

*foto cellulare*

*S. 607/13*

*EL*

P.M.I.P. di Mantova -- A.S.L. MN

**U.O. CHIMICA**

V.le Risorgimento n° 43  
MANTOVA

AMM. NE PROVINCIALE Tel. 0376 840/A
22 GIU. 1998
<b>ARRIVO</b>

*Reg. Bechini*  
*Dr. Alberto Cova*

Prot. n° 1127/98

Mantova li 18/06/1998



Spett.le Provincia di Mantova  
Settore Ambiente ed Ecologia  
Via Alberto Mario, 9  
MANTOVA

PROTOCOLLO PROVINCIA DI MANTOVA
Data: 23/06/1998 Protocollo: GH-1998-11667
14-14.01-14.01.09

Spett.le Comune  
Settore Ambiente ed Ecologia  
Via Roma  
MANTOVA

Spett.le Regione Lombardia  
Tutela Ambientale Servizio Rifiuti  
Via Fabio Filzi, 22  
20124 MILANO

Spett.le A.S.L.  
Dipartimento di Prevenzione  
Via Trento N° 6  
MANTOVA

Spett.le Enichem  
Via Taliercio  
MANTOVA

**Oggetto: Indagine eseguita sul canale Sisma della Ditta Enichem di Mantova.**

In base alla Delibera della Giunta Provinciale n° 787 del 04/07/97 avente per oggetto "Parere in merito alle proposte avanzate dalla società Enichem in

ottemperanza ai punti 9,10,11 della D.G.P. 8200/1676 del 13/12/93 con lo studio "Caratterizzare e stimare i quantitativi di fango depositato sul fondo del Canale e definizione delle azioni da intraprendere" (FASE II) i tecnici per. ind. Maria Teresa Mazza e per. ind. Mario Sarzi Maddidini sono stati incaricati di seguire puntualmente tutte le fasi delle suddette operazioni.

Tra le altre proposte di merito, obiettivo fondamentale era anche quello di definire una lista di priorità di intervento.

## **INDIVIDUAZIONE DEL SITO**

L'Enichem di Mantova si trova nella zona Sud-Est della città.

Il Canale Sisma è situato all'interno dello stabilimento nella zona SUD-EST si estende per 1,5 Km e sfocia nel Fiume Mincio. E' sempre servito a ricevere le acque di scarico di processo e di raffreddamento di tutto lo stabilimento. (Allegato - n° 1)

## **DATI STORICI SU ORIGINE E PRESENZA DI MERCURIO NEI SEDIMENTI DEL CANALE SISMA E FIUME MINCIO**

L'impianto Cloro-Soda è stato tra i primi installati quando è sorto il petrolchimico Montedison di Mantova, ora Enichem, a metà anni 50.

Per elettrolisi del cloruro di sodio in 205 celle a mercurio (carica di circa 260 ton. di Hg<sup>0</sup>) si produceva cloro, soda, idrogeno e ipoclorito di sodio. L'impianto è stato chiuso definitivamente il 16/12/91.

Il 17/6/74 veniva notificata alla Società Montedison Ordinanza del Sindaco di Mantova per il dragaggio del Fiume Mincio nel tratto foce Sisma-sbarramento di Valdaro con accumuli dei fanghi ottenuti in appositi bacini di contenimento da ricavarli nell'area di proprietà Montedison.

Fino a quel tempo le acque mercuriose venivano scaricate senza trattamenti di rilievo.

Dal '74 è stato installato un trattamento acque del reparto Cloro-Soda con tioacetammide.

Il controllo, in base alla legge 319/76, è stato effettuato sino al 1985 al punto di scarico delle acque reflue dello stabilimento (circa 15.000 mc/ora di acque scaricate) in testa al Canale Sisma.

Con Ordinanza Sindacale, dal 1985, il controllo del mercurio per il rispetto del limite della Tabella A della Legge 319/76 è stato fissato a valle del reparto Cloro-Soda (circa 80 mc/ora di acqua scaricata). Da tale data il controllo può

essere considerato realmente efficace e le conseguenti quantità di Hg scaricate molto, molto contenute.

Sono documentate le storiche campagne di analisi dei sedimenti del Fiume Mincio, la prima eseguita ante bonifica '75 (analisi eseguite dall'Istituto Superiore di Sanità) la seconda nell'86 (analisi eseguite dal P.M.I.P.). Quest'ultima testimoniava, con mercurio espresso sul secco, un picco su due punti rispettivamente di circa 5 e 6 p.p.m..

Queste due campagne sono tra loro confrontabili in quanto basate sulla stessa metodologia di prelievo dei sedimenti, eseguita con un contenitore a forma di parallelepipedo lanciato in acqua e fatto trascinare sul sedimento per qualche decina di metri. Non è tuttavia possibile un confronto diretto con la presente campagna basata appunto su un metodo di campionamento completamente diverso, sistema di prelievo a carotaggio verticale.

E' inoltre importante ricordare che sino all'89 erano attivi scarichi di fognature oleose nel canale Sisma, scarichi particolarmente ricchi, in precedenza, di sostanze organiche ma anche di solfati.

E' infine possibile pensare che l'ultimo spurgo del Canale Sisma sia stato operato alla fine degli anni '70.

## **DEFINIZIONE CRITERI D'INDAGINE**

Prima di iniziare l'indagine si sono definite con l'azienda le modalità di prelievo, analisi, verifica risultati, definizione criteri e metodologia campionamento dei sedimenti depositati sul Canale Sisma.

L'indagine prevedeva pertanto il prelievo dei sedimenti in 17 sezioni e in 3 punti per ogni sezione, per avere una caratterizzazione rappresentativa sia orizzontale che verticale; il prelievo di campioni di acqua in 6 sezioni nella parte centrale del canale; ed il prelievo dei pesci eventualmente presenti nel Canale Sisma.

Con questa procedura è possibile l'esecuzione dell'analisi di rischio secondo la metodologia "Risk Based Corrective Action" (RBCA ASTM). 

## **METODOLOGIA DI CAMPIONAMENTO SEDIMENTI CANALE SISMA**

Prima di eseguire i campionamenti si sono verificate in campo le metodologie di carotaggio. Allo scopo è stata utilizzata una chiatta in ferro capace di mantenere stabilità anche in presenza di carichi asimmetrici dove si è potuto constatare che la tecnica di prelievo proposta non era idonea allo

scopo. (Campioni completamente disturbati) . La stessa consisteva in un sistema di carotaggio usato per siti contaminati su terreni (carotiere in metallo con diametro di circa 4 cm. con martello percussore). Pertanto si sono fatte diverse prove fino ad ottenere un sistema formato da un carotiere costituito da aste cave in plexiglass trasparente avvitabili (da 1 m.), graduate ogni 10 cm., secondo le linee guida dell "Standard Guide for Core Sampling Submerged, Unconsolidated Sediments" edito dall'ASTM.

## INDIVIDUAZIONE DELLE SEZIONI DI PRELIEVO

Il canale Sisma è stato diviso in 17 sezioni longitudinali (tutte mappate con l'infissione di paline permanenti colorate su entrambi le sponde) le prime 10 sezioni ogni 40 m. mentre le rimanenti 7 ogni 150 m.. Inoltre ogni sezione è stata suddivisa in senso trasversale in tre punti di cui uno centrale e due laterali, tali da suddividere, per quanto possibile, le due sponde in tre segmenti uguali. Il tutto allo scopo di avere informazioni molto puntuali sul quantitativo di mercurio nel sedimento depositato e per una stima plausibile sui volumi di sedimenti presenti nel Canale Sisma. (Allegato n° 2)

## METODOLOGIA CAROTAGGI E CAMPIONAMENTI CANALE SISMA

Come sopra specificato il carotaggio è stato eseguito con un carotiere in plexiglass trasparente rinforzato con un sostegno in alluminio.

Prima di ogni carotaggio veniva definito esattamente il punto di prelievo dove veniva segnata la distanza dalla riva dx o sx (con corda metrica) ed il battente di acqua presente sopra il sedimento (con palo metrico).

L'operazione di carotaggio consisteva nel calare lentamente il carotiere, in posizione verticale, esercitando una leggera pressione manuale proporzionale alla resistenza incontrata durante l'infissione e tale da minimizzare il disturbo e il compattamento dei sedimenti, fino al raggiungimento, in quasi tutti i punti, del fondo naturale del canale che formava un "tappo" di tenuta di tutto il materiale prelevato. Solo in alcuni casi è stato necessario praticare il vuoto al carotiere al fine di poter estrarre, senza disturbo, il sedimento assai poco compatto. In alcuni rari casi inoltre, anche utilizzando il sistema del vuoto non si è riusciti ad eseguire un prelievo idoneo pertanto si è provveduto ad un prelievo tramite un contenitore cavo in acciaio inox (10 x 10 cm.) apribile sul fondo (fino dove era possibile) del depositato giacente nel letto del canale.

Per ogni carotaggio, prima dell'estrazione, venivano quindi prese le seguenti informazioni:

**1 - identificazione carota** con un numero e una lettera: il numero individua la sezione (dal n° 1 al n° 17) del Canale Sisma, mentre la lettera indica la posizione del carotaggio rispetto alla riva del canale:

A - carotaggio nei pressi della riva destra

B - carotaggio al centro del canale

C - carotaggio nei pressi riva sinistra

**2 - distanza dalla riva destra o sinistra**

**3 - profondità strato d'acqua sopra il sedimento**

**4 - profondità di infissione asta:** profondità massima raggiunta dal carotiere e misurata sull'asta in corrispondenza del pelo libero dell'acqua del canale.

Sucessivamente veniva estratto il carotiere con cautela, per evitare che il sedimento potesse subire delle modificazioni o alterazioni e si procedeva a prendere altre informazioni:

**5 - spessore dei sedimenti e terreni costipati,** questo spessore risulta inferiore rispetto a quello dell'effettiva giacitura in loco, in quanto l'operazione di carotaggio provoca una parziale pressatura dei sedimenti.

**6 - compressione subita dal sedimento,** differenza tra 4 - 3 - 5

Sucessivamente si procedeva ad estrarre cautamente il sedimento dal carotiere, utilizzando un'asta in metallo di diametro leggermente inferiore al diametro interno del carotiere, depositandolo su un supporto in plastica (tubo in pvc tagliato a metà) e quindi si sezionava longitudinalmente la carota per eseguire la descrizione stratigrafica e l'analisi visiva.

Da ogni carota si è proceduto poi al prelievamento dei campioni di vari strati di sedimenti:

Il numero di quest'ultimi dipendevano dalle caratteristiche delle carote stesse. Nella maggioranza dei casi erano tre campioni;

a - nella parte superficiale (S),

b - media (M),

c - profonda (P),

La scelta di tale divisione è dovuta per dare un'immagine, la più veritiera del sedimento depositato sul Canale Sisma. In alcuni casi ciò non è stato possibile data l'esiguità dello spessore del sedimento mentre in altri casi si è proceduto fino a 7 prelievi.

In quasi tutti i carotaggi si è cercato di arrivare al terreno naturale sul fondo del canale per poter meglio stimare il quantitativo esatto dei sedimenti presenti

e per poter verificare se il fondo (argilla, limo o sabbia) fosse stato contaminato da mercurio.

I campioni dei sedimenti venivano prelevati secondo buona tecnica, nell'asse centrale della carote, per evitare la contaminazione dei vari strati e posti successivamente in contenitori idonei preventivamente siglati con un numero e lettere:

- il primo numero individua la sezione
- la prima lettera individua la posizione del carotaggio rispetto alla riva
- la rimanente lettera o gruppo di lettere indica la profondità a cui è stato prelevato il campione

<b>SS</b>	molto superficiale
<b>S</b>	superficiale
<b>M</b>	nella posizione media
<b>MP</b>	mediamente profondo
<b>P</b>	profondo
<b>PP</b>	molto profondo
<b>T</b>	terreno naturale - argilla o sabbia

Tutte le informazioni sopra descritte sono inserite nell'allegato n°3 dove è stato anche calcolata la decompressione di ogni strato di carota identificato.

La decompressione è stata calcolata escludendo il T (terreno naturale del canale) in quanto si è ritenuto che la compressione subita dalla sabbia, così come dall'argilla sia minima rispetto a tutto lo strato di sedimento depositato.

Il calcolo utilizzato per calcolare la decompressione è:

$$a - b - c = d$$

$$d + c = e$$

$$e : c = f$$

dove:

a - profondità raggiunta dal carotiere

b - acqua nel carotiere

c - spessore totale sedimento dopo campionamento

d - compressione stimata

e - spessore totale sedimento prima del campionamento

f - fattore moltiplicativo.

## **METODOLOGIA CAMPIONAMENTO ACQUE CANALE SISMA**

Il prelievo dell'acqua del Canale Sisma è stato fatto in contemporanea con i carotaggi prelevando l'acqua prima che venisse effettuato il carotaggio al fine di evitare un'inquinamento del campione per risospensione del sedimento.

L'acqua prelevata veniva posta in contenitori di vetro e siglati con un numero che indica la sezione del Canale Sisma seguito dalla lettera B ( indica il prelievo che è stato eseguito al centro del canale) e dalla formula H<sub>2</sub>O (che indica il prelievo di acqua).

## **CAMPIONAMENTO DI PESCI NEL CANALE SISMA**

I pesci prelevati nel canale sono stati pescati con l'ausilio di un bertuello che veniva posto in diverse posizioni del canale stesso per circa 24 ore.

Da sottolineare che le acque del Sisma sono tenute separate ad un livello superiore rispetto a quelle del Mincio da uno sbarramento di massi. Solo in occasione di fenomeni di piena vi è libera comunicazione per i pesci tra i due comparti idrici.

## **CAMPIONAMENTI MATRICI VEGETALI RIVIERASCHE CANALE SISMA E FIUME MINCIO**

Si è ritenuto opportuno integrare l'indagine dei sedimenti con prelievi di vegetali lungo il corso del Canale Sisma e del Fiume Mincio; infatti come più avanti apparirà chiaro, si noterà l'importanza del recettore ambientale di tipo vegetale, campionato a fine estate inizio autunno (al massimo della maturità vegetativa stagionale). Questo al fine di evidenziare il rapporto tra il sedimento e l'ambiente che lo circonda.

## **DETERMINAZIONE DI PARAMETRI CHIMICO - FISICI NEL CANALE SISMA**

Per una più corretta valutazione dei dati sui sedimenti si è ritenuto determinare alcuni parametri come l'ossigeno disciolto, il ph e il potenziale redox, in alcuni punti del Canale Sisma.

## **METODOLOGIA DI CAMPIONAMENTO VEGETALI CANALE SISMA**

I Vegetali sul Canale Sisma sono stati prelevati con l'utilizzo di una barca in varie sezioni del canale sia sulla sponda dx che sx cercando di prendere sia l'apparato fogliare che radicale della vegetazione naturale presente riversa sulle acque.

I campioni posti in buste di plastica e siglati con un numero e una sigla:

- il numero individua la sezione in cui si è effettuato il campionamento
- la sigla Sx o Dx indica la posizione del prelievo rispetto alla riva.

## **DETERMINAZIONE DI OSSIGENO DISCIOLTO - ph - REDOX SUL CANALE SISMA**

Le determinazioni di ossigeno disciolto, ph e redox sono state eseguite in campo mediante l'utilizzo di una barca e strumentazione portatile.

Le determinazioni sono state eseguite in varie sezioni sia sulla riva dx che sx e per ogni punto sono state eseguite due determinazioni di ogni parametro : in superficie e in profondità a meno 50 cm. dal pelo dell'acqua. Solo in alcuni casi è stato possibile determinare il redox all'interno del sedimento in quanto lo strumento disponibile non poteva essere utilizzato ad una profondità superiore ai 50 cm..

Tutte le informazioni sono state siglate con un numero, una sigla seguita dal parametro e la profondità di rilevamento (Allegato N°3/G):

- il numero individua la sezione dove è avvenuta la determinazione
- la sigla Sx o Dx seguita dal parametro indica la posizione del prelievo rispetto alla riva e il parametro analizzato
- la profondità 0 a pelo d'acqua e - 50 cm dal pelo dell'acqua.

## **CAROTAGGI FIUME MINCIO**

Al fine di confrontare i dati storici, relativi alle campagne effettuate nel 1976 e 1986 si è concordato con l'azienda di eseguire alcuni carotaggi dei sedimenti depositati nel Fiume Mincio nel tratto compreso tra il canale navigabile "Belleli" e dopo lo sbarramento di Valdaro fino alla seconda curva di fronte Formigosa. (Allegato N° 9/A)

## DEFINIZIONE CAMPIONAMENTI FIUME MINCIO

Per poter eseguire e confrontare i dati storici si è concordato con l'azienda di eseguire tali campionamenti con i tecnici della Vigilanza Sanitaria del Servizio 1 che avevano partecipato ai prelievi relativi alle precedenti campagne e di effettuare tale ispezione nel tratto che va dal Canale di presa della ditta "Belleli" e la seconda curva di fronte Formigosa dopo lo sbarramento Valdaro, cercando di eseguire i carotaggi nei punti dove si erano effettuati quelle delle precedenti campagne. (Allegato N° 9/B)

## METODOLOGIA CAROTAGGI SEDIMENTI FIUME MINCIO

Prima di ogni carotaggio si identificava sulla cartina il punto esatto di prelievo. (Allegato N° 9/A)

Quindi si è concordato di eseguire due campionamenti per ogni punto identificato. Il primo con il prelievo a strascico; utilizzando lo stesso sistema dei prelievi del 1986 composto da un parallelepipedo in metallo attaccato ad una fune, il quale veniva lanciato in acqua e trascinato per circa 10 -15 m. e il secondo con il sistema del carotaggio utilizzato sul Canale Sisma.

Solo in un punto si sono eseguiti due carotaggi (carotaggio inizio strascico e fine strascico) al fine di poter meglio valutare il sistema a strascico.

Dopo aver eseguito tale procedura in 5 punti si è concordato di eseguire solo il campionamento con il sistema del carotaggio in quanto si è potuto notare che le due metodologie non sono confrontabili.

Infatti il sistema di campionamento a strascico preleva gioco forza la parte più cedevole e priva di consistenza del sedimento che coincide con la parte superficiale del deposito. Il sistema di carotaggio consente invece di campionare integralmente il sedimento in senso verticale a partire dalle parti superficiali, più molli, sino allo zoccolo duro argilloso, quando presente.

Prima di ogni carotaggio venivano segnate tutte le informazioni come quelle che venivano annotate per il Canale Sisma aggiungendo nell'identificazione della carota la parola Mincio e la metodologia di prelievo utilizzata se a strascico o carotaggio.

Tutte le informazioni sopra descritte sono inserite nell'allegato n° 9 dove è stato anche calcolata la decompressione di ogni strato di carota identificato, per evidenziare il più fedelmente possibile lo strato reale dei sedimenti.

Si tiene a precisare che nel calcolo della decompressione non è stato inserito il T (terreno naturale del fiume) in quanto si è ritenuto che la compressione

subita dalla sabbia o dall'argilla sia minima rispetto a tutto lo strato di sedimento depositato.

### **METODOLOGIA CAMPIONAMENTI VEGETALI FIUME MINCIO**

Nei limiti del possibile si è cercato di prelevare nel Fiume Mincio le stesse famiglie di vegetali già prelevati nel Canale Sisma, per un giusto confronto.

Anche in questo caso i vegetali sul Fiume Mincio sono stati prelevati in vari punti del fiume mirando sia all'apparato fogliare che al radicale.

I campioni sono stati posti in buste di plastica e siglati con un numero seguito dalla parola MINCIO e una sigla:

- il numero individua il punto nel quale si è eseguito il campionamento

### **PRELIEVI PESCI MINCIO**

I pesci prelevati nel Fiume Mincio sono stati pescati da pescatori del luogo nei giorni in cui si sono effettuati i carotaggi sul Fiume Mincio.

I pesci sono stati siglati con un numero che indica la posizione dove è stata eseguita la pesca seguito dalla parola MINCIO.

### **METODOLOGIA DI CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI**

Tutti i campioni prelevati sono stati conservati nel modo più appropriato:

- sedimenti in frigorifero a 0°C
- vegetali in frigorifero a + 4°C
- pesci in frigorifero a - 18 °C
- acqua in frigorifero a 0 °C.

### **PREPARAZIONE CAMPIONI DA ANALIZZARE**

Tutti i campioni prelevati venivano opportunamente preparati:

**SEDIMENTI** - scongelati, miscelati e sottoposti alla determinazione dell'umidità e del mercurio totale presente.

**VEGETALI** - classificati secondo le famiglie, tramite un'esperta in botanica, lavati in acqua distillata, essiccati a temperatura ambiente e sottoposti alla determinazione del mercurio e dove è stato possibile si è determinato il quantitativo del mercurio sia nell'apparato radicale che nell'apparato fogliare.

**PESCI** - classificati secondo le famiglie, scongelati, sezionati, e sottoposti alla determinazione del mercurio sulla polpa; in alcuni casi si è eseguito anche l'analisi sul fegato.

**ACQUA** - l'analisi si è eseguita sia sul tal quale che sul filtrato.

### ULTERIORE INTEGRAZIONE

Per completezza all'indagine si è concordato di eseguire alcune determinazioni di mercurio sull'eluato, secondo le metodiche IRSA, in acido acetico 0.5 M, di alcuni campioni di sedimenti, con livelli diversi di mercurio sia del Canale Sisma che del Fiume Mincio.

Inoltre si è ritenuto interessante determinare in alcuni campioni di sedimenti sia del Canale Sisma che del Fiume Mincio, con livelli diversi di mercurio il quantitativo di zolfo che, date le condizioni al contorno presenti nei sedimenti, esiste solo come forma ridotta.

### METODICHE ANALITICHE

*Tele metodo  
coursu e n*

Previa preparazione del campione (scongelato e opportunamente miscelato) su due aliquote dello stesso campione di sedimento si sono eseguite le seguenti determinazioni:

**UMIDITA'** - l'umidità è stata effettuata per pesata diretta, prima e dopo essiccamento in stufa a 105°C.

**MERCURIO** - La determinazione del mercurio è stata eseguita su tutti i campioni (sedimenti, vegetali, pesci e acqua), utilizzando la strumentazione presente nell'azienda, senza nessun pretrattamento.

Nota: - lo strumento utilizzato è il AMA 254 della ditta FKV, il quale permette di determinare sul tal quale il quantitativo totale di mercurio presente in ogni matrice. Lo strumento si basa sul principio di liberare termicamente il mercurio presente e di catturarlo su una amalgama da cui viene successivamente liberato per passare in una cella e determinato con metodo spettrale. Il limite di rilevabilità dello strumento è migliore di 0.1 ug.

*si differenzia  
ce*

**OSSIGENO DISCIOLTO** - pH e **REDOX** - direttamente sul campo con strumento portatile mod. OXI 92 della ditta Crison.

**ELUATO** - La determinazione del mercurio sull'eluato è stata eseguita su alcuni sedimenti secondo le metodiche IRSA.

**ZOLFO TOTALE** - La determinazione dello zolfo totale è stato effettuato su alcuni campioni di sedimenti e per semplicità di analisi è stato determinato come SO<sub>4</sub> sulle ceneri.

## **VERIFICA E CONVALIDA RISULTATI CON METODOLOGIE UFFICIALI**

Per la validazione dei risultati inerenti al parametro mercurio sono state eseguite diverse determinazioni secondo le metodiche IRSA - Quaderni N° 64 - "Metodi Analitici per i Fanghi" su campioni contenenti livelli diversi di mercurio.

La validazione è stata eseguita su tutte le tipologie di campioni: sedimenti, vegetali e pesci. I dati sono stati controllati anche mediante la esecuzione di prove con campioni certificati dalla Commissione Europea (Community Bureau of Reference - BCR n° 15 e n° 218) rispettivamente il CRM 141 R (in un terreno calcareo) e il CRM 145 R (in un fango) utilizzando le stesse metodiche analitiche e di procedura dei sedimenti, ovvero con l'analisi sia sul tal quale senza trattamento utilizzando lo strumento AMA 254 ditta FKV, sia secondo metodiche IRSA.

Si precisa infine che la U.O. CHIMICA P.M.I.P. di Mantova aderisce al Controllo di Qualità Mercurio nel pesce organizzato dall'ISTITUTO SUPERIORE SANITA' di ROMA.

## **CENNI SUL DESTINO AMBIENTALE DEL MERCURIO**

Per una dettagliata informativa sullo stato dell'arte vedasi la pubblicazione Giunta Regione Toscana "FORTUNE E DECLINO NELL'AREA AMIATINA - implicazioni ambientali".

Studio effettuato, su incarico della Regione Toscana, a cura del Proff. Eros Bacci Docente di Ecotossicologia presso la Facoltà di Scinze - Università di Siena.

Di seguito sono riassunti gli aspetti chiave della questione, quelli basati sui processi, non solo possibili, ma realmente efficaci e determinanti per capire il destino del mercurio nell'ambiente.

METACINNABARITE

### Solfuro di mercurio

metastabile monometallica

HgS nero molto insolubile (prodotto di solubilità =  $10^{-52}$ )  
resiste all'attacco acido.

Quando di colore rosso vivo è il minerale CINABRO.

Destino ambientale può essere la sepoltura nei sedimenti.

### Mercurio metallico Hg<sup>0</sup>

Metallo liquido a temperatura ambiente con elevata tensione di vapore  
(19,4 mg/mc a 25°C in condizioni di saturazione in aria).

Solubile in acqua: 20-60 µg/l a 20°C dalla quale può essere facilmente  
strippato in aria ed essere così assorbito e trattenuto irreversibilmente  
dall'apparato fogliare della vegetazione (ossidato dalla catalasi e  
"bloccato" dai gruppi tiolici) presente lungo il corso d'acqua.

### Ioni mercurioso Hg<sup>+</sup> e mercurico Hg<sup>++</sup>

La costante di equilibrio ( $6 \times 10^{-3}$ ) della reazione  
 $2\text{Hg}^+ = \text{Hg}^0 + \text{Hg}^{++}$  indica un predominio della forma Hg<sup>+</sup> in  
soluzione acquosa.

Tuttavia sia per la facilità con cui l'Hg passerà in aria che per la  
elevatissima insolubilità dei sali di Hg<sup>++</sup> (HgCl<sub>2</sub> - Hg(OH)<sub>2</sub> - HgS) la  
forma monovalente avrà scarsa importanza nei sistemi acquatici.

### Metil mercurio CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>

Complesso organico alquanto stabile che però può essere distrutto per  
azione dei fotoni solari.

Protagonista dei processi di bioconcentrazione e bioaccumulo.

Condizioni necessarie per una efficace metilazione sono un potenziale  
redox negativo (condizioni moderatamente anaerobiche) dove non si  
registra un eccesso di solfuri: ciò corrisponde allo strato grigio  
rappresentato nella figura 10 (allegato 18) tratta dal lavoro del Proff.  
Eros Bacci.

Questa forma è quella che essenzialmente gioca nei processi di  
bioaccumulo nel pesce.

## PERCORSI AMBIENTALI E BERSAGLI

Premesso che: "Anche se in natura le forme del mercurio sono convertibili l'una nell'altra, è quella che giunge nel bersaglio biologico che può produrre un danno misurabile, trasformando la contaminazione ambientale in inquinamento ambientale".

Pertanto in forma molto schematica si può considerare:

### 1 - Analisi foglie vegetazione rivierasca SISMA-MINCIO

E' indicatore di quanto mercurio dall'acqua verso l'aria si mobilizza. Si noti che 0,5 mg/Kg nelle foglie indicano una concentrazione di mercurio in aria di 35 ug/mc. (Proff. Eros Bacci Università di Siena).

### 2 - Analisi del pesce

Indicatore del livello di attività metilante di biofabbricazione di mercurio organico metile (e dei conseguenti rischi nei confronti della salute umana).

### 3 - Analisi acqua (superficiale)

Indicatore del trasporto idraulico di forme ioniche solubili.

### 4 - Test di cessione (su sedimenti)

Indicatore della presenza di residui di mercurio metallico e/o di altre forme mobili in acqua.

### 5 - Test dello zolfo (sui sedimenti)

Indicatore significativo per confrontare la presenza dello zolfo rispetto il valore del mercurio.

## ANALISI EFFETTUATE

La scelta delle analisi effettuate sono state mirate allo scopo:

- 1 - indicare la distribuzione del mercurio lungo il Canale Sisma (mediante carotaggi); vedi allegato N° 3
- 2 - trovare la quantità di mercurio nei sedimenti del Canale Sisma (AMA 254 ditta FKV); vedi allegato N°3

- 3 - verificare lo stato chimico del sedimento del Canale Sisma (eluato in acido acetico 0.5 M) onde indicare lo stato di solubilità del mercurio in esso; vedi allegato N° 4
- 4 - valutare il processo di cinabizzazione mediante analisi quantitativa dello zolfo nel sedimento nel Canale Sisma; vedi allegato N° 5
- 5 - verificare il quantitativo di mercurio nei vegetali nel Canale Sisma (AMA 254 ditta FKV); vedi allegato N°6
- 6 - verificare il quantitativo di mercurio nei pesci del Canale Sisma (AMA 254 ditta FKV); vedi allegato N°7
- 7 - verificare le forme ioniche del mercurio solubile in acqua del Canale Sisma (analisi sull'acqua con AMA 254 ditta FKV); vedi allegato N° 8
- 8 - identificazione di alcuni punti nel tratto Fiume Mincio per un confronto con le precedenti campagne di controllo (carotaggio dei sedimenti); vedi allegato N° 9
- 9 - verificare il quantitativo di mercurio in alcuni punti dei sedimenti del Fiume Mincio (AMA 254 ditta FKV); vedi allegato N°9
- 10 - verificare lo stato chimico del sedimento del Fiume Mincio (eluato in acido acetico 0.5 M) onde indicare lo stato di solubilità del mercurio in esso; vedi allegato N° 10
- 11 - valutare il processo di cinabizzazione mediante analisi quantitativa dello zolfo nel sedimento del Fiume Mincio; vedi allegato N° 11
- 12 - verificare il quantitativo di mercurio nei vegetali nel Fiume Mincio (AMA 254 ditta FKV); vedi allegato N° 12
- 13 - verificare il quantitativo di mercurio nei pesci nel Fiume Mincio (AMA 254 ditta FKV) vedi allegato N° 13

**RISULTATI DELLE ANALISI E VALUTAZIONE PRELEMINARE  
DEL RISCHIO SULLA SALUTE UMANA, DELL'IMPATTO  
AMBIENTALE, NONCHE' DEGLI EVENTUALI INTERVENTI DI  
BONIFICA NECESSARI SUL CANALE SISMA**

Per informativa vedasi "Deliberazione 7/03/95 n° 169 del CONSIGLIO REGIONALE TOSCANA" con particolare riferimento al Mercurio dell'area Amiatina. (Allegato N° 19)

## RISULTATI DEI SEDIMENTI LUNGO IL CANALE SISMA

Si precisa che il campionamento è stato effettuato mediante carotiere, ogni volta è stato campionato (in quasi tutti i punti) l'intero strato di sedimento sino allo zoccolo duro argilloso.

L'analisi dei dati evidenzia la presenza di Hg, nelle più alte concentrazioni, prevalentemente verso il basso fondale ed in testa al sottostante letto argilloso (risultato sempre non contaminato infatti le analisi eseguite su alcune argille e sabbia, considerate come fondo naturale del canale hanno sempre riportato valori < a 2 mg/Kg s.s. di Hg). (Allegato N° 3 e 3/A)

NOTA BENE - La normativa che richiama il contenuto dei metalli nei terreni per uso agricolo (D.G.R. N° 6/17252 del 1/8/96) indica idoneo un terreno che contenga un quantitativo di mercurio < a 2 mg/kg t.q.

Nel caso in esame ci si trova a valutare non dei terreni o dei suoli come espressamente dichiarati dalla soppracitata Delibera Regionale ma bensì dei sedimenti di corpi idrici superficiali.

Si è voluto porre in rilievo l'andamento del mercurio lungo il Canale Sisma nei vari strati del sedimento confrontandolo nelle tre sezioni A, B, C.. Per ogni sezione gli strati considerati sono stati : S - strato superficiale; M - strato medio; P - strato profondo; PP strato profondo profondo. (Allegato N° 3/B)

L'allegato N° 3/C viene riportato l'andamento sezione per sezione dei vari strati di sedimento prelevati. In questi si evidenzia che i valori più alti in mercurio si trovano sempre negli strati più sepolti.

L'allegato N° 3/D porta a conoscenza dell'andamento del mercurio lungo il Canale Sisma visto in tre modi diversi: 1) valore minimo, 2) valore massimo, 3) valore medio.

L'allegato N° 3/E confronta l'andamento medio tra le tre sezioni.

L'analisi statistica porta a valutare un quantitativo in mercurio pari a circa 265 Kg s.s. (Allegato 3/F). Il volume del sedimento (dato dall'azienda) è di circa 78.680 mc. tal quali.

NOTA BENE - Il valore di mercurio trovato deriva dal risultato di un calcolo ponderale escludendo il fondo naturale del Canale Sisma.

## CESSIONE DEI SEDIMENTI IN ACIDO ACETICO 0.5 M NEL CANALE SISMA

Le analisi evidenziano valori di mercurio inferiori a 0.1 ug/l. (Allegato N° 4)

Pertanto si può dedurre che il mercurio presente nei sedimenti non è nella forma mobile.

## DETERMINAZIONE DELLO ZOLFO NEI SEDIMENTI NEL CANALE SISMA

VALORE MEDIO	727	mg/Kg t.q. di S
VALORE MINIMO	61	mg/Kg t.q. di S
VALORE MASSIMO	1388	mg/Kg t.q. di S

Le analisi del quantitativo di Zolfo messe a confronto con i valori rispettivi del Mercurio (di uno stesso campione) evidenziano l'eccesso dello zolfo rispetto al mercurio. (Allegato N° 5)

I valori riscontrati nel Canale Sisma indicano che lo zolfo è in eccesso rispetto al valore di mercurio presente; pertanto si può dedurre che il mercurio si trova in una forma (ridotta - HgS, supportato anche dai valori di redox misurati - Allegato N° 5/A) non pericolosa per l'ambiente circostante.

## RISULTATI ANALISI FOGLIARE NEL CANALE SISMA

VALORE MEDIO	0.68 mg/Kg s.s.
VALORE MINIMO	0.02 mg/Kg s.s.
VALORE MASSIMO	4.60 mg/Kg s.s.

I valori riscontrati di mercurio nell'analisi fogliare nel Canale Sisma non indicano valori significativi di un eventuale rilascio di mercurio in aria. (Allegato N° 6)

Nell'allegato N° 6/A si nota l'andamento medio del mercurio nella vegetazione sovrastante le due sponde del Canale Sisma.

Nell'allegato N° 6/B si è fatto un confronto dei valori medi di mercurio tra sedimento e vegetale.

## RISULTATI ANALISI PESCI NEL CANALE SISMA

VALORE MEDIO	0.33 mg/Kg t.q.
VALORE MINIMO	0.11 mg/Kg t.q.
VALORE MASSIMO	0.70 mg/Kg t.q.

I valori di mercurio riscontrato nei pesci prelevati nel Canale Sisma indicano una situazione non pericolosa. Solo su un pesce (Gatto Africano) si è trovato un quantitativo di mercurio al limite consentito dalla legge. (Alleg. N° 7)

### RISULTATI ANALISI ACQUA CANALE SISMA

Le analisi sull'acqua filtrata hanno evidenziato valori di mercurio < a 0.1ug/l.

Sull'acqua tal quale:

VALORE MEDIO	0.47 ug/l
VALORE MINIMO	< 0.1 ug/l
VALORE MASSIMO	2.6 ug/l

I valori di mercurio sull'acqua tal quale rientrano nei limiti stabiliti dalla Legge n° 319/76 che è di 5 ug/l. (Allegato n° 8)

### RISULTATI ANALISI SEDIMENTI TRATTO FIUME MINCIO

Si precisa che il campionamento è stato effettuato con l'utilizzo di un carotiere in tutti i punti ispezionati. Solo in 5 punti si è ripetuto il sistema di prelievo a strascico come quello utilizzato nelle precedenti campagne per un confronto simile.

Anche in questo caso l'analisi dei dati evidenzia la presenza di Hg, nelle più alte concentrazioni, prevalentemente verso il basso fondale ed in testa al sottostante letto argilloso (risultato sempre non contaminato infatti le analisi eseguite su alcune argille e sabbia, considerate come fondo naturale del fiume hanno sempre riportato valori < a 2 mg/Kg s.s. di Hg). (Allegato N° 9)

NOTA BENE - La normativa che richiama il contenuto dei metalli nei terreni per uso agricolo (D.G.R. N° 6/17252 del 1/8/96) indica idoneo un terreno che contenga un quantitativo di mercurio < a 2 mg/kg t.q.

I dati analitici (Allegato N° 9) evidenziano che il tratto del Fiume Mincio, a monte del Canale Sisma è privo di sedimenti.

L'allegato N° 9/C pone l'attenzione dell'andamento medio ponderale del mercurio nel tratto del Fiume Mincio compreso tra l'immissione del Canale Paiolo e la seconda curva di fronte Formigosa.

L'allegato N° 9/D indica l'andamento del mercurio nei sedimenti lungo lo stesso tratto del Fiume Mincio nei vari strati. (S - superficiale / M - medio / MP - medio profondo / P - profondo / PP - profondo profondo)

### CESSIONE DEI SEDIMENTI IN ACIDO ACETICO 0.5 M NEL TRATTO FIUME MINCIO

Le analisi evidenziano valori di mercurio inferiori a 0.1 ug/l. (Allegato N° 10)  
Pertanto si può dedurre che il mercurio presente nei sedimenti non è nella forma mobile.

### DETERMINAZIONE DELLO ZOLFO NEI SEDIMENTI NEL TRATTO FIUME MINCIO

VALORE MEDIO	863	mg/Kg t.q. di S
VALORE MINIMO	815	mg/Kg t.q. di S
VALORE MASSIMO	912	mg/Kg t.q. di S

Le analisi del quantitativo di Zolfo messe a confronto con i valori rispettivi del Mercurio (di uno stesso campione) evidenziano l'eccesso dello zolfo rispetto al mercurio. (Allegato N° 11)

I valori riscontrati nel tratto del Fiume Mincio indicano che lo zolfo è in eccesso rispetto al valore di mercurio presente; pertanto si può dedurre che il mercurio si trova in una forma (ridotta - HgS) non pericolosa per l'ambiente circostante.

### RISULTATI ANALISI FOGLIARE NEL TRATTO FIUME MINCIO

VALORE MEDIO	0.23 mg/Kg s.s.
VALORE MINIMO	0.05 mg/Kg s.s.
VALORE MASSIMO	0.58 mg/Kg s.s.

I valori riscontrati di mercurio nell'analisi fogliare nel tratto del Fiume Mincio considerato non indicano valori significativi di un eventuale rilascio di mercurio in aria. (Allegato N° 12)

## RISULTATI ANALISI PESCI NEL TRATTO FIUME MINCIO

VALORE MEDIO	0.05 mg/Kg t.q.
VALORE MINIMO	0.02 mg/Kg t.q.
VALORE MASSIMO	0.08 mg/Kg t.q.

I valori di mercurio riscontrati nei pesci prelevati nel tratto del Fiume Mincio indicano una situazione non pericolosa. (Allegato N° 13)

N.B. - I valori di mercurio del tratto Fiume Mincio sono dieci volte inferiori rispetto a quelli del Canale Sisma.

### CONSIDERAZIONI

Le indagini analitiche evidenziano pertanto un avanzato livello di "CINABRIZZAZIONE" in atto. Allo stato attuale andare a rimettere in movimento i sedimenti (dragaggio) può significare l'interruzione del processo sviluppato dalla Natura sino a questo momento (dal 1975/79 a oggi).

Un'operazione di dragaggio, inoltre, non darebbe alcuna certezza di una ripulita totale dei fondali interessati a questi accumuli artificiali. Ne è riprova ad esempio il campione n° 10 del Fiume Mincio ascrivibile a depositi di antica data-ante bonifica. (Vedi allegato N° 9)

→ Il sommovimento poi di un tale sistema andrebbe a liberare grandi interfacce "grigie" ove fare "esplodere" la biometilazione (Figura N° 10 "condizioni fisiche-chimiche e processi fondamentali che avvengono nel sedimento" - vedi allegato N° 18)

D'altra parte si è visto sperimentalmente che dall'anno 1975 (anno del dragaggio tratto Fiume Mincio) l'attività metilante nei sedimenti si è mantenuta alta fino al giungere degli anni '90. Solo in seguito si evidenzia una netta flessione.

L'attività metilante presa in considerazione risulta dallo studio fatto sui pesci del sito nell'arco degli anni 1986/90/95/96/97. (Allegato n°17) dove negli allegati N° 14-15-16 e 13 vengono riportati i singoli valori con le specie analizzate.

Poichè:

- 1 - l'aria può essere considerata "accettabile" sulla base della analisi fogliare;
- 2 - il pesce "accettabile" sulla base del contenuto di mercurio;

- 3 - il test di cessione in acido acetico "favorevole";
- 4 - il test sullo zolfo "favorevole"
- 5 - i sedimenti neri e con "redox molto negativi" ;

nella valutazione dei costi/benefici si osserva preliminarmente che conviene ancora favorire la Natura nell'azione di seppellimento che, dalle analisi, appare in stato avanzato attivando però un sistema di controllo nel tempo.

Inoltre essendo coinvolti sia aspetti concernenti eventuali deroghe che l'applicazione di limiti e/o decisioni ad una matrice non ancora normata si suggerisce di richiedere il pronunciamento alla Regione Lombardia.

In ogni caso sarà pertanto utile e necessario prescrivere un monitoraggio su una base temporale opportunamente modulata.

Una prima fase con controlli analitici da ripetersi per alcuni anni (assestamento dei dati) ed una seconda con cicli temporali più diradati (evoluzione del sistema) che comprenda:

- 1 - l'analisi foliare ogni fine estate;
- 2 - l'analisi del pesce sia nel Canale Sisma che nel tratto del Fiume Mincio tenuto eventualmente conto delle campagne del Servizio Veterinario della ASL;
- 3 - la misura annuale della batimetria di due ultime sezioni e studio dei relativi sedimenti.

### RISULTATI DEI SEDIMENTI LUNGO IL FIUME MINCIO

Si precisa che il campionamento è stato effettuato alla presenza del personale che aveva effettuato i campionamenti nelle precedenti campagne (1976 e 1986) per farne un confronto sia sul metodo di campionamento che sulla localizzazione dei punti.

Si sono eseguite due metodologie di prelievo dei sedimenti; la prima a strascico (eseguita nelle precedenti campagne) la seconda mediante carotiere (secondo le linee guida dello "Standard Guide for Core Sampling Submerged, Unconsolidated Sediments" edito dalla ASTM), ogni volta è stato campionato (in quasi tutti i punti) l'intero strato di sedimento sino allo zoccolo duro argilloso.

Le procedure di elaborazione dei dati per ogni carota esplorata in Mincio sono uguali a quelle precedentemente menzionate per il Canale Sisma.

Non è possibile a questo punto effettuare una elaborazione dei dati come per il Canale Sisma allo scopo di giungere anche ad una eventuale stima del quantitativo del mercurio presente nei sedimenti, causa appunto una scarsa densità dei punti di verifica.

Ad ogni modo è possibile osservare che il valore più alto della media ponderale di ogni carota esplorata risulta:

- a monte del Canale Sisma < 0.5 mg/Kg s.s.
- nel tratto Canale Sisma e imboccatura Valdaro 22.3 mg/Kg s.s.
- immediatamente a valle dello sbarramento Valdaro 89.4 mg/kg s.s.
- nel tratto più a valle (Formigosa) 2.6 mg/Kg s.s.

(vedi allegato N° 9/C).

In ogni caso è importante osservare che:

Nel primo tratto del Fiume Mincio ispezionato (canale Belleli - imboccatura Valdaro) la presenza di Hg, nelle più alte concentrazioni, si trova prevalentemente verso il basso fondale ed in testa al sottostante letto argilloso che risulta non contaminato.

Mentre dopo l'imboccatura Valdaro i valori di mercurio elevati si trovano nella parte media del sedimento.

#### **CONFRONTO TRA I VALORI DI MERCURIO DEI SEDIMENTI DELLE PRECEDENTI CAMPAGNE SUL FIUME MINCIO**

Come è stato detto sopra i dati rilevati in questa indagine non sono confrontabili con quelle delle precedenti campagne in quanto si sono adottati due sistemi di prelievi completamente diversi.

In campo, inoltre si è notato che il prelievo a strascico preleva esclusivamente la parte superficiale o poco consolidata del sedimento.

Del tutto accademico è il confronto tra i dati delle precedenti campagne con i dati di mercurio riguardanti lo strato superficiale (S) del carotaggio (Allegato N° 9/E). Indeterminazione vi può essere anche a livello della posizione controllata.

Le presenze di mercurio nel tratto del Fiume Mincio, e specialmente quelle più elevate, appaiono legate per caratteristiche di matrice, ai depositi sfuggiti alle operazioni di dragaggio degli anni settanta.

IN ogni caso la ove il sedimento appare più restio ai processi di neutralizzazione naturali vi è da notare che i livelli di mercurio sono i più contenuti nella carota esplorata.

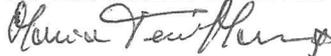
Se il fenomeno può apparire anche complesso si osserva tuttavia una limitata estensione di tali punti che favoriscono la diminuzione del rischio di mobilità/pericolosità. L'estensione delle attività di monitoraggio prevedibili sul Canale Sisma possono contribuire a tenere sotto controllo ed ad approfondire la conoscenza anche in questo comparto ambientale.

Distinti saluti

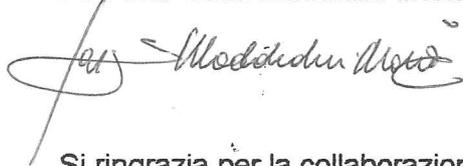
I TECNICI INCARICATI

IL RESPONSABILE U.O.Chimica

Per. Ind. Mazza M. Teresa



Per. Ind. Sarzi Maddidini Mario



(Dr. Luigi Prandi)

Si ringrazia per la collaborazione data :

- il Sig. Sergio Corbari, ex Vigile Sanitario Coordinatore già in pensione, come memoria storica che ha effettuato i primi prelievi degli anni 1974/75
- la Dott. Cristina Vighi, Laureata in Scienze Naturali presso l'UNiversità di Parma, per l'identificazione e classificazione dei vegetali prelevati
- il Prof. Eros Bacci, Docente di Ecotossicologia presso la Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali dell'Università degli Studi di Siena.
- Dr. Paolo Rasori, Responsabile Servizio Veterinario A.S.L. di Mantova, per la gentile concessione dei dati sui pesci.