



Università Politecnica delle Marche
Dipartimento di Scienze della Vita e dell' Ambiente

Corso di Laurea in:
Scienze ambientali e protezione civile

**Determinazione di elementi in tracce nelle acque del mar Mediterraneo (Grecia):
valutazione del livello di inquinamento in linea con la Direttiva Europea Marine
Strategy**

**Trace elements determination in Mediterranean Sea waters (Greece): pollution
status assessment in line with the European directive Marine Strategy**

Relatore:
Prof.ssa Anna Annibaldi

Studente:
Gianluca Nicolai

RIASSUNTO:

L'obiettivo dello studio è quello di valutare lo stato di inquinamento da **metalli pesanti** in tracce (**Cd,Cu,Ni,Pb,Zn**) nelle acque del **golfo di Saronico, Grecia** sulla base delle direttive europee **WFD e MSFD** attraverso dati raccolti nel corso di un decennio (2000-2010).

La variabilità dei metalli disciolti e particolati mostra la presenza di numerose sorgenti d'inquinamento e rivela l'importanza di meccanismi naturali che agiscono come sorgenti d'inquinamento diffuso.

Lo stato di qualità del golfo di Saronico è classificato come "alto" per la maggior parte dei metalli studiati ad eccezione della baia di Eleusi dove le concentrazioni di Cu, Ni e Zn sono risultate al di sopra dei normali livelli di base.

Il fine ultimo è quello di migliorare l'implementazione della direttiva Marine Strategy framework Directive in Grecia.

Marine Strategy Framework Directive

Adottata il 17 Giugno 2008, la **direttiva MSFD** mira a proteggere in maniera efficiente l'ambiente marino in tutta Europa, attraverso il raggiungimento del Buono Stato Ambientale (**Good Enviromental Status, GES**) entro il 2020.

La determinazione dei requisiti del GES, si basa su 11 descrittori qualitativi dell'ambiente marino che fanno riferimento a molteplici aspetti degli ecosistemi marini:

Descrittore 1: La biodiversità è mantenuta

Descrittore 2: Le specie non indigene introdotte dalle attività umane restano a livelli che non alterano negativamente gli ecosistemi.

Descrittore 3: Le popolazioni di tutti i pesci, molluschi e crostacei sfruttati a fini commerciali restano entro limiti biologicamente sicuri.

Descrittore 4: Tutti gli elementi della rete trofica marina, nella misura in cui siano noti, sono presenti con normale abbondanza e diversità in modo da assicurarne l'abbondanza e la capacità riproduttiva.

Descrittore 5: L'eutrofizzazione di origine umana è ridotta al minimo.



Marine Strategy Framework Directive

Descrittore 6: La salvaguardia del fondale marino.

Descrittore 7: La modifica permanente delle condizioni idrografiche non influisce negativamente sugli ecosistemi marini.

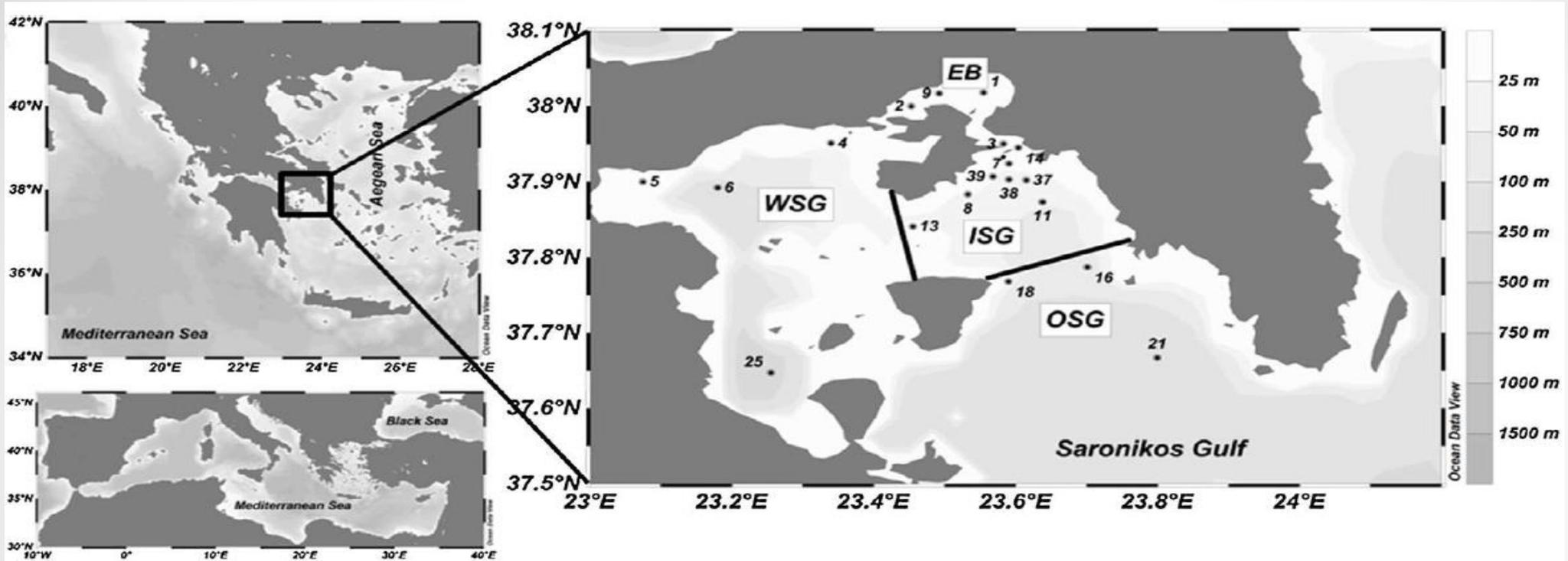
Descrittore 8: Le concentrazioni dei contaminanti presentano livelli che non danno origine a effetti inquinanti.

Descrittore 9: I contaminanti presenti nei pesci e in altri prodotti della pesca in mare destinati al consumo umano non eccedono i livelli stabiliti dalla legislazione comunitaria o da altre norme pertinenti.

Descrittore 10: Le proprietà e le quantità di rifiuti marini non provocano danni all'ambiente costiero e marino.

Descrittore 11: L'introduzione di energia, comprese le fonti sonore sottomarine, è a livelli che non hanno effetti negativi sull'ambiente marino.

AREA DI STUDIO



Aree:

- ❖ Inner Saronikos Gulf (ISG) – Golfo di Saronico interno
- ❖ Western Saronikos Gulf (WSG) – Golfo di Saronico ovest
- ❖ Outer Saronikos Gulf (OSG) – Golfo di Saronico esterno
- ❖ Elefsis Bay (EB) – Baia di Eleusi

CAMPIONAMENTO E METODI DI ANALISI

Campionamenti: effettuati con bottiglie Niskin da 10L con copertura in Teflon impiegate a «rosette» per il campionamento multiplo, in combinazione alle sonde CTD e D.O a varie profondità, fino a 400 metri.



Filtrazione: entro 24 ore dalla raccolta, i campioni sono stati trasferiti in laboratorio e filtrati in filtri di nitrocellulosa (0,45 μm diametro pori). I campioni filtrati sono stati acidificati fino a pH 2 con HNO_3 65% s.p. e refrigerati fino all'analisi.



Preconcentrazione: effettuata usando una resina Chelex-100 in una cappa a flusso laminare. I metalli ritenuti nella resina sono stati quindi eluiti con 1M di HNO_3 .



Determinazione: Le concentrazioni di Cd, Cu, Ni, Pb sono state determinate mediante spettrofotometro ad assorbimento atomico con fornetto di grafite mentre quelle dello Zinco mediante spettrofotometro ad assorbimento atomico a fiamma.

RISULTATI

Dissolved trace metal concentrations in the Saronikos Gulf. Median values and concentration ranges (nmol L⁻¹) 2000–2010.

(nmol L ⁻¹)	Elefsis Bay (EB)	Inner Saronikos Gulf (ISG)	Western Saronikos Gulf (WSG)	Outer Saronikos Gulf (OSG)
Cd	0.267 0.089–1.068	0.203 0.079–1.48	0.255 0.089–0.793	0.161 0.055–0.562
Cu	7.56 1.96–24.3	3.53 0.869–14.8	2.05 0.944–4.25	2.14 0.787–6.987
Ni	11.4 6.81–18.0	6.87 3.21–14.6	5.79 3.58–11.9	5.37 3.41–8.29
Pb	0.891 0.194–3.14	1.03 0.204–5.94	0.965 0.241–3.09	0.946 0.233–2.94
Zn	120 32.6–294	53.5 13.9–158	23.2 6.21–88.7	44.1 5.95–144

Particulate trace metal concentrations in the Saronikos Gulf. Median values and concentration ranges (nmol L⁻¹) 2000–2010.

(nmol L ⁻¹)	Elefsis Bay (EB)	Inner Saronikos Gulf (ISG)	Western Saronikos Gulf (WSG)	Outer Saronikos Gulf (OSG)
Cu	1.97 0.581–4.39	0.787 <0.279–3.62	0.758 <0.279–2.65	0.472 <0.279–1.08
Ni	0.790 <0.225–3.38	0.622 <0.225–2.88	0.511 <0.225–0.997	0.511 <0.225–1.03
Pb	0.492 0.196–1.19	0.256 <0.077–1.64	0.224 0.102–0.888	0.128 <0.077–0.821
Zn	10.04 2.57–58.9	9.95 1.76–88.7	3.82 1.77–9.24	5.70 2.23–16.0

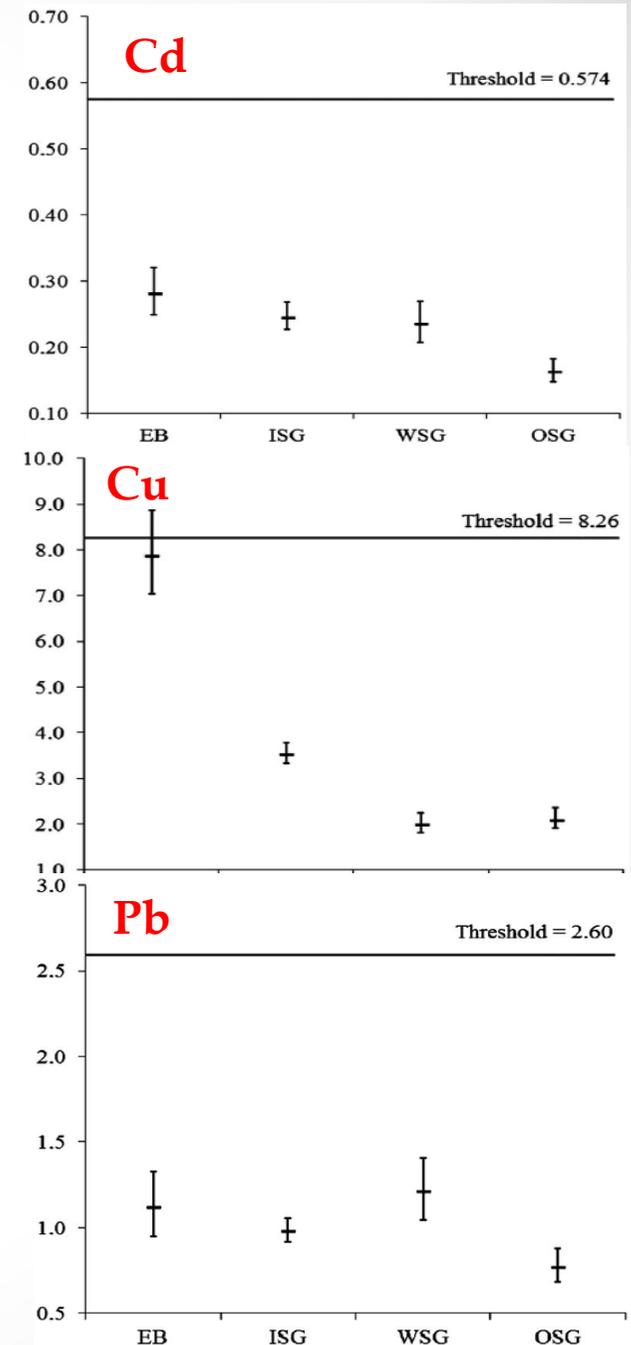
I dati presentano sostanziali differenze con concentrazioni decrescenti nell'ordine di: **EB > ISG > WSG ≥ OSG**; per Cd e Pb invece le concentrazioni in EB, ISG e WSG sono quasi equiparabili tuttavia risultano maggiori che in ESG. Concentrazioni anomale riguardano per lo più EB e ISG. Un caso rilevante è rappresentato dall'**impianto di trattamento reflui Psittalia**, localizzato in ISG: studi precedenti sullo stabilimento mostrano concentrazioni di metalli in tracce (Cd: 0,6-1,8 nmolL⁻¹ Cu: 94-209 nmolL⁻¹ Ni: 108-409 nmolL⁻¹ Pb: 3-16 nmolL⁻¹ Zn: 1040-3364 nmolL⁻¹) quasi paragonabili a quelle rilevate dalle stazioni dell'ISG, questo può indicare la presenza di scarichi da parte del WWTP.

RISULTATI

Per il **Cd** in particolare, il valore più elevato osservato in ISG (0,079-1,48 nmol L⁻¹) è molto vicino alle concentrazioni misurate nelle acque reflue dell'impianto (0.6-1.8 nmol L⁻¹)
Inoltre, sorgenti di Cd sono evidenti nella Baia di Eleusi, specialmente in estate.

Le elevate concentrazioni superficiali di **Cu** (disciolto e particolato) in EB e ISG invece potrebbero essere correlate a Cu derivante da vernici antifouling legate alla presenza di porti, marina, cantieri navali ed operazioni navali in queste due aree. Importanti arricchimenti di Cu nelle acque al di sotto dello strato termocline in EB, sono particolarmente evidenti solo nel periodo invernale probabilmente legati al deflusso superficiale e/o a scarichi sottomarini di acque superficiali.

Le concentrazioni di **Pb** disciolto non variano stagionalmente. In ISG ed EB tuttavia sono state rilevate elevate concentrazioni di Pb nella colonna d'acqua, in particolare in ISG è particolarmente evidente nelle stazioni direttamente influenzate dagli scarichi provenienti dall'impianto WWTP.



RISULTATI

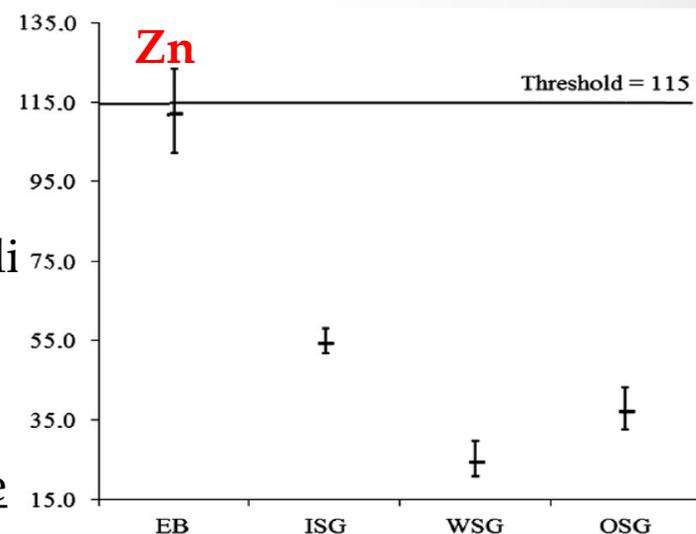
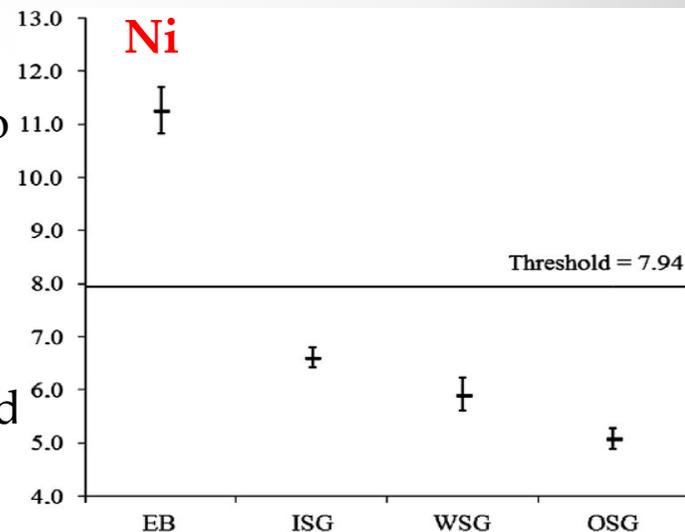
Per Cu, Ni e Pb particolato un numero significativo di analisi risultano vicine o al di sotto del limite di rivelabilità LOD.

Le elevate concentrazioni di **Ni** in EB e ISG indicano l'esistenza di numerose sorgenti che interessano la colonna d'acqua indipendentemente dalla stagione.

Le concentrazioni di Ni particolato appaiono maggiori nelle aree EB ed ISG mentre sono simili in WSG ed OSG.

Infine, le comparazioni statistiche per **Zn** particolato mostrano che le concentrazioni in EB e ISG sono simili ma più alte di quelle in OSG e WSG e non mostrano alcun trend stagionale probabilmente a causa dell'esistenza di numerose sorgenti che affliggono le acque superficiali e profonde.

E' importante notare come fino al 1995 gli scarichi di acque combinate (piovane e reflue) non trattate provenienti da Atene, venivano introdotti in ISG e contemporaneamente, vi era una completa assenza di misure anti-inquinamento per le industrie nella Baia di Eleusi.



BACKGROUND

Il termine «**background level**» nelle analisi ambientali, di solito si riferisce ai livelli naturali o pre industriali degli ambienti incontaminati. Il background non viene solitamente espresso come un singolo valore ma come valore medio, o come valore più alto di una gamma chiamato **valore di «soglia» (treshold)** che rappresenta la variazione del livello di background.

Il dataset relativo all'insieme delle stazioni consiste in un totale di 639 valori. Valori estremamente alti relativi alle sorgenti di inquinamento e valori estremamente bassi che si discostano ampiamente dal resto dei dati sono stati esclusi in quanto valori anomali (5-8%).

Calcolando media (mean), deviazione standard, intervallo di confidenza al 95%, mediana e deviazione mediana assoluta (mad), si è risaliti quindi ai valori di background (calcolati come $\text{median} \pm 2\text{mad}$), riportati nella tabella sottostante.

Statistical descriptors and background thresholds (results in nmol L^{-1} and $\mu\text{g L}^{-1}$).

		Mean	95% confidence interval of mean	Median	Background range: Median $\pm 2 \times \text{mad}$	Basque waters ^a Euhaline littoral	Portuguese waters ^b A7 typology ^c
Dissolved Cd	nmol L^{-1}	0.208	0.199–0.218	0.199	0.069–0.574		0.20–0.40
	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.023	0.022–0.024	0.022	0.008–0.064		0.022–0.044
Dissolved Cu	nmol L^{-1}	2.59	2.46–2.73	2.54	0.78–8.26	42.4	30–35
	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.16	0.15–0.17	0.16	0.049–0.52	2.7	1.9–2.2
Dissolved Ni	nmol L^{-1}	5.96	5.57–6.38	5.93	4.42–7.94	76.7	9–12
	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.35	0.33–0.37	0.35	0.26–0.47	4.5	0.53–0.70
Dissolved Pb	nmol L^{-1}	0.79	0.748–0.824	0.828	0.264–2.60	17.4	0.02–0.03
	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.16	0.15–0.17	0.17	0.055–0.54	3.6	0.004–0.006
Dissolved Zn	nmol L^{-1}	50.6	48.1–53.2	51.7	23.4–115	413	17–21
	$\mu\text{g L}^{-1}$	3.3	3.1–3.5	3.4	1.5–7.5	27	1.1–1.4

I valori di background risultano simili a quelli rilevati in OSG che può quindi essere considerata l'area pristina del Golfo di Saronico.

CONCLUSIONE

Le direttive Europee 2008/105/EC e 2013/39/EU volte a completare la direttiva WFD fissano gli standard ecologici di qualità (EQS) solo per Cd, Ni e Pb rispettivamente a 1.8 nmol L^{-1} , 146 nmol L^{-1} e 6.28 nmol L^{-1} . Queste concentrazioni non sono basate sui valori naturali di soglia dei metalli nei corpi idrici europei bensì sui risultati di studi effettuati in laboratorio concernenti la tossicità che i composti hanno sugli organismi. Ciò non implica però che se le concentrazioni misurate dei metalli non eccedono gli EQS l'acqua non sia inquinata o non si abbiano effetti negativi sugli organismi più sensibili.

I dati relativi al Golfo di Saronico sono costantemente al di sotto degli EQS che risultano però piuttosto alti, anche per un ambiente marino costiero. Per questo motivo classificare lo stato qualitativo di un corpo d'acqua «good» o «not good» basandosi solo sugli EQS, non è funzionale specialmente se devono essere prese misure precauzionali e/o riguardanti la ristorazione.

Da questo punto di vista per valutare l'inquinamento dell'area di studio è stata effettuata un'analisi statistica sui dati relativi ai metalli in tracce e i valori naturali di soglia del Golfo. Ne deriva che per Cu, Ni e Zn le concentrazioni nella Baia di Eleusi risultano superiori ai corrispondenti valori naturali di soglia pertanto è classificata come «**good**». Mentre le aree interna, esterna, e ovest del Golfo di Saronico sono classificate come «**high**».