

ESPOSIZIONE A MERCURIO: "SEMPLICE" INQUINAMENTO AMBIENTALE O ANCHE RISCHIO OCCUPAZIONALE ?

*E. Nucaro**, *L. Schifano**

* INAIL - Direzione Regionale Toscana - Consulenza Tecnica Accertamento Rischi e Prevenzione

RIASSUNTO

Il mercurio costituisce una "emergenza" nel territorio Toscano non solo per la naturale presenza nel sottosuolo di alcune zone (M.te Amiata), ma anche per l'utilizzo industriale delle celle elettrolitiche a mercurio in impianti di produzione di cloro-soda (Rosignano, Saline di Volterra etc). Tale utilizzo, associato allo sfruttamento di giacimenti sotterranei di salgemma presente nella zona di Saline di Volterra, effettuato mediante procedimenti di immissione e reimmissione della salamoia esausta e contaminata nel sottosuolo, ha prodotto nel tempo un inquinamento esteso dei corpi idrici, sia superficiali che sotterranei, del terreno e perfino dell'aria.

Il presente studio trae spunto dalla necessità di valutare l'eventuale rischio occorso ad un agricoltore che per molti anni ha lavorato in un campo agricolo, particolarmente a rischio di contaminazione, situato nella zona di Saline di Volterra.

Lo studio è stato svolto mediante il supporto tecnico del Dipartimento di Biofisica del CNR di Pisa, dipartimento dotato di attrezzature e competenza specifiche sia nella chimica del mercurio che nello studio ambientale di tale elemento.

Le analisi svolte su campioni di acqua, suolo, vegetali e nell'aria hanno permesso di fare luce sul livello di rischio associato alla lavorazione dei campi e conoscere a fondo lo stato di inquinamento della zona e gli effetti sulla popolazione.

SUMMARY

Due to a geological anomaly Tuscany is rich in mercury and the amount of this element that naturally occurs in soils and waters is enhanced, in some areas, by anthropogenic sources, mainly cinnabar mining (Mt Amiata) and chlor-alkali plants (Rosignano, Saline di Volterra, etc). In the area of Saline di Volterra the use of Hg cells for industrial purposes, together with mining exploitation of rock salt for brine production and the multiple intake processes of contaminate brine into subsoil, caused a wide pollution of ground and deep waters, soils and air.

The aim of this study is to evaluate the occupational risk for farmers working on contaminated fields located in this area.

Hg concentrations in waters, sediments, soils, vegetables and air have been investigated by using technical facilities belonging to CNR-Institute of Biophysics-Pisa.

Results, showing a huge environmental contamination, allowed to estimate the occupational risks for farmers and effects on population.

INTRODUZIONE

L'INAIL-Toscana è stata chiamata di recente ad esprimersi su un caso di un lavoratore agricolo che per gran parte della sua carriera lavorativa ha lavorato in campi agricoli contaminati da mercurio.

La particolarità del caso scaturiva dallo studio su un soggetto che si presentava sotto la duplice veste di abitante di una zona che, come si vedrà in seguito, è stata particolarmente compromessa da insediamenti industriali poco rispettosi dell'ambiente, e nel contempo di lavoratore agricolo su terreni contaminati.

Si rendeva necessario pertanto uno studio che potesse chiarire i vari aspetti, sia di ordine qualitativo che quantitativo, legati ai possibili veicoli di contaminazione, in maniera da individuare la linea di demarcazione, certamente non netta ma tracciabile, fra rischio connesso alla vita quotidiana in quei luoghi e rischio associabile alla lavorazione dei campi.

Il territorio esaminato è quello della zona denominata "Saline di Volterra". La denominazione non è casuale, essendo il sottosuolo da tempo sfruttato per l'estrazione di salgemma mediante immissione di acqua ed estrazione di salamoia. La salamoia è stata per decenni con continuità utilizzata da uno Stabilimento chimico della zona.

Il processo chimico che comportava l'impiego di mercurio si basava sulla vecchia tecnologia delle celle cloro-soda a mercurio (Figura1), peraltro mai completamente dismessa, né in Italia, né altrove; la salamoia esausta a valle di tale processo, e contaminata da mercurio, veniva reimpressa nel sottosuolo per un successivo ciclo di arricchimento.

L'inquinamento, dapprima circoscritto al sottosuolo, si è presumibilmente esteso anche alla falda acquifera e al fiume Cecina; in alcuni punti, fenomeni di subsidenza del terreno dovuti all'instabilità del sottosuolo hanno provocato l'affioramento delle acque sotterranee e anche l'occasionale riversamento di tali acque sui terreni agricoli adiacenti.

L'Area in questione è stata inserita nel Piano Regionale di bonifica delle aree inquinate di cui al D.C.T.R. n. 384 del 21.12.99.

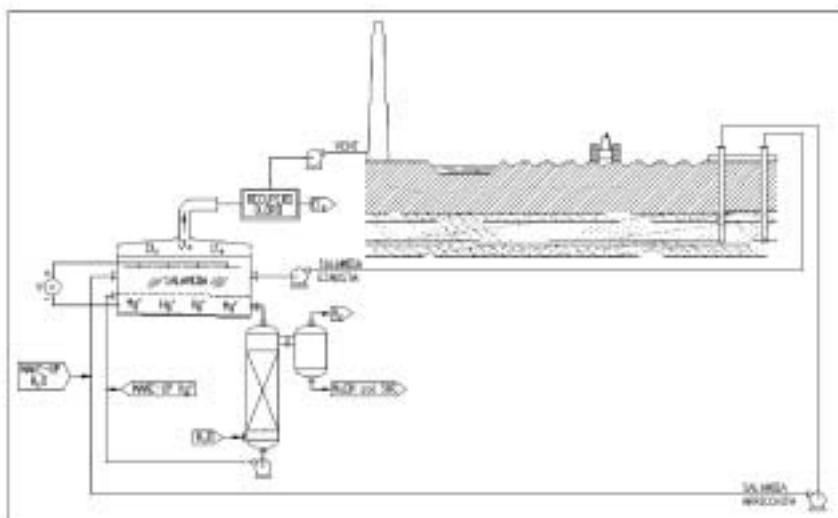


Figura 1

2. MATERIALI E METODI.

2.1 Campionamento dell'aria

La concentrazione di mercurio gassoso e' stata indagata con un analizzatore portatile (GARDIS 3) che sfrutta la preconcentrazione su trappole ad Au e l'analisi mediante assorbimento atomi-

co. Tale strumento consente di effettuare analisi in continuo di Hg con intervalli di circa 10 campionamenti al minuto.

Le misure sono state effettuate nell'arco di un intero anno e spesso in corrispondenza delle lavorazioni del terreno. In contemporanea a tali analisi sono state misurate la temperatura dell'aria, l'intensità della radiazione solare e le caratteristiche del vento.

2.2 Valutazione del flusso dal suolo

I flussi di emissione di mercurio gassoso dal suolo sono stati misurati mediante l'utilizzo di una camera a flusso in teflon collegata all'analizzatore GARDIS 3.

Anche in questo caso i campionamenti sono stati effettuati nell'arco dell'intera giornata e le campagne di misura hanno interessato le diverse stagioni dell'anno.

2.3 Campionamento del suolo

Sono stati prelevati 41 campioni di suolo nelle diverse aree oggetto di indagine (nei campi destinati ad uso agricolo e nelle aree adiacenti nonché a monte dello stabilimento) nelle diverse stagioni dell'anno. I campioni, previa digestione acida, sono stati analizzati con spettrometro ad assorbimento atomico (AAS) presso il laboratorio dell'Istituto di Biofisica del CNR di Pisa.

2.4 Campionamento delle acque

Il campionamento delle acque ha interessato diversi punti del fiume Cecina, adiacente allo stabilimento ed ai campi coltivati, i pozzi di sfruttamento e altri corpi idrici superficiali all'interno della zona mineraria.

Il contenuto di mercurio totale è stato determinato mediante filtrazione dei campioni, trattamento con riducente (SnCl_2) ed analisi AAS.

2.5 Campionamento dei vegetali

47 campioni di vegetali (foglie radici e spighe di grano, vite, gramigna ma anche lattuga patate e foglie di melone) sono stati prelevati sia nel campo a valle dello stabilimento oggetto di riversamenti sia nei campi adiacenti.

Anche in questo caso il contenuto di mercurio è stato determinato con digestione acida dei campioni e analisi con AAS.

3. RISULTATI

3.1 Risultati vs. riferimenti normativi e igienistici

Una attendibile e non pregiudizievole valutazione dei rischi connessi ad una contaminazione così estesa da mercurio deve partire da una chiara messa a fuoco dei riferimenti normativi ed igienistici rintracciabili nella legislazione nazionale ovvero sviluppati da Organismi Internazionali di inconfutabile autorevolezza.

Limiti per l'aria: il valore di TLV-TWA per lavoratori esposti nell'arco delle otto ore lavorative è fissato dalla ACGIH (7th ed. anno 2001) in $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Limiti per il suolo: il riferimento di legge che fissa un valore limite di mercurio per terreni agricoli è desumibile dal D.Lgs. n° 99 del 27/01/1992 - Attuazione della direttiva 86/278/CEE concernente la protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura. Tale decreto, all'art.1 recita: "Finalità - Il presente decreto ha lo scopo di disciplinare l'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura in modo da evitare effetti

nocivi sul suolo, sulla vegetazione, sugli animali e sull'uomo, incoraggiandone nel contempo la corretta utilizzazione. " Il valore fissato per il mercurio è di 1 µg/g di suolo. Si tratta evidentemente di legislazione volta a regolamentare l'utilizzo di fanghi di depurazione come concimanti del terreno, ma i valori fissati per i contaminanti, particolarmente quello del mercurio, possono considerarsi come riferimento per valutare il grado di contaminazione dei terreni agricoli e, a norma dell'art.1 del citato decreto, "gli effetti nocivi sul suolo, sulla vegetazione, sugli animali e sull'uomo" che tali contaminanti potrebbero avere in relazione al consumo del raccolto.

Lo stesso limite di 1 µg/g di suolo si riscontra nel DM 471/99 che definisce i siti inquinati in base alla concentrazione di inquinante e detta precise modalità per la bonifica.

Limiti per le acque superficiali: il DPR 515/1982 fissa in 1 µg/L il limite per le acque destinate alla potabilizzazione, mentre il documento FAO (FAO Paper 29 Rev 1; Roma 1985) fissa a 10 µg/L il limite per le acque destinate all'abbeveramento del bestiame. Il DM 471/99 ribadisce il limite di 1 µg/L per la dichiarazione di corpo idrico inquinato da bonificare.

Limiti per i vegetali: la FDA Americana fissa in 1 µg/g il valore di mercurio massimo ammissibile nei pesci e nei semi di grano (U. S. Food and Drug Administration, 2000). Sebbene sia specifico per gli alimenti citati, tale limite può ragionevolmente indicare, in mancanza d'altro, un livello di attenzione di riferimento.

3.2 Acque, Suolo e Sottosuolo

Le analisi svolte su campioni di terreno mostrano un esteso inquinamento con valori molto al di sopra delle concentrazioni medie rilevabili su suoli agricoli non contaminati. In gran parte dei campioni le concentrazioni di inquinante (Figura 2) sono risultate superiori al limite normativo di 1 µg/g. Confrontando i sedimenti prelevati sul letto del fiume Cecina, a monte e a valle dell'abitato di Saline di Volterra si evidenzia una marcata differenza di inquinamento da mercurio e ciò rivela di conseguenza che la sorgente di inquinamento è da individuare in attività produttive svolte all'interno dello Stabilimento. I campioni di acqua prelevati all'interno di due pozzi di sfruttamento danno la chiara indicazione del forte inquinamento di mercurio del sottosuolo.

Elevate concentrazioni di mercurio sono state rilevate su vegetali prelevati nella zona. I valori medi di concentrazione risultano superiori a quelli riscontrati in vegetali provenienti dal mercato di Pisa e sono paragonabili a quelli trovati in aree contaminate del Monte Amiata (Barghigiani et al.1994).



Figura 2

3.3 Aria.

Con strumentazione di analisi in continuo è stata monitorata la concentrazione di mercurio in fase gassosa nell'aria. Il monitoraggio è stato esteso a tutto l'arco della giornata e ripetuto in diverse giornate, riportando la direzione del vento. Contemporaneamente con apposita strumentazione si è monitorato il flusso massivo di mercurio esalato dal suolo. I risultati hanno chiarito che la concentrazione di mercurio nell'aria è funzione di due componenti di emissione:

- una sorgente puntiforme individuabile in direzione dello Stabilimento, che emette forti quantità di mercurio; l'inquinante poi si disperde con una dinamica che dipende dal mescolamento delle masse d'aria dovute al vento e agli eventi atmosferici in genere.
- Una sorgente distribuita costituita dalle emissioni del terreno inquinato; il flusso emissivo è massimo nelle ore di maggiore insolazione e si riduce a valori prossimi allo zero durante le ore notturne.

Delle due sorgenti, quella distribuita produce un valore di concentrazione di base che si attesta attorno a valori di 5 ng/m^3 nel periodo estivo e nelle ore di maggiore insolazione con bassa ventosità (nel periodo invernale il valore della concentrazione si attesta attorno a 3 ng/m^3); tali valori comunque sono solo leggermente più alti di quelli rilevabili nelle aree rurali non contaminate. La sorgente puntiforme invece produce un forte innalzamento della concentrazione solo quando il vento spira dallo Stabilimento, con punte fino a 70 ng/m^3 . Da rilevare anche che analisi di concentrazione nell'aria svolte in punti adiacenti allo Stabilimento hanno mostrato valori di concentrazione fino a 150 ng/m^3 in punti sottovento contro 3 ng/m^3 sopravvento.

In ultima analisi i valori di concentrazione nell'aria normalmente si mantengono su livelli vicini alla norma mentre raggiungono valori molto elevati se il vento proviene dallo Stabilimento.

CONCLUSIONI

La Tabella in basso permette di confrontare i valori di concentrazione osservati sulle diverse matrici con i corrispondenti riferimenti normativi e igienistici prima elencati.

| Limite normativo o riferimento | | Media campioni | % camp. Fuori limite |
|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| Acque superficiali | 1 µg/L | 7,9 ng/L | 0 |
| Pozzi di sfruttamento | ----- | 9,17 µg/L | ----- |
| Suolo | 1 µg/g | 4,22 µg/g | 80,5 |
| TLV-TWA | 25 µg/m ³ | 70 ng/mc (conc. Max osservata) | 0 |
| Alimenti | 0,04-0,1 µg/g (mercato di Pisa) | 1,35 µg/g | 100 |
| | 1 µg/g (Food & Drug Admn.) | 1,35 µg/g | 27 |

Tale confronto quantitativo, associato a valutazioni qualitative sulla pratica delle lavorazioni agricole ha permesso di concludere che i processi produttivi dello Stabilimento chimico della zona, svolti con l'impiego di mercurio e protrattisi per decenni, hanno provocato una estesa contaminazione di mercurio delle acque, sia superficiali che sotterranee, del suolo e l'alterazione della concentrazione di mercurio nell'aria.

È tuttavia importante distinguere i diversi tipi di contaminazione:

- per i suoli agricoli, i valori osservati sono sensibilmente superiori al limite normativo di 1 µg/g di suolo ed indicano una seria compromissione di questi terreni. Analisi su campioni di vegetali cresciuti su tali terreni rivelano altresì alterazioni significative dei livelli di mercurio

e pertanto un possibile veicolo di accumulo del metallo nella catena alimentare. Anche i valori delle emissioni di mercurio dal suolo sono risultati più alti rispetto a zone non contaminate. In estate le emissioni hanno valori nel range 20-80 ng/m²h contro livelli di 1,5-8 ng/m²h riscontrati nella città di Pisa (Ferrara et al. 1997).

- Le analisi su campioni di acqua del fiume Cecina hanno evidenziato una forte contaminazione del fiume a valle dello Stabilimento, soprattutto dovuta al mercurio contenuto nel particolato in sospensione, mentre in minima parte come mercurio in soluzione. Tuttavia tali concentrazioni si attestano al disotto dei limiti normativi citati riguardo alle acque destinate alla potabilizzazione e all'allevamento del bestiame. I sedimenti raccolti nel letto del fiume sono risultati fortemente inquinati, con concentrazioni dello stesso ordine di grandezza del terreno circostante.
- L'aria è risultata significativamente influenzata dall'emissione di mercurio proveniente dallo Stabilimento quando il vento spira dallo Stabilimento, mentre il valore basale dell'emissione del suolo produce solo un leggero innalzamento della concentrazione di mercurio nell'aria. In tutti i casi, tuttavia, i valori di concentrazione osservati sono risultati di molto inferiori al limite di TLV-TWA stabilito dall'ACGIH. È stata anche ipotizzata un'inalazione di mercurio veicolato dalla polvere sollevata durante le operazioni agricole, ma anche in questa ipotesi la presenza di inquinante nella frazione respirabile è risultata ben al disotto del TLV-TWA. Rispetto a zone rurali non contaminate (Munte J et al. 2001; Ferrara et al. 1997) i livelli di mercurio in aria sono risultati mediamente poco più alti.

In ultima analisi è da considerarsi trascurabile la quota di inalazione di mercurio associata alla lavorazione sui campi agricoli, mentre significativa e degna di approfondimento sanitario ed epidemiologico appare essere l'assunzione del metallo per via alimentare, ovvero con il consumo di alimenti coltivati o allevati sui terreni contaminati.

BIBLIOGRAFIA

BARGHIGIANI C., RISTORI T.: Mercury levels in Agricultural Products of Mt. Amiata (Tuscany, Italy). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* (1994) 26, 329-334.

FERRARA R., MASERTI B. E., ANDERSSON M., EDNER H., RAGNARSON P. & SVANBERG S.: Mercury degassing rate from mineralized areas in the Mediterranean basin. *Water, Air and Soil Pollution.* (1997) 93, 59-66.

MUNTE J., WANGBERG I., PIRRONE N., IVERFELDT A., FERRARA R., EBINGHAUS R., FENG X., GARD-FELDT K., KEELER G., LANZILLOTTA E., LINDBERG S. E., LU J., MAMANE Y., PRESTBO E., SCHMOLKE S., SCHROEDER W. H., SOMMAR J., SPROVIERI F., STEVENS R. K., STRATTON W., TUNCEL G. & URBA A.: Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species. *Atmospheric Environment.* (2001) 35, 3007-3017.

U.S. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION - Industry Activities Staff Booklet - August 2000: Action levels for poisonous or deleterious substances in human food and animal feed - <http://www.cfsan.fda.gov/~lrd/fdaact.html>.