

F. BORGHINI (\*)

## GLI ELEMENTI IN TRACCE NEGLI ECOSISTEMI COSTIERI DELL'ARGENTARIO

**Riassunto** - Vengono riportati i risultati di un monitoraggio sulla distribuzione degli elementi in tracce (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Hg, Pb e Zn) nelle componenti biotiche e abiotiche degli ecosistemi costieri dell'Argentario. Le 5 stazioni di campionamento sono state fissate sia in aree a forte impatto antropico che in zone distanti dai centri abitati. In ogni stazione sono stati prelevati, in due diversi periodi, i sedimenti superficiali, una rodofita, mitili ed echinodermi. I risultati della presente ricerca dimostrano che gli ecosistemi marini costieri dell'Argentario non sono interessati da gravi processi di inquinamento da metalli e, fatta eccezione per una contaminazione da Cu, Zn e Pb nelle aree portuali, i valori riscontrati risultano dello stesso ordine di grandezza di quelli riportati in letteratura per aree poco o affatto contaminate. Le alte concentrazioni di Hg nelle componenti biotiche ed abiotiche, probabilmente, sono di origine naturale. Tra gli organismi considerati, i mitili riflettono meglio la diffusione ambientale dei metalli negli ecosistemi costieri. In qualsiasi caso le concentrazioni di Hg, Cd e Pb nei molluschi risultano inferiori ai limiti fissati dalla legge per il loro consumo.

**Parole chiave** - Metalli, sedimenti superficiali, organismi marini, Argentario.

**Abstract** - Trace element concentrations in coastal marine ecosystems of Argentario. Samples of marine surficial sediments, molluscs, echinoderms and seagrasses were collected in 5 sampling sites along the coast of Argentario (Tyrrhenian Sea, Italy). The sampling sites were established in coastal areas with different anthropogenic impact degree, and two sampling periods were selected in order to evaluate time trends of metal concentrations. Concentrations of Al, As, Cd, Cr, Fe and Mn in sediments and organisms were in the same range of those reported for other Mediterranean uncontaminated coastal areas. High concentrations of Cu, Zn and Pb were revealed in harbour areas, probably as a consequence of the use of antifouling paints. A natural origin for Hg was suggested for the high metal concentration found in both abiotic and biotic matrices in the coastal marine ecosystems of Argentario (sediments = 0,30 to 1,70 µg/g dry wt; seagrasses = 0,02 to 0,22; echinoderms = 0,25 to 0,71; mussels = 0,46 to 0,83; mean range). The mussel (*Mytilus galloprovincialis*) was found to be the organism that better reflect the occurrence of metals in the environment. However Hg, Cd and Pb concentrations were always lower than legal standards for human health.

**Key words** - Trace metals, surficial sediments, marine organisms, Argentario.

### INTRODUZIONE

L'Argentario è un promontorio situato al confine tra Toscana e Lazio, sporgente 12 km dal litorale tirrenico, al quale è collegato da due tomboli sabbiosi, la Feniglia a Sud e la Giannella a Nord (Fig. 1).

Geologicamente il promontorio è costituito da un complesso di formazioni che per molti caratteri si discostano dalla serie toscana tipica. Gli affioramenti sono divisi in tre complessi. Il complesso inferiore occupa la parte centro-orientale del promontorio ed è costituito dai termini profondi della tipica serie toscana fino alle evaporiti triassiche; al di sopra giace un insieme di scaglie tettoniche raggruppate in altri due complessi: uno costituito da rocce scistose e calcaree e l'altro da rocce basiche, ultrabasiche e rocce sedimentarie (Lazzarotto, 1993a, b).

Sebbene all'Argentario non esistano complessi industriali, alcuni tratti di costa sono soggetti a notevole pressione antropica, principalmente legata alla pesca ed al turismo (nel periodo estivo la popolazione di circa 13.000 residenti arriva ad oltre 50.000 unità), e negli ultimi anni si sono manifestati alcuni segnali di degrado ambientale, come la comparsa delle «mucilaggini» (Rinaldi *et al.*, 1995; Innamorati, 1995).

Le coste dell'Argentario non sono mai state monitorate integralmente e, per quel che riguarda l'eventuale contaminazione da elementi in tracce, gli unici dati disponibili sono quelli acquisiti nell'ambito di un progetto del WWF, «The Sea Must Live» (agosto 1986-aprile 1987), che prevedeva la determinazione dei livelli di mercurio, cadmio e piombo in molluschi (*Mytilus galloprovincialis* e *Murex trunculus*) e pesci (*Serranus scriba* e *S. cabrilla*), raccolti in diverse stazioni costiere tra Genova e Termoli, dove l'Argentario è rappresentato da una sola stazione di campionamento (Giordano *et al.*, 1991).

Scopo della presente ricerca è determinare i livelli di elementi di rilevanza ambientale e tossicologica (alluminio, arsenico, cadmio, cromo, ferro, manganese, mercurio, piombo, rame e zinco) nelle componenti biotiche ed abiotiche degli ecosistemi costieri dell'Argentario. Oltre ad individuare le aree maggiormente contaminate e le possibili sorgenti di emissione (antropiche e/o naturali) degli elementi in tracce, attraverso l'analisi di organismi marini a differenti

\* Dipartimento di Biologia Ambientale, via Delle Cerchia 3, 53100 Siena.

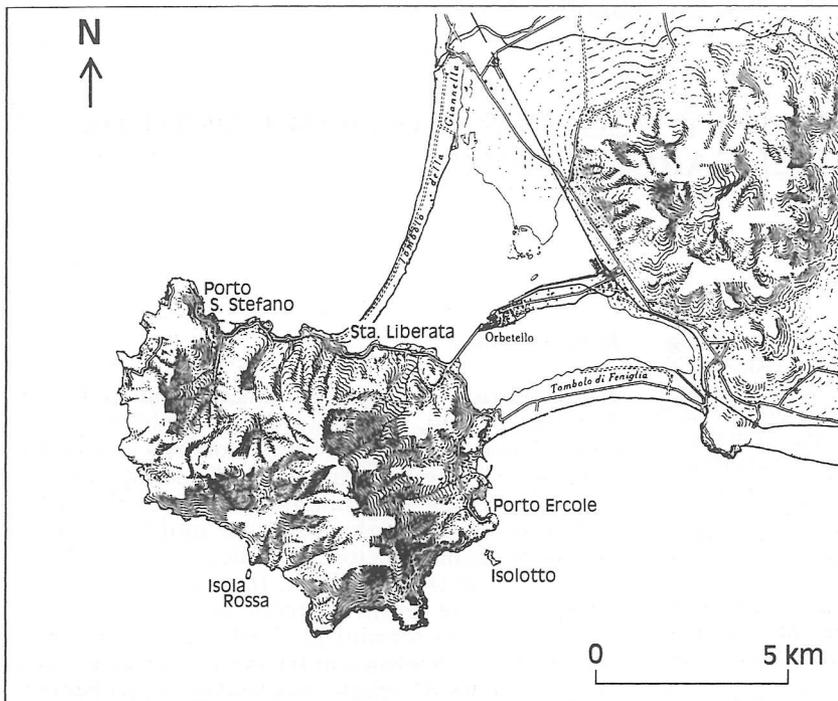


Fig. 1 - Area di studio.

livelli trofici, il presente studio si propone di individuare eventuali processi di bioaccumulo e di biomagnificazione. Infine considerata l'abitudine locale, abbastanza diffusa di consumare i mitili (*M. galloprovincialis*) raccolti lungo la costa, mediante l'analisi di questi bivalvi, verrà verificata la loro idoneità all'uso alimentare.

#### MATERIALI E METODI

Le stazioni di campionamento sono state fissate sia nelle aree a maggior impatto antropico (Santa Liberata, zona portuale di Porto Ercole e Moletto, porticciolo di pescatori a Porto Santo Stefano) che in quelle distanti da centri abitati e poco frequentate da bagnanti e pescatori (Isolotto e Isola Rossa; Figura 1). I prelievi sono stati eseguiti in due periodi diversi (tra il 27 Febbraio e l'8 Marzo 1997 e tra il 5 e il 10 Luglio 1997), applicando procedure standardizzate (Goldberg, 1975; FAO/UNEP, 1976). In ciascuna stazione sono stati prelevati i sedimenti marini superficiali (0-5 cm), la rodofita *Corallina mediterranea* e il bivalve *M. galloprovincialis* nel piano mediolitorale e l'echinoderma *Paracentrotus lividus* al limite superiore del piano infralitorale. Subito dopo il campionamento gli organismi animali sono stati trasferiti in vasche di stabulazione per 48 h, per eliminare il particolato presente nelle parti molli. I campioni di alghe sono stati lavati in acqua bidistillata ed asciugati con carta bibula per eliminare il più possibile epifiti ed altri materiali adsorbiti. Quindi, le alghe sono state essiccate in termostato a 40°C per 48 h, triturate ed omogenizzate con pestello e mortaio.

Dai mitili e dai ricci raccolti in ciascuna stazione è stato selezionato un pool di 20-30 individui della stessa classe dimensionale. Sono stati rilevati i principali parametri biometrici (peso, spessore e lunghezza della conchiglia) e quindi, le parti molli sono state prelevate, liofilizzate ed omogenizzate.

Allo scopo di poter valutare il rispetto dei limiti fissati dalle normative vigenti per le concentrazioni di alcuni metalli (espresse in rapporto al peso fresco), il rapporto peso fresco/peso secco è stato determinato mediante sotto-campioni pesati e posti in stufa a 105°C fino al raggiungimento del peso costante. Mediamente tale rapporto è risultato pari a 2,1 nelle alghe, 3,3 nei ricci e 6,7 nei mitili.

I campioni di sedimento sono stati essiccati in stufa a 40°C fino al raggiungimento del peso costante, quindi da ciascun campione è stata separata per le determinazioni analitiche, mediante un setaccio in acciaio inox, la frazione < 125 µm. Infatti, le concentrazioni dei metalli nei sedimenti sono influenzate dalle caratteristiche mineralogiche e granulometriche dei campioni e per poter eseguire dei confronti accurati tra i risultati delle determinazioni analitiche è opportuno analizzare in ciascun campione la stessa frazione granulometrica.

Circa 150 mg di ciascun campione sono stati mineralizzati in contenitori di Teflon sotto pressione con HNO<sub>3</sub> concentrato (2 ml per vegetali ed animali, 3 ml per i sedimenti) a 120°C, per 8 ore. Le determinazioni analitiche sono state eseguite, nelle soluzioni ottenute dalla mineralizzazione, mediante spettrometria di assorbimento atomico (AAS). Il Hg è stato determinato tramite il Flow Injection Mercury System (FIMS 400, Perkin-Elmer); l'As tramite AAS

con fornello di grafite e correttore di fondo Zeeman (ZETASS 4100 ZL, Perkin Elmer) previa generazione della sua forma idruro (AsH<sub>3</sub>). Zn e Fe sono stati determinati usando un AAS con atomizzazione in fiamma aria/acetilene (FAAS 2280, Perkin-Elmer), mentre Cd e Pb sono stati valutati tramite ZETASS. Lo spettrofotometro di emissione al Plasma (ICP-AES 400, Perkin Elmer) è stato utilizzato per la determinazione di Al, Cr, Cu e Mn. La concentrazione degli elementi è stata calcolata tramite l'aggiunta di concentrazioni crescenti di ciascun elemento ad una matrice simile a quella da analizzare. Allo scopo di eliminare possibili contaminazioni dei campioni tutta l'attrezzatura usata, sia sul campo che in laboratorio, è stata lavata con acido nitrico e risciacquata prima dell'uso, o con acqua di mare (sul campo) o con acqua distillata (in laboratorio). Inoltre, per verificare l'assenza di contaminazione nella vetreria e nei reagenti utilizzati, durante ogni digestione sono state eseguite più «prove in bianco», introducendo nei contenitori di Teflon solo i reagenti.

L'accuratezza delle procedure analitiche è stata valutata mediante l'impiego di materiali standard di riferimento: Standard Reference Material (SRM) n°1547 «Peach Leaves», per le alghe e SRM n°1646 «Estuarine Sediment» per i sedimenti, forniti dal National Institute of Standard and Technology (NIST, Gaithersburg, USA). Per gli organismi animali è stato usato il materiale SRM n°567 «Mussel Tissue», fornito dalla Community Bureau of Reference (BCR, Bruxelles).

La precisione delle analisi è stata controllata sia facendo più digestioni dei campioni, sia ripetendo, nell'ambito di una stessa digestione, le determinazioni analitiche su replicati di uno stesso campione. In generale, i coefficienti di variazione per i vari elementi sono risultati compresi tra il 5 e il 10% per Cu, Fe, Hg e Zn, tra il 10 e il 15% per Cd, Mn, Pb, Al e Cr.

## RISULTATI

### Sedimenti

I risultati relativi alle analisi dei sedimenti superficiali dell'Argentario sono riportati nella Tabella 1. I campioni raccolti all'Isola Rossa mostrano le con-

centrazioni minime di tutti gli elementi analizzati e si possono assumere come valori di riferimento per i sedimenti superficiali all'Argentario. Da essi si discostano in modo particolare le concentrazioni di Zn, Cu e Pb dei campioni del Moletto e i valori di Mn a Santa Liberata. I sedimenti dell'Isolotto, zona poco accessibile e distante da insediamenti di tipo residenziale, mostrano le concentrazioni più elevate di Al, Fe e Hg.

Se confrontati con i dati riportati in letteratura per i sedimenti di altre aree marine costiere con le stesse caratteristiche granulometriche ed analizzati con procedure analoghe i campioni dell'Argentario mostrano tenori di Fe, Zn, Cu, Cr e As simili a quelli riportati dagli altri autori in aree marine poco o affatto contaminate. Le concentrazioni di Cd e Pb sono inferiori a quelle generalmente riportate per i campioni del Mar Tirreno, mentre quelle del Hg risultano mediamente più elevate (Langston, 1984; Barga-gli *et al.*, 1985; Leoni *et al.*, 1991; Niccolai *et al.*, 1993; Neff, 1997).

### Alghe

I risultati relativi alle analisi della *C. mediterranea* (Tab. 2), in accordo con i dati rilevati nei sedimenti, mostrano tenori più elevati di Al, Fe e Hg nei campioni raccolti all'Isolotto, mentre i livelli di Mn risultano massimi in quelli raccolti a Santa Liberata. La zona interna del molo di Porto Ercole e il Moletto di Porto S. Stefano presentano le concentrazioni più alte di Zn, Cu e Pb. I livelli di As, unico elemento per il quale sono state evidenziate differenze statisticamente significative ( $P < 0,05$  Mann-Whitney *U* test) tra i due periodi di campionamento, risultano massimi nei campioni raccolti all'Isolotto in Luglio. In generale, i valori rilevati nei campioni di *Coralina* dell'Argentario sono confrontabili con quelli riportati in uno studio condotto nella Baia di Augusta su esemplari della stessa specie (Castagna *et al.*, 1985). Fanno eccezione i tenori del Pb, circa un ordine di grandezza più bassi all'Argentario ( $< 9,4 \mu\text{g/g}$  peso secco), ed i valori del Cu ( $25,4 \pm 1,4$ ; media  $\pm$  DS) e Fe ( $1.128 \pm 354$ ), più alti nel molo interno di Porto Ercole. Le concentrazioni di Cd, Zn, Cu, Pb ed As rilevate all'Argentario sono comparabili con i valori minimi riportati in letteratura (Stenner e Nickless, 1975; Klumpp e Peterson, 1979; Langston, 1980; Phillips, 1990).

Tab. 1 - Concentrazioni medie ( $\mu\text{g/g}$  p.s.  $\pm$  DS) degli elementi in tracce nei sedimenti superficiali dell'Argentario.

Sito	Al*	Fe *	As	Zn	Cu	Cr	Mn	Cd	Pb	Hg
1	39 $\pm$ 2	16 $\pm$ 10	5,9 $\pm$ 1,2	89 $\pm$ 6	37 $\pm$ 13	40 $\pm$ 10	695 $\pm$ 59	0,14 $\pm$ 0,10	25 $\pm$ 2,0	0,50 $\pm$ 0,2
2	32 $\pm$ 3	18 $\pm$ 1	5,8 $\pm$ 1,2	98 $\pm$ 24	41 $\pm$ 3	31 $\pm$ 2,9	390 $\pm$ 11	0,06 $\pm$ 0,02	56 $\pm$ 9,0	0,77 $\pm$ 0,1
3a	66 $\pm$ 2	17 $\pm$ 4	5,8 $\pm$ 1,3	71 $\pm$ 20	34 $\pm$ 14	32 $\pm$ 1,1	420 $\pm$ 35	0,06 $\pm$ 0,01	47 $\pm$ 3,1	0,90 $\pm$ 0,8
4	74 $\pm$ 1	19 $\pm$ 1	5,7 $\pm$ 1,2	52 $\pm$ 6	34 $\pm$ 15	30 $\pm$ 2,0	350 $\pm$ 93	0,05 $\pm$ 0,01	20 $\pm$ 4,5	1,70 $\pm$ 0,1
5	28 $\pm$ 1	15 $\pm$ 2	6,3 $\pm$ 1,3	44 $\pm$ 6	21 $\pm$ 6	27 $\pm$ 6,4	436 $\pm$ 58	0,07 $\pm$ 0,01	19 $\pm$ 2,5	0,30 $\pm$ 0,1

1 = Santa Liberata; 2 = Moletto; 3a = Porto Ercole (molo esterno); 4 = Isolotto; 5 = Isola Rossa; \* Concentrazioni espresse in mg/g peso secco.

Tab. 2 - Concentrazioni medie ( $\mu\text{g/g}$  p.s.  $\pm$  DS) degli elementi in tracce nei campioni di *Corallina mediterranea* nei due periodi di raccolta.

Sito	Mese	Al*	Fe*	As	Zn	Cu	Cr	Mn	Cd	Pb	Hg
1	feb	1,4 $\pm$ 0,6	1,2 $\pm$ 0,06	0,6 $\pm$ 0,1	28 $\pm$ 9	2,8 $\pm$ 1,0	2,1 $\pm$ 0,7	104 $\pm$ 14	0,13 $\pm$ 0,02	1,8 $\pm$ 0,4	0,08 $\pm$ 0,03
	lug	2,6 $\pm$ 0,4	2,0 $\pm$ 0,2	2,2 $\pm$ 0,3	27 $\pm$ 8	4,0 $\pm$ 1,3	3,7 $\pm$ 0,3	270 $\pm$ 30	0,08 $\pm$ 0,05	1,6 $\pm$ 0,3	0,05 $\pm$ 0,03
2	feb	0,6 $\pm$ 0,05	1,2 $\pm$ 0,6	0,6 $\pm$ 0,1	22 $\pm$ 6	4,6 $\pm$ 1,1	1,9 $\pm$ 1,2	34 $\pm$ 7	0,16 $\pm$ 0,08	5,6 $\pm$ 1,1	0,08 $\pm$ 0,02
	lug	0,4 $\pm$ 0,03	0,7 $\pm$ 0,1	1,1 $\pm$ 0,2	30 $\pm$ 4	9,2 $\pm$ 2,7	3,6 $\pm$ 1,2	19 $\pm$ 1	0,07 $\pm$ 0,02	7,5 $\pm$ 1,3	0,07 $\pm$ 0,03
3a	feb	0,3 $\pm$ 0,1	1,2 $\pm$ 0,1	0,4 $\pm$ 0,1	26 $\pm$ 8	1,5 $\pm$ 0,6	2,1 $\pm$ 0,3	17 $\pm$ 9	0,08 $\pm$ 0,01	0,8 $\pm$ 0,1	0,02 $\pm$ 0,01
	lug	0,2 $\pm$ 0,07	1,0 $\pm$ 0,08	0,3 $\pm$ 0,1	25 $\pm$ 8	2,4 $\pm$ 0,1	1,6 $\pm$ 0,9	13 $\pm$ 7	0,05 $\pm$ 0,01	0,6 $\pm$ 0,1	0,02 $\pm$ 0,01
3b	feb	1,7 $\pm$ 0,4	1,1 $\pm$ 0,3	1,3 $\pm$ 0,1	52 $\pm$ 6	16 $\pm$ 0,21	2,8 $\pm$ 1,0	98 $\pm$ 20	0,04 $\pm$ 0,02	7,1 $\pm$ 2,0	0,14 $\pm$ 0,07
	lug	1,5 $\pm$ 0,3	1,0 $\pm$ 0,2	0,7 $\pm$ 0,2	72 $\pm$ 11	25 $\pm$ 1,4	1,7 $\pm$ 0,1	66 $\pm$ 26	0,05 $\pm$ 0,02	5,9 $\pm$ 1,9	0,09 $\pm$ 0,03
4	feb	2,5 $\pm$ 0,9	3,3 $\pm$ 0,6	1,5 $\pm$ 0,2	18 $\pm$ 5	5,1 $\pm$ 2,1	1,1 $\pm$ 0,2	128 $\pm$ 11	0,09 $\pm$ 0,02	2,7 $\pm$ 1,2	0,16 $\pm$ 0,02
	lug	3,6 $\pm$ 0,6	4,6 $\pm$ 1,8	3,5 $\pm$ 1,3	34 $\pm$ 12	6,0 $\pm$ 0,6	1,8 $\pm$ 0,8	173 $\pm$ 21	0,13 $\pm$ 0,02	3,1 $\pm$ 1,9	0,22 $\pm$ 0,03
5	feb	0,7 $\pm$ 0,2	0,5 $\pm$ 0,1	3,3 $\pm$ 0,1	20 $\pm$ 6	2,9 $\pm$ 1,5	2,6 $\pm$ 1,0	84 $\pm$ 21	0,23 $\pm$ 0,10	3,8 $\pm$ 1,3	0,05 $\pm$ 0,02
	lug	0,7 $\pm$ 0,1	0,6 $\pm$ 0,06	3,1 $\pm$ 1,3	18 $\pm$ 2	2,5 $\pm$ 1,1	2,8 $\pm$ 1,4	61 $\pm$ 8	0,20 $\pm$ 0,08	3,0 $\pm$ 1,7	0,03 $\pm$ 0,02

1 = Santa Liberata; 2 = Moletto; 3a = Porto Ercole (molo esterno); 3b = Porto Ercole (molo interno); 4 = Isolotto; 5 = Isola Rossa;  
\* Concentrazioni espresse in mg/g peso secco.

### Echinodermi

I ricci di mare mostrano una spiccata capacità ad accumulare Cd (Tab. 3). Come gli altri organismi analizzati, anche gli echinodermi raccolti al Moletto presentano i livelli più elevati di Pb, Cu e Hg; quelli di Santa Liberata di Mn e di Zn. I ricci prelevati all'Isolotto mostrano le concentrazioni più alte di Cr, Fe e Al.

In generale, le concentrazioni dei metalli in tracce riscontrate nei campioni dell'Argentario sono dello stesso ordine di grandezza di quelle riportate per esemplari di *P. lividus* raccolti in acque poco o affatto contaminate delle Isole Cicladi (Mar Egeo; Catsiki e Bei, 1992).

### Mitili

Le parti molli degli esemplari di *M. galloprovincialis* raccolti all'Isolotto mostrano i tenori più bassi di tutti gli elementi analizzati ad eccezione dell'As (Tab. 4). I campioni raccolti all'interno del molo di Porto Ercole mostrano tenori più elevati di Fe, Cr, Cu e Pb, mentre quelli raccolti al Moletto sembrano accumulare soprattutto Zn. A Santa Liberata i mitili mostrano le concentrazioni più elevate di Mn (44,6  $\pm$  0,28; media  $\pm$  DS) e quelli dell'Isola Rossa quelle di Hg (0,83  $\pm$  0,28). L'As presenta concentrazioni significativamente ( $P < 0,05$  Mann-Whitney *U* test) più elevate nei campioni raccolti a febbraio.

Tab. 3 - Concentrazioni medie ( $\mu\text{g/g}$  p.s.  $\pm$  DS) degli elementi in tracce in *Paracentrotus lividus* nei due periodi di raccolta.

Sito	Mese	Al	Fe	As	Zn	Cu	Cr	Mn	Cd	Pb	Hg
1	feb	168 $\pm$ 52	212 $\pm$ 90	1,1 $\pm$ 0,1	152 $\pm$ 3	6,5 $\pm$ 1,1	0,9 $\pm$ 0,2	18 $\pm$ 5,5	0,26 $\pm$ 0,06	0,33 $\pm$ 0,05	0,49 $\pm$ 0,10
	lug	148 $\pm$ 32	210 $\pm$ 49	0,9 $\pm$ 0,1	179 $\pm$ 20	5,5 $\pm$ 1,4	1,5 $\pm$ 0,8	26 $\pm$ 11	0,36 $\pm$ 0,05	0,39 $\pm$ 0,08	0,67 $\pm$ 0,14
2	feb	63 $\pm$ 7	229 $\pm$ 9	1,8 $\pm$ 0,5	110 $\pm$ 1	7,5 $\pm$ 0,5	1,6 $\pm$ 0,5	3,4 $\pm$ 0,1	1,5 $\pm$ 0,5	0,56 $\pm$ 0,20	0,66 $\pm$ 0,21
	lug	59 $\pm$ 20	192 $\pm$ 45	0,9 $\pm$ 0,3	93 $\pm$ 21	8,1 $\pm$ 1,5	1,0 $\pm$ 0,6	2,2 $\pm$ 0,3	1,1 $\pm$ 0,2	0,69 $\pm$ 0,09	0,71 $\pm$ 0,24
3a	feb	119 $\pm$ 5	155 $\pm$ 7	1,9 $\pm$ 0,1	95 $\pm$ 7	5,1 $\pm$ 0,2	1,4 $\pm$ 0,1	6,3 $\pm$ 0,8	0,8 $\pm$ 0,2	0,48 $\pm$ 0,30	0,31 $\pm$ 0,22
	lug	77 $\pm$ 29	264 $\pm$ 19	1,9 $\pm$ 0,3	83 $\pm$ 9	7,9 $\pm$ 2,2	1,6 $\pm$ 0,2	4,3 $\pm$ 0,9	1,1 $\pm$ 0,3	0,69 $\pm$ 0,20	0,25 $\pm$ 0,09
4	feb	359 $\pm$ 43	436 $\pm$ 29	1,8 $\pm$ 0,1	134 $\pm$ 14	7,0 $\pm$ 0,4	1,8 $\pm$ 0,1	17 $\pm$ 3,6	2,5 $\pm$ 0,8	0,17 $\pm$ 0,03	0,55 $\pm$ 0,16
	lug	311 $\pm$ 150	419 $\pm$ 95	2,1 $\pm$ 0,4	156 $\pm$ 26	6,1 $\pm$ 0,2	3,1 $\pm$ 0,7	14 $\pm$ 4,5	2,4 $\pm$ 0,5	0,26 $\pm$ 0,16	0,54 $\pm$ 0,10
5	feb	55 $\pm$ 2	106 $\pm$ 10	1,8 $\pm$ 1,1	134 $\pm$ 8	4,4 $\pm$ 0,3	1,8 $\pm$ 0,2	4,5 $\pm$ 1,1	1,1 $\pm$ 0,2	0,40 $\pm$ 0,14	0,25 $\pm$ 0,06
	lug	63 $\pm$ 19	151 $\pm$ 83	1,9 $\pm$ 0,2	93 $\pm$ 31	3,5 $\pm$ 0,7	2,0 $\pm$ 0,7	3,1 $\pm$ 0,3	1,5 $\pm$ 0,3	0,38 $\pm$ 0,11	0,27 $\pm$ 0,07

1 = Santa Liberata; 2 = Moletto; 3a = Porto Ercole (molo esterno); 4 = Isolotto; 5 = Isola Rossa.

Tab. 4 - Concentrazioni medie ( $\mu\text{g/g p.s.} \pm \text{DS}$ ) degli elementi in tracce in *Mytilus galloprovincialis* nei due periodi di raccolta.

Sito	Mese	Al	Fe	As	Zn	Cu	Cr	Mn	Cd	Pb	Hg
1	feb	443 $\pm$ 125	199 $\pm$ 89	3,7 $\pm$ 0,9	133 $\pm$ 36	6,4 $\pm$ 0,1	3,1 $\pm$ 1,1	44 $\pm$ 0,2	0,7 $\pm$ 0,1	3,4 $\pm$ 0,3	0,75 $\pm$ 0,1
	lug	336 $\pm$ 129	182 $\pm$ 34	0,7 $\pm$ 0,1	154 $\pm$ 8	6,3 $\pm$ 1,3	1,8 $\pm$ 0,3	32 $\pm$ 9,4	0,6 $\pm$ 0,07	2,4 $\pm$ 1,3	0,53 $\pm$ 0,1
2	feb	157 $\pm$ 13	192 $\pm$ 33	2,2 $\pm$ 0,6	225 $\pm$ 62	8,7 $\pm$ 0,7	2,2 $\pm$ 0,4	7,3 $\pm$ 0,6	0,7 $\pm$ 0,2	3,2 $\pm$ 0,9	0,67 $\pm$ 0,1
	lug	123 $\pm$ 24	125 $\pm$ 40	0,7 $\pm$ 0,2	189 $\pm$ 15	14 $\pm$ 2,6	1,8 $\pm$ 0,6	4,4 $\pm$ 0,9	0,4 $\pm$ 0,02	4,6 $\pm$ 0,7	0,66 $\pm$ 0,2
3a	feb	332 $\pm$ 37	282 $\pm$ 98	4,6 $\pm$ 1,3	112 $\pm$ 28	8,4 $\pm$ 1,9	2,1 $\pm$ 0,9	14 $\pm$ 1,4	0,7 $\pm$ 0,1	3,8 $\pm$ 1,6	0,58 $\pm$ 0,2
	IUg	198 $\pm$ 25	172 $\pm$ 20	1,3 $\pm$ 0,2	147 $\pm$ 10	10 $\pm$ 0,3	4,1 $\pm$ 0,7	10 $\pm$ 5,0	0,4 $\pm$ 0,2	2,1 $\pm$ 0,4	0,46 $\pm$ 0,2
3b	feb	314 $\pm$ 20	317 $\pm$ 52	2,8 $\pm$ 0,3	132 $\pm$ 9	27 $\pm$ 1,4	3,7 $\pm$ 1,3	14 $\pm$ 1,6	0,6 $\pm$ 0,2	2,4 $\pm$ 0,9	0,64 $\pm$ 0,3
	lug	174 $\pm$ 42	134 $\pm$ 43	1,0 $\pm$ 0,1	181 $\pm$ 10	85 $\pm$ 10	5,1 $\pm$ 0,6	6,9 $\pm$ 1,8	0,4 $\pm$ 0,04	5,4 $\pm$ 1,7	0,72 $\pm$ 0,2
4	feb	80 $\pm$ 27	209 $\pm$ 24	4,4 $\pm$ 1,0	102 $\pm$ 20	3,2 $\pm$ 1,2	1,9 $\pm$ 0,5	3,1 $\pm$ 0,3	0,8 $\pm$ 0,3	0,8 $\pm$ 0,1	0,67 $\pm$ 0,3
	lug	48 $\pm$ 15	123 $\pm$ 51	1,2 $\pm$ 0,2	80 $\pm$ 3	6,2 $\pm$ 2,7	2,1 $\pm$ 0,7	3,9 $\pm$ 0,9	0,4 $\pm$ 0,02	1,1 $\pm$ 0,1	0,57 $\pm$ 0,2
5	feb	114 $\pm$ 5	195 $\pm$ 84	2,5 $\pm$ 1,3	114 $\pm$ 21	5,5 $\pm$ 2,8	2,3 $\pm$ 0,5	11 $\pm$ 1,3	0,7 $\pm$ 0,1	0,7 $\pm$ 0,1	0,68 $\pm$ 0,3
	lug	56 $\pm$ 15	129 $\pm$ 46	0,8 $\pm$ 0,1	161 $\pm$ 42	3,1 $\pm$ 0,4	4,8 $\pm$ 2,1	7,9 $\pm$ 0,1	0,5 $\pm$ 0,1	1,1 $\pm$ 0,2	0,83 $\pm$ 0,3

1 = Santa Liberata; 2 = Moletto; 3a = Porto Ercole (molo esterno); 3b = Porto Ercole (molo interno); 4 = Isolotto; 5 = Isola Rossa.

Sebbene i confronti tra dati riportati in letteratura per mitili raccolti in varie zone costiere del Mediterraneo siano resi piuttosto difficili dalle diverse dimensioni degli individui analizzati e dai diversi periodi di campionamento, essi indicano che Cu, Zn, Pb e Hg sono gli elementi per i quali esistono indizi di contaminazione ambientale lungo le coste dell'Argentario (Bargagli *et al.*, 1985; UNEP, 1994; Martella *et al.*, 1997).

Confrontando le concentrazioni medie dei metalli nei sedimenti con quelle degli organismi, indipendentemente dal periodo di campionamento, si nota una corrispondenza tra la distribuzione di Zn, Cu, Pb e Hg nei mitili e quella nei sedimenti (Fig. 2).

## DISCUSSIONE

I risultati della presente ricerca dimostrano che gli ecosistemi marini costieri dell'Argentario non sono interessati da gravi processi di inquinamento da metalli. Molti dei valori misurati nei sedimenti superficiali o negli organismi risultano dello stesso ordine di grandezza di quelli riportati in letteratura per campioni della stessa specie raccolti in aree costiere poco o affatto contaminate. Le principali anomalie riscontrate sono: 1) una contaminazione da Cu, Zn e Pb nelle aree portuali, 2) valori generalmente elevati di Hg e 3) concentrazioni di Mn elevate in tutte le matrici raccolte a Santa Liberata.

I livelli di Cu, Zn e Pb sono da attribuire soprattutto alle attività cantieristiche e portuali. Da un'indagine svolta presso diversi cantieri navali e fornitori di attrezzature nautiche della zona è risultato che le vernici antivegetative più usate sono prevalentemente a base di ossidi di rame o di piombo e/o composti dello zinco. Anche se le differenze tra le concentrazioni dei metalli nei due periodi di campionamento

non sono statisticamente significative, nel caso del Cu, si nota un sensibile aumento dei valori nei campioni prelevati in estate. Ciò potrebbe essere messo in relazione al fatto che in tale periodo dell'anno il traffico delle imbarcazioni è più intenso e quindi sono presumibilmente maggiori le quantità di tali composti rilasciate dagli scafi.

In ogni caso, anche i valori piuttosto elevati di Cu, Zn e Pb nei sedimenti e nei mitili di Porto Ercole risultano inferiori a quelli riscontrati in aree portuali di maggiore importanza (Fowler e Oregioni, 1976; Leonzio *et al.*, 1981; Bargagli *et al.*, 1985) e non sembrano costituire un rischio per la fauna.

In generale, molte aree costiere del Mar Mediterraneo sono caratterizzate da concentrazioni piuttosto elevate di Hg se paragonate, per esempio, con quelle dell'Oceano Atlantico (Fowler, 1990). L'origine del metallo è sia naturale, dai numerosi giacimenti di cinabro (Monte Amiata, Slovenia, Turchia ed Algeria), sia antropica (in aree costiere caratterizzate da impianti industriali e soprattutto da quelli cloro-soda; Leonzio *et al.*, 1981; Bacci, 1989).

Nella fauna marina e nei sedimenti superficiali dell'Arcipelago Toscano il Hg è presente in concentrazioni che possono risultare anche 50 volte superiori a quelle generalmente rilevate in altre aree marine (Bargagli *et al.*, 1988; Usero *et al.*, 1997). Nella piattaforma continentale antistante le foci dei fiumi Ombrone, Albegna e Fiora, quindi anche di fronte all'Argentario, il metallo proviene dall'area mercurifera del Monte Amiata (Bargagli *et al.*, 1990). Tuttavia, i risultati della presente ricerca hanno messo in evidenza anche «inputs» da anomalie geochemiche locali: le concentrazioni particolarmente elevate di Hg nei sedimenti dell'Isolotto e nei mitili dell'Isola Rossa sono riconducibili ad una vena di cinabro che si trova lungo una linea di faglia che, con direzione nord sud, corre dalla Torre Calvello alla Cala del-

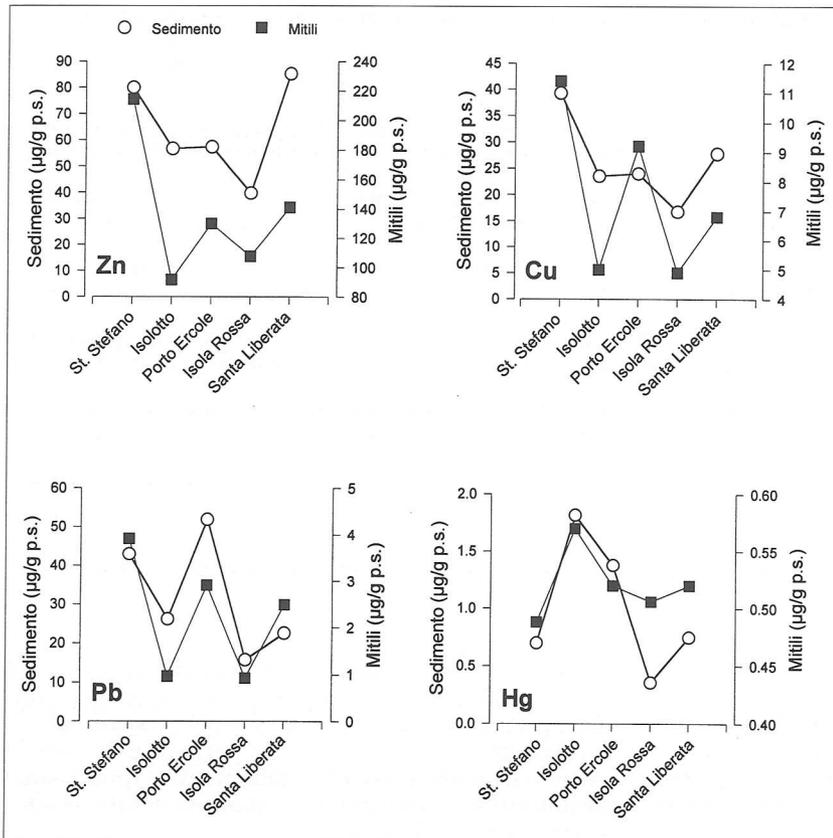


Fig. 2 - Distribuzione delle concentrazioni medie di Zn, Cu, Pb e Hg nei sedimenti e nei mitili nelle 5 stazioni di campionamento.

l'Isola Rossa (Franzini, 1971). Comunque, i livelli di Hg così come quelli di Cd e Pb rilevati nei mitili dell'Argentario, se rapportati al peso fresco, rientrano nei limiti fissati dalla legge.

Le concentrazioni di Mn a Santa Liberata sono da attribuire alle particolari condizioni chimico-fisiche della zona, in cui si ha un mescolamento di acqua salmastra della laguna con quella del mare. È noto che una diminuzione della salinità e del pH determinano la precipitazione di idrossidi di Fe e Mn con conseguente deposizione nei sedimenti e nelle alghe ed accumulo negli organismi erbivori e nei filtratori (Waldichuk, 1985; Andreae, 1986).

Dal confronto tra le concentrazioni medie degli elementi in tracce nelle tre specie di organismi raccolti nelle diverse stazioni risulta un andamento piuttosto univoco. Le alghe assorbono (e/o adsorbono) soprattutto gli elementi litogeni (Al e Fe) e presentano sempre concentrazioni significativamente più elevate ( $P < 0,05$  Mann-Whitney  $U$  test) di Pb, Mn e As rispetto agli organismi animali. La capacità delle alghe di accumulare As è nota (Klumpp, 1980a; Sanders e Windom, 1980; Neff, 1987) ed è riconducibile all'abilità dei loro lipidi nel formare complessi con l'As (Maher, 1983). Il Cd è bioaccumulato nei mitili e soprattutto negli echinodermi; mentre Zn, Cu e Hg vengono bioaccumulati in modo particolare nei bivalvi.

Vari sono i fattori che concorrono a determinare tali «trends»: richieste metaboliche particolari, come nel

caso del Mn nelle alghe o il Cu nei mitili (White e Rainbow, 1985; Timmermans *et al.*, 1989), modalità di nutrizione, fisiologia, età e stato riproduttivo degli organismi (Phillips e Rainbow, 1989; Rainbow *et al.*, 1990; Bordin *et al.*, 1992; Ringwood, 1993). Altrettanto importanti sono fattori abiotici come salinità, temperatura, concentrazione e forma chimica dell'elemento (Klumpp, 1980b; Waldichuk, 1985; Amiard *et al.*, 1987; Madsen, 1992).

I mitili, in accordo con i risultati dei numerosi programmi di «Mussel Watch» condotti negli ultimi decenni (Goldberg, 1986; Claisse, 1989; Lauenstein *et al.*, 1990; Martin e Richardson, 1991), sembrano riflettere meglio la diffusione ambientale dei metalli negli ecosistemi costieri e risultano i migliori bioindicatori della distribuzione di Zn, Cu, Hg e Pb (Fig. 2). Questa capacità dei mitili dipende dalla loro modalità di nutrizione, sono infatti dei filtratori e quindi assumono sia i metalli in soluzione nella colonna d'acqua che quelli adsorbiti al particolato (Ünlü, e Fowler, 1979; Rainbow, 1995). Le alghe invece si sono confermate degli ottimi indicatori dell'As (Langston, 1984).

Riguardo alle variazioni stagionali, visti i contrastanti risultati di studi condotti sulle concentrazioni degli elementi in tracce negli organismi marini (La Touche e Mix, 1982; Langston, 1984), il comportamento dell'As risulta di difficile interpretazione, ma potrebbe essere in relazione con diversi fattori come

il ciclo riproduttivo degli organismi, variazioni nella biodisponibilità o nell'input lungo la costa dell'elemento (Amiard *et al.*, 1986).

## CONCLUSIONI

L'analisi dei sedimenti superficiali ed il biomonitoraggio mediante *C. mediterranea*, *P. lividus* e *M. galloprovincialis* hanno permesso di rilevare che le acque costiere dell'Argentario risentono sia di «inputs» antropici che naturali di metalli in tracce. I primi determinano una contaminazione da Cu, Pb e Zn limitata alle zone portuali e riconducibile soprattutto all'impiego di vernici antivegetative per gli scafi delle imbarcazioni. I depositi di cinabro sul Monte Amiata ed anomalie geochimiche locali determinano livelli piuttosto elevati di Hg nei sedimenti e negli organismi. Anche gli incrementi dei tenori di Mn nella zona di Santa Liberata probabilmente, sono riconducibili a processi chimico-fisici naturali.

In generale, le concentrazioni di metalli pesanti rilevate nei sedimenti e negli organismi prelevati lungo le coste dell'Argentario risultano confrontabili con quelli riportati in aree costiere scarsamente contaminate del Mediterraneo.

Le concentrazioni dei metalli più tossici (Hg, Cd e Pb) nei mitili risultano nettamente inferiori ai valori soglia fissati dalle normative vigenti per il consumo di questi molluschi.

## BIBLIOGRAFIA

- Amiard, J.C., Amiard-Triquet, C., Berthet, B. and Metayer, C., 1986. Contribution to the ecotoxicological study of cadmium, lead, copper and zinc in the mussel *Mytilus edulis*. *Marine Biol.*, 90: 425-431.
- Amiard, J.C., Amiard-Triquet, C., Berthet, B. and Metayer, C., 1987. Comparative study of the patterns of bioaccumulation of essential (Cu, Zn) and non-essential (Cd, Pb) trace metals in various estuarine and coastal organisms. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 106: 73-89.
- Andreae, M.O., 1986. Chemical species in seawater and marine particulates. In: M. Bernhard, F.E. Brinckman e P.J. Sadler (Eds), *The Importance of Chemical «Speciation» in Environmental Processes*. Springer-Verlag, Berlin, 301-335.
- Bacci, E., 1989. Mercury in the Mediterranean. *Marine Pollut. Bull.*, 20: 59-63.
- Bargagli, R., Baldi, F., and Leonzio, C., 1985. Trace metal assessment in sediments, molluscs and reed leaves in the Bay of Follonica (Italy). *Marine Environ. Res.*, 16: 281-300.
- Bargagli, R., Ferrara, R. and Maserti, B.E., 1988. Assessment of mercury distribution and partitioning in recent sediments of the western Mediterranean basin. *Sci. Total Environ.*, 72: 123-130.
- Bargagli, R., Leonzio, C. e Mattei, N., 1990. La biomagnificazione del mercurio nelle catene alimentari del Mar Tirreno: dati preliminari. *Oebalia Suppl.*, 16: 583-585.
- Bordin, G., McCourt, J. and Rodriguez, A., 1992. Trace metals in the marine bivalve *Macoma balthica* in the Westerschelde Estuary (The Netherlands). Part 1: Analysis of total copper, cadmium, zinc and iron concentrations-local and seasonal variations. *Sci. Total Environ.*, 127: 255-280.
- Castagna, A., Sinatra, F., Castagna, G., Stoli, A. and Zafarana, S., 1985. Trace element evaluation in marine organisms. *Marine Pollut. Bull.*, 16: 416-419.
- Catsiki, V.A. and Bei, F., 1992. Determination of trace metals in benthic organisms from an unpolluted area: Cyclades Islands (Aegean Sea). *Fresenius Environ. Bull.*, 1: 60-65.
- Claissie, D., 1989. Chemical contamination of French coasts. The results of a ten years Mussel Watch. *Marine Pollut. Bull.*, 20 (10): 523-528.
- FAO, 1976. Manual of methods in aquatic environment research. Part 3: sampling and analyses of biological materials. 124 pp., Fisheries Technical Paper, 158, FAO, Roma.
- Fowler, S.W., 1990. Critical review of selected heavy metal and chlorinated hydrocarbon concentrations in the marine environment. *Marine Environ. Res.*, 29: 1-64.
- Fowler, S.W. e Oregioni B., 1976. Trace metals in mussels from the NW Mediterranean. *Marine Pollut. Bull.*, 7 (2): 26-29.
- Franzini, M., 1971. Considerazioni sulla genesi e sulla età delle mineralizzazioni. In: Succ. Fusi (Ed), «La Toscana Meridionale». *Rend. Soc. ital. Mineral. Petrol.*, Milano, 27: 501-539.
- Giordano, R., Arata, P., Ciaralli, L., Rinaldi, S., Giani, M., Cicero, A.M. and Costantini, S., 1991. Heavy metals in mussels and fish from Italian coastal waters. *Marine Pollut. Bull.*, 22 (1): 10-14.
- Goldberg, E.D., 1975. The Mussel Watch. A first step in global marine monitoring. *Marine Pollut. Bull.*, 6: 111.
- Goldberg, E.D., 1986. The Mussel Watch concept. *Environ. Monit. Assess.*, 7: 91-103.
- Innamorati, M., 1995. Hyperproduction of mucilages by micro and macro algae in Tyrrhenian Sea. *Sci. Total Environ.*, 165: 65-81.
- Klumpp, D.W., 1980a. Characteristics of arsenic accumulation by the seaweeds *Fucus spiralis* and *Ascophyllum nodosum*. *Marine Biol.*, 58: 257-264.
- Klumpp, D.W., 1980b. Accumulation of arsenic from water and food by *Littorina littoralis* and *Nucella lapillus*. *Marine Biol.*, 58: 265-274.
- Klumpp, D.W. and Peterson, P.J., 1979. Arsenic and other trace elements in the waters and organisms of an estuary in SW England. *Environ. Pollut.*, 19: 11-20.
- Langston, W.J., 1980. Arsenic in U.K. estuarine sediments and its availability to benthic organisms. *J. mar. biol. Ass. U.K.*, 60: 869-881.
- Langston, W.J., 1984. Availability of arsenic to estuarine and marine organisms: a field and laboratory evaluation. *Marine Biol.*, 80: 143-154.
- La Touche, Y.D. and Mix, M.C., 1982. Seasonal variations of arsenic and other trace elements in bay mussels (*Mytilus edulis*). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 29: 665-670.
- Lauenstein, G.G., Robertson, A. and O'Connor, T., 1990. Comparison of trace metal data in mussels and oysters from a Mussel Watch programme of the 1970s with those from a 1980s programme. *Marine Pollut. Bull.*, 21 (9): 440-447.
- Lazzarotto, A., 1993a. Elementi di geografia e geomorfologia. In: Folco Giusti (Ed), *La storia naturale della Toscana meridionale*. A. Pizzi, Monte dei Paschi di Siena, Siena, 11-18.
- Lazzarotto, A., 1993b. Elementi di geologia. In: Folco Giusti (Ed), *La storia naturale della Toscana meridionale*. A. Pizzi, Monte dei Paschi di Siena, Siena, 19-87.
- Leoni, L., Sartori, F., Damiani, V., Ferretti, O. and Viel, M., 1991. Trace element distributions in surficial sediments of the northern Tyrrhenian Sea: contribution to heavy-metal pollution assessment. *Environ. Geol. Water Sci.*, 17: 103-116.
- Leonzio, C., Bacci, E., Focardi, S. and Renzoni, A., 1981. Heavy metals in organisms from the northern Tyrrhenian Sea. *Sci. Total Environ.*, 20: 131-146.
- Madsen, K.N., 1992. Effects of arsenic on survival and metabolism of *Crangon crangon*. *Marine Biol.*, 113: 37-44.
- Maher, W.A., 1983. Inorganic arsenic in marine organisms. *Marine Pollut. Bull.*, 14 (8): 308-310.
- Martella, L., Nelli, L. e Bargagli, R., 1997. La diffusione degli elementi in tracce lungo le coste del Salento. Valutazioni preliminari mediante *Mytilus galloprovincialis* Lam. *Acqua Aria*, 3: 111-117.
- Martin, M. and Richardson, B., 1991. Long term contaminant biomonitoring: views from southern and northern hemisphere perspective. *Marine Pollut. Bull.*, 22 (11): 533-537.

- Neff, J.M., 1997. Ecotoxicology of arsenic in the marine environment. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16 (5): 917-927.
- Niccolai, I., Ferretti, O. e Manfredi Frattarelli, F.M., 1993. Distribuzione degli elementi in tracce nei sedimenti superficiali tra l'Isola d'Elba e l'Argentario. In: ENEA (Ed), Arcipelago Toscano, Studio Oceanografico, Sedimentologico, Geochimico e Biologico. Serie Studi Ambientali, Roma, 185-195.
- Phillips, D.J.H., 1990. Arsenic in aquatic organisms: a review, emphasizing chemical speciation. *Aquat. Toxicol.*, 16: 151-186.
- Phillips, D.J.H. and Rainbow, P.S., 1989. Strategies of trace metals sequestration in aquatic organisms. *Marine Environ. Res.*, 28: 207-210.
- Rainbow, P.S., 1995. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Marine Pollut. Bull.*, 31: 183-192.
- Rainbow, P.S., Phillips, D.J.H. and Deplege, M.H., 1990. The significance of trace metal concentrations in marine invertebrates. A need for laboratory investigation of accumulation strategies. *Marine Pollut. Bull.*, 21: 321-324.
- Rinaldi, A., Vollenweider, R.A., Montanari, G., Ferrari, C.R. and Ghetti, A., 1995. Mucilages in Italian seas, 1988-1991. *Sci. Total Environ.*, 165: 165-183.
- Ringwood, A.H., 1993. Age-specific differences in cadmium sensitivity and bioaccumulation in bivalve molluscs. *Marine Environ. Res.*, 35: 35-39.
- Sanders, J.G. and Windom, H.L., 1980. The uptake and reduction of arsenic species by marine algae. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 10: 555-567.
- Stenner, R.D. and Nickless, G., 1975. Heavy metals in organisms of the Atlantic coast of SW Spain and Portugal. *Marine Pollut. Bull.*, 6: 89-92.
- Timmermans, K.R., Van Hattum, B., Kraak, M.H.S. and Davids, C., 1989. Trace metals in a littoral foodweb: concentrations in organisms, sediment and water. *Sci. Total Environ.*, 87/88: 477-494.
- UNEP, 1994. Final reports on research projects dealing with the effects of pollutants on marine organisms and communities. United National Environment Programme, MAP Tech. Reports Ser., 80: 25-38.
- Ünlü, M.Y. and Fowler, S.W., 1979. Factors affecting the flux of arsenic through the mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Marine Biol.*, 51: 209-219.
- Usero, J., González-Regalado, E. and Garcia, I., 1997. Trace metals in the bivalve molluscs *Ruditapes decussatus* and *Ruditapes philippinarum* from the Atlantic coasts of southern Spain. *Environ. Int.*, 23 (3): 291-298.
- Waldichuk, M., 1985. Biological availability of metals to marine organisms. *Marine Pollut. Bull.*, 16: 7-11.
- White, S.L. and Rainbow, P.S., 1985. On metabolic requirements for copper and zinc in molluscs and crustaceans. *Marine Environ. Res.*, 16: 215-229.

(*ms. pres. il 22 luglio 1997; ult. bozze l'11 settembre 1998*)