

2°Congresso Interregionale delle Sezioni Liguria - Piemonte/Valle d'Aosta - Sardegna
“L'Igienista nell'organizzazione della sanità territoriale per le pratiche
vaccinali, nutrizionali ed i tutela ambientale”
Alghero, 28-29 ottobre 2011

Contaminanti organici e metalli pesanti in acque e sedimenti di aree marino-costiere in Sardegna

M. Schintu, A. Marrucci, B. Marras, P. Meloni, A. Contu

Dipartimento di Sanità Pubblica –Sezione di Igiene
Università di Cagliari



La Direttiva Quadro sulla Strategia per l'Ambiente Marino (Direttiva 2008/56/CE)

*Obiettivo generale: raggiungere o mantenere un **buono stato ambientale** delle acque marine della EU entro il 2020.*

Tra le azioni da intraprendere entro il 2014 figurano:

- Un *assessment* iniziale che include pressioni e impatti sulle acque marine e l'analisi sociale ed economica del loro utilizzo e del costo del degrado.
- L'individuazione di targets ambientali e di indicatori
- Programmi di monitoraggio



Le risorse marine devono essere utilizzate ad un livello sostenibile, assicurandone la continuità per le future generazioni.

Sostanze ed energia introdotte nell'ambiente marino dalle attività umane non devono causare effetti inquinanti.

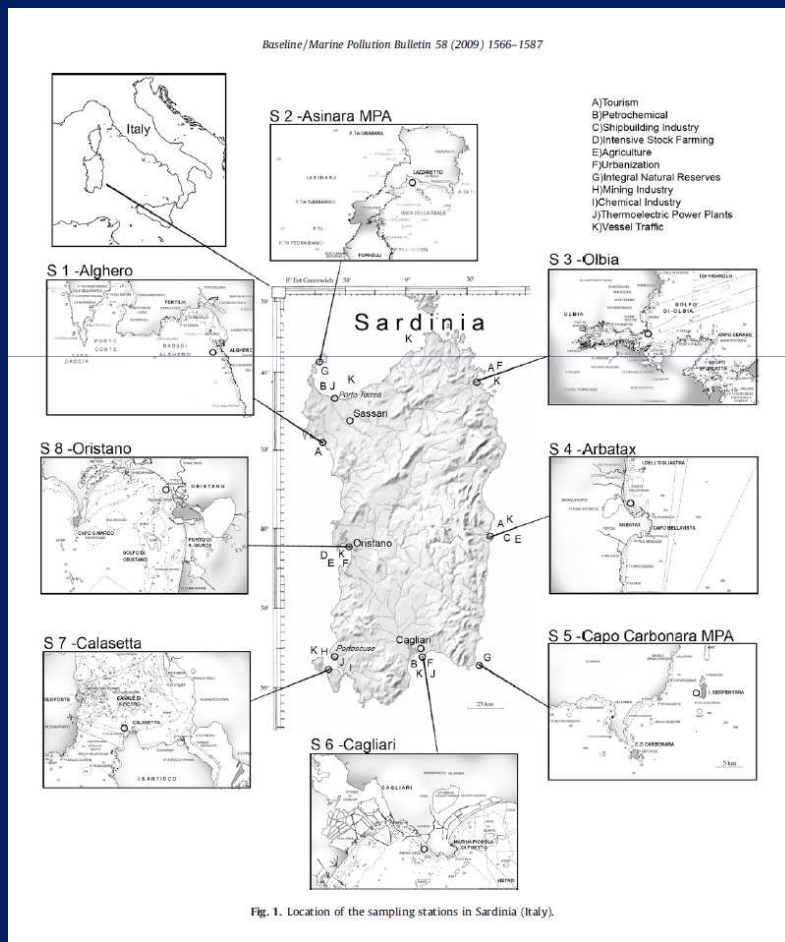
Le sostanze prioritarie (Annex II della Direttiva 2008/105/EC)

- **33 sostanze o gruppi di sostanze**, che comprendono pesticidi, metalli, IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) e PBDE (Difenileteri Polibromurati) usati come ritardanti di fiamma.



- **Sostanze prioritarie**: *presentano un rischio significativo per o attraverso l'ambiente acquatico.*
- **Sostanze prioritarie pericolose**: *tra le sostanze prioritarie, sono quelle persistenti, bioaccumulabili o comunque in grado di produrre livelli di allarme.*

Programma di Monitoraggio Costiero del Ministero dell' Ambiente (2001-2006)



- 8 stazioni fisse per il prelievo semestrale di sedimenti e il trapianto di mitili.
- Indagini eseguite 2 volte l'anno per la determinazione di inquinanti connessi ad attività industriali, agricole e scarichi urbani (pesticidi, IPA, PCB, TBT e metalli)
- *Schintu et al. (2009) . Monitoring of trace metals in coastal sediments from sites around Sardinia, Western Mediterranean. Marine Pollution Bulletin 1566-1587.*

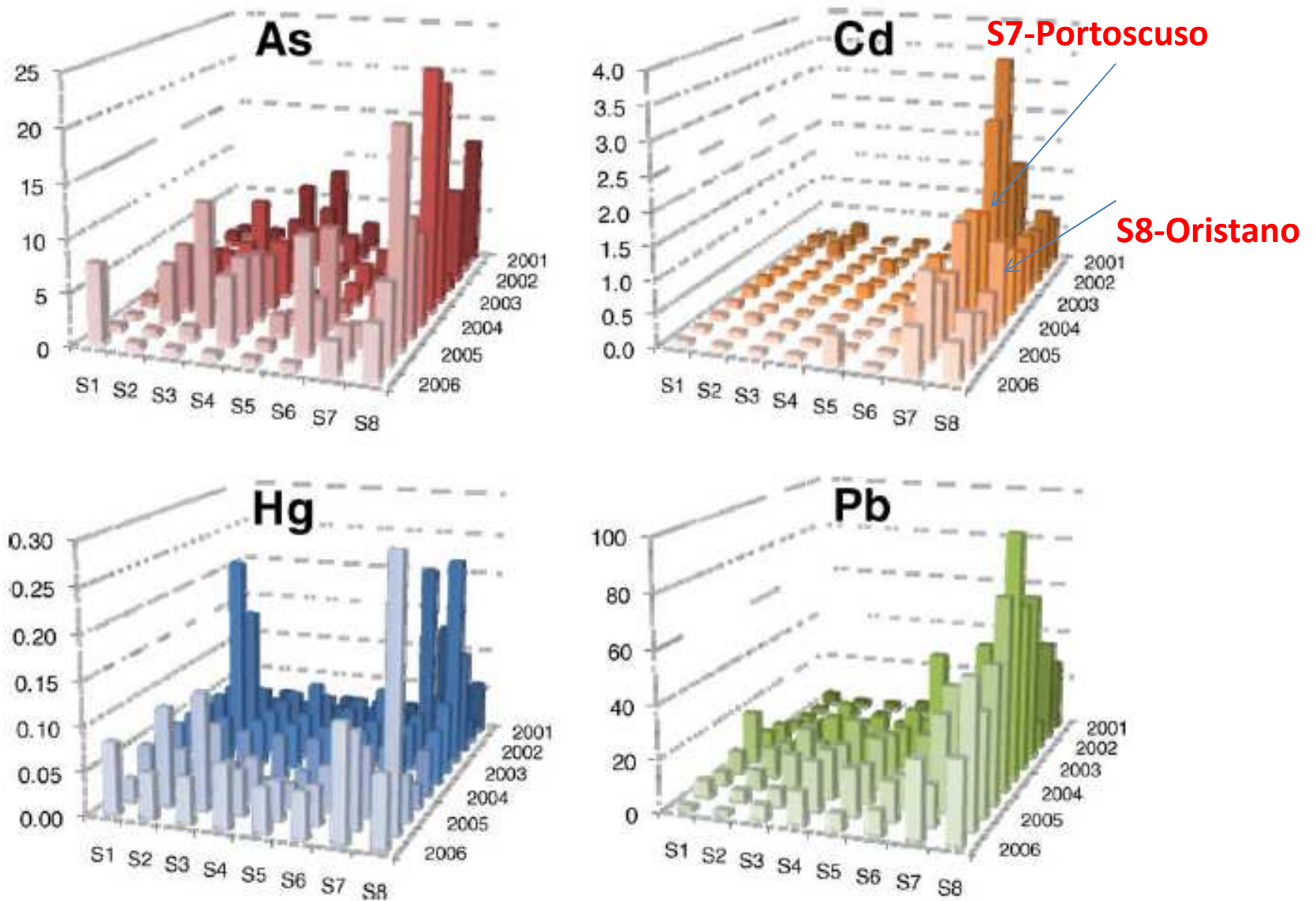


Fig. 3. Total concentrations of As, Cd, Hg, and Pb in the sediments from 2001 to 2006. All values are expressed in $\mu\text{g g}^{-1}$ dw.

Sediment Quality Guidelines (NOAA, 1999)

ERL = Effect Range Low (10th percentile of the effects database) è indicativo di concentrazioni che producono raramente degli effetti (linea blu).

ERM= Effect Range Median (50th percentile)

1580

Baseline/Marine Pollution Bulletin 58 (2009) 1566-1587

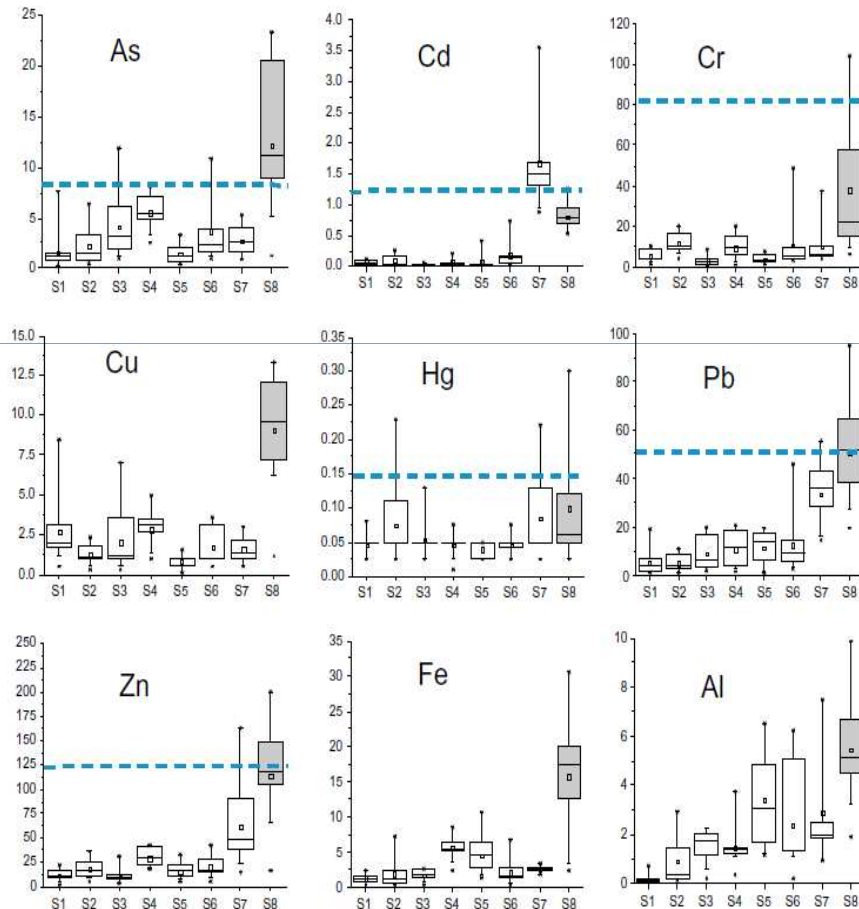


Fig. 2. Boxplots comparison of concentration range and total variability of elements as determined in sediments collected in the study areas. Values are intended in $\mu\text{g g}^{-1}$ dw, except Al (%) and Fe (g kg^{-1} dw). Standard boxplots show the smallest observation, Q1, median, mean (\square), Q3 and the largest observation. Grey boxes indicate silty-clay sediments. Dashed lines indicate ERL level (see Table 3).

Sediment quality guidelines from NOAA (Buchman et al., 1999) and Italian guidelines (DL 367/2003). All concentrations in $\mu\text{g g}^{-1}$ dw, except Al and Fe.

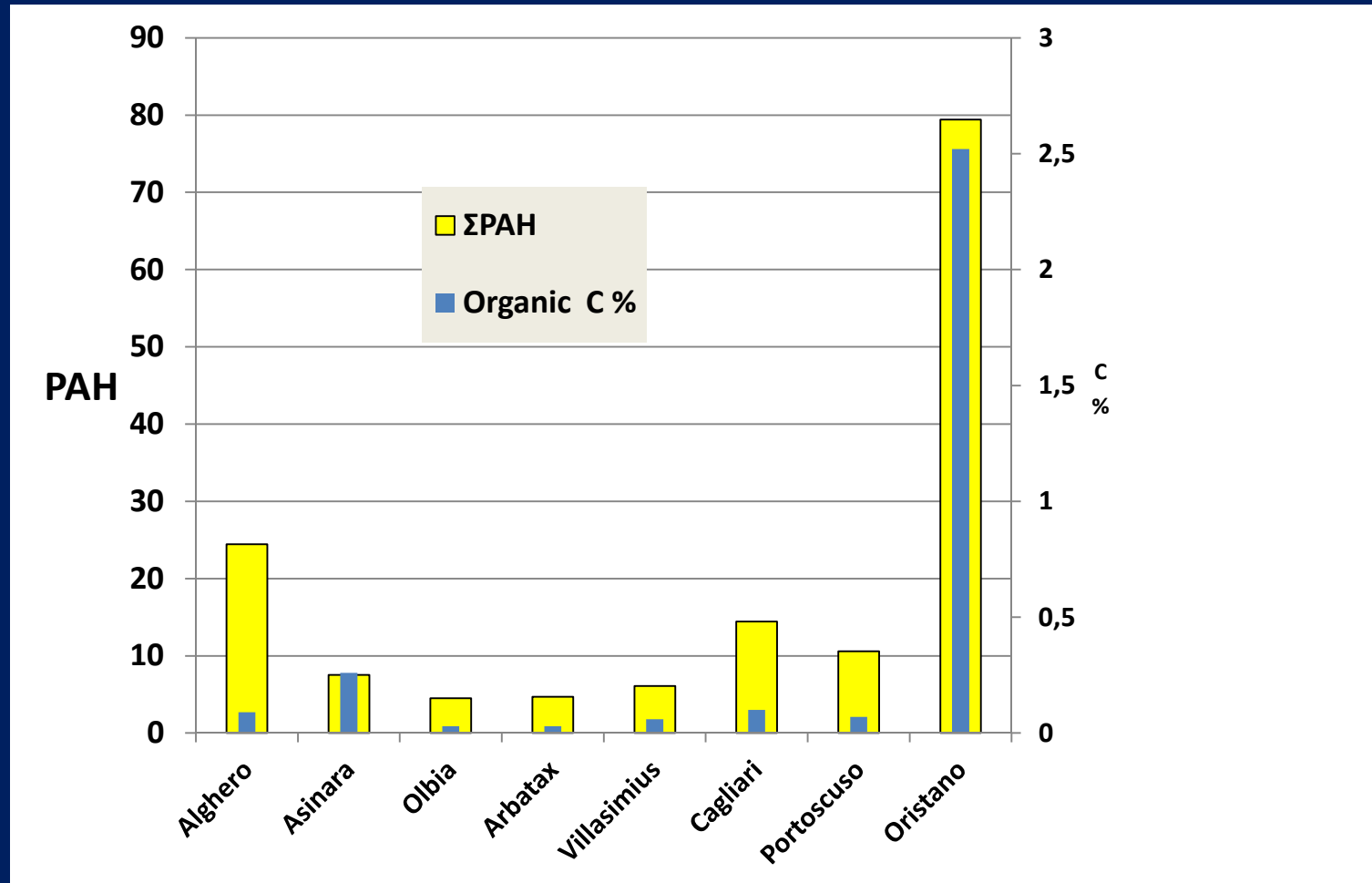
Element	Background concentrations	ERL ^a	ERM ^b	DL 367/03
Al (%)	0.26	-	-	-
As	1.1	8.2	70	12
Cd	0.100-0.300	1.2	9.6	0.3
Cr	7-13	81	370	50
Cu	10.0-25.0	34	270	-
Fe (%)	0.99-1.8	-	-	-
Hg	0.004-0.051	0.15	0.71	0.3
Pb	4-17	47	218	30
Zn	7-38	150	410	-

^a ERL = Effect range low.

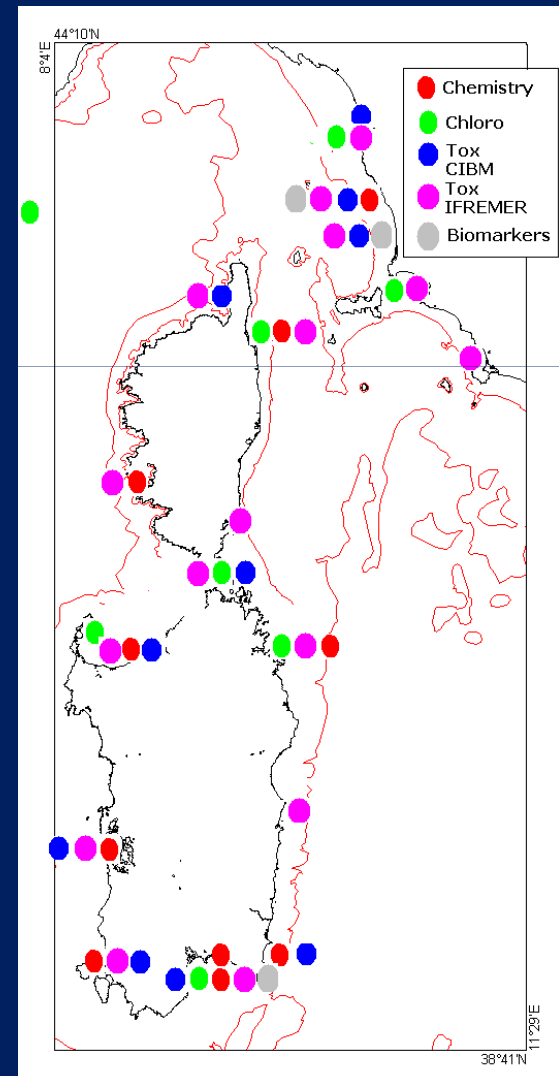
^b ERM = Effect range medium.

As, Cd, Cr e Pb hanno superato spesso a Oristano e Portoscuso i limiti previsti dal DL 367/03.

Valori mediани delle concentrazioni di Idrocarburi Policiclici Aromatici (Σ PAH) nei sedimenti ($\mu\text{g}/\text{Kg dw}$). Rilevazioni 2001-2006



Il Programma Transfrontaliero Italia-Francia MOMAR (Sistema integrato per il monitoraggio marino) 2009-2012

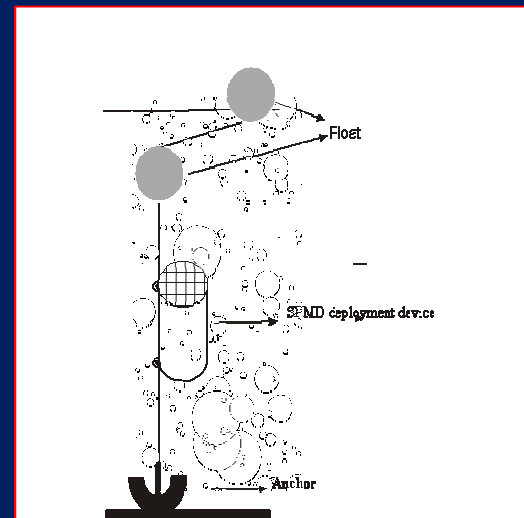


Principali vantaggi del campionamento passivo dei contaminanti nell'acqua

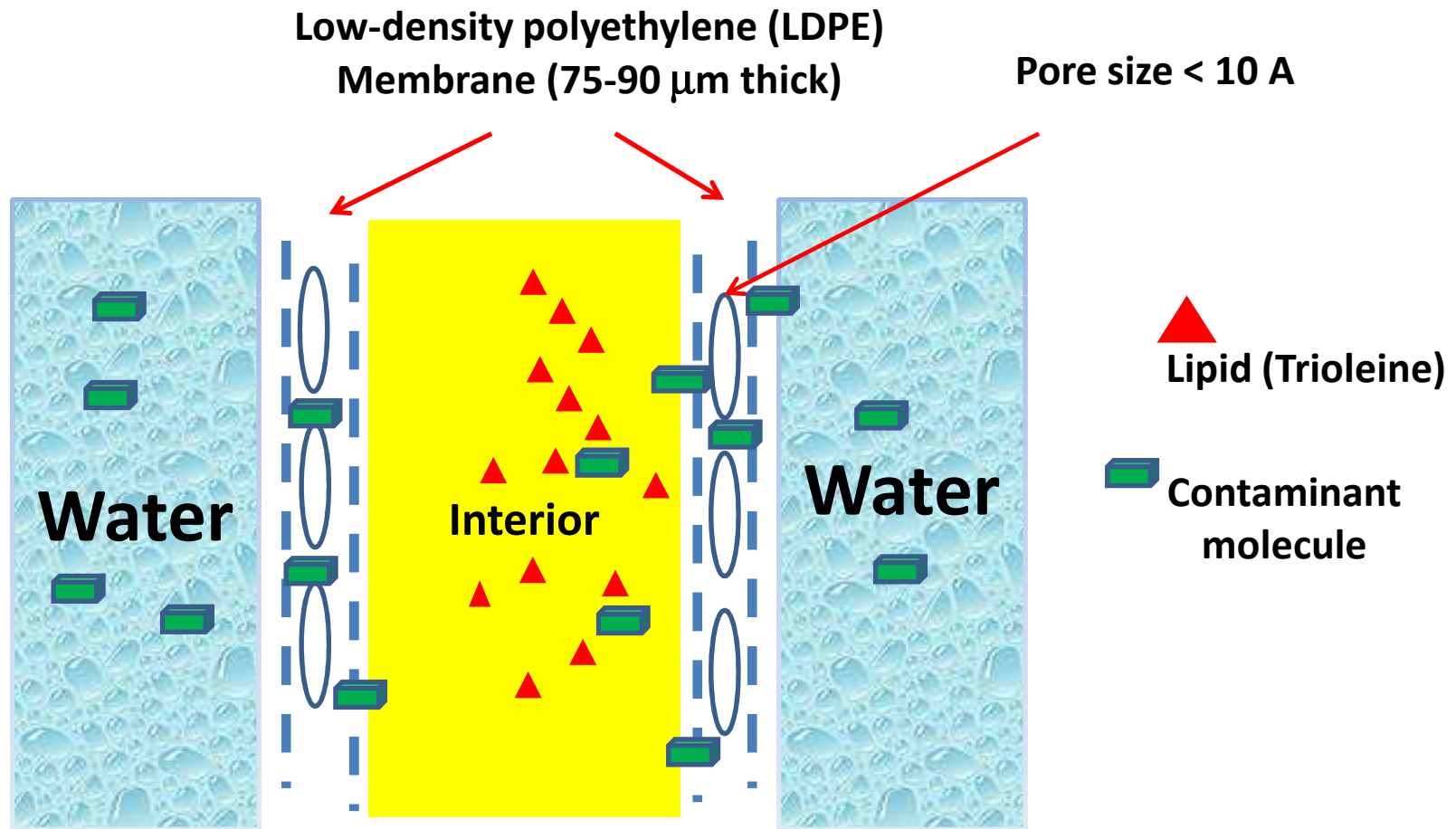
- La massa di inquinante accumulata sul campionatore riflette la concentrazione media nell'acqua nel tempo di esposizione e non la concentrazione istantanea.
- Fornisce una misura della frazione disciolta e biologicamente disponibile della sostanza piuttosto che la sua concentrazione totale, impossibile da misurare coi metodi convenzionali .
Questo permette di ottenere dati più attendibili da utilizzare nelle procedure di risk assessment.
- E' possibile eseguire sugli estratti saggi biologici di tossicità (es. Microtox test, Ames test).

SPMD (Semi Permeable Membrane Devices)

- Gli SPMD sono composti da un tubo piatto in polietilene a bassa densità (LPDE) riempito con un lipide ad alto peso molecolare, in genere trioleina ad alto grado di purezza. Solo contaminanti in forma disciolta e non ionizzati possono diffondere attraverso la membrana LPDE ed essere accumulati dal campionatore. Quando vengono esposti nell'ambiente acquatico gli SPMD simulano il bioaccumulo di contaminanti idrofobici nei tessuti lipidici degli organismi, permettendo di misurare la frazione realmente biodisponibile dei contaminanti ambientali (*Huckins et al. 2006. Monitors of organic chemicals in the environment. SPMD, Springer, New York.*)



SPMD (Semipermeable Membrane Devices)



What chemicals do SPMDs sample?

- Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)
- Polychlorinated biphenyls (PCBs)
- Polychlorinated dioxins and furans
- Organochlorine pesticides and several “new generation” pesticides
- Pyrethroid insecticides
- Nonyl phenols
- Several herbicides and many industrial chemicals
- Tributyl tin and alkylated selenides
- Others

POCIS (Polar Organic Compounds Integrative Sampler)

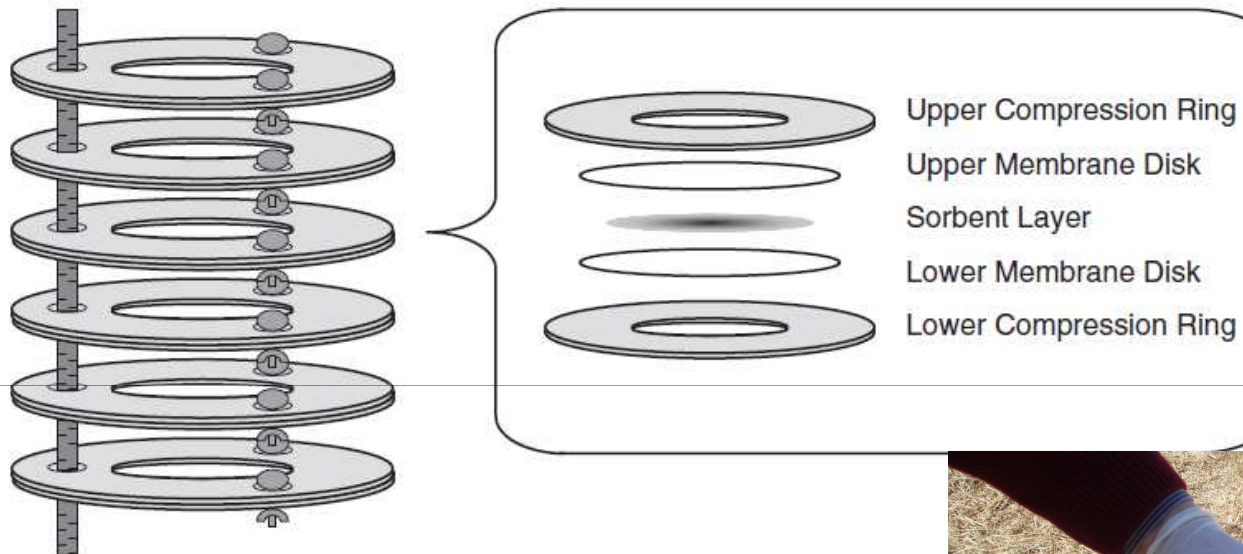
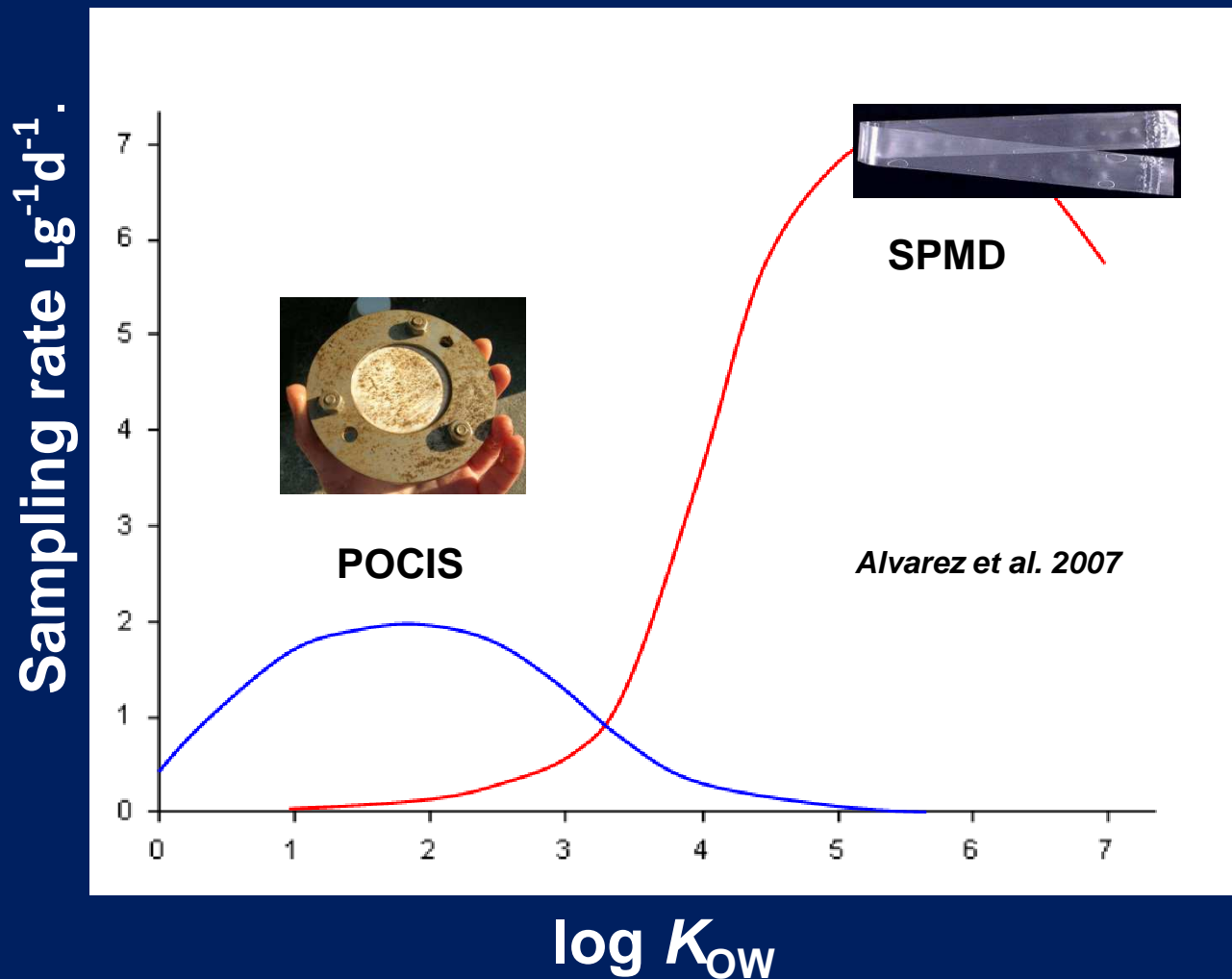


Fig. 8.1. An array of POCIS disks mounted on a support rod is inserted into a deployment canister. The inset is an exploded view of a single disk.



Application field of SPMD and POCIS



Classes or specific chemicals known to concentrate in POCIS

Essentially, any compound with log Kow <3.0

23 pharmaceuticals including:

- Acetaminophen
- Azithromycin
- Carbamazepine
- Propranolol
- Sulfa drugs (antibiotics)
- Tetracycline antibiotics
- 2 illicit drugs (methamphetamine, MDMA)

Several natural and synthetic hormones

- 17b-Estradiol
- 17a-Ethynylestradiol
- Estrone
- Estriol

12 Triazine herbicides including

- Atrazine
- Cyanazine
- Hydroxyatrazine
- Terbutylazine

Various polar pesticides including

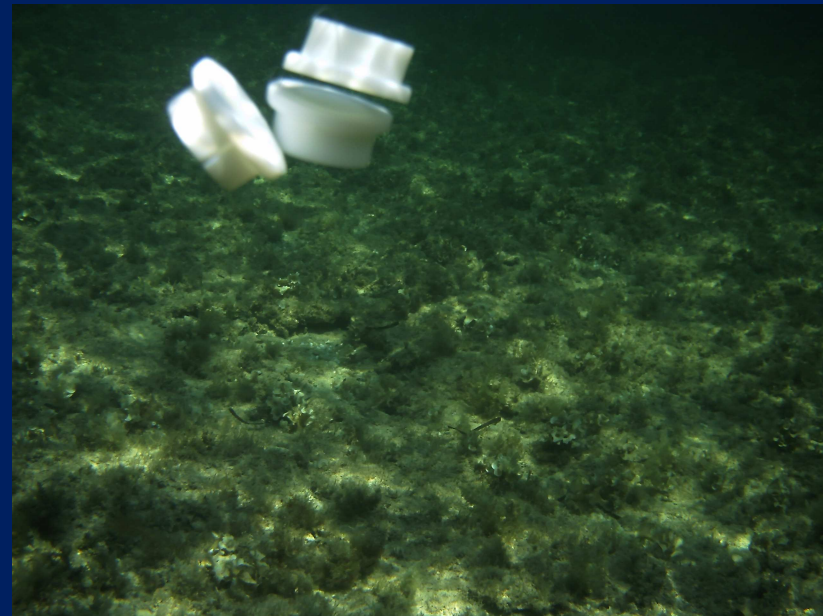
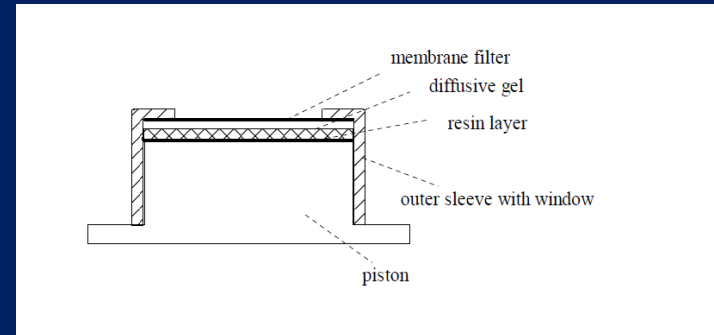
- Alachlor
- Chlorpyrifos
- Diazinon
- Dichlorvos
- Diuron
- Isoproturon
- Metolachlor

Various household and industrial products and degradation products including

- Alkyl phenols (nonylphenol)
- Benzophenone
- Caffeine
- DEET
- Indole
- Triclosan
- Urobilin (fecal contamination marker)

DGT (Diffusive Gradients in Thin Films)

- Nei DGT uno strato di gel che incorpora un agente legante (resina Chelex) è separato dalla colonna d'acqua da uno strato di gel di diffusione di spessore ben definito e da un filtro (*Zhang and Davison, 2001. Pure Appl. Chem., 73, 9-15*).
- Gli ioni metallici devono passare attraverso il filtro e lo strato di gel diffusivo per raggiungere la resina. Il campionatore viene esposto nella soluzione per un tempo definito e la massa di metallo accumulata nella resina viene misurata dopo eluizione con acido. I DGT misurano specie labili





Contents lists available at ScienceDirect

Marine Pollution Bulletin

journal homepage: www.elsevier.com/locate/marpolbul



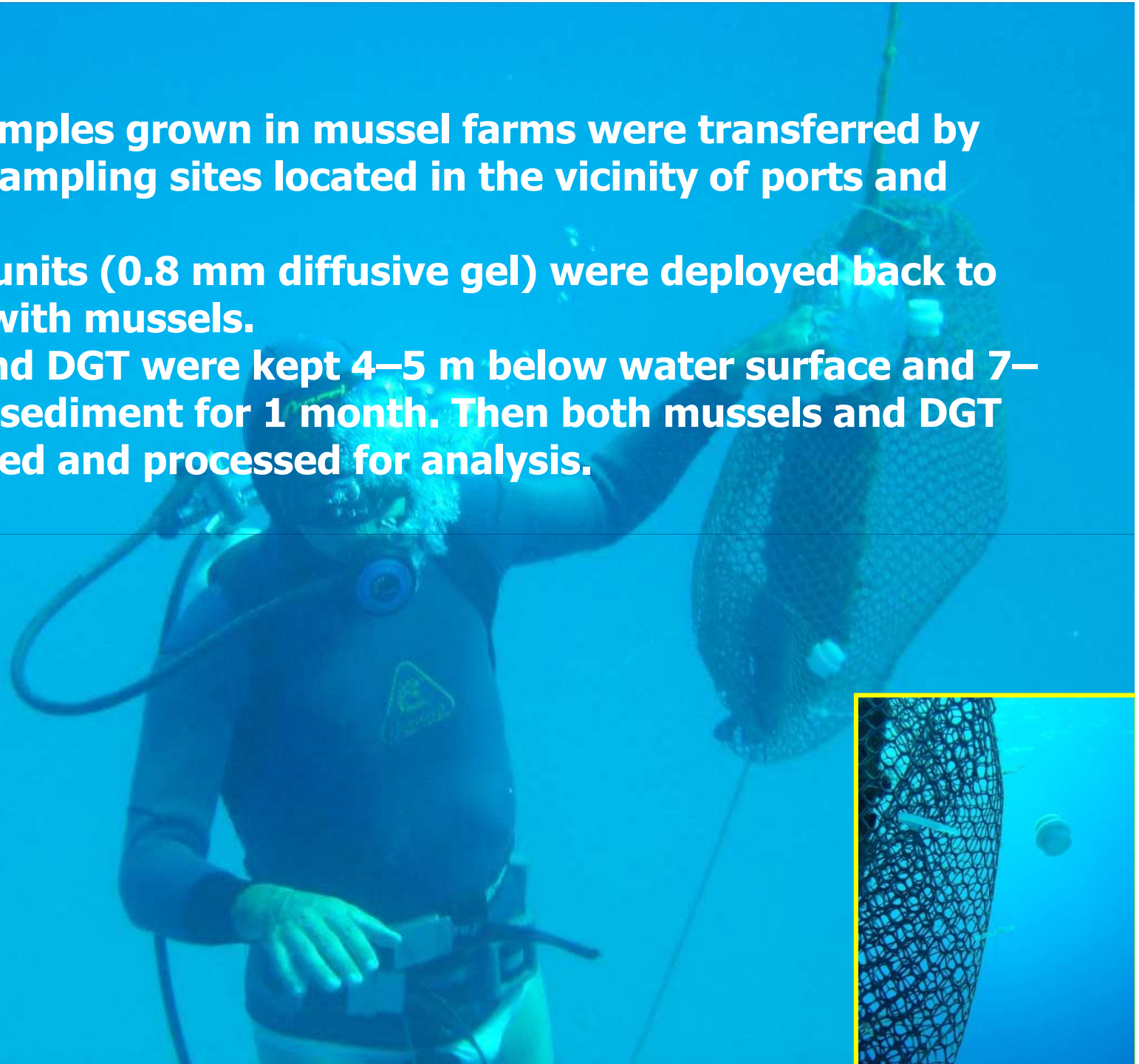
Measurement of environmental trace-metal levels in Mediterranean coastal areas with transplanted mussels and DGT techniques

M. Schintu^{a,*}, L. Durante^a, A. Maccioni^a, P. Meloni^a, S. Degetto^b, A. Contu^a

^a *Università di Cagliari, Dipartimento di Sanità Pubblica, Via GT Porcell 4, 09124 Cagliari, Italy*

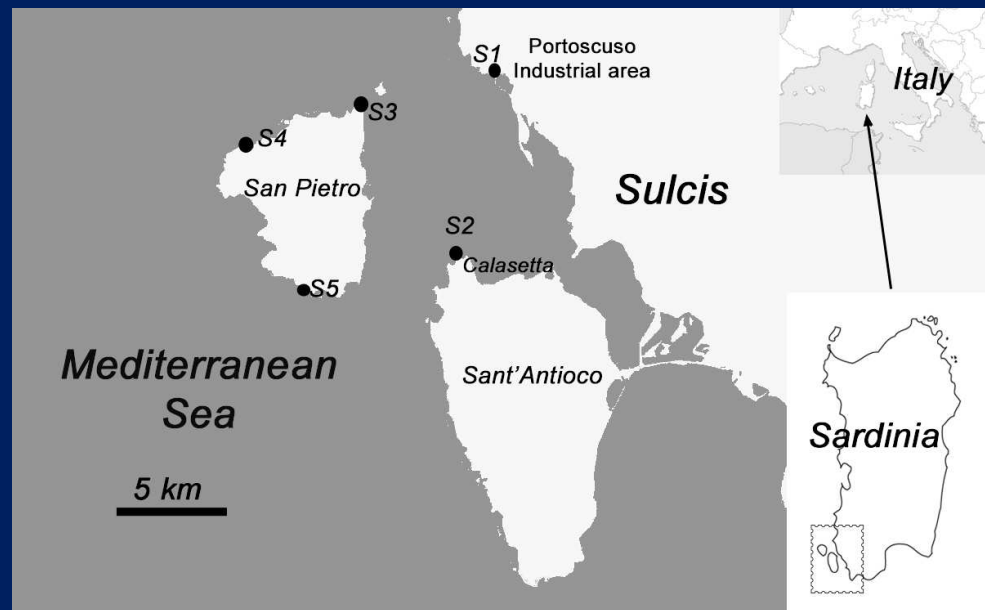
^b *CNR-ICIS Corso Stati Uniti 4, 35127 Padova, Italy*

- ❖ Mussel samples grown in mussel farms were transferred by divers at 4 sampling sites located in the vicinity of ports and marinas.
- ❖ Four DGT units (0.8 mm diffusive gel) were deployed back to back along with mussels.
- ❖ Mussels and DGT were kept 4–5 m below water surface and 7–10 m above sediment for 1 month. Then both mussels and DGT were collected and processed for analysis.

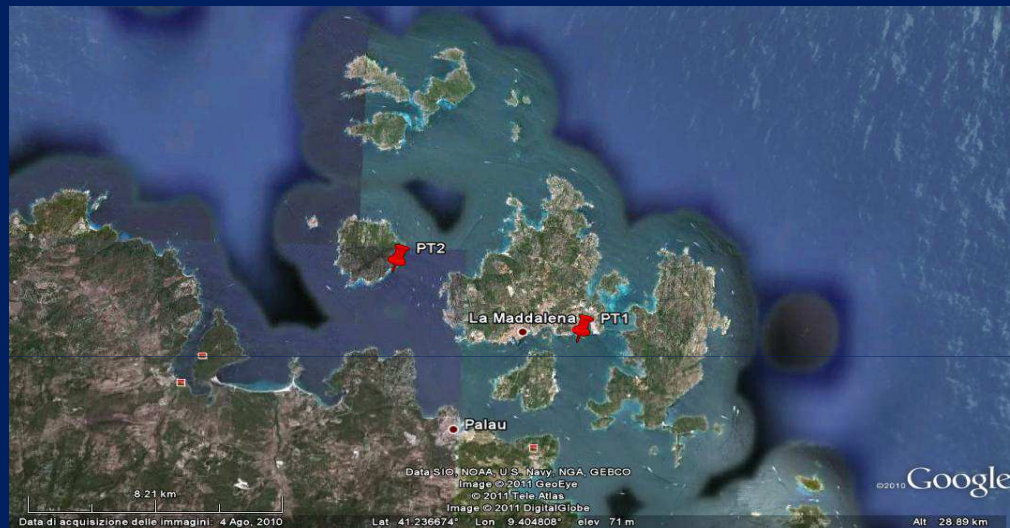


Macroalgae and DGT as indicators of available trace metals in marine coastal waters near a lead–zinc smelter

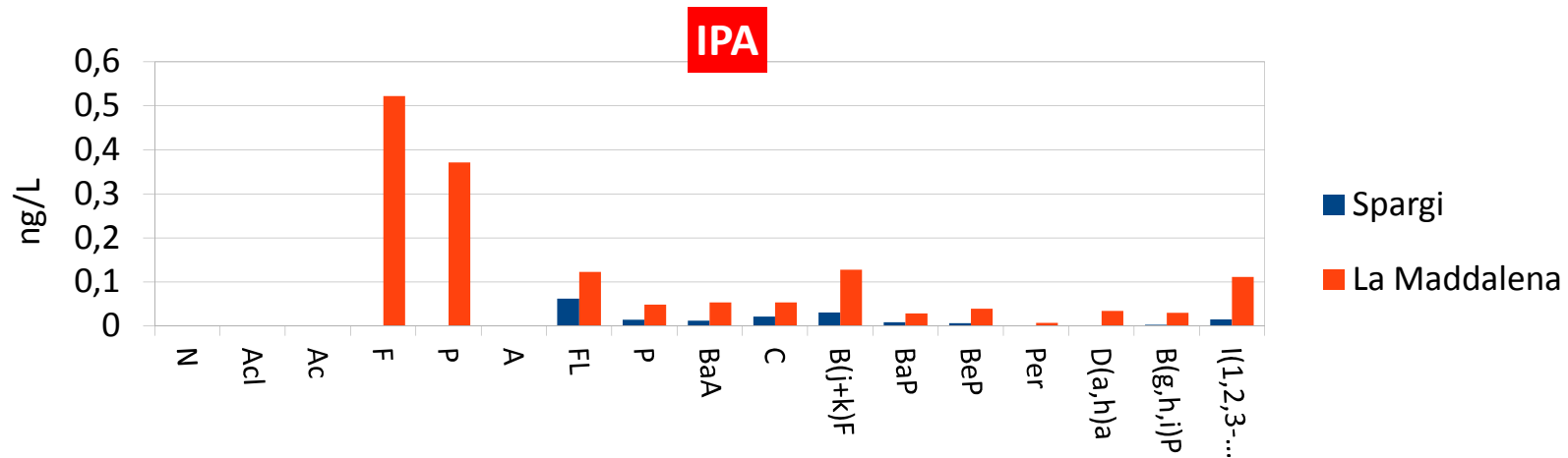
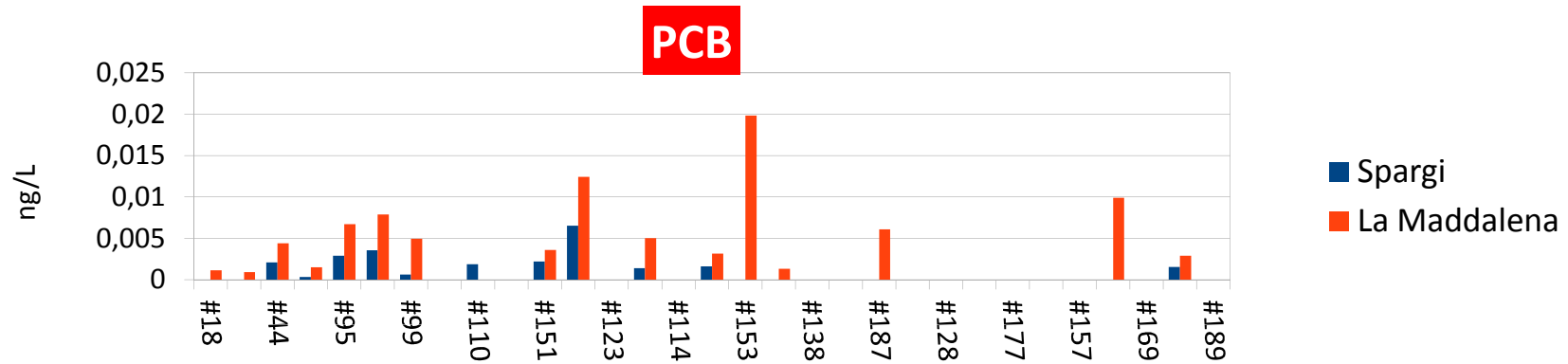
Marco Schintu - Barbara Marras -
Laura Durante - Patrizia Meloni -
Antonio Contu



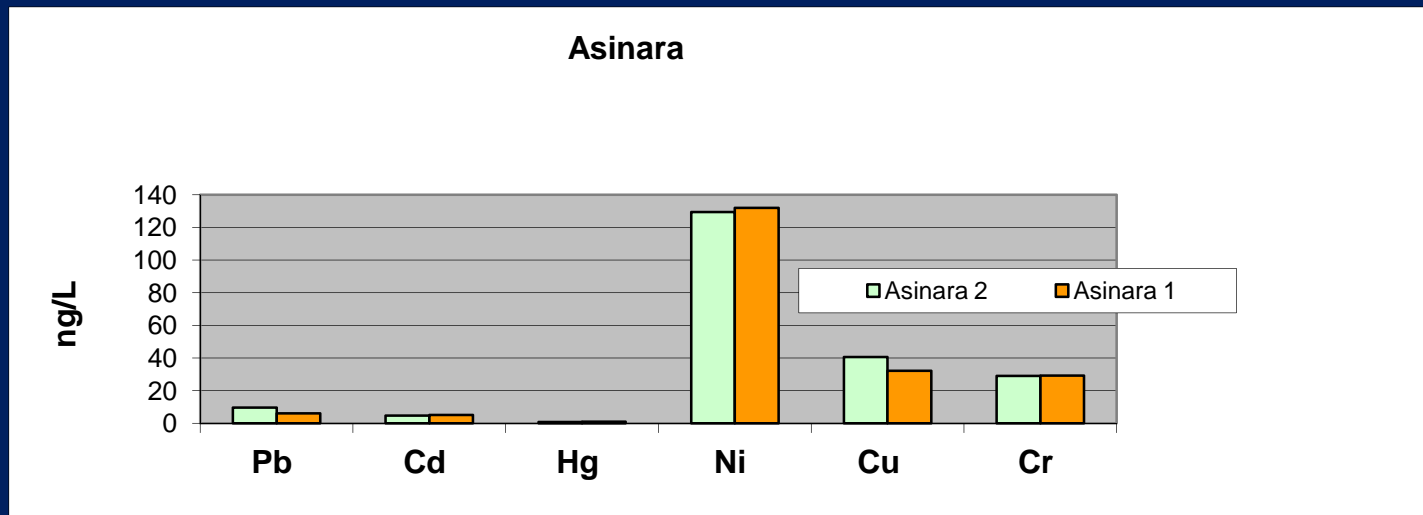
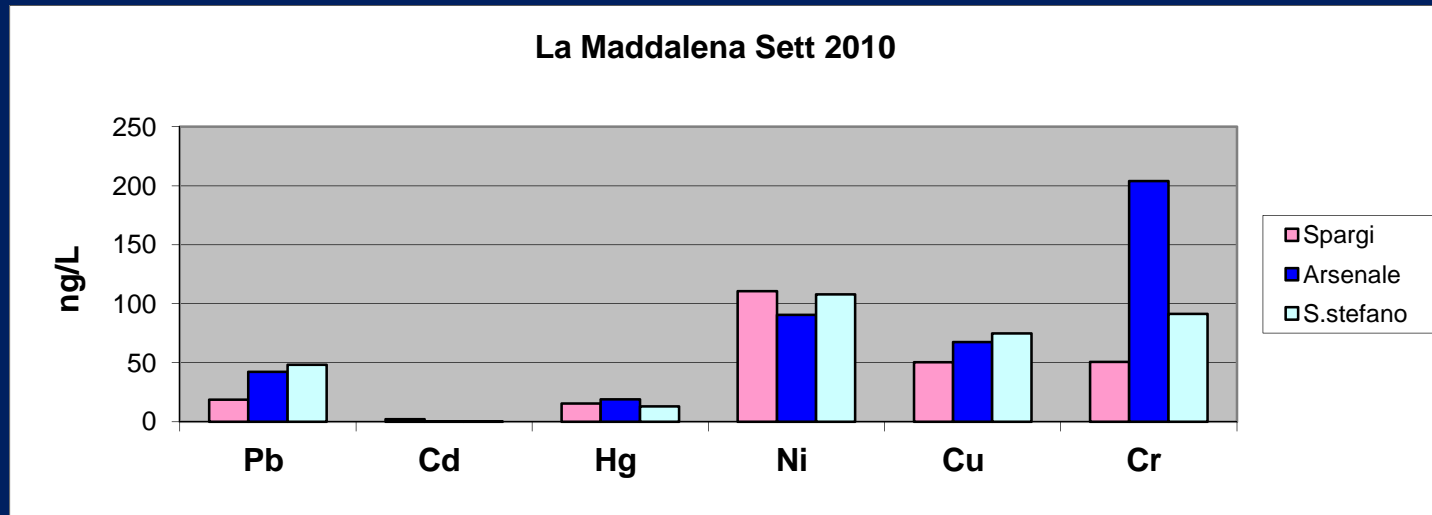
MOMAR-Campagne di monitoraggio nell'Arcipelago della Maddalena e all'Asinara (Luglio 2010- Maggio 2011)



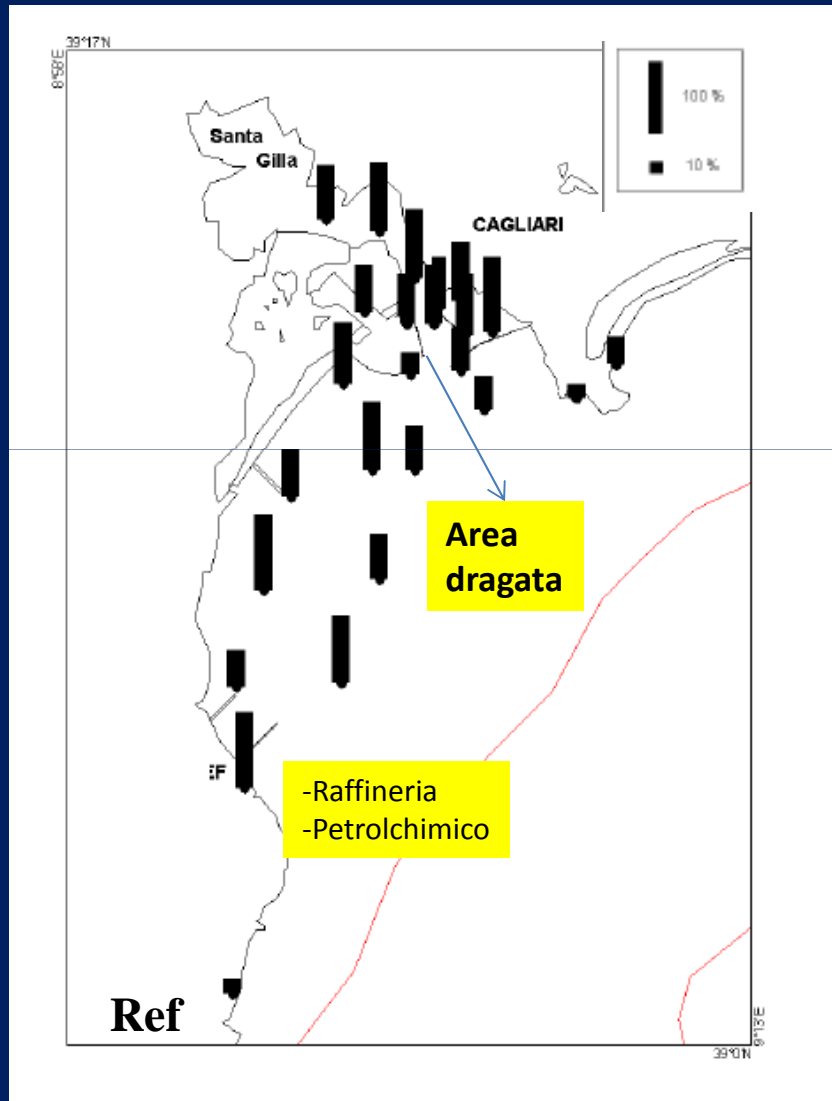
Concentrazioni di PCB e IPA misurate con SPMD nelle acque dell'arcipelago della Maddalena (ng/l)



Concentrazioni di metalli in forma biodisponibile (DGT) nelle acque di La Maddalena e Asinara (ng/l)



MOMAR- Golfo di Cagliari. Livelli medi di tossicità nei sedimenti (2011, in collaborazione con F. Galgani, IFREMER)



- I test ecotossicologici permettono di valutare la qualità dell'ambiente misurandone la tossicità nei riguardi di varie specie.
- L' «embrio larval oyster bioassay» (Galgani et al., 2009) misura la percentuale di larve anormali di *Crassostrea gigas* ad un determinato stadio di sviluppo dopo incubazione in estratto di sedimento (elutriato).
- **Significativa correlazione con metalli e contaminanti organici presenti nei sedimenti**

Ringraziamenti

- Parco Nazionale dell'Arcipelago di La Maddalena
- Capitaneria di Porto di La Maddalena- Guardia Costiera
- Parco Nazionale dell'Asinara
- Capitaneria di Porto di Cagliari- Guardia Costiera
- Parco AMP Tavolara-Punta Coda Cavallo
- AMP del Sinis

