

MERCURIO NEI SEDIMENTI MARINI: STUDIO PRELIMINARE PER UN NUOVO APPROCCIO DI VALUTAZIONE AMBIENTALE



FERRARI S.^A, MORRONI L.^A, PILATO F. ^A, PELLEGRINI D.^A
^AISPRA: ISTITUTO SUPERIORE PER LA PROTEZIONE E LA RICERCA AMBIENTALE; VIA DEL CEDRO, 38 – LIVORNO



INTRODUZIONE

Come noto i sedimenti del Golfo di Trieste sono caratterizzati da una diffusa contaminazione da Mercurio. Questa deriva principalmente dagli apporti di cinabro trasportato dal fiume Isonzo, ma anche da attività antropiche della fascia costiera che include la laguna di Marano Grado ed il porto di Trieste (Covelli 2001, Biester 2000, Bussani and Princi, 1979).

Lo scopo di questo studio preliminare è quello di verificare la possibilità di individuare valori chimici di riferimento per il mercurio, cautelativi e correlati ad un effettivo rischio per il biota.

Per raggiungere questo obiettivo è stata effettuata l'analisi chimica con diverse mineralizzazioni acide, valutando la correlazione delle diverse concentrazioni del metallo con i risultati del saggio di embriotossicità con il ricco di mare *Paracentrus lividus*.

Risultati pregressi (ARPAFVG)

Codice campione	Hg totale (mg/kg s.s.)	Classe di pericolo ecotossicologico (HQ _{batteria})	Concentrazioni chimiche rispetto a L1, L2
Pto_032	0,3	Assente	Tutti i parametri < L1
Pto_005	24,54	Medio	Tutti i parametri < L1
Pto_022	11,98	Medio	Tutti i parametri < L1
Pto_015	5,28	Assente	L1<As<L2
Pto_068	1,97	Medio	Tutti i parametri < L1
Pto_040	16,7	Assente	Tutti i parametri < L1
Pto_052	2,52	Assente	Tutti i parametri < L1
Pto_096	0,84	Medio	Tutti i parametri < L1
Pto_016	4,55	Medio	L1<As, IPA<L2
Pto_021	13,7	Medio	Tutti i parametri < L1

Criteri per la selezione dei 10 campioni analizzati tra i 120 precedentemente indagata ARPAFVG:

1. **Presenza/assenza di tossicità nella batteria (HQ)**
2. **Concentrazione di Hg**
3. **Presenza/assenza di altri contaminanti**
4. **Distribuzione spaziale**

MATERIALI E METODI

I sedimenti superficiali sono stati resi disponibili da ARPAFVG tra quelli precedentemente campionati nel Golfo di Trieste (anno 2017) nella zona prospiciente la costa, e conservati presso i laboratori di ARPA (risultati pregressi mostrati in tabella).

CHIMICA: I campioni, preventivamente liofilizzati da ARPAFVG, sono stati mineralizzati presso il laboratorio ISPRA di Livorno con acqua regia inversa (EPA 3051A). Sono state inoltre eseguite 2 estrazioni a temperatura ambiente mantenendo il campione in agitazione per 18h, una con HNO₃ 8M ed una con HNO₃ 2M. La determinazione quantitativa del Hg è stata eseguita mediante CVAAS previa riduzione con SnCl₂.

ECOTOSSICOLOGIA: Saggio di embriotossicità con il riccio di mare *Paracentrotus lividus* (ISPRA 2017).

GRANULOMETRIA: Le separazioni sono state condotte con l'utilizzo del sistema Malvern – Mastersizer 3000. Dal Sedimento già setacciato a 2mm, sono state separate le frazioni <50µm e 50-2000µm.

Risultati

Codice campione	Classe pericolo	Chimica (L1<X<L2)	Hg TOTALE mg/kg s.s.	Hg con HNO ₃ 8M mg/kg s.s.	Hg con HNO ₃ 2M mg/kg s.s.	<i>P. lividus</i> EC50 (%)	Sabbia (%)	Pelite (%)
Pto_032	Assente	-	0,10	0,14	0,07	EC50>100	99,9	0,1
Pto_005	Medio	-	22,13	6,72	0,46	EC50=58	61	39
Pto_022	Medio	-	15,59	11,86	1,67	EC50=57	21	79
Pto_015	Assente	As	5,22	6,55	2,46	EC50=63	42	58
Pto_068	Medio	-	2,26	1,87	1,46	EC50=50	41	59
Pto_040	Assente	-	23,05	7,08	0,42	EC50=46	70	30
Pto_052	Assente	-	2,43	2,30	0,79	EC50=44	27	73
Pto_096	Medio	-	0,84	0,69	0,87	EC50=43	52	48
Pto_021	Medio	-	16,03	8,39	0,28	EC50=22	34	66
Pto_016	Medio	As, IPA	4,22	4,64	1,75	EC50<6	56	44

- Il campione 032 non da effetti tossici, a fronte di un basso contenuto di Hg (0,10 mg/kg) facilmente estraibile (è composto quasi esclusivamente da sabbia).
- All'opposto il campione 016 presenta la tossicità più elevata, probabilmente riconducibile, oltre all'elevato contenuto di mercurio (completamente estratto anche con HNO₃ 8M), alla presenza di IPA e As.
- I campioni 021, 040, 005, presentano una tossicità ben evidente (22 < EC50 < 58), nonostante la scarsa estrazione con HNO₃ 2M; si osservano inoltre alti livelli di Hg con una estrazione acida 8M.
- I campioni residui presentano anch'essi una tossicità evidente, con contenuti del metallo comunque maggiori di 0,7 mg/kg s.s. (con entrambe le estrazioni).

Confronto preliminare ostrica (ARPAFVG)/riccio (ISPRA) su elutriato «tal quale»

Codice campione	<i>P. lividus</i> (ISPRA) (% effetto)	<i>C. gigas</i> (ARPAFVG) (% effetto)
Pto_032	4	11
Pto_005	100	100
Pto_022	56	100
Pto_015	100	17
Pto_068	100	81
Pto_040	100	12
Pto_052	100	44
Pto_096	100	100
Pto_016	100	74
Pto_021	100	100

Da un primo confronto sull'elutriato al 100% «tal quale», i risultati del saggio di embriotossicità con *P. lividus* mostrano una maggiore tossicità rispetto a quelli rilevati con *C. gigas*. Quest'ultima ha comunque mostrato la presenza di effetti tossici nella maggior parte dei campioni analizzati. Una discrepanza maggiore è evidente per i campioni 015 e 040. Tali differenze dovranno essere ulteriormente indagate.

CONCLUSIONI PRELIMINARI

- Le diverse mineralizzazioni chimiche effettuate hanno confermato una differente concentrazione di mercurio risultante, correlata ad una forma chimica più o meno saldamente legata alla matrice sedimento, non dipendente dalla concentrazione totale misurata.
- Il saggio di embriotossicità con il riccio di mare, particolarmente sensibile alle contaminazioni ambientali (e tra queste anche al Hg), ha rilevato una elevata tossicità per la quasi totalità dei campioni analizzati, evidenziando come la mineralizzazione più blanda sperimentata nel presente lavoro non sia sufficientemente cautelativa per stabilire un valore di riferimento «soglia» da considerare in una valutazione ambientale.
- L'assenza di campioni non tossici non ha consentito di valutare a pieno la valenza della mineralizzazione HNO₃ 8M, evidenziando concentrazioni piuttosto alte del metallo misurabile con questa metodologia di estrazione e quindi non consentendo una correlazione con l'effetto tossico.

Questi primi risultati indicano la necessità di effettuare ulteriori verifiche con una mineralizzazione di «forza intermedia», utilizzando un maggior numero di campioni presumibilmente meno tossici, non escludendo la possibilità di individuare anche una batteria specifica di saggi.

Ringraziamenti: si ringrazia ARPAFVG per la messa a disposizione dei campioni e dei risultati.

Bibliografia

- Bussani, M., Princi, M., 1979. Mercurio nel Golfo di Trieste. Bollettino dei Chimici dell'Unione Italiana dei Laboratori Provinciali 52, 224-237.
- Covelli, S., Faganeli, J., Horvat, M., Brambati, A., 2001. Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnibar activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic sea) 16, 541-558.
- Biester, H., Mateja, J., Covelli, S., 2000. Mercury speciation in sediments affected by dumped mining residues in the drainage area of the Idrija Mercury mine, Slovenia. Environ. Sci. Technol. 34, 3330-3336.
- ISPRA 2017. Quaderni - ricerca marina n.11 – ISBN: 978-88-448-0870-9