387	387	387	387	387	387	387	387	387	387	348	208	208	208	208	208	208	208	208	208	208	216	210	216	216	216	216		
Norway	214	214	214	214	214	214	215	215	215	215	201	201	201	201	201	72	72	72	72	72	72	72	37	37	38	38	38	38	38	38	38	38		
Portugal	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	39	38	38	39	39	57	57	82	82	86	82	82	89	89	101	75	68	68	75	75	75	75		
Spain	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	9	0	0	0	0	176	213	233	233	238	245	239	223	232	223	223	227	212	212	212	212	212		
Sweden	110	110	130	135	135	135	175	175	175	90	90	90	90	90	90	394	366	305	309	309	309	309	287	272	255	235	235	217	220	220	220	220		
Switzerland																																		
United Kingdom	250	250	250	250	250	250	250	250	300	300	336	374	365	365	365	1 226	1 226	1 226	1 226	1 226	1 226	1 177	1 076	1 028	1 028	894	856	856	857	857	857	857		
TOTAL	1 935	2 410	2 505	2 510	2 510	2 510	2 538	2 448	2 498	2 337	2 473	2 558	2 519	2 733	2 734	5 137	5 268	5 079	5 076	5 094	5 097	5 012	4 883	4 810	5 036	4 788	4 468	4 438	4 480	4 481	4 486	4 486		

X ↑ X

Table 1
(page 2)

Total Chlorine Production Capacity in 10³ tonnes/year

Country	Total															
	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
Belgium	504	528	683	674	683	683	688	636	617	593	658	770	779	795	796	799
France	225	225	225	227	227	227	227	227	227	142	142	142	112	112	112	126
Germany (27)	3 390	3 600	3 600	3 600	3 600	3 600	3 590	3 515	3 515	3 778	3 721	3 287	3 287	3 511	3 511	3 511
Ireland	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
The Netherlands	448	448/658 (23)	558	558	558	558	595	595	595	595	595	603	597	603	603	603
Norway	286	286	286	286	286	286	252	252	252	252	238	239	239	239	239	239
Portugal	54	54	82	82	86	82	82	89	89	101	114	107	107	114	114	114
Spain	176 (3)	213 (3)	233	233	238	245	239	223	232	232	232	227	212	212	212	212
Sweden	504	476	435	444	444	444	444	462	447	345	345	325	307 (14)	310 (14)	310 (14)	310 (14)
Switzerland												91	91	90	91	91
United Kingdom	1 476	1 476	1 476	1 476	1 476	1 476	1 427	1 326	1 328	1 328	1 230	1 230 (29)	1 221	1 222	1 222	1 222
TOTAL	7 069	7 417	7 584	7 586	7 603	7 607	7 550	7 331	7 308	7 372	7 281	7 026	6 957	7 214	7 215	7 233



Table 2

Total Mercury Losses through Product, Water and Air

Country	in (kg/year) (1)																in (g Hg/ t Cl ₂)						
	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1982	1992	1993	1994	1995	1996	1997
Belgium (33)	5 404	4 810	5 097	5 162	4 544	3 692	3 731	2 426	1 991	2 149	1 656	1 704	1 469	1 331	1 163	1 048	10,72	2,84	2,63	2,24	2,00	1,75	1,56
France	530	432	461	452	382	371	389	433	427	409	397	375	371	371	333	1 356	4,80	3,54	3,35	3,31	3,31	2,97	1,87
Germany (27)	12 500	8 150	6 380	5 573	5 054	4 687	4 083	4 164	4 010	6 591	4 575	3 210	3 202	3 195	3 040	2 840	5,60	1,85	1,44	1,42	1,41	1,34	1,42
The Netherlands	2 250	2 162	1 373	1 216	1 365	1 385	1 194	974	761	910	767	656	532	394	328	393	6,50	3,69	3,06	2,52	1,82	1,52	1,82
Norway	560	288	459	1 185	387	347	271	173	122	73	72	71	79	79	95	136 (41)	7,80	1,92	1,90	2,10	2,09	2,53	3,61 (41)
Portugal	12 055 (1)	19 382 (1)	4 016 (2)	3 852 (2)	3 970	2 037	2 353	1 955 (1)	1 025 (1)	970	575	1 338	257	242	203	218	211,50 (1)	7,67	19,56	3,76	3,23	2,71	2,91
Spain	4 382 (3)	4 139 (3)	5 093	4 107	4 257	3 895	3 933	2 855	2 017	1 817	1 258	1 287	2 360	3 419	2 568	1 206	24,89 (3)	5,64	5,66	6,11	5,85	4,49	2,19
Sweden	490	460	400	475	433	342	393	321	213	215	149	110	104 (14)	109	84	67	2,20	0,64	0,46	0,44	0,49	0,38	0,31
Switzerland												110	105	129	144	115			1,34	1,04	1,26	1,39	1,12
United Kingdom	18 500	13 500	12 900	14 321	11 281	11 346	12 039	11 305	11 300	11 000	9 186	3 640	3 850	4 390	2 531	1 139	15,10	9,26	4,20	4,49	5,13	2,96	1,33
TOTAL	56 671	53 323	52 163 (4)	52 491 (4)	31 673	28 102	28 386	24 606	21 866	24 134	18 635	12 500	12 329	13 659	10 489	8 519							

Table 2a

Country	in (kg/year)																in (g Hg/ t Cl ₂)						
	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1982	1992	1993	1994	1995	1996	1997
Belgium (3)	1 190	670	1 019 (5)	1 252 (5)	648 (5)	94	101	99 (6)	97 (7)	94 (7)	96	138	88	75	62	47	2,36	0,17	0,21	0,13	0,11	0,09	0,07
France	30	20	22	24	30	26	27	28	30	28	27	20	20	19	17	11,5	0,30	0,24	0,18	0,18	0,17	0,15	0,10
Germany (27)+(8)	1 500	1 300	1 100	1 253	1 145	1 015	778	908	910	669	629	318	238	220	200	160	0,70	0,25	0,16	0,12	0,11	0,10	0,08
The Netherlands	300	280	130	141	149	148	138	195	195	150	123	18	20	20	22	24	0,90	0,59	0,08	0,09	0,09	0,10	0,11
Norway	33	27	17	25	25	61	85	60	26	6	10	8	14	17	26	41	0,50	0,27	0,23	0,37	0,45	0,69	1,08
Portugal	7 681 (12)	14 307 (12)			245	218 (13)	287	317	261	246	242	202	50	62	26	26	134,80 (12)	3,23	2,95	0,73	0,83	0,35	0,35
Spain	1 328 (3)	1 117 (3)	1 068	1 112	1 132	1 198	1 517	1 038	872	715	475	548	680	200	197	131	7,54 (3)	2,13	2,41	3,19	0,94	0,93	0,62
Sweden	35	47	50	75	56	32	42	29	13	12	7	4	4	3	2	4	0,20	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02
Switzerland												7	5	10	12	9			0,09	0,06	0,12	0,14	0,11
United Kingdom	800	500	500	727	539	556	867	754	800	700	456	190	150	106	48	51	0,70	0,46	0,20	0,17	0,12	0,06	0,06
TOTAL	12 897	18 268	3 906	4 609	3 969	3 348	3 842	3 428	3 204	2 620	2 065	1 453	1 268	732	612	505							

Losses of Mercury to Product

Table 2b

Losses of Mercury to Water

Country	in (kg/year)																in (g Hg/ t Cl ₂)						
	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1982	1992	1993	1994	1995	1996	1997
Belgium (33)	252	244	204	225	223	109	161	147	94	85	95	74	137	142	105	87	0,50	0,16	0,11	0,21	0,21	0,16	0,13
France	100	66	71	88	57	46	51	42	50	51	52	45	40	38	33	31	0,90	0,46	0,40	0,36	0,34	0,30	0,27
Germany (27)	2 200 (10)	1 250	440	281	216	130	130	89 (10)	90	2 577 (10)	702 (10)	40 (10)	40 (10)	40 (10)	20 (10)	50 (10)	1,00	0,28	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
The Netherlands	200	132	63	54	55	56	52	48	46	50	33	37	32	19	20	34	0,60	0,16	0,17	0,15	0,09	0,09	0,16
Norway	44	40	43	720 (11)	42	45	36	25	9	5	2	2	3	3	4	8	0,60	0,05	0,05	0,08	0,07	0,10	0,22
Portugal	4 026 (1)	4 737 (1)	4 016	3 852	3 341	1 569	1 648	1 157	322	284	202	176	98	57	45	59	70,60 (1)	2,70	2,57	1,43	0,76	0,60	0,78
Spain	1 276 (3)	1 356 (3)	2 087	1 624	1 531	1 157	1 067	708	530	432	197	237	210	200	133	49	7,25 (3)	0,88	1,04	0,99	0,94	0,63	0,23
Sweden	25	33	20	20	15	15	13	15	13	12	7	6	4 (14)	6	5	7	0,10	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03
Switzerland												14	11	12	8	11			0,17	0,14	0,15	0,09	0,13
United Kingdom	8 000	4 500	3 800	3 884	2 582	3 556	2 792	2 369	2 600	1 600	1 488	350	300	273	268	166	6,50	1,50	0,40	0,32	0,32	0,31	0,19
TOTAL	16 123	12 358	10 744	10 748	8 062	6 683	5 950	4 600	3 754	5 096	2 777	981	875	790	640	502							



Table 3

Mercury in Solid Waste not Recycled

Country	in (kg/year)																in (g Hg/ t Cl ₂)						
	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1982	1992	1993	1994	1995	1996	1997
Belgium (33)	10 135	14 833	11 699	17 609	12 539 (15)	13 818 (15)	13 458	14 324	17 982 (16)	13 823 (25)	12 451 (25)	8 206	15 899	15 717	15 303	19	20,11	21,36	12,68	24,24	23,60	22,98	0,03
France	250	172	230	392	325	344	346	348	486	595	763	257	299	253	170	321	2,27	6,81	2,29	2,67	2,26	1,52	2,85
Germany (27)	10 450	10 850	10 920	10 410	6 910	12 230	8 770	42 990	58 430	44 059	26 216	21 357	18 099	18 654	26 850	23 550	4,64	10,83	10,75	9,11	9,31	13,40	11,75
The Netherlands	0	0	1	21	1	0	0	1	46	670 (24)	25	5	40	1	3	48	0,00	0,12	0,02	0,19	0,01	0,01	0,22
Norway	0 (17)	0 (17)	0 (17)	0 (17)	0 (17)	10	10	3	3	7	2	6 778 (37)	0	0	0	0	0,00	0,05	178,37	0,00	0,00	0,00	0,00
Portugal	3 848				15 709	15 653	10 660	10 660	10 660		3 999	2 591	701	1 101	1 000	1 080	67,51	53,37	37,88	10,25	14,70	13,35	14,41
Spain	3 756 (3)	5 673 (3)	5 610	6 294	5 740	5 400	3 200	3 421	3 903	3 996	4 031	1 387	1 160	860	754	275	21,34	18,08	6,11	5,47	4,05	3,56	1,29
Sweden	60	185	80	65	53	37	82	231	60	6	1	>1 (14)	1	1	2	62	0,15	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,28
Switzerland												1 167	558	627	342	1 529			14,41	6,80	7,70	4,17	18,65
United Kingdom	40 600	35 000	29 900	19 616	25 298	23 909	26 761	34 667	29 500	20 200	14 682	11 300	9 200	3 281	5 356	4 440	33,12	16,42	13,20	10,74	3,83	6,25	5,18
TOTAL	69 099	66 713 (4)	58 440 (4)	54 407 (4)	66 575	71 401	63 287	106 645	121 070	83 356	62 170	53 049	45 957	40 495	49 780	31 323							

**Autorizzazione del 21.1.2000 della Provincia di Livorno alla Solvay
a scaricare i rifiuti industriali in mare gratuitamente, fino al 2003 compreso.**

DETERMINAZIONE DIRIGENZIALE n. **07** del **21.01.2000**

Oggetto: SOLVAY CHIMICA ITALIA SpA.
Autorizzazione allo scarico a mare dei reflui dello Stabilimento di Rosignano Solvay. Rinnovo.

IL DIRIGENTE

RICHIAMATA la Delibera G.P. n. 10225 del 25.06.94 con la quale si autorizzava la Solvay Chimica Italia SpA a scaricare in mare, mediante il canale aziendale denominato "Fosso Bianco", i reflui provenienti dal suo Stabilimento di Rosignano Solvay;

RICHIAMATA la deliberazione G.P. n. 1158 del 29.01.98, con la quale la Provincia, a fronte del richiesto rinnovo dell'autorizzazione allo scarico ed al fine di ottenere una significativa progressione verso l'eliminazione della frazione solida, ha costituito una Commissione consultiva di esperti qualificati, con il compito di prendere in esame sia le proposte nel frattempo già prospettate dalla Solvay Chimica Italia SpA sia nuove e diverse soluzioni, capaci di mostrarsi compatibili con le esigenze economiche di continuità di produzione e di mercato;

RICHIAMATA la Determinazione dirigenziale n. 67 del 21.07.98 con la quale, a seguito delle risultanze dell'ampia indagine tecnico-economica sviluppata dalla Commissione, si rinnovava per un periodo di 12 mesi l'autorizzazione già rilasciata con Del. G.P. n. 10225/94, subordinatamente alle condizioni già dettate al punto 1) della richiamata deliberazione;

CONSIDERATO che per effetto del disposto e ricorrendo le condizioni di cui all'art. 45 c. 7 del D.Leg.vo 11.05.99 n. 152, la data di scadenza dell'autorizzazione è stata protratta di non oltre sei mesi e che entro la nuova scadenza alla data 22.01.2000 deve essere adottato nuovo provvedimento autorizzativo;

CONSIDERATO che la G.P. con deliberazione n. 1531 del 31.05.99 ha rinnovato alla Commissione tecnico-consultiva, già in precedenza costituita, l'incarico di redigere un rapporto aggiornato sulla valutazione di idoneità di nuove iniziative predisposte dalla Soc. Solvay al fine di determinare una significativa riduzione della frazione solida sospesa nello scarico a mare;

²³⁶ DATO ATTO che la Commissione in data 27.09.99 ha consegnato il suo Rapporto conclusivo;

PRESO ATTO che la G.P. con delibera n. 1 del 14.01.2000, considerato che il problema dello scarico a mare dello Stabilimento Solvay e della relativa autorizzazione provinciale trova positiva ed apprezzabile evoluzione nel quadro di iniziative esposte e valutate in tale Rapporto, ha dato atto che tale quadro costituisce una significativa inversione di approccio al problema, in quanto aderisce ai principi informativi della più recente legislazione, privilegia il recupero e la possibile valorizzazione di materiali, con la possibilità di deroghe ai limiti di scarico da collegare ad accordi finalizzati, e che in ragione di tutto ciò ha

approvato uno schema di Accordo procedimentale da sottoscrivere con la Società Solvay e gli Enti pubblici interessati;

PRESO ATTO che tale schema di Accordo procedimentale, sottoscritto in data 15.01.2000 tra Provincia di Livorno, Comune di Rosignano M.mo e Solvay Chimica Italia SpA, per la riduzione ed il recupero della frazione calcarea presente nello scarico a mare dello Stabilimento Solvay di Rosignano, costituisce documento di avvio della procedura di cui all'art. 28 c. 10 del D.Leg.vo n. 152 del 11.05.99, e che è stato assunto impegno a sostenere la più sollecita conclusione della procedura anzidetta;

RITENUTO pertanto di assumere quanto contenuto nel richiamato Accordo procedimentale ritrovandovi condizioni necessarie al rinnovo dell'autorizzazione allo scarico;

DATO ATTO che ai fini dell'applicazione della Tab. 3/A dell'All. 5 del D.Leg.vo 152/99 la capacità installata di produzione di cloro è di 120.000 m/anno e che quella di produzione di clorometani mediante clorurazione del metano è di 38.000 m/anno;

DATO ATTO che la produzione di polietilene, per effetto di riassetti societari, non appartiene a Solvay Chimica Italia SpA ma alla Soc. Solvay Polyolefins Europe Italy SpA, che ha realizzato un impianto di trattamento dei reflui a piè della suddetta produzione che sarà oggetto di specifica e distinta autorizzazione;

VISTO il Decreto Legislativo 11 maggio 1999 n. 152 "Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole" ed in particolare l'art. 62 c. 7 che dispone che per quanto non espressamente da questo previsto continuano ad applicarsi le norme tecniche di cui alla Deliberazione Comitato Interministeriale per la Tutela delle Acque del 4 febbraio 1977;

VISTA la suddetta deliberazione CITAI del 04.02.77, che consente di derogare al contenuto dei solidi sospesi presenti negli scarichi che recapitano nel mare territoriale;

RITENUTO comunque che l'ulteriore ricorso alla deroga stabilita dalla deliberazione CITAI, al fine di autorizzare lo scarico a mare della Soc. Solvay, possa essere effettuato solo prefigurando un percorso che conduca ad una concreta e significativa riduzione dei solidi sospesi nel periodo di vigenza di detta autorizzazione e alla effettiva e graduale eliminazione degli stessi con modalità e tempi che verranno definiti con atti successivi;

CONSIDERATO che con la firma dell'Accordo procedimentale sopra richiamato, dunque, sono stati determinati i presupposti per l'effettiva graduale eliminazione del contenuto di solidi sospesi negli scarichi della Solvay Chimica Italia SpA e che detti presupposti si sostanziano in:

- a) un impegno a ridurre il contenuto di solidi scaricati a mare di un quantitativo non inferiore a 1/3 entro il 2003
- b) un impegno ad addivenire nei tempi più rapidi ad un Accordo di programma che secondo le indicazioni della Giunta Provinciale veda la partecipazione del Ministero dell'Ambiente e della Regione Toscana e che si ponga l'obiettivo dell'ulteriore riduzione della quantità dei solidi scaricati in mare fino alla loro totale eliminazione;

DATO ATTO della necessità di verificare i risultati da raggiungere nel periodo di validità della presente determinazione;



RITENUTO a tal fine, in relazione agli impegni assunti dalla Soc. Solvay Chimica Italia SpA per il passaggio alla fase industriale della produzione, previsto al punto 3 dell'Accordo procedimentale e tenuto conto delle conseguenti aspettative di riduzione quantificate nella relazione finale della Commissione tecnica, di disporre controlli semestrali al fine di verificare lo stato di avanzamento dei lavori di realizzazione degli impianti e degli effettivi risultati di riduzione raggiunti, che dovranno essere descritti in un rapporto attraverso il quale si provvederà ad informare i soggetti firmatari del suddetto Accordo;

VISTO il rapporto dell'ARPAT Dipartimento provinciale di Livorno prot. n. U/4740/54/Q319 del 07.12.98, in Atti provinciali prot. n. 005309 del 04.03.99, aggiornato con rapporto prot. n. 165/DL152/54 del 18.01.2000;

VISTA l'istruttoria del Responsabile del Servizio Complesso Gestione Rifiuti e Scarichi Idrici in data 18.01.2000;

VISTE le Delibere C.P. n. 1132/94 e n. 39/95;

VISTA la Delibera G.P. n. 10 del 19.07.99;

RILEVATA la propria competenza ai sensi della Disposizione Presidenziale n. 8 del 21.07.99;

DETERMINA

1) di autorizzare la Soc. Solvay Chimica Italia SpA a scaricare in mare mediante il canale unico privato denominato "Fosso Bianco", i reflui provenienti dalle lavorazioni del suo Stabilimento di Rosignano Solvay, subordinatamente alle seguenti condizioni:

1.1 i reflui immessi in acque marine debbono presentare in permanenza valori analitici compresi nei parametri della Tab. 3 (scarico in acque superficiali) dell'All. 5 del D.Leg.vo 152/99, fatta eccezione per il contenuto dei solidi sospesi totali

1.2. la concentrazione del mercurio totale nei reflui provenienti dall'impianto "Cloro-soda" deve rispettare i limiti (5 g Hg/tn di capacità di produzione di cloro installata come media mensile) previsti dalla Tab. 3/A dell'All. 5 del D.Leg.vo 152/99 (Settore dell'elettrolisi dei cloruri alcalini - Salamoia a perdere) e comunque non deve superare il limite giornaliero in concentrazione di 10 microgrammi/litro.

Il cloroformio nei reflui provenienti dall'impianto clorometani deve rispettare il limite in flusso di massa espresso nella Tab. 3/A dell'All. 5 del D.Leg.vo 152/99 (7,5 g CHCl_3 /tn di capacità di produzione di clorometani) e comunque non deve superare i limiti in concentrazione di 1 mg/l su media mensile e 2 mg/l su media giornaliera.

Il tetracloruro di carbonio, per il quale la citata Tab. 3/A non indica limiti, dovrà rispettare il limite in flusso di massa di 10 g CCl_4 per tn di capacità di produzione di clorometani come media mensile ed il limite di 20 grammi per tn come media giornaliera.

Dovrà rispettare altresì i limiti in concentrazione di 1,5 mg/l come media mensile e di 3 mg/l come media giornaliera.

1.3. la concentrazione dei solventi aromatici e del diisobutilcarbinolo, determinata nei reflui della produzione di "Acqua ossigenata" prima della confluenza con altri reflui, deve essere compresa nei seguenti limiti





- diisobutilcarbinolo: non superiore a 200 milligrammi/litro
- solventi aromatici: non superiore a 50 milligrammi/litro

Le concentrazioni di cui ai paragrafi 1.2 e 1.3 si intendono come concentrazioni medie determinate su campioni prelevati secondo metodiche previste dal D.Leg.vo 152/99;

2) di disporre che la Soc. Solvay Chimica Italia SpA

2.1 attui l'impegno di cui al punto 4 dell'accordo procedimentale sottoscritto in data 15.01.2000 di riduzione dei solidi sospesi nello scarico, da raggiungere con gradualità entro il 2003, di una quantità non inferiore ad un terzo delle 200.000 tn/anno attualmente scaricate in mare, dando puntuale attuazione alle iniziative sperimentali, industriali e di recupero esposte nell'Accordo stesso rispettandone le relative scansioni temporali;

2.2 prosegua il monitoraggio ambientale marino per consentire di valutare costantemente gli effetti dello scarico;

3) di autorizzare la Soc. Solvay Polyolefins Europe Italy SpA per quanto riguarda l'impianto di produzione di polietilene, a scaricare i reflui di propria competenza nella rete defluente della Solvay Chimica Italia SpA, mantenendo la concentrazione dell'esano nel limite non superiore a 15 milligrammi/litro;

4) di disporre che l'ARPAT, oltre i periodici controlli analitici a piè di impianto e allo scarico finale sul rispetto dei valori indicati e prescritti nella presente determinazione, accerti negli scarichi parziali delle singole lavorazioni l'eventuale presenza e concentrazione delle sostanze presenti nella Tab. 5 dell'All. 5 al D.Leg.vo 152/99, per valutarne la capacità d'incidenza sul corpo idrico ricettore.

L'ARPAT, al termine del primo e secondo semestre di ogni anno, dovrà redigere una relazione complessiva sulla gestione degli scarichi a piè d'impianto e finali;

5) di disporre che la Soc. Solvay Chimica Italia SpA provveda al pagamento delle spese sostenute dall'ARPAT per l'accertamento di cui al punto precedente;

6) di prescrivere che al punto ufficiale di prelievo dello scarico generale della Solvay Chimica Italia SpA l'Azienda provveda, entro il 30.06.2000, ad installare idonei misuratori in continuo di Portata, pH e Temperatura con archiviazione su supporto magnetico dei valori medi orari di ciascun parametro rilevato.

I dati, archiviati in files di testo in cui ciascun record riporterà la data e le 24 medie orarie delimitate da virgole, dovranno essere forniti alla Provincia e all'ARPAT con cadenza mensile, entro i 15 gg. del mese successivo.

Sempre in corrispondenza del punto ufficiale di prelievo dovrà essere installato un campionatore automatico che realizzi un campione medio in modo lo stesso rappresenti la composizione media dell'intero volume scaricato nelle 24 ore.

I dati dei solidi sospesi così determinati dall'Azienda dovranno essere riportati in un file contenente data e valore medio nelle 24 ore e consegnato alla Provincia e all'ARPAT nel modo sopra indicato.

L'Azienda, in occasione di qualsiasi operazione che contribuirà a diminuire la quantità di solidi sospesi presenti nello scarico, dovrà avvisare preventivamente l'Amministrazione Provinciale e l'ARPAT,

1/2/94

indicando le quantità e i trattamenti di rimozione effettuati; in funzione dei trattamenti previsti dovranno essere individuati i modi per la verifica dei quantitativi dei solidi sospesi effettivamente rimossi.

L'Amministrazione Provinciale provvederà ad eseguire i controlli che si renderanno necessari, anche attraverso la verifica dei processi e negli impianti utilizzati allo scopo.

La valutazione dell'effettiva riduzione del quantitativo dei solidi sospesi presenti nello scarico sarà effettuata basandosi sia sui dati analitici di portata e concentrazione sia in base al quantitativo di solidi effettivamente prelevati e allontanati dall'Azienda; i due metodi, con le approssimazioni inevitabili dovranno condurre allo stesso risultato.

Per la valutazione della riduzione dei solidi sospesi presenti nello scarico l'Amministrazione Provinciale si avvarrà della consulenza dell'ARPAT;

- 7) di dare atto quindi che la Provincia, unitamente all'ARPAT provvederà ad eseguire controlli semestrali al fine di verificare lo stato di avanzamento dei lavori di realizzazione degli impianti e degli effettivi risultati di riduzione raggiunti, che dovranno essere descritti in un rapporto attraverso il quale si provvederà ad informare i soggetti firmatari del suddetto Accordo;
- 8) di riservarsi di prescrivere con atto successivo, ai sensi dell'art. 27 commi. 4 e 5 del D.Leg.vo 152/99, a seguito della verifica di cui al punto 4), specifici trattamenti agli scarichi parziali prima della loro confluenza nello scarico generale e che lo scarico delle acque di raffreddamento, di lavaggio, ovvero impiegate per la produzione di energia, sia separato da quello terminale;
- 9) di riservarsi di provvedere con successivo atto alla eventuale integrazione di quanto non espressamente previsto o non adeguatamente esplicitato nella presente determinazione;
- 10) di notificare la presente determinazione al Direttore dello Stabilimento Solvay Chimica Italia SpA e di trasmetterne copia al Sindaco del Comune di Rosignano Marittimo ed al Responsabile dell'ARPAT.

La presente autorizzazione è rilasciata fatte salve le competenze di altri Enti sul corpo idrico ricettore.

Si fa obbligo alla Ditta qui autorizzata, con eventuale sanzione di sospensione o di revoca, di

- a) richiedere nuova autorizzazione allo scarico per ogni diversa destinazione, ampliamento, ristrutturazione dell'insediamento o trasferimento in altro luogo che avvenissero successivamente alla notifica del presente atto;
- b) comunicare ogni mutamento che, successivamente al presente atto, intervenga nella situazione di fatto, in riferimento al ciclo tecnologico ed alla natura delle materie prime utilizzate;
- c) comunicare l'eventuale trasferimento della proprietà e/o della gestione degli impianti cui l'atto si riferisce;
- d) comunicare con cadenza mensile all'Amministrazione Provinciale i dati relativi al punto 6) della presente autorizzazione;

- e) aderire all'accordo di programma, previsto dall'accordo procedimentale, che si ponga come obiettivo l'ulteriore riduzione dei solidi scaricati a mare e della loro eliminazione, fino al rispetto dei valori limite di emissione di cui alla tabella 3 dell'allegato 5 del D.L.vo n. 152/99;
- f) comunicare entro il 28 febbraio (con riferimento all'anno precedente) il quantitativo di acqua prelevata, indicando le fonti di approvvigionamento, e la quantità degli scarichi.

La presente autorizzazione, dichiarata esecutiva dal giorno stesso dell'adozione, è valida per un periodo di 4 (quattro) anni.

Ai sensi dell'art. 45 c. 7 del D. Leg.vo 152/99 la domanda di rinnovo deve essere presentata un anno prima della sua scadenza.

Di detta autorizzazione sono stati redatti due originali di cui uno notificato alla Ditta Solvay Chimica Italia SpA e l'altro conservato agli Atti di questa Amministrazione (Area 1 - Settore 4 - Ambiente).



IL DIRIGENTE
(Arch. Reginaldo Serra)

**ACCORDO DI PROGRAMMA del 25.7.02 fra Solvay ed istituzioni
a seguito dell'Autorizzazione agli scarichi in mare del 21.1.2000, in deroga al DL 152/1999.
25/07/2002**

Accordo di programma tra Ministero dell'Ambiente, Regione Toscana, Provincia di Livorno, Comune di Rosignano Marittimo, ARPA Toscana e Azienda Solvay di Rosignano

Premesso che

1. la Direttiva 96/61/CE relativa alla prevenzione e riduzione integrata dell'inquinamento, recepita nell'ordinamento nazionale con il decreto 4 agosto 1999, n. 372 si pone come obiettivo generale la prevenzione, la riduzione, fino all'eliminazione, dell'inquinamento provocato dalle principali attività industriali, attraverso il risparmio delle risorse e il recupero delle sostanze utili, evitando il trasferimento dell'inquinamento tra i diversi comparti ambientali e proteggendo l'ambiente nel suo complesso.
2. il decreto 4 agosto 1999, n. 372 prevede che, al fine dell'ottenimento dell'autorizzazione integrata ambientale, gli stabilimenti industriali di cui all'allegato 1 del medesimo decreto applichino le migliori tecniche disponibili secondo precise scadenze.
3. la Commissione Europea, sulla base di quanto previsto dall'art. 16 della Direttiva 96/61/CE sulla prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento, ha istituito specifiche commissioni tecniche al fine di predisporre, per ciascun settore produttivo soggetto alla Direttiva, il "Documento di riferimento sulle migliori tecniche disponibili-BREF"
4. La Direttiva 2000/60/CE prevede, all'art. 11 comma 1, che gli Stati Membri predispongano e attuino programmi di misure allo scopo di perseguire gli obiettivi fissati dalla medesima direttiva, ovvero impediscano il deterioramento dello stato dei corpi idrici superficiali ai fini del raggiungimento dello stato di qualità buono e riducano progressivamente l'inquinamento di sostanze pericolose prioritarie, arrestandone progressivamente le emissioni, gli scarichi e le perdite, proteggano, migliorino e ripristinino i corpi idrici sotterranei, e assicurino un equilibrio tra l'estrazione e il ravvenamento delle acque sotterranee al fine di conseguire un buono stato delle acque sotterranee; attuino le misure volte a garantire un impiego efficiente e sostenibile dell'acqua.
5. La Direttiva 2000/60/CE prevede la graduale riduzione delle emissioni di sostanze pericolose nelle acque, attraverso l'eliminazione di scarichi, emissioni e perdite di sostanze pericolose prioritarie, ovvero di inquinanti e gruppi di inquinanti che presentano un rischio significativo per l'ambiente e attraverso di esso al fine di pervenire a concentrazioni nell'ambiente marino vicine ai valori del fondo naturale per le sostanze presenti in natura e vicine allo zero per le sostanze sintetiche antropogeniche.
6. La Decisione n. 2455/2001/CE del 20 novembre 2001 istituisce l'elenco di sostanze prioritarie in materia di acque individuando complessivamente 33 sostanze e identificando tra queste le sostanze pericolose prioritarie, tra le quali "il mercurio e i suoi composti", che dovrà essere eliminato dalle emissioni, dagli scarichi e nelle perdite accidentali entro il 2020.
7. La legge 5 gennaio 1994, n. 36, assume come prioritario l'utilizzo delle acque pregiate per il soddisfacimento degli usi potabili e prevede che le regioni adottino norme e misure volte a favorire il riciclo dell'acqua e il riutilizzo delle acque reflue depurate, anche attraverso incentivi e agevolazioni alle imprese che adottano impianti di riciclo o riutilizzo anche al fine di assicurare la salvaguardia dei corpi idrici superficiali attraverso l'eliminazione degli scarichi.
8. Il Decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152 anticipa l'attuazione della citata Direttiva quadro con la finalità di assicurare usi sostenibili e durevoli della risorsa idrica, prevenendo e riducendo l'inquinamento e attuando il risanamento dei corpi idrici inquinati e individua, inoltre, gli strumenti per il conseguimento dei suddetti obiettivi, indicando, tra gli altri, strumenti quali la tutela integrata degli aspetti qualitativi e quantitativi nell'ambito di ciascun bacino idrografico, la definizione di valori limite in relazione agli obiettivi di qualità del corpo recettore, l'individuazione di misure tese alla conservazione, al risparmio, al riutilizzo ed al riciclo delle risorse idriche.
9. La strategia comunitaria in materia di rifiuti (COM-96-399) indica le priorità da seguire nella loro gestione: in primo luogo la prevenzione, ovvero riduzione della produzione di rifiuti e della loro pericolosità e successivamente, nell'ordine, il riutilizzo, il riciclaggio, il recupero di materie, il

- recupero di energia e, soltanto come ultima opzione, lo smaltimento in condizioni di sicurezza delle frazioni residue dalle attività di recupero e riciclaggio.
10. La normativa nazionale in materia di gestione dei rifiuti, con il D.Lgs 5 febbraio 1997, n. 22 riconosce il ruolo prioritario della prevenzione e della riduzione della pericolosità dei rifiuti, nonché delle attività di recupero di materia, prevedendo che le autorità competenti adottino le misure necessarie a favorire lo sviluppo di tecnologie pulite, in particolare quelle che consentono un maggiore risparmio di risorse naturali; lo sviluppo di tecniche appropriate per l'eliminazione di sostanze pericolose contenute nei rifiuti; la promozione di accordi e contratti di programma finalizzati alla prevenzione ed alla riduzione della quantità e della pericolosità dei rifiuti; la riduzione dello smaltimento finale dei rifiuti, in primo luogo attraverso il reimpiego, il riciclaggio e le altre forme di recupero per ottenere materia prima dai rifiuti.
 11. Il quadro di riferimento comunitario in materia di prevenzione dell'inquinamento e in particolare il Quinto Programma di Azione a favore dell'ambiente e dello sviluppo sostenibile (COM 92/93), il Sesto programma di azione per lo sviluppo sostenibile (COM 2001/31), la comunicazione della Commissione Europea al Consiglio e al Parlamento Europeo concernente gli accordi in materia di ambiente del 27 novembre 1996 (COM 96-561) e la Raccomandazione della Commissione Europea concernente accordi ambientali che attuano Direttive Comunitarie, del 9 dicembre 1996, riconoscono il ruolo degli strumenti negoziali ai fini del raggiungimento di obiettivi ambientali prendendo atto che attraverso gli accordi volontari è possibile operare un maggiore coinvolgimento degli operatori economici, aumentare il consenso sugli obiettivi fissati e garantirne il raggiungimento in tempi più brevi.
 12. Gli accordi e contratti di programma con il sistema delle imprese e con la distribuzione costituiscono uno strumento per garantire:
 - la promozione, attuazione e sviluppo di processi produttivi e di tecnologie pulite per prevenire o ridurre l'inquinamento delle acque, la produzione dei rifiuti e l'ottimizzazione delle attività di recupero delle sostanze ritenute utili;
 - lo sviluppo di tecniche appropriate e di sistemi di controllo per l'eliminazione delle sostanze pericolose contenute negli scarichi idrici, nei rifiuti, negli scarichi gassosi;
 13. Il D. Lgs. 152/99 prevede che le autorità competenti possano promuovere o stipulare accordi e contratti di programma con i soggetti economici interessati al fine di favorire il risparmio idrico, il riutilizzo delle acque di scarico e il recupero come materia prima dei fanghi di depurazione, con la possibilità di ricorrere a strumenti economici, di stabilire agevolazioni in materia di adempimenti amministrativi e di fissare, per le sostanze ritenute utili, limiti agli scarichi in deroga alla disciplina generale, nel rispetto comunque delle norme comunitarie e delle misure necessarie al conseguimento degli obiettivi di qualità.
 14. La disciplina comunitaria in materia di aiuti di Stato per la tutela dell'ambiente (2001/C 37/03) prevede che gli aiuti si giustificano qualora costituiscano un incentivo per il raggiungimento di un livello di tutela più elevato di quello richiesto dalle norme comunitarie, anche quando lo Stato membro abbia adottato norme nazionali più rigorose di quelle comunitarie.

Atteso che

15. L'Azienda Solvay effettua, presso il proprio stabilimento di Rosignano Marittimo (Livorno), la produzione di soda, di cloroalcali, clorometani, perossidati e poliolefine;
16. Ai fini della riduzione dell'impatto ambientale delle produzioni attuate nello stabilimento Solvay devono essere applicati, in primo luogo, interventi sul ciclo produttivo, al fine di ridurre i consumi di acqua di falda e di acqua superficiale anche impiegando acqua di recupero, minimizzare la produzione di rifiuti e scarichi e la loro pericolosità, le emissioni in atmosfera e i consumi energetici.
17. per la riduzione dell'impatto ambientale delle produzioni Solvay, devono essere applicati, a valle dei summenzionati interventi di prevenzione, gli interventi che consentono il riciclo e il recupero delle sostanze utili presenti negli scarichi, compresi i fanghi di risulta dei processi produttivi.
18. il ciclo di produzione del cloro-soda adottato dall'azienda Solvay a partire dagli anni '40 è basato sulla tecnologia a catodo di mercurio; tale tecnologia, che trova ampia diffusione in ambito nazionale, determina rilasci di mercurio nell'ambiente, ancorché minimizzati a seguito di applicazione di adeguati trattamenti a valle del ciclo produttivo.
19. Il rilascio di mercurio dalla lavorazione dei cloro-alcali ha determinato nel passato un incremento della concentrazione di mercurio nei sedimenti dell'area di mare prospiciente lo stabilimento;

20. Il BREF relativo al settore cloro-alcali individua la tecnologia a membrana come migliore tecnica disponibile per il suddetto ciclo produttivo ai sensi della Direttiva 96/61/CE sulla prevenzione integrata dell'inquinamento, eliminando lo scarico di mercurio ed evitando le emissioni e le perdite, anche accidentali.
21. La Convenzione per la protezione dell'ambiente marino nel nord-est Atlantico (OSPAR), adottata il 22 settembre 1992, entrata in vigore dopo la ratifica di tutti i Paesi interessati il 25 marzo 1998, prevede il divieto di scarico di mercurio, entro il 2010, per gli stabilimenti che recapitano nelle aree marine interessate dalla Convenzione.
22. La Convenzione di Barcellona per la Protezione del Mediterraneo contro l'inquinamento prevede, tra le raccomandazioni per gli Stati nazionali, il raggiungimento di obiettivi di riduzione del 50% di scarichi, emissioni e perdite di metalli pesanti (mercurio, cadmio e piombo).
- 22bis. L'adozione della tecnologia a membrana da parte di un insediamento esistente che impiega attualmente celle a mercurio, si configura come intervento che va oltre quanto richiesto dalle norme comunitarie, consentendo di ottenere un più elevato livello di protezione dell'ambiente, configurandosi, pertanto, come intervento avente titolo per l'ottenimento di aiuti di stato per la tutela dell'ambiente ai sensi della disciplina comunitaria in materia.
23. L'Azienda Solvay ha espresso la propria disponibilità a procedere alla sostituzione delle celle a mercurio con celle a membrana nel ciclo del cloro-soda, anticipando le scadenze previste dalla normativa comunitaria e nazionale, conseguendo pertanto all'annullamento dello scarico a mare del mercurio.
24. L'Azienda Solvay impiega, nei propri cicli produttivi, circa 11 milioni di mc di acqua dolce, di cui circa 6 milioni di mc prelevati dalla falda e circa 90 milioni di mc di acqua di mare nell'impianto di Rosignano e utilizza, inoltre ingenti quantitativi di acqua dolce, circa 6.5 milioni di mc, per la preparazione della salamoia presso le saline di Volterra.
25. Nella logica della riduzione degli impatti e della salvaguardia quantitativa e qualitativa della risorsa idrica pregiata, anche ai fini di contrastare con efficacia la salinizzazione delle falde, si rende necessario massimizzare il riciclaggio e il recupero, attraverso la sostituzione delle acque sotterranee con acque superficiali e il riutilizzo di acque reflue depurate.
26. L'Azienda Solvay ha espresso la propria disponibilità a procedere ad interventi che consentano l'attuazione degli obiettivi di cui al punto precedente.
27. L'azienda effettua, presso il proprio stabilimento di Rosignano Marittimo (Livorno), la produzione di soda-Solvay con una capacità produttiva di 1 milione di tonnellate/anno e, in relazione alle caratteristiche del minerale impiegato e delle modalità di lavorazione, tale ciclo produttivo determina attualmente la produzione di uno scarto di solidi costituiti da materia prima naturale quantificabile in circa 200 kg/t di soda.
28. Alla data di sottoscrizione del presente accordo non è stato ancora elaborato il BREF del settore dei prodotti chimici di base inorganici, tra i quali il carbonato di sodio, che individua le migliori tecniche disponibili per il suddetto ciclo produttivo.
29. Debbono essere poste in essere misure per ridurre i solidi di scarto della sodiera, in primo luogo, attraverso interventi nella fase di produzione, in secondo luogo attraverso il riciclaggio e il recupero delle sostanze utili.
30. Attraverso opportune modalità di estrazione del minerale in cava e effettuazione della macinazione del medesimo secondo adeguata granulometria sono conseguibili riduzioni significative dei solidi di scarto, con particolare riguardo alle frazioni meno utili al
31. Con specifici interventi è possibile ridurre, nella fase di calcinazione, la formazione dei cosiddetti malcotti, che costituiscono una quota significativa degli scarti del processo, e in particolare compongono le frazioni a minor granulometria, la cui valorizzazione risulta problematica.
32. Contestualmente agli interventi sul ciclo produttivo vanno implementate le misure per consentire il migliore impiego, attraverso recupero di materia, degli scarti che comunque residuano dai processi della sodiera, a valle degli interventi di prevenzione nelle fasi di estrazione e cottura.
33. L'Azienda Solvay ha espresso la propria disponibilità a procedere ad interventi finalizzati alla riduzione dei solidi sospesi presenti negli scarichi della sodiera, sia attraverso interventi sulla gestione dell'approvvigionamento del calcare, sia con interventi sul ciclo produttivo, sia attraverso recuperi di materia.

Considerato che:

34. Parte dei solidi residuati dalla fase di calcinazione e dissoluzione sono già riciclati in testa ai forni dello stesso processo.
35. Parte dei solidi residuati dalla fase di calcinazione e dissoluzione già sono avviati al recupero di materia in cementificio
36. Parte delle frazioni solide residue dalla purificazione salamoia sono già avviate al recupero di materia attraverso la produzione di lettiere per animali.
37. ritenuto necessario sviluppare i processi di reimpiego già in atto e di incentivare la ricerca di ulteriori destinazioni
38. Considerato che, attuati gli interventi di recupero di cui ai precedenti punti, una parte di frazioni solide restano comunque negli scarichi idrici.
39. Ritenuto di modificare sostanzialmente le caratteristiche degli scarichi in mare riducendo le frazioni meno utili al ripascimento anche attraverso idonee forme di trattamento.

Considerato che

40. L'articolo 28, comma 10 del D. Lgs. 152/99 consente, nell'ambito degli accordi di programma tra le amministrazioni pubbliche e i soggetti economici interessati, di fissare, per le sostanze ritenute utili, limiti agli scarichi in deroga alla disciplina generale nel rispetto della normativa comunitaria.
41. Il D. Lgs. 152/99 prevede limiti agli scarichi di acque reflue industriali per il parametro solidi sospesi, definiti in tabella 3 dell'allegato 5.
42. La normativa comunitaria non prevede, invece, limiti agli scarichi industriali per il parametro solidi sospesi.
43. Considerato che lo scarico di solidi sospesi ha effetti utili riconducibili al ripascimento delle spiagge operando un efficace contrasto dell'erosione costiera.
44. Considerato, peraltro, che lo scarico di solidi sospesi ha effetti negativi localizzati sull'ambiente bentonico e sulla *Posidonia oceanica*.
45. Ritenuto che è necessario considerare e quantificare sia gli effetti positivi indotti, sia gli effetti collaterali negativi.
46. Ritenuto di dover accertare e quantificare gli effetti derivanti dall'apporto a mare di solidi.
47. Ritenuto comunque di dovere ridurre le frazioni a granulometria più fine dei solidi sospesi.
48. Ritenuto di dover ricercare misure di mitigazione degli effetti negativi.
49. Considerato l'Accordo di programma quadro per il settore della tutela delle risorse idriche approvato nel 1999 nell'ambito dell'Intesa istituzionale tra il Governo della Repubblica e la Regione Toscana, nel quale si prevede siano attuati interventi urgenti per il risparmio idrico e il riutilizzo delle acque reflue depurate, anche promuovendo, a tal fine, la stipula di appositi accordi di programma integrativi per rendere effettivamente disponibili tali acque.
50. Considerato che l'Accordo di programma integrativo per il settore della tutela delle risorse idriche in corso di definizione nell'ambito dell'Intesa istituzionale tra il Governo della Repubblica e la Regione Toscana prevede che, nell'ambito degli interventi di tutela dei corpi idrici, il Ministero dell'Ambiente e la Regione Toscana destinino risorse finanziarie al fine di anticipare, rispetto a quanto previsto dalla normativa comunitaria e nazionale in materia, l'eliminazione del mercurio dagli scarichi, di ridurre negli scarichi i solidi sospesi (per i quali la normativa comunitaria non prevede limiti di emissione) alla frazione utile al ripascimento e di favorire il risparmio idrico.
51. Atteso che l'Azienda Solvay ha predisposto un piano industriale per l'eliminazione del mercurio dagli scarichi dell'impianto cloro-soda e la riduzione dei solidi sospesi dagli scarichi della sodiera, comprensivo del quadro tecnico degli interventi previsti e del piano finanziario degli investimenti di cui all'allegato
52. Considerato che le agevolazioni a fronte dell'investimento devono rientrare in quanto disposto dalla Commissione Europea in materia di aiuti alle imprese.
53. Preso atto dell'Accordo procedimentale siglato in data 15 gennaio 2000 tra la Provincia di Livorno, Comune di Rosignano Marittimo, Solvay Chimica Italia che prevedeva una serie di impegni da parte della Solvay Chimica Italia S.p.a. per la riduzione e il recupero della frazione calcarea presente nello scarico a mare dello stabilimento di Rosignano Marittimo.
54. Considerato che l'istituto dell'accordo di programma rappresenta uno strumento di valenza strategica e fortemente innovativa per affrontare in maniera integrata il problema della riduzione dell'impatto ambientale del polo chimico Solvay, e in particolare dei cicli della soda Solvay e del cloro-soda in quanto, in piena consonanza con gli obiettivi della normativa comunitaria e nazionale in materia di riduzione e prevenzione dell'inquinamento, permette il conseguimento di obiettivi

ambientali particolarmente rigorosi, più restrittivi di quelli previsti dalle norme europee di settore, adottate dalle Amministrazioni di altri Paesi per il rilascio degli atti autorizzativi a stabilimenti che effettuano le medesime produzioni, consentendo, altresì, il consolidamento delle attività produttive di Rosignano nel lungo periodo.

55. Preso atto che l'accordo di programma creando un contesto condiviso di impegni reciproci delle Parti firmatarie costituisce un primo strumento per il conseguimento di rigorosi obiettivi ambientale delle produzioni Solvay favorendo lo sviluppo sostenibile delle attività produttive e che le Parti convengono nella necessità di mettere in atto una strategia di lungo periodo che impegni l'Azienda e le Amministrazioni pubbliche ad intraprendere, sulla base delle specifiche responsabilità e competenze, azioni sempre più incisive per la riduzione dell'inquinamento, per la prevenzione attraverso l'eliminazione e la riduzione delle sostanze pericolose impiegate nei cicli produttivi, per il risparmio idrico e il riutilizzo delle acque reflue depurate, per la valorizzazione delle sostanze ritenute utili presenti negli scarichi attraverso il loro recupero, nonché per il monitoraggio e controllo costanti delle emissioni

SI CONVIENE QUANTO SEGUE

Articolo 1 (Finalità)

1. Il presente accordo mira a realizzare le condizioni per il raggiungimento dell'obiettivo di qualità "buono" delle acque sotterranee e delle acque superficiali entro il 31/12/2015 assicurando in particolare:
 - la difesa delle coste;
 - la tutela delle acque costiere;
 - la tutela quali-quantitativa della risorsa idrica.
2. Il presente accordo di programma si pone come obiettivo specifico la prevenzione e la riduzione dell'impatto ambientale provocato dallo stabilimento Solvay di Rosignano Marittimo sul territorio, attraverso il risparmio delle risorse e il recupero delle sostanze utili, anticipando l'attuazione della Direttiva 96/61CE relativa alla prevenzione riduzione integrata dell'inquinamento recepita nell'ordinamento nazionale con il decreto 4 agosto 1999, n. 372.
3. Le finalità di cui ai commi 1 e 2 sono perseguite attraverso il risparmio idrico, il riutilizzo di acque reflue depurate, la modifica dei cicli produttivi al fine di assicurare un minor consumo di materia prima e energia e il recupero di sostanze ritenute utili, l'eliminazione degli inquinanti bioaccumulabili, l'eliminazione degli impatti derivanti dai solidi sospesi, la valorizzazione delle sostanze utili contenute negli scarichi per il ripascimento costiero e il contenimento dell'erosione, la riduzione degli effetti collaterali sul biota.

Articolo 2 (Situazione di riferimento: attività produttive e quadro conoscitivo ambientale)

1. Le parti assumono come situazione di riferimento per l'attuazione del presente accordo, per quanto concerne il recupero dei solidi presenti negli scarichi, la produzione di 200.000 t/anno di solidi sospesi prevista dall'accordo procedimentale sottoscritto in data 15 gennaio 2000, nonché il documento "Quadro conoscitivo ambientale degli insediamenti Solvay delle province di Livorno e di Pisa", predisposto da ARPA Toscana e riportato all'allegato 1 del presente atto del quale costituisce parte integrante.

Articolo 3 (Riduzione dei consumi idrici e riutilizzo di acque reflue depurate)

1. L'Azienda Solvay si impegna a sostituire progressivamente le acque dolci di falda utilizzate nei processi produttivi a Rosignano con acque reflue urbane depurate provenienti dagli impianti di depurazione di Rosignano e di Cecina, per un riutilizzo complessivo entro il 2004 di 4 milioni di mc anno.
2. Entro il 31/12/2004 è attuato il progetto di riutilizzo delle acque reflue urbane di cui all'allegato 2 al presente accordo, di cui è parte integrante e sostanziale, per una riduzione di emungimento da falda pari a 4 milioni di mc/anno.

3. Parallelamente le Amministrazioni Pubbliche si impegnano a fornire all'azienda Solvay, nei tempi e secondo le quantità di cui al precedente comma, acque reflue urbane recuperate ai fini del riutilizzo secondo le specifiche qualitative di cui all'allegato 2.
4. L'Azienda Solvay si impegna al risparmio e alla razionalizzazione dell'uso dell'acqua nei cicli di estrazione del salgemma e di preparazione della salamoia, secondo quanto previsto dal protocollo di intesa ETI-Solvay siglato in data 26 luglio 2001 e nel rispetto delle prerogative degli enti competenti.
5. Al fine di tener conto delle previsioni di cui ai commi precedenti le Amministrazioni competenti, garantendo la partecipazione del concessionario al procedimento amministrativo, modificano le concessioni al prelievo anche al fine di attuare gli obiettivi del presente Accordo di Programma, assicurando, comunque, un approvvigionamento idrico complessivo di acque reflue depurate e acque primarie necessario al mantenimento dell'attuale capacità produttiva.

Articolo 4

(Modifica del ciclo produttivo finalizzata all'eliminazione del mercurio dagli scarichi)

1. L'Azienda Solvay si impegna a procedere, entro il 31 dicembre 2006, alla sostituzione delle celle a mercurio con le celle a membrana, individuata come migliore tecnica disponibile per la produzione di cloro-alcali e all'arresto definitivo delle celle a mercurio entro il 31/12/2007.
2. Nel periodo transitorio, intercorrente tra la stipula del presente accordo e la messa in marcia delle celle a membrana, viene comunque assicurato il rispetto, nei reflui provenienti dall'impianto cloro-soda, dei limiti previsti per gli scarichi in acque superficiali dal D.Lgs. 152/99.

Articolo 5

(Riduzione del consumo di materia prima nel ciclo produttivo della sodiera)

1. L'Azienda Solvay si impegna a ridurre il consumo di materie prime attraverso modifiche nelle modalità di estrazione e preparazione della materia prima calcarea che consentono di limitare la formazione di solidi di scarto, in particolare attraverso l'ottimizzazione delle modalità di estrazione in cava e la modifica della pezzatura del minerale alimentato alla calcinazione, nonché mediante il recupero dei solidi prodotti in fase di calcinazione e dissoluzione, attraverso prelievo e vagliatura dei cosiddetti malcotti. Attraverso i suddetti interventi l'Azienda si impegna a conseguire, entro il 31 dicembre 2003, una riduzione minima del 10% dei solidi di scarto prodotti all'atto dell'accordo procedimentale sottoscritto il 15 gennaio 2000, corrispondente almeno a 20.000 t/anno di solidi.
2. L'Azienda Solvay si impegna altresì a studiare e realizzare, nel corso di validità del presente accordo, ulteriori azioni volte al risparmio e al recupero di materia prima all'interno del proprio ciclo produttivo. Entro il 31/12/2003, sulla base delle attività sperimentali in corso e avviate alla stipula dell'accordo, Solvay fornirà la stima degli ulteriori risparmi conseguibili e il calendario proposto per l'attuazione degli ulteriori interventi sul proprio ciclo produttivo.

Articolo 6

(Recupero ed utilizzazione dei solidi)

1. L'Azienda Solvay si impegna a massimizzare il recupero destinando una quota significativa dei solidi di scarto, attualmente convogliati negli scarichi, all'ottenimento di prodotti commerciali e all'impiego come materia prima in altri cicli produttivi, nonché a mettere in atto soluzioni finalizzate alla riduzione dei solidi presenti nello scarico.
2. Si impegna, a tal fine, entro il 31/12/2003, al recupero, attraverso la produzione di lettiera per piccoli animali e l'invio in cementificio, ovvero attraverso altre forme di utilizzo, di almeno il 20% dei solidi di scarto prodotti all'atto dell'accordo procedimentale sottoscritto il 15 gennaio 2000, corrispondenti ad almeno 40.000 t/anno di solidi.
3. L'Azienda Solvay si impegna a sviluppare le azioni volte all'ulteriore recupero di frazioni solide. Entro il 31/12/2003, sulla base delle attività sperimentali in corso e avviate alla stipula dell'accordo, Solvay fornirà la stima dei quantitativi recuperabili rispetto al quantitativo totale prodotto all'atto di sottoscrizione dell'accordo e il calendario proposto per l'attuazione dei suddetti utilizzi.

Articolo 7

(Riduzione dei solidi veicolati negli scarichi)

1. L'impegno di Solvay per eliminare gli impatti derivanti dai solidi sospesi contenuti negli scarichi, massimizzando la riduzione delle frazioni meno utili ai fini del ripascimento, si articola come segue:
 - **entro il 31/12/2002, riduzione di almeno il 10% dei solidi prodotti all'atto dell'accordo procedimentale sottoscritto il 15 gennaio 2000, pari ad almeno 20.000 tonnellate;**
 - entro il 31/12/2003, riduzione complessiva di almeno un terzo dei solidi prodotti all'atto dell'accordo procedimentale sottoscritto il 15 gennaio 2000, pari ad almeno 66.000 tonnellate;
 - entro il 31/12/2006, riduzione complessiva di almeno il 60% dei solidi prodotti all'atto dell'accordo procedimentale sottoscritto il 15 gennaio 2000, pari ad almeno 120.000 tonnellate;
 - entro il 31/12/2007, riduzione complessiva di almeno il 70% dei solidi prodotti all'atto dell'accordo procedimentale sottoscritto il 15 gennaio 2000, pari ad almeno 140.000 tonnellate.
2. Lo scarico a mare delle acque di processo contenenti i solidi residui a seguito degli interventi di cui al precedente comma dovrà essere effettuato massimizzando gli effetti positivi di ripascimento dei litorali e minimizzando gli effetti pregiudizievoli per l'ambiente marino sulla base delle risultanze dello studio e del piano di monitoraggio di cui all'articolo 11.
3. Nel rispetto dei criteri di utilità di cui all'articolo 28, comma 10 del D. Lgs. 152/99, attraverso gli interventi di cui agli articoli 5 e 6 e ai precedenti commi 1 e 2, si perverrà alla completa eliminazione degli impatti derivanti dai solidi sospesi contenuti negli scarichi a mare.
4. La quantità e la qualità dei solidi sospesi scaricati dovranno essere costantemente monitorate mediante bilancio di massa basato anche sulla registrazione in continuo delle portate veicolate e caratterizzazione dei solidi sospesi nel flusso mediante campionamento rappresentativo.
5. Fermi restando le percentuali ed i quantitativi minimi di rimozione di cui al comma 1 del presente articolo, gli obiettivi sono conseguibili anche mediante diversa articolazione delle azioni, con possibilità di prevedere una compensazione tra gli interventi di cui agli articoli 5 e 6.
6. Fermi restando gli obblighi di cui al precedente comma 1, l'Azienda Solvay si impegna comunque a conseguire, entro il 31/12/2006, i risultati derivabili dalla applicazione delle migliori tecnologie disponibili (BAT) qualora questi siano maggiormente cautelativi.

Articolo 8 (Impegni per il raggiungimento degli obiettivi di qualità)

1. Le Parti si impegnano, ciascuna per le attività di competenza, a mettere in atto le azioni necessarie alla tutela quali-quantitativa dei corpi idrici al fine del raggiungimento, nelle acque marine costiere prospicienti lo stabilimento Solvay, nonché nelle acque superficiali e sotterranee interessate dallo svolgimento delle attività connesse ai cicli produttivi dell'Azienda Solvay, dell'obiettivo di qualità "sufficiente" di cui al D. Lgs. 152/99 entro il 200? E dell'obiettivo di qualità buono di cui alla Direttiva 2000/60/CE entro il 31/12/2015.
2. entro il 31/12/2003 l'azienda si impegna altresì al conseguimento della certificazione ISO 14001 per tutto l'insediamento sviluppando anche azioni di comunicazione attraverso la redazione dei bilanci sociale ed ambientale di sito.
3. Entro il 31/12/2010 si impegna, altresì, all'adesione al sistema EMAS.

Articolo 9 (Autorizzazioni)

1. Entro 90 giorni dalla stipula dell'Accordo, l'azienda presenta alla provincia di Livorno richiesta di una nuova autorizzazione allo scarico ai sensi dell'articolo 45 del D. Lgs. 152/99.

Articolo 10 (Impegno delle Amministrazioni pubbliche)

1. Il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e la Regione Toscana impegnano le risorse finanziarie previste dall'Accordo di Programma Stato-Regione Toscana per la tutela e la gestione delle risorse idriche, per la realizzazione di interventi di adeguamento degli impianti di depurazione, ai fini di rendere disponibile acqua reflua di idonee caratteristiche per il riutilizzo nei processi produttivi dell'azienda Solvay secondo le disposizioni contenute nel Decreto Ministeriale

“Norme tecniche per il recupero e il riutilizzo delle acque reflue”, ai sensi dell’articolo 26, comma 2, del decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152.

2. Il Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e la Regione Toscana impegnano le risorse finanziarie previste dall’Accordo di programma Stato-Regione Toscana per la tutela e la gestione delle risorse idriche, per l’eliminazione del mercurio dagli scarichi e per la riduzione dello scarico della sodiera entro i limiti previsti dal presente accordo.
3. L’intervento finanziario di cui al comma 2 sarà disposto nel rispetto della disciplina comunitaria in materia di aiuti di Stato per la tutela dell’ambiente (2001/C37/03) nella misura massima ammissibile e sulla base del piano industriale di cui all’allegato 3 del presente accordo.
4. Gli impegni di cui agli articoli 3 e 4 del presente Accordo di Programma sono subordinati alla condizione sospensiva della sottoscrizione di un apposito accordo integrativo da stipulare tra le medesime parti firmatarie del presente Accordo nel quale saranno definiti i tempi e le modalità per l’erogazione del finanziamento di cui al presente articolo.
5. La Regione Toscana si impegna:
 - I) - a dare il proprio supporto ed assenso a tutte quelle iniziative che, inserendosi nel contesto del presente Accordo di programma, permettano il rispetto degli impegni assunti con il presente atto.
 - II) A farsi promotore presso gli altri enti competenti, coerentemente con i principi previsti al precedente articolo 3, comma 5.

Articolo 11 (Piano di monitoraggio)

1. Le parti si impegnano a rendere operativo un piano di monitoraggio al fine di verificare gli effetti degli scarichi oggetto del presente accordo e, in particolare, dei rilasci solidi sull’ecosistema marino.
2. Il piano di monitoraggio viene predisposto entro due mesi dalla stipula dell’accordo da APRAT, che ne cura l’attuazione.
3. Gli oneri della attuazione del piano di monitoraggio sono sostenuti da Solvay.

Articolo 12 (Monitoraggio dell’Accordo di programma - Osservatorio dell’accordo)

1. Entro due mesi dalla stipula del presente accordo le parti costituiscono e rendono operativo, l’“Osservatorio dell’Accordo di programma” per l’approvazione e la verifica dell’attuazione del piano di monitoraggio di cui all’articolo 11. L’Osservatorio è costituito da 5 membri di cui: uno designato dal Ministero dell’Ambiente con funzioni di Presidente, due designati dalla regione Toscana, uno dalla Provincia di Livorno, uno dal Comune di Rosignano Marittimo.
2. L’Osservatorio ha sede presso l’ARPAT.
3. Arpat aggiorna annualmente il Quadro conoscitivo di cui all’allegato 1.

Articolo 13 (Comitato di sorveglianza dell’accordo)

1. Ai fini del controllo e del coordinamento dell’accordo è istituito un Comitato di Sorveglianza che opera sulla base dell’attività di monitoraggio e controllo di cui all’art. 12.
2. Il Comitato, composto da un rappresentante di ognuno dei soggetti firmatari l’Accordo, si riunisce almeno 2 volte l’anno, e redige un rapporto semestrale sullo stato di attuazione dell’Accordo stesso.
3. Ciascuna delle Parti firmatarie può richiedere la convocazione del Comitato di Sorveglianza.
4. Ove, a seguito del monitoraggio e dei controlli effettuati ai sensi dell’articolo 11 del presente accordo, in qualsiasi fase di applicazione del medesimo, l’Osservatorio dell’Accordo di Programma constatasse la non conformità agli obiettivi qualitativi e/o temporali di cui al presente accordo, l’Azienda Solvay si impegna a presentare, nei limiti degli impegni assunti nel medesimo, al Comitato di Sorveglianza, entro 120 giorni, un progetto di intervento specifico atto a eliminare la non conformità rilevata. Il comitato di Sorveglianza procede all’esame e all’approvazione del progetto e fissa le modalità di attuazione dell’intervento.
5. Il Comitato, su apposita istanza delle Parti, accerta, ai sensi del successivo articolo 15, l’inosservanza degli impegni previsti dal presente accordo e valuta la sussistenza di eventuali impedimenti, proponendo anche alle Parti sottoscrittrici una revisione o aggiornamento dell’accordo stesso.

Articolo 14
(Durata)

1. Ai fini di assicurare il perseguimento degli obiettivi di cui al presente Accordo, ed in particolare il raggiungimento dell'obiettivo di qualità "buono", l'Accordo medesimo ha validità fino al 31/12/2015 ed è comunque sottoposto a verifica annuale delle condizioni previste sulla base dei risultati conseguiti desumibili dal rapporto semestrale di cui all'articolo 13, comma 2.

Articolo 15
(Clausola risolutoria)

1. In caso di inosservanza, da parte della Solvay degli impegni assunti nel presente Accordo, ed in particolare del raggiungimento degli obiettivi di qualità di cui agli articoli 1,8 e 14, e da parte delle Amministrazioni Pubbliche di quanto previsto nell'articolo 10, previamente accertata dal Comitato di Sorveglianza e non eliminare con le modalità e nei termini di cui all'articolo 13, le Parti possono recedere dal presente Accordo di Programma dandone preavviso alle altre Parti almeno 90 giorni prima.

“Prevenzione e controllo sanitario nell’industria cloro-alcali – Il rischio da mercurio. Samatec – Saline di Volterra”*

USL 15 Alta val di Cecina 1990

Sintesi

“.....RISCHIO DA MERCURIO E PREVENZIONE IN SALA CELLE....Le condizioni tecnologiche del reparto possono essere considerate complessivamente arretrate. Infatti le celle secondarie (disamalgamatori) sono del tipo orizzontale e non a tenuta ermetica rispetto ai vapori di mercurio, i quali possono fuoriuscire da entrambe le zone di ingresso ed uscita della cella. Inoltre la sala celle non dispone di un sistema di aspirazione, per cui i vapori di mercurio si disperdono nell’ambiente di lavoro senza peraltro poter essere abbattuti. Sulla pavimentazione si sono notate, frequentemente nel passato, gocce di mercurio: ciò è stato oggetto anche di una nostra prescrizione.La produzione di cloro a celle elettrolitiche...è una vecchia tecnologia che è stata ormai da anni superata dalle “celle a membrana” almeno per quanto riguarda i nuovi impianti. L’applicazione di questa tecnologia comporterebbe ovviamente il definitivo superamento del notevole problema ambientale rappresentato dal mercurio. La tecnologia delle celle a membrana deve senz’altro essere considerata una prospettiva sulla quale orientarsi e che poniamo all’attenzione di tutte le parti interessate.in alternativa o in attesa dell’eventuale trasformazione, non può non essere notata la necessità di una ulteriore automazione della gestione della sala celle.....”

Note del redattore

- **L’impianto cloro-alcali di Saline di Volterra è un piccolo impianto costruito negli anni 60 dalla Società Chimica Larderello (gruppo ENI), nell’abitato di Saline di Volterra, su un terreno usato in precedenza dalla Salina di Stato, e sul quale crollò una ciminiera.**
- **Marcia tutt’oggi (2002) con celle a mercurio, usando salamoia potassica, per la produzione di cloro e soda potassica, proprietà ALTAIR.**
- **Alla fine degli anni 60 e per vari anni, l’impianto fu in proprietà al 48 % e gestito direttamente da dirigenti e tecnici Solvay. Da quegli anni e fino al 1994, nonostante il passaggio di proprietà in altre mani (Samatec) l’impianto riversava salamoia sodica esaurita – inquinata da mercurio – nel cantiere di estrazione del salgemma in località I Doccini – Canova, sulla sponda sinistra del fiume Cecina. Tale cantiere, nel frattempo dismesso e sprofondato, è stato dichiarato dalla Regione Toscana come “sito da bonificare con urgenza”. La SCL, con ricordo al Presidente della Repubblica, respinge gli oneri della bonifica. Il sito, come l’impianto, continua ad emettere mercurio nell’ambiente.**
- **E’ in corso un “Progetto mercurio 2000” da parte delle istituzioni per far luce su questo clamoroso e grave caso di inquinamento, riportato al centro dell’attenzione dalle iniziative del prof. Ugazio (vedasi nel seguito) e da Medicina democratica.**
- **Nel frattempo è stato esplicitamente vietato dalle autorità il consumo di pesce del fiume Cecina, a causa dell’inquinamento da mercurio.**

Lettera d'intesa tra Ministero dell'ambiente ed Enimont per la conversione in 5 anni delle elettrolisi a mercurio - 1988

Sintesi

“...eliminazione dei fanghi mercuriali e superamento delle criticità connesse all'utilizzo di mercurio negli impianti cloro-soda : tale obiettivo sarà raggiunto con la progressiva sostituzione delle celle a mercurio con celle a membrana. Investimenti previsti circa 800 miliardi, tempi programma quinquennale. Tale progetto riguarda gli stabilimenti di Porto Marghera, Mantova, Assemini, Gela, Porto Torres, Pieve Vergonte.”

Nota del redattore : Ad oggi risulta convertito solo l'impianto di Assemini, mentre quello di Mantova è stato chiuso.

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”.

AMBIENTE E SALUTE IN VALDICECINA: UN ANNO DOPO

E. Burdino, G. Martinasso, G. Ugazio, A.M. Congiu
M. Garizio**, F. Cicala***, e M. Pardos***

Sezione di Patologia Ambientale del Dipartimento di Medicina e Oncologia Sperimentale,
Università di Torino

Dipartimento di Scienze Fisiologiche, Biochimiche e Cellulari, Sezione di Patologia
Generale Facoltà di Scienze, Università di Sassari

Laboratorio A.A.M. S.p.a. Torino, * G.E.M. Chimica Busca (CN)

****Istituto di Geologia F. A. Forel, Università di Ginevra, Versoix-Ginevra (CH)

RIASSUNTO

I risultati proposti in questo lavoro sono un completamento di quelli esposti nel precedente convegno P.T.A.O. nel quale venivano riportati alcuni parametri riguardanti le condizioni ecotossicologiche sia del fiume Cecina che dei suoi principali affluenti.

La tossicità dei composti organici liposolubili estratti dal articolato del sedimento è stata valutata mediante una batteria di quattro saggi biologici, costituiti da specie viventi suscettibili in modo peculiare all'azione nociva di diverse classi di veleni ambientali.

La determinazione dei metalli pesanti presenti nel sedimento di fondo ha interessato alcuni elementi tra i più nocivi nei confronti della salute umana. Si tratta di: alluminio, arsenico, cadmio, cobalto, cromo, ferro, manganese, rame, mercurio, nickel, piombo e zinco. La concentrazione di alcuni metalli pesanti (As, Cu, Hg) presenti in particolari siti di prelievo risulta essere molto superiore rispetto alla concentrazione media della crosta terrestre.

Un risultato particolarmente interessante riguarda la concentrazione del mercurio. Questo elemento neuro e nefro tossico è stato trovato in elevate concentrazioni nel Botro di Santa Marta, nel Cecina poco dopo la confluenza con esso e nel torrente Possera. I nostri risultati hanno stimolato le strutture pubbliche preposte per il controllo dell'ambiente a determinare il contenuto del mercurio non solo nell'acqua fluente ma anche nel sedimento di fondo: *per miracolo*, seguendo questa procedura, è emerso un elevato grado di inquinamento da mercurio nella Valdicecina, con valori talora superiori a quelli riscontrati dalla nostra unità operativa (100 ppm nel Botro Santa Marta contro i 5.6 della nostra precedente ricerca).

Inoltre, di alcuni corpi idrici artificiali in entrata o in uscita da un insediamento industriale sono state valutate le portate, la quantità di sostanze minerali calcaree riversate in mare e la quantità di mercurio presente nel sedimento. Per quanto riguarda l'emissario Fosso Bianco, si è riscontrato un'elevatissima concentrazione di mercurio nel sedimento e di materiale calcareo nell'acqua; verosimilmente quest'ultimo può costituire una sorta di manto di copertura dello strato di mercurio riversato in mare nei decenni passati, presente nei fondali marini al largo di Castiglioncello. Questa situazione potrebbe garantire una certa protezione dalla dispersione del mercurio, senonché questa funzione protettiva potrebbe essere annullata dalla prima mareggiata.

INTRODUZIONE

Questa ricerca è stata programmata per verificare la corrispondenza tra inquinamento ambientale e salute umana. L'azione di stimolo è derivata dall'incontro puramente casuale di uno degli autori (G.U.) con un caso clinico di sofferenza di un contadino esposto per tre lustri al mercurio, ed è avventuro alla fine di una sua conferenza tenuta il 6 giugno 1998 nel salone parrocchiale di Montescudaio. I fatti pregressi ed i risultati dei rilievi sperimentali ed osservazionali sono stati presentati e discussi nel corso del XVI Convegno di Patologia Ambientale ed Occupazionale tenuto a Torino il 28 settembre 1999 e corredato dalla contemporanea pubblicazione degli atti. Questo avvenimento scientifico ebbe un'eco giornalistica sul Tirreno di Livorno (6 ed 8/10/1999) infiorata da alcune lepidozze, come le affermazioni che negavano responsabilità di un'imprenditoria utente di celle elettrolitiche al mercurio e che escludevano sversamenti di liquidi inquinati nel botro di Santa Marta. Successivamente entrò in campo anche La Nazione di Firenze con il quesito se l'inquinamento da mercurio descritto fosse vero oppure una *bufala* (9/10/99) oppure un falso allarme. Però la notizia del fenomeno ecologico, venuta alla ribalta, e la presentazione fatta nel convegno alla Villa La Cinquantina a Cecina il 22 ottobre 1999 inducevano la Nazione a riferire che anche l'ARPAT

confermava i miei dati (24/10/99), e, botto finale, che “nessuno si preoccupa della salute...la parola d’ordine è fare finta di nulla” (26/10/99). E’ verosimile pensare che mai nulla è stato tanto vero come quest’ultima, agghiacciante, rivelazione a carico di quella meravigliosa zattera ambientale ed umana come ritengo sia la Valdicecina. In seguito, qualche cosa, nella mente e nelle azioni di chi, per dovere istituzionale, aveva ed ha il compito di sorvegliare sulla qualità dell’ambiente e di tutelare la salute dei cittadini, è cambiata. Ciò è testimoniato dai preziosi risultati riferiti nel convegno tenuto il 3 dicembre 1999 alla Villa La cinquantina a Cecina. Possiamo ora ricordare a capo chino in segno di cordoglio per quel malcapitato corpo idrico ridotto dall’uomo a fogna a cielo aperto che ancora ai primi di ottobre c’era qualcuno che aveva scritto che nessuno aveva inquinato il Botro di Santa Marta. Eppure la presentatrice di quei magnifici dati sperimentali aveva ammesso che l’acqua fluente del suddetto botro presentava una concentrazione di mercurio inferiore a 0.1 ppb, entro i limiti di legge, la fatidica frase troppo sovente mistificatoria, ma aveva aggiunto che “le dolenti note cominciavano quanto si considerava la situazione del sedimento”. Infatti il sedimento prelevato in un sito strategico presentava una concentrazione di mercurio pari a 100 ppm, contro i nostri dati che evidenziavano un limite massimo, in un altro sito di quel botro, non superiore a 5.6 ppm. Eppure io fui accusato di venire in Valdicecina provenendo dalla lontana Università di Torino, per andare a cercar mercurio in quei fanghi vecchi ed obsoleti! Però, a posteriori, non è possibile nascondere la nostra personale soddisfazione per questo viraggio di impostazione scientifica, questo miracolo di civiltà a cui pensiamo di aver contribuito.

MATERIALI E METODI

SAGGI BIOLOGICI. Ogni specie studiata richiede un suo proprio *medium* ambientale: la *Dugesia gonocephala* è studiata in acqua oligominerale naturale, il *Paracentrotus lividus* è osservato in acqua di mare naturale filtrata, il *Thamnocephalus platyurus* è trattato nella soluzione salina del Thamnotoxkit F, il *Vibrio fisheri* è veicolato dalla soluzione Recon. Per ogni concentrazione e per ogni frazione del campione prelevato da ciascun corpo idrico vengono osservati almeno: 10 *Dugesie* per la mortalità, 30 *Paracentrotus*, 30 *Thamnocephalus*.

Esemplari di *Dugesia* sono stati raccolti *una tantum* in ruscelli dell’isola Tavolata (Sardegna) ed allevati in laboratorio secondo le procedure ampiamente collaudate nel corso degli ultimi anni (Arru et al., 1993^o e 1993b; Arru et al., 1995; Bosia et al., 1993). Gruppi adeguati di planarie sono esposti a concentrazioni scalari dell’estratto organico del sedimento articolato. Dal momento che la planaria è molto sensibile ai detergenti, l’esposizione ai composti nocivi è sempre preceduta da un periodo di quarantena di almeno un’ora nell’acqua oligominerale naturale nelle provette di saggio.

Paracentrotus maturi, maschi e femmine, sono raccolti in acque costiere del mare di Sardegna, nel corso della stagione invernale (novembre-febbraio). Da essi sono prelevati rispettivamente spermatozoi e uova. Dopo la fecondazione ottenuta *in vitro*, gli embrioni sono esposti a concentrazioni scalari dell’estratto organico in acqua marina, ed osservati ad intervalli quotidiani per i tempi prescelti. Degli embrioni è osservata la velocità di maturazione della blastula dopo la fuoriuscita dalla membrana pellucida, fino al raggiungimento dello stadio di *pluteo*.

(Arru et. al., 1991 a-b).

Gli esemplari di *Thamnocephalus* sono ottenuti provocando la schiusa delle cisti, prodotte da Creasel Ltd (Deinze, Belgium) sulla base del metodo sviluppato da Centino et al., ed acquistate, insieme con il Thamnotoxkit F, dalla Ecotox LDS (Milano). Per questa ricerca sono applicate tutte le indicazioni del metodo suggerito dal *kit*, mentre i trattamenti ambientali sono eseguiti a 27°C con un Cooledi incubator Sanyo Gallenkamp modello ICI180.XX2.C. Tre gruppi di dieci larve sono esposti a concentrazioni scalari dei composti estratti dal sedimento residuale. Dopo 24 ore, è stata determinata la percentuale di mortalità.

Le determinazioni effettuate con il *Paracentrotus lividus* ed il *Thamnocephalus platyurus* sono state eseguite presso il laboratorio dell’Università di Sassari.

Il livello di tossicità per questi tre saggi biologici è stato rappresentato con unità tossicologiche col parametro della *LOEC* e ricorda il concetto sperimentale dell’indice anticorpale, quale ad esempio l’A.S.L.O.

La tecnica che studia la nocività diretta dei composti liofilizzati estratti dal sedimento fluviale attraverso l’inibizione della bioluminescenza (dalla reazione luciferina-luciferasi) di batteri (Bulich et al., 1992), nel nostro caso del *Vibrio fisheri*, va sotto il nome di *Microtox* il cui *kit* d’uso, prodotto dalla Microbics Corp. (Carlsbad, CA, USA) è stato fornito da Ecotox LDS (Milano), insieme con l’attrezzatura ed il programma informatico che quantizza le unità tossicologiche in base all’EC50. Questa determinazione è stata effettuata presso il laboratorio A.A.M. Spa di Torino.

DETERMINAZIONE DEI METALLI PESANTI. Il sedimento di fondo è sottoposto alla determinazione del contenuto dei principali metalli pesanti da un lato, e del mercurio dall'altro. Per la prima tecnica, un campione del sedimento, seccato a 105°C per 12 ore, viene trattato con 9 volumi (v/p) di HNO₃ al 65% a temperatura ambiente per 72 ore. La soluzione viene quindi studiata con un apparecchio I.C.P. presso il laboratorio di ricerca della Fiat Lubrificanti di Villastellone (TO).

Per la seconda procedura, un campione di sedimento viene portato a secco a 50°C per una notte, trattato con 7 volumi (v/p) di una miscela di HNO₃:HCl (5:2), incubato a 90°C in bagno-maria con refrigerante a ricadere, quindi trattato con idrossilamina. Infine il mercurio, liberato sotto forma di vapore mediante aggiunta di SnCl₂, viene determinato quantitativamente con un Perkin Elmer Mercuri System presso l'Istituto F.-A. Forel di Versoix-Ginevra, contro un'apposita curva di taratura.

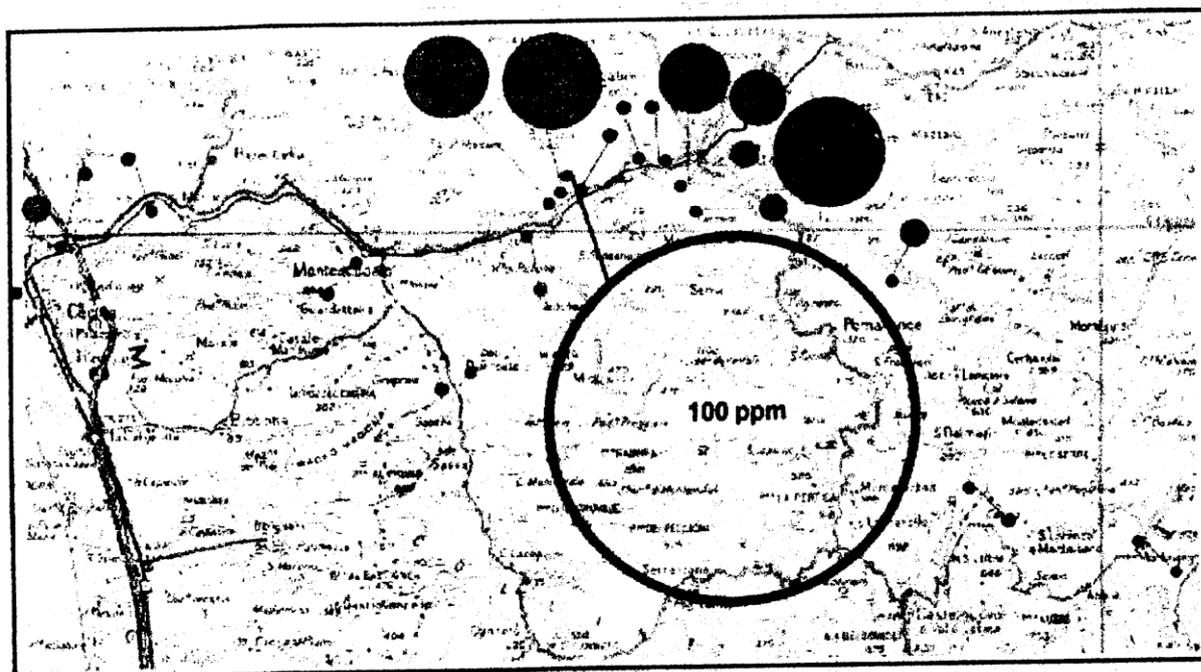
RISULTATI E DISCUSSIONE

La tossicità legata ai composti estratti con solventi dal sedimento e misurata mediante i quattro saggi biologici è riferita nella tabella 1. ognuna di queste specie ha una sua peculiare sensibilità alle diverse molecole nocive. Come si può osservare, il totale delle unità tossicologiche risulta essere particolarmente elevato nei campioni prelevati nel lago Magona e nel Cecina, prima del Botro di Santa Marta.

La determinazione dei metalli pesanti presenti nel sedimento ha interessato alcuni elementi tra i più nocivi nei confronti della salute umana. Dall'analisi dei risultati (tabella 2) si può osservare che almeno tre di essi superano abbondantemente in alcuni siti di prelievo i valori medi presenti nella crosta terrestre: As (0.5 ppm), Cu (10-20 ppm) e Hg (0.5 ppm).

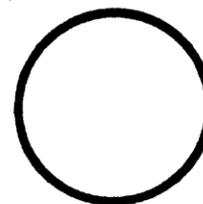
Un discorso a parte deve essere formulato considerando i risultati sul mercurio effettuati dall'ARPAT di Pisa: come si può rilevare la quantità di mercurio è sempre presente in concentrazioni inferiori a 0.1 ppb, quindi entro i limiti di legge, quando viene determinata nell'acqua fluente, mentre quando la valutazione viene effettuata sul sedimento, la concentrazione del metallo risulta essere particolarmente elevata (tabella 3). In particolare, il sedimento prelevato nel Botro di Santa Marta raggiunge una concentrazione di mercurio pari a 100 ppm per l'ARPAT di Pisa, contro i 5.6 ppm rilevati dalla nostra unità operativa in un altro sito di quel botro più a valle (figura 1).

Figura 1 - CONCENTRAZIONE DI MERCURIO NEI SEDIMENTI FLUVIALI E NEI TERRENI DELLA VAL DI CECINA



= 5 ppm 28/4/99
Pat.Ambientale (TO)

Botro S. Marta
c/o ALTAIR
5/11/99 ARPAT (PI)



I simboli sono comparabili in base alla superficie

Tabella 1 - TOSSICITA' DEI COMPOSTI LIPOFILI ESTRATTI DAI SEDIMENTI DI FONDO DEI CORPI IDRICI DELLA VAL DI CECINA, OSSERVATA CON UNA SERIE DI SAGGI BIOLOGICI

Prelievi: Primavera 1999

Corpo idrico	Dugesia Gonocephala	Paracentrotus Lividus	Thamnocephalus Platyurus	Vibrio Fisheri	TOTALE U.T.
Cecina a Ponte Cecina	0.00	0.00	0.00	1.04	1.04
Pavone	0.00	0.00	0.00	2.73	2.73
Possera	1.25	0.00	0.00	15.52	16.77
Botro Santa Marta	1.00	0.00	0.00	6.56	7.56
Cecina prima Botro Santa Marta	1.50	35.00	0.00	4.97	41.47
Cecina 100 m dopo S. Marta	1.00	5.00	0.00	6.78	12.78
Botro Grande	0.00	5.00	0.00	2.92	7.92
Trossa	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sterza	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Linaglia	1.50	5.00	0.00	6.31	12.81
Cecina prima della città	0.00	15.00	0.00	2.89	17.89
Cecina dopo la città - foce	1.25	0.00	0.00	0.00	1.25
Lago Magona 1	1.25	35.00	0.00	17.72	53.97
Pozzo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

**Tabella 2 - CONCENTRAZIONE DEI METALLI PESANTI NEL
SEDIMENTO DI FONDO DI CORPI IDRICI DELLA VALLE DEL
CECINA***

CORPO IDRICO	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg**	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	Ppm	Ppm	Ppb	Ppm	Ppm	Ppm	Ppb	Ppm	Ppm	Ppm	Ppm	ppm
Cecina a Ponte Cecina	4566	0.800	23.5	10.22	169.4	10.38	56	10196	1009.0	133.10	13.50	35.55
Pavone	6549	13.710	67.0	11.46	36.03	20.98	333	18086	897.7	29.32	29.00	62.84
Possera	5391	25.200	79.7	14.01	56.10	23.13	810	14596	887.5	106.00	14.11	50.13
Botro S. Marta	6516	8.526	281.5	12.01	53.09	46.49	5686	17976	901.0	68.63	37.80	185.70
Cecina pre S. Marta (1)	4395	11.970	0	11.14	53.02	22.57	242	11710	671.6	92.86	15.78	46.83
Cecina post S. Marta (2)	4491	13.810	0	11.60	60.18	23.93	3544	12720	910.2	99.86	18.88	61.86
Botro Grande	6380	6.280	0	10.94	48.81	37.50	266	13990	936.5	79.85	15.72	60.41
Trossa	3659	1.075	0	16.82	181.40	16.08	148	11330	657.8	310.10	3.88	28.74
Sterza	4887	3.257	34.5	23.21	111.70	16.07	364	15350	1255.0	185.60	17.75	36.56
Linaglia	4413	3.950	0	15.30	134.80	25.64	221	11720	842.9	119.40	23.77	63.82
Cecina prima della città	4653	5.285	0	19.08	134.00	23.80	276	13510	947.3	208.90	10.00	39.05
Cecina alla foce	5835	6.531	0	17.32	86.48	45.59	517	14880	747.4	147.60	26.74	70.33
Lago Magona - 1	4150	31.410	12.6	11.82	49.00	18.06	471	10400	558.9	76.66	32.84	54.03
Pozzo canova part. 8	507	0.009	21.5	3.88	241.50	36.00	1474	181800	507.6	43.73	59.29	2862.00

Abbreviazioni: *sedimenti seccati a 100°C e sciolti con 9 volumi di HNO₃ al 65%; **sedimenti seccati a 50°C e sciolti con 7 volumi di HNO₃:HCl (5:2)

- (1) Cecina prima del Botro Santa Marta
(2) Cecina dopo la confluenza con il botro di Santa Marta

Tabella 3 - CONCENTRAZIONE DEL MERCURIO IN CAMPIONI FLUVIALI DELLA VALDICECINA. Dati dell'ARPAT - Dipartimento provinciale di Pisa, comunicati dalla dr Gioia Benedettini nel Convegno "Rapporto sul fiume Cecina" tenuto il 3/12/1999 alla Villa La Cinquantina a Cecina.

Sito di prelievo	Acqua fluente µg/lit (ppb)	Sedimento Mg/kg (ppm)
Botro S. Marta al bivio per Poppiano	<0.10	0.71
Botro S. Marta a monte dell'Altair	<0.10	2.00
Botro S. Marta all'Altair	<0.10	100.00
Botro S. Marta ferrovia per Saline di Volterra	0.10	45.00
Botro S. Marta presso Consorzio agrario	<0.10	8.87
Botro S. Marta a monte confluenza col Cecina	<0.10	2.27
Fiume Cecina a monte immissione del Possera	<0.10	0.31
Fiume Cecina a valle immissione del Possera	0.10	0.33
Torrente Possera località La Perla	0.10	1.01
Torrente Possera presso discarica Bulera	<0.10	2.33
Torrente Possera a valle di Larderello	<0.10	1.63

Di fronte alla sorpresa dei 100 ppm di mercurio nel Botro di Santa Marta, l'uomo della strada ebbe a commentare questo miracolo con la domanda da dove fossero saltati fuori improvvisamente i macchinari per determinare il mercurio. La risposta naturale è che nulla di pratico è mai mandato, ma uomini capaci,

mezzi strumentali, finanziamenti, e metodologie analitiche fossero a disposizione da lunga pezza di chi di dovere. Quello che era mancato era solo un ingrediente prezioso ed indispensabile: la *volontà politica* di cercare il mercurio dove c'era e dove si era temuto per tanto tempo di trovarlo per davvero. Infatti per anni ed anni i referti delle istituzioni preposte descrivevano puntualmente la presenza di piombo, di nickel, di zinco e di quant'altro, per dirla in stretto idioma politichese, ma mancava sempre all'appello il mercurio, probabilmente mai cercato. Meno male che i dati del nostro gruppo illustrati alla Villa La Cinquantina il 22 ottobre, erano stati commentati da un politico locale presente con l'espressione di *aver scoperto l'acqua calda*.

Ma non sono solo i laghetti di subsidenza ed i suoli coltivabili o meno ad essere inquinati da mercurio. Grandi quantità di questo prezioso e malefico elemento sono state scaricate nel mare Tirreno, lungo la costa toscana, a partire dagli anni Cinquanta. Ricercatori di Pisa, dipendenti del Consiglio Nazionale delle Ricerche, hanno calcolato le quantità di mercurio scaricate in mare negli ultimi decenni. Un calcolo approssimativo fa ascendere a circa 337 tonnellate di mercurio presenti in fondo al mare, come risulta dalla tabella n. 4. essa riporta i valori esposti lo scorso 28 gennaio 2000 nel corso del convegno organizzato a Rosignano dal comitato Mare Blu e da Medicina democratica. Quindi laggiù in fondo al mare di fronte a Castiglioncello pare che ci sia una discreta quantità di mercurio, a costituire un rischio non trascurabile per la qualità dell'ambiente, e soprattutto per la salute umana. Infatti, come è già capitato negli anni 50 nella baia di Minamata, l'ittiofauna destinata a fornire derrate alimentari di origine animale può assumere l'elemento nocivo e trasformarlo in metilmercurio, derivato organico capace di passare facilmente attraverso la barriera ematoencefalica e di esprimere la sua elevata tossicità direttamente sul sistema nervoso centrale. Piuttosto c'è da domandarsi la ragione per cui tra i Giapponesi consumatori di carne del pesce pescato nella baia di Minamata si siano contati più di un migliaio di decessi, oltre alle altre sintomatologie minori, tra cui quelle della spasticità infantile, mentre fortunatamente il quadro della situazione in Valdicecina sia meno allarmante, legato a fattori imponderabili. Alcuni importanti fattori possono contribuire a sostenere queste differenze. *In primis* si deve tener conto che è possibile che la diagnosi eziologica delle malattie non sempre sia perfetta e sicura. Per esempio, accanto ad un "registro dei tumori", esiste anche un "registro delle malformazioni". In questo caso il neonatologo fa ricercare dal genetista eventuali anomalie cromosomiche, e quasi mai tenta di scoprire possibili cause ambientali perchè ignora le capacità teratogene, somatiche o comportamentali, del piombo, del mercurio e di un buon numero di altri metalli pesanti che inquinano l'ambiente. Poi, si deve ricordare che i veleni ambientali: 1) agiscono in tempi molto lunghi, generalmente superiori alla memoria del paziente e dei suoi parenti ed anche del medico curante 2) agiscono con l'approccio del *mordi-e-fuggi*, infatti *nè* nel sangue del neonato anencefalico *nè* in quello della puerpera è possibile rinvenire concentrazioni apprezzabili di piombo. Al momento della nascita, quelle poche molecole di piombo che, liberate al posto del calcio dallo scheletro della madre, hanno raggiunto il feto per via transplacentare alla terza settimana di vita intrauterina, ed hanno compiuto il fattaccio di inibire la chiusura dei due forami del tubo neurale primitivo, sono scomparse nel nulla attraverso i sistemi escretori dei due organismi. Poi non scordiamoci che ciascuno di noi, grazie al suo genoma, può mettere in campo quantità variabili da soggetto a soggetto di metallotioneine, un prezioso baluardo di difesa contro la nocività di molti metalli pesanti.

Nel corso del convegno a Rosignano del 28/1/00 è stato posto il quesito dell'entità di questo rischio ed è stato risposto che esso interessa prevalentemente i pesci stanziali, rispetto a quelli di passo. Personalmente ritengo questa discriminazione piuttosto oziosa che può solo fare il pari con la formula di *morte per cause naturali* data talora da funzionari dell'ARPAT a proposito di morie di pesci di mare in zone a rischio.

Tabelle 4 - IMMISSIONE DI MERCURIO NEL MAR TIRRENO, SUL LITORALE DI ROSIGNANO, DALL'INIZIO DELL'ERA CHIMICA MODERNA DA MINAMATA AD OGGI (1950-2000)

PERIODO	ANNI	Tonnellate/anno	Tonnellate totali
1950-1973	23	14	322
1974-1976	3	1	3
1977-2000	23	0.5	12
TOTALE			337

Dati riferiti dal Prof. Romano Ferrara (C.N.R. Pisa) al convegno sull'inquinamento ambientale e marino a Rosignano Solvay tenuto il 28 gennaio 2000 a Rosignano.

Un altro interessante dato scientifico è stato ottenuto di recente dal laboratorio di Patologia ambientale dell'Università di Torino (27 e 29 gennaio 2000) in uno studio che si proponeva di quantizzare i prelievi di acqua marina e di emissione di acque reflue, rispettivamente da e verso il mare di Rosignano. I corpi idrici, artificiali, che veicolano questi flussi d'acqua, sono l'immissario fosso Lillatro e gli emissari fosso Bianco e fosso Lupaio. Quest'ultimo non è sempre attivo, per esempio nei giorni dei prelievi manifestava portata zero. Secondo le nostre misurazioni, eseguite in terreno demaniale, il Lillatro è sempre prelevato dal mare circa 109 milioni di mc all'anno, mentre il Bianco conferisce al corpo idrico principale un volume d'acqua torbida e biancastra pari a circa 148 milioni di mc con un bilancio netto di eccedenza di emissione di circa 39 milioni di mc annui, ovviamente provenienti da altre fonti.

Un dato interessante è l'ingente quantità di sostanze minerali portate in mare dal vorticoso flusso del fosso Bianco. La determinazione del contenuto del residuo solido (a 105°C), eseguita in laboratorio, ha permesso di stabilire una concentrazione di circa l'11%, con una portata annua pari a 15.8 milioni di tonnellate di quel calcare che dà segno di sé in ogni dove sulla spiaggia ed in fondo al mare. I valligiani, i turisti ed i bagnanti vedono come fumo negli occhi queste concrezioni calcaree stratificate dappertutto, eccezion fatta per le spiagge bianche dove, a dispetto dei divieti ufficiali di balneazione, ci si sdraia per conquistare quel simbolo fittizio ed effimero di benessere che è la tintarella. I dati delle portate e del calcare trasportato in mare sono riferiti nella tabella n. 5. Un aspetto spurio rispetto alle aspettative di queste tonnellate di calcare può essere legato ad una sua funzione di manto ricoprente lo strato di mercurio diffuso sui fondali nei decenni passati. E' innegabile che esso possa preservare il mercurio dal rimescolamento sebbene tale benefica funzione debba fare i conti con le mareggiate che, con la loro violenza, sono in grado di rimescolare mercurio e calcare nell'acqua di mare.

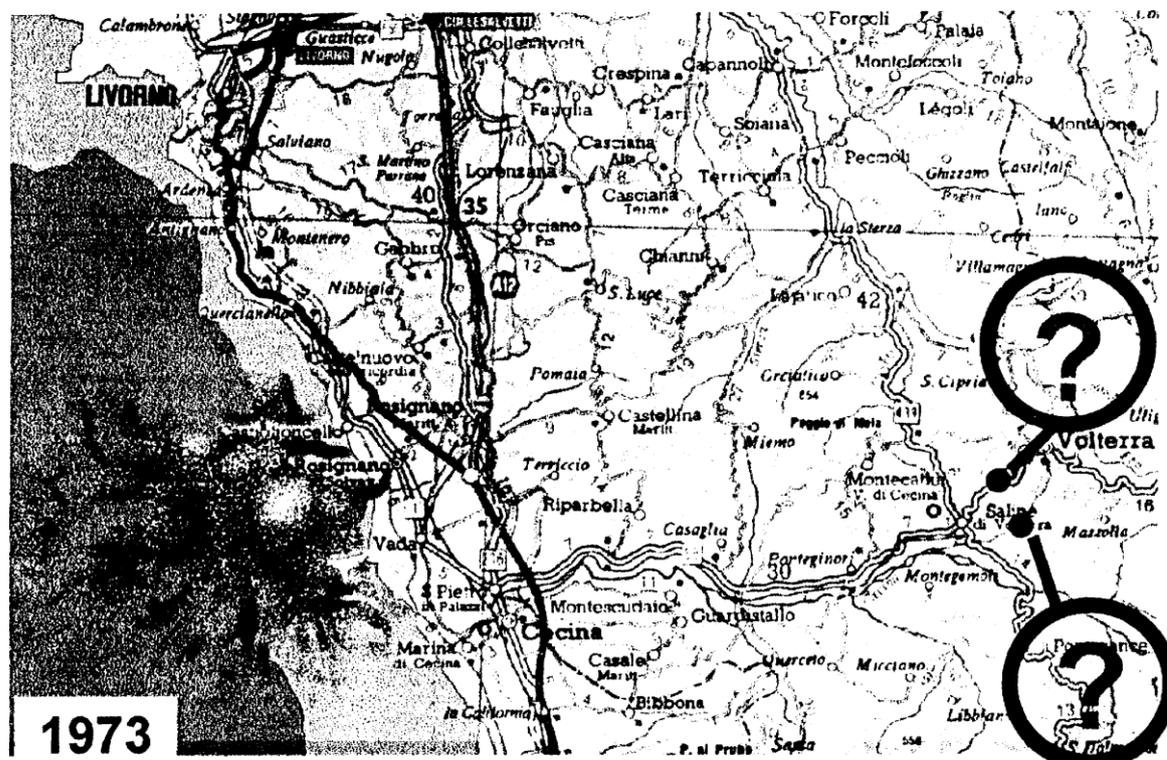
Tabella 5 - PORTATE DELL'IMMISSARIO E DEGLI EMISSARI NEL MARE DI ROSIGNANO, DETERMINATE IL 27 E 29/1/2000 E CONCENTRAZIONE DI MERCURIO NEL SEDIMENTO DI FONDO

	EMISSARI		IMMISSARIO
	FOSSO LUPAIO	FOSSO BIANCO	FOSSO LILLATRO
Sezione (mq)	2.24	3.536	4
Velocità (m/sec)	0	1.333	0.869
Portata annua (mc)	0	148.629.168	109.619.136
Bilancio annuo (mc)		+ 39.010.032	
Sedimento (t/anno)		15.807.818	
Mercurio nel sedimento	1.025 ppb	86.632 ppb	

A questo punto si può dare uno sguardo panoramico all'intera Valdicecina, non limitandoci al mero corso d'acqua del Cecina - troppo spesso asciutto per la siccità stagionale e per gli emungimenti incessanti - ma considerando anche la terraferma, alta e bassa valle, ed includendo anche la costa marina che fa parte a tutto diritto dell'ambiente di quella meravigliosa zattera umana e geografica della regione toscana. La figura 2 ci aiuta in questa osservazione e ci induce ad immaginare come la zattera suddetta sia stretta in una tenaglia di rischi dovuti all'inquinamento da mercurio.

Figura 2

LA VALDICECINA NELLA TENAGLIA DEL MERCURIO



Questa situazione di inquinamento dell'ambiente necessita della più oculata attenzione. Certamente, per prima cosa non si può più far finta di nulla, e subito dopo bisogna smettere di inquinare. Per le

cosiddette bonifiche del giorno dopo, l'uomo della strada deve stare in guardia da offerte e da progetti non disinteressati di un buon numero di pubblici amministratori – *cave canem!* Ed in ogni modo la legge VII di Platone sulle acque, ventiquattro secoli fa, stabiliva che *“chi corrompe con veleni l'acqua altrui...sia citato in giudizio...se riconosciuto colpevole, oltre alla multa, sia condannato a purificare le fonti o il deposito dell'acqua”*. Anche le leggi comunitarie dell'Europa unita prescrivono oggi che chi inquina paghi del suo, e non è logico che sia la comunità a sostenere le spese del *tax payer*, quell'animale sociale che il popolino chiama *Pantalone*.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori sono riconoscenti al laboratorio di ricerca della Fiat Lubrificanti di Villastellone per la collaborazione tecnica prestata nella determinazione dei metalli pesanti.

L'acqua oligominerale naturale impiegata nell'allevamento e nel trattamento della *Dugesia gonocephala* è stata fornita a titolo gratuito dalla Panna S.p.a., Fi.

Inoltre si ringrazia: l'Università di Torino per il finanziamento degli scambi culturali internazionali (Torino-Ginevra), la Fondazione Cassa di Risparmio di Saluzzo e la Fondazione Cassa di Risparmio di Volterra per i contributi a sostegno delle ricerche nei rispettivi territori di competenza.



Via dei Carracci, 2 - 20149 MILANO
Tel. 02/498.46.78 - Fax 02/480.14.680

Sezione di Rosignano e della Val di Cecina

Alla cortese attenzione di m.b.

Mercurio nel Cecina, responsabile anche la Solvay.

Si sa da molti anni che il fiume Cecina è inquinato da mercurio.

Già nel 1991 l'USL di Volterra ne attribuiva la responsabilità all'impianto cloro di Saline di Volterra, e ne raccomandava la conversione da mercurio a membrana.

Nel 1999 l'iniziativa volontaria del prof. Ugazio, sostenuto da Medicina democratica ed altre associazioni, precisava alcuni aspetti di tale inquinamento. Furono individuati tre punti critici (che lo sono ancora): 1) il botro Santa Marta, in cui scarica l'impianto di Saline 2) la miniera di Salgemma di Canova, nella quale è stata riversata salamoia mercuriosa per decenni, fino al 1994 3) la discarica di Bulera, sull'affluente Possera, in cui vengono tuttora scaricati i fanghi mercuriosi.

Tali dati sono noti alla magistratura e alle autorità locali. Un po' meno all'opinione pubblica, meno ancora che anche la Solvay ha le sue responsabilità nella vicenda: alla fine degli anni 60 infatti la multinazionale belga deteneva il 48 % della Società Chimica Larderello (SCL, gruppo ENI), e gestiva direttamente l'impianto di Saline per vari anni con propri dirigenti e tecnici. Medicina democratica ha trasmesso nomi e cognomi alla Magistratura nel febbraio 2002.

Ma non solo : dopo che l'amministrazione dei Monopoli di stato individuò mercurio nei suoi giacimenti di salgemma, dai quali attingeva la SCL-Solvay reimmettendo salamoia impoverita al mercurio, vietò tale pratica ed assegnò alla stessa SCL-Solvay la miniera Canova, i cui fu proseguita la dissennata reimmissione di salamoia inquinata. Ciò avvenne per ragioni di profitto, nonostante la multinazionale belga avesse una lunga esperienza nell'estrazione del salgemma in val di Cecina, e quindi sapesse che la miniera Canova sarebbe prima o poi sprofondata – com'è regolarmente avvenuto in seguito – lasciando tonnellate di mercurio in parte nel sottosuolo del fiume, in parte nei laghetti salati lì formati.

Ora, benché l'ARPAT e la Regione abbiano definito il Canova come "sito da bonificare con urgenza", la SCL attuale si defila dalla bonifica, mentre delle responsabilità della Solvay non ne parla più nessuno, se non in queste righe.

L'inquinamento da mercurio, corresponsabile la Solvay, è un motivo in più, non secondario, per fermare il contratto Solvay-ETI sulle nuove estrazioni di salgemma (le opposizioni vanno presentate alla Regione Toscana entro il 22 agosto), che aggraverebbe e perpetuerebbe il profondo dissesto idrogeologico della valle. Ed è chiaro anche ai bambini che meno acqua c'è e ci sarà nel fiume, e più il mercurio sarà concentrato nella poca acqua rimasta.

E' ovvio che l'elettrolisi a mercurio di Saline deve chiudere, a prescindere dalla più volte annunciata e mai realizzata conversione a membrana.

22.7.02

Maurizio Marchi (Ref. locale)



Dipartimento della
Prevenzione
U.F. Igiene e Sanità Pubblica
Alimenti e Nutrizione

COMUNE LIVOLTERRA	Via Fleming 2 Pontedera
PROT. N. 11624	☎ 0587/273681 fax 0587/273660
29 LUG. 2002	e-mail: isp-vd@usl5.toscana.it aian@usl5.toscana.it
Prot. n. 2123	

Pontedera 24 luglio 2002

Oggetto: Divieto di consumo per scopo alimentare umano del pesce pescato nel fiume Cecina.

AL SINDACO DEL COMUNE: MONTECATINI VAL DI CECINA
POMARANCE
CASTELNUOVO VAL DI CECINA
VOLTERRA

AL RESPONSABILE SERVIZIO DIFESA FAUNA
SIGNOR MAZZONI
AMM.NE PROVINCIALE PISA

E p.c. ALL'ASSESSORE LONGOBARDI
AMM.NE PROVINCIALE PISA

ALLA Dr.ssa SERRETTI
DIPART. PREVENZIONE ASL 5

A partire dal 2001 ha preso avvio il progetto di ricerca "mercurio 2000", finalizzato a valutare i livelli di diffusione nelle varie matrici ambientali del mercurio derivante sia da attività antropiche che si svolgono nella zona della Alta Val di Cecina sia da emissioni naturali.

Il progetto di ricerca, cui partecipano vari soggetti (ASL, ARPAT, Provincia, CNR), pur non ancora concluso, è giunto ad un buon livello di sviluppo, rimanendo da valutare la presenza di questo elemento nella catena alimentare e nell'aria ambiente.

I dati ad oggi acquisiti, riassunti nella relazione del 5 giugno 2002 inviata dall'Istituto di Biofisica del CNR di Pisa, evidenziano inusuali livelli di contaminazione da mercurio nei sedimenti di alcuni corsi d'acqua, limitatamente ad alcuni punti, ma anche una concentrazione di mercurio in alcune specie di pesce campionati nel fiume Cecina superiore al limite previsto dalla normativa per i prodotti ittici destinati al consumo umano.

La situazione che emerge dai dati in possesso conferma una situazione in parte già conosciuta: tuttavia si ritiene che vi sia la necessità di ulteriori approfondimenti per avere un quadro di

conoscenza complessivo, in modo da poter assumere eventuali iniziative anche nella direzione della tutela della salute pubblica.

Relativamente alla presenza del contaminante riscontrata nel pesce campionato, si ritiene necessario impedirne l'eventuale consumo a scopo alimentare umano, creando zone "no-kill" nel tratto del fiume Cecina che inizia dalla confluenza del torrente Possera fino alla confluenza con il torrente La Sterza.

Poiché l'iter amministrativo previsto dalle norme vigenti per l'istituzione delle aree sopradette richiede tempi tecnici abbastanza lunghi, nel periodo transitorio si ritiene necessario che le Autorità Sanitarie in indirizzo, al fine di tutelare la salute pubblica, emettano una ordinanza di divieto di consumo a scopo alimentare umano del pesce pescato nel fiume Cecina, nel tratto che inizia dalla confluenza del torrente Possera fino alla confluenza con il torrente La Sterza.

Distinti saluti.

IL DIRETTORE DELLA U.F.
D. SSA E. DE FRANCO





Comune di Volterra

SETTORE 3 - SVILUPPO ECONOMICO E LAVORI PUBBLICI

ORDINANZA n. 02/2002

IL DIRIGENTE

Vista la nota prot. 2123 in data 24/07/2002 della U.O. Igiene e sanità pubblica alimenti e nutrizione dell'Azienda USL 5, pervenuta a questa Amministrazione comunale in data 29/07/02, con la quale si segnala, a seguito dei dati acquisiti da prelievi effettuati sia sul sedimento che su alcune specie ittiche, la presenza di inusuali livelli di contaminazione da mercurio;

Preso atto che la quantità di mercurio, in particolare quella rilevata su i pesci campionati, è superiore ai limiti previsti dalla vigente normativa per i prodotti ittici destinati all'alimentazione umana;

Per motivi di salute pubblica;

Vista la Legge 30/04/1962 n. 283 ed il relativo Regolamento approvato con DPR 26/03/1980 n. 327;

Visti gli artt. 50 e 54 del D.Lgs. 08 agosto 2000 n. 267;

ORDINA

Con efficacia immediata, è vietato il consumo a scopo alimentare umano del pesce pescato nel fiume Cecina nel tratto compreso tra la confluenza in questi del fiume Possera sino al termine del territorio comunale

Copia della presente ordinanza deve essere notificata alle Forze di Polizia e agli Operatori della U.O. I.S.P. della Azienda USL 5 che sono incaricati della esecuzione della presente.

Dalla residenza municipale 02/08/2002



IL DIRIGENTE

Dot. A. Bernardeschi

Capitolo 10

PATOLOGIA DA MERCURIO E SUOI COMPOSTI

FOÀ V., CAIMI L.,

Introduzione

Il mercurio è un elemento diffuso in natura, forse tra i metalli pesanti il più ubiquitariamente distribuito.

Il suo utilizzo a scopi industriali ha esposto fin dall'antichità operai a rischio di intossicazione. Perciò da almeno venti secoli le capacità lesive del metallo sono note e sono stati descritti i quadri clinici conseguenti.

Estremamente precise infatti sono le descrizioni di Plinio dei quadri patologici dovuti all'utilizzo del mercurio negli addetti alla lavorazione dell'oro e in coloro che usavano il metallo nei coloranti, cosmetici e unguenti.⁷⁸ Così come Giustiniano, Plutarco e Galeno avevano riconosciuto l'intossicazione che lentamente portava a morte i minatori nelle ricche miniere di mercurio di Almaden in Spagna.^{64,66}

Ellenborg e poi Paracelso (1567) descrissero per primi l'intossicazione mercuriale come una tipica malattia professionale. Ma si deve al Ramazzini¹²³ la prima sistematica trattazione del classico quadro clinico da abnorme assorbimento del metallo e delle già allora numerose categorie di lavorazioni interessate. Dai minatori, agli addetti alle lavorazioni dei metalli preziosi, « alle più basse categorie di medici che si guadagnano il pane applicando lozioni del metallo ai sifilitici » del XVIII secolo, l'impiego del mercurio ha interessato sempre più numerose attività lavorative, fino a costituire in questi ultimi decenni un reale rischio per la popolazione in genere, dati i gravi squilibri creatisi nell'equilibrio geochimico.

PROPRIETÀ FISICO-CHIMICHE DEL MERCURIO

Le proprietà fisico-chimiche del mercurio lo han-

no reso particolarmente utile in numerose attività lavorative. Infatti (tab. 1):

1) È il solo metallo pesante liquido a temperatura ambiente. Il suo punto di congelamento, il più basso di quello di tutti i metalli, è $-38,87^{\circ}\text{C}$, mentre il punto di ebollizione è a $356,9^{\circ}\text{C}$.

2) Si mantiene perciò liquido per un intervallo di temperatura di 396°C , comprendente tutta la gamma di temperature ordinarie. Lungo tutto questo intervallo, si espande in maniera uniforme.

3) È un liquido di elevata densità con una tensione superficiale 7 volte superiore a quella dell'acqua a contatto con l'aria, tale per cui non bagna le superfici con cui viene a contatto.

4) È dotato di una volatilità superiore a quella

TABELLA 1 - Proprietà fisiche del mercurio.

Stato fisico	Liquido
	80
Numero atomico	200,61
Punto di congelamento	$-38,87^{\circ}\text{C}$
Punto di ebollizione	$356,90^{\circ}\text{C}$
Densità	13,546 g/ml (a 20°C)

TENSIONE DI VAPORE A DIFFERENTI TEMPERATURE

Temperatura	Tensione di vapore (mm. di Hg)	Concentrazione nell'aria di Hg (mcg/m ³)
0	0,000185	2,180
10	0,000490	5,880
20	0,001201	13,200
24	0,001691	18,300
28	0,002359	25,200
30	0,002777	29,500
32	0,003261	34,400
36	0,004471	46,600
40	0,006079	62,600

TABELLA 2 - Confronto tra la volatilità di diversi composti mercuriali (da Philips et al., 1959).¹⁹

Composto	VOLATILITÀ (Hg=1)
Metilmercurio-cloruro	5,7
Metilmercurio-dicianamide	0,016
Etilmercurio-cloruro	0,75
Etilmercurio-dicianamide	0,027
Acetato Fenilmercurico	0,002
Cloruro di mercurio	0,035

di qualsiasi altro metallo per cui anche a temperatura ambiente emette vapori in quantità apprezzabile (nella tab. 2 sono confrontate le volatilità di diversi composti mercuriali).

5) La sua resistività elettrica è molto bassa, tale da farne uno dei migliori conduttori elettrici metallici.

6) Poiché molti metalli si sciolgono nel mercurio, è possibile ottenerne numerose amalgame (leghe).

7) È un prodotto stabile: tuttavia si ossida lentamente in ambiente umido; a temperatura ambiente si combina facilmente con zolfo, bromo, cloro, iodio, mentre l'acido nitrico concentrato lo scioglie facilmente sviluppando vapori nitrosi.

8) In presenza di acido nitrico e di alcool etilico dà luogo ad un prodotto instabile e molto esplosivo quale il fulminato di mercurio.

PRODUZIONE, USO, CONSUMO DI MERCURIO E PERSONALE ESPOSTO

Il mercurio si può trovare in natura in piccole quantità allo stato nativo (schisti impregnate di gocce di metallo) e in amalgama con oro e argento, ma principalmente come minerale, in giacimenti costituiti da argille o da terre silicee o calcaree o cinabrifere, come in Toscana al Monte Amiata.

Fra i molti minerali che contengono mercurio (cinnabarite, livingstonite) il più importante, almeno per i giacimenti italiani, è il cinabro, solfuro di mercurio (HgS), nel quale il metallo si trova in percentuale dallo 0,4 all'1%.

Il metallo viene recuperato per via termica in presenza di aria: i minerali poveri vengono arricchiti mediante cernita o flottazione, mentre quelli ricchi passano direttamente all'arrostimento. Il mercurio si ottiene come vapore e successivamente viene condensato. I prodotti delle vasche di raccolta sono successivamente purificati dalle impurezze di fuliggine e catrame e metalli vari (piombo, rame, ecc.). L'operazione di purificazione è ripetuta più volte in rapporto alle successive destinazioni del metallo.

L'Italia detiene più di un quinto delle riserve mondiali di mercurio ed è arrivata a coprire fino al 21% della produzione mondiale.

TABELLA 3 - Produzione, importazione, esportazione, consumo apparente di mercurio (in tonnellate) in Italia confrontato con quello USA, dal 1965 al 1975.⁷³

ANNO	ITALIA				CONSUMO USA
	Produzione	Importazione	Esportazione	Consumo apparente	
1965	1976	37	1762	251	
1966	1846	36	1566	316	
1967	1657	39	1273	423	2433
1968	1838	22	1216	644	2640
1969	1680	22	1174	528	2708
1970	1530	195	534	1191	2152
1971	1471	134	524	1081	1837
1972	1441	175	377	1239	
1973	1155	178	716	627	
1974	896	152	626	422	
1975	1094	8	1075		

Tuttavia, attualmente, il personale esposto a mercurio per quanto riguarda l'industria estrattiva, non è quantitativamente rilevante, se si tiene presente che il numero globale di addetti a tutte le industrie estrattive metallifere ammontava a 9521 al 5° Censimento dell'Industria e del Commercio del 1971,⁷³ e che da quella data in poi si è registrato un calo considerevole della quantità di minerale estratto (Tab. 3). Si è andato invece incrementando in Italia e a livello mondiale l'uso e il consumo di mercurio, benché nell'ultimo decennio abbia subito ampie fluttuazioni.

A partire infatti dal 1969 un aumento del consumo si è registrato solo per alcune lavorazioni, mentre globalmente si deve registrare un calo. La stima del consumo apparente italiano (calcolato sulla base della produzione dell'industria metallurgica, dell'importazione e dell'esportazione, tab. 3) potrebbe far pensare ad un aumento considerevole del consumo. Non viene però presa in considerazione in tale tabella la quantità di mercurio che probabilmente negli anni 1970-74 è stata accumulata e non utilizzata come l'elevata quota esportata nel 1975 fa supporre. D'altra parte la diminuzione del consumo di mercurio non deve necessariamente corrispondere ad un parallelo andamento dell'utilizzazione: anzi, in quest'ultimo quinquennio il miglioramento di molti impianti industriali, che come quelli per la produzione di cloro e soda, non consumano ma riutilizzano mercurio, ha sicuramente ridotto le dispersioni del metallo e la conseguente necessità della sua reintroduzione nel ciclo lavorativo.

Infatti (Tab. 4) innumerevoli sono le attività lavorative in cui il mercurio e i suoi composti inorganici ed organici (Tab. 5 e fig. 1) sono interessati.

Per quanto riguarda l'utilizzazione terapeutica, è praticamente scomparso l'uso del mercurio nel trattamento della sifilide e come diuretico. Anche gli antielmintici raramente contengono mercurio: solo l'amalgama usato dai dentisti e alcuni antisettivi.

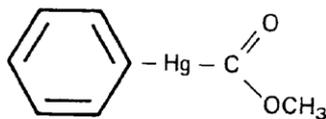
TABELLA 4 - Categorie di lavoratori interessate all'esposizione a mercurio

<ul style="list-style-type: none"> — Estrazione, distillazione e trattamento del mercurio. — Produzione dei composti ed amalgami del mercurio. — Estrazione e trattamento di minerali auriferi e argentiferi. — Produzione di lampade incandescenti, di tubi luminescenti e fluorescenti, di lampade, tubi e bulbi trasmettitori e ricevitori di radio e televisione ed emettitori di raggi X. — Produzione, manutenzione e riparazione di raddrizzatori di corrente, di lampade a vapori di mercurio e di conduttori elettrici al mercurio. — Produzione, manutenzione e riparazione di termometri, barometri, manometri ed altri strumenti di misura e di laboratorio. — Produzione e impiego di pompe e macchine soffianti al mercurio. — Utilizzazione del mercurio e dei suoi composti come catalizzatori nell'industria chimica. — Elettrolisi con catodo di mercurio. 	<ul style="list-style-type: none"> — Preparazione e confezionamento di prodotti farmaceutici o fitofarmaceutici a base di mercurio o dei suoi composti. — Produzione e impiego di colori, vernici, pitture e colle contenenti composti del Hg (ceramica, scafi delle navi). — Doratura, (es. parafulmini), argentatura, stagnatura, spazzolatura e la damaschinatura eseguite con mercurio o composti. — Preparazione di materie prime per l'industria dei capelli. — Lavorazione su feltro; lavorazione e conservazione delle pellicce animali. — Impiego di amalgami nei gabinetti dentistici. — Lavori in laboratori fotografici, per analisi clinico-chimiche e istologiche. — Produzione e uso di detonatori al fulminato di mercurio (esplosivi). — Conservazione del legno, mediante « cromizzazione » (pali telegrafici e traversine ferroviarie). — Agricoltura: disinfezione e conservazione sementi, trattamento dei terreni, utilizzazione di battericidi, insetticidi, fungicidi e pesticidi al mercurio .
---	---

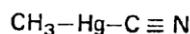
TABELLA 5 - Composti del mercurio interessati alle esposizioni di tipo professionale.

<p><i>Cloruro Mercurico</i></p> <ul style="list-style-type: none"> — o sublimato corrosivo (HgCl₂) usato per la conservazione del legno e per il bagno di rinforzo delle lastre fotografiche. <p><i>Cianuro di Mercurio</i></p> <ul style="list-style-type: none"> — HgCN <p><i>Nitrato Mercurioso</i></p> <ul style="list-style-type: none"> — HgNO₃; usato per il trattamento dei peli e nell'industria dei capelli. <p><i>Cinabro</i></p> <ul style="list-style-type: none"> — Hgs <p><i>Ossidi gialli e rossi di Mercurio</i></p> <ul style="list-style-type: none"> — usati come ossidanti catalizzatori per la desolfora- 	<ul style="list-style-type: none"> zione di sostanze organiche, per la doratura e la pittura su porcellana. <p><i>Cloruro Mercurioso</i></p> <ul style="list-style-type: none"> — o calomelano (Hg₂Cl₂) attualmente utilizzato nella costruzione di elettrodi a calomelano. <p><i>Fulminato di Mercurio</i></p> <ul style="list-style-type: none"> — usato come innesco per esplosivi. <p><i>Composti organo-Mercuriali</i></p> <ul style="list-style-type: none"> — (Etilici, metilici e fenilici). <p><i>Composti Metallici</i></p> <ul style="list-style-type: none"> — con stagno, oro e argento, cadmio e zinco.
--	--

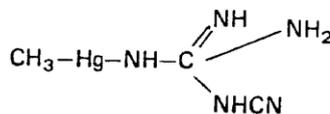
ACETATO FENIL MERCURICO



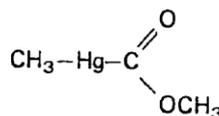
METIL MERCURIO NITRILE



METIL MERCURIO DIAMMIDE



METIL MERCURIO ACETATO



ETIL MERCURIO CLORURO

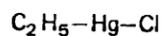


Fig. 1. Formula chimica dei principali composti organici del mercurio.

ci dermatologici sono a base di mercurio.

Fino agli anni '50 la maggior fonte di gravi casi di intossicazione mercuriale professionale è stata rappresentata dai cappellifici, dato l'uso del mercurio in soluzione con acido nitrico nell'operazione di « secretaggio » del feltro.^{107,106,66,10}

Attualmente gli impianti per la produzione di cloro-soda mediante processo elettrolitico a catodo di mercurio (fig. 2) occupano il primo posto tra gli impieghi industriali del mercurio.

Pure largo consumo di mercurio si ha nella produzione di apparati elettrici, comprendendo con questo termine una vasta gamma di applicazioni del metallo, fra cui la produzione di lampade a vapori di mercurio, usate per l'illuminazione stradale ed industriale a costi più bassi di quelle ad incandescenza e funzionanti al voltaggio desiderato. Altri usi riguardano gli interruttori elettrici silenziosi usati nelle abitazioni e le batterie a mercurio, caratterizzate da una lunga durata e dalla capacità di operare in condizioni di temperatura ed umidità elevate.

Il terzo importante uso del mercurio, quello di fungicida ed antiparassitario in genere, che sfrutta la tossicità dei composti mercuriali nei confronti degli organismi viventi, non dovrebbe più costituire, almeno per il nostro paese, un problema, dopo il divieto di impiego, quali antiparassitari agricoli, di tutti i composti organici del mercurio.⁴⁴

Negli U.S.A., nel 1972, è stato vietato,¹⁴⁴ l'impiego dei composti organici del mercurio nell'indu-

stria della carta per prevenire lo sviluppo di muffe sulla pasta bagnata durante la lavorazione o il magazzinaggio.

ECOSISTEMA

Il mercurio è presente nel suolo, nell'atmosfera e nelle acque in un equilibrio geochimico che tende a mantenerne costanti le singole concentrazioni ed i vari composti organici ed inorganici.

La fig. 3 mostra il diagramma delle conversioni che il mercurio infatti subisce a livello dell'ambiente, dell'organismo e dei processi lavorativi.

L'enorme sviluppo dell'impiego del mercurio a livello industriale ha sconvolto notevolmente nel corso di questi decenni l'equilibrio preesistente, rendendo assai complesso, proprio per le caratteristiche stesse del metallo, il controllo a livello ambientale e problematica la valutazione dell'esposizione individuale.

Per quanto attiene al nostro Paese, la maggior fonte di inquinamento è senza dubbio rappresentata dagli impianti di cloro-soda. È ben vero che tale processo elettrolitico non dovrebbe comportare consumo di mercurio: tuttavia si registrano notevoli perdite con le sostanze prodotte, nei liquidi di scarico e attraverso i sistemi di ventilazione. È stato calcolato negli Stati Uniti che fino al 1970 le perdite di mercurio per ogni tonnellata di cloro prodotta, variavano da 45 a 250 grammi, con una perdita mondiale annua di 400 tonnellate.¹⁴⁴ Dal

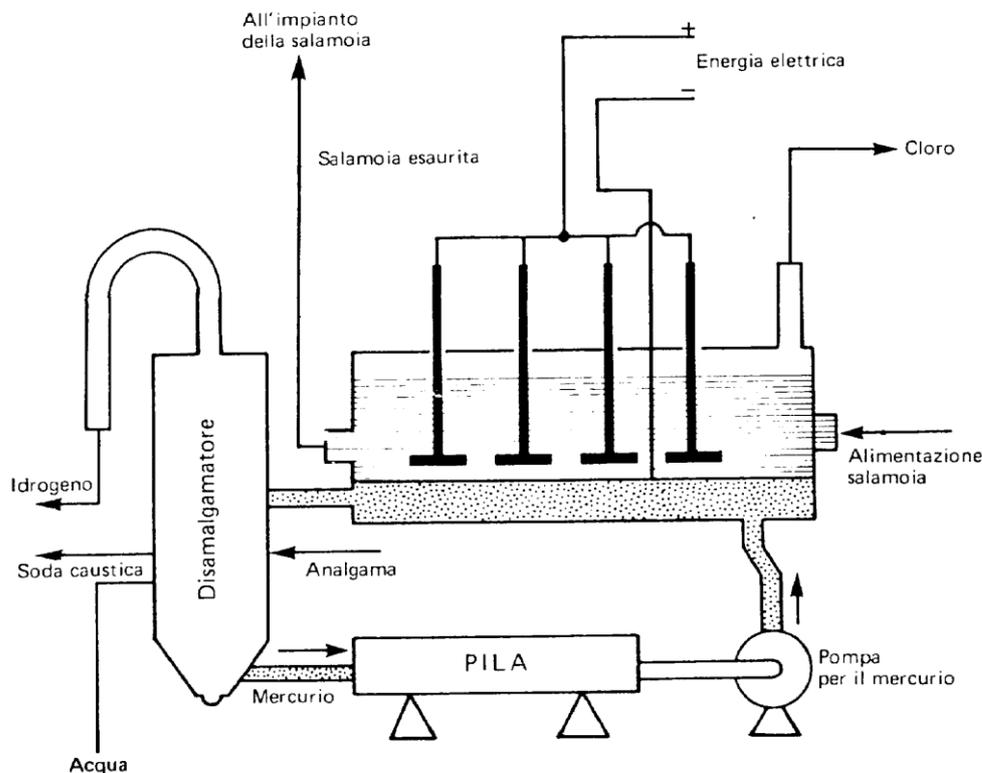


Fig. 2. Schema di una cella elettrolitica di un impianto di cloro-soda.

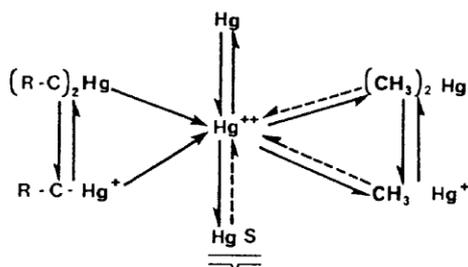


Fig. 3. Interconversioni del mercurio.

1970, mediante il riciclo delle acque di scarico e l'installazione di bacini e vasche di sedimentazione, la riduzione degli scarichi di mercurio è stata mediamente dell'86%.¹⁴⁴

Non è da sottovalutare poi la limitata ma misurabile liberazione di mercurio nell'atmosfera dalla combustione di carbone o di derivati del petrolio. La concentrazione atmosferica di mercurio nelle grandi città industriali è stata valutata in circa 1 mcg per m³ d'aria.¹⁴⁴

Il risultato globale è che circa 2.000 tonnellate di mercurio sono state disperse annualmente nell'ambiente negli anni tra il '60 e il '70, quattro volte di più rispetto al periodo tra il 1900 e il 1940.⁸⁵

La conseguenza più grave di tali dispersioni è costituita dall'assunzione del mercurio nella catena alimentare attraverso due vie, l'acqua e gli alimenti animali e vegetali.

La contaminazione delle acque accelera il processo di contaminazione degli alimenti animali, poiché il mercurio e i suoi composti si concentrano negli organismi acquatici viventi ad un tasso di 10³-10⁵ rispetto a quello libero nelle acque. A ciò si aggiunge il fatto che per azione di microrganismi anaerobici presenti nei fanghi dei corsi d'acqua, il mercurio è trasformato in metilmercurio e praticamente lo si ritrova nella fauna acquatica interamente come metilmercurio.

Questa connessione di eventi ha determinato la gravissima epidemia che in un villaggio presso la Baia di Minamata (Giappone) interessata agli scarichi di un impianto per la produzione di acetaldeide, ha colpito dal 1953 al 1960, 121 persone, di cui 46 decedute, a seguito dell'ingestione di pesce contaminato.⁸⁸

Significativi sono anche, per quanto riguarda l'Italia, i dati relativi ad una analoga zona costiera con analoghi problemi di scarichi industriali, la Baia di Vada (Livorno).⁸

Infatti nel 1973 le concentrazioni medie di mercurio totale in pesci di tipo diverso arrivavano ai 2,1 mg/Kg di peso umido, rappresentate per più del 90% da metilmercurio. Da notare che il tasso di mercurio nel pesce destinato all'alimentazione umana non può superare in Italia, solamente però per il pesce spada, lo squalo congelato e il pesce importato, i 0,7 mg/Kg di peso umido.^{60,61} Non è poi da sottovalutare la possibilità che composti del

mercurio possano passare dai disinfestanti per le sementi alle piante e agli animali e all'uomo.

Gravissimi episodi di intossicazione collettiva da ingestione di cereali trattati con alchilmercuriali si sono verificati in Guatemala, Pakistan e soprattutto in Iraq (6530 persone ospedalizzate nel 1971-72, di cui 459 decedute).⁴

ELEMENTI DI TOSSICOLOGIA

Benché l'azione finale a livello subcellulare appaia essere la medesima, le molteplici azioni dei composti mercuriali sono legate alle variazioni della struttura dei composti stessi: le diverse strutture molecolari infatti possono influire in modo diverso sulla solubilità, dissociazione, affinità relativa per i vari recettori cellulari, distribuzione nell'organismo ed infine escrezione. In altri termini, l'assorbimento, la distribuzione e l'escrezione del metallo in questione variano considerevolmente con la forma chimica in cui il metallo si presenta.

a) ASSORBIMENTO E TRASPORTO

Per quanto riguarda un'esposizione di tipo professionale, le vie interessate all'assorbimento del mercurio sono, per le caratteristiche stesse del metallo (estrema volatilità), quella inalatoria prevalentemente, in minima parte quella digestiva e cutanea. I vapori di mercurio, le polveri o gli aerosol di mercurio inorganico sono assorbiti in quantità diverse e a diversi livelli dell'apparato respiratorio in rapporto al volume delle particelle e alla solubilità nei liquidi biologici.

L'assorbimento per via inalatoria è un processo altamente efficiente. Infatti l'affinità del mercurio per le proteine e per ogni altra sostanza con un gruppo sulfidrilico, giustifica la sua capacità di reazione immediata con i gruppi attivi a livello della mucosa respiratoria, dotata di un surplus di gruppi sulfidrilici, in confronto alle relative piccole quantità di mercurio inspirato. L'equilibrio tra mercurio atmosferico e plasmatico si raggiunge entro brevissimo tempo dall'inizio dell'esposizione ed entro 20 ore dalla cessazione dell'esposizione il polmone non ne contiene praticamente più.

La percentuale di ritenzione polmonare (soggetti esposti a mercurio marcato a concentrazioni di 100 mcg/m³) varia dal 74-76% all'inspirazione nasale, al 50% ad inspirazione ed espirazione per via orale: la percentuale di ritenzione rimane costante nel tempo, anche se l'esposizione continua.^{157,71}

Per contro, il mercurio inorganico e i suoi sali sono assorbiti molto poco dal tratto intestinale (si calcola che la quota assorbita sia del 2%).³⁵ Dal punto di vista professionale l'assorbimento per via gastrica è da considerarsi accidentale.

Tuttavia i vapori a temperatura superiore a quella corporea possono condensarsi sulle mucose

orali e delle prime vie respiratorie e venire poi deglutiti. Inoltre in soluzione acquosa, specie in presenza di ioni cloro, il mercurio elementare può essere lentamente ossidato dall'ossigeno atmosferico a forma mercuriosa, che a sua volta può essere assorbito. Se però il mercurio elementare viene ingerito, il processo di ossidazione nel tratto intestinale è di solito troppo lento perché si completi prima che il mercurio venga espulso con le feci.^{37,36}

Diverso invece è il caso dei composti organici del mercurio. Dati sperimentali evidenziano percentuali di assorbimento nel tratto intestinale variabili tra il 50 e l'80% della dose ingerita fino al 94-95% per quanto riguarda il metilmercurio.⁹⁹ L'assorbimento per via intestinale del metilmercurio nell'uomo può pertanto essere valutato nell'ordine del 100%, se si tiene conto di un certo margine di sicurezza.

I composti inorganici, se veicolati da solventi adatti, possono essere eventualmente assorbiti attraverso la cute intatta, dove parte del mercurio può essere ridotto a mercurio elementare e quindi depositato.

La distribuzione del mercurio nell'organismo tende ad instaurare uno stato di equilibrio determinato dai seguenti fattori: concentrazione dei composti mercuriali nei vari compartimenti plasmatici, concentrazioni relative di gruppi sulfidrilici liberi, affinità dei componenti cellulari per il mercurio, velocità del flusso di mercurio diffusibile attraverso le barriere plasmatiche e velocità di associazione e dissociazione del complesso mercurio-proteina.

Il 95% dei gruppi sulfidrilici del sangue si trovano all'interno delle cellule, di cui il 90% nell'emoglobina, il 4% sulla membrana e il rimanente è a carico del glutatione ridotto; nel plasma è l'albumina che contiene la maggior quantità di gruppi sulfidrilici.

Se i composti mercuriali fossero ugualmente distribuiti fra i gruppi sulfidrilici del sangue, la maggior quota dovrebbe essere legata ai globuli rossi. Tuttavia notevoli differenze si registrano tra i diversi composti del mercurio e fra diverse specie animali, come pure la distribuzione tra i diversi componenti del sangue varia in rapporto alla dose e al tempo di esposizione. Generalizzando comunque si può dire che mentre i composti organici sono trasportati all'interno dei globuli rossi per circa il 90%, circa il 50% e più del mercurio inorganico è trasportato a livello plasmatico, soprattutto legato all'albumina (Tab. 6).

b) DISTRIBUZIONE NEI TESSUTI - CENNI METABOLICI

La distribuzione del mercurio nei vari distretti dell'organismo è anch'essa in funzione della dose, del tempo di esposizione e del grado di ossidazione del mercurio, e del tipo di composto cui il mercurio è legato.

TABELLA 6 - Distribuzione percentuale nel globulo rosso di alcuni composti mercuriali

Composto	Specie	% cellulare	Riferimento bibliografico
Metilmercurio	uomo	94-96	94
	uomo	66	149
	coniglio	80	17, 152
	ratto	99	116
	cane	80	152
Mercurio inorg.	uomo	50	164
	scimmia	25	20
	coniglio	25-31	20
	coniglio	35	21
Vapori di merc.	uomo	53	148, 128
	uomo	55-70	94
	scimmia	67	20
	coniglio	82-84	149

In caso di inalazione di vapori di mercurio, l'ossidazione del mercurio elementare viene completata in parte nel sangue, prevalentemente negli eritrociti,³³ e in parte nei tessuti ad opera di una catalasi.^{109,98} Tuttavia accanto ad una quota di mercurio presente in forma ossidata, parte di esso si ritrova nel sangue in forma non ancora ionizzata.^{96,97} La diffusione di quest'ultima quota dal sangue ai tessuti e attraverso le membrane cellulari, è facilitata dalla sua maggior liposolubilità e dalla mancanza di carica elettrica, essendo quindi in grado di superare ottimamente la barriera emato-encefalica. Pertanto i livelli cerebrali di mercurio sono 10 volte più elevati a seguito dell'esposizione a vapori di mercurio elementare, rispetto alla somministrazione di analoghe quantità di mercurio ionizzato, in diverse specie animali.^{20,22}

Dopo il suo assorbimento, il mercurio elementare, ossidato ad ione mercurico, si comporta tossicologicamente come ione.⁵⁷

La distribuzione entro il Sistema Nervoso Centrale, studiata nei ratti e nei topi²⁹ ha evidenziato una maggiore concentrazione di mercurio nella sostanza grigia che nella bianca, con i livelli più alti in certi neuroni del cervello, del midollo spinale e del ponte. Nel cervelletto, è stata notata una selettiva localizzazione nelle cellule del Purkinje e nei neuroni del nucleo dentato. Questo tipo di distribuzione è stato confermato anche dagli studi sul materiale autoptico di soggetti deceduti a seguito di intossicazione mercuriale a Minamata.^{153,43} Inoltre negli animali trattati³² si è avuta l'evidenza istochimica che il mercurio inorganico Hg^{++} compare dapprima nei neuroni dei gangli dorsali e poi nelle cellule di Purkinje e successivamente nelle cellule delle corna ventrali, nella corteccia della scissura calcarina e nello strato granulare del cervelletto. A carico di quest'ultime cellule tuttavia si riscontrano le più estese alterazioni, forse a causa della loro maggiore suscettibilità.^{31,33,30} Dal punto di vista della localizzazione cellulare i granuli di mercurio sono incorporati od accostati alle membrane intracellulari: mitocondri, reticolo endoplasmico, apparato di Golgi e superficie cito-

plasmatica della membrana nucleare.

Gli stessi dati sono stati registrati trattando gli animali sia con mercurio inorganico che con metilmercurio, quest'ultimo però a dosi più basse. È ben documentato anche un tropismo del mercurio per il Sistema Nervoso Periferico: oltre che nei neuroni centrali mercurio è stato evidenziato nelle fibre periferiche motorie e sensitive.^{32,23}

Entro le fibre nervose i grani si riscontrano in corrispondenza della mielina, dei mitocondri e anche sui neurofilamenti e su particelle assonali, sebbene in quantità minore che a livello mielinico.

Per quanto riguarda gli altri organi, la distribuzione del mercurio elementare è sovrapponibile a quella del mercurio ione, con alte concentrazioni a livello renale ed epatico, nella mucosa del tratto intestinale e nei testicoli.

Lo ione mercurio si distribuisce ai tessuti molto velocemente, dove viene reperito entro poche ore dall'esposizione. Si accumula^{24,25} nei reni, nel fegato, nel miocardio, nella mucosa intestinale, dell'albero respiratorio superiore, orale e soprattutto nasale, nel tessuto interstiziale dei testicoli, nella pelle, nel midollo osseo e a livello placentare. Il grado di accumulo più marcato si riscontra nel rene: la quantità di mercurio nella corteccia renale supera quella ematica già un'ora dopo la somministrazione. L'emivita biologica del mercurio inorganico accumulato a livello renale, valutabile in 64 giorni,^{100,71} è più lunga di quella del mercurio dell'organismo in toto (58 giorni),⁷¹ tuttavia inferiore a quella del S.N.C., dell'ordine dell'anno,^{24,25,153} ma in cui l'uptake è molto più lento.

Il mercurio assorbito per via cutanea ha una distribuzione sovrapponibile.

Differenze piuttosto notevoli si hanno invece tra composti organici e sali inorganici di mercurio, per quanto riguarda le rispettive concentrazioni a livello del S.N.C. I composti alchilici sono inoltre molto volatili e facilmente solubili nei grassi: di conseguenza attraversano la barriera emato-encefalica più facilmente dei composti inorganici.

Inoltre, tra gli stessi composti organici, notevoli differenze si riscontrano tra sali alchilici ed arilici nella velocità di rimozione dai tessuti e nelle concentrazioni rilevate a livello cerebrale. Il fenilmercurio, per es., è rapidamente metabolizzato a mercurio inorganico, con una distribuzione tissutale e un turn-over ad esso sovrapponibile.

Tra i sali alchilici, poi, il metilmercurio è molto più facilmente trasportato attraverso la barriera placentare, tanto da raggiungere nei globuli rossi fetali concentrazioni del 30% superiori a quelle materne. Da rilevare che tutti i composti del mercurio possono direttamente o indirettamente convertirsi a metilmercurio nell'organismo, secondo lo schema della fig. 3. Sebbene tali conversioni siano possibili solo anaerobicamente, tuttavia il riscontro di un incremento dei livelli di mercurio orga-

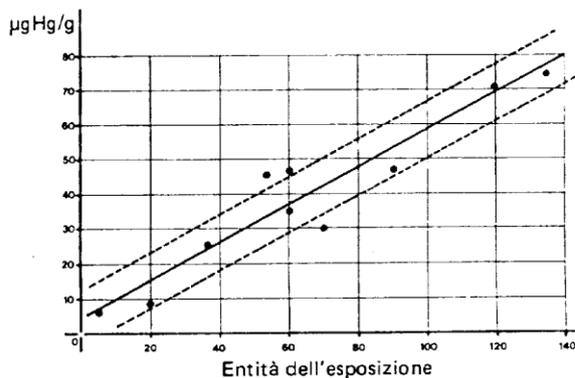


Fig. 4. Rapporto tra entità dell'esposizione (durata x concentrazione) e concentrazione di Hg nella corteccia occipitale di scimmie esposte a vapori di mercurio (da Berlin, 1976).

nico nelle urine di soggetti esposti a vapori di mercurio in corrispondenza dell'incremento dell'esposizione, indica che ciò può verificarsi anche nell'organismo umano.¹⁵⁰

D'altra parte la possibilità di una biotrasformazione dei composti del metilmercurio, con liberazione di mercurio inorganico è stata dimostrata in diverse specie animali¹¹² e anche nell'uomo.^{147,9} Il meccanismo di tale biotrasformazione è sconosciuto. Relativamente all'esposizione a metilmercurio, la concentrazione cerebrale di mercurio inorganico è bassa, meno del 10%. Nel sangue in toto è pure bassa. Dal 25% all'85% del mercurio è stato trovato nella bile di scimmia essere in forma inorganica¹⁹ e il 40% nel latte umano materno.⁹

Lo studio metabolico del mercurio inorganico nell'organismo non ha finora reso possibile la determinazione di alcuna sicura relazione tra le concentrazioni del metallo accumulate nell'organismo in toto, quelle relative nei singoli organi e le concentrazioni in alcuni liquidi biologici quali sangue e urine, né tra le concentrazioni a livello degli organi ed effetti conseguenti.¹⁸ Da segnalare tuttavia¹⁸ che esperimenti recenti hanno permesso di ottenere un'ottima correlazione tra entità dell'esposizione (durata x concentrazione) e la concentrazione di mercurio nella corteccia occipitale di scimmie esposte a vapori di mercurio (fig. 4).

Per contro, dati sperimentali ed epidemiologici relativi ai composti organici del mercurio, in particolare il metilmercurio, consentono alcune considerazioni in merito alla loro dinamica metabolica. L'emivita biologica del metilmercurio è stata calcolata in circa 60-70 giorni, (fig. 5).^{136,9,2} È stato possibile mettere in evidenza²³ una correlazione lineare tra la dose di esposizione (o somministrata) e quella accumulata globalmente dall'organismo e la concentrazione relativa in ciascun organo (in particolare il S.N.C.) e ancora la concentrazione serica.

Dal momento che l'assorbimento per via intesti-

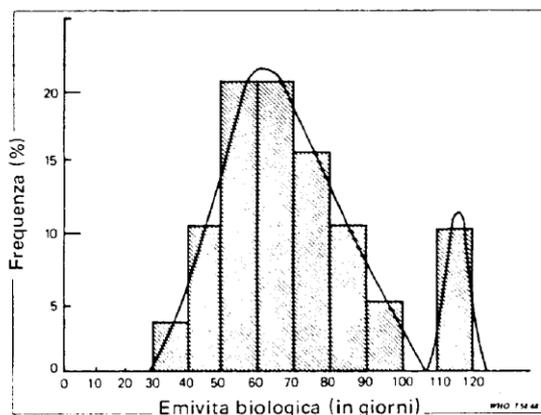


Fig. 5. Distribuzione di frequenza dell'emivita biologica del metilmercurio (da Al-Shahristani H. e coll., 1974).

nale è stato determinato essere del 100% e valutando l'emivita biologica in 70 giorni, la curva teorica di accumulo del metilmercurio nell'uomo può essere calcolata per diversi valori di metilmercurio assunti (fig. 6).⁸³

c) ESCREZIONE

In qualsiasi forma entri nell'organismo, il mercurio viene escreto dai reni, dal fegato nella bile, dalla mucosa intestinale, dalle ghiandole sudoripare e da quelle salivari, dai polmoni, nei capelli, nelle unghie, nelle feci e dalla pelle sia per volatilizzazione che per desquamazione.^{97,21,172,152} Il rene si comporta come un sistema multicompartimentale, in cui almeno un compartimento è caratterizzato da un tempo di ritenzione elevato.⁹⁹ Tuttavia non è chiaro l'esatto meccanismo di uptake del mercurio dal plasma e il suo conseguente release nel lume tubulare, benché lavori sperimentali suggeriscano che il mercurio sia secreto dai tubuli renali. Così come non è stato determinato¹⁶⁷ se i siti di escrezione e riassorbimento siano gli stessi, con differenti pH o gradienti di concentrazione di mercurio, o siano separati (per es. l'escrezione a livello del tubulo prossimale, il riassorbimento a livello di quello distale). Comunque è certo che i 2 processi di escrezione e di deposito a livello del parenchima renale non procedono sincronizzati. A partire dal momento in cui inizia l'esposizione, c'è una latenza nell'escrezione massima fino a che il rene non abbia accumulato una certa quantità. In esposizioni intermittenti (come sono quelle di molte attività lavorative), questo meccanismo di latenza può dar luogo alla comparsa di un picco di escrezione durante periodi di non esposizione. Il persistere dell'eliminazione per via urinaria di mercurio anche per un tempo considerevole dopo la cessazione dell'esposizione, potrebbe far ipotizzare che il metallo venga incorporato in modo irreversibile nelle proteine cellulari, dopodiché la frequenza di

escrezione dovrebbe dipendere dal turnover metabolico delle proteine.

Paragonando escrezione ed accumulo renale, si notano differenze di ordine quantitativo a seconda dei vari composti. Nel caso del mercurio inorganico, il 50% della dose è accumulata a livello renale, meno del 10% è escreta, mentre per quanto riguarda il metilmercurio, solo per il 10% è accumulato a livello renale con un tasso di escrezione 10 volte minore rispetto al mercurio inorganico. Nella esposizione a dosi modeste, l'escrezione del mercurio nelle feci rappresenta una quota significativa dell'escrezione corporea totale.^{69,130,129}

Inoltre una quota discreta di mercurio è eliminata col sudore. Anche se tale via di eliminazione è stata molto poco studiata, è da notare come su tre lavoratori di un impianto di cloro-soda le concentrazioni di mercurio analizzate nel sudore fossero superiori a quelle urinarie con uno scarto variante tra il 50 e il 200%. Questo dato assume importanza se si pensa che elevate temperature (con conseguenti elevate sudorazioni) si riscontrano spesso negli impianti di cloro-soda, non costruiti all'aperto.

d) ASPETTI BIOCHIMICI

L'azione del mercurio a livello biochimico è ancora in gran parte oscura.⁸⁰ È nota da tempo l'affinità del mercurio per i gruppi tiolici:¹³⁸ tali recettori sono costituenti della maggior parte dei componenti proteici, in particolare enzimi e sono essenziali per l'integrità delle membrane cellulari. È stato dimostrato che in vitro gli ioni mercurio inibiscono un centinaio di enzimi¹⁷¹ e interferiscono nella maggior parte delle funzioni di membrana (trasporto attivo, permeabilità, contrattilità, conduzione nervosa, ecc.).¹²⁸

A questa assoluta aspecificità nei sistemi biochi-

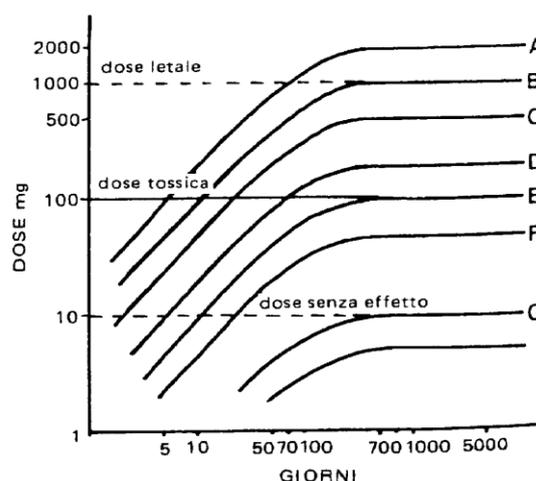


Fig. 6. Curve teoriche di accumulo del metilmercurio nell'uomo in rapporto alla dose somministrata (da Kitamura S. e coll., 1976).

mici *in vitro*, corrisponde una marcata selettività in vivo del mercurio e dei suoi composti: è stata pertanto ipotizzata la possibilità di formazione di vari composti e chelati (biocomplessi), costituiti in vivo dagli ioni mercurio in vari tessuti e liquidi biologici responsabili della selettività di distribuzione e della conseguente selettiva tossicità. Tuttavia le ricerche compiute, volte a identificare queste possibilità, non permettono di trarre considerazioni conclusive.

In particolare è stato ipotizzato che la tossicità a livello cellulare sia da attribuire al « release » degli enzimi idrolitici lisosomiali, causato dall'accumulo selettivo degli ioni mercurio nei lisosomi.^{115,54,55} Sono state infatti messe in luce alterazioni irreversibili delle membrane lisosomiali con conseguente perdita della latenza delle attività enzimatiche.^{41,117,89}

Non è ancora stato chiarito il meccanismo mediante il quale gli ioni mercurio inducano queste alterazioni. È certo comunque che la conseguenza di tale azione è un aumento delle attività enzimatiche negli spazi extracellulari.⁴⁹

Anche il rene è stato studiato dal punto di vista biochimico allo scopo di fornire spiegazioni sulla tossicità e sullo sviluppo di una « tolleranza » renale. Ricerche di diversi autori,^{82,173,103,146,39,114} hanno tentato di identificare, dato il ruolo multicompartimentale che il rene svolge nei confronti del mercurio, i diversi tipi di recettori interessati al mercurio a livello renale.

È stato ipotizzato che una proteina metallotioneina a cui il mercurio si lega nelle cellule renali di ratti esposti¹⁷⁴ giochi un importante ruolo protettivo e che una volta saturata la sua capacità di legame, compaiano gli effetti tossici a livello renale. È noto che il rene è in grado di accumulare senza apprezzabili effetti nel corso di esposizioni di lunga durata quantità di mercurio molto più elevate di quelle che in singola dose producono effetti tossici. Infatti il mercurio è capace di indurre la sintesi di una proteina metallotioneina nel tessuto renale^{174,121,114} ma non nel fegato: mentre le concentrazioni di mercurio a livello renale salgono, per dosi ripetute, quelle epatiche rimangono stabili.^{122,121}

Le molteplici e variabili risposte individuali alle stesse condizioni di esposizione a mercurio hanno ripetutamente chiamato in causa l'esistenza di una « suscettibilità » individuale al metallo.^{78,151,168,42}

Tale suscettibilità individuale è stata associata, oltre che ad abitudini di vita, come l'igiene personale, il fumo,⁶⁶ l'alimentazione (in particolare il tenore vitaminico²⁶ e l'uso di alcool^{66,105}), alle possibili variazioni del metabolismo del mercurio, comprendenti l'assorbimento, la conversione del Hg⁰ a Hg⁺⁺ a livello cellulare, la distribuzione tissutale, le conversioni a metilmercurio, la demetilazione di

quest'ultimo a Hg⁺⁺, e le diverse vie di escrezione.^{102,76,118}

Esistono inoltre interazioni biologiche tra il mercurio ed altri elementi, quali soprattutto il cobalto e il selenio che ne modificano i rispettivi eventi metabolici.⁸⁶ In particolare alcuni composti del selenio sembra esercitino un effetto protettivo nei confronti del mercurio inorganico.^{117a,b}

Ma soprattutto il riscontro di una « suscettibilità » individuale è stato correlato alla possibile esistenza di un polimorfismo di enzimi critici per il Sistema Nervoso Centrale.⁷⁸ È stata riscontrata infatti l'esistenza di un surplus di attività enzimatiche critiche nel S.N.C., rispetto alle necessità funzionali neurochimiche.^{27,127} In soggetti che presentassero un polimorfismo rispetto ad una attività enzimatica con un ruolo importante nella funzionalità neurochimica, con conseguenti minori possibilità di adattamento a sollecitazioni metaboliche quali l'esposizione a mercurio, si andrebbe incontro più precocemente e più gravemente alla possibilità di manifestazioni cliniche neurologiche.

Benché alcuni modelli sperimentali siano stati ipotizzati, a tutt'oggi non si hanno però evidenze che ne mostrino la consistenza.

QUADRI CLINICI DA ABNORME ASSORBIMENTO DI COMPOSTI MERCURIALI

I quadri clinici conseguenti ad un abnorme assorbimento del metallo variano in rapporto al tipo di composto considerato, alla sua concentrazione e alla durata dell'esposizione.

INTOSSICAZIONE ACUTA

1) Mercurio elementare ed inorganico

L'intossicazione professionale acuta da mercurio elementare e dai suoi composti inorganici, abbastanza rara, può essere dovuta all'inalazione di grandi quantità di vapori di mercurio provocata da cause accidentali (incendi, guasti ai forni di estrazione, esplosione di fulminato di mercurio, rotture di lampade a vapori di mercurio, scoppi di tubi o recipienti contenenti mercurio riscaldato) oppure all'ingestione per errore di sali di mercurio, generalmente sublimato.

Sono state descritte gravi lesioni polmonari a seguito dell'esposizione ad alte concentrazioni di vapori di mercurio.¹⁵⁹

Il quadro clinico dell'intossicazione acuta è quello di una nefrite tubulare acuta anurica analoga ad altre tubulopatie tossiche. Si caratterizza per l'intensità della sintomatologia digestiva (sapore metallico in bocca, eccesso di salivazione, bruciore esofageo, vomito), per una precoce stomatite ulcerosa, per l'assenza di edemi, la gravità del catabo-

lismo azotato e dello squilibrio elettrolitico.

Il quadro terminale è quello di una nefropatia anurica, accompagnata da diarrea sanguinolenta, da necrosi della mucosa dell'intestino tenue e del colon.

Un quadro più sfumato, definito anche di intossicazione subacuta, generalmente iatrogeno, è caratterizzato da disturbi digestivi (stomatite ed enterite), da un quadro nefritico e da manifestazioni cutanee da escrezione del metallo attraverso le ghiandole sudoripare (eritrodermia mercuriale).

2) Composti organici del mercurio

Per la maggior facilità con cui attraversano le membrane biologiche in genere, per il conseguente tropismo per il S.N.C., i composti organici causano gravi encefalopatie che possono determinare o il decesso o gravi alterazioni persistenti.

Dopo un periodo di latenza estremamente variabile dall'inalazione di vapori o dall'ingestione di alimenti contaminati, in cui possono prevalere sintomi digestivi (anoressia, diarrea) per quanto riguarda i composti alchilici o segni ematologici (quali anemia e neutropenia) per i composti arilici, anestesia e parestesie sono i primi segni premonitori dell'interessamento del S.N.C. In ordine di frequenza si registrano disturbi sensitivi quali parestesie e formicolii alle mani, ai piedi, alle labbra e alla lingua. Quindi disturbi motori con atassia generalizzata e disartria, a cui seguono disturbi visivi, soprattutto la costrizione concentrica del campo visivo.¹⁴⁰

Nelle forme più gravi si ha un graduale decadimento delle condizioni generali, con accentuazione dei disturbi mentali, sordità e cecità.

Negli stadi terminali interviene stato soporoso, incontinenza degli sfinteri, movimenti coreo-atectosici, e successivamente coma, con flaccidità generalizzata.¹

La sintomatologia psichica è caratterizzata da mal di testa, insonnia, irritabilità. Nei casi più gravi senso di fatica, perdita della memoria, stupore, stati alternati maniacali e depressivi, confusione mentale.

L'interessamento renale è comune nell'intossicazione da etilmercurio: poliuria e perdita di peso sono segni premonitori, seguiti da oliguria e alterazioni urinarie (albuminuria, ematuria microscopica, piuria e cilindruria). È stata anche descritta una dermatite esfoliativa da etilmercurio.¹

L'interessamento del Sistema Nervoso Periferico è da sospettare dato il riscontro di parestesie distali. Alterazioni ai neuroni periferici sono state riportate in certe specie animali intossicate sperimentalmente.¹³⁵ Nei soggetti intossicati da metilmercurio in Giappone, l'interessamento periferico è stato dapprima negato,⁸⁸ ma successivamente è stato dimostrato che tutti i casi avevano in gradi diversi lesioni dei nervi periferici, documentate da biopsie o da misurazioni della velocità di conduzione ner-

vosa.¹³⁷ Al contrario in Iraq, l'intossicazione collettiva da alchilmercurio non è stata accompagnata da alcun danno nervoso periferico.¹³⁷

INTOSSICAZIONE CRONICA

1) Da mercurio elementare ed inorganico

È il quadro clinico certamente più conosciuto e studiato, data l'entità della popolazione interessata.

I sintomi caratteristici e soprattutto quelli iniziali differiscono da caso a caso e da regione a regione: è tuttavia possibile identificare alcune significative manifestazioni cliniche.

I segni più tipici e precoci sono una costellazione di alterazioni della personalità che vanno sotto il nome di *eretismo psichico*. Esso è stato descritto^{66,10} in termini di irritabilità, alterazioni della sociabilità, ridotta attenzione, insonnia. Si caratterizza per lo stato di ansietà, suscettibilità, timidezza, labilità emozionale, talvolta con eccitazione continuata su un comportamento non motivato. Nei casi più gravi si ha una notevole diminuzione dell'attenzione, e in seguito della memoria, fino ad una depersonalizzazione generale.

L'insidioso cambiamento dell'umore e del carattere, dapprima inavvertito dal soggetto, determina una crescente difficoltà nei rapporti sociali, manifestandosi con insofferenza alle osservazioni, litigiosità, impressionabilità, tendenza alla malinconia e alle manifestazioni ipocondriache. Utilizzando tests psicodiagnostici^{52,51} è stata evidenziata una correlazione positiva tra alcuni parametri psicologici, quali la presenza di nevroticismo e il carattere « timidezza » inteso come introversione, e l'anzianità di esposizione in maestranze operaie esposte a mercurio e apparentemente in buona salute.

L'utilità dimostrata dai test psicodiagnostici nella valutazione precoce degli effetti lesivi di sostanze neurotossiche^{67,70} e in particolare del mercurio,^{168,51,52,101} fa ipotizzare che, anche in assenza di significativi elementi clinici, il riscontro di una involuzione distimica della personalità, possa fornire elementi per la valutazione del maggiore o minore effetto lesivo del mercurio sulle maestranze esposte.

Il tremore è il segno clinico più appariscente. Si tratta di un tremore statico ed intenzionale, con gravi esacerbazioni emozionali; inizialmente lieve e inavvertito, in seguito si manifesta allorché impedisce azioni che implicano fini movimenti quali quelli svolti con le mani, come infilare un ago, scrivere, abbottonarsi la giacca. Inizia generalmente a livello della commessura labiale. A riposo si notano fini tremolii interessanti le palpebre, la lingua e le estremità degli arti, nettamente accentuati dalla fatica, dalle emozioni e dall'alcool. Successivamente il tremore si fa più grossolano, diviene intramezzato da violente scosse tonico-cloniche (co-

siddetti « stolzi »), che possono svegliare di soprassalto il paziente durante il riposo notturno e persino farlo cadere dal letto; coinvolgendo gli arti superiori e quelli inferiori, il tremore può ostacolare normali atti abitudinari quali il mangiare, il vestirsi, la deambulazione. Il tremore domina un quadro in cui si possono associare asinergia, adiadococinesia e nistagmo.

La voce diviene monotona, con alterazioni della parola, balbettamento, difficoltà di pronuncia, soprattutto per quanto riguarda le sibilanti (psellismo mercuriale).

Nei casi più gravi si associano alterazioni dei nuclei della base: rigidità e corea, mioclonia e facies parkinsoniana. Contratture dolorose si osservano ormai raramente: ancor più rare sono le paralisi flaccide descritte in passato. Una classificazione dei gradi del tremore è stata proposta: ¹⁰

1) lieve tremore statico a braccia protese che non interferisce con l'attività muscolare;

2) tremore statico associato con tremore intenzionale precoce che influenza i movimenti muscolari più fini;

3) tremore che disturba seriamente le attività che richiedono particolare destrezza manuale quali lo scrivere, il radersi, il bere;

4) tremore che rende difficoltosi ampi movimenti;

5) tremore intenso generalizzato.

Il coinvolgimento, come già in precedenza descritto, di aeree e strutture cerebrali e cerebellari fisiologicamente deputate al coordinamento e alla modulazione delle contrazioni muscolari e quindi dei movimenti, rende ragione del quadro clinico neurologico descritto. Così come il coinvolgimento del lobo temporale del cervello potrebbe spiegare non solo la perdita di memoria, ma anche quelle alterazioni psicologiche e del carattere osservate nei lavoratori intossicati.

Per quanto riguarda l'interessamento del Sistema Nervoso Periferico, accanto a significative evidenze elettromiografiche in maestranze di compromissioni della velocità di conduzione, ^{168,62} stanno reperti clinici che evidenziano alterazioni sia a carico di fibre sensitive che motorie. Erano già state segnalate ¹⁶⁸ parestesie distali agli arti con corrispondenti alterazioni dei riflessi, crampi e fascicolazioni in lavoratori addetti alla produzione di termometri. Un interessamento delle cellule delle corna anteriori, con degenerazione assonica, secondo gli autori, potrebbe spiegare questi dati. Gli effetti dannosi possono manifestarsi anche quando l'esposizione è cessata: infatti è dimostrata l'esistenza di fibre nervose in degenerazione in assenza di particelle di mercurio, in soggetti ex-esposti. ^{32,33}

Significativo è il rilievo ⁶² di una prevalenza e precocità delle alterazioni di tipo sensitivo nel personale meno esposto, di tipo motorio in quello con maggiore anzianità lavorativa. Questa apparente

contraddizione dei risultati può essere spiegata da un danno precoce e selettivo a carico delle fibre sensitive, eventualmente transitorio e recuperabile nel tempo.

Sono infatti noti i processi riparativi delle fibre periferiche demielinizzate. Presumibilmente solo per esposizioni protratte si verifica anche un danno del secondo motoneurone e del relativo assone. Potrebbe anche trattarsi della manifestazione clinica, a tempi diversi, di un processo unico che coinvolge sistemi neurofisiologici, il sensitivo ed il motorio, differenti tra loro. Infatti nella maggior parte delle polineuropatie il deficit sensitivo precede sempre quello motorio.

L'apparato digerente in tutta la sua ampiezza è anch'esso coinvolto nelle intossicazioni croniche. Caratteristici soprattutto sono i segni e sintomi del cavo orale: eccessiva salivazione, stomatite, gengivite, accompagnata da scaldamento e a volte perdita dei denti, arrossamento delle fauci e delle tonsille. A ciò si aggiunge l'ipertrofia delle ghiandole salivari, correlata con l'escrezione del mercurio dalle ghiandole stesse. ^{28,77} Analogamente, riconoscendo l'importanza relativa dell'escrezione del mercurio per via intestinale, si può ritenere che anoressia, nausea, vomito, dispepsia e altri disturbi intestinali, così frequentemente denunciati dai lavoratori, possono essere correlati con alterazioni della mucosa e delle terminazioni nervose del tratto gastrointestinale.

Il coinvolgimento renale nell'esposizione cronica a mercurio è stato per lungo tempo argomento controverso, ma anche ampiamente documentato. Benché nell'esposizione acuta la più elevata concentrazione di mercurio si trovi nei reni, è dubbio che nell'esposizione cronica si possano verificare lesioni renali prima che siano comparsi sintomi riferibili ad un interessamento del S.N.C. Infatti accanto al riscontro sperimentale ^{53,74} di proteinuria ed aminoaciduria, che si ritrovano nelle lesioni da altri metalli pesanti, ricerche epidemiologiche sulle popolazioni esposte non hanno evidenziato ^{42,90,49} alcun dato significativo dallo studio della funzionalità renale. Del resto la patologia renale negli esposti cronicamente a mercurio è piuttosto inquadrabile ^{84,175} nell'ambito di una generalizzata patologia vascolare di tipo arteriosclerotico condizionante lesioni renali di natura arterio e arteriolosclerotica. È nota infatti l'alta incidenza dell'ipertensione arteriosa soprattutto sistolica nei soggetti affetti da idrargirismo cronico. ^{13,12} Rimangono altresì incompresi i momenti patogenetici essenziali condizionanti la comparsa di un tale quadro arteriosclerotico, anche se importanti sono i riscontri di deviazione dalla norma dei quadri lipidemici ^{11,46,125,161} e di alterazioni epatiche anche notevoli fino alla cirrosi ¹⁶² con conseguente effetto sul metabolismo lipidico.

Alla luce della rassomiglianza tra i segni dell'iper-

tiroidismo e del mercurialismo, quali tremore e disturbi emotivi, numerosi studi sono stati svolti nell'intento di rilevare eventuali correlazioni tra intossicazione mercuriale e patologia tiroidea. Tuttavia non sembra esistere alcuna evidenza di un coinvolgimento diretto della funzione tiroidea nell'intossicazione cronica da mercurio.

Un segno attualmente raro a riscontrarsi è l'affezione detta « lens mercurialis »,⁷ caratterizzata dall'inbrunimento del cristallino, con accentuazione della colorazione in rapporto all'anzianità di esposizione.

2) Da mercurio organico

L'intossicazione cronica da composti alchilmercuriali, conosciuta come « Minamata disease », comporta un quadro clinico sovrapponibile a quello descritto in precedenza nel capitolo sull'intossicazione acuta.

Da segnalare sono i riscontri in merito all'intossicazione prenatale.

Sono stati descritti infatti numerosi casi di bambini, non alimentati con cibi contaminati e le cui madri non presentavano alcun segno di intossicazione, che sono risultati affetti da una malattia simile alla paralisi cerebrale.⁵⁰ Il quadro clinico era diverso nella sua gravità andando in alcuni casi da una modesta e moderata spasticità e atassia ed in altri presentandosi con un grave ritardo mentale, accessi convulsivi, e segni di danno cerebrale generalizzato.⁶⁸

Gli esiti più gravi a distanza, poi, sono sempre stati riscontrati fra i bambini con intossicazione congenita piuttosto che fra quelli colpiti già in età infantile. Per quanto riguarda un giudizio prognostico, una revisione condotta¹⁶⁰ su un gruppo di adulti affetti dalla Minamata Disease ha osservato un certo miglioramento dei sintomi. Tuttavia solo pochi casi hanno parzialmente reintegrato il campo visivo, mentre il 60% dei pazienti ha potuto recuperare la compromissione uditiva specie alle alte frequenze: il miglioramento non è stato mai osservato fra coloro che erano andati incontro a sordità totale. È risultata diminuita anche la frequenza di tremore delle dita, di alterazione della sensibilità superficiale e profonda. A 10 anni di distanza¹⁵⁴ è stato inoltre riscontrato un miglioramento di alcuni sintomi di compromissione del sistema nervoso centrale e periferico, ma anche un peggioramento dei disturbi mentali e delle anomalie caratteriali. Per quanto riguarda alterazioni cromosomiche indotte da metilmercurio, i dati forniti dalla letteratura^{124, 138, 139, 165} confermano un significativo incremento di aberrazioni cromosomiche, correlate con l'entità dell'esposizione.

RELAZIONI DOSE-RISPOSTA E DOSE-EFFETTO

La determinazione di una relazione dose-risposta

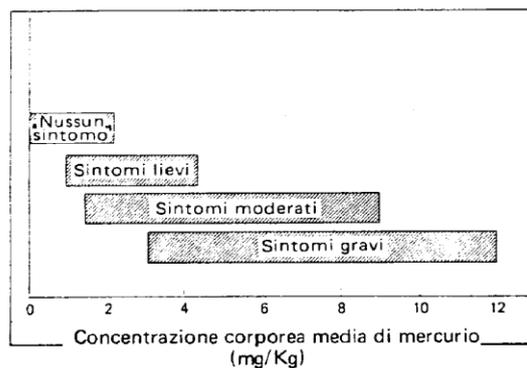


Fig. 7 - Correlazione tra sintomatologia da intossicazione da metilmercurio e concentrazione corporea media (da Al-Shahristani e coll., 1976).

sta e dose-effetto è estremamente importante al fine di stabilire eventuali concentrazioni del metallo tollerabili dall'organismo umano.¹¹⁰

In pratica non è spesso possibile determinare la « dose », definita come la quantità o la concentrazione di un determinato composto a livello dell'organo critico* o comunque laddove la sua presenza conduce ad un preciso effetto.^{18, 111} Pertanto una valutazione della dose viene effettuata utilizzando parametri « esterni », quali la concentrazione atmosferica, il tempo di esposizione, ecc., e parametri biologici, dosando il metallo in compartimenti biologici accessibili, quali sangue, urina, feci, sudore, capelli, ecc.

Tenendo conto di tutto questo si possono fare alcune considerazioni.

Come già accennato, l'organo critico nel corso di esposizioni croniche a mercurio elementare ed inorganico, è il S.N.C. Il suo interessamento è documentato da segni e sintomi vari, ma soprattutto da alterazioni delle prestazioni psicomotorie del soggetto. Tentativi sono stati fatti per valutare i segni precoci di alterazione delle prestazioni psicomotorie dalle persone esposte, prima che abbiano luogo lesioni irreversibili, in rapporto ad indici di « dose ». Sono state così determinate significative correlazioni¹⁰¹ tra le seguenti caratteristiche neuromuscolari e psicomotorie e i livelli di mercurio serico ed urinario: incremento della frequenza di tremori agli arti superiori, incremento della larghezza della banda dell'EMG di superficie, diminuzione della velocità di realizzazione dei test « Finger tapping » e « Toe tapping » con tendenza parallela all'aumento del tempo di risposta, una discreta variabilità nella capacità di realizzazione del test di coordinazione « occhio-mano ». Tutti questi decre-

* Organo critico è definito quel particolare organo che per primo raggiunge la concentrazione critica di un metallo; la concentrazione critica di un organo è la concentrazione media al momento in cui una delle sue cellule raggiunge la concentrazione critica, definita come il livello a cui intervengono alterazioni funzionali a livello cellulare, sia reversibili che irreversibili.¹⁵⁵

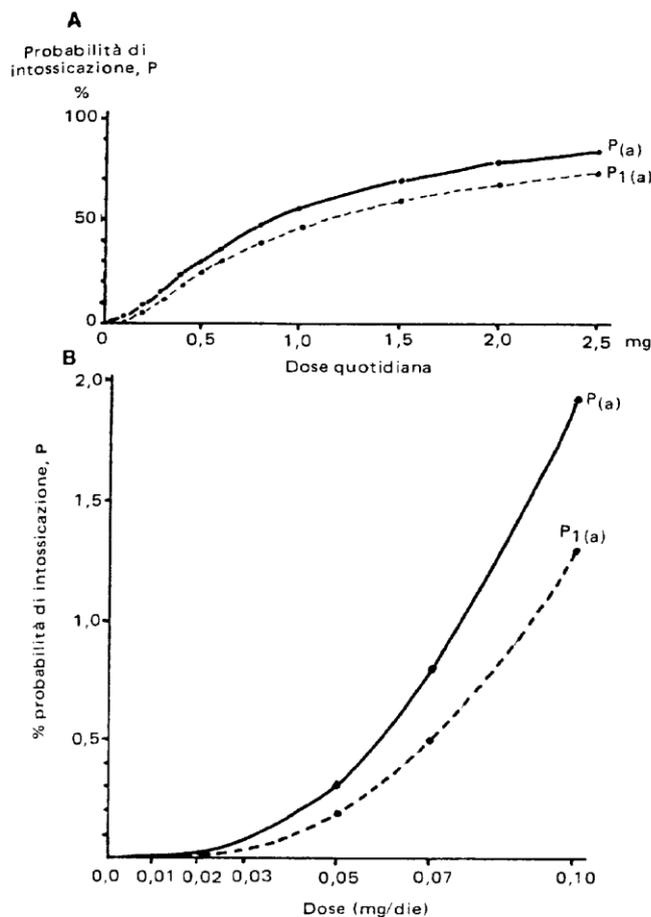


Fig. 8. Curva dose-risposta per esposizioni di lunga durata a metilmercurio (soggetto di 50 kg di peso) (da Nordberg G.F. e Strangert P. 1976). A = curva dose-risposta completa; B = particolare di A (dosi inferiori); P = probabilità calcolata sulla popolazione in toto; P₁ = probabilità calcolata sulla popolazione in cui l'emivita biologica del metabolismo è di 64 giorni.

menti nelle capacità funzionali erano significativi al livello dei 100 mcg/l di mercurio serico, e ne è stata riscontrata una reversibilità per valori inferiori ai 600 mcg/l di mercurio serico.

Per quanto riguarda i composti organici del mercurio, il cui organo bersaglio è il S.N.C., la comparsa di sintomi è sicuramente legata alla quantità totale di mercurio nell'organismo (fig. 7).^{3,9} Il punto di « detection » per la comparsa delle parestesie è fra i 25 e 40 mg di mercurio totale (0,5-0,8 mg MeHg/Kg di peso), per l'atassia tra i 50 e gli 80 mg Hg (1,0-1,6 mg MeHg/Kg di peso). Le osservazioni dagli studi epidemiologici sulle epidemie del Giappone e dell'Iraq indicano che i livelli minimi nei soggetti adulti associati con segni e sintomi cadono in un range tra 1.2 e 3.4 mcg Hg/g di peso. Poiché una concentrazione di 1.2 mcg Hg/g corrisponde ad un livello serico di 200 ng/ml e ad una concentrazione nei capelli di 60 mcg/g, la quanti-

tà totale corporea associata a segni e sintomi per una persona di 70 Kg circa dovrebbe aggirarsi intorno ai 20 mg.

Una curva dose-risposta per esposizioni di lunga durata a metilmercurio, basata sullo studio della variabilità della concentrazione a livello dell'organo critico e dell'emivita biologica è riportata in fig. 8.

La correlazione tra i livelli ematici e quelli cerebrali di mercurio si è mostrata lineare nella scimmia,¹⁹ fino a livelli di 1000 ng Hg/ml di sangue: oltre questi livelli la concentrazione di mercurio nel S.N.C. è del 50% più alta rispetto all'andamento precedente della retta.

INDICAZIONI DI PREVENZIONE E TERAPIA

1) CONTROLLO AMBIENTALE

Il campionamento e l'analisi del mercurio atmosferico sono particolarmente complessi a causa delle numerose forme in cui il mercurio può essere presente nell'ambiente lavorativo. Le interconversioni nelle diverse forme che il metallo subisce complicano ulteriormente il campionamento e l'analisi. Il mercurio metallico non è molto reattivo, ma forma numerosi composti di variabile stabilità termica e chimica. La scelta del metodo di analisi è, quindi, largamente dipendente dalle tecniche di campionamento. In un impianto di cloro-soda, per es., possono determinarsi intensi campi magnetici come conseguenza di alti flussi di corrente. La presenza di campi magnetici può alterare gli strumenti di lettura diretta, se non si prendono precauzioni. Ulteriori complicazioni derivano dalla mobilità del mercurio, dal ciclo lavorativo e dalle condizioni atmosferiche. La configurazione degli impianti, la loro ubicazione ed anzianità sono altre variabili interessate.

Diversi sono stati i tentativi per mettere a punto sistemi, strumenti e campionamenti utili per un monitoraggio personale della concentrazione media ponderata (TLV) individuale.¹⁵ Recentemente è stato messo a punto un dosimetro personale a cristallo piezoelettrico che permette la valutazione dell'esposizione totale integrata a vapori di mercurio.¹³¹

Numerosi studi sono stati compiuti per stabilire correlazioni tra le concentrazioni atmosferiche di mercurio e l'incidenza e la gravità dei sintomi e dei segni di intossicazione.^{6,65,142}

A seguito degli studi effettuati da Smith (1970)¹⁴² e ad una revisione della precedente documentazione, nel 1971 l'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists)⁴⁸ ha proposto che il TLV per il mercurio elementare e inorganico e per i composti organici non alchilati fosse abbassato da 0.10 mg/m³ a 0.05 mg/m³ per esposizioni di 8 ore lavorative per 5 giorni settimanali per l'in-

tera vita lavorativa. Anche l'ANSI (American National Standards Institute)⁵ nel 1972 si è uniformata allo stesso valore, come pure la Società Italiana di Medicina e Igiene del Lavoro.¹⁴³

In URSS, già da più di 30 anni, è stato adottato un valore limite di 0.01 mg/m³.^{95,141}

Per quanto riguarda la possibilità di una contaminazione della catena alimentare, il Comitato Misto FAO/OMS di esperti di additivi alimentari¹³³ ha fissato temporaneamente la dose settimanale tollerabile di mercurio totale in 0.3 mg/per persona, di cui non più di 0,2 sotto forma di metilmercurio.

Quest'ultima quota corrisponde ad un valore di 0.03 mg di MeHg/70 kg/die, ottenuto moltiplicando il livello di concentrazione minima sufficiente a causare la comparsa di sintomi nei soggetti a più elevata suscettibilità (0.3 mg MeHg/Kg 70/die,^{16,58}), per 10⁻¹, fattore di correzione dovuto alla variabilità individuale.⁴⁰ In termini percentuali di probabilità di intossicazione, questo limite corrisponde sulla curva dose-risposta della Fig. 8 ad un rischio dello 0.02%.

Per quanto riguarda i composti organici è stato proposto⁷² per una esposizione di 8 ore giornaliere consecutive per una vita lavorativa un livello di 0,01 mg Hg/m³ di sali di metil- ed etil-mercurio, pari ad una concentrazione ematica di 10 mcg Hg/100 ml di sangue.

2) MONITORAGGIO BIOLOGICO DELL'ESPOSIZIONE A MERCURIO ELEMENTARE ED INORGANICO

a) Mercurio urinario

Numerosi autori hanno sostenuto l'importanza e l'utilità di questo parametro biologico nella valutazione dell'esposizione, dell'assorbimento e dei suoi effetti.^{75,126,48} Tuttavia, nonostante tutti i tentativi in questo senso, è ormai accettato che tale parametro non è un buon indicatore di « effetto » e di « dose » nell'organismo. Infatti la variabilità individuale nei gruppi professionalmente esposti è notevolmente accentuata: a ciò si aggiunge l'ampia fluttuazione dell'escrezione urinaria nell'arco delle 24 ore¹²⁰ e della settimana,⁵⁶ con variazioni dell'ordine di grandezza di 3 e anche di 5 volte.

Il dosaggio del mercurio urinario può invece essere utilizzato come indice di « esposizione » per un gruppo di lavoratori esposti. Il rapporto medio tra mercurio urinario (in mcg/l) e mercurio atmosferico (mcg/m³), in precedenza valutato intorno a 2^{142,145} è stato ricalcolato a 1.^{15,90,105,59}

I livelli medi urinari di mercurio sono stati valutati in popolazioni non professionalmente esposte inferiori ai 10 mcg/l.^{170,14,90,104,34}

Livelli tollerabili di mercurio nelle urine di lavoratori esposti non sono stati invece fissati. È stato proposto^{48,92} un limite tollerabile tra i 200 e i 250

mcg/l, in base allo studio della frequenza di comparsa dei segni clinici di intossicazione in rapporto ai valori di mercurio urinario. Tuttavia, utilizzando il valore di 1 come rapporto medio tra mercurio urinario ed atmosferico, l'escrezione di un gruppo di lavoratori esposti ad una concentrazione atmosferica pari al VLP (0.05 mcg/m³) dovrebbe essere più vicina ai 50 mcg/l che ai 100 mcg/l (proposti di Smith, 1970).¹⁴² Perciò è stato proposto⁹¹ che in un gruppo di lavoratori esposti il livello di 50 mcg/l (concentrazione che sulla base di quanto esposto corrisponde ad una esposizione intorno al VLP) sia utilizzato come indice comparativo di valutazione dell'efficacia delle misure di controllo ambientale, secondo quanto indicato nella tabella 7.

È consigliabile che il controllo delle concentrazioni di mercurio nelle urine sia effettuato mensilmente, possibilmente sul campione di urine raccolto almeno nel corso di 16 ore.

b) Mercurio nel sangue in toto

Ci sono pochi studi in cui le concentrazioni di mercurio nel sangue siano state correlate con il quadro clinico. È stata comunque evidenziata una correlazione tra le concentrazioni ematiche di mercurio e l'incidenza dei sintomi soggettivi nei gruppi esposti studiati,¹⁴² con una correlazione individuale però molto bassa.

Sempre considerando globalmente il gruppo esposto, è stato utilizzato questo parametro come indice di « esposizione ».^{142,65}

È stata così determinata una correlazione tra livelli ematici ed urinari di mercurio, con un rapporto calcolato intorno a 0.3.^{142,57}

I livelli medi di mercurio ematico sono stati calcolati in soggetti non esposti inferiori a 1.0 mcg/100 ml.^{158,45,34}

Livelli tollerabili del metallo a livello ematico non sono stati fissati. È stato proposto¹⁰¹ il valore di 10 mcg/100 ml come « Health evaluation action level »: gli autori propongono che qualora il livello di 10 mcg/100 ml venga superato, il lavoratore dovrebbe essere esaminato per valutarne ogni eventuale alterazione dello stato di salute. I dati emersi da queste valutazioni funzionali dovrebbe-

TABELLA 7 - Valutazione del dosaggio del mercurio inorganico urinario come « indice di esposizione »

Situazione di normalità	< 10 mcg/l
Esposizione tollerabile	10-50 mcg/l
Esposizione abnorme che richiede un controllo della situazione ambientale	50-100 mcg/l
Esposizione che richiede un controllo ambientale e un accurato controllo della situazione di salute dell'individuo. Occorre ripetere il dosaggio del mercurio nelle urine ed eventualmente, se il dato è confermato, provvedere a una temporanea sospensione dell'attività lavorativa	> 100 mcg/l

ro orientare nella scelta tra la temporanea sospensione dell'attività lavorativa o il ricontrollo a intervalli frequenti. Non sono tuttavia chiariti i criteri di scelta tra le due alternative.

Calcolando 0.3 il rapporto tra i livelli ematici ed urinari di mercurio, il valore di 10 mcg Hg/100 ml di sangue corrisponde a circa 30 mcg Hg/l di urina. Pertanto a nostro giudizio il valore di 10 mcg Hg/100 ml di sangue può essere utilizzato come indice, unitamente al dosaggio del mercurio urinario, in un gruppo di lavoratori esposti, di una esposizione « effettivamente » inferiore ai 50 mcg Hg/m³ d'aria.

c) Indicatori biochimici di effetto

È stato ampiamente studiato, sulla base dei dati sperimentali, il comportamento di numerosi enzimi in popolazioni professionalmente esposte.

Tuttavia allo stato attuale non è possibile indicare dei test biochimici che permettano un monitoraggio biologico dell'individuo esposto, soprattutto in riferimento agli eventuali eventi biochimici precoci, laddove le alterazioni siano ancora reversibili. Controversa è invece la situazione se si prende in considerazione il gruppo di operai esposti. Infatti ricerche epidemiologiche hanno, per esempio, evidenziato significative correlazioni tra l'esposizione a mercurio e l'inibizione delle colinesterasi eritrocitarie.^{90,169} Tuttavia i dati riportati in letteratura non sono concordi su tale comportamento delle colinesterasi eritrocitarie.⁴⁹

È stata anche documentata una inibizione della (Na⁺K⁺)-ATPasi di membrana dei globuli rossi¹³² con un aumento della LDH serica ed urinaria, in particolare delle frazioni 4^a e 5^a.

L'ampia dispersione dei dati individuali, non permette appunto l'utilizzo del dosaggio degli enzimi sopracitati come indici individuali di effetto precoce da assorbimento di mercurio.

A questo scopo, interessanti sono alcune indagini che hanno verificato, sulle popolazioni esposte professionalmente a vapori di mercurio, quanto affermato in precedenza sulla selettività di accumulo del Hg a livello lisosomiale. Infatti^{90,49} sono stati evidenziati significativi incrementi nelle attività plasmatiche di alcune idrolasi acide lisosomiali in soggetti esposti anche a concentrazioni inferiori ai 50 mcg/m³.

Questi dati, pur iniziali, aprono tuttavia la strada alla comprensione degli eventi patogenetici del quadro clinico di intossicazione, ma soprattutto consentono di proseguire la ricerca di indici individuali di « precoce effetto reversibile ».

3) INDICI BIOLOGICI PER LA VALUTAZIONE DELL'ASSORBIMENTO DI MERCURIO ORGANICO

a) Mercurio nel sangue

Sulla base dei dati clinici è stato proposto che,

per quanto riguarda la esposizione ad alchil mercuriali (metil- ed etil-mercurio), una concentrazione di 10 mcg Hg/100 ml di sangue non debba essere superata.⁷²

Questo valore si riferisce alla concentrazione totale di mercurio, non solamente a quella in forma organica.

Questo valore corrisponde ad una concentrazione aerea media di circa 0,01 mg Hg/m³ d'aria.

Come abbiamo già sottolineato, il dosaggio del mercurio nel sangue per quanto riguarda i composti organici è un buon indice non solo di esposizione, ma anche di « dose » a livello dell'organo critico (S.N.C.) e quindi di « effetto ».

Il valore proposto è la metà dei 20 mcg Hg/100 ml di sangue che corrispondono ad 1 ppm di Hg cerebrale, limite inferiore di concentrazione associata a segni e sintomi di intossicazione.

Gli eritrociti come è noto, hanno una maggiore affinità per il mercurio rispetto al plasma, accompagnata da una maggiore capacità e velocità di eliminazione. Pertanto lo studio comparativo delle concentrazioni eritrocitarie e plasmatiche, e in particolare lo studio della pendenza della retta di correlazione, può dare indicazioni sul tipo e sul tempo di esposizione rispetto al momento del prelievo.

b) Mercurio urinario

Controversa è l'utilità di questo parametro nella valutazione dell'esposizione a composti organici, data l'impossibilità di una correlazione con la « dose » a livello di tutto l'organismo e a livello di organo bersaglio.

c) Mercurio nei capelli

I capelli rappresentano un materiale biologico estremamente utile per la valutazione dell'esposizione a composti organici.

Il metilmercurio si concentra nel capello ad un tasso nettamente superiore a quello corporeo e a quello ematico. È stata determinata una relazione lineare tra i livelli totali ematici e quelli nei capelli con un rapporto calcolato dell'ordine da 1 a 300^{16,112} a 1: 500.¹⁶³

Può essere pertanto utilizzato come indice di « dose » a livello di tutto l'organismo, come di « dose » a livello cerebrale, e pertanto costituisce un parametro insostituibile nella sorveglianza della popolazione esposta.³

La diversa velocità di crescita dei capelli e la evidente possibilità di una contaminazione esterna rendono ragione della cautela con cui questo parametro deve essere valutato.

Nonostante questo la stima sequenziale dei valori di mercurio in segmenti di capello di 2,5 cm. ottenuti da donne interessate all'epidemia dell'Iraq⁸¹ ha dato informazioni sul periodo di accu-

mulo di mercurio, risalente ad 1 anno prima della raccolta dei campioni di capelli (fig. 9). È stato verificato che l'inizio dell'accumulo calcolato dal grafico secondo il metodo di Giovanoli-Jakubczak (1974),⁶³ corrisponde a quello reale di 14,5 mesi prima del campionamento.

In rapporto al tipo di esposizione, il livello di 10 mcg Hg/g di capello era superato solo dal 2% del gruppo a bassa esposizione, dal 25, 58 e 72% rispettivamente per gruppi a modesta, discreta e grave esposizione.

Una curva tipica della variazione della concentrazione di mercurio lungo il capello è riportata nella fig. 10.

La velocità di crescita dei capelli può essere determinata per ogni individuo dividendo la lunghezza del capello dal punto di inizio della curva alla base del capello per il tempo intercorso tra l'inizio dell'assorbimento e il momento della raccolta del campione.³ Il contenuto di mercurio subisce un incremento da un valore di base che è calcolabile dall'equazione:

$$C = C_m \cdot \exp(-P/g)$$

C = contenuto di mercurio nei capelli;

C_m = massima concentrazione al termine dell'incremento;

P = lunghezza del capello; g = frequenza di crescita del capello.

4) MISURE PREVENTIVE IGIENICO-SANITARIE SUGLI OPERAI ESPOSTI

La prima condizione per un adeguato ed efficace intervento preventivo è che i lavoratori attraverso gli strumenti che decidono di usare, abbia-

no la possibilità di conoscere analiticamente i processi lavorativi e di conseguenza le sostanze in uso. Questo lavoro di informazione, di conoscenza, di studio in merito ai possibili rischi inerenti all'attività lavorativa, permette certamente un affronto corretto dell'attività lavorativa stessa, oltre alla possibilità di fare emergere più puntualmente gli eventuali disturbi connessi.

Occorre poi prevenire una dispersione e una contaminazione di mercurio causata dal lavoratore stesso attraverso il trasporto di mercurio da parte degli indumenti indossati (primo fra tutti la tuta). È sottolineato infatti in letteratura come il mercurio depositatosi sugli abiti e sulla pelle possa essere fonte di aumento di rischio per il lavoratore e di inquinamento all'esterno della fabbrica. Di conseguenza a tutti i lavoratori esposti a mercurio dovranno essere fornite tute da indossare soltanto durante le ore lavorative, scarpe e soprascarpe.

Le tute devono essere costituite di un pezzo unico, con le cuciture ridotte al minimo, senza risvolti o pieghe e costituite da tessuto che presenti una bassa tendenza all'intrappolamento del mercurio.

Per il cambio degli abiti, la tuta da indossare e gli abiti propri del lavoratore saranno posti in ambienti diversi, tali per cui dopo aver tolto la tuta da lavoro, il lavoratore prima di indossare i suoi vestiti, possa passare attraverso un locale dotato di doccia calda. Infatti per asportare più completamente il mercurio dalla pelle, è estremamente importante una accurata igiene personale. Le tute dovranno essere cambiate giornalmente: in seguito dovranno essere raccolte in contenitori coperti o cassoni a prova di vapore fino al lavaggio.

Per le operazioni di lavaggio delle tute devono essere prese precauzioni tali da minimizzare l'esposizione a mercurio degli addetti a tale operazione,

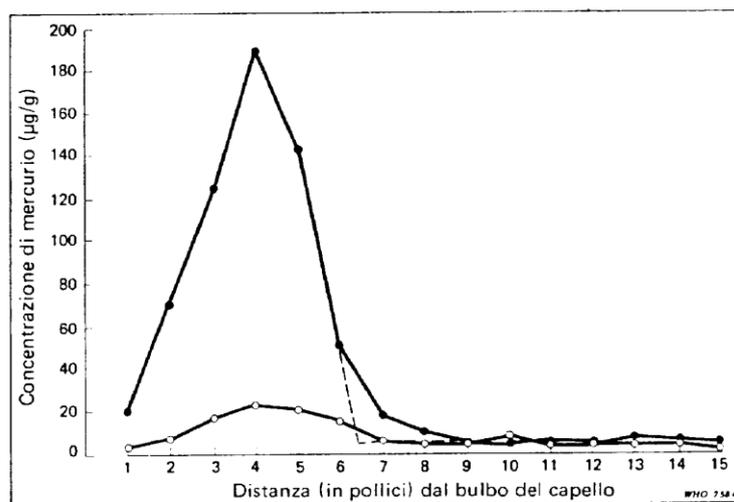


Fig. 9. Concentrazione media di mercurio nei capelli di persone di sesso femminile, esposte (●—●—●) e non (○—○—○) (da Kazantzis G.K., 1976).

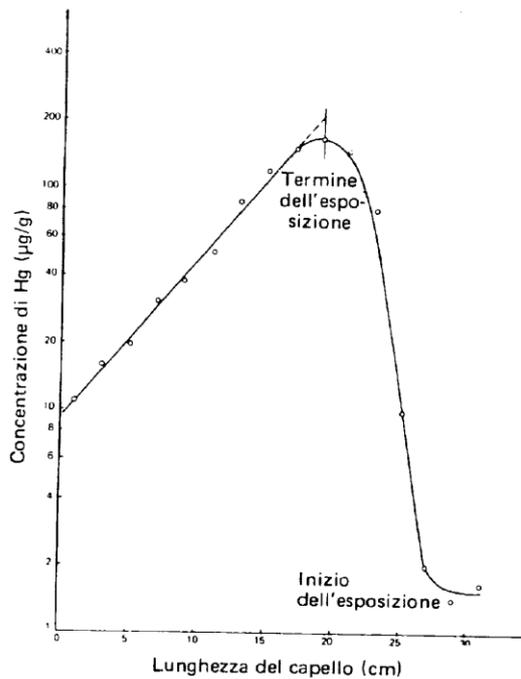


Fig. 10. Curva delle variazioni delle concentrazioni di mercurio lungo il capello (da Al-Shahristani H. e coll., 1976).

e naturalmente la dispersione delle acque di scarico.

Ogni qualvolta comunque venga effettuata una operazione che causi una dispersione di mercurio superiore ai valori di escursione del VLP, i lavoratori dovrebbero essere dotati di respiratori. Fino a una dispersione contenuta in 5 mg/m³ di mercurio sono sufficienti una maschera facciale completa, con un filtro altamente efficiente combinato con una scatola di metallo contenente carbone impregnato di iodio. Al di sopra di tale valore, i lavoratori devono essere dotati di respiratori con presa d'aria all'esterno.

In aggiunta a ciò, tutte le eventuali dispersioni di mercurio dovrebbero essere immediatamente asportate.

Per la rimozione del mercurio aspiratori localizzati portatili, equipaggiati con filtri a carbone per non scaricare il mercurio nell'atmosfera, sono certamente efficaci.

La pulizia mediante scopa dovrebbe essere evitata dal momento che crea polvere e tende a frammentare le eventuali tracce di mercurio metallico in particelle ancor più piccole, incrementando l'intensità della vaporizzazione. Sostanze che tendono a non far disperdere i vapori di mercurio, come il polisolfuro di calcio, sono state brillantemente usate nel controllare le dispersioni di vapore dalle perdite di mercurio. L'uso di aria compressa deve essere assolutamente vietato.

Il pavimento e le superfici di lavoro dovrebbe-

ro essere di materiale non poroso e privi di giunte e incrinature, dotati di canali di scorrimento per l'acqua con botole in cui raccogliere il mercurio disperso, coperto dall'acqua fino alla sua raccolta e al recupero.

La valutazione delle concentrazioni ambientali di mercurio è preferibile siano effettuate mediante monitoraggio con campionatore personale.

In mancanza di tale possibilità almeno settimanalmente occorre effettuare campionamenti d'aria nelle posizioni concordate con i lavoratori, e ogni qualvolta si compia una operazione non routinaria.

Il controllo dello stato di salute dei lavoratori è previsto, dal punto di vista legislativo, mediante visite mediche rese obbligatorie all'atto dell'assunzione e, successivamente, con periodicità:

- trimestrale per i lavoratori addetti a: produzione del mercurio; preparazione degli amalgami e dei composti; lavorazioni del pelo per cappelli (secretaggio); produzione e lavorazione in bianco del feltro ottenuto mediante secretaggio con preparati mercuriali, lavorazione in nero del feltro secretato; doratura o argentatura a fuoco con uso di mercurio; fabbricazione di inneschi; trattamento dei minerali auriferi e argentiferi di recupero; impiego professionale di antiparassitari contenenti composti organici di mercurio; preparazione e impiego di vernici contenenti mercurio o composti;

- semestrale per i lavoratori addetti a: fabbricazione, riparazione e manutenzione di apparecchi e strumenti a mercurio (limitatamente alle operazioni che espongono all'azione del mercurio); operazioni di elettrolisi con catodo di mercurio; impiego di pompe a mercurio.

La normativa italiana non prevede, oltre alla obbligatorietà di tali visite, in che cosa esse debbano consistere, né se siano necessari determinati e specifici esami e/o ricerche di laboratorio.

Tuttavia ci sembra opportuno sottolineare come esista la possibilità già sul posto di lavoro di un intervento medico mirato.

È essenziale infatti una precisa e minuziosa raccolta anamnestica il più attenta possibile a disturbi soggettivi che potrebbero apparire, ad una indagine superficiale, poco significativi e del tutto aspecifici, ma che acquistano un loro significato diagnostico ben preciso se inseriti nel contesto lavorativo e riferiti ad un gruppo omogeneo di lavoratori.

La visita medica poi deve essere particolarmente attenta, dati i riscontri di una precocità del danno neurologico periferico, sia sensitivo che motorio, a mettere in luce ogni eventuale alterazione relativa a tale sistema. È opportuno poi che almeno annualmente siano effettuati test psicodiagnostici per una valutazione comparativa di ogni eventuale evoluzione in senso patologico della personalità.

Ad avvalorare e a completare tale affronto medico-clinico, dovranno essere effettuati per tutti i la-

voratori esposti, con scadenza mensile, dosaggi delle concentrazioni di mercurio nelle urine e nel sangue. Per la valutazione di tali parametri si rimanda ai rispettivi paragrafi.

Per quanto riguarda dosaggi enzimatici, riteniamo che allo stato attuale delle conoscenze, non si disponga di test biochimici atti a valutare alterazioni biologiche precoci su scala individuale.

5) TRATTAMENTO TERAPEUTICO

Il trattamento più adottato per l'intossicazione mercuriale è l'allontanamento dal luogo o dalla fonte di esposizione. Tuttavia questo intervento, doveroso, non sempre è efficace.^{10,79}

La necessità invece di un intervento attivo è stata affrontata con l'uso di vari agenti chelanti: il 2,5 dimercaptopropanolo (BAL, British Anti-Lewisite); il sale disodico, dicalcico dell'acido etilendiaminotetracetico (Ca₂EDTA, versene); la penicillina; un suo derivato, la penicillamina (isomero D) e un derivato di quest'ultima, la D,L-N-Acetil-penicillamina.⁷⁸

Studi comparativi degli effetti dei diversi agenti chelanti hanno dimostrato la maggior efficacia dell'N-Acetil-penicillamina:⁷⁹ tutti i pazienti con sindromi neurologiche da mercurio inorganico, trattati con dosi orali tra i 375 mg/ e 1 g/ die suddivise in 3 o 4 somministrazioni, hanno dimostrato evidenti miglioramenti del quadro clinico, accompagnati da un aumento dell'escrezione urinaria di mercurio, senza la comparsa di effetti collaterali.

Tali effetti collaterali consistono in lesioni cutanee, alterazioni della crasi ematica e sindrome nefrotica.

Se l'N-Acetil-penicillamina è il farmaco di scelta nelle intossicazioni da mercurio inorganico, tuttavia è inefficace nel migliorare i quadri clinici da intossicazione da composti organici.⁹

Esperimenti su animali hanno mostrato promettenti risultati invece, utilizzando una nuova metodica, chiamata « extra-corporeal complexing dialysis »,⁸⁷ che miscela il sangue con un agente chelante (la cisteina) e successivamente lo dializza: è stata ottenuta una significativa riduzione della quantità corporea totale di mercurio.

BIBLIOGRAFIA

1. AL-DAMLUJI S.F. & The Clinical Committee on mercury poisoning, *Intoxication due to alkylmercury-treated seed - 1971-72 outbreak in Iraq*. In « Conference on intoxication due to alkylmercury-treated seed, Baghdad, Iraq, 9-13 September 1974 », Ginevra, WHO, pp. 65-81 (supplemento al Vol. 53 del Bulletin of the WHO), 1976.
2. AL-SHAHRISTANI H., SHIHAB M., *Variation of biological half-life of methylmercury in man*. Arch. Environ. Health 28, 342-344, 1974.
3. AL-SHAHRISTANI H., SHIHAB K., AL-HADDAD I.K., *Mercury in hair as an indicator of total body-burden*. In « Conference on intoxication due to alkylmercury-treated seed, Baghdad, Iraq, 9-13 September 1974 », Ginevra, WHO, pp. 105-112 (suppl. vol. 53 Bull. of the WHO), 1976.
4. AL-TIKRITI K., AL-MUFTI A.W., *An outbreak of organomercury poisoning among Iraqi farmers*. In « Conference on intoxication due to alkylmercury-treated seed, Baghdad, Iraq, 9-13 September 1974 », Ginevra, WHO, pp. 15-21 (suppl. vol. 53 Bull. of the WHO), 1976.
5. American National Standards allowable concentrations of mercury, ANSI, New York, ANSI Inc., 237, 8, 1972.
6. ARMELI G., CAVAGNA G., *Valore delle determinazioni di idrargiruria nella prevenzione del mercurialismo*, Med. Lavoro 57, 224, 1966.
7. ATKINSON W., *A colored reflex from the anterior capsule of the lens which occurs in mercurialism*, Am. J. Ophthalmol. 26, 685-88, 1943.
8. BACCI F., ANGOTZI G., BRALIA A., LAMPARIELLO L., ZANETTE E., *Etude sur une population humaine exposée au méthylmercure par la consommation de poisson*, Rev. Intern. Oceanogr. Med., XLI-XLII, 127-141, 1976.
9. BAKIR F., DAMLUJI S.F., AMIN-ZAKI L., MURTHADA M., KHALIDI A., AL-RAWI N.Y., TIKRITI S., DAHIR H.I., CLARKSON T.W., SMITH J.C., DOHERTHY R.A., *Methylmercury poisoning in Iraq*, Science 181, 230-241, 1973.
10. BALDI G., VIGLIANI E.C., ZURLO N., *Mercurialismo cronico nei cappellifici*, Med. Lavoro 44, 161, 1955.
11. BARNI I., BURDAFECI F., MARTINI P., QUERCI V., ROSSARO R., *La intossicazione subacuta da mercurio nelle operazioni di pulizia dei forni*, Folia Medica 51, 110, 1968.
12. BARNI I., MARTINI P., MASSARI L., *Ipertensione idrargirica e metabolismo lipidico*, Boll. Soc. Biol. Sper. 16, 909, 1964.
13. BARNI M., GENTILI M., MARTINI P., QUERCI V., *Recenti prospettive sulla anatomia patologica della intossicazione cronica da mercurio*, Folia Medica 50, 641, 1967.
14. BATTISTONE G.C., SAMMONS D.W., MILLER R.A., *Mercury excretion in military dental personnel*, Oral Surgery, Oral Medicine and Oral Pathology 35, 47-52, 1973.
15. BELL Z.G., LOVEJOY H.B., VIZENA T.R., *Mercury exposure evaluations and their correlations with urine mercury excretion. 3- Time-weighted average (TWA) mercury exposure and mercury urine levels*, J. Occup. Med. 15, 501, 1973.
16. BERGLUND F., BERLIN M., BIRKE G., CEDERLOF R., VON EULER U., FRIBERG L., HOLMSTEDT B., JONSSON E., LUNING K.C., RAMEL C., SKERFVING S., SWENSSON A., TEJNING S., *Methylmercury in fish: a toxicologic-epidemiologic evaluation of risks*, Nord. Hyg. Tidskr. suppl. 4, 1971.
17. BERLIN M., *Renal uptake, excretion and retention of mercury. II. A study in the rabbit during infusion of methyl and phenyl mercuric compounds*, Arch. Environ. Health 6, 626, 1963.
18. BERLIN M., *Dose-response relations and diagno*

- stic indices of mercury concentrations in critical organs upon exposure to mercury and mercurials.* In « Effects and Dose-Response Relationships of Toxic Metals », Nordberg G.F. Ed. pp. 235-245, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976.
19. BERLIN M., CARLSON J., NORSETH T., *Dose dependence of methylmercury distribution, biotransformation and excretion in the squirrel monkey* (In pubblicazione), 1975.
 20. BERLIN M., FAZACKERLY J., NORDBERG G., *The uptake of mercury in the brains of mammals exposed to mercury vapor and to mercuric salts*, Arch. Environ. Health, 18, 719, 1969.
 21. BERLIN M., GIBSON S., *Renal uptake, excretion and retention of mercury. I. A study in the rabbit during infusion of mercuric chlorate*, Arch. Environ. Health 6, 617, 1963.
 22. BERLIN M., JERKSELL L.G., VON UBISCH H., *Uptake and retention of mercury in the mouse brain- A comparison of exposure to mercury vapor and intravenous injection of mercuric salts*, Arch. Environ. Health 12, 33-42, 1966.
 23. BERLIN M., NORDBERG G., HELLBERG J., *The uptake and distribution of methylmercury in the brain of Samiri Sciureus in relation to behavioural and morphological changes.* In « Mercury, mercurials and mercaptans », Miller M.W. e Clarkson T.W. Ed., Charles C. Thomas Pub., Springfield, Illinois, pp. 187-208, 1973.
 24. BERLIN M., ULLBERG S., *Accumulation and retention of mercury in the mouse. I. An autoradiographic study after a single intravenous injection of mercuric chloride*, Arch. Environ. Health 6, 589, 1963.
 25. BERLIN M., ULLBERG S., *Accumulation and retention of mercury in the mouse. II. An autoradiographic comparison of phenylmercuric acetate with inorganic mercury*, Arch. Environ. Health 6, 602, 1963.
 26. BLACKSTONE S., HURLEY R.J., HUGHES R.E., *Some interrelationships between vitamin-C (L-ascorbic acid) and mercury in the guinea pig*, Food Cosmet. Toxicol. 12, 511-516, 1974.
 27. BLASS J.P., GIBSON G.E., KARK R.A.P., *Pyruvate decarboxylase deficiency.* In « Thiamine », Gubler C.J., Fujiwara M. e Dreyfus P. Eds., John Wiley and Sons Inc., New York, 321-334, 1976.
 28. BROWN J.R., KULKARNI M.V., *A review of the toxicity and metabolism of mercury and its compounds*, Med. Serv. J. Can. 23, 786-808, 1967.
 29. CASSANO G.B., VIOLA P.L., GHETTI B., AMADUCCI L., *The distribution of inhaled mercury (Hg 203) vapours in the brains of rats and mice*, J. Neuropathol. Exp. Neurol. 28, 308, 1966.
 30. CAVENAGH J.B., CHEN F.C.K., *The effects of methylmercury-dicyandiamide on the peripheral nerves and spinal cord of rats*, Acta Neuropathol. (Berl.) 19, 208-215, 1971.
 31. CHANG L.W., HARTMANN H.A., *Electron microscopic histochemical study on the localization and distribution of mercury in the nervous system after mercury intoxication*, Exp. Neurol. 35, 122, 1972.
 32. CHANG H., HARTMANN J., *Ultrastructural studies of the nervous system after mercury intoxication. I. Pathological changes in the nerve cell bodies*, Acta Neuropathol. (Berl.) 20, 122-138, 1972.
 33. CHANG H., HARTMANN J., *Ultrastructural studies of the nervous system after mercury intoxication. II. Pathological changes in the nerve fibers*, Acta Neuropathol. (Berl.), 20, 316-334, 1972.
 34. CIGNA-ROSSI L., CLEMENTE G.F., SANTARONI G., *Mercury and selenium distribution in a defined area and in its population*, Arch. Environ. Health 31, 160-165, 1976.
 35. CLARKSON T.W., *Epidemiological and experimental aspects on lead and mercury contamination of food*, Food Cosmet. Toxicol. 9, 229, 1971.
 36. CLARKSON T.W., *The pharmacology of mercury compounds*, in Ann. Rev. Pharmacol., 12, 375-406, Elliot H.W. Eds. Palo Alto, Annual Reviews Inc., 1972.
 37. CLARKSON T.W., *Recent advances in the toxicology of mercury with emphasis on the alkylmercurials*, C.R.C. Crit. Rev. Toxicol. I, 203, 1972.
 38. CLARKSON T.W., GATZY J., DALTON C., *Studies on the equilibration of mercury vapor with blood*, Division of Radiation Chemistry and Toxicology, University of Rochester, Atomic Energy Project, Rochester, New York, UR-582, p. 64, 1961.
 39. CLARKSON T.W., MAGOS L., *Studies on the binding of mercury in tissue homogenates*, Biochem. J. 99, 62, 1966.
 40. CLARKSON T.W., MARSH D.O., *The toxicity of methylmercury in human: dose-response relationships in adult populations.* In « Effects and Dose-response Relationships of Toxic Metals », Nordberg G.F. Eds., pp. 246-261, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976.
 41. COONROD D., PATERSON P.W., *Urine beta-glucuronidase in renal injury. I. Enzyme assay conditions and response to mercuric chloride in rats*, J. Lab. Clin. Med. 73, 6-24, 1969.
 42. DANZIGER S.J., POSSICK P.A., *Metallic mercury exposure in scientific glassware manufacturing plants*, J. Occup. Med. 15, 15-20, 1973.
 43. DAVIS L.E., WANDS J.R., WEISS S.A., PRICE D.L., GIRLING E.F., *Central nervous system intoxication from mercurous chloride laxatives. Quantitative, histochemical and ultrastructural studies*, Arch. Neurol. (Chic.) 30, 428-431, 1974.
 44. Decreto Ministeriale 9 Ottobre 1972, *Divieto di impiego, quali antiparassitari agricoli, di tutti i composti organici del mercurio*, Gazz. Uff. 282, 28-10-1972.
 45. DENNIS C.A.R., FEHR F., *Mercury levels in whole blood of Saskatchewan residents*, The Science of the total Environment 3, 267-274, 1975.
 46. DIETSCHY J.M., BROWN M.S., J. Lip. Res. 15, 508, 1974.
 47. *Documentation of the Thresholds Limit Values for Substances in Workroom Air.* Third Edition, American Conference of Governmental Industrial Hygienist, Ohio, 1971.
 48. ELKINS H.B., *Excretory and biologic threshold*

