

GIORGIO MORETTI - LUIGI ZUZZI

MICHELE PELLIZZATO (\*)

L'INQUINAMENTO MARINO E LAGUNARE

| · METALLI PESANTI

**Riassunto**

Gli Autori, dopo aver trattato sulla base di vaste ricerche bibliografiche il problema dell'inquinamento da metalli pesanti nell'ambiente marino e lagunare, espongono i dati relativi ad una ricerca effettuata sui mitili e sulle acque della Laguna di Venezia.

**Abstract**

*Sea and lagoon pollution. 1 - Heavy metals.*

Heavy metals pollution of sea and lagoons is reviewed, on the basis of extensive references.

A survey of heavy metals pollution both in *Mytilus gallo provincialis* Lamk and in water was carried out in the Lagoon of Venice.

**Premessa**

L'intervento dell'uomo nell'ambiente risale a molto prima dell'era storica: aree sempre più vaste vennero colonizzate per il costante aumento della popolazione e modificate in base ad esigenze nuove, sempre più complesse.

L'uomo ha dunque continuato a mutare il proprio habitat, ma troppo spesso non si è chiesto quali effetti potesse avere il suo operato. Si è giunti così ad ipotecare seriamente il futuro della umanità: a cause naturali ed accidentali (incendi, inondazioni, erosioni, prosciugamenti) si aggiungono infatti problemi di sovrappopolazione, di delapidamento di risorse naturali, di produzione.

Oggi si guarda con grande speranza al mare come futura fonte di alimento, ma questa speranza diviene infondata non appena si considera il più grosso dei mali prodotti dal progresso: l'inquinamento che, non solo potrebbe compromettere lo sviluppo, ma anche la conservazione ed il mantenimento delle stesse risorse naturali.

(\*) Indirizzo degli Autori: c/o Istituto di Igiene dell'Università, Via Loredan 18, 35100 Padova.

In Italia la situazione assume maggior gravità che altrove: l'elevato rapporto  $\frac{\text{perimetro costiero}}{\text{superficie}}$  e la presenza di mari chiusi e poco profondi, determinano condizioni difficili per lo smaltimento di inquinanti che possono facilmente raggiungere concentrazioni tossiche o tali da modificare sostanzialmente i naturali equilibri esistenti.

## PARTE I

### Contaminanti chimici dell'ambiente marino

I contaminanti chimici possono essere suddivisi in naturali ed artificiali. I primi a loro volta si possono classificare in spontanei (o di fondo) ed in mobilizzati (o indotti).

Sono contaminanti naturali spontanei quelli che, senza l'intervento dell'uomo, giungono al mare attraverso le normali vie di trasporto quali la via idrica ed atmosferica, attraverso il dilavamento *del* terreno, le eruzioni vulcaniche ecc.

Essi giungono al mare in quantità praticamente immutabile, in quanto rappresentano l'erosione naturale del suolo.

Gli inquinanti chimici naturali mobilizzati sono della stessa natura dei precedenti, ma dipendono quantitativamente dalla quota mobilizzati dall'uomo con opere di estrazione mineraria, con costruzioni costiere e con processi di lavorazione industriale, agricola ecc. (Tabella 1).

ELEMENTO	Trasporto geologico naturale (Tonn./anno) 1966	Trasporto in seguito ad intervento dell'uomo (Tonn./anno) 1967
Ferro	25.000.000	319.000.000
Azoto	8.500.000	9.800.000
Manganese	440.000	1.600.000
Rame	375.000	4.460.000
Zinco	370.000	3.930.000
Nichel	300.000	358.000
Piombo	180.000	2.330.000
Fosforo	180.000	6.500.000
Molibdeno	13.000	57.000
Argento	5.000	7.000
Mercurio	3.000	7.000
Stagno	1.500	166.000
Antimonio	1.300	40.000

TABELLA 1 - Elementi veicolati al mare con i fiumi, suddivisi tra parte derivante da erosione geologica naturale e parte causata dall'intervento umano. (Tratto da: SCEP Report 1970).i

I contaminanti chimici artificiali sono invece quelli che l'uomo è riuscito a creare ex novo con l'avvento della moderna tecnologia: i detersivi, i pesticidi e le materie plastiche ne sono alcuni esempi. Caratteristica di questo tipo di inquinanti è la loro quasi assoluta impossibilità di degradare in un ecosistema naturale. Spesso queste sostanze, chiamate per l'appunto *non biodegradabili*, passano attraverso le catene alimentari e permangono nei cicli biogeochimici, ove non vengono degradate e si concentrano.

A differenza delle sostanze biodegradabili, la pratica della diluizione e della dispersione (facilitata nell'ambiente marino) delle sostanze tossiche non biodegradabili, non toglie nulla alla tossicità che esse recano all'ambiente, sia direttamente, che per effetto dell'accumulo nel tempo.

La dispersione non le fa divenire fisiologiche rispetto all'ambiente, ma è un espediente: momentaneo per spostare un po' più avanti nel tempo (ma allargando l'area di incidenza) l'emergenza di condizioni patologiche negli ambienti antropizzati.

La natura sistemica dell'ambiente esalta poi l'azione nociva degli inquinanti tossici al punto che gli effetti nocivi più pesanti su piante, animali e sulla popolazione umana, sono dovuti a fatti di sinergismo delle varie sostanze inquinanti tra loro ed in rapporto con i fattori fisici e biologici ambientali.

I metalli pesanti possono essere considerati sia come contaminanti chimici naturali spontanei, sia come inquinanti chimici mobilizzati.

Essi d'altra parte hanno anche le caratteristiche dei contaminanti chimici artificiali, in quanto, come questi ultimi, non vengono riconosciuti nei vari processi di autodepurazione naturale, seguendo la via delle sostanze non biodegradabili.

METALLO	Conc. natur. acqua di mare in $\mu\text{g/l}$ (p.p.b.)	Bioaccumulo, fattore di concentraz. (*)			
		Plancton Fitop.	Zoop.	Macro- invertebrati	Pesci
Cadmio	0.11	1.694	9.440	82-182	180-730
Mercurio	0.15	180	172		530-12.300
Zinco	2.00	113	1.800	172.000-290.000	1.600-2.100
Piombo	0.03	2.087	15.500	7.000-10.000	< 6.000-10.000
Nichel	2.00	41	149	---	
Manganese	1.90	158	290		
Cromo	0.20	< 34	< 65	---	
Rame	2.00	38	437	24.000-35.000	50-250
Cobalto	0.05	< 190	< 365	---	

(\*) Fattore di concentrazione =  $\frac{\text{conc. elemento nell'organismo}}{\text{conc. elemento nell'ambiente acquatico}}$

TABELLA 2 - Con modifiche da: Venberg W.B. (1974): Pollution and Physiology of Marine Organism.<sup>3</sup>

I metalli pesanti rappresentano quindi, assieme a tutte le sostanze non degradabili, un grave problema di inquinamento ambientale e una seria minaccia per l'ambiente marino; infatti possono rimanere nell'acqua, praticamente immutati, per un periodo di tempo variabile tra le centinaia ed i milioni di anni. In tempi brevi i metalli possono subire diluizione o precipitare, (se la loro combinazione con anioni presenti nel mezzo supera il prodotto di solubilità del sale che si forma) e, se restano in soluzione, venire assorbiti da materiale organico od inorganico per essere poi assunti dagli organismi marini (Tabella 2). Prendendo in considerazione a questo proposito la catena alimentare: acqua di mare--plancton--molluschi filtratori, si può vedere come in questi ultimi organismi la fonte di contaminazione sia rappresentata non soltanto dalla ingestione diretta dei metalli stessi sciolti nel mezzo, ma soprattutto dal tipo di dieta a base di planctoni (concentratori primari).

Studi sull'assunzione da parte di *Mytilus edulis L.* di  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ , hanno dimostrato appunto che l'accumulo di questi radionuclidi avviene attraverso il cibo e che l'assunzione diretta dall'acqua non ha molta rilevanza.<sup>2</sup>

Da esperimenti condotti da vari ricercatori su larve di alcune specie marine, si è stabilita una scala delle tossicità relative:  $3 \text{ Hg}^{2+} > \text{Ag} > \text{Cu}^+ > \text{Zn}^+ > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^+ > \text{As}^3+ > \text{Cr}^3+ > \text{Sn}^+ > \text{Fe}^3+ > \text{Mn}^{2+} > \text{Al}^3+ > \text{Be}^{2+} > \text{Li}^+$

La tossicità dei metalli pesanti, secondo alcuni Autori, risulterebbe essere in relazione con lo stato di ossidazione del metallo, con la sua elettronegatività e con i suoi composti.

Un metallo inoltre può essere più o meno tossico in base alla velocità con la quale viene assorbito dagli organismi.

Altri fattori che influenzano la loro permeabilità attraverso le membrane sono: salinità, temperatura,<sup>4</sup> e pH<sup>5</sup> (Tabella 3). In rapporto al variare dei fattori chimici e di concentrazione sovraesposti, gli effetti dei metalli pesanti su organismi marini, possono essere letali o subletali.<sup>b</sup>

A concentrazioni tali da non provocare la morte, si sono infatti riscontrati ritardi nella maturazione delle gonadi, una minor percentuale di fertilizzazione e di sopravvivenza delle uova,<sup>7</sup> ritardi nella crescita embrionale ed un minor numero di schiuse. Le larve possono presentare aspetti anormali e si è notata una certa inibizione dell'attacco delle forme sessili.

Altri esperimenti hanno verificato influenze sull'attività respiratoria,<sup>8</sup> sulle caratteristiche del sangue, sulla circolazione e sulla osmoregolazione.<sup>9</sup>

Sembra inoltre che alte concentrazioni di metallo abbiano effetti di stress simili a quelli dovuti ad una temperatura o salinità sfavorevole,<sup>10</sup> ed è dimostrato che i pesci esposti ad acque inquinate sono più facilmente aggredibili da infezioni che non quelli di controllo, tenuti in acque non inquinate.

La possibilità di riscontrare una concentrazione non letale di metalli pesanti in organismi eduli marini, porta a considerare l'eventuale pericolo da essi rappresentato per l'uomo, qualora questi se ne cibi.

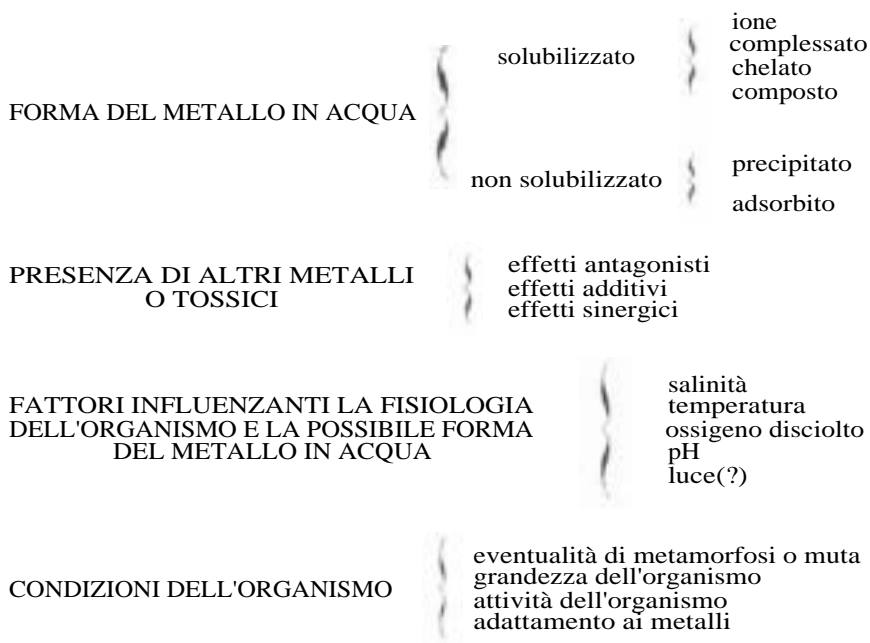


TABELLA 3 - Fattori che influenzano la tossicità dei metalli pesanti negli organismi acquatici.

Dal punto di vista dell'inquinamento chimico, l'insidia maggiore per la salute pubblica è rappresentata dalla possibilità che la concentrazione di un certo tossico nell'acqua marina non raggiunga soglie tali da provocare morie e che si instauri uno stato di equilibrio tra ambiente inquinato ed organismo inquinato, tale da garantire la sopravvivenza per un tempo indefinito. La consapevolezza degli effetti dei metalli pesanti sull'uomo si è avuta soprattutto in seguito alla tragedia di Minamata <sup>11</sup> (Giappone), ma dopo questa se ne sono verificate molte altre in varie parti del mondo rendendo il fenomeno sempre più allarmante.

La scala di pericolosità per l'uomo dei metalli più comuni può essere così riassunta: <sup>12</sup>

$Hg^2 > Cd^{2+} > Ag^+ > Ni^{2+} > Pb^{2+} > As^{3+} > Cr^{3+} > Sn^{3+} > Zn^{2+}$

La tabella 4 <sup>13,14</sup> illustra gli organi o i sistemi colpiti dai singoli elementi

Gli effetti che si sono riscontrati in seguito alla esposizione, possono essere immediati e localizzati in un solo organo o apparato, o generalizzati in tutto l'organismo.

E' evidente che l'insidia è tanto maggiore quanto più tardiva è la comparsa dei sintomi da avvelenamento che spesso si manifestano anche a distanza di molti anni.

## ELEMENTI

## ORGANI E SISTEMI

*Essenziali*

Cobalto .	Cuore-tiroide-tratto gastroenterico.
Rame	Tratto gastroenterico-eritrociti-fegato.
Zinco .	Tratto gastroenterico-sistema nervoso-polmoni.
Manganese	Sistema nervoso centrale.

*Forse essenziali*

Vana	Tratto gastroenterico.
Nichel	Tratto respiratorio (polmoni).
Stagno	Tratto gastroenterico-sistema nervoso.

*Non essenziali*

Cadmio	Polmoni-reni-sistema vascolare.
Arsenico .	Cuore-sistema nervoso-pelle-polmoni.
Mercurio .	Reni-cuore-fegato-pelle.
Piombo	Reni-fegato-ossa-sangue.

TABELLA 4 - Alcuni metalli (probabilmente) tossici per l'uomo. (Tratto da: Louria D.B. ed altri (1972), The human toxicity of certain trace elements <sup>13</sup> e da: Ghiretti F. (1977), Fisiologia generale e animale <sup>14</sup>).

**Il mercurio (Hg)**

Il mercurio, in natura, non è un elemento molto diffuso: è presente in tracce di circa 1-2 parti per milione nella litosfera e di 1 parte per miliardo nell'idrosfera e nella atmosfera. <sup>15</sup> In totale il valore medio non raggiunge una parte per milione, anche se in terreni ricchi di humus o in minerali come il cinabro (solfuro di mercurio), ve ne sono quantità rilevanti. Nella biosfera la situazione è diversa: piante ed animali tendono a concentrare l'Hg, mentre gli scarichi industriali lo diffondono sempre più nell'ambiente mettendo spesso in crisi i naturali equilibri biologici. <sup>17</sup>

Il mercurio perduto nel corso di vari processi di lavorazione <sup>18</sup> (vernici, carta, apparecchi elettrici, insetticidi, cosmetici, medicinali, ecc.) viene così distribuito nell'ambiente: <sup>19</sup>

46 %	ATMOSFERA	37 % Hg inorganico
7 %	SUOLO	9 % Hg organico
47 %	ACQUA	Hg organico
		39 % Hg inorganico
		8 % Hg organico

Il danno provocato dal mercurio metallico è quasi nullo, poiché sprovvisto di effetti tossici: molto velenosi sono invece i vapori, che, a contatto con gli *alveoli* polmonari, vengono lentamente ossidati a ioni bivalenti e provocano gravi disturbi.

La tossicità dei sali inorganici è legata alla solubilità: il più diffuso (il cloruro mercurico) è poco solubile e quindi causa difficilmente danni.

I casi di intossicazione ad opera delle sostanze sopra descritte, rappresentano generalmente fatti accidentali e non legati allo inquinamento generale dell'ambiente. I rischi più gravi per la salute pubblica sono invece rappresentati da due composti organici mercuriali: il metil - mercurio (CH<sub>3</sub>Hg) e il etilmercurio (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg. <sup>20</sup>

Questi composti derivano dalle trasformazioni operate da microorganismi aerobi ed anaerobi 21 sul mercurio presente nei sedimenti marini e lacustri; <sup>22</sup> infatti sia allo stato metallico o di sale o come composto organico, è poco solubile, e sedimenta in prossimità di acque poco mosse.

Si ha così la trasformazione da  $Hg^{2+}$  (ione bivalente) a  $CH_3Hg^+$  che solubilizzato, causa i noti fenomeni di accumulo nelle catene alimentari, ed a  $(CH_3)_2Hg$  che concentrato in bolle di gas, viene rilasciato all'atmosfera.

Ed è proprio sotto forma di metil - mercurio che lo si può riscontrare nei vari anelli della catena alimentare, ed in particolare nei pesci, dove (come ad esempio nei tonni pescati nel Mediterraneo) si arriva a concentrazioni di oltre 10 ppm.

In particolare il pescato del Mediterraneo contiene concentrazioni più elevate; questo probabilmente è dovuto al massiccio apporto di mercurio proveniente dalle zone minerarie della Toscana e delle Alpi Giulie. <sup>23</sup>

Questa maggior concentrazione di Hg riscontrabile nel pescato dei nostri mari, ha indotto i legislatori italiani ad elevare (per favorirne lo smercio) la concentrazione limite, portandola da 0.5 (limite ancora in vigore in Scandinavia ed U.S.A.) a 0.7 parti per milione.

## **Il piombo (Pb)**

Il piombo, non possedendo alcuna funzione fisiologica, è considerato un elemento non essenziale per la vita. (Tabella 4).

A tutt'oggi vi sono stati solo casi sporadici di avvelenamento da Pb, e la maggior parte di questi sono avvenuti per incidenti di tipo professionale.

Si è assistito tuttavia, con l'avvento dell'era industriale ed in special modo con l'incremento della motorizzazione, ad un continuo aumento della sua concentrazione nell'ambiente.

L'esempio più significativo è rappresentato dalla ricerca fatta nel 1969 sui ghiacci della Groelandia del Nord (fig. 1).

Il piombo depositatosi sui ghiacci della Groelandia nel corso dei millenni, all'esame dei diversi strati prelevati per mezzo di un carotatore, risulta aumentato proporzionalmente nel tempo.

Negli strati che corrispondono all'800 a.C., risulta in tracce (inquinamento di fondo); aumenta lentamente con l'inizio della prima utilizzazione e sale considerevolmente dopo l'inizio della era industriale. Attualmente la quantità di questo elemento è di oltre 20 volte superiore al valore trovato nello strato di ghiaccio corrispondente al 18° secolo, ma il confronto è ancor più preoccupante se questo valore viene raffrontato alla quantità naturale di fondo.

Il piombo viene utilizzato come antidetonante (piombo tetraetile delle benzine), ma anche per la produzione di leghe, tubi, munizioni, impasti di pentole e vasi, pigmenti per coloranti (minio, biacca, ecc.).

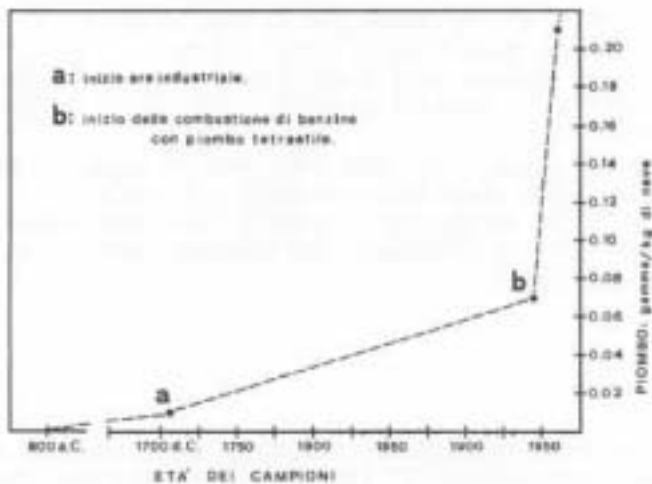


Fig. 1 - Con lievi modifiche e ridisegno. Da Murozumi M., Cow T.J., Patterson C. (1969): Chemical concentration of pollutant lead aerosols, terrestrial dust and sea salts in Greenland and antarctic snow strata.<sup>25</sup>

A questo proposito sono da ricordare alcune intossicazioni per ingestione di piombo da parte di alcuni bambini intorno agli anni '40: il Pb infatti era un comune componente delle pitture per interni (un frammento delle dimensioni di un'unghia ne contiene da 50 a 100 mg) ed i bambini che vivevano in fabbricati anteriori al 1940 hanno sofferto avvelenamenti per aver ingerito scaglie di pittura al piombo.

L'uomo assume giornalmente una discreta quantità di questo metallo, sia per via alimentare, sia per via inalatoria; l'introduzione media è di circa 0.30 mg/giorno : 0.26 deriverebbero dagli alimenti, 0.02 con l'acqua potabile e 0.02 per via inalatoria.<sup>26</sup>

### Lo zinco (Zn)

Lo zinco si trova in natura quasi esclusivamente in forma combinata con zolfo ed ossigeno; la principale fonte di estrazione è la sfalerite (solfuro cubico di Zn).

Numerosi sono i suoi sali impiegati nell'industria per la fabbricazione di leghe (ottoni e bronzi), di vernici, di gomme.<sup>27</sup>

Secondo alcuni Autori, l'esposizione umana allo zinco è di recente aumentata notevolmente per l'esteso uso di polveri e di shampoos che appunto contengono questo metallo:<sup>27</sup> lo zinco è da ricordare come un metallo moderatamente tossico (\*)<sup>1</sup>

(\*) Si intendono moderatamente tossici quegli elementi che hanno un LD<sub>50</sub> (dose letale per il 50% dei campioni) per i piccoli mammiferi, compreso tra i 10 ed i 100 mg di sostanza per Kg di peso corporeo dell'animale. Lo Zn provoca nell'uomo l'avvelenamento, dopo ingestione di 250 mg/Kg.



oltre che elemento essenziale per la vita, in quanto è implicato in vari processi metabolici e legato ad enzimi come l'anidrasi carbonica nei globuli rossi, l'alcool deidrogenasi, la glutammico deidrogenasi nel fegato di alcuni mammiferi, la lattico deidrogenasi nei muscoli.

La carenza di zinco nella dieta può causare dermatiti,<sup>29</sup> mentre sembra di valido aiuto nella guarigione di ferite.<sup>30</sup>

Tre sono le vie attraverso le quali lo Zn viene assunto dagli organismi: per via alimentare, per contatto diretto con la pelle, per via inalatoria.<sup>31</sup>

## Il Cadmio (Cd)

Il cadmio viene largamente utilizzato dall'industria: si trova nei conduttori elettrici, in vari tipi di contenitori, nelle ceramiche, nei pigmenti, negli accumulatori, nei prodotti antiruggine. E' un componente di varie leghe e viene usato nell'industria fotografica, di placcatura, della gomma ed aeronautica.

Si libera nell'ambiente attraverso la distribuzione di materie plastiche e gli scarichi industriali. Poiché il cadmio è presente sulla crosta terrestre costantemente associato allo zinco, nella proporzione di 1 : 350, viene liberato dal processo di fusione dello zinco: esiste una stretta interazione tra questi due metalli, che sono molto affini tra loro anche chimicamente, tanto che negli organismi possiedono effetti metabolici simili.

Il cadmio, comunque, non è considerato un elemento essenziale (Tabella 4) e la sua presenza, in determinate concentrazioni, può risultare altamente nociva per gli organismi: una esposizione acuta ai fumi di ossido di cadmio, nella concentrazione di alcuni milligrammi per metro cubo, produce un caratteristico quadro clinico che compare dopo 4-10 ore dall'esposizione, con dispnea, tosse, costrizione toracica e dolore sottosternale; successivamente può comparire edema polmonare con diminuzione della funzione respiratoria.

In animali da esperimento, l'esposizione al cadmio può portare alla fibrosi polmonare, ma ciò non è mai stato documentato nell'uomo. Nei casi mortali, oltre ai danni polmonari si sono riscontrate anche acute necrosi corticali del rene.

Si sono osservate manifestazioni di tossicità acuta in individui che avevano ingerito dolciumi contenenti grandi quantità di cadmio: crampi gastrici, vomito e spossatezza erano i sintomi più frequenti.

L'esposizione cronica al cadmio può dar luogo a gravi malattie, data la capacità del metallo di legarsi alle cellule umane.

Negli individui esposti professionalmente al cadmio per periodi prolungati, si sono riscontrati molto spesso enfisemi e proteinuria.

Altri effetti riguardano danni ai nervi olfattivi ed è stata supposta una diretta correlazione tra il cadmio e l'ipertensione, la bronchite, il cancro polmonare.

Indagini effettuate da alcuni Autori indicano che ogni giorno vengono ingeriti da 50 a 60 µg di cadmio con una escrezione urinaria di 2 µg.<sup>33</sup> Gli alimenti che contengono notevoli quantità di questo metallo sono: il tè, il caffè, i molluschi, i reni degli animali, e vari tipi di cereali; sono stati trovati livelli di 3.1 ppm nelle ostriche e di 11.22 ppm in alcuni pesci, concentrazioni queste che possono rappresentare un notevole rischio per la salute umana.

Il cadmio è stato pure ritrovato nell'acqua potabile a concentrazioni alle volte superiori alle 10 ppb.<sup>15</sup>

Nell'acqua di mare è normalmente presente in concentrazione molto bassa (circa 0.09 ppb) ma questi valori possono aumentare notevolmente nelle acque vicine agli scarichi industriali.

## PARTE II

Inquinamento da metalli pesanti nella laguna di Venezia

### *Nota preliminare*

La laguna di Venezia è un ecosistema le cui caratteristiche eccezionali derivano soprattutto dal suo alto grado di antropizzazione; in essa infatti, è inserita una città soggetta per tutto il periodo dell'anno ad un intenso afflusso turistico, le sue isole sono quasi tutte abitate e, limitatamente alla zona occidentale è insediato un importante centro industriale che influenza sensibilmente l'ambiente circostante ed in particolare la sua componente biologica.

Questa situazione, pur comportando indubbi vantaggi sul piano economico, non rappresenta certo una garanzia per l'ambiente naturale e gli inevitabili inquinanti che ne derivano, fanno sempre più sentire l'effetto dannoso della loro azione su cose, animali, piante e, naturalmente, sull'uomo.

La Laguna di Venezia è stata oggetto di studi e ricerche che molto hanno contribuito alla sua conoscenza e che hanno rilevato l'unicità e l'estrema importanza di questo ambiente.

E' nostra convinzione tuttavia che raramente tali studi abbiano condotto a ricerche sistematiche su l'intero complesso lagunare e che quest'ultime, quando non lacunose, siano state per lo più parziali od episodiche e che, soprattutto nel periodo successivo all'insediamento del centro industriale, per la massiccia immissione di nuovi inquinanti e la conseguente veloce trasformazione dell'ambiente stesso, la valutazione sulla situazione della laguna sia divenuta sempre più confusa ed approssimativa.

Sentiamo quindi la necessità di approfondire, su tutto il territorio lagunare, le indagini intese a chiarire la quantità e la qualità degli inquinanti immessi ed a valutarne gli effetti.<sup>34</sup>

In questa nota preliminare, riportiamo i dati relativi alla presenza di alcuni metalli pesanti nelle acque ed in bivalvi della

## LA LAGUNA DI VENEZIA

### Bacino Meridionale -

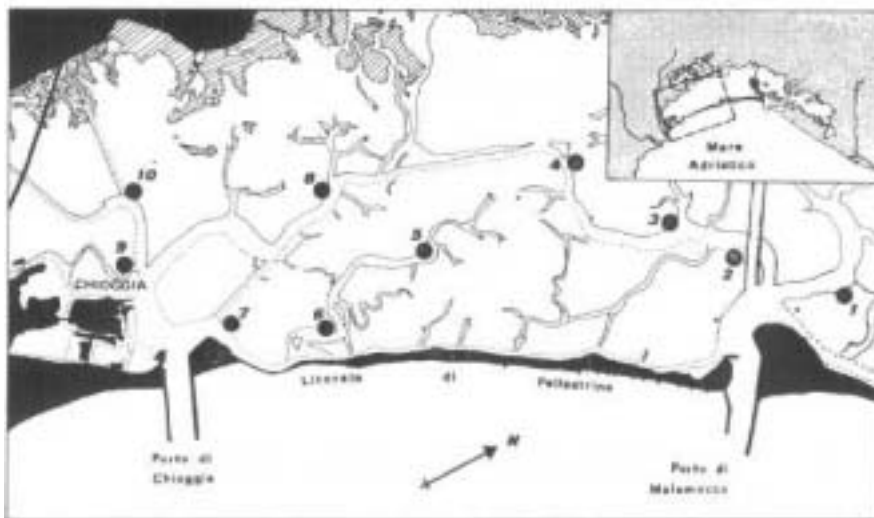


Fig. 2

Scala 1 : 160.000

Laguna di Venezia, raccolti nei mesi di Maggio, Giugno, Settembre, Ottobre del 1977, e relativi al bacino meridionale: è questa una parte di una vasta ricerca, tutt'ora in corso, estesa a tutta la Laguna di Venezia, che consentirà di visualizzare la distribuzione di questi inquinanti ed il loro rapporto con l'ambiente. Per la nostra ricerca si sono prelevati campioni di acqua della laguna in corrispondenza del bacino meridionale dove numerose sono le mitilicoltura: è stata nostra intenzione, infatti, determinare il contenuto in metalli pesanti contemporaneamente e nelle acque e nei molluschi che vivono in queste (fig. 2).

Ciò allo scopo di evidenziare un chiaro rapporto tra la concentrazione nell'acqua e quella nel mollusco, fornendo contemporaneamente importanti informazioni sull'andamento dell'inquinamento e sul relativo accumulo da parte degli organismi.

Tra i molluschi è stato scelto il *Mytilus gallo provincialis* Lamk in quanto largamente diffuso e perché, a ragione, è considerato un ottimo indicatore biologico degli inquinamenti, data la sua straordinaria capacità di trattenere e concentrare le eventuali impurità dell'acqua.<sup>35</sup>

Non è da dimenticare inoltre, che i mitili rappresentano una fonte di alimento anche per l'uomo e rivestono quindi una notevole importanza economica.<sup>36</sup>

I metalli da noi considerati sono stati il mercurio, il cadmio, il piombo e lo zinco.

I campionamenti sono stati fatti per ogni stazione due volte al mese, sia in marea entrante, sia in marea uscente.

Le 10 stazioni di prelievo sono illustrate dalla figura 2.

I mitili venivano raccolti in numero di 10 per campione, contrassegnati, immessi in appositi contenitori ed immediatamente refrigerati in frigoriferi portatili.<sup>37</sup>

L'acqua, pure refrigerata, veniva raccolta a circa 30 cm. di profondità nelle immediate vicinanze di ciascuna stazione di prelievo. Il materiale, trasportato al più presto nei nostri laboratori, veniva mantenuto ad una temperatura di 2-6 °C durante la notte e quindi analizzato.

I campioni di acqua e di mitili raccolti nelle 10 stazioni sopracitate, sono stati complessivamente 160; l'analisi del contenuto in metalli riguardava la sola parte edule dell'animale, che veniva raccolta aprendo le valve con uno strumento non metallico, per evitare che le reali concentrazioni dei metalli venissero alterate.

Dall'omogenato di 10 esemplari di ciascun lotto venivano prelevati 5 g di sostanza, posti in palloncino pirex e digeriti con miscela solfonitrica, prima a freddo e poi a caldo.

Al termine della digestione, dopo aver lasciato a raffreddare, si versava la soluzione, comprese le acque di lavaggio dell'apparecchio, in palloncini tarati da 100 cc. e si portava a volume. I campioni di acqua venivano analizzati *in toto*, previa aggiunta di 5 ml di acido nitrico ogni 95 ml di acqua.

La determinazione del contenuto di metalli era eseguita mediante spettrometria in assorbimento atomico.<sup>38</sup>

L'apparecchio da noi usato è un PYE UNICAM SP 90 Series 2 ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER completo di accessori: le letture sono state registrate su un UNICAM AR 25 LINEAR RECORDER.

I dati relativi alle analisi dei campioni sono riassunti nelle tabelle 5 e 6.

	Maggio	Giugno	Settembre	Ottobre
	X	X	X	X
Hg	0.51	0.55	0.50	0.52
Cd	1.88	1.98	1.96	1.92
Pb	1.31	1.21	1.17	1.23
Zn	54.2	51.7	52.3	48.6

TABELLA 5 - Concentrazione di metalli (espressi in ppm/peso umido) nei mitili. X = media relativa alle 10 stazioni.

	Maggio	Giugno	Settembre	Ottobre
	X	X	X	X
Hg	0.0088	0.0094	0.0090	0.0094
Cd	0.12	0.13	0.13	0.12
Pb	0.16	0.14	0.10	0.12
Zn	0.09	0.11	0.12	0.09

TABELLA 6 - Concentrazione di metalli (espressi in ppm) nell'acqua. X = media relativa alle 10 stazioni.

Non si sono notate notevoli differenze di concentrazione dei metalli nei campioni di acqua e di mitili prelevati durante l'alta e la bassa marea.

Anche le differenze tra le singole stazioni non sono state rilevanti, cosa che starebbe a dimostrare una notevole omogeneità delle acque del bacino meridionale della laguna veneta.

Qualche punta di concentrazione massima (0.7 ppm di Hg, 74 di Zn, e 2.3 di Cd nei mitili) è stata rilevata sporadicamente nelle stazioni 1, 7, 9, 10.

In definitiva, dai risultati ottenuti, si può osservare come la concentrazione dei metalli da noi considerati nei mitili e nella acqua di mare della Laguna di Venezia, non si discostino molto dai risultati ottenuti anche da altri Autori.<sup>39,40,41-42</sup>

Si nota tuttavia un aumento abbastanza evidente nelle concentrazioni di Pb, Hg e Cd nei mitili lagunari rispetto ad altri campioni da noi pure analizzati, provenienti da altre zone dell'Adriatico meridionale (Taranto, Manfredonia, ecc.).

Le quantità riscontrate non sono da considerarsi comunque dannose, nè per i mitili stessi, nè per l'uomo.

#### Bibliografia:

- 1 PAOLETTI A. (1975), Oceanografia medica ed inquinamento. pp. 321. *Liquori Ed.*
- 2 PENTREATH R.J. (1973), The accumulation from water of <sup>65</sup>Zn, <sup>54</sup>Mn, <sup>58</sup>Co, <sup>59</sup>Fe, by the mussel *Mytilus edulis*. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* 53: 127-143.
- 3 VENBERG W.B. (1974), Pollution and physiology of marine organism. *F.Y. Venberg, Berlin.*
- 4 MAC LEOD J.C., PASSAH E. (1973), Temperature effects on Mercury accumulation, toxicity and metabolic rate in rainbow trout. *J. Fish. Res. Biol. Canada.* 30: 485-497.
- 5 CAIRNS J., ed altri (1972), The effects of pH, solubility, temperature upon the acute toxicity of zinc to the bluegill sunfish (*Lepomis macrochirus*). *Kansas Acad. Sci.* pp. 74-81.
- 6 CALABRESE A., COLLIER R.S., NELSON D.A., MAC INNES J.R. (1973), The toxicity of heavy metals to embryos of the american oyster (*Crassostrea virginica*). *Marine Biology* 18: 162-166.
- 7 KINNE O., ROSENTHAL H. (1967), Effects of sulfuric water pollutants on fertilization, embryonic development and larvae of the hearing *Clupea harengus*. *Mar. Biol.* 1: 65-83.
- 8 SPARKS R.E., ed altri (1972), The use of bluegill breathing rates to detect zinc. *Water Research.* 6: 895-911.
- 9 MC. KIM J.M., ed altri (1970), Changes in the blood of brook *Salvelinus fontinalis* after short term and long term exposure to copper. *J. Fish. Res. Biol. Canada.* 27: 1183-1189.
- 10 PIPPY J.H.C., MARE G.M. (1969), Relationship of river pollution to bacterian infection in salmon (*Salmo solar*) and suckers. *Trans. Amer. Fish. Soc.* 98: 685-690.
- 11 IRUKAJAMA K. (1967), The pollution of Minamata bay and Minamata disease. *Advances in Water Poll. Res.* 3: 153-168.
- 12 M.A.S. (1974), Research needs: water quality criteria. Committee of the Environmental Acad, of Sciences.
- 13 LOURIA D.B., ed altri (1972), The human toxicity of certain trace elements. *Annals of Internal Medicine.* 76: 307-319.
- 14 GHIRETTI F. (1977), Fisiologia generale e animale. Cap. 1: 41-49. *UTET, Torino.*
- 15 GOLDWATER J. (1971), L'inquinamento da mercurio. *Le Scienze* 36(6): 40-47.
- 16 U.S. DEPT. OF INTERIOR (1970), Mercury in the environment. Geological Survey professional paper N. 713. *Governement Printing office, Washington.*
- 17 JONES A.M., JONES Y., STEWART W.P. (1972), Mercury in marine organism of the Tay region. *Nature* 238: 164-165.

- 18 U.S. DEPT. OF COMMERCE (1970), -Mercury » Staff report, National Industrial Pollution. Control Council.
- 19 WALLANCE R.A., FULKERSON W., SHULTS W.D., LYON W.S. (1971), Mercury in the environment: the human element. *Oak Ridge National Laboratory*, Tenn.
- 20 BILLEN G., ed altri (1974), A bacterial methylmercury-mineralizing activity in river sediments. *Water Res.* 8: 613-620.
- 21 WOOD J.M., KENNEDY F.S., ROSEN C.G. (1968), Synthesis of methylmercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium. *Nature* 220: 173-177.
- 22 JANSEN S., JERNELOW A. (1969), Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature* 222: 753-7b4.
- 23 MAJORI L., PETRONIO F. (1973), Su una metodologia semplificata di dosaggio del mercurio nei tessuti biologici. *Igiene Moderna*. Gennaio-Febbraio.
- 24 CALAPAJ R., CIRAOLO L., CALABRO' G. (1973), Indagine sul mercurio contenuto nel pesce spada dello Stretto di Messina. *Annali della Facoltà di Economia e Commercio dell'Università di Messina* 2:5-25.
- 25 MUROZUMI M., COW T.J., PETTERSON C. (1969), Chemical concentration of pollutant lead aerosols, terrestrial dust and sea salts in Greenland and antarctic snow strata. *Goec. Cosmoc. Acta*.
- 26 GOLDBERG E.D. (1970), The chemical invasion of the oceans by man. Global effects of environmental pollution. *Singer S.F. - Reidel Publ. Co.* Holland.
- 27 STOCKER H.S., SEAGER S.L. (1974), Inquinamento dell'aria e della acqua. *ISED*.
- 28 CASARRETT L.J., JOHN DAULL M.D. (1975), Toxicology, the basic science of poisons. *Mac Millan, Inc.* New York. pp. 455-461; 496-498.
- 29 BOWEN M.J.M. (1960), Trace elements in biochemistry. *Acad. Press*, London and New York.
- 30 BERT L., VALLE E. (1959), Biochemistry, Physiology and Pathology of Zinc. *Physiol. Rev.* 39: 443-490.
- 31 PORIRS W.J., ed altri (1966), Zinc metabolism. pp. 378, *Thomas, Springfield Ill.*
- 32 CARROL R.E. (1966), The relationship of cadmium in the air to cardiovascular disease death rates. *J. A.M.A.* 198: 177-185.
- 33 SCHROEDER H.A. (1967), Cadmium, chromium and cardiovascular disease. *Circulation* 35: 570-582.
- 34 MORETTI G., ZUZZI L., LIONELLO A., GUIDI M. (1976), Metalli pesanti. *Acqua & Aria* 2: 131-133.
- 35 SCHULTZ-BALDES M. (1974), Lead uptake from sea water and food, and lead loss in the common mussel, *Mytilus edulis*. *Marine Biology* 25: 177-193.
- 36 CAMERA DI COMMERCIO, INDUSTRIA, ARTIGIANATO E AGRICOLTURA DI VENEZIA (1976), Relazione sui mercati ittici all'ingrosso di Venezia e Chioggia. pp. 67, Venezia.
- 37 SOUDAN F. (1965), La conservation pat le froid des poissons, crustacés et mollusques. *Bailliére et fils*, Paris.
- 38 PRICE W.J. (1974), Analytical atomic absorption spectrometry. *Heyden and Son Ltd.*
- 39 BARBARO A., FRANCESCON A., POLO B., BILIO M., (1978), *Balanus amphitrite* (Cirripedia: Thoracica) - A Potential Indicator of Fluoride, Copper, Lead, Chromium and Mercury in North Adriatic Lagoons. *Marine Biology* 46: 247-257.
- 40 PHILLIPS D.J.H. (1977), The Common Mussel *Mytilus edulis* as an Indicator of Trace Metals in Scandinavian Waters. Zinc and Cadmium. *Marine Biology* 43: 283-291.
- 41 CARAVELLO G.U., DAL TOSO C., ZUZZI L., BARONI A., MORETTI G. (1977), Il mercurio nei molluschi. *Acqua & Aria* 9: 633-635.
- 42 PRINGLE B.H., HISSONG D.E., KATZ E.L., MULAKWA S.T. (1968), Trace metal accumulation by estuarine mollusks. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, Proceedings of the American Society of Civil Engineers 94: 455-475.