

E. BACCI, F. BALDI, R. BARGAGLI, S. FOCARDI, C. LEONZIO,  
V. SPADINI (\*)

RILEVAMENTI QUANTITATIVI DI METALLI IN TRACCE  
E IDROCARBURI CLORURATI NEL LAGO  
DI MONTEPULCIANO (SIENA)

**Riassunto** — E' stato analizzato il contenuto di metalli in tracce (Hg, Zn, Mn, Cu, Pb e Cd) nei sedimenti superficiali ed in specie ittiche del Lago di Montepulciano; in alcune di queste ultime, sono state altresì valutate le concentrazioni di alcuni idrocarburi clorurati (Esaclorob., Heptac., Hept. Epox., DDE, DDT, DDD e Aroclor 1260). Il livello di *background* per i metalli e la modestissima quantità degli altri composti, depongono per una pressoché totale assenza di contaminazione da parte del suddetto gruppo di sostanze.

**Summary** — *Quantitative determination of trace metal and chlorinated hydrocarbons in the Lake Montepulciano.* In order to establish the contamination level of trace metal (Hg, Zn, Mn, Cu, Pb and Cd) in the Montepulciano Lake, the surficial sediments and some kinds of fishes were analyzed. In four species of fishes besides, the concentrations of chlorinated hydrocarbons were evaluated. The results show that the lake is almost uncontaminated, since the values obtained are in the range of those usually found in unpolluted environments.

**Key words** — Trace metals, chlorinated hydrocarbons, sediments, fishes, Montepulciano Lake (Tuscany).

INTRODUZIONE

Nella zona più meridionale della Val di Chiana toscana, al limite tra la provincia di Siena e l'Umbria, si trovano i laghi di Montepulciano e di Chiusi, residui delle antiche paludi della Chiana (LOSACCO, 1944).

---

(\*) Istituto di Anatomia Comparata dell'Università, Via delle Cerchia 3, 53100 Siena.

Malgrado i due bacini rivestano una certa importanza sia socio-economica (per gli usi plurimi delle acque: potabili, irrigui, pesca ecc.) che ambientale (costituiscono infatti una delle poche zone umide dell'Italia centrale), non esistono notizie bibliografiche sul loro stato di contaminazione.

Abbiamo quindi ritenuto utile tentare di colmare questa lacuna iniziando una serie di ricerche sul Lago di Montepulciano. Nell'ottica suddetta, vengono qui riportati i risultati sul contenuto di alcuni metalli in tracce nei sedimenti superficiali e degli stessi metalli, più alcuni idrocarburi clorurati, nelle specie ittiche di maggiore rilevanza economico-alimentare.

Questo tipo di informazioni, oltre ad ampliare le nostre conoscenze sulla situazione di quella zona, sono indispensabili nella programmazione di insediamenti residenziali e, ancor più, di quelli industriali.

#### AREA DI STUDIO

Il Lago di Montepulciano è caratterizzato da una modestissima profondità (max 3,5 m) con la conseguenza di notevoli fluttuazioni di livello (frequenti esondazioni nei mesi più piovosi e condizioni di magra con occasionali morie di pesce, nei mesi estivi). Ha una quota media di 248 m s.l.m. con una superficie di circa 1,8 Km<sup>2</sup>. Negli anni più recenti (BORGHI, 1975) la massima estensione è stata raggiunta nel 1960 (249 m s.l.m. di quota ed una superficie di 2,61 Km<sup>2</sup>), mentre la minima (247,8 m s.l.m. ed una superficie di soli 0,7 Km<sup>2</sup>) ha avuto luogo nell'estate del 1971. Gli immissari principali sono costituiti dai torrenti Parce e Salcheto (fig. 1), con bacino imbrifero nelle zone di Chianciano e Montepulciano, ove sono altresì convogliati gli scarichi urbani dei due paesi.

#### MATERIALI E METODI

*Analisi dei sedimenti superficiali:* i campioni sono stati prelevati in 15 stazioni con una piccola benna simile al *ROSS clamshell snapper* e conservati in contenitori di PVC a 4°C. In laboratorio, i sottocampioni destinati all'analisi del Hg<sub>tot.</sub> sono stati posti in congelatore; i rimanenti sono stati essiccati in stufa a 60°C. L'analisi granulometrica dei sedimenti è stata eseguita secondo la metodica descritta in un precedente lavoro (BALDI, BARGAGLI, 1978). La

determinazione del  $Hg_{tot}$ . è stata eseguita allo spettrofotometro ad assorbimento atomico (Perkin-Elmer, 300S) senza fiamma, dopo estrazione acida con soluzione solfo-nitrica, secondo il metodo di AGEMIAN e CHAU (1976), Zn, Pb, Cu, Mn e Cd sono stati determinati sempre allo SAA, con fiamma (aria/acetilene) e dopo attacco a caldo ( $70^{\circ}C$ ) con una soluzione v/v di  $HNO_3$  4N e HCl 0,7N (OLIVER, 1973).

*Analisi dei campioni biologici:* è stato analizzato il tessuto muscolare di: scardola (*Scardinius erythrophthalmus* (L.)), tinca (*Tinca tinca* (L.)), persico sole (*Lepomis gibbosus* (L.)), persico reale (*Perca fluviatilis* L.) e Luccio (*Esox lucius* (L.)).

A) *Metalli:* il materiale (circa 1 g) è stato mineralizzato con  $HNO_3$  conc. in recipienti di teflon sotto pressione ad una temperatura

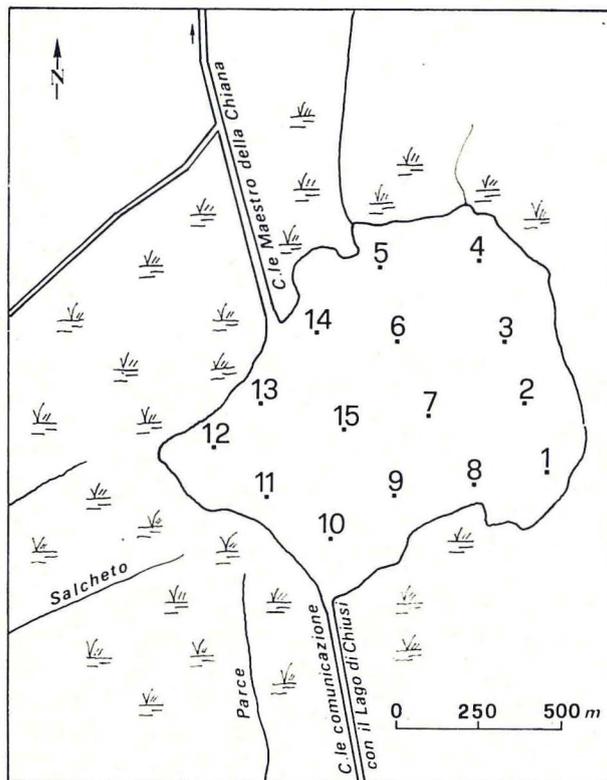


Fig. 1 - Rappresentazione schematica del Lago di Montepulciano con le stazioni di prelievo dei campioni di sedimento.

di 120°C (STOEPLER, BACKHAUS, 1978). La concentrazione dei metalli è stata determinata mediante spettrofotometria di assorbimento atomico: per il Hg è stata usata la tecnica del vapore freddo, per lo Zn l'atomizzazione in fiamma aria-acetilene, mentre per Mn, Cu, Pb e Cd è stata utilizzata l'estrazione in metil-iso-butilchetone (MIBK), dopo chelazione con sodio dietilditiocarbammato (NaDDC) secondo il metodo proposto da JULSHAMN, BRAEKKAN, 1975.

B) *Idrocarburi clorurati*: il materiale (circa 20 g) è stato liofilizzato, omogeneizzato ad estratto in Soxhlet per 8 h in n-esano. Sottocampioni sono stati essiccati a 105°C per valutare la % di H<sub>2</sub>O e quindi il peso secco (Ps). L'estratto è stato portato a secco per la determinazione della materia organica estraibile (M.O.E.); il residuo, ripreso con 10 ml di n-esano è stato trattato con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> per l'eliminazione dei lipidi (MURPHY, 1972). Dopo purificazione su Florisil essiccato, si è proceduto alla separazione dei pesticidi clorurati dai PCB <sup>(1)</sup> mediante adsorbimento su gel di silice e successive eluizioni con n-esano e benzene (SNYDER, REINERT, 1971). Le analisi sono state eseguite con gas cromatografo Perkin-Elmer mod. F22 e con ECD ad Ni<sup>63</sup>, usando colonne in vetro di 200 cm (diametro interno di 0,64 cm) riempite con DC 200 al 10% su Gas Chrom Q BW-DMCS 100-120 mesh e con QF1 al 5% su Chromosorb W AW-DMCS 80-100 mesh. La sensibilità strumentale è stata calcolata con il metodo dell'addizione di *standards*. I PCB sono stati valutati mediante confronto con il preparato commerciale Aroclor<sup>R</sup> 1260 (Monsanto Co., USA).

## RISULTATI E DISCUSSIONE

### *Sedimenti superficiali*

Tutti i campioni raccolti hanno un colore grigio scuro ed emanano l'odore caratteristico dell'acido solfidrico. L'analisi granulometrica, condotta dopo l'eliminazione dei carbonati e della materia organica, ha permesso di rilevare che tutti i campioni sono costituiti da particelle molto fini (diametro medio compreso tra i 5 ed i 2 µ). Nonostante la maggiore accuratezza nell'interpretazione dei

---

(1) Policlorobifenili.

risultati, esprimendo le concentrazioni delle sostanze adsorbite al sedimento per unità di superficie ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ), invece che per unità di peso ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (BALDI, BARGAGLI, 1978), nella presente ricerca si è ritenuto più opportuno riferire le quantità di metalli trovate all'unità di peso. Da un lato poichè la natura argillosa di tutti i campioni, con la conseguente omogeneità dei valori granulometrici, fa prevedere valori dell'area superficiale molto simili tra loro, dall'altro poichè esprimendo le concentrazioni in  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , si facilita il con-

TAB. 1 - Concentrazione di metalli in tracce nei sedimenti superficiali. I valori sono espressi in  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (peso secco).

Stazione	Hg	Zn	Mn	Cu	Pb	Cd
1	0,17	125	446	18	<15	<5
2	0,18	96	340	14	<15	<5
3	0,25	67	558	18	<15	<5
4	0,17	142	392	36	<15	<5
5	0,18	129	490	33	<15	<5
6	0,26	59	704	9	<15	<5
7	0,12	113	372	17	<15	<5
8	0,13	94	461	14	<15	<5
9	0,22	52	370	29	<15	<5
10	0,20	66	420	28	<15	<5
11	0,18	90	330	29	<15	<5
12	0,14	73	270	30	<15	<5
13	0,25	50	550	27	<15	<5
14	0,21	15	288	3	<15	<5
15	0,16	30	500	12	<15	<5

fronto con i valori riportati in letteratura per sedimenti lacustri con caratteristiche granulometriche simili alle nostre e metodi di attacco chimico pressochè uguali a quelli da noi impiegati. E' risultato così che le concentrazioni dei metalli analizzati nei sedimenti superficiali del Lago di Montepulciano (tab. 1), sono tutte di poco inferiori o corrispondenti a quelle indicate come *background* da FORSTNER (1976), nei sedimenti del Lago di Costanza. I nostri valori del  $Hg_{tot.}$ , sebbene siano da ritenersi naturali, risultano superiori ( $\bar{x} = 0,18 \mu g.g^{-1}$ ) e quelli riportati come *background* per es. da N.F. SHIMP *et Al.* [1971] nel Lago Michigan ( $\bar{x} = 0,08 \mu g.g^{-1}$ ).

### Materiale biologico

Le concentrazioni dei metalli in tracce nel tessuto musco-

TAB. 2 - Concentrazione di metalli in tracce nell'ittiofauna. I valori sono espressi in  $\mu g . g^{-1}$  (peso fresco).

Specie	Persico r.	Persico s.	Scardola	Luccio	Tirca
N° ind.	16	10	16	16	16
Lung. cm	15 - 18	11 - 13	22 - 27	27 - 38	26 - 33
Peso g	70 - 150	39 - 57	205 - 360	190 - 450	390 - 670
Hg *	0,19 ± 0,03	0,08 ± 0,02	0,23 ± 0,05	0,21 ± 0,10	0,19 ± 0,01
Zn *	2,56 ± 0,20	7,77 ± 1,80	11,50 ± 3,10	2,70 ± 0,36	2,52 ± 0,05
Mn *	0,08 ± 0,01	0,23 ± 0,06	0,24 ± 0,08	0,10 ± 0,02	0,14 ± 0,05
Cu *	0,93 ± 0,50	<0,25	<0,25	0,75 ± 0,24	1,20 ± 0,67
Pb	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

\* =  $\bar{x} \pm DS$ .

lare dei pesci, sono riportate in tab. 2. Da un confronto con i dati della letteratura, per esemplari delle stesse specie e provenienti da corpi idrici « non contaminati » (UTHE, BLIGH, 1971), solo il mercurio presenta una leggera anomalia, con valori simili a quelli riferiti da BEGLIOMINI *et al.* (1975) nel Lago Trasimeno o in altri bacini dell'Umbria. Non essendoci nelle aree limitrofe del lago alcun impianto industriale che utilizzi del mercurio, l'anomalia sembra imputabile alla presenza nelle zone circostanti di mineralizzazioni a cinabro, che presentano il loro nucleo centrale nei giacimenti del M. Amiata. Il mercurio rilasciato nell'atmosfera, durante i processi di arrostitimento del minerale, avvenuti per oltre un secolo nella zona amiatina, potrebbero aver interessato i suoli, i sedimenti e quindi la fauna di un'area molto più vasta di quanto a prima vista potrebbe supporre. In nessun caso comunque, i valori rinvenuti nelle specie eduli superano i valori fissati dalla legislazione vigente e dalla O.M.S. (1973).

Le concentrazioni di idrocarburi clorurati nel tessuto muscolare dei pesci analizzati sono riportate nella tab. 3. Da un confronto sommario con i dati della letteratura per organismi di acque dolci (VEITH *et al.*, 1979) i valori da noi riscontrati, pur non rientrando fra quelli a media e forte contaminazione, non sono neppure da considerare fra quelli ottenuti in ambienti non contaminati. La presenza di idrocarburi clorurati nel nostro materiale non deve tuttavia sorprendere poichè, sebbene queste sostanze siano state sintetizzate e messe in commercio solo pochi decenni fa, sono ormai pressochè diffuse nei più disparati ecosistemi. L'uso di alcuni idrocarburi clorurati (ad es. DDT e Heptachlor) anche se in modeste quantità, nell'immediato ultimo dopo guerra e le successive restrizioni e/o abolizione della commercializzazione, fanno prevedere una situazione di stabilità o di regressione; l'unico rischio reale di contaminazione, tra i contaminanti da noi presi in esame, potrebbe venire dai PCB. L'uso e la diffusione di questi ultimi prodotti è in continuo aumento, sarà interessante pertanto studiare la loro evoluzione nell'ittiofauna di questo bacino a distanza di 5-10 anni. Ciò anche allo scopo di verificare se le misure di contenimento nella produzione dei PCB, recentemente attuate, saranno veramente efficaci.

TAB. 3 - Concentrazione di alcuni idrocarburi clorurati nell'ittiofauna. Valori espressi in ng . g<sup>-1</sup> (peso secco).

Specie	Persico reale	Luccio	Tinca	Scardola
N° ind.	6	6	6	6
Peso g *	91,7 ± 29,9	272,5 ± 94,4	518,0 ± 129,5	307,5 ± 53,8
( ** )	(70 - 150)	(190 - 450)	(390 - 660)	(240 - 360)
M.O.E. % *	2,14 ± 0,71	1,55 ± 0,31	8,57 ± 2,38	10,38 ± 2,85
( ** )	(1,12 - 2,83)	(1,24 - 1,94)	(7,09 - 12,77)	(7,79 - 15,06)
ESACLOROB. *	4,8 ± 1,3	4,1 ± 1,3	5,5 ± 2,8	9,2 ± 2,2
( ** )	(3,6 - 6,9)	(1,8 - 5,1)	(3,6 - 10,3)	(6,6 - 11,7)
HEPTAC.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
HEPT. EPOX. *	6,1 ± 1,1	2,7 ± 0,7	2,7 ± 0,3	3,1 ± 0,4
( ** )	(4,6 - 7,6)	(2,0 - 3,7)	(2,4 - 3,2)	(2,4 - 3,5)
p p <sup>1</sup> DDE *	27,4 ± 6,9	15,8 ± 3,8	55,5 ± 40,5	35,0 ± 13,4
( ** )	(17,5 - 36,1)	(12,6 - 22,7)	(31,7 - 127,2)	(20,1 - 53,7)
p p <sup>1</sup> DDT	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
p p <sup>1</sup> DDD	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Aroclor 1260 *	55,5 ± 21,6	30,6 ± 16,5	53,5 ± 24,8	40,4 ± 7,5
( ** )	(24,0 - 90,4)	(24,5 - 54,2)	(35,8 - 97,2)	(30,2 - 50,6)

\* =  $\bar{x} \pm DS$ .

( \*\* ) = min.-max.

n.r. = non rilevabile.

## CONCLUSIONI

In base ai risultati esposti, il Lago di Montepulciano non sembra interessato da fenomeni di contaminazione da metalli in tracce o da idrocarburi clorurati tali da comprometterne l'equilibrio

ecologico, nè tanto meno la salute dei pescatori o delle popolazioni che ne usano il pesce come alimento.

Da alcuni anni il bacino va soggetto a fenomeni di eccessiva eutrofizzazione; non era nei nostri piani una indagine in questa direzione, tuttavia un approfondimento scientifico di questo fenomeno e lo studio delle condizioni e/o i parametri che lo inducono sarebbe auspicabile. Una indagine parallela andrebbe condotta anche sulle opere idrauliche necessarie a stabilizzare il livello delle acque.

#### BIBLIOGRAFIA

- AGEMIAN H., CHAU A. S. Y. (1976) - An improved digestion method for the extraction of mercury from environmental samples. *Analyst*, **101**, 91-95.
- BALDI F., BARGAGLI R. (1978) - Analisi sedimentologica e distribuzione di metalli in tracce nei sedimenti marini recenti davanti al Parco della Maremma (Tirreno sett.). *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem.*, ser. A, **85**, 299-314.
- BEGLIOMINI A., FRAVOLINI A., MOROZZI A. (1975) - Rilevamento quantitativo di alcuni metalli (mercurio, cromo, piombo e zinco) nei pesci delle principali acque di superficie dell'Umbria. *Arch. Vet. It.*, **26** (1-2), 55-64.
- BORGHINI M. (1975) - Progetto di sistemazione del Lago di Chiusi. *Tesi di laurea Univ. di Pisa*, 1975, inedita.
- FORSTNER U. (1976) - Lake sediments as indicators of heavy-metal pollution. *Naturwissenschaften*, **63**, 465-470.
- HUTZINGER O., SAFE S., ZITKO V. (1974) - The chemistry of PCB's. CRC Press, Cleveland, Ohio.
- JULSHAM K., BRAEKKAN O. R. (1975) - Determination of trace elements in fish tissues. *At. Absorption Newlett.*, **14** (3), 135-138.
- LOSACCO U. (1944) - Il bacino post-pliocenico della Valdichiana. *L'Universo*, **24**, 45-71.
- MURPHY P. G. (1972) - *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **55**, 1360. (Citato da Hutzinger et al. (1974)).
- OLIVER B. G. (1973) - Heavy metal levels of Ottawa and Rideau River sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **7** (2), 135-137.
- O.M.S. Ufficio regionale per l'Europa (1973) - The hazards to health of persistent substances in water. Copenhagen, 174 pp.
- SHIMP N. F., SCHLEICHER J. A., RUCH R. R., HECK D. B., LELAND H. V. (1971) - Trace element and organic carbon accumulation in the recent sediments of southern Lake Michigan. *Illinois State Geol. Survey, Environmental Geol.*, Notes n. 41, 25 pp.
- SNYDER D., REINERT R. (1971) - Rapid separation of polychlorinated biphenyls from DDT and its analogues on silica gel. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **6**, 385-390.
- STOEPLER M., BACKHAUS F. (1978) - Pretreatment studies with biological and environmental materials. I. Systems for pressurized multisample decomposition. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **291**, 116-120.
- UTHE J. F., BLIGH E. G. (1971) - Preliminary survey of heavy metal contamination of canadian freshwater fish. *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **28** (5), 790-793.

VEITH G. D., KUEHL D. W., LEONARD E. N., PUGLISI F. A., LEMKE A. E. (1979) - Fish, wildlife, and estuaries. Polychlorinated biphenyls and other organic chemical residues in fish from major water-sheds of the United States, 1976. *Pestic. Monit. J.*, **13** (1), 1-11.

*(ms. pres. il 3 luglio 1980; ult. bozze il 15 novembre 1980)*