



PER



Portovesme s.r.l.
GLENCORE

PROGETTAZIONE E REALIZZAZIONE DEL NUOVO IMPIANTO DIMOSTRATIVO PER LA
PRODUZIONE DI CARBONATO DI LITIO E OSSIDI DI METALLI MISTI DAL TRATTAMENTO
DELLA BLACK MASS

STUDIO PRELIMINARE AMBIENTALE

ALLEGATO 1 - RELAZIONE BIOLOGICA SPECIALISTICA

Maggio 2023



CONSORZIO INTERUNIVERSITARIO NAZIONALE
PER L'INGEGNERIA DELLE GEORISORSE

Palazzo Baleani, Corso Vittorio Emanuele II, 244 - 00186 Roma ISO 9001:2008 N.31055/14/S

Prof. Ing. Battista Grosso
Dott. Ing. Marco Cigagna
Dott. Ing. Cristina Levanti



REGIONE AUTONOMA DELLA SARDEGNA



COMUNE DI PORTOVESME

Provincia del Sud Sardegna

Effetti conosciuti del litio sugli ecosistemi marini

Relazione Biologica Specialistica

<i>Data emissione:</i> 22/05/2023	<i>Numero revisione:</i> 00	<i>Il tecnico:</i> Dott. Biol. Andrea Alvito	<i>Per conto di:</i> CINIGEO	<i>RUP:</i> Prof. Ing. Battista Grosso
---	---	---	--	--

SOMMARIO

ACRONIMI e SIGLE	3
PREMESSA	4
SCOPO E APPROCCIO METODOLOGICO	4
INTRODUZIONE	4
IL LITIO NEGLI AMBIENTI MARINO-COSTIERI	6
EFFETTI NOTI SUGLI ORGANISMI MARINI	7
Classe Bacillariophyceae - Diatomee	7
Classe Scyphozoa - Meduse	7
Classe Bivalvia - Vongole e cozze	8
Classe Gastropoda - Patelle, bocconi, chioccioline	8
Classe Cephalopoda - Polpi, seppie, calamari	8
Classe Polychaeta	8
Classe Malacostraca - Aragoste, astici, scampi, gamberi	9
Classe Echinoidea - Ricci di mare	9
Classe Actinopterygii - Pesci ossei	9
BIOACCUMULO E BIOMAGNIFICAZIONE	11
INTERROGAZIONE DEL REACH E DEL PORTALE ECHA	17
IL CORPO IDRICO DI RIFERIMENTO	19
CONSIDERAZIONI FINALI	22
FONTI	24

ACRONIMI e SIGLE

CARLIT - CARtografia LITorale

DQA - Direttiva Quadro Acque

EC – Emergent Contaminants

ECHA - European CHemicals Agency

EQB - Elementi di qualità biologica

GES - Good Environmental Status

M-AMBI – Multivariate - Azti Marine Biotic Index

MSFD - Marine Strategy Framework Directive

PdG – Piano di Gestione

PNEC - Predicted No Effect Concentration

PREI - Posidonia Rapid Easy Index

SQA - Standard di Qualità Ambientale

REACH - Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals

Li – Litio

Ag - Argento

Al – Alluminio

As - Arsenico

Cd - Cadmio

Cr - Cromo

Cu - Rame

Fe - Ferro

Hg - Mercurio

Ni - Nichel

Pb - Piombo

Ti - Titanio

Zn - Zinco

PREMESSA

Il presente studio specialistico si inserisce all'interno degli approfondimenti correlati alla realizzazione di un impianto pilota di trattamento di rifiuti, da realizzarsi nel Polo Industriale di Portovesme nel comune di Portoscuso.

Il Consorzio Interuniversitario Nazionale per l'Ingegneria delle Georisorse (CINIGeo), in considerazione delle indicazioni del responsabile scientifico della convenzione stipulata con la soc. Portovesme n. 371, in osservanza all'art. 34, comma 1 lettera b e comma 3, del Regolamento di Amministrazione e Contabilità, ha affidato allo scrivente il compito di redigere un lavoro con taglio scientifico finalizzato a verificare gli impatti dell'impianto Li Demo e, in particolare, del litio presente nelle acque di scarico sulla componente biologica marina del contesto ambientale di riferimento.

SCOPO E APPROCCIO METODOLOGICO

In virtù di quanto premesso, lo scopo principe di questo approfondimento è la messa a sistema delle attuali conoscenze sugli effetti del litio sugli ecosistemi marini e costieri. Si è scelto di svolgere un'analisi trasversale tra la letteratura scientifica, i report specialistici e la normativa regionale, nazionale e comunitaria riguardo la tematica di riferimento.

A livello normativo sono state tenute in considerazione le principali direttive di pertinenza, in particolare:

- La Direttiva Acque, 2000/60/CE, recepita in Italia attraverso il decreto legislativo 3 aprile 2006, n.152 e nota come Codice dell'Ambiente
- La Direttiva a Quadro sulla Strategia per l'Ambiente Marino, MSFD-2008/56/CE, recepita in Italia con il decreto legislativo 13 ottobre 2010, n. 190
- La Direttive Habitat e Uccelli, rispettivamente 92/43/CE e 2009/147/CE

Per quanto riguarda la letteratura scientifica, sono stati individuati, raccolti ed analizzati i riferimenti rilevanti effettuando una ricerca attraverso i principali database di settore (Sciencedirect, Scopus, Google Scholar, Pub Med). Si è proceduto con un'analisi su scala globale al fine di fornire un quadro generale degli effetti potenziali che l'esposizione al litio può causare sugli organismi marini, ponendo l'accento sulle specie presenti nel Mediterraneo o ad esse affini.

INTRODUZIONE

Il litio (Li) è un elemento chimico appartenente al gruppo dei metalli alcalini. Di tutti gli elementi solidi e metalli è il più leggero (densità 0,535 g/cm³, a 20 °C). In natura, il litio non è presente nella

sua forma pura a causa della sua notevole reattività, pertanto si ritrova principalmente in associazione con sali (carbonato di litio, cloruro di litio) e minerali come lo spodumene, la lepidolite e l'ambligonite. È considerato uno dei più recenti tra i cosiddetti "contaminanti emergenti" (*Emerging Contaminants -ECs*), composti chimici che non sono attualmente – o lo sono solo di recente – regolamentati e su cui esistono preoccupazioni in merito al loro impatto sulla salute umana e sull'ambiente. Per questo motivo, è attualmente sotto attenta osservazione sia della comunità scientifica che di quella industriale.

Il litio può essere trovato nei depositi minerari, nelle salamoie (brine) e nelle rocce sedimentarie. Circa il 59% del litio terrestre si trova nelle salamoie continentali, prevalentemente nelle saline. Il Cile rappresenta il territorio con le maggiori riserve di litio mondiali, seguito da Australia, Argentina e Cina. Il litio è inoltre presente naturalmente anche nelle acque dolci superficiali, in quelle sotterranee, nelle acque marine e nei suoli. Il riscaldamento delle rocce nelle stagioni calde, le zone di subduzione e i depositi geologici derivanti da attività geotermali e vulcaniche contribuiscono ad arricchire l'ambiente circostante di litio e dei suoi isotopi. Tuttavia anche le attività antropiche associate al recente sviluppo tecnologico sono responsabili di immissioni e dell'incremento dei livelli di litio nell'ambiente.

IL LITIO NEGLI AMBIENTI MARINO-COSTIERI

Il litio è presente naturalmente nelle acque marine e costiere. Negli ultimi anni diversi studi in letteratura riportano tentativi di quantificazione di questo metallo. Tuttavia, ci sono ancora dei gap riguardo la comparabilità dei dati analitici raccolti e dei loro trend, soprattutto a causa della loro poca rappresentatività e della mancanza di monitoraggi nel tempo. Sulla base dei dati riportati in letteratura, la concentrazione del litio nelle acque marine varia da 170 a 190 µg/L (Tabella 1). L'unico dato riscontrato in letteratura riporta per il Mar Mediterraneo una concentrazione di litio pari a 204 µg/L (Riley and Tongudai, 1964). Questo dato è leggermente sopra la media globale, probabilmente in virtù della caratteristica di essere un mare semi-chiuso, con una forte evaporazione e un apporto idrico limitato. Gli studi riguardanti gli effetti del litio sugli organismi marini nel Mar Mediterraneo sono pochi e nessuno di questi è stato compiuto nei mari della Sardegna. Per questo motivo in questo lavoro si è scelto di tenere in considerazione specie marine studiate a livello globale in virtù delle analogie fisiologiche che potrebbero derivare dallo stesso trattamento con litio su specie presenti nel nostro mare.

Tabella 1 Concentrazioni di litio nelle acque marine (riadattamento a partire da Barbosa et al., 2022).

Area geografica	Concentrazione Li (µg/L)
Oceano Atlantico Meridionale	181-188
Oceano Atlantico Settentrionale	161-220
Oceano Pacifico orientale	159-178
Oceano Pacifico settentrionale	182-186
Oceano Pacifico centrale	0,72-30,5
Oceano Indiano	160-181
Oceano Artico	184
Oceano Antartico	186-196
Mar Morto	12,4-21
Mar Nero	117-178
Mar Celtico	185
<u>Mar Mediterraneo</u>	<u>204</u>
Golfo del Messico	170-210
Mar del Giappone	169-180
Azzorre	1,39-235,99
Cile	170-7600
Mare del Nord	100
Canarie	295

EFFETTI NOTI SUGLI ORGANISMI MARINI

Di seguito si riportano gli effetti causati dall'esposizione a differenti concentrazioni di litio di specie appartenenti alle diverse classi di organismi marini Tabella 2. Dagli studi riportati nella letteratura scientifica, le concentrazioni di litio in organismi marino-costieri sono state documentate principalmente negli echinoidei, in minor numero in bivalvi, gasteropodi, cefalopodi, crostacei, negli anellidi, meduse e in vertebrati come i pesci. Non sono stati invece trovati studi realizzati su organismi vegetali marini, eccezion fatta per le diatomee. Gli studi citati sono stati condotti tutti in condizioni controllate di laboratorio.

Classe Bacillariophyceae - Diatomee

Alla classe delle Bacillariophyceae appartengono alghe brune unicellulari eucariotiche note come diatomee, le quali rappresentano una delle classi di microalghe più importanti in ambiente marino essendo responsabili della produzione di circa il 25 % dell'ossigeno immesso in atmosfera.

In un esperimento utilizzando diverse concentrazioni di litio, è stato osservato come l'esposizione al contaminante nella specie *Skeletonema costatum* possa causare una progressiva riduzione della crescita, sino a portarne l'inibizione e, il blocco completo della fotosintesi con conseguente morte della coltura algale.

Per quanto riguarda un'altra specie di diatomea, *Nitzschia pungens* è stato osservato come un arricchimento in litio (concentrazione di circa 2,7 mg/L) determini un aumento della biosintesi dell'acido domoico, una neurotossina responsabile della moria di mammiferi e uccelli marini.

Entrambe le specie sono presenti anche nel Mediterraneo ed è dunque importante considerare questi effetti seppur studiati in coltura.

Classe Scyphozoa - Meduse

Alla classe degli Scyphozoa appartengono antichissimi organismi marini conosciuti comunemente come meduse ed in particolar modo le cosiddette scifomeduse, di cui fanno parte le specie di più grandi dimensioni, caratterizzate da uno stadio polipoide ridotto a favore dello stadio medusoide.

L'esposizione della specie *Aurelia aurita* a concentrazioni superiori a 42 mg/L di litio influenza la mobilità dell'animale, rallentando il numero di contrazioni rispetto al normale funzionamento fisiologico con conseguente rallentamento nei movimenti e nel nuoto degli individui.

Questa specie, cosmopolita, è presente anche nel Mediterraneo.

Molluschi

Al grande phylum dei molluschi appartengono per lo più organismi marini che vengono suddivisi in otto classi sulla base delle loro caratteristiche morfologiche. Gli studi sui molluschi, al pari di quelli di altri organismi marini, sono scarsi nonostante il phylum comprenda più di 85.000 specie note.

Classe Bivalvia - Vongole e cozze

Alla classe Bivalvia appartengono molluschi la cui conchiglia è costituita da due parti (valve). Questa classe comprende organismi di grande rilevanza commerciale quali mitili e vongole. Sono inoltre organismi riconosciuti come specie bioindicatrici per la loro capacità di accumulare inquinanti nei tessuti molli evidenziando gli effetti indotti dall'accumulo.

L'esposizione al litio delle specie commerciali *Mytilus edulis* e *Mytilus galloprovincialis*, entrambe presenti nel Mediterraneo, porta al bioaccumulo. In *Mytilus galloprovincialis* è stato inoltre evidenziato come l'esposizione prolungata porti a danni a livello cellulare, stress ossidativo ed effetti istopatologici e neurotossici. È da sottolineare che i mitili, essendo specie edibili, possono trasferire il metallo bioaccumulato nei loro tessuti molli lungo la catena alimentare e sino al consumatore finale.

Classe Gasteropoda - Patelle, bocconi, chioccioline

Alla classe dei gasteropodi appartengono molluschi di vario genere, privi o meno di conchiglia diffusi in tutto il mondo. Gli studi pubblicati su questi animali sono recentissimi e focalizzati sulla specie *Tritia neritea*, una specie presente nel Mar Mediterraneo. Si è evidenziato come l'esposizione al litio determini l'attivazione dei meccanismi di difesa dell'animale e conseguente stress ossidativo. Ne deriva difficoltà nell'alimentazione, nella riproduzione e una conseguente minaccia per le popolazioni di questa specie. Anche questo studio lancia un importante campanello d'allarme.

Classe Cephalopoda - Polpi, seppie, calamari

Alla classe dei cefalopodi appartengono molluschi esclusivamente marini e comprende polpi, calamari, moscardini e seppie. Gli studi condotti sulla specie atlantica di calamaro *Doryteuthis pealeii* dimostrano che l'esposizione ad elevate concentrazioni di litio per periodi brevi di tempo (sei giorni) determina malformazioni anatomiche e inibizione del corretto sviluppo embrionale. Gli autori dello studio tengono giustamente in considerazione che già in precedenza studi condotti su specie importanti in Mediterraneo da un punto di vista sia ecologico che economico come il *Loligo vulgaris*, evidenziassero effetti analoghi da parte di altri metalli (Cadmio 1 mg/L), dalla cui esposizione derivavano malformazioni nello sviluppo dell'embrione.

Classe Polychaeta

Alla classe dei policheti appartengono anellidi con corpo allungato e in genere cilindrico dotati di appendici locomotorie.

L'unico studio che prende in considerazione gli effetti del litio su questi organismi è stato effettuato sulla specie mediterranea *Ophryotrocha labronica* nei primi anni '70 (Emanuelsson, 1971). Questo studio dimostra come l'esposizione degli embrioni a diverse concentrazioni di litio determini riduzione della crescita, malformazioni, gravi danni cellulari e morte dell'embrione. Le malformazioni nell'embrione sono osservabili dopo brevi esposizioni (4 giorni) a concentrazioni pari a 78–117 mg/L.

Classe Malacostraca - Aragoste, astici, scampi, gamberi

Alla classe Malacostraca appartengono oltre due terzi delle specie appartenenti al subphylum dei crostacei (Crustacea), sono animali spesso dall'elevato valore commerciale.

L'unico lavoro riportato in letteratura riguarda l'astice americano *Homarus americanus* (Duerr and Ahearn, 1996). È stato osservato come il litio possa causare alterazioni degli equilibri elettrochimici nelle cellule di epatopancreas di questo organismo. Gli effetti sull'animale di questo fenomeno non sono ancora stati studiati ma è ammissibile che possano essere analoghi nella specie mediterranea affine (*Homarus gammarus*) di elevato valore commerciale.

Classe Echinoidea - Ricci di mare

Alla classe degli echinoidei appartengono quegli organismi noti come ricci di mare. In Mediterraneo tra questi ritroviamo la specie di importante interesse commerciale *Paracentrotus lividus*, nota comunemente come riccio femmina.

Su questi organismi sono stati effettuati numerosi studi che evidenziano come l'esposizione al litio influenzi lo sviluppo embrionale, causando alterazioni mitocondriali, inibizione della sintesi proteica e malformazioni.

L'esposizione della cellula uovo prima della fecondazione ad elevate concentrazioni di litio (555 mg/L) porta alla morte dell'embrione, pur consentendo la sopravvivenza dello stesso nell'80% dei casi qualora questa esposizione avvenga dopo la fecondazione.

Parenti stretti dei ricci sono le stelle di mare che appartengono alla classe *Asteroidea*. Un unico studio dimostra che l'esposizione al litio inibisce la maturazione degli oociti in modo irreversibile (Picard and Dorée, 1983). Tuttavia, queste risultano essere più tolleranti all'esposizione di concentrazioni più alte rispetto al *P. lividus*.

Classe Actinopterygii - Pesci ossei

A questa classe appartiene la quasi totalità dei pesci viventi marini e d'acqua dolce. Dall'analisi della letteratura non sono emersi studi relativi a specie marine, ma molti lavori sono stati effettuati su specie dulcicole ed in particolar modo sulla specie *Danio rerio* nota con il nome comune *zebrafish*, senza dubbio uno dei vertebrati maggiormente utilizzati come modello *in vivo* per studi di genetica e biologia dello sviluppo per via di alcune caratteristiche molto vantaggiose rispetto ad altri modelli di vertebrato. Tra queste vi è l'elevata fecondità, la produzione di un gran numero di embrioni trasparenti che si sviluppano all'esterno della madre (in acqua) e la conservazione della disposizione e della funzione degli organi interni, che permette un confronto diretto con quelli degli esseri umani. Sugli embrioni di questi pesci, l'esposizione al litio causa deformazioni dell'asse dorso-ventrale, un aumento della pigmentazione. Negli individui adulti, causa allungamento del ciclo circadiano.

Dall'analisi effettuata è inoltre emerso un altro lavoro sulla specie di acqua salmastra *Oryzias latipes*, un piccolo pesce diffuso in Corea, Cina, Vietnam e Giappone che vive in acque calme paludose e salmastre (Tominaga et al., 2019). L'esposizione degli embrioni di questa specie a basse

concentrazioni di litio (0.164 mg/L) determina in sole due ore importanti deformazioni agli occhi, ipertrofia del muscolo cardiaco, e inibizione della crescita embrionale.

Nonostante non si tratti di pesci propriamente marini, in assenza di dati relativi a specie marine si ritiene opportuno tenere conto degli effetti valutati su questi organismi poiché tali concentrazioni sono state riscontrate in molte acque costiere e potrebbero quindi interferire con lo sviluppo di questi e altri organismi affini nelle loro fasi embrionali.

Tabella 2 Effetti del litio su taxa costieri e marini, in condizioni di laboratorio. Sono indicati la distribuzione, concentrazioni testate ed impatti significativi osservati (riadattata da Barbosa et al., 2023).

Referenze	Classe	Specie	Distribuzione	Concentrazione Li mg/L	Effetti sull'organismo
Østgaard et al., 1982	<i>Bacillariophyceae</i>	<i>Skeletonema costatum</i> .	Cosmopolita	35	Riduzione della crescita
				140	Totale inibizione della crescita
				3.500	Morte coltura
Rao et al., 1998		<i>Nitzschia pungens</i>	Cosmopolita	2,7	Aumento biosintesi acido domoico
Hoffmann and Smith, 1979	<i>Scyphozoa</i>	<i>Aurelia aurita</i>	Cosmopolita	42	Riduzione della motilità
Thibon et al., 2021b	<i>Bivalvia</i>	<i>Mytilus edulis</i>	Mar Mediterraneo	0.5 - 1.5	Bioaccumulo
Viana et al., 2020		<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mar Mediterraneo	0.1 - 0.75	Stress ossidativo ed effetti neurotossici
Marín-Rodríguez et al., 2021, 2022	<i>Gasteropoda</i>	<i>Tritia neritea</i>	Mar Mediterraneo	0.56	Stress ossidativo e difficoltà a reperire cibo
Crawford, 2003	<i>Cephalopoda</i>	<i>Doryteuthis pealeii</i>	Oceano Atlantico	280 – 416	Malformazioni durante lo sviluppo embrionale
				140	Inibizione sviluppo embrionale
Emanuelsson, 1971	<i>Polycheta</i>	<i>Ophryotrocha labronica</i>	Mar Mediterraneo	3.9-1.950	Inibizione sviluppo embrionale, malformazioni, danni cellulari
Duerr and Ahearn, 1996	<i>Malacostraca</i>	<i>Homarus americanus</i>	Oceano Atlantico	> 42	Alterazioni equilibri elettrochimici su cellule di epatopancreas
Ruocco et al., 2016 De Vincentiis and Runnström, 1967 Ciapa and Maggio, 1993	<i>Echinoidea</i>	<i>Paracentrotus lividus</i>	Mar Mediterraneo	7 – 972	Alterazioni nello sviluppo embrionale e a livello di respirazione cellulare
Wolcott, 1981, 1982		<i>Lytechinus pictus</i>	Oceano Pacifico	140 – 208	Riduzione sintesi proteica
Wolcott, 1981, 1982 Poustka et al., 2007		<i>Strongylocentrotus purpuratus</i>	Oceano Pacifico	140 - 208	Riduzione sintesi proteica, alterazioni durante lo sviluppo embrionale
Fujisawa and Amemiya, 1982		<i>Heliocidaris crassispina</i>	Oceano Pacifico	115	Alterazioni durante lo sviluppo embrionale
Kiyomoto et al., 2010		<i>Hemicentrotus pulcherrimus</i>	Oceano Pacifico	208	Alterazioni durante lo sviluppo embrionale
Kitazawa and Amemiya, 1997		<i>Peronella japonica</i>	Oceano Pacifico	70 - 416	Alterazioni durante lo sviluppo embrionale

Picard and Dorée, 1983	<i>Asteroidea</i>	<i>Specie non indicata</i>		1400 - 6.900	Inibizione degli ovociti
Tominaga et al., 2019	<i>Actinopteri</i>	<i>Oryzias latipes</i>		1.64-164 µg/L	Deformazioni agli occhi, ipertrofia del muscolo cardiaco, e inibizione della crescita embrionale

BIOACCUMULO E BIOMAGNIFICAZIONE

In questo paragrafo si riportano i dati rinvenuti circa il ruolo che alcuni organismi marini possono avere come bioaccumulatori di litio a diversi livelli della catena trofica.

La catena alimentare, o catena trofica, è quell'insieme di rapporti tra gli organismi di un ecosistema che garantisce il trasferimento di energia e materia tra un livello trofico e l'altro. È la relazione alimentare tra produttori, consumatori e decompositori, che in parole semplici riflette "chi mangia chi".

Ogni livello trofico è popolato da organismi che prendono l'energia principalmente dal livello trofico inferiore. Questo fenomeno è alla base della sopravvivenza e dell'equilibrio di tutti gli ecosistemi, compreso quello marino.

Tuttavia, come effetto dell'aumento degli inquinanti di origine antropica immessi nell'ambiente si assiste al passaggio non solo di materia ed energia lungo la catena trofica ma anche di sostanze xenobiotiche di varia natura, sostanze estranee all'organismo ed al suo normale metabolismo.

Per poter approfondire l'argomento è necessario definire due concetti fondamentali: il bioaccumulo e la biomagnificazione.

Il fenomeno del bioaccumulo è riferito a quel processo che porta ad un incremento (accumulo) della concentrazione chimica di un composto xenobiotico nei tessuti biologici e non di un singolo organismo. Questo può derivare dall'esposizione dell'organismo al contaminante da diverse "sorgenti" e tramite diversi processi come, ad esempio, il trasporto attraverso le superfici respiratorie e dermali, l'assunzione attraverso il cibo, le particelle di sedimento sospeso.

La biomagnificazione rappresenta un importante processo tramite il quale, lungo la catena trofica, la concentrazione chimica del composto inquinante nell'organismo aumenta rispetto alla concentrazione dello stesso composto nell'organismo che costituisce la sua dieta, proprio per via del trasferimento trofico del composto stesso.

Gli effetti sull'ambiente ed eventualmente sulla salute umana rappresentati dai contaminanti sono quindi legati alla tossicità, alla loro persistenza e alla capacità di aumentare il loro potenziale tossico mentre questi passano da un livello trofico inferiore ad uno superiore.

Questi fenomeni sono stati studiati in maniera più approfondita per i metalli pesanti e, in particolare, per il mercurio per il quale si osserva un incremento lungo la catena trofica, passando dalle specie planctoniche a quelle ittiche situate più in alto a livello trofico, raggiungendo concentrazioni molto elevate negli organismi acquatici di interesse commerciale (Yoshino et al., 2020).

Come già emerso dal precedente capitolo, poco invece si sa sul processo di biomagnificazione del litio e gli studi a riguardo sono tutti molto recenti. Dall'analisi della letteratura sono emersi studi che evidenziano la presenza del litio sia nei tessuti molli che nelle conchiglie di organismi marini di tutto il mondo. Sono state documentate concentrazioni di litio soprattutto nei molluschi, tra cui bivalvi, gasteropodi e cefalopodi, ma anche in crostacei, anellidi e vertebrati come i pesci.

Tra questi riteniamo importante porre l'accento sulle specie presenti anche nel Mediterraneo, anche se la quasi totalità degli studi riscontrati, sono stati svolti in altre località.

Infatti, eccezion fatta per uno studio, i quantitativi discussi di seguito (Tabella 3) fanno riferimento a specie che, seppur presenti in Mediterraneo, sono state studiate in altri siti fuori dal bacino, con la conseguenza di differenze nei livelli di concentrazione di litio presenti, così come nel contesto ambientale e quindi nelle relazioni biotiche e non.

L'unica specie studiata della classe Scyphozoa appartiene al genere *Cassiopea*. Nei tessuti molli di questo organismo analizzati in Australia, le concentrazioni del litio variano da $0,05 \pm 0,2$ a $0,15 \pm 0,03$ $\mu\text{g/g}$.

Tra i molluschi bivalvi il quantitativo varia da 0.32 ± 0.05 $\mu\text{g/g}$ in *Magallana gigas* a 5.78 ± 1.04 $\mu\text{g/g}$ in *Cerastoderma edule* per gli animali studiati in una laguna portoghese. È importante ricordare ancora una volta che a questa classe appartengono specie di grande interesse commerciale e che sono tra le specie con la più elevata concentrazione di litio nei propri tessuti. Un importante studio (ha rivelato che la capacità di bioaccumulo di *M. edulis* è proporzionale al gradiente di esposizione al Li ($0,5$ - $1,5$ mg/L), rendendolo quindi un bioindicatore affidabile di contaminazione (Thibon et al., 2021).

Un altro recente studio ha confermato questo dato su *M. galloprovincialis* (Viana et al., 2020). È stato riscontrato infatti che le concentrazioni di litio ($0,1$ - $0,75$ mg/L) sui tessuti dei mitili sono più elevate quando gli animali sono esposti a concentrazioni maggiori. Questa capacità di bioaccumulo si riflette sulle capacità metaboliche e antiossidanti precedentemente citate per questi organismi.

Tra i cefalopodi mediterranei in cui è stato rinvenuto il litio è importante ricordare il calamaro e la seppia comune (*Loligo vulgaris* e *Seppia officinalis*), specie di elevato valore commerciale. Negli organismi studiati le concentrazioni variavano da 0.08 ± 0.01 $\mu\text{g/g}$ nel calamaro a 0.09 ± 0.02 $\mu\text{g/g}$ nella seppia.

L'unico polichete mediterraneo studiato è il *Hediste diversicolor* nei cui tessuti è stata rinvenuta una concentrazione di litio pari a $1.59 \pm 0.94 \pm 0.44$ $\mu\text{g/g}$.

Tra i crostacei il litio è stato ricercato nei tessuti molli del granchio *Maja brachydactyla*, e rinvenuto in concentrazioni pari a 0.27 ± 0.04 $\mu\text{g/g}$.

Tra i pesci a scheletro cartilagineo (elasmobranchi) sono state analizzate le tracce di litio nella specie mediterranea *Scyliorhinus canicula* rinvenute in concentrazioni variabili tra 0.01 ± 0.01 e 0.17 ± 0.06 $\mu\text{g/g}$.

Infine, molti sono gli studi che documentano la presenza di litio nei tessuti molli di pesci ossei. Ricordiamo che tra questi si annoverano specie di elevato valore commerciale come la spigola (*Dicentrarchus labrax*), il nasello europeo (*Merluccius*), la triglia di scoglio (*Mullus surmuletus*), la sardina (*Sardina pilchardus*), lo sgombro (*Scomber scombrus*) e il pesce San Pietro (*Zeus faber*).

In questi organismi le concentrazioni di litio variano da $0.02 \pm 0.01 \mu\text{g/g}$ nello sgombro a $0.10 \pm 0.03 \mu\text{g/g}$ nella sardina.

L'unico studio effettuato in Mediterraneo, ha indagato le concentrazioni di diversi metalli (Li, Al, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Cd, Hg, Pb) in sette specie di spugne e nei sedimenti di otto siti in Francia. Per la specie *Oscarella lobularis* vengono riportate concentrazioni medie di litio che variano tra i siti da un minimo di $1,18 \pm 0,26 \mu\text{g/g}$ ad un massimo di $2,45 \pm 0,6 \mu\text{g/g}$. Per quanto concerne le altre specie studiate, i valori più bassi sono stati rilevati per *Corticium candelabrum* ($0,0783 \pm 0,0485 \mu\text{g/g}$), mentre i più elevati per *Catharina clathrus* ($2,67 \pm 0,08 \mu\text{g/g}$).

Tabella 3 Concentrazioni di litio negli organismi acquatici degli ambienti marino-costieri. È riportata la specie, luogo di prelievo e la porzione di tessuto analizzato.

Phylum o Subphylum	Classe	Specie	Luogo	Porzione analizzata	Minima (µg/g)	Massima (µg/g)	Media (µg/g)	Referenza
Cnidaria	Scyphozoa	<i>Cassiopea sp</i>	Australia (costa est) Australia (costa nord)	Tessuti molli	0.05 ± 0.02 0.13 ± 0.03	0.14 ± 0.06 0.15 ± 0.03		Templeman and Kingsford, 2010
Mollusca	Bivalvia	<i>Cerastoderma edule</i>	Portogallo	Tessuti molli	4.78	6.91	5.78 ± 1.04	Barbosa et al., 2023
		<i>Ensis leei</i>	Nord America	Tessuti molli		0.63	0.45 ± 0.14	English et al., 2015
		<i>Macoma balthica</i>	Nord America	Tessuti molli		1.94	1.38 ± 0.36	English et al., 2015
		<i>Magallana gigas</i>	Oceano Atlantico	Tessuti molli	0.32 ± 0.05	0.41 ± 0.03		Thibon et al., 2021a
			Oceano Pacifico	Tessuti molli			0.65 ± 0.07	
			Portogallo	Tessuti molli	2.32	3.48	2.90 ± 0.53	Barbosa et al., 2023
		<i>Mimachlamys gloriosa</i>	Oceano Pacifico	Tessuti molli			0.26 ± 0.05	Thibon et al., 2021a
		<i>Mya arenaria</i>	Nord America	Tessuti molli		0.71	0.45 ± 0.15	English et al., 2015
		<i>Mytilus edulis</i>	Nord America	Tessuti molli		0.56	0.38 ± 0.12	English et al., 2015
			Polonia	Conchiglia	0.28	3.48		Protasowicki et al., 2007
		<i>Pecten maximus</i>	Oceano Atlantico	Tessuti molli	0.08 ± 0.01	0.80 ± 0.27		Thibon et al., 2021a
		<i>Ruditapes decussatus</i>	Portogallo	Tessuti molli	2.13	3.16	2.65 ± 0.42	Barbosa et al., 2023
		<i>Ruditapes philippinarum</i>	Portogallo	Tessuti molli	3.47	6.06	4.85 ± 1.09	Barbosa et al., 2023
		<i>Scrobicularia plana</i>	Portogallo	Tessuti molli	3.90	5.16	4.50 ± 0.56	Barbosa et al., 2023
		<i>Solen capensis</i>	Portogallo	Tessuti molli	1.60	2.65	2.14 ± 0.43	Barbosa et al., 2023
		<i>Venerupis corrugata</i>	Portogallo	Tessuti molli	1.38	3.10	1.89 ± 0.82	Barbosa et al., 2023
	Gasteropodi	<i>Concholepas</i>	Cile	Tessuti molli		20.1		Figuerola et al., 2013
		<i>Ilyanassa obsoleta</i>	Nord America	Tessuti molli		0.58		English et al., 2015
		<i>Littorina littorea</i>	Nord America	Tessuti molli		0.77		English et al., 2015
		<i>Nerita balteata</i>	Malesia	Conchiglia		0.28		Cheng et al., 2015
	Cefalopodi	<i>Loligo vulgaris</i>	Oceano Atlantico	Tessuti molli			0.08 ± 0.01	Thibon et al., 2021a
		<i>Moroteuthopsis ingens</i>	Oceano Indiano	Tessuti molli	0.10 ± 0.04	0.20 ± 0.03		Thibon et al., 2021a
		<i>Sepia latimanus</i>	Oceano Pacifico	Tessuti molli	0.05	0.06		Thibon et al., 2021a
		<i>Sepia Officinalis</i>	Oceano Atlantico	Tessuti molli			0.09 ± 0.02	Thibon et al., 2021a
		<i>Sepioteuthis lessoniana</i>	Oceano Pacifico	Tessuti molli	0.013 ± 0.03	0.134 ± 0.01		Thibon et al., 2021a
		<i>Todarodes angolensis</i>	Oceano Indiano	Tessuti molli	0.08 ± 0.03	0.13 ± 0.01		Thibon et al., 2021a

Phylum o Subphylum	Classe	Specie	Luogo	Porzione analizzata	Minima	Massima	Media	Referenza
Chordata	Ascidacea	<i>Pyura chilensis</i>	Cile	Tessuti molli		33.4		Figueroa et al., 2013
	Actinopteri	<i>Anisotremus scapularis</i>	Cile	Tessuti molli		99.4		Figueroa et al., 2013
		<i>Argyrosomus regius</i>	Oceano Atlantico	Tessuti molli			0.05 ± 0.01	Thibon et al., 2021a
		<i>Champscephalus gunnari</i>	Oceano Indiano	Tessuti molli	0.07 ± 0.02	0.14 ± 0.05		Thibon et al., 2021a
		<i>Channichthys rhinocerus</i>	Oceano Indiano	Tessuti molli			0.10 ± 0.04	Thibon et al., 2021a
		<i>Dicentrarchus labrax</i>	Oceano Atlantico	Tessuti molli			0.03 ± 0.01	Thibon et al., 2021a
		<i>Gymnoscopelus nicholsi</i>	Oceano Indiano	Tessuti molli			0.27 ± 0.34	Thibon et al., 2021a
		<i>Gymnoscopelus piabilis</i>	Oceano Indiano	Tessuti molli			0.27 ± 0.22	Thibon et al., 2021a
		<i>Hemilutjanus macrophthalmos</i>	Cile	Tessuti molli		86.0		Figueroa et al., 2013
		<i>Kyphosus vaigiensis</i>	Oceano Pacifico	Tessuti molli	0.02 ± 0.01	0.08 ± 0.03		Thibon et al., 2021a
		<i>Lophius piscatorius</i>	Oceano Atlantico	Tessuti molli	0.07 ± 0.01	0.51 ± 0.02		Thibon et al., 2021a
		<i>Lutjanus argentimaculatus</i>	Oceano Pacifico	Tessuti molli	0.04 ± 0.01	0.09 ± 0.03		Thibon et al., 2021a
		<i>Merlangius merlangus</i>	Oceano Atlantico	Tessuti molli			0.03 ± 0.00	Thibon et al., 2021a
		<i>Merluccius</i>	Oceano Atlantico	Tessuti molli			0.06 ± 0.02	Thibon et al., 2021a
		<i>Mullus surmuletus</i>	Oceano Atlantico	Tessuti molli			0.04 ± 0.01	Thibon et al., 2021a
		<i>Notothenia rossii</i>	Oceano Indiano	Tessuti molli	0.03 ± 0.01	0.05 ± 0.01		Thibon et al., 2021a
		<i>Paranotothenia magellanica</i>	Oceano Indiano	Tessuti molli	0.06 ± 0.01	0.10 ± 0.02		Thibon et al., 2021a
		<i>Plectropomus leopardus</i>	Oceano Pacifico	Tessuti molli	0.04 ± 0.03	0.06 ± 0.03		Thibon et al., 2021a
		<i>Priacanthus hamrur</i>	Oceano Pacifico	Tessuti molli	0.03 ± 0.02	0.10 ± 0.02		Thibon et al., 2021a
		<i>Sardina pilchardus</i>	Oceano Atlantico	Tessuti molli			0.10 ± 0.03	Thibon et al., 2021a
		<i>Scomber scombrus</i>	Oceano Atlantico	Tessuti molli			0.02 ± 0.01	Thibon et al., 2021a
		<i>Semicossyphus darwini</i>	Cile	Tessuti molli		20.0		Figueroa et al., 2013
		<i>Sicyases sanguineus</i>	Cile	Tessuti molli		18.2		Figueroa et al., 2013
		<i>Solea</i>	Oceano Atlantico	Tessuti molli			0.04 ± 0.01	Thibon et al., 2021a
		<i>Spondyllosoma cantharus</i>	Oceano Atlantico	Tessuti molli	0.02 ± 0.01	0.21 ± 0.02		Thibon et al., 2021a
		<i>Zeus faber</i>	Oceano Atlantico	Tessuti molli			0.06 ± 0.02	Thibon et al., 2021a
	Elasmobranchii	<i>Scyliorhinus canicula</i>	Oceano Atlantico	Tessuti molli	0.01 ± 0.01	0.17 ± 0.06		Thibon et al., 2021a

Phylum o Subphylum	Classe	Specie	Luogo	Porzione analizzata	Minima	Massima	Media	Referenza
Porifera	Demospongiae	Oscarella lobularis	Mediterraneo		1,18 ± 0,26	2,45 ± 0,6		de Pao Mendonca et al., 2023
		Oscarella ruberculata	Mediterraneo		0,833 ± 0,071		0,833 ± 0,071	de Pao Mendonca et al., 2023
		Aplysina cavernicola	Mediterraneo				1,16 ± 0,25	de Pao Mendonca et al., 2023
		Agelas oroides	Mediterraneo				0,657 ± 0,073	de Pao Mendonca et al., 2023
		Axinella damicornis	Mediterraneo				1,64 ± 0,15	de Pao Mendonca et al., 2023
		Cathrina clathrus	Mediterraneo				2,67 ± 0,08	de Pao Mendonca et al., 2023
		Corticium candelabrum	Mediterraneo				0,0783 ± 0,0485	de Pao Mendonca et al., 2023
Anellida	Policheti	Cerebratulus lacteus	Nord America	Tessuti molli		0.09		English et al., 2015
		Clymenella torquata	Nord America	Tessuti molli		1.08	0.86 ± 0.21	English et al., 2015
		Glycera dibranchiata	Nord America	Tessuti molli		0.11	0.06 ± 0.03	English et al., 2015
		Hediste diversicolor	Nord America	Tessuti molli		1.59	0.94 ± 0.44	English et al., 2015
Brachiopodi	Rhynchonellata	Acrobrochus blochmanni	Antartica	Conchiglia		2.55		Gaspers et al., 2021
		Aerothyris kerguelensis	Oceano Indiano	Conchiglia	1.86	1.88		Gaspers et al., 2021
		Compsothyris racovitzae	Antartica	Conchiglia	2.34	2.48		Gaspers et al., 2021
		Liothyrella neozelanica	Nuova Zelanda	Conchiglia	1.04	1.81	1.63	Gaspers et al., 2021
		Liothyrella uva	Antartica	Conchiglia	2.42	2.49		Gaspers et al., 2021
		Magasella sanguinea	Nuova Zelanda	Conchiglia	1.88	2.25	1.99	Gaspers et al., 2021
		Magellania fragilis	Antartica	Conchiglia		2.37		Gaspers et al., 2021
		Magellania joubini	Antartica	Conchiglia	2.17	2.34		Gaspers et al., 2021
		Magellania venosa	Cile	Conchiglia	2.25	3.48		Gaspers et al., 2021
		Terebratalia transversa	USA	Conchiglia	2.28	2.45	2.37	Gaspers et al., 2021
Crustacea	Malacostraca	Corophium volutator	Nord America	Tessuti molli		0.38	0.30 ± 0.07	English et al., 2015
		Gammarus oceanicus	Nord America	Tessuti molli		0.17	0.12 ± 0.03	English et al., 2015
		Maja brachydactyla	Oceano Atlantico	Tessuti molli			0.27 ± 0.04	Thibon et al., 2021a
		Pagurus pubescens	Nord America	Tessuti molli		1.69	1.42 ± 0.26	English et al., 2015
		Penaeus stylirostris	Oceano Pacifico	Tessuti molli			0.10 ± 0.02	Thibon et al., 2021a
	Thecostraca	Balanus	Nord America	Tessuti molli		3.74	2.49 ± 0.98	English et al., 2015

INTERROGAZIONE DEL REACH E DEL PORTALE ECHA

Poiché le direttive pertinenti con l'ambiente marino e relativi allegati non tengono in considerazione il litio tra le possibili sostanze da investigare come inquinanti per il mantenimento degli SQA, ci si è rivolti a un diverso strumento normativo di più ampia scala, ovvero al regolamento internazionale di pertinenza, nel quale vengono considerate le interazioni litio-biota in ambito marino.

Il REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) è un Regolamento (CE) n. 1907/2006, adottato per migliorare la protezione della salute umana e dell'ambiente dai rischi che possono derivare dalle sostanze chimiche, aumentando al contempo la competitività dell'industria chimica dell'UE. Il REACH rappresenta quindi una normativa integrata per la registrazione, valutazione, autorizzazione e restrizione delle sostanze chimiche, che mira ad assicurare un maggiore livello di protezione della salute umana e dell'ambiente, aspirando al contempo a mantenere e rafforzare la competitività e le capacità innovative dell'industria chimica europea.

Si applica in linea di principio a tutte le sostanze chimiche: non solo quelle utilizzate nei processi industriali, ma anche a quelle di uso quotidiano. Per tale motivo questo regolamento ha un impatto sulla maggioranza delle aziende presenti nell'UE. Il regolamento REACH attribuisce alle aziende l'onere della prova, pertanto le aziende, a norma del regolamento, devono identificare e gestire i rischi collegati alle sostanze che producono e commercializzano nell'Unione europea. Esse devono dimostrare all'ECHA (European Chemicals Agency) come utilizzare tali sostanze senza correre rischi e comunicare le misure di gestione dei rischi agli utilizzatori. Tale regolamento è entrato in vigore in data 1° giugno 2007.

Dal portale dell'ECHA è possibile interrogare numerose indicazioni circa le sostanze chimiche inclusi gli effetti eco tossicologici sulle varie matrici per le quali si ha un dato scientifico validato, inclusa l'acqua di mare.

Per il litio vengono riportati i seguenti valori¹:

Hazard for aquatic organisms

Freshwater

PNEC value: 1.65 mg/ L

Assessment factor: 1

Extrapolation method: assessment factor

PNEC freshwater (intermittent releases): 1.65 mg/L

Marine water

PNEC value: 0.165 mg/L

Assessment factor: 10

Extrapolation method: assessment factor

Sediment (freshwater)

Hazard assessment conclusion: PNEC sediment (freshwater)

¹ <https://echa.europa.eu/it/registration-dossier/-/registered-dossier/14178/6/1>

PNEC value: 6.6 mg/kg sediment dw

Extrapolation method: equilibrium partitioning method

Sediment (marine water)

*PNEC value: **0.66 mg/kg sediment dw***

Extrapolation method: equilibrium partitioning method

Hazard for predators

Secondary poisoning

Hazard assessment conclusion: ***no potential for bioaccumulation***

Per PNEC (*Predicted No Effect Concentration*) si intende la concentrazione prevedibile al di sotto della quale non vi sono effetti. Il PNEC è usato nella caratterizzazione del rischio ambientale, obbligatoria nel regolamento REACH. Nel portale dell'ECHA vengono indicati diversi PNEC per diversi comparti ambientali quali acque dolci, sedimenti terrestri e anche acque marine e sedimenti marini.

Come mostrato, abbiamo un valore di PNEC pari a 0,165 mg/L nell'acqua e 0,66 mg/kg nel sedimento marino. È da sottolineare come questi valori siano derivati da un criterio di tipo precauzionale. Il fattore di valutazione convenzionale con il quale sono stati calcolati è 10 volte più restrittivo per l'ambiente marino rispetto all'equivalente di acqua dolce o terrestre, risultando quindi in valori di PNEC più bassi.

Oltre ai valori riferiti agli organismi marini, è indicato anche il valore di "pericolo" per i predatori. In particolare, per il litio è riportata la dicitura "*no potential for bioaccumulation*", ad indicare il mancato pericolo di bioaccumulo per i predatori, coerentemente con quanto riportato precedentemente nell'analisi della letteratura scientifica.

IL CORPO IDRICO DI RIFERIMENTO

Il tratto di mare prospiciente il futuro impianto pilota, ai sensi della direttiva quadro sulle acque (Direttiva 2000/60/CE) nell'ambito delle attività previste da tale normativa per il Piano di Gestione del Distretto Idrografico della Sardegna fa parte delle "acque marino costiere", ed è individuato come corpo idrico **ITG-0253-MC01580**.

Il Piano di Gestione del Distretto Idrografico della Sardegna (PdG) è lo strumento di pianificazione vigente per l'attuazione delle misure per il raggiungimento degli obiettivi di qualità dei corpi idrici sia superficiali che sotterranei come previsto dalla Direttiva 2000/60/CE (DQA) recepita in Italia dal D. Lgs.152/06 ss.mm.ii. alla parte terza. Il PdG è aggiornato con cicli sessennali ed attualmente è al terzo ciclo di pianificazione (2021- 2027) e, ai sensi degli artt. 66 e 117 comma 2bis del D.Lgs 152/06 e Art.13 c. 7 della Dir. 2000/60/CE è stato recentemente adottato dalla Regione Sardegna, con Delibera n. 2 del 11 febbraio 2022 del Comitato Istituzionale dell'Autorità di Bacino Regionale della Sardegna.

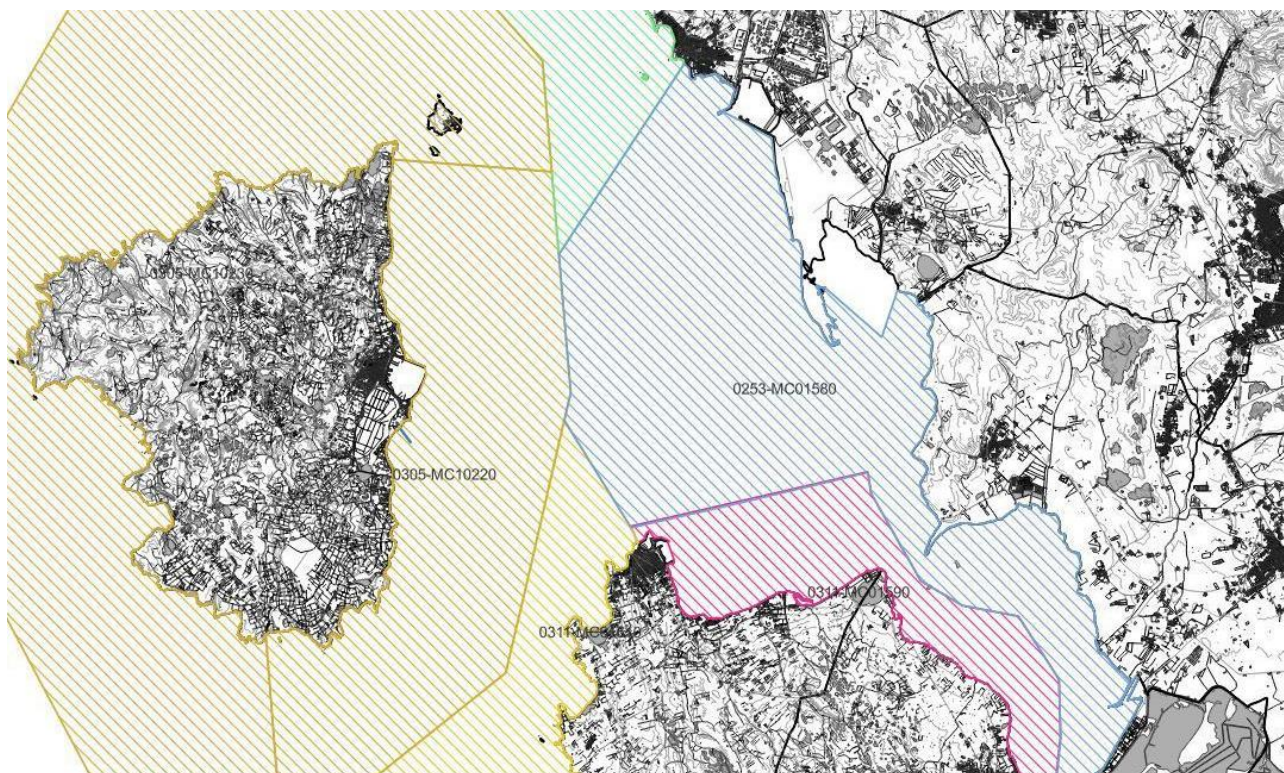


Figura 1 Corpi idrici marino-costieri nell'area di riferimento. In rosso il punto di scarico.

I corpi idrici marino costieri, come previsto dalla DQA all' Articolo 4 (Obiettivi ambientali), devono perseguire gli obiettivi comuni per le acque superficiali di seguito riassunti:

- **STATO BUONO E SUO MANTENIMENTO** - Gli Stati membri proteggono, migliorano e ripristinano tutti corpi idrici superficiali al fine di raggiungere un buono stato delle acque superficiali; definiscono e attuano le misure necessarie nell'ambito di programmi integrati di

misure per impedirne il deterioramento dello stato, nell'osservanza dei vigenti requisiti comunitari.

- **ELIMINAZIONE E RIDUZIONE DELLE SOSTANZE PERICOLOSE** - Gli Stati membri attuano le misure necessarie, a norma dell'articolo 16, paragrafo 1, e dell'articolo 16, paragrafo 8, per eliminare l'inquinamento delle acque superficiali ad opera delle sostanze prioritarie e arrestare o eliminare gradualmente le emissioni, gli scarichi e le perdite di sostanze pericolose prioritarie.
- **AREE PROTETTE** - Gli Stati membri si conformano a tutti gli standard e agli obiettivi entro 15 anni dall'entrata in vigore della direttiva, salvo diversa disposizione della normativa comunitaria a norma della quale le singole aree protette sono state istituite. In particolare possono essere individuati obiettivi specifici correlati allo stato delle acque che possono influenzare il raggiungimento o mantenimento dello stato di conservazione soddisfacente, degli habitat e delle specie di interesse comunitario che dipendono direttamente dall'ambiente acquatico.

I corpi idrici marino costieri oltre a dover perseguire gli obiettivi della DQA devono perseguire anche l'obiettivo del Buono Stato Ambientale (*Good Environmental Status o GES*) previsto dalla Direttiva 2008/56/CE (*Marine Strategy Framework Directive o MSFD*) recepita in Italia dal D.Lgs. 190/2010 (Attuazione della direttiva 2008/56/CE che istituisce un quadro per l'azione comunitaria nel campo della politica per l'ambiente marino). L'applicazione in Italia di quanto previsto dalla direttiva è seguita direttamente dal Ministero per la Transizione Ecologica (MiTE).

Al fine di poter valutare il raggiungimento degli obiettivi della DQA i corpi idrici sono sottoposti a monitoraggio per la valutazione dello Stato Ecologico e dello stato Chimico. Le attività di monitoraggio (campionamento e analisi) sono affidate all'ARPAS. Per la valutazione degli obiettivi della MSFD le acque marine sono monitorate con specifiche stazioni ed il monitoraggio è sempre attuato da ARPAS.

Lo stato ecologico per i corpi idrici marino costieri è valutato tramite i seguenti elementi di qualità:

- Elementi di qualità biologica (EQB) – Fitoplancton (parametro indicatore di biomassa clorofilla a”) Macroinvertebrati bentonici (Indice M-AMBI), Macroalghe (CARLIT), Angiosperme (*Posidonia oceanica* valutata tramite l'indice PREI).
- Elementi di qualità chimico-fisica- nutrienti a sostegno degli EQB - Ossigeno disciolto, nutrienti clorofilla a (Indice TRIX).
- Inquinanti specifici a sostegno degli EQB – valori di riferimento in Tabella 1/B che riportano gli standard di qualità ambientale espressi come valore medio annuo (SQA-MA).

I valori di riferimento per gli indici sopra indicati e i criteri tecnici sia per l'attuazione del monitoraggio (frequenze di campionamento e ciclo di campionamento monitoraggio di sorveglianza e operativo) sia per la classificazione dello stato ecologico sono riportati nel D.M.260/2010 che modifica l'allegato 1 alla parte terza del D.Lgs.152/06.

Per quanto riguarda lo stato chimico delle acque marino costiere, si fa riferimento al D.Lgs. 172/15 (Attuazione della direttiva 2013/39/UE, che modifica le direttive 2000/60/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque) che modifica il D.Lgs.152/06. In entrambi i casi la classificazione avviene attraverso la valutazione del superamento da parte dei risultati del monitoraggio annuale degli SQA riportati nelle tabelle 1/A e 2/A per le sostanze appartenenti alla lista di priorità. Le matrici da indagare per la valutazione dello stato sono acque, biota e sedimenti, la valutazione dello stato chimico può essere effettuata anche considerando solo la matrice sedimenti.

Come sopra riportato ai sensi della normativa vigente lo stato di qualità complessivo di corpo idrico marino costiero è valutato tenendo in considerazione non solo le matrici analizzabili chimicamente (acque sedimenti e biota), ma soprattutto la direttiva dà estrema importanza alla valutazione degli elementi di qualità biologica il cui stato di salute diventa determinante per la valutazione del sistema ecologico nel suo complesso.

Un altro punto fondamentale per la valutazione dello stato di qualità ai sensi della direttiva quadro acque e quindi per il confronto con i limiti normativi è previsto all'art.78 comma 4 del D.Lgs. 152/06, secondo il quale i metodi di analisi scelti per le diverse matrici devono soddisfare i criteri minimi di efficienza previsti all'articolo 78 –sexies. Tra questi requisiti oltre alla valutazione dell'incertezza di misura, vi è quello per cui il limite di quantificazione dei metodi deve essere uguale od inferiore al 30% dei valori dello standard di qualità (SQA-MA).

La normativa, tuttavia, non tiene in considerazione all'interno delle proprie sostanze, prioritarie e non prioritarie, tra i contaminanti chimici e gli altri tipi di inquinanti, il litio in nessuna delle matrici acqua, sedimento e biota. Nonostante ciò si riportano le pressioni individuate nel Piano di Gestione aggiornato al 2021 del distretto idrografico del corpo idrico marino-costiero in questione **ITG-0253-MC01580**.

Pressioni puntuali:

- 1) 1.1 Depuratori acque reflue urbane
- 2) 1.3 impianti IPPC (EPPTTR)
- 3) 1.6 discariche
- 4) 1.7 acque di miniera

Pressioni diffuse:

- 1) 2.1 dilavamento urbano
- 2) 2.2 agricoltura e zootecnia
- 3) 2.5 siti contaminati, siti industriali abbandonati
- 4) 2.7 deposizione atmosferica
- 5) 2.8 miniere
- 6) 2.9 acquacoltura

CONSIDERAZIONI FINALI

Le conoscenze attuali sul litio nell'ambiente marino e sui suoi effetti sugli ecosistemi e organismi acquatici risultano essere limitate e disomogenee a livello globale e pressoché inesistenti su scala nazionale e regionale. Sebbene le prime ricerche sulla sua abbondanza in mare siano avvenute agli inizi della seconda metà del secolo scorso, è soltanto nell'ultima decade che si sono maggiormente concentrati gli studi scientifici, gli approfondimenti e i monitoraggi. È ammissibile che questo dipenda dal crescente impiego del litio in ambito industriale e del suo recente inserimento all'interno dei "Contaminanti Emergenti".

L'unico dato disponibile circa l'abbondanza di litio nelle acque marine del nostro bacino viene riportato all'interno di una recente *review* che indica per il Mar Mediterraneo livelli di litio sopra la media degli altri oceani (204 µg/L nel Mediterraneo, 170- 190 µg/L media degli altri oceani, Barbosa et al., 2022). Fino a oggi il dato in questione si è rifatto ad un'unica segnalazione, avvenuta nella prima metà degli anni '60 da parte di Riley e Tongudai (1964). La segnalazione oggi trova riscontro con quanto verificato dalle analisi realizzate dallo scrivente in data 19/04/2023 nel tratto di mare antistante l'impianto Li Demo a differenti distanze dalla costa (vedi documento Relazione Metodologica e RdP allegati): $190 \pm 2,9$ µg/L. Il dato in questione porta a una necessaria riflessione circa il PNEC, valore fino al quale non si prevedono effetti, indicato nel REACH essere 165 µg/L per le acque marine. Tale dato infatti si trova al di sotto della concentrazione naturale del litio in mare in quanto è un dato derivato. Gli esperimenti dell'ECHA, infatti, sono stati svolti sulla specie *Pseudokirchneriella subcapitata*, con un valore di PNEC pari a 1,65 mg/L. A questo valore viene applicato un fattore di sicurezza di 10, portando il PNEC per le acque marine a 165 µg/L e generando la confusione data dal valore naturale che si trova al di sopra del valore di PNEC.

Per quanto concerne gli effetti principali esaminati sugli organismi marini, i test di laboratorio hanno dimostrato che specie appartenenti a phyla differenti manifestano alterazioni fisiologiche e problemi di diverso tipo, variabili in funzione della concentrazione e diverse da una classe tassonomica all'altra. La grande maggioranza delle specie investigate, tuttavia, non fa parte degli ecosistemi mediterranei, pur avendo caratteristiche affini. Fanno eccezione i mitili e gli echinodermi, molto studiati in letteratura e per i quali le alterazioni dovute all'esposizione a elevate quantità di litio comportano gravi conseguenze fisiologiche in particolare sulle fasi embrionali degli individui. I vertebrati, infine, sono gli organismi menzionati come i più sensibili all'esposizione. Sebbene siano poche le specie sulle quali sono avvenuti i test e sebbene non siano presenti nel bacino mediterraneo, il livello di tolleranza per queste classi risulta essere molto basso e sarà importante, da un punto di vista scientifico, incrementare le conoscenze su altre specie.

Da un punto di vista ecologico bisogna sottolineare l'importanza di quanto emerso dallo studio di Thibon et al., (2022) per il quale si osserva che organismi marini classificati come predatori apicali (pesci ossei presenti nel Mediterraneo, specie molto importanti anche dal punto di vista commerciale indicati in Tabella 3), non manifestino biomagnificazione, suggerendo una bassa pericolosità di riflesso per la salute umana. Questo dato è evidenziato anche sul portale dell'ECHA

che riporta per il litio in mare alla voce "*Hazards for predators*" la dicitura "*No potential of bioaccumulation*". Discorso contrario vale per i mitili e per i molluschi filtratori, i quali si dimostrano un importante bioindicatore per i metalli, in quanto bioaccumulatori con una accentuata proprietà di biomagnificazione del metallo all'interno dei loro tessuti molli e delle loro conchiglie. L'impiego dei molluschi bivalvi nel monitoraggio della contaminazione chimica degli ambienti costieri è, da decenni, utilizzato sia negli Stati Uniti sia in numerosi Paesi europei in programmi internazionali di Mussel Watch. La caratteristica più importante di queste specie è la mancanza di meccanismi biochimici o fisiologici in grado di regolare le concentrazioni tissutali dei contaminanti. In questo modo, infatti, i mitili concentrano queste sostanze nei propri tessuti in maniera proporzionale al loro livello ambientale. Queste specie, infatti, sono già utilizzate come strumento per lo studio dei contaminanti chimici in mare ed è ammissibile siano adatte anche al controllo del litio. Non esiste però uno standard metodologico per la sua ricerca né un limite per gli SQA, a differenza degli altri metalli presenti tra le sostanze prioritarie e non prioritarie.

FONTI

Barbosa H., Soares A. M.V.M., Pereira E., Freitas R., 2023. Lithium: A review on concentrations and impacts in marine and coastal systems, Science of The Total Environment, Volume 857, Part 2, 159374, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159374>.

Crawford, K., 2003. Lithium chloride inhibits development along the animal vegetal Axis and anterior midline of the squid embryo. Biologic Bull. 205, 181–182. <https://doi.org/10.2307/1543241>.

Duerr, J.M., Ahearn, G.A., 1996. Characterization of a basolateral electroneutral Na⁺/H⁺ antiporter in Atlantic lobster (*Homarus americanus*) hepatopancreatic epithelial vesicles. J. Exp. Biol. 199, 643–651. <https://doi.org/10.1242/JEB.199.3.643>.

De Pao Mendonca K., Angeletti B., Dufour A., Borchellini C., Heimbürger-Boavida L., Renard E., Issartel J., 2023. Marine pollution bulletin. The sponge *Oscarella lobularis* (Porifera, Homoscleromorpha) as a suitable biomonitor of metallic contamination in Mediterranean coastal ecosystems .

Emanuelsson, H., 1971. Effects of lithium chloride on embryos of *Ophryotrocha labronica* LaGreca and Bacci. Wilhelm Roux Arch Entwickl. Mech. Org. 168 (1), 10–19. <https://doi.org/10.1007/BF00582001>.

English, M.D., Robertson, G.J., Mallory, M.L., 2015. Trace element and stable isotope analysis of fourteen species of marine invertebrates from the bay of fundy, Canada. Mar. Pollut. Bull. 101, 466–472. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2015.09.046>.

Figuerola, L., Barton, S., Schull, W., Razmilic, B., Zumaeta, O., Young, A., Kamiya, Y., Hoskins, J., Ilgren, E., 2012. Environmental lithium exposure in the north of Chile—I. Natural water sources. Biol. Trace Elem. Res. 149, 280–290. <https://doi.org/10.1007/S12011-012-9417-6>.

Figuerola, L., Razmilic, B., Zumeata, O., Aranda, G.N., Barton, S.A., Schull, W.J., Young, A.H., Kamiya, Y.M., Hoskins, J.A., Ilgren, E.B., 2013. Environmental lithium exposure in the north of Chile - II. Natural food sources. Biol. Trace Elem. Res. 151, 122–131. <https://doi.org/10.1007/S12011-012-9543-1/FIGURES/3>.

Fujisawa, H., Amemiya, S., 1982. Effects of zinc and lithium ions on the strengthening cell adhesion in sea urchin blastulae. Experientia 38, 852–853. <https://doi.org/10.1007/BF01972312>.

Hoffmann, C., Smith, D.F., 1979. Lithium and rubidium: effects on the rhythmic swimming movement of jellyfish (*Aurelia aurita*). Experientia 35, 1177–1178. <https://doi.org/10.1007/BF01963271>.

Kitazawa, C., Amemiya, S., 1997. Evagination of the amniotic cavity in larvae derived from lithium-treated embryos of a direct developing echinoid, *peronella japonica*. J. Exp. Zool. 279, 309–312. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-010X\(19971015\)279:3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-010X(19971015)279:3).

- Kiyomoto, M., Morinaga, S., Ooi, N., 2010. Distinct embryotoxic effects of lithium appeared in a new assessment model of the sea urchin: the whole embryo assay and the blastomere culture assay. *Ecotoxicology* 19, 563–570. <https://doi.org/10.1007/S10646-009-0452-9/FIGURES/4>.
- Marín-Rodríguez, B., Bhuiyan, M.K.A., Freitas, R., Conradi, M., 2021. Mission impossible: reach the carrion in a lithium pollution and marine warming scenario. *Environ. Res.* 199, 111332. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2021.111332>.
- Marín-Rodríguez, B., Coppola, F., Conradi, M., Freitas, R., 2022. The impact of temperature on lithium toxicity in the gastropod *tritia neritea*. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1, 1–11. <https://doi.org/10.1007/S11356-022-20258-2/FIGURES/4>.
- Østgaard, K., Jensen, A., Johnsson, A., 1982. Lithium ions lengthen the circadian period of growing cultures of the diatom *Skeletonema costatum*. *Physiol. Plant.* 55, 285–288. <https://doi.org/10.1111/J.1399-3054.1982.TB00293.X>.
- Picard, A., Dorée, M., 1983. Lithium inhibits amplification or action of the maturation- promoting factor (MPF) in meiotic maturation of starfish oocytes. *Exp. Cell Res.* 147, 41–50. [https://doi.org/10.1016/0014-4827\(83\)90269-0](https://doi.org/10.1016/0014-4827(83)90269-0).
- Poustka, A.J., Kühn, A., Groth, D., Weise, V., Yaguchi, S., Burke, R.D., Herwig, R., Lehrach, H., Panopoulou, G., 2007. A global view of gene expression in lithium and zinc treated sea urchin embryos: new components of gene regulatory networks. *Genome Biol.* 8, 1–18. <https://doi.org/10.1186/GB-2007-8-5-R85/FIGURES/8>.
- Protasowicki, M., Dural, M., Jaremek, J., 2007. Trace metals in the shells of blue mussels (*Mytilus edulis*) from the Poland coast of Baltic Sea. *Environ. Monit. Assess.* 141, 329–337. <https://doi.org/10.1007/S10661-007-9899-4>.
- Rao, D.V., Pan, Y., Mukhida, K., 1998. Production of domoic acid by *Pseudo-nitzschia multiseries* Hasle, affected by lithium. *Mar. Ecol.* 19, 31–36. <https://doi.org/10.1111/J.1439-0485.1998.TB00451.X>.
- Riley, J.P., Tongudai, M., 1964. The lithium content of sea water. *Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 11, 563–568. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(64\)90002-6](https://doi.org/10.1016/0011-7471(64)90002-6).
- Ruocco, N., Costantini, M., Santella, L., 2016. New insights into negative effects of lithium on sea urchin *Paracentrotus lividus* embryos. *Sci. Rep.* 6, 1–12. <https://doi.org/10.1038/srep32157>.
- Supriya, R.A., Sureshkannan, S., Porteen, K., Ronald, B.S.M., Tirummurugaan, K., Uma, A., Sangeetha, A., 2020. Investigation of heavy metal concentrations in sea food from three selected landing centers of Chennai coast. *Int. J. Chem. Stud.* 8, 8–14. <https://doi.org/10.22271/chemi.2020.v8.i5a.10336>.

Thibon, F., Metian, M., Oberhänsli, F., Montanes, M., Vassileva, E., Orani, A.M., Telouk, P., Swarzenski, P., Vigier, N., 2021b. Bioaccumulation of lithium isotopes in mussel soft tissues and implications for coastal environments. *ACS Earth Space Chem.* 5, 1407–1417.

Tominaga, N., Shino, S., Uchida, M., Ishibashi, H., Iida, M., Okobira, T., Arizono, Kayla, Yoshida, N., Arizono, Koji, 2019. Effects of lithium on developmental toxicity, teratogenicity and transcriptome in medaka embryos. *Fundam. Toxicol. Sci.* 6, 31–36. <https://doi.org/10.2131/FTS.6.31>.

Viana, T., Ferreira, N., Henriques, B., Leite, C., de Marchi, L., Amaral, J., Freitas, R., Pereira, E., 2020. How safe are the new green energy resources for marine wildlife? The case of lithium. *Environ. Pollut.* 267, 115458. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2020.115458>.

de Vincentiis, M., Runnström, J., 1967. Studies on controlled and released respiration in animalized and vegetalized embryos of the sea urchin *Paracentrotus lividus*. *Exp. Cell Res.* 45, 681–689. [https://doi.org/10.1016/0014-4827\(67\)90171-1](https://doi.org/10.1016/0014-4827(67)90171-1).

Wolcott, D.L., 1981. Effect of potassium and lithium ions on protein synthesis in the sea urchin embryo. *Exp. Cell Res.* 132, 464–468. [https://doi.org/10.1016/0014-4827\(81\)90122-1](https://doi.org/10.1016/0014-4827(81)90122-1).

Wolcott, D.L., 1982. Does protein synthesis decline in lithium-treated sea urchin embryos because RNA synthesis is inhibited? *Exp. Cell Res.* 137, 427–431. [https://doi.org/10.1016/0014-4827\(82\)90044-1](https://doi.org/10.1016/0014-4827(82)90044-1).

Yoshino K., Mori K., Kanaya G., Kojima S., Henmi Y., Matsuyama A., Yamamoto M., 2020. Food sources are more important than biomagnification on mercury bioaccumulation in marine fishes, *Environmental Pollution*, Volume 262, 113982, ISSN 0269-7491, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.113982>.